



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

**TESE DE DOUTORADO**

**ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NÃO LINEAR DE VIDROS  
ESPECIAIS E COLÓIDES**

por

**Luis Arturo Gómez Malagón**

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

**Banca Examinadora:**

Prof. Cid Bartolomeu de Araújo (Orientador-UFPE)  
Prof. Celso Pinto de Melo (DF-UFPE)  
Prof. José Roberto Rios Leite (DF-UFPE)  
Prof. Sérgio Carlos Zílio (IF-USP/SC)  
Prof. Nilson Dias Vieira Júnior (IPEN)

Recife - PE, Brasil  
Março - 2008

**Gómez Malagón, Luis Arturo**  
**Espectroscopia óptica não linear de vidros especiais e colóides**  
**/ Luis Arturo Gómez Malagón. - Recife : O Autor, 2008.**  
**viii, 122 folhas : il., fig., tab.**

**Tese (doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco.**  
**CCEN. Física, 2008.**

**Inclui bibliografia e apêndices**

**1. Óptica não linear. 2. Varredura z. 3. Colóides 4. Vidros. I.**  
**Título.**

**535.2**

**CDD (22.ed.) FQ2008-15**



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

---

## Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Tese de Doutorado

---

**Luis Arturo Gómez Malagón**

### ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NÃO-LINEAR DE VIDROS ESPECIAIS E COLÓIDES

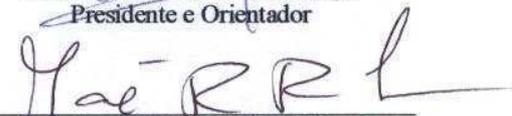
A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araújo (Presidente e Orientador), Celso Pinto de Melo, José Roberto Rios Leite, todos da Universidade Federal de Pernambuco, Sérgio Carlos Zílio, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo – São Carlos e Nilson Dias Vieira Júnior, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, consideram o candidato:

Aprovado com Distinção      ( ) Aprovado      ( ) Reprovado

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco aos trinta e um dias do mês de março de 2008.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Cid Bartolomeu de Araújo  
Presidente e Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Celso Pinto de Melo

  
\_\_\_\_\_  
Prof. José Roberto Rios Leite

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Sérgio Carlos Zílio

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Nilson Dias Vieira Júnior

*“A vida é como andar de bicicleta:  
Para manter o equilíbrio é preciso se manter em movimento”.*

*Albert Einstein, em carta ao filho Eduardo em 5/2/1930.*

# AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a Deus, fonte infinita de bondade.

À minha querida esposa, Ana Julia, pelo carinho e compreensão durante estes anos, assim como a todos os membros da família. Especialmente a Wanda pelo carinho e ensinamentos de mãe.

À minha mãe, pela paciência durante tudo este tempo fora de casa.

Ao Prof. Cid pela paciência, ensinamentos, amizade e confiança depositada em mim. Foi uma honra desenvolver este trabalho sobre a orientação de uma pessoa de muitas virtudes.

Aos professores do Departamento de Física da UFPE, especialmente aos membros do grupo de óptica (Leonardo, Anderson, Lúcio, Leonardo, Sandra, Rios, Tabosa).

Aos funcionários do DF (Marcos, Virginia, Blênio, Ivo, Sara, etc.) pela ajuda na parte eletrônica, química, xerox, etc. e por manter o departamento em condições apropriadas para o desenvolvimento das atividades.

À banca examinadora pela participação na minha defesa de tese.

Aos amigos colombianos Diego, Jhon, Miguel Angel, Miguel Zorro, Carlos Eliecer, Hans, José, Patrícia e os outros, pela companhia no momento da saudade.

Aos amigos do laboratório: Ernesto, Tâmara, Euclides, Antonio Marcos, Ronaldo, Gemima, Vineet, Eroni pelos momentos de discussão e descontração.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

# RESUMO

Propriedades ópticas não lineares de vidros especiais e colóides foram estudadas usando a técnica de varredura z (“z-scan”). Esta técnica permite determinar o índice de refração não linear e o coeficiente de absorção não linear usando o princípio de auto-focalização ou des-focalização do feixe quando este passa por um meio não linear. Vidros formados a partir de polifosfato e ortofosfato de antimônio foram caracterizados usando lasers com pulsos de 150 fs na faixa de comprimentos de onda usados para telecomunicações (1400 nm – 1600 nm). Valores do índice de refração não linear,  $n_2$ , da ordem de  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/W foram medidos e coeficientes de absorção não linear,  $\alpha_2$ , menores do que 0.003 cm/GW foram estimados. Indicadores de mérito foram calculados e os resultados mostram que estes materiais têm potencialidades para o uso como chaves ópticas. Vidros da família Sb-Ge-S também foram caracterizados usando um laser que opera em 1560 nm, com pulsos de 65 fs e taxa de repetição de 50 MHz. Devido à alta taxa de repetição foi empregada a técnica de varredura z com controle de efeito térmico. Valores de  $n_2$  da ordem de  $10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/W foram medidos e os indicadores de mérito estimados mostram que este material é um bom candidato para aplicações em fotônica. No caso dos colóides foram estudados colóides com nanopartículas de óxido de níquel e prata, usando um laser Nd:YAG em 532 nm com largura do pulso de 80 picosegundos. A partir dos resultados obtidos foi calculada a susceptibilidade óptica não linear das partículas usando o modelo de Maxwell-Garnett. Para o colóide de NiO em tolueno foi determinado um alto índice de refração não linear da ordem de  $10^{-13}$  –  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/W e baixa absorção não linear (<0.2 cm/GW) para frações volumétricas da ordem de  $10^{-7}$  –  $10^{-8}$ . Nos colóides de prata foi estudada a influência do estabilizante e do solvente nas propriedades ópticas lineares e não lineares. Da expressão para o coeficiente de extinção

obtido da teoria Mie, foi ajustado o espectro de absorção usando o parâmetro de espalhamento,  $A$ . Diferentes valores de  $A$  foram obtidos e sua relação com as propriedades ópticas não lineares foi discutida. Os resultados não lineares mostraram que o estabilizante e o meio podem mudar em  $\approx 100\%$  e  $\approx 300\%$  os valores da susceptibilidade de terceira ordem, respectivamente.

**Palavras chaves:** varredura z, vidros, colóides, óptica não linear, antimônio, prata, oxido de níquel, nanopartículas.

# ABSTRACT

Nonlinear optical properties of special glasses and colloids were studied using the z-scan technique. This technique allows to calculate the nonlinear refraction index and the nonlinear absorption coefficient using the self-focusing or defocusing effect that appears when the incident laser pass through a nonlinear medium. Orthophosphate and polyphosphate antimony glasses were characterized using femtosecond laser with 150 fs pulses at telecom wavelengths (1400-1600 nm). Values of the nonlinear refraction index,  $n_2$ ,  $\approx 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/W were measured and nonlinear absorption coefficients,  $\alpha_2$ , less than 0.003 cm/GW were estimated. Figures of merit (FOM) were determined and the results show that these materials can be used for ultrafast all-optical switching. Sb-Ge-S glasses were characterized using a laser operating at 1560 nm with 65 fs pulses and 50 MHz of repetition rate. Due to the high repetition rate, the nonlinear optical properties were determined using the thermal managed z-scan. Values of  $n_2 \approx 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/W were measured and FOM values were estimated. The results indicate that these materials are good candidates for photonic applications. In the colloids case, colloids with nickel oxide and silver nanoparticles were studied using a Nd:YAG laser at 532 nm with pulses of 80 picoseconds. From the results it was calculated the nonlinear susceptibility of the particles using the Maxwell-Garnett model. For the NiO colloid in toluene it was determined a high nonlinear refraction index ( $10^{-13} - 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/W) and negligible nonlinear absorption for filling factors of  $10^{-7} - 10^{-8}$ . The influence of stabilizing agents and the solvent on the linear and nonlinear optical properties were studied in silver colloids. The expression for the extinction coefficient from the Mie Theory was fitted to the absorption spectra using the scattering parameter  $A$ . Different values of  $A$  were obtained and its relation with the nonlinear optical properties is discussed. The

nonlinear results show that stabilizing agents and the solvent can change the susceptibility by  $\approx 100\%$  and  $\approx 300\%$ , respectively.

**Keywords:** z-scan, glasses, colloids, nonlinear optics, antimony, silver, nickel oxide, nanoparticles.

## ÍNDICE

### INTRODUÇÃO 9

### CAPÍTULO 1 11

<b>1. CONCEITOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b>	<b>11</b>
1.1 CONCEITOS DE ÓPTICA NÃO LINEAR.	11
1.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS: A TÉCNICA DE VARREDURAZ.	17
1.3 VARREDURA Z USANDO LASERS DE ALTA TAXA DE REPETIÇÃO.	22

### CAPÍTULO 2 26

<b>2. PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE VIDROS ANTIMONETOS.</b>	<b>26</b>
2.1 INTRODUÇÃO	26
2.2 VIDROS ANTIMONETOS COM POLIFOSFATO E ORTOFOSFATO DE ANTIMÔNIO.	27
2.3 VIDROS DE ANTIMÔNIO-GERMANIO-ENXOFRE	36

### CAPÍTULO 3 49

<b>3. PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE COLÓIDES</b>	<b>49</b>
3.1 INTRODUÇÃO	49
3.2 TÉCNICA EXPERIMENTAL	51
3.3 COLÓIDES COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL EM TOLUENO.	52
3.3.1 INTRODUÇÃO	52
3.3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.	54
3.4 COLÓIDES COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA.	62
3.4.1 INTRODUÇÃO.	62
3.4.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS LINEARES E NÃO LINEARES DE COLÓIDES DE PRATA USANDO DIFERENTES ESTABILIZANTES.	66
3.4.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS LINEARES E NÃO LINEARES DE COLÓIDES DE PRATA USANDO DIFERENTES SOLVENTES.	74

### 4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 82

### 5. PUBLICAÇÕES. 86

**6. APÊNDICES** **90**

---

APÊNDICE A	90
APÊNDICE B	97
APÊNDICE C	102

**BIBLIOGRAFIA** **111**

---

# LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Processos associados a <math>\chi^{(2)}</math> (<math>\omega_3; \pm\omega_1, \pm\omega_2</math>) .....</i>	<i>13</i>
<i>Tabela 2. Processos associados a <math>\chi^{(3)}</math> (<math>\omega_4; \pm\omega_1, \pm\omega_2, \pm\omega_3</math>) .....</i>	<i>13</i>
<i>Tabela 3. Composição de vidros polifosfatos e ortofosfatos, e índice de refração linear em 1550 nm.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 4. Índice de refração não linear experimental e calculado em 800 nm.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 5. Índice de refração não linear para diferentes comprimentos de onda.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 6. Composição e índice de refração dos vidros Sb-Ge-S.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 7. Coeficientes não lineares e figuras e mérito para vidros Sb-Ge-S.....</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 8. Parâmetro A e comprimento de onda da ressonância de plasmon para nanopartículas de prata com diferentes estabilizantes. ....</i>	<i>71</i>
<i>Tabela 9. Índice de refração, coeficiente de absorção não linear e susceptibilidade de terceira ordem do colóide e da nanopartícula.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabela 10. Valores de índice de refração e do momento de dipolo do solvente, comprimento de onda da ressonância de plasmon e os parâmetros de ajuste A e f. ....</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 11. Coeficientes de refração e absorção não linear do colóide, fator de campo local e susceptibilidade de terceira ordem do colóide e da nanopartícula. Os valores da susceptibilidade do solvente foram tomados das referências (Sutherland, 1996) (Schehrer, et al., 1989).....</i>	<i>80</i>

# LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema da técnica de z-scan. Amostra com  $n_2 > 0$ . \_\_\_\_\_ 18
- Figura 2.** Curva z-scan típica ( $S < 1$ ) numa amostra com  $n_2 > 0$ . \_\_\_\_\_ 19
- Figura 3.** Curva z-scan típica ( $S = 1$ ) numa amostra com  $\alpha_2 > 0$ . \_\_\_\_\_ 20
- Figura 4.** Esquema da técnica de varredura-Z usando lasers de alta taxa de repetição.  
\_\_\_\_\_ 22
- Figura 5.** Valores do índice de refração linear em 633 nm (●) e 1550 nm (○). \_\_\_\_\_ 29
- Figura 6.** Espectros de absorção das amostras com polifosfato de antimônio sem PbO (a) e com PbO (b). Espectro de absorção das amostras com ortofosfato de antimônio (c). A queda brusca em 800nm é devido a troca de lâmpada do espectrofotômetro. \_ 29
- Figura 7.** Evolução temporal do sinal Kerr versus o atraso temporal entre o feixe de prova e o de excitação. (a) amostra de referência (quartzo fundido com 3 mm de espessura), (b) e (c) vidros com ortofosfato de antimônio e (d) vidros com polifosfato de antimônio. (Falcão-Filho, et al., 2003) \_\_\_\_\_ 30
- Figura 8.** Dispersão cromática do índice de refração não linear segundo o modelo BGO (Falcão-Filho, et al., 2005). \_\_\_\_\_ 32
- Figura 9.** Curvas de z-scan para  $S < 1$  em (a) 1400 nm, (b) 1500 nm e (c) 1600 nm. As figuras foram deslocadas no eixo vertical para melhor visualização. \_\_\_\_\_ 33
- Figura 10.** Indicadores de mérito  $W$  (a) e  $T$  (b) para vidros com polifosfato e ortofosfato de antimônio. \_\_\_\_\_ 35

**Figura 11.** Taxa de aquecimento para fabricação de vidros Sb-Ge-S. \_\_\_\_\_ 37

**Figura 12.** Espectro e absorção de vidros Sb-Ge-S para diferentes concentrações de Sb (1, 4, 8 15%) e usando diferentes estados de oxidação dos componentes de partida ( $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2S_5$ ,  $Sb^0$ ) \_\_\_\_\_ 38

**Figura 13.** Resultados de varredura z para o  $CS_2$ . Variação de intensidade transmitida em função da posição da amostra (a) e (c), e resposta temporal nas posições pré-focal e pós-focal (b) e (d) em 1560 nm e 770 nm (Gnoli, et al., 2005) respectivamente. \_\_\_\_\_ 41

**Figura 14.** Resultados de varredura z com  $S < 1$  para a amostra com 4% de antimônio. Resposta temporal da amostra nas posições pré-focal e pós-focal e transmitância normalizada em função da posição da amostra para diferentes tempos, para amostras preparadas com  $Sb_2S_3$  (a) e (b), e  $Sb_2S_5$  (c) e (d). Variação de transmitância para amostras preparadas com  $Sb_2S_3$  e  $Sb_2S_5$  em função do tempo (e). O ajuste permite determinar o  $\Delta T_{P-V}$  em  $t = 0$ . \_\_\_\_\_ 42

**Figura 15.** Resultados de varredura z com  $S < 1$  para a amostra com 8% de antimônio. Resposta temporal da amostra nas posições pré-focal e pós-focal e transmitância normalizada em função da posição da amostra para diferentes tempos, para amostras preparadas com  $Sb_2S_3$  (a) e (b), e  $Sb_2S_5$  (c) e (d). Variação de transmitância para amostras preparadas com  $Sb_2S_3$  e  $Sb_2S_5$  em função do tempo (e). O ajuste permite determinar o  $\Delta T_{P-V}$  em  $t = 0$ . \_\_\_\_\_ 43

**Figura 16.** Resultados de varredura z com  $S < 1$  para a amostra com 15% de antimônio preparada a partir de  $Sb_2S_3$ . Resposta temporal da amostra nas posições pré-focal e pós-focal (a) e transmitância normalizada em função da posição da amostra para

diferentes tempos (b). Variação da transmitância em função do tempo (c). O ajuste permite determinar o  $\Delta T_{P-V}$  em  $t = 0$ . \_\_\_\_\_ 44

**Figura 17.** Resultado de varredura  $z$  com  $S = 1$  para a amostra com 8% de antimônio preparada a partir de  $Sb_2S_5$ .  $\Delta T$  é constante no tempo. \_\_\_\_\_ 46

**Figura 18.** Resultados de varredura  $z$  com  $S = 1$  para a amostra com 15% de antimônio preparada a partir de  $Sb_2S_3$ . \_\_\_\_\_ 46

**Figura 19.** Montagem experimental de varredura  $z$ . \_\_\_\_\_ 51

**Figura 20.** Micrografia de transmissão eletrônica (a) e a distribuição de tamanho (b) das partículas de NiO. \_\_\_\_\_ 54

**Figura 21.** Espectros de absorção do tolueno e do colóide com diferentes frações volumétricas. \_\_\_\_\_ 55

**Figura 22.** Figuras de varredura  $z$  para o tolueno e o colóide com nanopartículas de NiO com  $f = 1.0 \times 10^{-8}$ . A linha cheia corresponde ao ajuste feito com a equação A.15 \_\_\_\_\_ 56

**Figura 23.** Valores de  $n_2$  em função da intensidade para o colóide de NiO com  $f = 1.0 \times 10^{-8}$ . \_\_\_\_\_ 57

**Figura 24.** Valores de  $n_2$  em função da taxa de repetição para o colóide de NiO com  $f = 1.0 \times 10^{-8}$ . \_\_\_\_\_ 58

**Figura 25.** Valores de  $n_2$  em função da fração volumétrica ocupada pelas partículas de NiO. \_\_\_\_\_ 59

**Figura 26.** Micrografia de transmissão eletrônica (a) e histograma (b) do colóide com partículas de prata em água antes do processo de ablação \_\_\_\_\_ 67

- Figura 27.** Micrografia de transmissão eletrônica (a) e histograma (b) do colóide com partículas de prata em água depois do processo de ablação \_\_\_\_\_ 67
- Figura 28.** Fotografias dos colóides de prata antes (a) e depois (b) da ablação laser. 68
- Figura 29.** Espectros de absorção linear para colóides com partículas de prata estabilizados com citrato de sódio, PVP e PVA. \_\_\_\_\_ 69
- Figura 30.** Espectros de absorção teóricos e experimentais para colóides de prata estabilizados com: (a) Citrato e sódio, (b) PVP e (c) PVA. A linha contínua representa o resultado experimental e os pontos representam o ajuste teórico. \_\_\_\_\_ 70
- Figura 31.** Curvas de varredura z para as configurações de (a) fenda fechada e (b) fenda aberta para colóides de prata estabilizados com (1) citrato de sódio, (2) PVA e (3) PVP. \_\_\_\_\_ 72
- Figura 32.** Micrografia de transmissão eletrônica (a) e histograma (b) do colóide com partículas de prata em metanol depois do processo de ablação. \_\_\_\_\_ 75
- Figura 33.** Espectro e absorção linear para os colóides de prata em diferentes meios. 76
- Figura 34.** Espectros de absorção linear teórico e experimental para colóides de prata em: (a) glicerina, (b) água e (c) metanol. A linha contínua representa os resultados experimentais e os pontos é o ajuste teórico. \_\_\_\_\_ 76
- Figura 35.** Posição da ressonância de plasmon para as nanopartículas de prata em função do índice de refração do meio. (○) Calculado usando valores de prata volumar, (□) usando a  $A = 1$ , ( $\Delta$ ) usando  $A$  dado pela Tabela 10, e (■) correspondem aos valores experimentais. \_\_\_\_\_ 78

**Figura 36.** *Curvas de varredura z para as configurações de a) fenda fechada e b) fenda aberta para colóides de prata em 1) acetona, 2) água e 3) metanol.* \_\_\_\_\_ 79

**Figura 37.** *Diagrama do compósito de Maxwell-Garnett.* \_\_\_\_\_ 102

# Introdução

A caracterização óptica não linear de materiais é importante para a seleção deles numa possível aplicação tecnológica. Existem diversas formas de determinar a resposta não linear dependendo do material e do coeficiente não linear que se esteja procurando. Por exemplo, para materiais sem simetria de inversão, os coeficientes não lineares de segunda ordem podem ser obtidos usando-se os métodos de casamento de fase, franjas de Maker, etc., enquanto que para materiais com simetria de inversão, os coeficientes não lineares de terceira ordem podem ser determinados a partir das experiências de mistura de quatro ondas, chave Kerr, varredura z, geração de terceiro harmônico, etc. A seleção da técnica a ser empregada está relacionada com a componente do tensor susceptibilidade que queremos medir. No caso de excitação com ondas monocromáticas em meios com não linearidade de terceira ordem, a polarização não linear induzida na mesma frequência da onda incidente pode ser determinada usando a técnica de varredura z, a qual é conceitualmente simples e permite a determinação do índice de refração e do coeficiente de absorção não linear com precisão interferométrica (Sutherland, 1996).

Materiais que ao serem excitados fora de ressonância e com baixa taxa de repetição, apresentem um alto índice de refração não linear e baixa absorção não linear, podem ser considerados candidatos para fabricação de chaves ópticas ultra-rápidas. Nesta linha de pesquisa, os materiais vítreos com metais pesados apresentam bom desempenho devido à alta polarizabilidade dos átomos constituintes.

No entanto, a procura de novos materiais, não somente para aplicações em chaves ópticas como em outras áreas, tem levado ao estudo da interação da luz com a

matéria na escala nanométrica. Neste caso, o confinamento de matéria em estruturas nanométricas dá origem a diversos fenômenos como, por exemplo, quantização das energias dos portadores devido ao confinamento espacial em semicondutores, ressonância de plasmons em partículas metálicas, modificação da estrutura de bandas em cristais fotônicos, aumento do campo local em materiais compósitos, etc.

Dentre os nanomateriais, especial atenção tem sido dada àqueles constituídos por nanoestruturas metálicas onde as propriedades ópticas variam fortemente em comparação com as propriedades do material volumar. Isto é devido à ressonância de plasmons que aparece como uma banda de absorção que pode ir desde o visível até o infravermelho próximo. A posição e a largura desta ressonância em compósitos com nanoestruturas metálicas como esferas, cilindros e cascas, dependem do metal usado, do tamanho das nanoestruturas e do meio hospedeiro. Estas características permitem sintonizar a ressonância de plasmon escolhendo apropriadamente a geometria e os constituintes do material compósito. Por outro lado, o aumento do campo elétrico dentro da nanoestrutura devido à diferença entre as constantes dielétricas da nanoestrutura e do hospedeiro abre possibilidades para seu uso em óptica não linear (Prasad, 2004).

Considerando o panorama apresentado, a presente tese está dividida em quatro partes: Na primeira parte são discutidos fundamentos da óptica não linear e apresentada a técnica de varredura z usando lasers de alta e baixa taxa de repetição. Esta foi a técnica não linear utilizada em todas as experiências realizadas. A segunda parte apresenta a caracterização óptica não linear de vidros antimonetos e a determinação de indicadores de mérito usados na seleção de chaves ópticas. A terceira parte mostra a resposta não linear de colóides de óxido de níquel e colóides de prata em diversas condições. Finalmente, na quarta parte são condensadas as principais conclusões e discutidas as perspectivas de trabalhos futuros.

# CAPÍTULO 1

## 1. Conceitos e técnicas experimentais

Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos de óptica não linear, particularmente a relação da susceptibilidade de terceira ordem com os coeficientes de refração e de absorção não linear. A técnica empregada para determinar estes coeficientes foi a técnica de varredura  $z$ , a qual será discutida considerando-se o uso de lasers pulsados operando com baixa e com alta taxa de repetição de pulsos.

### 1.1 Conceitos de óptica não linear.

Quando a intensidade de luz incidente num material é relativamente baixa, as propriedades ópticas do material são independentes da intensidade. No entanto, se a intensidade óptica é suficientemente alta, as propriedades ópticas dependem da intensidade. Esta área de estudo é conhecida como “óptica não linear” (Boyd, 2003).

Do ponto de vista microscópico, um dielétrico pode ser visto como um conjunto de partículas carregadas: elétrons e prótons no núcleo. Quando um campo elétrico é aplicado, as cargas positivas tendem a se mover no sentido do campo e as negativas em sentido oposto. Este deslocamento de cargas induz uma polarização,  $\vec{P}$ , dependente do campo incidente,  $\vec{E}$ . Se a amplitude do campo aplicado é muito menor que a do campo inter-atômico (cerca de  $3 \times 10^8$  V/cm) as cargas do meio comportam-se como osciladores

harmônicos e a polarização induzida, dependerá linearmente do campo. Neste caso as componentes cartesianas da polarização podem ser escritas como:

$$P_i(\omega) = \chi_{ij}^{(1)}(\omega; \omega) E_j(\omega) \quad (1)$$

onde  $\chi_{ij}^{(1)}$  é o tensor susceptibilidade linear ou de primeira ordem (os sub-índices representam os eixos num sistema de coordenadas cartesianas, e  $\omega$  é a frequência do campo).

Se o campo tem um valor próximo da ordem do campo inter-atômico, a resposta das cargas não será harmônica e a polarização induzida variará não linearmente com o campo. Considerando que a não harmonicidade é pequena comparada com o movimento harmônico, a polarização poder ser expandida como uma série de potências do campo total na amostra. Considerando-se, por exemplo, campos incidentes com frequências  $\omega_n$ ,  $\omega_m$  e  $\omega_p$ , obtemos:

$$P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(\omega; \omega) E_j(\omega) + \sum_{jk} \sum_{nm} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m; \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) + \sum_{jkl} \sum_{nmp} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_n + \omega_m + \omega_p; \omega_n, \omega_m, \omega_p) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) E_l(\omega_p) + \dots \quad (2)$$

onde  $\chi_{ijk}^{(2)}$ ,  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  são componentes dos tensores susceptibilidade de segunda e terceira ordem.

Usando esta representação é possível estudar vários fenômenos não lineares. Por exemplo, num meio com um  $\chi^{(2)} \neq 0$  sendo excitado por dois campos com frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$ , os dipolos induzidos oscilam com frequências  $2\omega_1$ ,  $2\omega_2$ ,  $\omega_1 + \omega_2$  e  $\omega_1 - \omega_2$ .

Termos não oscilantes também são induzidos. Alguns dos processos associados a  $\chi^{(2)}$  são indicados na Tabela 1.

**Tabela 1. Processos associados a  $\chi^{(2)}$  ( $\omega_3; \pm \omega_1, \pm \omega_2$ )**

PROCESSO	
Retificação Óptica	$0 ; +\omega, -\omega$
Efeito Pockels	$\omega ; 0, +\omega$
Geração de segundo harmônico	$2\omega ; +\omega, +\omega$
Soma e diferença de frequências	$\omega_3 ; \pm\omega_1, \pm\omega_2$

A excitação de um meio por três campos  $\omega_1, \omega_2$  e  $\omega_3$ , dá origem à polarização de terceira ordem com componentes espectrais nas frequências  $3\omega_1, 3\omega_2, 3\omega_3, \omega_1 + \omega_2 + \omega_3, \omega_1 + \omega_2 - \omega_3, \omega_1 + \omega_3 - \omega_2$ , etc. Cada uma destas combinações de frequências tem associada alguns fenômenos não lineares, e alguns deles são indicados na Tabela 2.

**Tabela 2. Processos associados a  $\chi^{(3)}$  ( $\omega_4 ; \pm \omega_1, \pm \omega_2, \pm \omega_3$ )**

PROCESSO	
Geração de terceiro harmônico	$3\omega ; +\omega, +\omega, +\omega$
Efeito Kerr	$\omega ; \omega, -\omega, \omega$
Espalhamento Raman Estimulado	$\omega_S ; \omega_P, -\omega_P, \omega_S$

P: Pump

S: Stokes

Materiais com não linearidades de alta ordem como  $\chi^{(4)}$ ,  $\chi^{(5)}$ , etc não são comuns, além disto, para sua observação são necessárias intensidades muito altas.

Um caso simples e de interesse prático, é a excitação do meio usando uma onda monocromática de amplitude  $E_0$ , representada na forma escalar como:

$$\tilde{E}(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (3)$$

Para um meio com não linearidade de segunda ordem, a polarização induzida é dada por:

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) \quad (4)$$

e como  $\cos^2(\omega t) = \frac{1}{2} + \cos(2\omega t)$ , temos que

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)} E_0^2 \left( \frac{1}{2} + \cos(2\omega t) \right) \quad (5)$$

onde o primeiro e segundo termo descrevem os fenômenos de retificação óptica e geração de segundo harmônico, respectivamente.

Para um material com não linearidade de terceira ordem, a polarização induzida é dada por:

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) \quad (6)$$

e usando a identidade  $\cos^3(\omega t) = \frac{1}{4} \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \cos(\omega t)$ , temos que

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \frac{1}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \cos(\omega t) \quad (7)$$

onde o primeiro termo está relacionado com a geração de terceiro harmônico, e o segundo termo com a variação da constante dielétrica do meio na frequência  $\omega$  com quadrado da amplitude do campo.

Re-escrevendo a polarização na frequência  $\omega$  para meios centro-simétricos, temos:

$$\begin{aligned}\tilde{P} &= \tilde{P}^{(1)} + \tilde{P}^{(3)} \\ \tilde{P} &= \left( \chi^{(1)} + \frac{3}{2\varepsilon_0 n_0 c} \chi^{(3)} I \right) \tilde{E} = \chi \tilde{E} = (\varepsilon - 1) \tilde{E}\end{aligned}\quad (8)$$

onde  $I = \frac{1}{2} E_0^2 n_0 \varepsilon_0 c$  é a intensidade,  $n_0$  é o índice de refração linear,  $\varepsilon_0$  é a permissividade dielétrica do vácuo,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do meio, e  $c$  a velocidade da luz. Podemos ver então que constante dielétrica do meio depende de  $I$  quando a onda incidente interage com o meio através de não linearidades de terceira ordem.

Vejamos como podemos relacionar estas variações de  $\varepsilon$  associadas à  $\chi^{(3)}$ , com o índice de refração e absorção.

O índice de refração complexo no regime linear  $\tilde{n} = n_0 + \kappa i$  está relacionado com a constante dielétrica complexa,  $\tilde{\varepsilon}$ , assim:

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}_0^2 = (n_0^2 - \kappa^2) + 2n_0 \kappa i \quad (9)$$

onde  $\kappa$  é o coeficiente de extinção. Como a constante dielétrica é uma quantidade complexa, sua variação com a intensidade também é complexa e pode ser escrita como:

$$d\tilde{\varepsilon} = \frac{\partial \tilde{\varepsilon}}{\partial n_0} dn_0 + \frac{\partial \tilde{\varepsilon}}{\partial \kappa} d\kappa. \quad (10)$$

Supondo que a excitação está fora de ressonância, temos  $n_0 \gg \kappa$  e os termos  $2\kappa dn_0$  e  $2\kappa d\kappa$  são muito pequenos, então:

$$d\tilde{\varepsilon} = 2n_0 dn_0 + 2n_0 d\kappa i \quad (11)$$

Relações entre os coeficientes não lineares e a variação sofrida pela constante dielétrica podem ser obtidas utilizando a eq. (11).

Como  $\chi^{(3)} = \text{Re}[\chi^{(3)}] + \text{Im}[\chi^{(3)}]i$  e a variação da constante dielétrica na presença de um campo intenso são dadas pelo termo associado a  $\chi^{(3)}$ , temos considerando as equações (8) e (11):

$$\frac{3}{2\varepsilon_0 n_0 c} (\text{Re}[\chi^{(3)}] + \text{Im}[\chi^{(3)}]i) I = 2n_0 dn_0 + 2n_0 d\kappa i \quad (12)$$

Separando as partes real e imaginária, e relacionando  $\kappa$  com o coeficiente de absorção linear  $\alpha_0$  através de  $\alpha_0 = 2\omega\kappa/c$ , temos que as variações no índice de refração e absorção linear são:

$$\begin{aligned} dn_0 &= \frac{3}{4\varepsilon_0 n_0^2 c} \text{Re}[\chi^{(3)}] I \\ d\alpha_0 &= \frac{3}{2} \frac{\omega}{n_0^2 \varepsilon_0 c^2} \text{Im}[\chi^{(3)}] I \end{aligned} \quad (13)$$

Ou seja, o índice de refração  $n = n_0 + dn_0$  e coeficiente de absorção  $\alpha = \alpha_0 + d\alpha_0$  podem ser escritos em função dos índices de refração não linear,  $n_2$ , e do coeficiente de absorção não linear,  $\alpha_2$ , como:

$$\begin{aligned} n &= n_0 + n_2 I \\ \alpha &= \alpha_0 + \alpha_2 I \end{aligned} \quad (14)$$

onde

$$\begin{aligned}
 n_2 &= \frac{3}{4\varepsilon_0 n_0^2 c} \operatorname{Re}[\chi^{(3)}] \\
 \alpha_2 &= \frac{3}{2} \frac{\omega}{n_0^2 \varepsilon_0 c^2} \operatorname{Im}[\chi^{(3)}]
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

A determinação experimental destes parâmetros pode ser realizada incidindo um laser na amostra e observando os fenômenos associados com a variação do índice de refração e com a absorção linear. Se o perfil transversal do campo do laser for gaussiano, as variações no índice de refração devido a alta intensidade de luz fazem com que uma amostra com faces paralelas tenha um comportamento de uma lente convergente ou divergente. Por outro lado, variações na absorção linear permitem que a transmitância aumente ou diminua dependendo do material. Estes fenômenos podem ser estudados quantitativamente usando a técnica de varredura-z que será descrita a seguir.

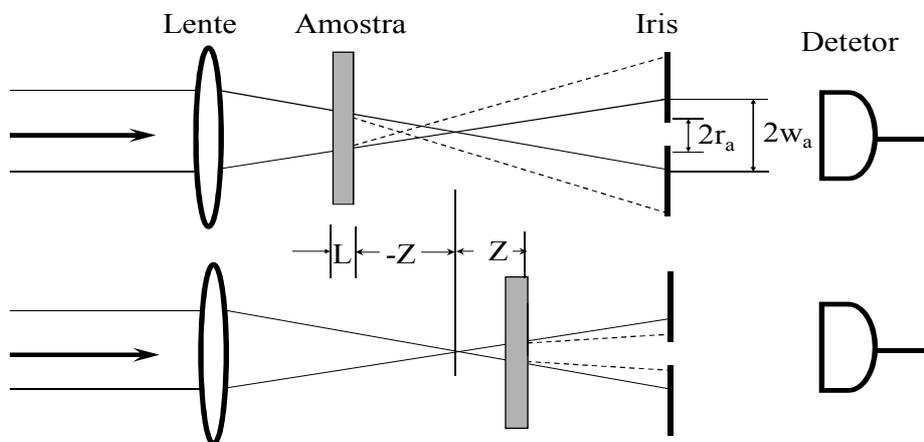
Uma descrição mais detalhada sobre óptica não linear pode ser encontrada nas referências (Boyd, 2003) e (Butcher, et al., 1990).

## **1.2 Técnicas experimentais: a técnica de varreduraz.**

A técnica de varredura-z ou “z-scan” foi originalmente apresentada na referência (Sheik-Bahae, et al., 1990) com o objetivo de medir não linearidades ópticas usando um único feixe. Esta técnica foi discutida detalhadamente em outras teses apresentadas na UFPE como, por exemplo (Bezerra Jr., 1999) e (Falcão-Filho, 2005). Além de discussões técnicas apresentadas na referência (Chapple, et al., 1997), o apêndice A

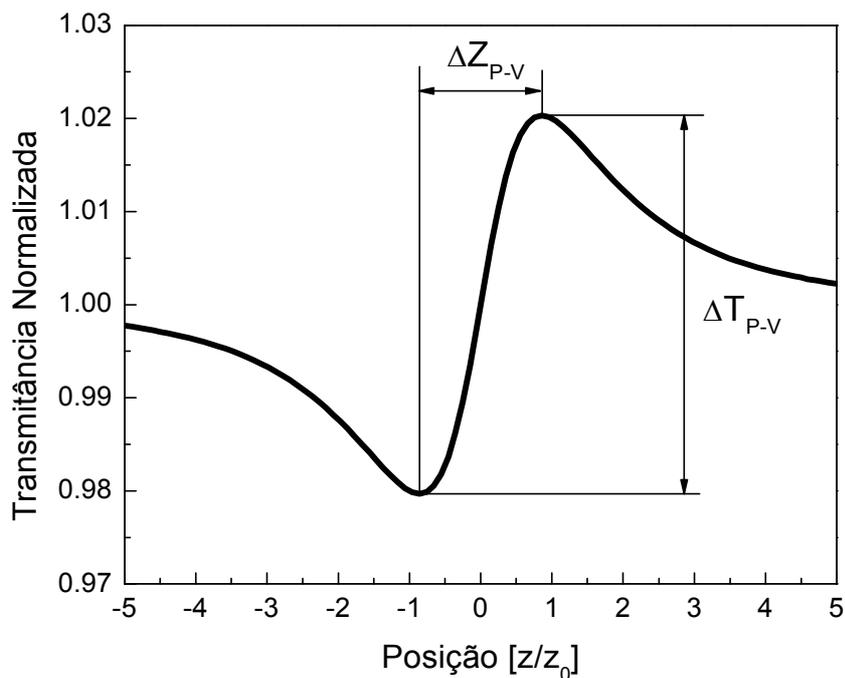
apresenta uma análise detalhada da propagação do feixe gaussiano na presença de um meio não linear na configuração de varredura z. Portanto será apresentado nesta seção apenas um resumo dos principais aspectos da técnica.

A técnica consiste em propagar um feixe gaussiano através de uma amostra que se desloca na direção de propagação da luz, e estudar sua transmitância através de uma íris localizada na região de campo distante, em função da posição da amostra. Dependendo da fração de potência que passa pela íris em regime linear,  $S=1-\exp(-2r_a^2/w_a^2)$ , os índices de refração e absorção não lineares podem ser calculados usando  $S<1$  e  $S=1$  respectivamente. Um esquema da técnica é mostrado na figura 1.



**Figura 1. Esquema da técnica de z-scan. Amostra com  $n_2 > 0$ .**

Para uma amostra com índice de refração não linear positivo ( $n_2 > 0$ ) e numa montagem com  $S < 1$ , como se mostra na figura 1, posições pré-focais causam uma diminuição da intensidade transmitida pela íris, enquanto que nas posições pós-focais a intensidade transmitida através da íris é maior. Para poder visualizar numa curva de transmitância em função da posição da amostra os efeitos lineares e não lineares, a distância percorrida pela amostra deve ser  $\approx \pm 5z_0$ , onde  $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$  é o parâmetro de Rayleigh,  $w_0$  é a cintura mínima do feixe e  $\lambda$  é o comprimento de onda. Um resultado típico é mostrado na figura 2.



**Figura 2. Curva z-scan típica ( $S < 1$ ) numa amostra com  $n_2 > 0$ .**

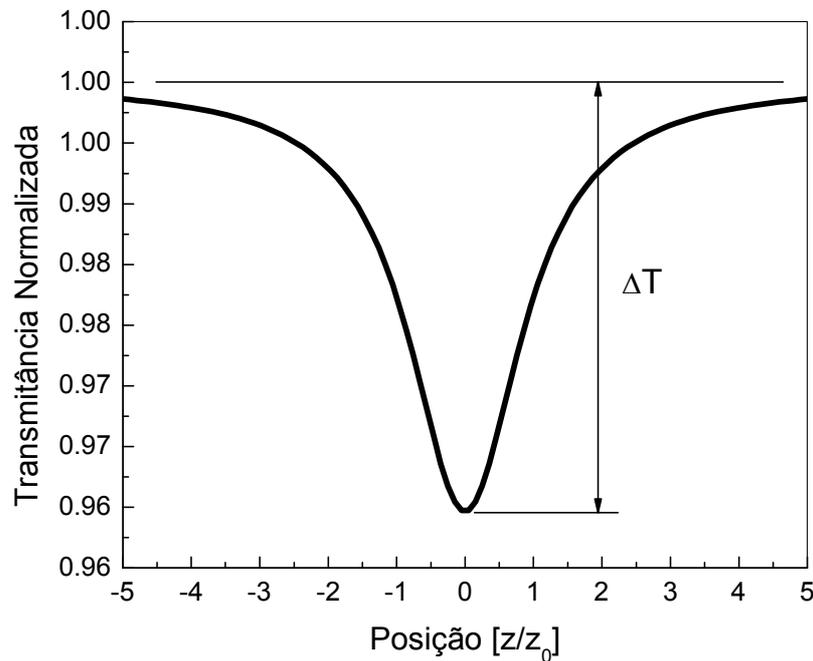
Podemos identificar da figura 2 os parâmetros  $\Delta T_{P-V}$  e  $\Delta Z_{P-V}$  que estão relacionados com  $z_0$  e  $n_2$  no regime de pequenas variações de fase por:

$$\Delta Z_{P-V} \approx 1.7 z_0$$

$$n_2 = \frac{\Delta T_{P-V} \lambda}{0.812(1-S)^{0.25} \pi I_0 L_{eff}} \quad (16)$$

onde  $I_0$  é a intensidade no foco, e  $L_{eff} = (1 - \exp(-\alpha_0 L)) / \alpha_0$  é o comprimento efetivo da amostra. Desta forma o coeficiente de refração não linear pode ser calculado.

Por outro lado, materiais que apresentam absorção não linear são estudados numa montagem com  $S=1$ . No caso de um material com absorção não linear positiva, quando a amostra passa pela região de alta intensidade, a absorção aumenta e a transmitância diminui. Neste caso a curva de transmitância é mostrada na figura 3.



**Figura 3. Curva z-scan típica ( $S=1$ ) numa amostra com  $\alpha_2 > 0$ .**

A variação de transmitância em  $z=0$  pode ser medida e relacionada com  $\alpha_2$  através da relação:

$$\Delta T \approx \frac{1}{2^{3/2}} \alpha_2 I_0 L_{eff} \quad (17)$$

Desta forma o coeficiente de absorção não linear pode ser calculado.

Uma descrição detalhada sobre a teoria empregada para a obtenção das equações acima mencionadas é dada no apêndice A.

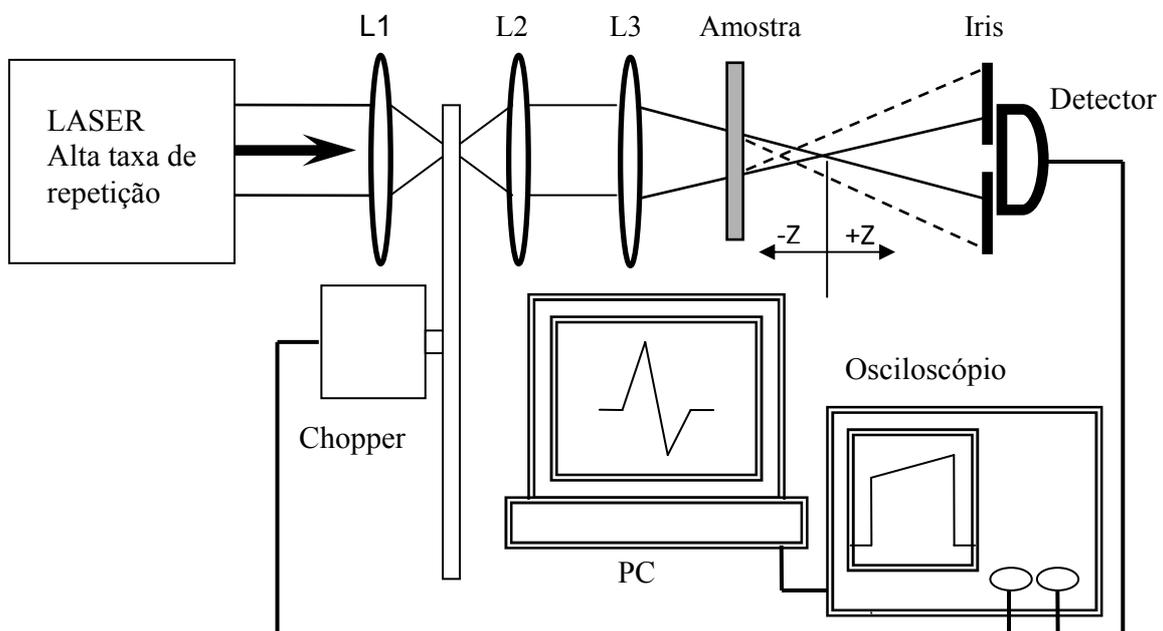
Existem variações da técnica como, por exemplo, eclipse “z-scan” (Xia, et al., 1994), “z-scan” com feixes “top-hat” (Zhao, et al., 1993) (Zhao, et al., 1994), “z-scan” resolvido no tempo (Wang, et al., 1994), “z-scan” de duas cores (Ma, et al., 1991) (Sheik-Bahae, et al., 1992), “z-scan” usando um canal de referência (Ma, et al., 1991), “z-scan” por reflexão (Petrov, et al., 1994), etc. as quais procuram melhorar seu desempenho ou explorar outras propriedades do material. Uma das variações introduzidas recentemente é o z-scan usando lasers com alta taxa de repetição que será apresentado na próxima seção.

### 1.3 Varredura z usando lasers de alta taxa de repetição.

A técnica de z-scan usando lasers de alta taxa tem como objetivo medir simultaneamente não linearidades ópticas de origem térmica e não térmica (Falconieri, 1999).

A técnica consiste em usar uma montagem típica de z-scan usando um laser de alta taxa de repetição modulado por um chopper. Diferentemente do z-scan convencional onde a curva de transmitância é obtida em função da posição da amostra, nesta técnica podemos determinar sua evolução temporal.

Um diagrama da montagem experimental é mostrado na figura 4.



**Figura 4. Esquema da técnica de varredura-Z usando lasers de alta taxa de repetição.**

Nesta montagem o feixe de luz passa pelo telescópio formado pelas lentes L1 e L2 para ser focalizado na amostra usando a lente L3. O sinal coletado depois da íris é enviado ao osciloscópio e modulado com o “chopper”. A fim de diminuir o tempo de subida do pulso (formado pelo trem de pulsos do laser), o “chopper” é colocado na cintura mínima formada pelo telescópio, obtendo-se valores de  $\approx 15 \mu\text{s}$ . Detectando este sinal para cada posição da amostra teremos a variação da curva  $z$  em função do tempo. Conhecendo a evolução temporal do sinal podemos extrapolar esta para  $t=0$  e desta forma separar as contribuições térmicas das não térmicas.

A origem das não linearidades ópticas que contribuem para as experiências descritas está associada aos tempos característicos do laser: largura do pulso e distância temporal entre pulsos. Por exemplo, se o intervalo de tempo entre os pulsos ou a duração do pulso é comparável com o tempo acústico,  $t_a = w/v_s$  onde  $w$  é a cintura do feixe e  $v_s$  é a velocidade do som na amostra, os efeitos acústicos serão detectados. Para lasers emitindo pulsos ultra-curtos, se o tempo entre pulsos é maior que  $t_a$  então os efeitos acústicos são desprezíveis. Normalmente  $t_a$  é menor que dezenas de nanosegundos.

Por outro lado, se o tempo de iluminação da amostra pelo trem de pulsos é maior que o tempo característico,  $t_c = w^2/4D$ , onde  $D$  é o coeficiente de difusão térmica, a amostra não volta ao equilíbrio térmico no intervalo de tempo entre pulsos consecutivos e efeitos térmicos estarão presentes. Normalmente esta condição é satisfeita quando a taxa de repetição do laser é maior que dezenas de KHz e a cintura do feixe da ordem de  $10^{-3}$  m. A mudança no índice de refração devida aos efeitos térmicos é maior que a mudança produzida por efeitos acústicos.

A expressão obtida para o sinal do detector em função do tempo para uma posição da amostra, no caso que a variação da fase induzida pela variação do índice de refração com temperatura é pequena, é dada por (Falconieri, 1999):

$$\frac{I(\xi, t)}{I(\xi, 0)} = 1 + \frac{v(q)}{q} \frac{1}{(1 + \xi^2)^{q-1}} \tan^{-1} \left( \frac{2q\xi}{[(2q+1)^2 + \xi^2] \frac{t_c(\xi)}{2qt} + 2q + 1 + \xi^2} \right) \quad (18)$$

onde

$$\xi = \frac{z}{z_0},$$

$$v(q) = kL \frac{q h \nu H(q) N \sigma f}{2\pi\kappa} \frac{dn}{dT} \left( \frac{2}{\pi w_0^2} \right)^{q-1} \quad (19)$$

onde  $k=2\pi/\lambda$ ,  $L$  é o comprimento da amostra,  $q$  é a ordem do processo multifotônico ( $q=1,2,3$  para absorção linear, de dois e três fótons),  $h\nu$  é a energia do fóton incidente,  $H(q)$  é a integral da potência no tempo de duração do pulso,  $\sigma$  é a seção transversal de absorção multifotônica,  $f$  é a taxa de repetição do laser,  $\kappa$  é a condutividade térmica,  $n$  é o índice de refração e  $T$  é a temperatura.

Ajustando a equação para  $I(\xi, t)$  com o sinal do detector no máximo e mínimo da curva de z-scan podemos determinar os valores de  $I(\xi, 0)$ ,  $v(q)$  e  $t_c$ . Fazendo a diferença entre os valores  $I(\xi, 0)$  obtidas nas posições pré-focal,  $I(\xi^-, 0)$ , e pós-focal,  $I(\xi^+, 0)$ , temos que  $\Delta T_{P-V}(t=0) = I(\xi^+, 0) - I(\xi^-, 0)$ . O valor do índice de refração não linear pode ser calculado usando a equação 16.

A obtenção do coeficiente de absorção não linear é realizada no mesmo esquema experimental, mas com  $S=1$ . A variação da transmitância em  $z=0$  em função do tempo é

ajustada para ter o valor de  $\Delta T(t=0)$  e com este valor o coeficiente de absorção não linear pode ser calculado usando a expressão obtida na seção anterior.

Esta técnica tem sido usada para a determinação das propriedades ópticas do CS<sub>2</sub> (Falconieri, et al., 1999), tolueno (Gnoli, et al., 2005), etc. e recentemente uma variação da técnica incluindo o eclipse z-scan (Gomes, et al., 2007) mostrou que a técnica consegue medir não linearidades da ordem de  $10^{-16} \text{cm}^2/\text{W}$  para SiO<sub>2</sub> quando é excitado com um laser Ti:Safira com pulsos de 150 fs, taxa de repetição de 76 MHz e 500 mW de potência média.

Uma descrição detalhada sobre a teoria do z-scan usando lasers de alta taxa de repetição é dada no apêndice B.

# CAPÍTULO 2

## 2. Propriedades ópticas não lineares de vidros antimonetos.

### 2.1 Introdução

A procura de materiais transparentes com baixo coeficiente de absorção não linear, alto índice de refração não linear e resposta ultra-rápida, é importante para aplicações em chaves ópticas. Existe uma relação entre estas características e o comprimento de onda usado como excitação. Por exemplo, se o comprimento de onda está perto (longe) de uma ressonância, a resposta não linear aumenta (diminui), mas a transparência diminui (aumenta). Este compromisso limita em alguns casos o uso de certos materiais em aplicações fotônicas especialmente se a excitação é distante da ressonância. Para uso em chaveamento óptico, a resposta não linear deve estar na região de sub-picosegundos e portanto, a não linearidade deve ser de origem eletrônica. Isto é logrado quando o material tem átomos com altas polarizabilidades como no caso dos vidros de metais pesados.

Existem diversas famílias de materiais vítreos baseados em bismuto, chumbo, telúrio, antimônio, etc. que apresentam respostas favoráveis para aplicações em chaveamento óptico na região do infravermelho próximo (Hasegawa, et al., 2005) (de Araújo, et al., 2005) (Souza, et al., 2006) (Falcão-Filho, et al., 2003), no entanto, faltam estudos das propriedades ópticas não lineares na região de comunicações.

Nesta seção será apresentada a resposta não linear de vidros antimonetos na região de comunicações (1400 nm – 1600 nm), determinada pela técnica de varredura z.

## 2.2 Vidros antimonetos com polifosfato e ortofosfato de antimônio.

Duas famílias de vidros antimonetos foram estudadas: a primeira formada por uma matriz vítrea de óxido e polifosfato de antimônio, e a segunda formada por óxido e ortofosfato de antimônio.

O interesse de estudar estas famílias vítreas justifica-se porque o antimônio é um íon com alta polarizabilidade. A mistura binária de óxido de antimônio,  $Sb_2O_3$ , e ortofosfato de antimônio,  $SbPO_4$ , permite ter uma formação vítrea numa região estreita de composições, a qual é ampliada quando usamos a mistura  $Sb_2O_3$  e polifosfato de antimônio,  $Sb(PO_3)_3$ . O uso de  $PbO$  ajuda a estabilizar o vidro além do que o íon de chumbo também é um metal pesado que contribui na não linearidade.

A síntese destes vidros é baseada no método de fusão, na qual o óxido de antimônio, ortofosfato de antimônio e polifosfato de antimônio, são fundidos num cadinho de carbono vítreo numa temperatura que varia entre 700-1000 °C durante 10 minutos, dependendo da composição. O líquido obtido é vertido num molde de cobre ou latão pré-aquecido a uma temperatura de 10 °C abaixo da temperatura de transição vítrea. A amostra é mantida nesta temperatura durante uma hora para eliminar tensões internas do vidro. Depois vem um resfriamento lento até a temperatura ambiente dentro do forno. Os vidros foram preparados no laboratório do professor Y. Messaddeq no Instituto de Química da UNESP de Araraquara, de acordo com o procedimento descrito nas referências (Nalin, 2002) (Nalin, et al., 2001).

A caracterização física e química destes vidros inclui DSC (Differential Scanning Calorimetry), espectroscopia no infravermelho FTIR (Fourier Transform Infrared

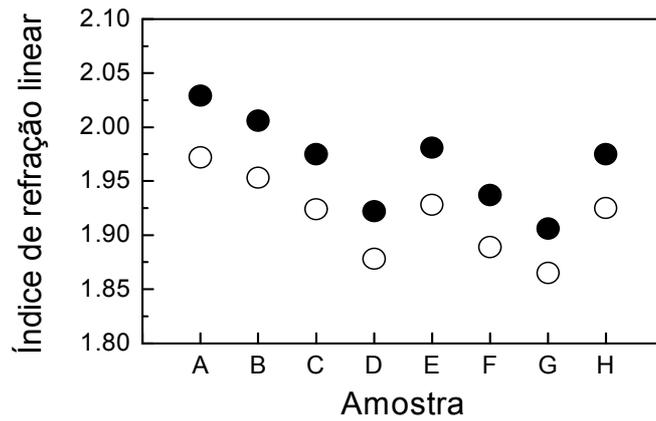
Spectroscopy), espalhamento Raman, ressonância magnética nuclear, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) e espectroscopia XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) das bordas K e L<sub>3,1</sub> do antimônio (Nalin, 2002).

A caracterização óptica destes vidros inclui medidas do espectro de absorção linear, medidas do índice de refração linear e medidas de não linearidades ópticas usando a técnica de varredura z.

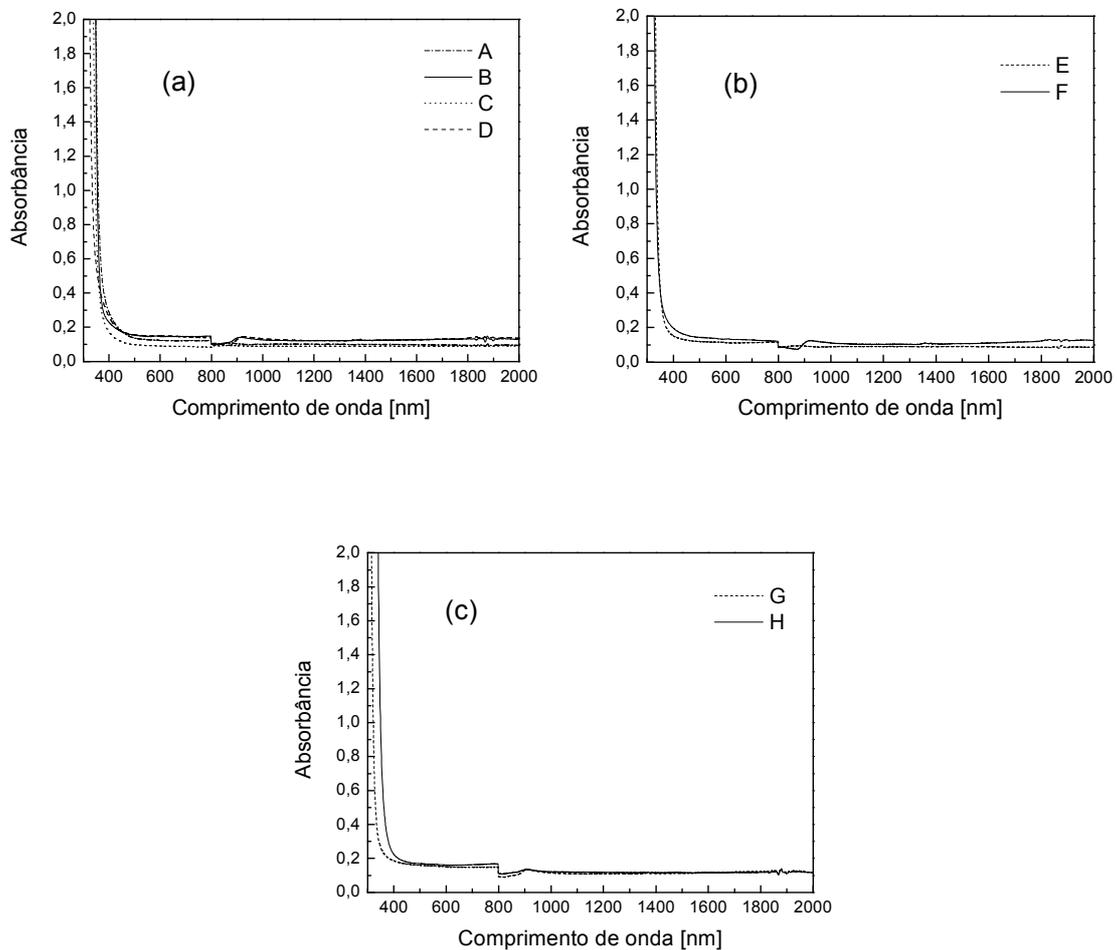
A composição dos vidros estudados, o índice de refração linear,  $n_0$ , em 1550nm e as espessuras das amostras são dadas na Tabela 3. Valores do índice de refração linear em 633 nm e 1550 nm são mostrados na figura 5. Medidas do espectro de absorção linear são mostradas na figura 6.

**Tabela 3. Composição de vidros polifosfatos e ortofosfatos, e índice de refração linear em 1550 nm.**

Grupo	Amostra	Composição ( % mol )	$n_0@1550$ nm	Espessura [mm]
I	A	70Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 30SbPO <sub>4</sub>	1.972	1.0
	B	60Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 40SbPO <sub>4</sub>	1.953	2.2
	C	50Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 50SbPO <sub>4</sub>	1.924	1.5
	D	40Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 60SbPO <sub>4</sub>	1.878	1.0
	E	50Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 40SbPO <sub>4</sub> – 10PbO	1.928	0.4
	F	30Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 50SbPO <sub>4</sub> – 20PbO	1.889	0.8
II	G	70Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 30Sb(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.865	0.6
	H	70Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 20Sb(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> – 10PbO	1.925	1.2

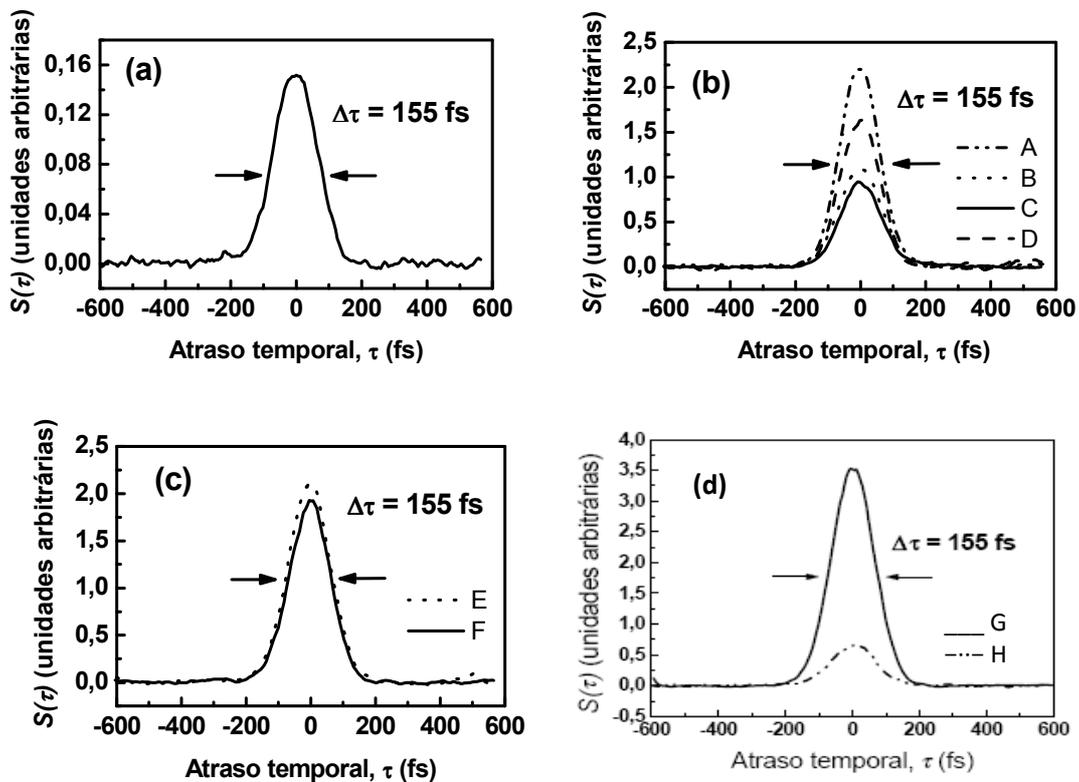


**Figura 5.** Valores do índice de refração linear em 633 nm (●) e 1550 nm (○).



**Figura 6.** Espectros de absorção das amostras com polifosfato de antimônio sem PbO (a) e com PbO (b). Espectro de absorção das amostras com ortofosfato de antimônio (c). A queda brusca em 800nm é devido a troca de lâmpada do espectrofotômetro.

A caracterização não linear destes vidros em 800 nm foi realizada usando o método de chave Kerr com pulsos de 155 fs (Falcão-Filho, et al., 2003). Esta técnica permite determinar a amplitude e a dinâmica da não linearidade das amostras, e consiste basicamente na detecção da mudança de polarização de um feixe fraco na presença de um feixe forte em função do atraso relativo entre pulsos. O sinal Kerr é mostrado na figura 7.



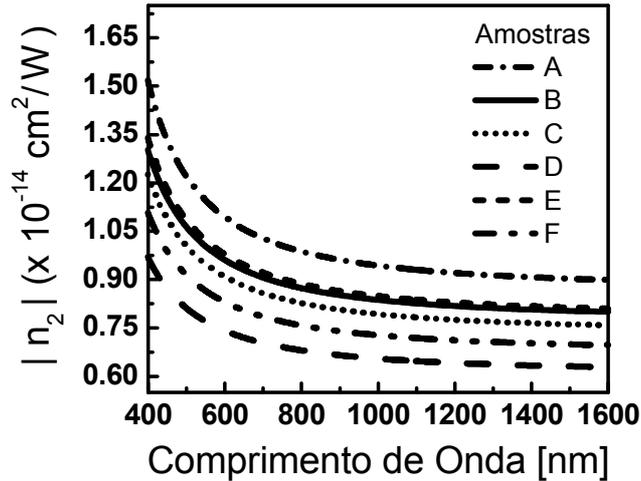
**Figura 7. Evolução temporal do sinal Kerr versus o atraso temporal entre o feixe de prova e o de excitação. (a) amostra de referência (quartzo fundido com 3 mm de espessura), (b) e (c) vidros com ortofosfato de antimônio e (d) vidros com polifosfato de antimônio. (Falcão-Filho, et al., 2003)**

Os resultados mostram que o tempo de resposta é limitado pelo laser, indicando que a não linearidade pode ter uma resposta mais rápida que a duração dos pulsos ópticos. Sinais Kerr desta ordem de magnitude e com estes tempos de resposta são atribuídos a processos eletrônicos. Os valores do  $n_2$  calculados, experimental e

teoricamente (usando o modelo BGO (Boling, Glass e Owyong) (Boling, et al., 1978)), são mostrados na tabela 4. O modelo BGO é um modelo semi-empirico que permite determinar o índice de refração não linear a partir das propriedades ópticas lineares. A partir dos valores estimados de  $\alpha_2 < 0.01$  cm/W, mostrou-se que estes materiais são bons candidatos para aplicações em chaveamento óptico. Além disto, a inclusão de PbO nos vidros polifosfatos aumentou a resposta não linear em  $\approx 80\%$  (Falcão-Filho, et al., 2003) (Falcão-Filho, et al., 2005) (Falcão-Filho, 2005). O cálculo teórico do  $n_2$  usando o modelo BGO no infravermelho próximo mostra que estes vidros podem ter não linearidades da ordem de  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/W na região de telecomunicações como se mostra na figura 8. Estes valores de  $n_2$  e a possibilidade de ter valores de  $\alpha_2 \ll 0.01$  cm/W (já que a excitação é distante do *gap*) motivaram a realização deste trabalho.

**Tabela 4. Índice de refração não linear experimental e calculado em 800 nm.**

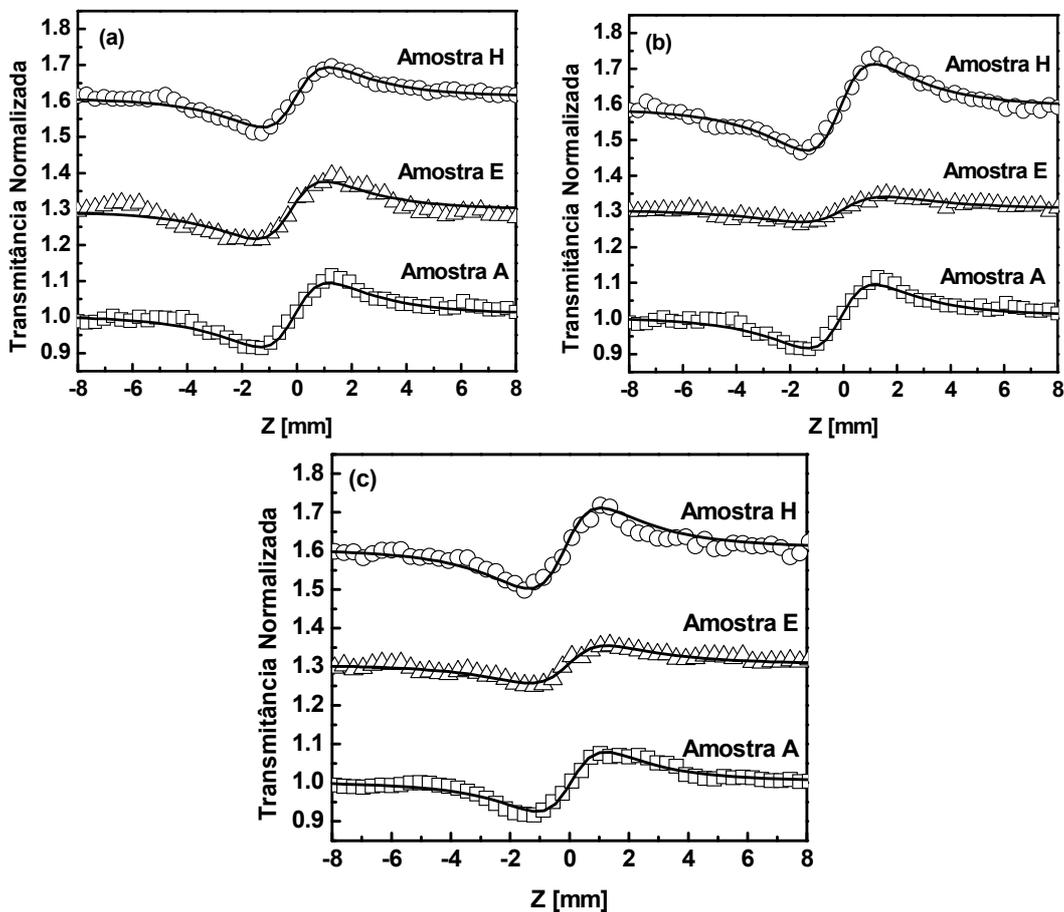
Amostra	$n_2^{exp}$ ( $10^{-14}$ cm <sup>2</sup> /W)	$n_2^{teórico}$ ( $10^{-14}$ cm <sup>2</sup> /W)
A	1.0±0.2	1.0
B	0.6±0.1	0.9
C	0.5±0.1	0.8
D	0.8±0.1	0.7
E	1.1±0.2	0.9
F	1.0±0.2	0.8



**Figura 8. Dispersão cromática do índice de refração não linear segundo o modelo BGO (Falcão-Filho, et al., 2005).**

O estudo das propriedades ópticas não lineares na região de telecomunicações foi realizado usando a técnica de varredura z no laboratório do prof. S. C. Zílio do Instituto de Física da USP-São Carlos. O sistema óptico consiste de um amplificador paramétrico óptico (OPA Optical Parametric Amplifier) bombeado com um laser de Ti:Safira (CPA-2001, CLARK-MXR) sintonizado na região de 1400-1600 nm, com pulsos de largura de 130 fs e taxa de repetição de 1 KHz. O feixe foi focalizado usando uma lente de distância focal de 12 cm, sobre a amostra que se deslocava na direção de propagação. O sinal na região distante foi detectado e amplificado usando um lock-in. Os sinais da posição da amostra e do lock-in foram processados num programa em Labview e mostrados na tela do computador. A intensidade usada no experimento foi de  $70 \text{ GW/cm}^2$ , a qual foi calculada a partir de uma amostra de referência (quartzo) com  $n_2$  conhecido ( $n_2 = 2.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ ) (Salvo, et al., 1996). Na configuração com  $S < I$ , as amostras apresentaram variações na transmitância com a posição da amostra. Contudo, para  $S = I$  não foi observada nenhuma alteração.

Resultados típicos de varredura z para algumas amostras em 1400, 1500 e 1600 nm são mostrados na figura 9. A partir destes resultados, foram calculados os coeficientes de refração não linear, usando a equação 16. Os resultados do  $n_2$  são mostrados na Tabela 5 com um erro estimado de  $\approx 30\%$  devido às flutuações do laser. Como não foram detectadas mudanças na transmissão no caso de  $S = I$ , concluímos que o coeficiente de absorção de dois fótons é menor que nosso limite de detecção, que foi estimado em  $a_2 < 0.003 \text{ cm/GW}$ .



**Figura 9.** Curvas de z-scan para  $S < 1$  em (a) 1400 nm, (b) 1500 nm e (c) 1600 nm. As figuras foram deslocadas no eixo vertical para melhor visualização.

**Tabela 5. Índice de refração não linear para diferentes comprimentos de onda.**

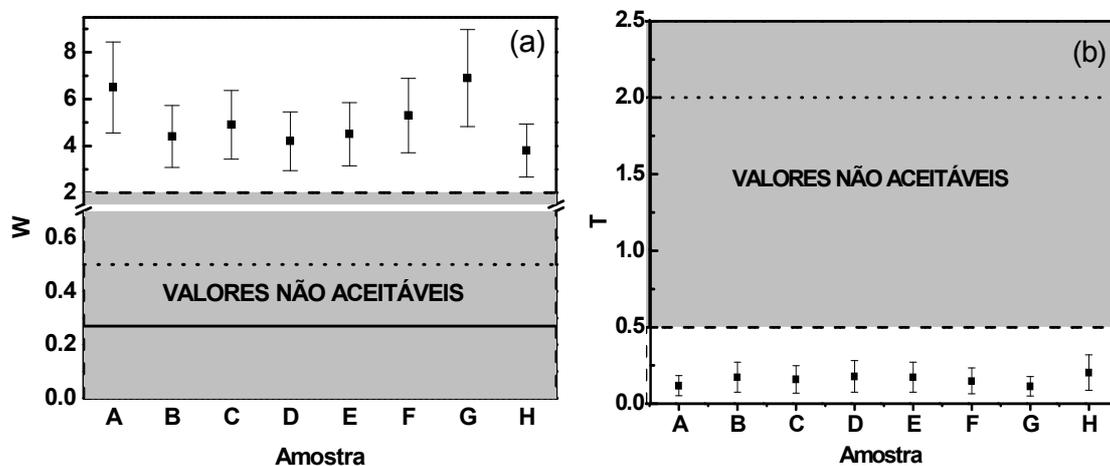
Amostra	$n_2$ ( $10^{-15}$ cm <sup>2</sup> /W)				
	1400 nm	1450 nm	1500 nm	1550 nm	1600 nm
A	3.2±1.0	3.1±0.9	3.0±0.9	4.1±1.2	2.3±0.7
B	1.7±0.5	1.6±0.5	2.1±0.6	2.8±0.8	2.5±0.7
C	2.5±0.8	2.4±0.7	2.8±0.8	3.1±0.9	2.1±0.6
D	1.8±0.5	2.1±0.6	2.3±0.7	2.7±0.8	1.8±0.5
E	3.6±1.1	3.6±1.1	3.0±0.9	2.8±0.8	3.1±0.9
F	3.2±0.9	2.5±0.7	3.2±0.9	3.4±1.0	3.9±1.2
G	2.8±0.8	3.7±1.0	3.5±1.1	4.4±1.3	3.6±1.1
H	2.4±0.7	2.1±0.6	3.7±1.1	2.4±0.7	2.6±0.8

Dos valores obtidos na Tabela 5 podemos observar que dentro do erro experimental não existe uma dependência significativa no valor de  $n_2$  com o comprimento de onda. Isto era esperado, já que os comprimentos de onda usados estão distantes da banda de absorção de cada material. A mesma conclusão é tirada considerando que as variações no índice de refração linear em 1550 nm são de  $\approx 5\%$ , o que implica em variações no  $n_2$  da mesma ordem de magnitude, de acordo com a regra de Miller (Boyd, 2003). Note-se também que de acordo com o modelo BGO (figura 8) não se deve esperar grande dispersão espectral na região estudada.

Com o objetivo de avaliar as potencialidades de materiais para a fabricação de chaves ópticas, foram calculados os indicadores de mérito (F.O.M “Figures of Merit”). Estes indicadores medem a relação entre a variação de fase que é induzida no material devido aos efeitos não lineares e as perdas devido à absorção linear e absorção multifotônica (Yoshino, et al., 2004). A variação de fase induzida  $\Delta\Phi=kn_2IL_c$  deve ser maior que  $p\pi$  onde  $4 \geq p \geq 1$  é um número que depende de cada dispositivo, e  $L_c$  é o comprimento de acoplamento. Por exemplo, para um acoplador não linear, NLDC

(“Nonlinear Directional Coupler”),  $\Delta\Phi > 4\pi$ , enquanto que para um dispositivo com realimentação como NDFG (“Nonlinear Distributed Feedback Grating”),  $\Delta\Phi > \pi$ . Como o dispositivo deve ter uma transmissão razoável, admite-se que no caso linear  $\alpha_0 L_c = 1$  e no caso de absorção de dois fótons  $\alpha_2 L_c = 1$  (DeLong, et al., 1989) (Wright, et al., 1988). Com estas considerações, definimos os indicadores de mérito  $W = n_2 L / \alpha_0 \lambda$  e  $T = \alpha_2 \lambda / n_2$ . No caso extremo com  $p=4$ , temos que  $W > 2$  e  $T < 0.5$ , enquanto que para  $p=1$  temos  $W > 0.5$  e  $T < 2$ . Casos especiais como chaves na configuração Fabry-Perot requerem  $W > 0.27$  (Falcão-Filho, et al., 2005).

Os indicadores de mérito calculados com os resultados obtidos são mostrados na figura 10. A linha tracejada é o limite para  $p=4$  e a linha pontuada para  $p=1$ . A linha contínua é o limite para dispositivos na configuração Fabry-Perot.



**Figura 10. Indicadores de mérito W (a) e T (b) para vidros com polifosfato e ortofosfato de antimônio.**

Dos resultados obtidos podemos concluir que estes materiais são bons candidatos para chaveamento óptico na região de telecomunicações.

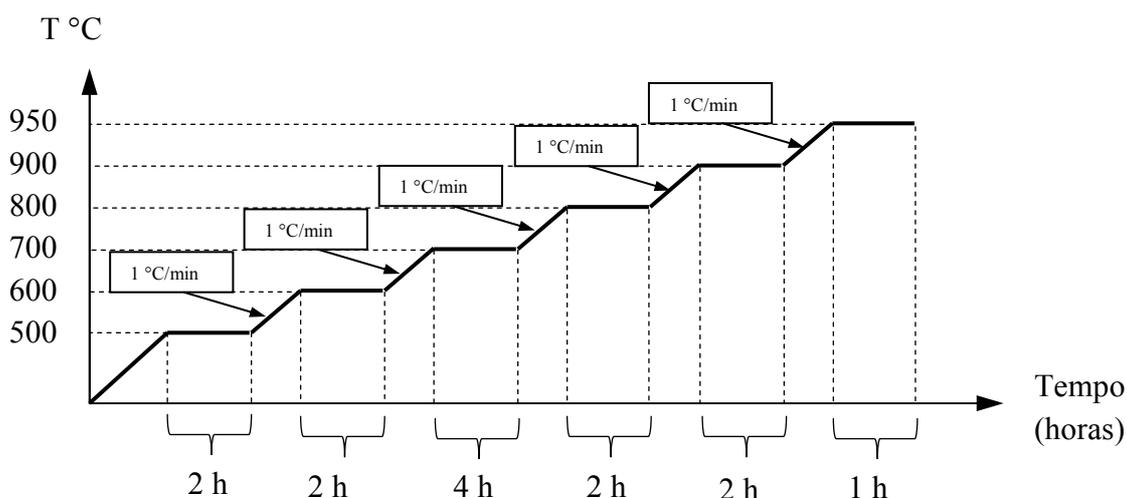
## 2.3 Vidros Sb-Ge-S

Vidros com enxofre, selênio ou telúrio são conhecidos como vidros calcogenetos. Estes vidros apresentam transparência no visível e infravermelho, baixa energia fonônica, permitem ser dopados com terras raras, e têm alta não linearidade. Estas características fazem destes vidros bons candidatos para aplicações fotônicas (Zakeri, et al., 2003). Uma das famílias destes vidros é a composição ternária baseada em Ge-Sb-S, a qual tem sido estudada do ponto de vista das propriedades térmicas, estruturais e ópticas (Petit, et al., 2006) (Savova, et al., 1997) (Frumarová, et al., 1998) (El-Sayed, et al., 2006) (Márquez, et al., 2007). Recentemente, também foram estudadas suas propriedades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem (Guignard, et al., 2006) (Petit, et al., 2006) (Zeghlache, et al., 2007). Altos valores de  $n_2$  ( $\approx 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/W) foram medidos em 1064 nm usando lasers de picosegundos e foi estabelecido que  $n_2$  aumenta com a quantidade de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ou Sb e com a substituição de S por Ge. Para algumas amostras, o indicador de mérito,  $T$ , neste comprimento de onda tem valores não aceitáveis, no entanto, espera-se que na região de telecomunicações os valores sejam favoráveis (Petit, et al., 2006).

Com o objetivo de estudar a resposta não linear destes vidros em 1.5  $\mu$ m, foram preparadas amostras com diferentes concentrações de antimônio (1, 4, 8 e 15%) e com uma proporção S/Ge de 2.69. Para explorar os efeitos dos diferentes estados de oxidação dos componentes de partida (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Sb<sup>0</sup>) nas propriedades ópticas não lineares, foram preparadas amostras com esses componentes.

A preparação destes vidros requer uma atmosfera controlada para evitar absorção de água e oxidação do enxofre. Para lograr isto, a matéria prima é colocada numa ampola de quartzo acoplada a uma bomba de vácuo que reduz a pressão até 2-5 x

$10^{-3}$  Torr. Depois de atingir a pressão desejada, a ampola é selada e levada ao forno para tratamento térmico seguindo as taxas de aquecimento mostradas na figura 11. Terminado este processo, a ampola é retirada do forno e submetida a um fluxo de ar durante alguns segundos para evitar a cristalização e levada a um forno pré-aquecido para o recozimento. O produto final é cortado em discos para polimento.



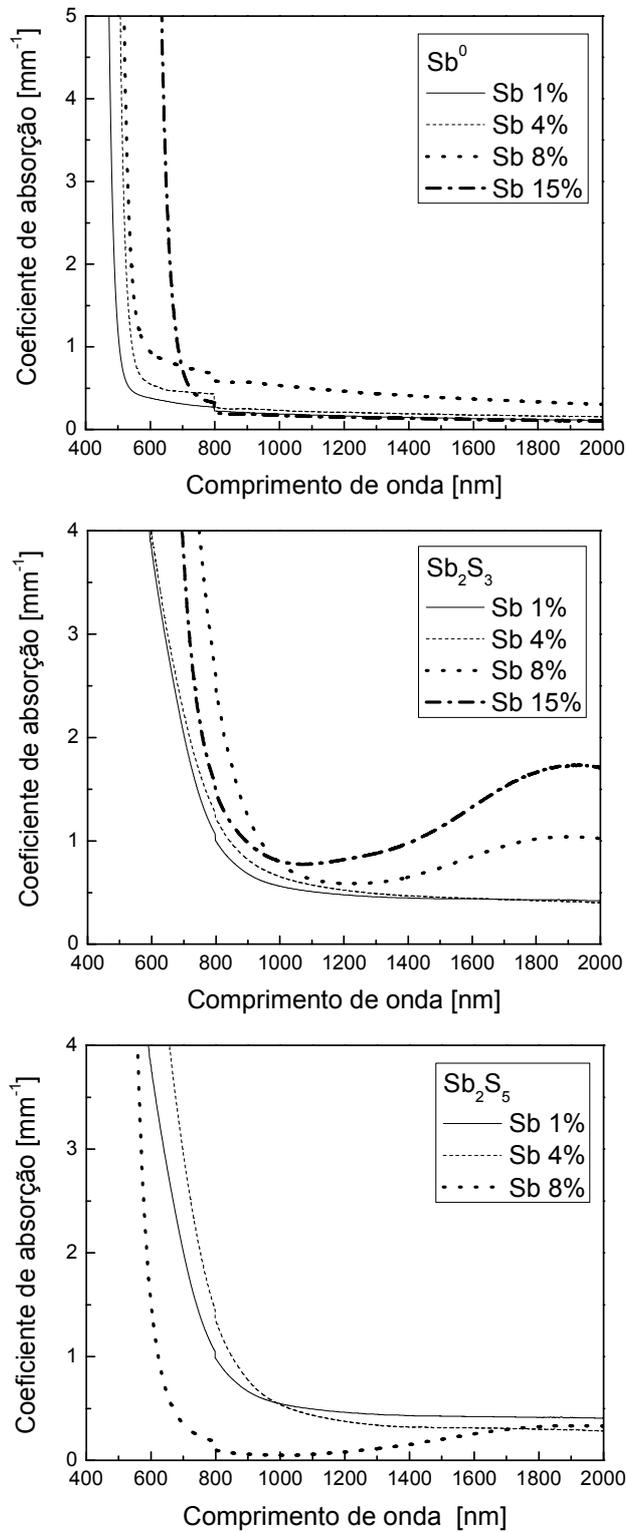
**Figura 11. Taxa de aquecimento para fabricação de vidros Sb-Ge-S.**

As amostras foram preparadas no laboratório do professor Y. Messaddeq e caracterizadas usando análise térmica (DSC), medidas de densidade, espalhamento Raman e espectroscopia no infravermelho (FTIR) (Putvinkis, 2007).

A caracterização óptica linear e não linear inclui medidas do espectro de absorção, medidas de índice de refração e medidas de coeficientes de refração e absorção não linear usando varredura z.

Espectros de absorção das amostras estudadas são mostrados na figura 12. As medidas do índice de refração em 1550 nm foram feitas usando a técnica de acoplamento de luz por prisma. Os resultados obtidos para cada composição são

mostrados na Tabela 6. A amostra com 15% de antimônio preparada a partir de  $Sb_2S_5$  não foi caracterizada devido à sua alta absorção.



**Figura 12. Espectro e absorção de vidros Sb-Ge-S para diferentes concentrações de Sb (1, 4, 8 15%) e usando diferentes estados de oxidação dos componentes de partida ( $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2S_5$ ,  $Sb^0$ )**

**Tabela 6. Composição e índice de refração dos vidros Sb-Ge-S.**

Precursor	Composição	$n_0@1550 \text{ nm}$
$\text{Sb}^0$	$\text{Sb}_1\text{Ge}_{27}\text{S}_{72}$	2.0350
	$\text{Sb}_4\text{Ge}_{26}\text{S}_{70}$	2.1000
	$\text{Sb}_8\text{Ge}_{24,9}\text{S}_{67,1}$	2.0500
	$\text{Sb}_{15}\text{Ge}_{23}\text{S}_{62}$	2.1490
$\text{Sb}_2\text{S}_3$	$\text{Sb}_1\text{Ge}_{27}\text{S}_{72}$	2.0580
	$\text{Sb}_4\text{Ge}_{26}\text{S}_{70}$	2.1102
	$\text{Sb}_8\text{Ge}_{24,9}\text{S}_{67,1}$	2.1775
	$\text{Sb}_{15}\text{Ge}_{23}\text{S}_{62}$	2.3103
$\text{Sb}_2\text{S}_5$	$\text{Sb}_1\text{Ge}_{27}\text{S}_{72}$	2.0652
	$\text{Sb}_4\text{Ge}_{26}\text{S}_{70}$	2.1435
	$\text{Sb}_8\text{Ge}_{24,9}\text{S}_{67,1}$	2.1578
	$\text{Sb}_{15}\text{Ge}_{23}\text{S}_{62}$	--

As medidas de varredura z foram realizadas usando a montagem experimental mostrada na figura 4, usando o laser IMRA com pulsos de 65 fs, taxa de repetição de 50 MHz e comprimento de onda de 1560 nm. O feixe passa por um telescópio formado pelas lentes L1 e L2 para depois ser focalizado usando a lente L3 tal como foi descrito no capítulo I (seção 1.3). As distâncias focais das lentes são iguais a 5 cm. O feixe é modulado a 17 Hz colocando um “chopper” na cintura mínima do feixe óptico dentro do telescópio. A partir do espectro de autocorrelação dado pelo fabricante e com as medidas de potência média e cintura do feixe, foi determinada a intensidade pico de  $247.5 \text{ MW/cm}^2$  no foco. A amostra é deslocada na direção de propagação do feixe usando um sistema de translação controlado por computador. O feixe depois de passar pela íris, é detectado por um fotodiodo (DET410 da Thorlabs), e o sinal é levado ao osciloscópio (TEKTRONIX TDS 220). A tela do osciloscópio mostra o sinal do

fotodiodo em função do tempo para cada posição da amostra. Esta informação é levada ao computador via GPIB e armazenada para cada posição da amostra. No final, temos uma representação tridimensional da evolução do sinal em função do tempo e da posição da amostra.

Como exemplo de aplicação da técnica, e para poder comparar com um valor conhecido de  $n_2$ , foi determinado o índice de refração do  $\text{CS}_2$ . A resposta temporal no pico e no vale juntamente com curva de z-scan obtida depois de extrapolar a resposta temporal a  $t = 0$ , é mostrada na figura 13. Observe-se que a resposta temporal da região pre-focal e a pós-focal é praticamente constante em comparação com o cruzamento das curvas quando as medidas são feitas a alta intensidade. Neste caso e para a maioria dos líquidos, a alta intensidade gera efeitos térmicos que se manifestam através da inversão do sinal de  $n_2$  (Gnoli, et al., 2005). O valor determinado usando  $S = 0.14$  foi  $n_2 = 2.5 \pm 0.8 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$  o qual é da mesma ordem que o valor reportado na literatura de  $2.1\text{-}3.1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$  (Gnoli, et al., 2005). Variações na transmissão usando a configuração de fenda aberta,  $S = 1$ , não foram detectadas, mostrando que  $\alpha_2 < 0.02 \text{ cm/GW}$  (Este valor corresponde ao limite inferior de detecção de sinal).

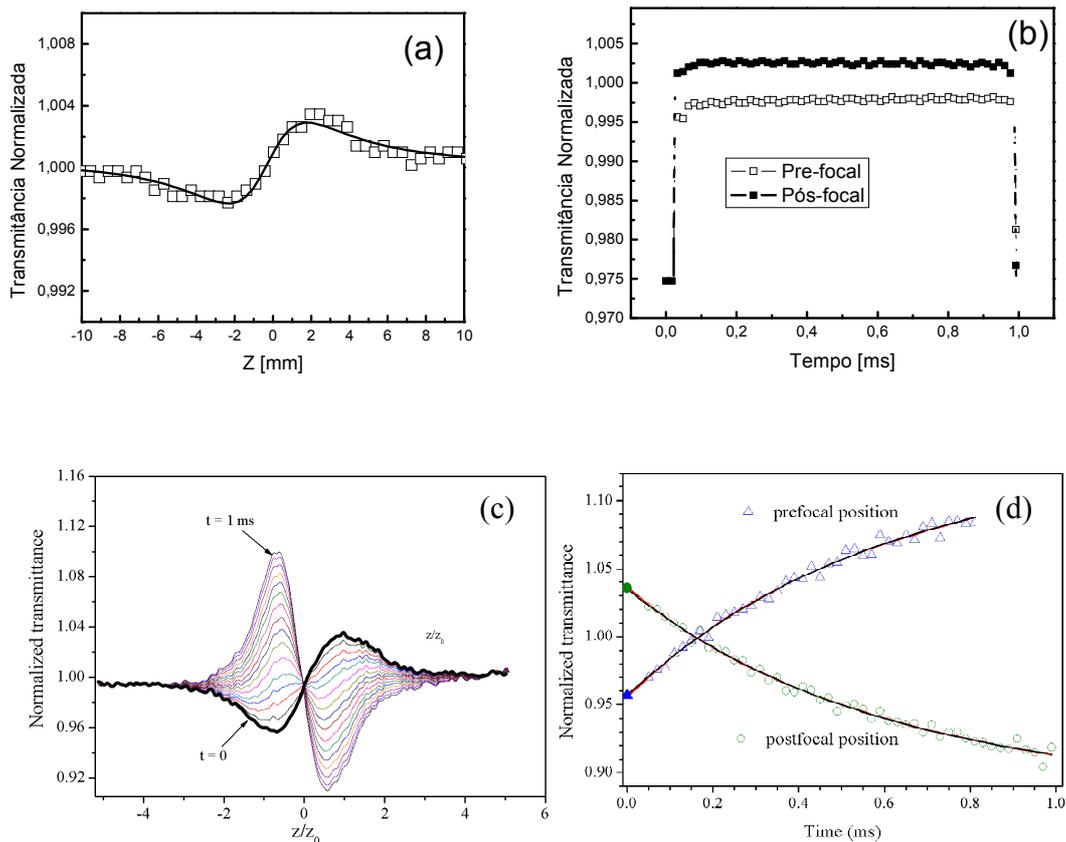
As medidas de varredura z para os vidros Sb-Ge-S foram realizadas na mesma montagem experimental que o caso anterior.

Para as amostras fabricadas usando como agente de partida o antimônio metálico,  $\text{Sb}^0$ , não foi observada variação da transmissão na configuração de fenda aberta e fechada para todas as concentrações.

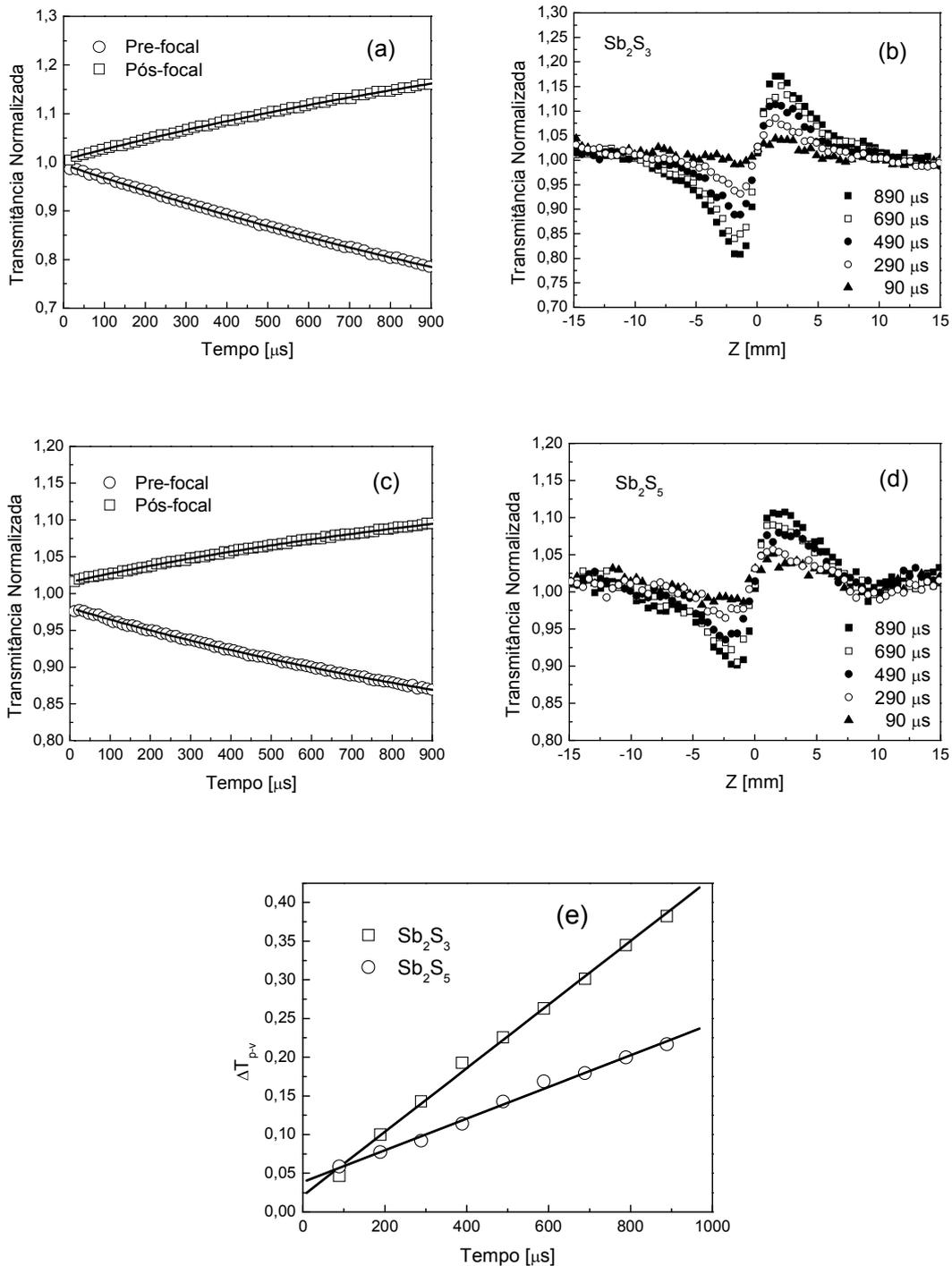
As amostras com 1% de antimônio apresentam algumas imperfeições, e então foi realizado o procedimento proposto por Sheik-Bahae (Sheik-Bahae, et al., 1990) para determinar a curva de varredura z neste tipo de amostras. O procedimento consiste em

fazer medidas em alta e baixa intensidade, e depois fazer a subtração das curvas obtidas. Com o objetivo de verificar se houve alguma modificação na estrutura do material depois de ser exposta a alta intensidade, foi feita uma seqüência de medidas usando baixa-alta-baixa intensidade. A comparação das medidas em baixa intensidade mostrou que as amostras sofreram alguma mudança e não se verificou reprodutibilidade nas medidas de  $n_2$ .

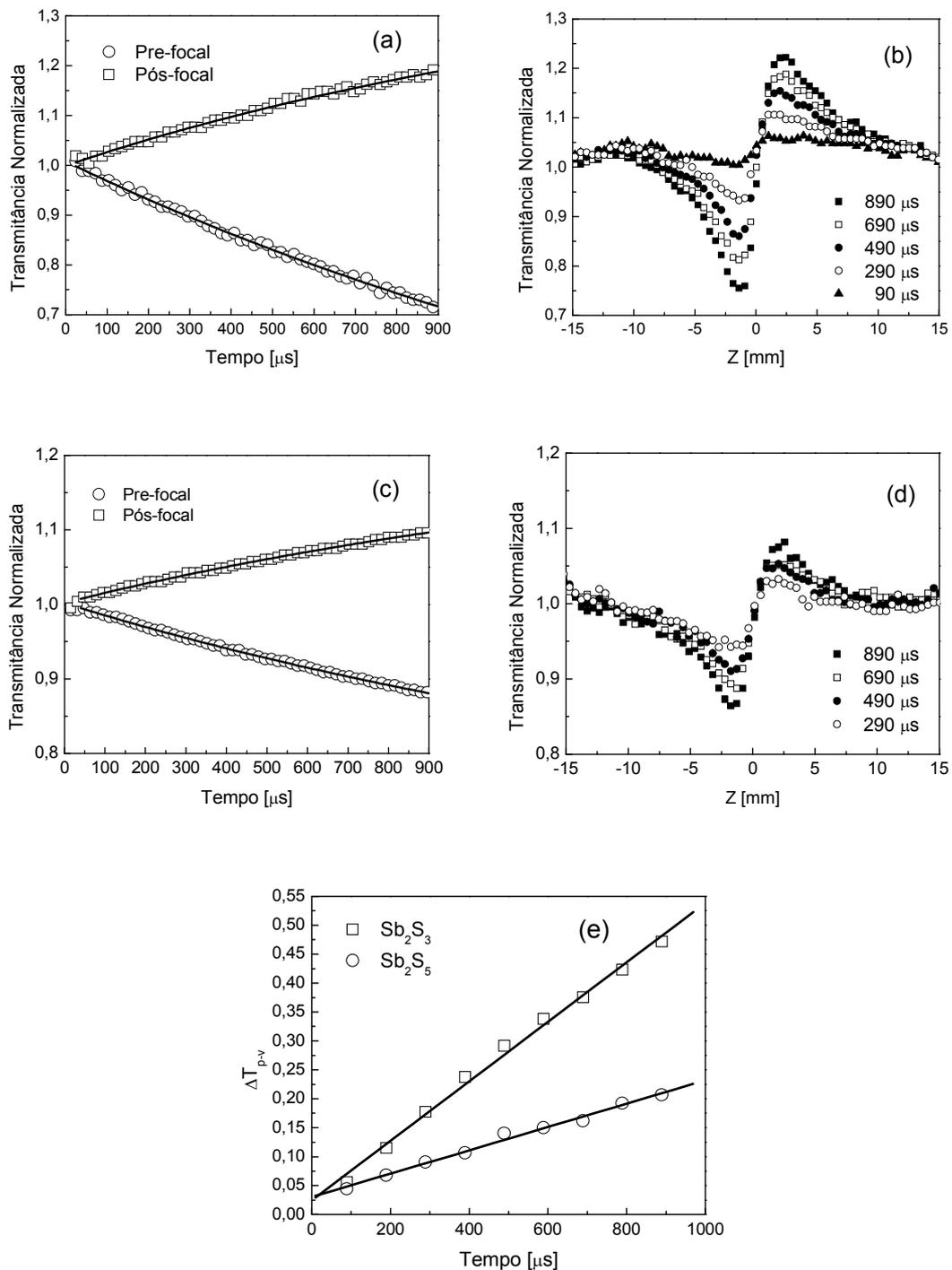
As amostras com 4, 8, e 15% de antimônio não apresentaram mudanças permanentes devido à radiação laser, e os resultados a alta intensidade na configuração de fenda fechada, são mostrados nas figuras 14, 15 e 16.



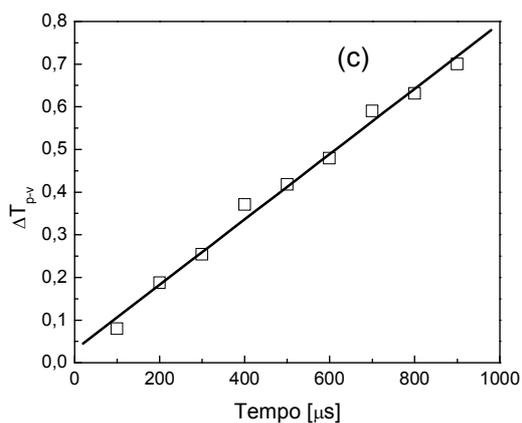
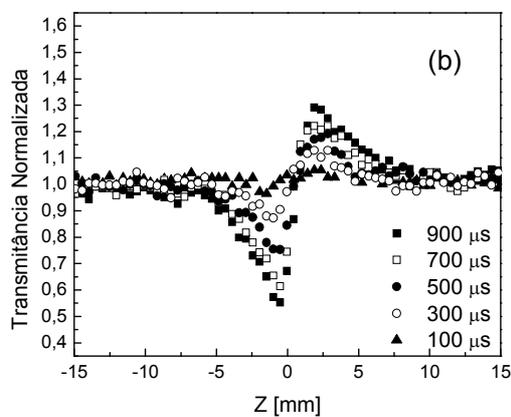
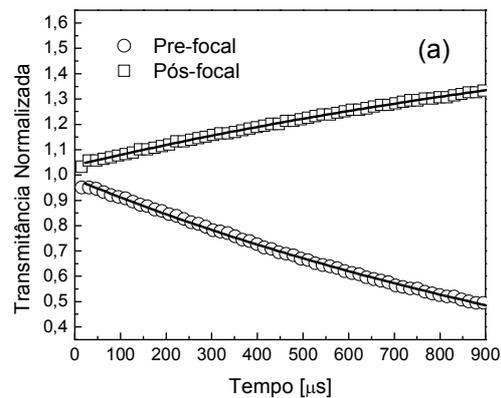
**Figura 13. Resultados de varredura z para o CS<sub>2</sub>. Variação de intensidade transmitida em função da posição da amostra (a) e (c), e resposta temporal nas posições pre-focal e pós-focal (b) e (d) em 1560 nm e 770 nm (Gnoli, et al., 2005) respectivamente.**



**Figura 14. Resultados de varredura z com  $S < 1$  para a amostra com 4% de antimônio. Resposta temporal da amostra nas posições pré-focal e pós-focal e transmitância normalizada em função da posição da amostra para diferentes tempos, para amostras preparadas com  $Sb_2S_3$  (a) e (b), e  $Sb_2S_5$  (c) e (d). Variação de transmitância para amostras preparadas com  $Sb_2S_3$  e  $Sb_2S_5$  em função do tempo (e). O ajuste permite determinar o  $\Delta T_{P-V}$  em  $t = 0$ .**



**Figura 15. Resultados de varredura z com  $S < 1$  para a amostra com 8% de antimônio. Resposta temporal da amostra nas posições pré-focal e pós-focal e transmitância normalizada em função da posição da amostra para diferentes tempos, para amostras preparadas com Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (a) e (b), e Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (c) e (d). Variação de transmitância para amostras preparadas com Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> em função do tempo (e). O ajuste permite determinar o  $\Delta T_{p-v}$  em  $t = 0$ .**



**Figura 16. Resultados de varredura z com  $S < 1$  para a amostra com 15% de antimônio preparada a partir de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Resposta temporal da amostra nas posições pré-focal e pós-focal (a) e transmitância normalizada em função da posição da amostra para diferentes tempos (b). Variação da transmitância em função do tempo (c). O ajuste permite determinar o  $\Delta T_{P-V}$  em  $t = 0$ .**

Os ajustes da resposta temporal foram feitos usando a equação 18. Destas figuras, podemos observar que o sinal de  $n_2$  é positivo e aumenta com o tempo de exposição. Isto pode ser explicado como um aumento do índice de refração com a temperatura, ou seja:  $dn/dT > 0$ . Uma interpretação física deste comportamento está relacionada a um processo competitivo entre o aumento da separação inter-molecular (dilatação da amostra), o que diminui o índice de refração linear, e de outro lado o aumento da polarizabilidade eletrônica devido à diminuição do gap do material, fazendo com que o índice de refração aumente. Então,  $dn/dT$  pode ser expresso como (Lima, et al., 2000):

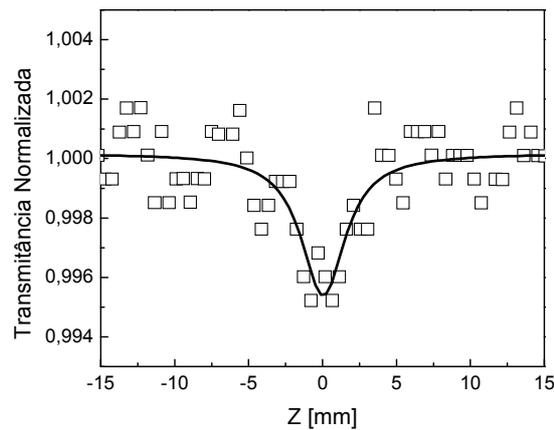
$$\frac{\partial n}{\partial T} = \frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{6n_0^2} \left[ \frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dT} - 3\alpha_v \right] \quad (20)$$

onde  $3\alpha_v$  é o coeficiente de expansão volumétrica e  $\gamma$  é a polarizabilidade.

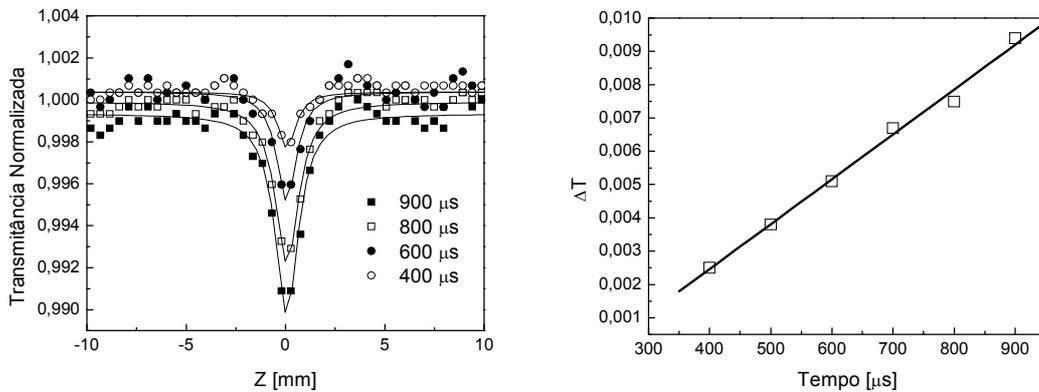
Outro fator que contribui para termos  $dn/dT > 0$  é o efeito de “stress”. Isto pode ser visto como uma compressão da área quente devido à diferença de temperatura com a região externa ao feixe, provocando o aumento do índice de refração.

Variações na transmissão usando fenda aberta não foram observadas para a amostra de 4%. Das amostras de 8%, somente foi possível observar absorção não linear na amostra preparada a partir de  $Sb_2S_5$ , e o sinal foi constante no tempo como se mostra na figura 17. Como a absorção linear é a menor de todas as amostras, os efeitos térmicos são menores e o sinal é devido à absorção de dois fótons influenciada pela contribuição de portador livre. Para a amostra de 15% preparada a partir de  $Sb_2S_3$ , o resultado de

varredura z com fenda aberta é mostrado na figura 18. Pode-se observar que a absorção não linear varia com o tempo de exposição, mostrando que o efeito térmico está contribuindo para o sinal. Isto pode ser entendido já que a absorção linear é alta em 1560 nm comparada com as outras amostras. O aumento de temperatura leva a uma diminuição do *gap*, favorecendo o processo de absorção de dois fótons.



**Figura 17. Resultado de varredura z com  $S = 1$  para a amostra com 8% de antimônio preparada a partir de  $Sb_2S_5$ .  $\Delta T$  é constante no tempo.**



**Figura 18. Resultados de varredura z com  $S = 1$  para a amostra com 15% de antimônio preparada a partir de  $Sb_2S_3$ .**

Os resultados de índice de refração e absorção não linear em  $t = 0$ , e os indicadores de mérito  $W$  e  $T$  são mostrados na Tabela 7.

**Tabela 7. Coeficientes não lineares e figuras e mérito para vidros Sb-Ge-S.**

Precursor	Composição	$n_2$ [ $\text{cm}^2/\text{W}$ ] $\times 10^{-14}$	$\alpha_2$ [cm/GW]	$W$	$T$
	$\text{Sb}_4\text{Ge}_{26}\text{S}_{70}$	$6.5 \pm 1.5$	$< 0.43$	0.023	1.02
$\text{Sb}_2\text{S}_3$	$\text{Sb}_8\text{Ge}_{24,9}\text{S}_{67,1}$	$8.9 \pm 3.0$	$< 0.50$	0.045	0.89
	$\text{Sb}_{15}\text{Ge}_{23}\text{S}_{62}$	$11.0 \pm 5.4$	$< 0.50$	0.021	0.74
$\text{Sb}_2\text{S}_5$	$\text{Sb}_4\text{Ge}_{26}\text{S}_{70}$	$6.6 \pm 0.6$	$< 0.24$	0.045	0.56
	$\text{Sb}_8\text{Ge}_{24,9}\text{S}_{67,1}$	$7.2 \pm 0.6$	0.55	0.009	1.20

Podemos concluir que o valor do índice de refração não linear é duas ordens de grandeza maior que os vidros com ortofosfato e polifosfato de antimônio, no entanto, a absorção linear é muito alta, fazendo com que  $W$  seja muito pequeno.

Os valores de  $n_2$  determinados são três vezes maiores que os reportados na literatura para vidros com 7 e 12% de antimônio medidos em 1064 nm usando pulsos de 15 ps (Petit, et al., 2006). Os indicadores de mérito nesse caso mostram que  $T < 0.55$  o qual é melhor que o determinado em nosso caso. No entanto, como o valor estimado de  $\alpha_2 < 0.1$  cm/GW é 5 vezes menor que o nosso, e como o coeficiente de absorção de dois fótons diminui quando nos afastamos do *gap*, podemos supor que  $\alpha_2 < 0.1$  cm/GW é válido para nossas amostras. Isto mudaria os indicadores de mérito fazendo com que  $T = 0.18$  e  $T = 0.15$  para as amostras com 8 e 15 % de antimônio preparadas a partir de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

A realização de medidas usando intensidades maiores resultaria em valores de  $W$  aceitáveis. Neste caso os valores de  $\alpha_2$ , assim como  $T$ , seriam estimados com maior precisão. Entretanto, deve-se ter cuidado na medida do coeficiente de absorção de dois fótons usando lasers de alta potência já que efeitos de foto expansão podem alterar a estrutura química (Vlček, et al., 1987) (Vlček, et al., 1987).

Também foi observado que  $n_2$  aumenta com a concentração de antimônio e que os reagentes de partida têm um papel fundamental nas propriedades ópticas lineares e não lineares.

# CAPÍTULO 3

## 3. Propriedades ópticas não lineares de colóides

### 3.1 Introdução

Um colóide é uma mistura homogênea de uma fase dispersante formada por pequenas partículas com tamanhos que podem variar de 1 até 10.000 nm, e é distribuída uniformemente num meio contínuo (Dhont, 1996). Existem diversos tipos de colóides dependendo do estado da fase dispersante e do meio, como por exemplo, colóides do tipo sólido-líquido (leite, sangue, tintas, etc.), sólido-sólido (vidro com partículas de ouro (*cranberry glass*)), sólido-gás (fumaça, etc.), etc.

As propriedades destes materiais dependem de cada um dos constituintes, especialmente da morfologia, tamanho e concentração da fase dispersante.

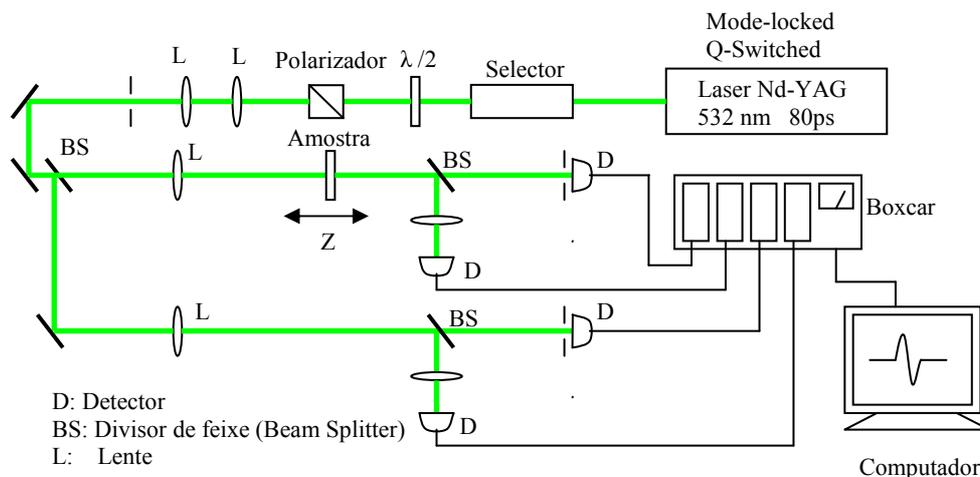
No caso das propriedades ópticas, estas variam quando a fase dispersante é suficientemente grande para ser tratada como material volumar a quando é um nanomaterial. Por exemplo, nanomateriais semicondutores apresentam efeitos de confinamento quântico, e nanomateriais metálicos apresentam ressonância de plasmons (Prasad, 2004). De outro lado, as propriedades magnéticas também são afetadas como no caso de nanomateriais magnéticos que apresentam superparamagnetismo (Fonseca, et al., 2002).

Esta diversidade de fenômenos em escala nanométrica pode afetar as propriedades ópticas não lineares do colóide, trazendo novos resultados que podem ser de interesse fundamental e prático.

Por este motivo, foram estudados dois tipos de colóides: o primeiro formado por nanopartículas de material semiconductor magnético, e o segundo formado por nanopartículas metálicas. No primeiro caso foi estudado o colóide com óxido de níquel em tolueno, e no segundo caso foram estudados colóides com nanopartículas de prata em água estabilizados com substâncias diferentes, e colóides com nanopartículas de prata em diferentes solventes.

## 3.2 Técnica experimental

A técnica utilizada para a caracterização óptica não linear destes colóides foi à técnica de varredura  $z$  tal como foi descrita na seção 1.2. O sistema empregado é mostrado na figura 19. O laser usado foi Nd:YAG com cristal para geração de segundo harmônico em 532 nm na configuração “mode-locked Q-Switch” e modulado a uma taxa de repetição de 6 Hz. O feixe antes de chegar à configuração de varredura  $z$  passa por três estágios: o primeiro é uma chave eletro-óptica usada para selecionar um único pulso com largura de 80 ps, o segundo é uma placa de meia onda e um polarizador para controlar a intensidade, e o terceiro é um telescópio e uma íris usados para selecionar uma região transversal com perfil aproximadamente gaussiano. Depois um divisor de feixe (*beam splitter*) divide o feixe em dois: um vai atuar no sistema de  $z$ -scan convencional onde o feixe é focalizado na amostra que se desloca na direção de propagação de feixe, e o outro funciona como um canal de referência (Ma, et al., 1991). Divisores de feixe foram colocados nos dois braços para poder monitorar simultaneamente os sinais na configuração com fenda aberta ( $S = 1$ ) e fechada ( $S=0.02$ ). Os sinais obtidos são adquiridos pelo boxcar e visualizados no computador.



**Figura 19. Montagem experimental de varredura  $z$ .**

## 3.3 Colóides com nanopartículas de óxido de níquel em tolueno.

### 3.3.1 Introdução

O interesse de estudar as propriedades ópticas não lineares de materiais semicondutores está em que estes apresentam não linearidades que podem chegar até três ordens de grandeza maiores comparadas com a sílica. Isto levou ao desenvolvimento de dispositivos fotônicos como chaves ópticas, guias de onda, limitadores ópticos, etc. A origem destas não linearidades foi amplamente estudada nas décadas de 80 e 90. Foi determinado o papel dos portadores livres e elétrons ligados e a não linearidade dos materiais estudados em vários regimes de excitação (Sheik-Bahae, et al., 1991) (Said, et al., 1992) (Hutchings, et al., 1994) (Yamane, et al., 2005). Por outro lado, quando o material semiconductor tem dimensões menores que o raio de Bohr do éxciton, são observados efeitos de confinamento quântico que deslocam o *gap* de energia variando a relação de dispersão e, portanto a resposta óptica não linear. Além disto, efeitos de superfície podem ser importantes nas propriedades ópticas não lineares (Prasad, 2004) (Ganeev, et al., 2005) (Wu, et al., 1997) (Boudebs, et al., 2004) (Ma, et al., 1992). A fluorescência também é fortemente afetada pelo tamanho, permitindo uma sintonização praticamente em tudo o espectro visível (Michalet, et al., 2005). O uso destes materiais como inclusão num compósito, permite que parâmetros como tamanho, forma, hospedeiro e efeitos de superfície modifiquem a resposta linear e não linear. Os materiais magnéticos também mudam as propriedades na escala nanométrica e aumentos nos momentos magnéticos podem ser observados (Kodama, 1999). Então, materiais com as propriedades de transporte de carga dos semicondutores, e manipulação de spin dos materiais magnéticos, levaram ao desenvolvimento de

“semicondutores magnéticos” para aplicações em spintrônica (Žutić, 2004) (Furdyna, 1988). Também pode ser explorada a combinação das propriedades ópticas e magnéticas para observar efeitos magneto-ópticos como a geração de segundo harmônico induzido por magnetização (Aktsipetrov, 2002).

Todas estas características nos levaram a estudar as propriedades ópticas não lineares de nanopartículas magnéticas, em particular o óxido de níquel.

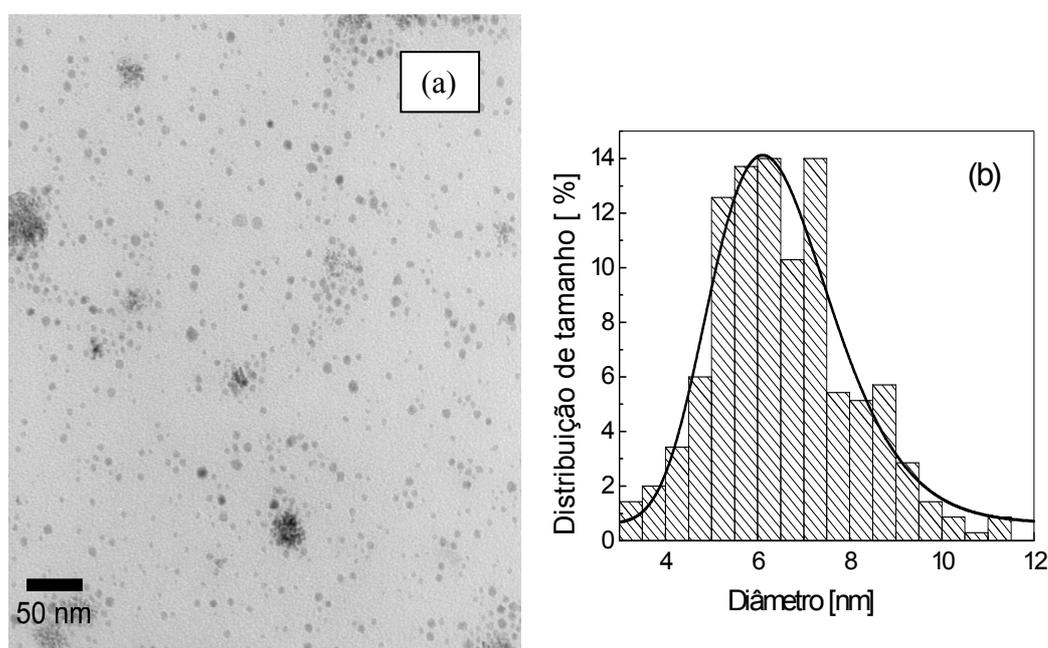
O cristal de óxido de níquel (NiO) é um semicondutor que apresenta um *gap* de energia de 4.3 eV e é anti-ferromagnético abaixo de 523 K (Faleev, et al., 2004) (Duong, et al., 2004). As suas propriedades ópticas não lineares não têm sido estudadas amplamente, mas recentemente, efeitos de geração de segundo harmônico assistido por transições de dipolo magnético, e alta absorção não linear, despertaram o interesse neste material (Duong, et al., 2004) (Fiebig, et al., 2001) (Shablaev, et al., 2003).

Por outro lado, quando temos nanopartículas de NiO, as propriedades magnéticas são afetadas e não são completamente entendidas, como por exemplo, superparamagnetismo e grandes momentos magnéticos (Kodama, et al., 1999) (Tiwari, et al., 2006). As propriedades ópticas também mudam e efeitos de confinamento quântico são observados (Han, et al., 2004).

A caracterização óptica não linear destes nanomateriais não foi estudada anteriormente e é o objeto de estudo desta seção.

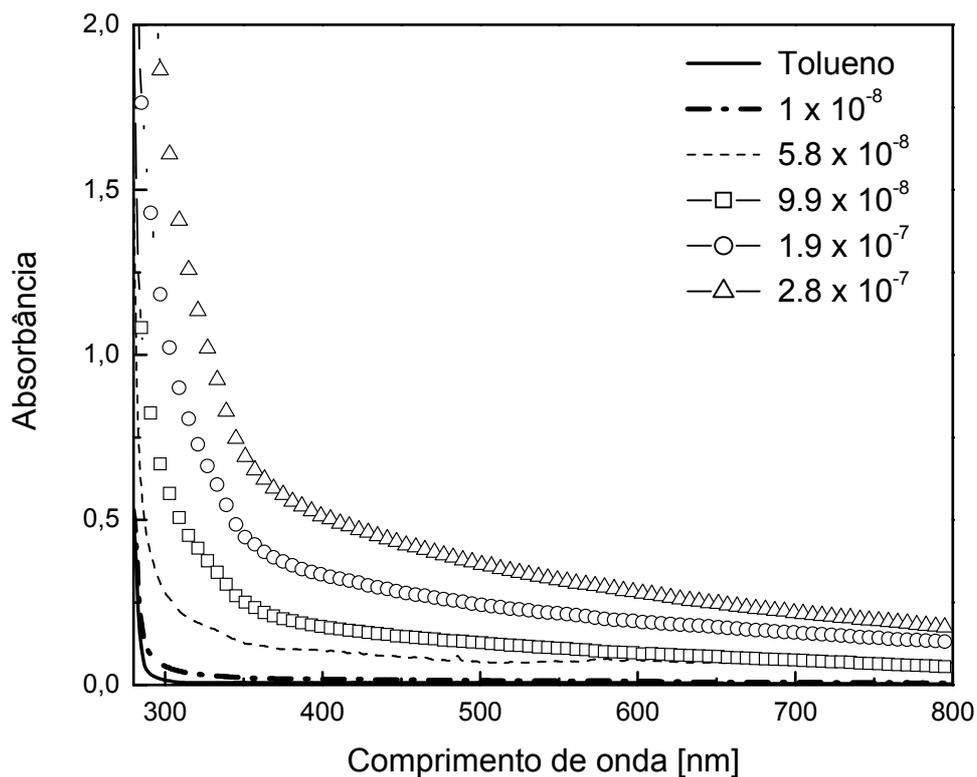
### 3.3.2 Resultados e discussão.

As partículas de NiO empregadas neste estudo foram preparadas por refluxo de uma solução de nitrato e níquel (II), oleilamina e um solvente orgânico de alto ponto de ebulição (difenil éter), durante 3 horas. A preparação se dá numa única etapa e ao final as nanopartículas são separadas por precipitação com álcool etílico e centrifugação. O sólido obtido é disperso em tolueno. A caracterização foi feita usando microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de elétrons (SAD) e difração de raios X (DRX). A microscopia eletrônica mostra que as partículas são esféricas com diâmetro médio de  $\approx 6.4$  nm. O resultado da microscopia e a distribuição de tamanhos são mostrados na figura 20. Esta amostra foi preparada por Liane M. Rossi do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP) e Sueli H. Masunaga e Renato Jardim do Instituto de Física da USP (Bromberg, et al., 2007).



**Figura 20. Micrografia de transmissão eletrônica (a) e a distribuição de tamanho (b) das partículas de NiO.**

Medidas do espectro de absorção na faixa espectral de 280 até 800 nm foram realizadas num espectrofotômetro com arranjo de diodos. A figura 21 mostra os espectros do solvente e do colóide com diferentes frações volumétricas ( $f$  = volume das partículas/volume total) numa cubeta de 1 mm.

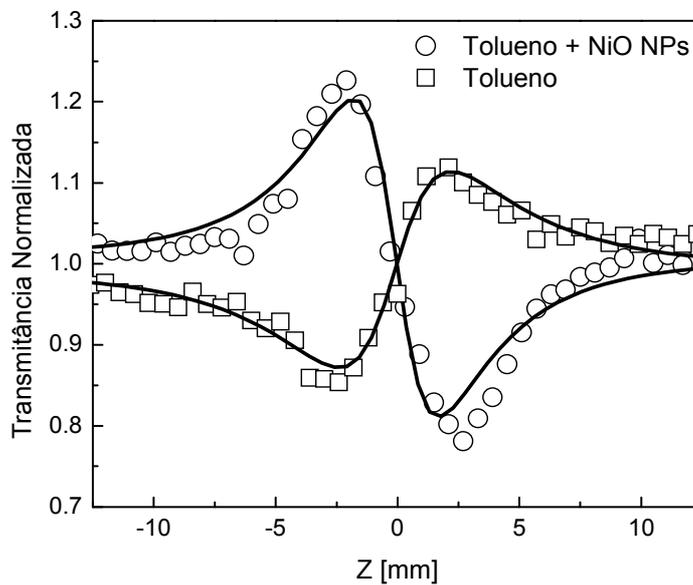


**Figura 21. Espectros de absorção do tolueno e do colóide com diferentes frações volumétricas.**

Os espectros mostram uma forte absorção no ultravioleta devido ao *gap* das nanopartículas. Resultados similares são observados em colóides preparados de forma diferente (Han, et al., 2004) (Li, et al., 2006).

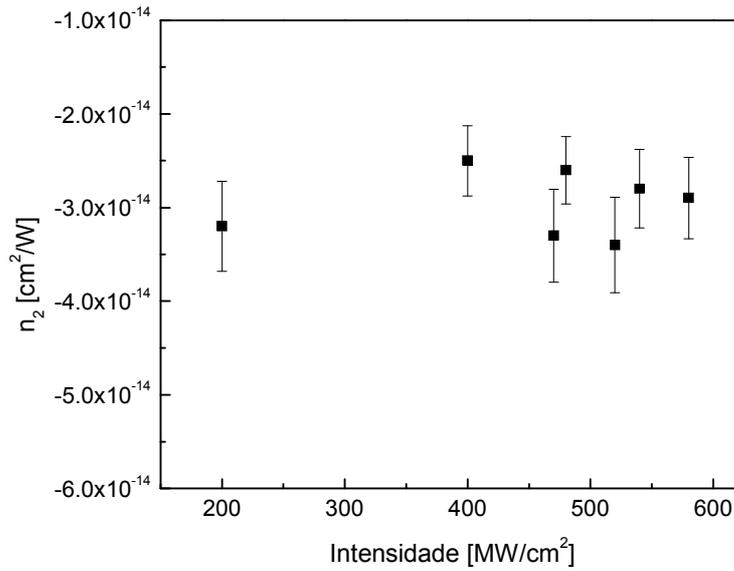
A caracterização óptica não linear foi feita usando a técnica de varredura z em 532 nm no regime de picosegundos com intensidade de  $0.58 \text{ GW/cm}^2$ . Medidas da

variação da transmitância na configuração de fenda aberta ( $S = 1$ ) para diferentes frações volumétricas do colóide, indicam que a absorção não linear é menor que nosso limite de detecção. Uma estimativa do valor de  $\alpha_2 < 0.2$  cm/GW foi feita supondo uma variação da transmitância de 0.02. Medidas da variação de transmitância na configuração  $S < 1$  para o tolueno e para o colóide com  $f = 1.0 \times 10^{-8}$  são mostradas na figura 22. Podemos observar que a não linearidade do tolueno é positiva ( $n_2 > 0$ ) e a do colóide negativa ( $n_2 < 0$ ).



**Figura 22. Figuras de varredura z para o tolueno e o colóide com nanopartículas de NiO com  $f = 1.0 \times 10^{-8}$ . A linha cheia corresponde ao ajuste feito com a equação A.15**

A partir da curva de varredura z para o tolueno e usando a equação 16, foi calculado o valor  $n_2 = 1.8 \pm 0.2 \times 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/W que concorda com os valores reportados na literatura (Sutherland, 1996). Medidas de  $n_2$  do colóide em função da intensidade mostram que  $n_2$  é constante; ou seja: não linearidades de alta ordem não afetam os valores na transmitância. A figura 23 mostra o resultado para o colóide com  $f = 1.0 \times 10^{-8}$ .



**Figura 23. Valores de  $n_2$  em função da intensidade para o colóide de NiO com  $f=1.0 \times 10^{-8}$ .**

Valores positivos de  $n_2$  para NiO em forma volumar são esperados usando a teoria apresentada em (Sheik-Bahae, et al., 1991) (Said, et al., 1992) (Hutchings, et al., 1994). No entanto, para o colóide foram medidos valores negativos de  $n_2$ . Isto pode ser atribuído a vários fatores como efeito térmico ou efeito de estados de armadilha.

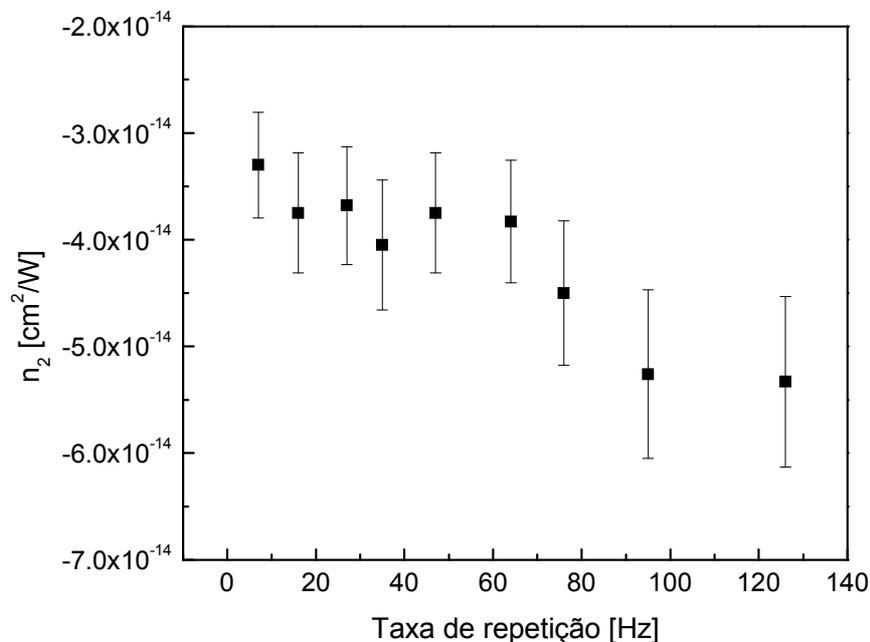
Efeitos térmicos podem contribuir para aumentar a não linearidade do colóide devido a largura do pulso, e taxa de repetição.

Para estudar o primeiro caso, consideraremos a relação entre a variação do índice de refração devido ao efeito térmico e ao efeito eletrônico, que pode ser expressa como (Sheik-Bahae, et al., 1990):

$$R = \frac{\Delta n^{\text{térmico}}}{\Delta n^{\text{eletronico}}} = \left( \frac{dn}{dT} \right) \frac{F\alpha}{2(\rho_0 C)n_2 I} \quad (21)$$

onde  $F$  é a fluência de energia no pulso,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $dn/dT$  é a variação do índice de refração com a temperatura,  $\rho_0$  é a densidade,  $C$  é o calor específico (Sheik-Bahae, et al., 1990). Supondo que  $dn/dT$  e  $\rho_0 C$  do colóide são os mesmos que do tolueno, temos que  $R = 0.13$  o qual é menor que nosso erro experimental ( $\pm 15\%$ ).

No segundo caso, a dependência com a taxa de repetição foi estudada experimentalmente e o resultado para o colóide com  $f = 1.0 \times 10^{-8}$  é mostrado na figura 24.



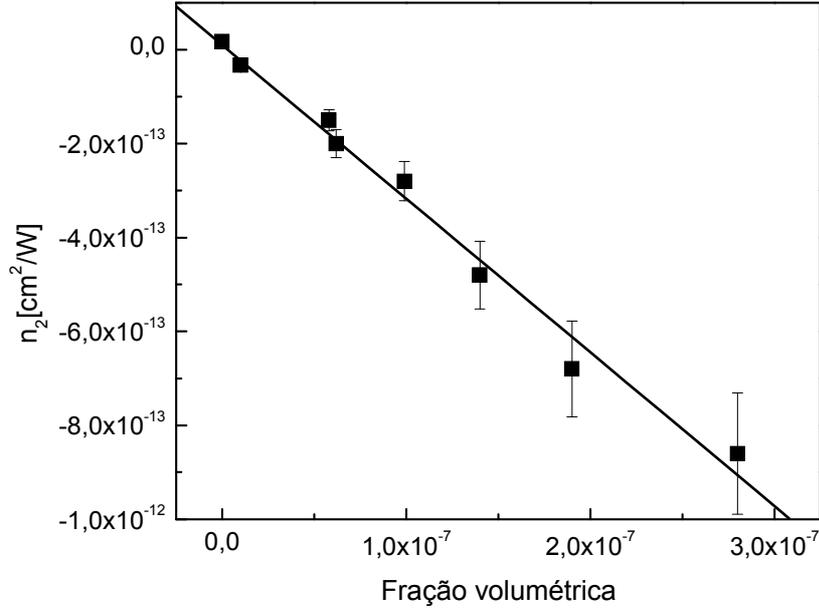
**Figura 24. Valores de  $n_2$  em função da taxa de repetição para o colóide de NiO com  $f = 1.0 \times 10^{-8}$ .**

Podemos observar que  $n_2$  é constante até uma taxa de repetição de 70 Hz, indicando que as medidas de  $n_2$  realizadas a 6 Hz tem origem eletrônica.

Por outro lado, como a relação superfície-volume é alta em nanocristais, a probabilidade de ter estados de armadilha também é alta, os quais originam altos valores

negativos de  $n_2$ . Isto é evidenciado no aumento da absorção com o fator de preenchimento como se mostra na figura 21.

Medidas de  $n_2$  em função da fração volumétrica mostram uma dependência linear. Os resultados são mostrados na figura 25.



**Figura 25. Valores de  $n_2$  em função da fração volumétrica ocupada pelas partículas de NiO.**

Esta dependência linear pode ser estudada usando o modelo de Maxwell-Garnett que descreve a dependência da susceptibilidade de terceira ordem do colóide ( $\chi_{eff}^{(3)}$ ) em função da susceptibilidade de terceira ordem da nanopartícula ( $\chi_{NP}^{(3)}$ ) e do hospedeiro ( $\chi_h^{(3)}$ ), da fração volumétrica ( $f$ ) e das constantes dielétricas da partícula ( $\epsilon_{NP}$ ) e do hospedeiro ( $\epsilon_h$ ) dependentes do comprimento de onda ( $\lambda$ ) (Sipe, et al., 1992). A demonstração deste resultado é mostrada no apêndice C. O modelo prediz que:

$$\chi_{eff}^{(3)} = f\eta^2|\eta|^2 \chi_{NP}^{(3)} + \chi_h^{(3)} \quad (22)$$

onde  $\eta$  é o fator de campo local, definido como:

$$\eta = \frac{3\varepsilon_h(\lambda)}{\varepsilon_{NP}(\lambda) + 2\varepsilon_h(\lambda)} \quad (23)$$

Em geral  $\eta$  é um número complexo de tal forma que se fazemos  $\eta^2 = a + bi$  temos que a parte real e imaginária da equação 22 pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \text{Re } \chi_{eff}^{(3)} &= f[a \text{Re } \chi_{NP}^{(3)} - b \text{Im } \chi_{NP}^{(3)}] + \text{Re } \chi_h^{(3)} \\ \text{Im } \chi_{eff}^{(3)} &= f[a \text{Im } \chi_{NP}^{(3)} + b \text{Re } \chi_{NP}^{(3)}] + \text{Im } \chi_h^{(3)} \end{aligned} \quad (24)$$

Como os efeitos de confinamento quântico mudam o *gap* de energia, a constante dielétrica da partícula nesta região deve ser afetada pelo tamanho. Para regiões espectrais distantes do *gap*, como em nosso caso, consideraremos no limite de baixas concentrações de nanopartículas que o valor da constante dielétrica não é afetado pelo tamanho da partícula e tomaremos os valores reportados para o material volumar (Powell, et al., 1970).

O valor da parte imaginária da constante dielétrica da partícula é praticamente nula, e portanto as constantes dielétricas da partícula e do hospedeiro são reais ( $\varepsilon_m = 5.71$  e  $\varepsilon_h = 2.25$ ). Consequentemente, o fator de campo local também é real,  $\eta = 0.66$ . Isto significa que  $b = 0$  e a inversão do sinal observada na figura 22 é atribuída as interferência entre as partes reais da susceptibilidade da nanopartícula e do hospedeiro. Uma inversão do sinal de varredura  $z$  também foi observada em colóides com nanopartículas de prata em  $\text{CS}_2$ , mas nesse caso, o efeito foi atribuído à interferência entre a parte real e a parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem da nanopartícula (Falcão-Filho, et al., 2005).

O cálculo da susceptibilidade da nanopartícula usando a equação 24, mostra que  $\text{Re}\chi_{NP}^{(3)} = -1.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{V}^2$  e  $\text{Im}\chi_{NP}^{(3)} < |1.0 \times 10^{-14}| \text{ m}^2/\text{V}^2$ . Comparando com a susceptibilidade da nanopartícula de prata,  $\chi_{NP}^{(3)} \sim -10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$  podemos ver que o valor da susceptibilidade de terceira ordem da nanopartícula de NiO é 5 ordens de grandeza maior. Isto também pode ser observado se comparamos os valores e  $n_2$  de colóides de óxido de NiO e prata com as mesmas frações volumétricas (Falcão-Filho, et al., 2005).

Podemos concluir então que as nanopartículas de NiO têm potencialidades para ser usadas em dispositivos fotônicos.

## 3.4 Colóides com nanopartículas de prata.

### 3.4.1 Introdução.

As propriedades ópticas de metais como prata e ouro em forma volumar são conhecidas desde a antiguidade pela capacidade de refletir a luz visível, fazendo deles metais preciosos apropriados para jóias, utensílios, etc. Além disto, como possuem grande quantidade de elétrons livres, estes materiais apresentam alta condutividade elétrica e térmica. No entanto, quando o metal está na forma de partículas e é colocado num meio transparente, a cor do compósito é diferente do metal em forma volumar. Por exemplo, colóides com partículas de prata são amarelos e colóides com partículas de ouro são rosados. Este efeito era conhecido desde a antiguidade e os colóides de ouro, por exemplo, eram usados como tinta de vitrais e vidraria (Cohen, et al., 1973) (Mulvaney, 1996). Sua explicação física é atribuída às oscilações coletivas dos elétrons de condução induzidas pelo campo eletromagnético incidente, ou ressonância de plasmons. A primeira descrição quantitativa deste fenômeno foi dada por Mie que resolveu as equações de Maxwell com condições de contorno apropriadas para partículas esféricas. O coeficiente de absorção calculado no caso em que o tamanho das partículas é muito menor que o comprimento de onda da luz incidente, e considerando apenas a contribuição de dipolo elétrico, é dado por (Link, et al., 1999):

$$\alpha = \frac{18\pi f}{\lambda} \varepsilon_h^{3/2} \frac{\varepsilon_{NP}''}{(\varepsilon_{NP}' + 2\varepsilon_h)^2 + \varepsilon_{NP}''^2} \quad (25)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção linear,  $f$  é a fração volumétrica,  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $\varepsilon_{NP} = \varepsilon_{NP}' + i\varepsilon_{NP}''$  e  $\varepsilon_h$  são as constantes dielétricas da nanopartícula e do

hospedeiro. O mesmo resultado pode ser obtido a partir da teoria de Maxwell-Garnett para o caso linear mostrado no apêndice C.

A determinação correta do espectro de absorção depende claramente dos valores das constantes dielétricas. Para um hospedeiro transparente no espectro visível, o valor da constante dielétrica é praticamente constante, e pode ser obtido a partir da medida do índice de refração.

No caso da partícula, a constante dielétrica é afetada pelo tamanho e pelo meio em volta dela. Estas variáveis podem ser introduzidas como correções aos valores obtidos para material volumar.

Quando o diâmetro é menor que o caminho livre médio dos elétrons deve-se ter em conta efeitos de tamanho no valor da constante dielétrica. Para o caso da prata o caminho livre médio no cristal volumar é 57 nm (Dekker, 1962). Por outro lado, os efeitos de superfície mudam a frequência de relaxação dos elétrons e portanto afetam a constante dielétrica.

Uma expressão para a constante dielétrica incluindo estes efeitos pode ser escrita como (Kreibig, 1974) (Hövel, et al., 1993):

$$\varepsilon_{NP} = \varepsilon'_{bulk}(\omega) + \left[ \varepsilon''_{bulk}(\omega) + A \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \left( \frac{v_F}{R} \right) \right] i \quad (26)$$

onde  $\varepsilon'_{bulk}$  e  $\varepsilon''_{bulk}$  são as partes real e imaginária da constante dielétrica obtida para o material volumar,  $A$  é um parâmetro fenomenológico que inclui os efeitos de superfície,  $\omega_p$  é a frequência de plasma ( $1.37 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$  para ouro e prata),  $v_F$  é a velocidade de Fermi ( $1.4 \times 10^6 \text{ m/s}$  para ouro e prata) e  $\omega$  é a frequência de estudo.

A partir do espectro de absorção descrito pela equação 25 vemos que o valor máximo é obtido quando o denominador é nulo, e é nesta condição que temos a ressonância de plasmons. A posição desta ressonância depende da constante dielétrica do meio, do tamanho das partículas e dos efeitos de superfície. A constante dielétrica do meio é facilmente determinada a partir do índice de refração, assim como o tamanho das partículas usando microscopia eletrônica. Já os efeitos de superfície dependem do estabilizante empregado durante a síntese do colóide e sua contribuição é considerada utilizando-se um parâmetro de ajuste. Recentemente, foi estudado teoricamente este parâmetro fenomenológico,  $A$ , que é um número complexo onde as partes real e imaginária contribuem para o alargamento e deslocamento da ressonância de plasmons, respectivamente (Pinchuk, et al., 2004).

Então, embora o fenômeno de ressonância de plasmons seja amplamente conhecido, ainda existem detalhes que não são muito bem entendidos, especialmente os efeitos de superfície e suas conseqüências sobre as propriedades ópticas dos colóides.

O estudo das propriedades ópticas lineares e não lineares dos colóides metálicos é feito usando o modelo de Maxwell-Garnett descrito no apêndice C (Sipe, et al., 1992), (Aspnes, 1982), (Ricard, et al., 1985). O grande interesse em estudar as propriedades ópticas não lineares destas partículas é devido aos seus valores de susceptibilidade de terceira ordem de até quatro ordens de grandeza maiores que o  $\text{CS}_2$ . Várias experiências têm sido realizadas em diferentes meios para descobrir o papel do tamanho e forma das partículas. No entanto, cada vez que um colóide, filme ou vidro é preparado com nanopartículas metálicas, os valores reportados de índice de refração não linear variam consideravelmente de uma experiência a outra (Ganeev, et al., 2001), (Osborne Jr., et al., 1998), (Ganeev, et al., 2004), (Yu, et al., 2004). Isto tem tornado difícil o

entendimento das propriedades ópticas não lineares e o projeto de materiais compósitos para aplicações fotônicas.

Com este panorama em mente foram projetadas duas experiências com o objetivo de estudar os efeitos de superfície e do hospedeiro. No primeiro caso foram estudados colóides estabilizados de forma diferente num único solvente. No segundo caso, as nanopartículas metálicas foram estabilizadas como o mesmo agente, e dispersas em meios hospedeiros diferentes. As amostras foram caracterizadas usando microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de absorção linear e varredura z. Os colóides estudados nestas duas experiências foram preparados por Antonio Marcos Brito Silva do programa de pós-graduação em Ciência de Materiais da UFPE.

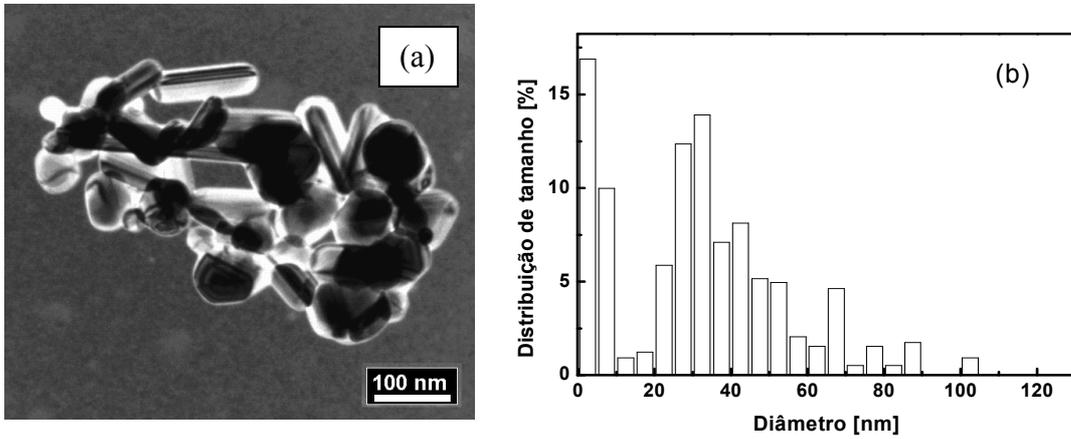
### 3.4.2 Propriedades ópticas lineares e não lineares de colóides de prata usando diferentes estabilizantes.

O objetivo principal deste trabalho é entender como a resposta óptica linear e não linear de colóides com partículas de prata são afetadas devido a variações da constante dielétrica da partícula por efeitos de superfície. Para isto foram preparados três colóides de partículas de prata em água estabilizados com Poly (N-vinylpyrrolidone) (PVP), Poly(vinyl)alcohol (PVA) e citrato de sódio.

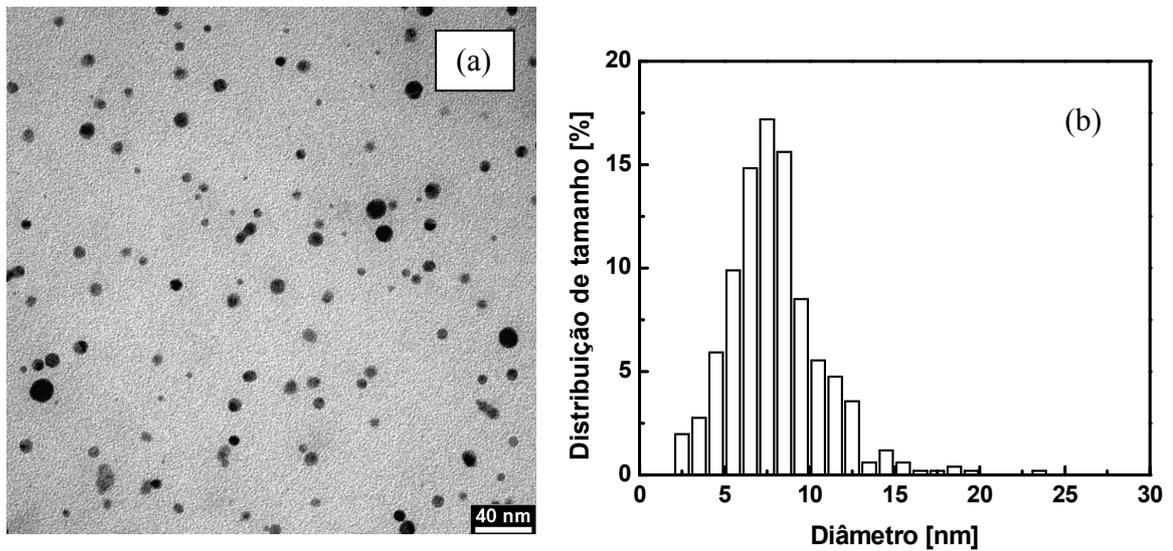
Os colóides foram preparados de acordo com o procedimento descrito na literatura, com algumas modificações (Lee, et al., 1982). Para preparar o colóide estabilizado com citrato de sódio foram dissolvidas 45 mg de  $\text{AgNO}_3$  em 250 ml de água destilada a 100 °C. Depois foram adicionados 10 mL de uma solução de citrato de sódio a 1% como agente redutor. A mistura foi mantida sob aquecimento e agitação magnética por uma hora para garantir que toda a prata iônica se reduza a prata metálica na forma de nanopartículas. Para os colóides estabilizados com PVP (ou PVA) foram misturados 50 ml de uma solução aquosa  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  e 150 ml de uma solução  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  de  $\text{NaBH}_4$ . Durante o processo de redução da prata foram adicionados 25 ml de uma solução de 1% de PVP (ou PVA), e a mistura foi mantida sob aquecimento e agitação magnética para decompor o excesso de  $\text{NaBH}_4$ . O volume final foi completado até 250 ml com água destilada.

O colóide obtido por este método tem partículas de formatos diferentes como é mostrado na figura 26. Para uniformizar a distribuição de partículas, os colóides foram submetidos ao processo de ablação-laser usando o laser de Nd:YAG dobrado em frequência (532nm) com largura de pulso de 10 ns e taxa de repetição de 5 Hz (Kamat,

et al., 1998). Medidas de transmissão eletrônica mostram que as partículas obtidas são esféricas com distribuição de tamanhos centrada em  $\approx 8$  nm. O resultado para o colóide estabilizado com PVA é mostrado na figura 27.

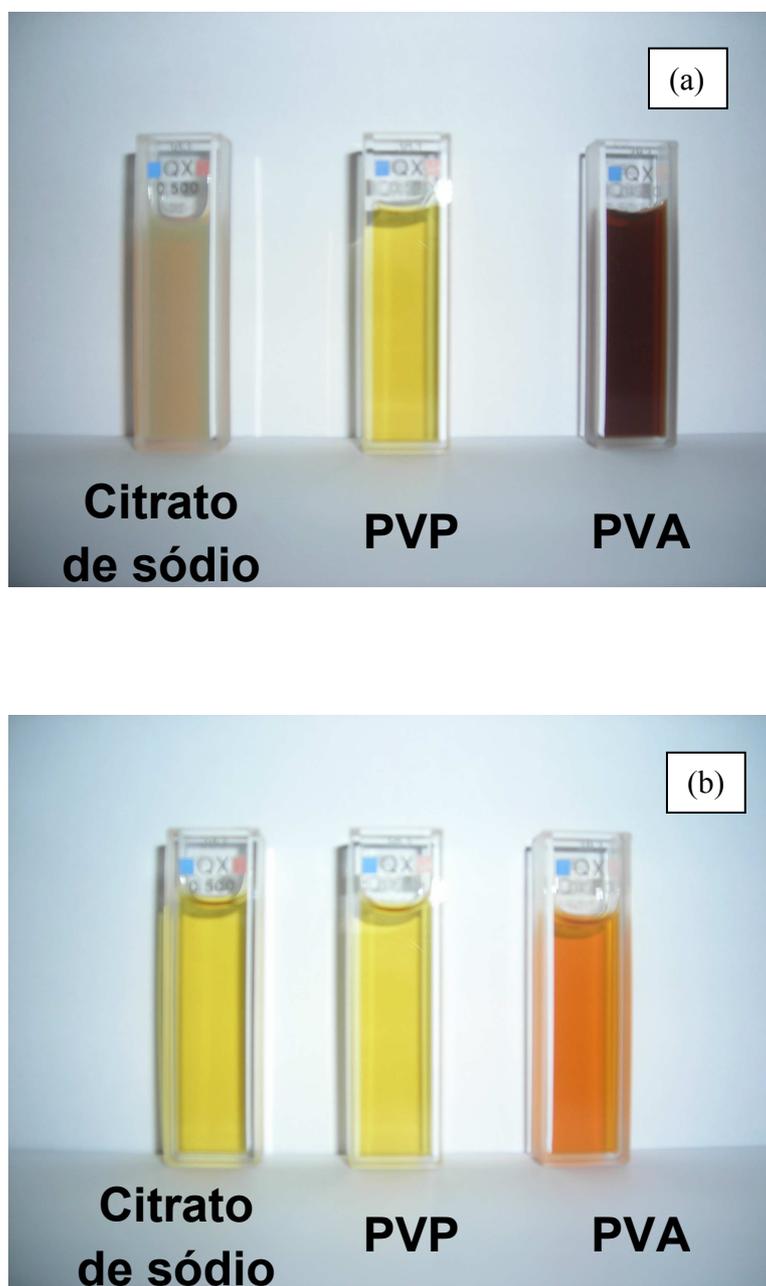


**Figura 26. Micrografia de transmissão eletrônica (a) e histograma (b) do colóide com partículas de prata em água antes do processo de ablação**



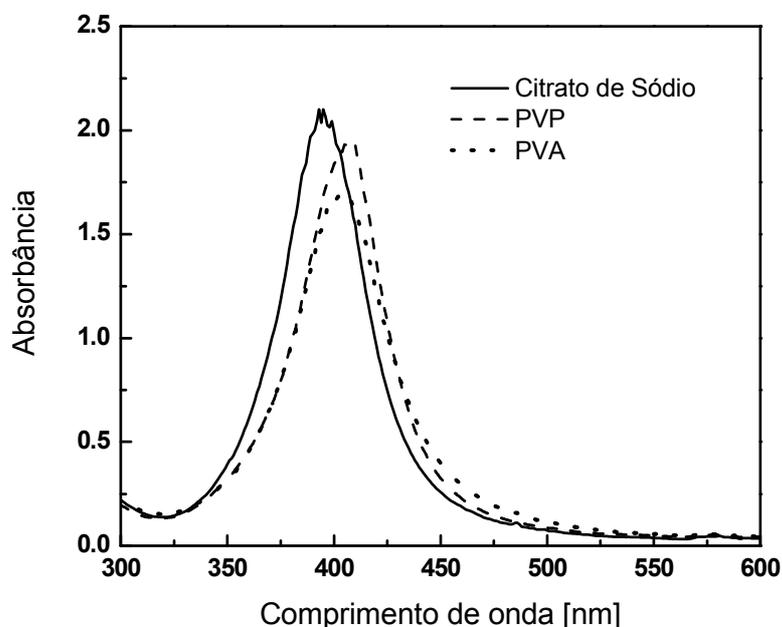
**Figura 27. Micrografia de transmissão eletrônica (a) e histograma (b) do colóide com partículas de prata em água depois do processo de ablação**

Visualmente sob a incidência de luz branca os colóides mudam de cor como é mostrado na figura 28.



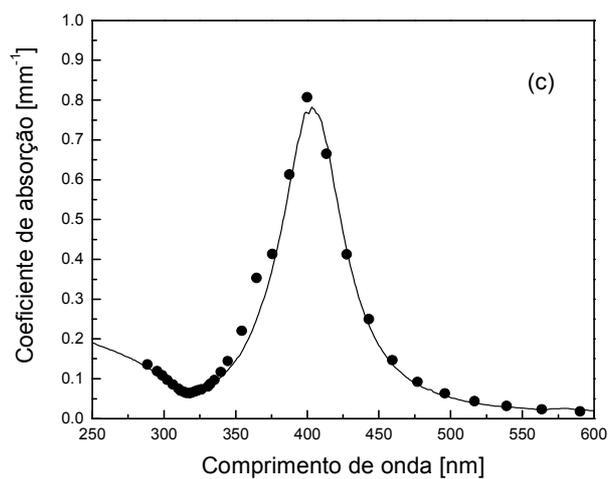
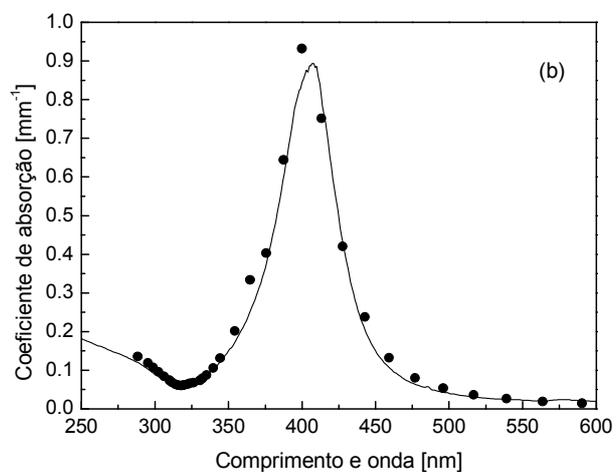
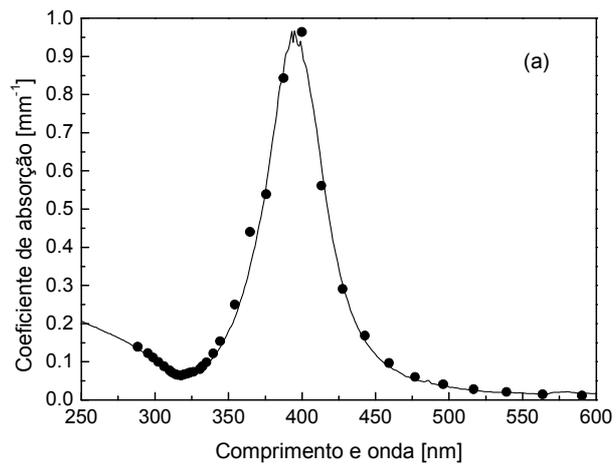
**Figura 28.** Fotografias dos colóides de prata antes (a) e depois (b) da ablação laser.

Medidas do espectro de absorção na faixa espectral de 300 até 600 nm foram obtidas num espectrômetro com arranjo de diodos. Os colóides estavam numa cubeta de 5 mm, e os resultados são mostrados na figura 29.



**Figura 29. Espectros de absorção linear para colóides com partículas de prata estabilizados com citrato de sódio, PVP e PVA.**

A análise destes espectros foi baseada nas equações 25 e 26. Como as constantes dielétricas da prata volumar (Palik, 1985), a constante dielétrica da água (1.77) e o tamanho das partículas são conhecidas, os únicos fatores que faltam para ajustar na equação 25 são os valores de  $f$  e  $A$ . Como durante o processo de fabricação dos colóides se teve cuidado para que toda a prata se transformasse em partículas, foi possível determinar o valor de  $f = 2.7 \times 10^{-6}$ . Os resultados dos ajustes são mostrados na figura 30. Os valores calculados de  $A$  e o valor máximo da ressonância de plasmons são mostrados na Tabela 8.



**Figura 30. Espectros de absorção teóricos e experimentais para colóides de prata estabilizados com: (a) Citrato e sódio, (b) PVP e (c) PVA. A linha contínua representa o resultado experimental e os pontos representam o ajuste teórico.**

**Tabela 8. Parâmetro  $A$  e comprimento de onda da ressonância de plasmon para nanopartículas de prata com diferentes estabilizantes.**

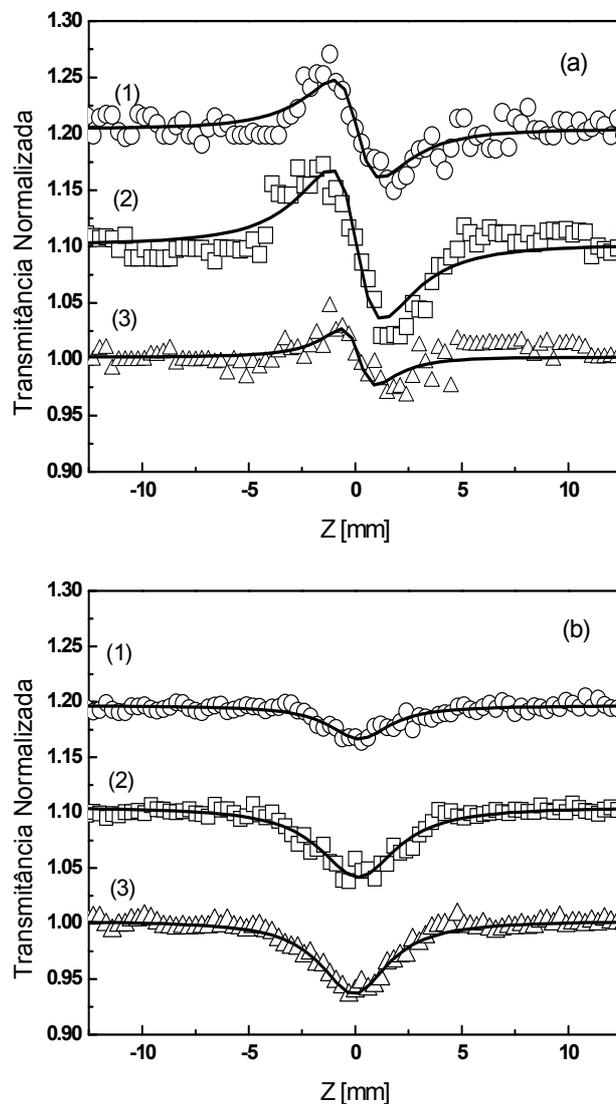
Estabilizante	$\lambda_{SP}$ [nm]	$A$
Citrato de sódio	395	$0.5 - i 0.3$
PVP	407	$0.4 - i 0.7$
PVA	403	$0.65 - i 0.7$

Desta tabela podemos observar que nos colóides com o mesmo hospedeiro e tamanhos de partículas similares, o máximo da ressonância de plasmon é deslocado devido aos efeitos de superfície.

É conhecido que o mecanismo de estabilização das partículas usando citrato de sódio ou outro sal é através do potencial negativo que fica na superfície depois de reduzir a prata metálica. Por outro lado, o uso de polímeros como PVP ou PVA permite a estabilização pela absorção dos grupos funcionais na superfície da partícula, mudando a distribuição de carga na superfície (Blatchford, et al., 1983), (Carotenuto, et al., 2000), (Temgire, et al., 2004). Como a distribuição espacial das moléculas na superfície não é conhecida, o uso do parâmetro fenomenológico  $A$  é adequado para descrever efeitos de superfície. Isto deve ser considerado na comparação das propriedades ópticas lineares de colóides preparados por métodos diferentes.

Os efeitos de superfície também podem ser modelados usando um modelo de núcleo-casca. Isto é válido quando a geometria e o constituinte da casca são bem definidos (Mulvaney, 1996).

A caracterização óptica não linear foi feita usando a técnica de varredura  $z$  em 532 nm no regime de picosegundos com intensidade de  $2.3 \text{ GW/cm}^2$ . Medidas da variação da transmitância na configuração de fenda fechada ( $S < 1$ ) e aberta ( $S = 1$ ) mostram que  $n_2 < 0$  e  $\alpha_2 > 0$ , respectivamente. Curvas de varredura  $z$  para os três colóides nas duas configurações são mostradas na figura 31. A determinação dos valores de  $n_2$  e  $\alpha_2$  foi feita através das equações 16 e 17. A partir destes valores foram calculadas a parte real e imaginária da susceptibilidade usando a equação 15.



**Figura 31. Curvas de varredura  $z$  para as configurações de (a) fenda fechada e (b) fenda aberta para colóides de prata estabilizados com (1) citrato de sódio, (2) PVA e (3) PVP.**

Usando o modelo de Maxwell-Garnett descrito no apêndice C, foi determinada a susceptibilidade de terceira ordem das partículas a partir da equação C.34 usando o valor de  $\chi_h^{(3)} = 2.52 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ . O valor do fator de campo local foi determinado a partir da constante dielétrica da partícula dada pela equação 26. Os resultados da susceptibilidade de terceira ordem do colóide e da nanopartícula são mostrados na Tabela 9.

**Tabela 9. Índice de refração, coeficiente de absorção não linear e susceptibilidade de terceira ordem do colóide e da nanopartícula.**

Estabilizante	$n_2$ [cm <sup>2</sup> /W] x 10 <sup>-15</sup>	$\alpha_2$ [cm/W] x 10 <sup>-10</sup>	Re[ $\chi_{eff}^{(3)}$ ] [m <sup>2</sup> /V <sup>2</sup> ] x 10 <sup>-22</sup>	Im[ $\chi_{eff}^{(3)}$ ] [m <sup>2</sup> /V <sup>2</sup> ] x 10 <sup>-22</sup>	Re[ $\chi_{NP}^{(3)}$ ] [m <sup>2</sup> /V <sup>2</sup> ] x 10 <sup>-16</sup>	Im[ $\chi_{NP}^{(3)}$ ] [m <sup>2</sup> /V <sup>2</sup> ] x 10 <sup>-16</sup>	$\chi_{NP}^{(3)}$ ] [m <sup>2</sup> /V <sup>2</sup> ] x 10 <sup>-16</sup>
Citrato de sódio	-1.5±0.2	0.7±0.1	-9.7±1.4	1.8±0.3	-6.7±1.0	4.8±0.7	8.3±1.2
PVP	-1.2±0.2	1.6±0.2	-7.8±1.2	4.2±0.6	-2.4±0.4	3.7±0.5	4.4±0.7
PVA	-2.4±0.4	1.8±0.3	-15±2.2	4.7±0.7	-5.4±0.3	7.1±0.7	9.0±1.3

Dos valores desta tabela vemos que  $|\chi_{NP}^{(3)}|$  varia em  $\approx 100\%$  mostrando que a não linearidade da partícula é fortemente afetada pelo estabilizante.

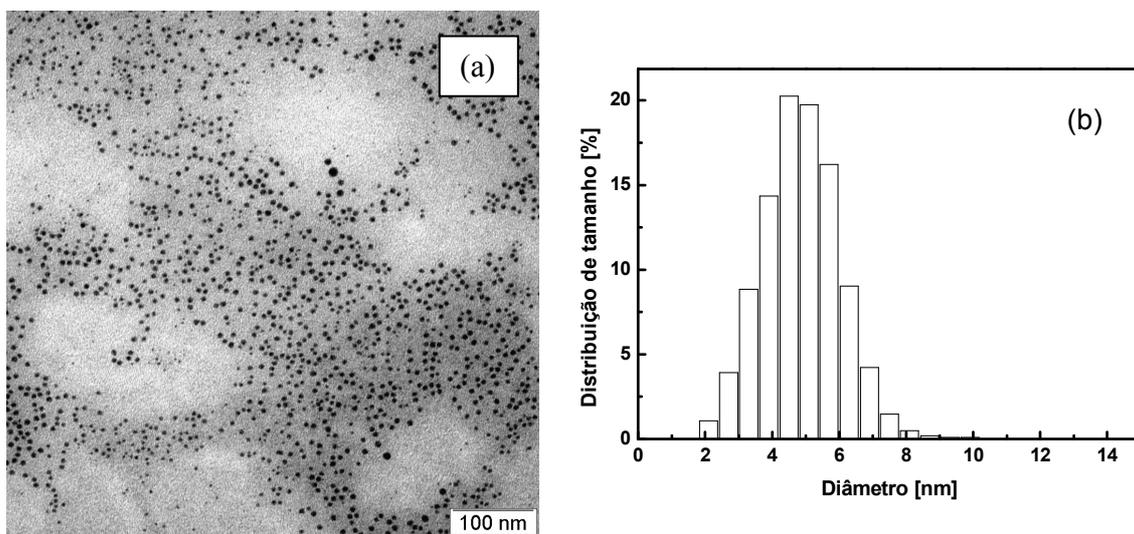
Podemos concluir então que para colóides de prata com o mesmo tamanho e solvente as propriedades ópticas lineares e não lineares são afetadas por efeitos de superfície que dependem da síntese química.

### 3.4.3 Propriedades ópticas lineares e não lineares de colóides de prata usando diferentes solventes.

Nesta experiência queremos estudar o efeito do solvente na ressonância de plasmon e nas propriedades ópticas não lineares. Experiências similares já foram desenvolvidas, mas não foi analisado o efeito do momento de dipolo do solvente nas propriedades ópticas (Ganeev, et al., 2004), (Kelly, et al., 2003), (Mock, et al., 2003), (Miller, et al., 2005). Da equação 25 vemos que o máximo da ressonância de plasmon deve satisfazer a relação  $(\epsilon'_{NP} + 2\epsilon_h)^2 + \epsilon_{NP}^2 = 0$ . Claramente aparece a dependência com o índice de refração do meio, no entanto, como foi visto na seção anterior, a posição da ressonância de plasmon é afetada por efeitos de superfície que mudam a constante dielétrica da partícula. Esta variação da distribuição de carga na superfície depende também do meio hospedeiro através do momento de dipolo das moléculas do solvente. Então queremos estudar como o momento de dipolo das moléculas afeta as propriedades ópticas.

Para isto foram preparados colóides com nanopartículas de prata em água, metanol, acetona, etileno glicol e glicerina, estabilizados com PVP. O procedimento utilizado é descrito a seguir: 1.4 ml de uma solução de  $\text{AgNO}_3$  em metanol ( $4.71 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ ) foi misturada com 0.25 g de PVP e 0.011 g de borohidrato de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) em 250 ml de cada solvente (água, metanol, acetona, etileno glicol e glicerina). A mistura foi mantida sob aquecimento e agitação magnética por uma hora para garantir a formação das nanopartículas. Da mesma forma que na experiência anterior, as partículas obtidas são de forma irregular. Para uniformizar o tamanho, os colóides foram submetidos à ablação laser usando o laser Nd:YAG gerando segundo harmônico em 532 nm com pulsos de 10 ns e taxa de repetição de 10 Hz. Os colóides foram estudados

usando microscopia eletrônica de transmissão e os resultados antes da ablação-laser são similares ao mostrado na figura 26. Depois da ablação, as partículas têm forma esférica com distribuições de tamanho diferentes, dependendo do solvente. O resultado para o colóide com partículas de prata em metanol é mostrado na figura 32.

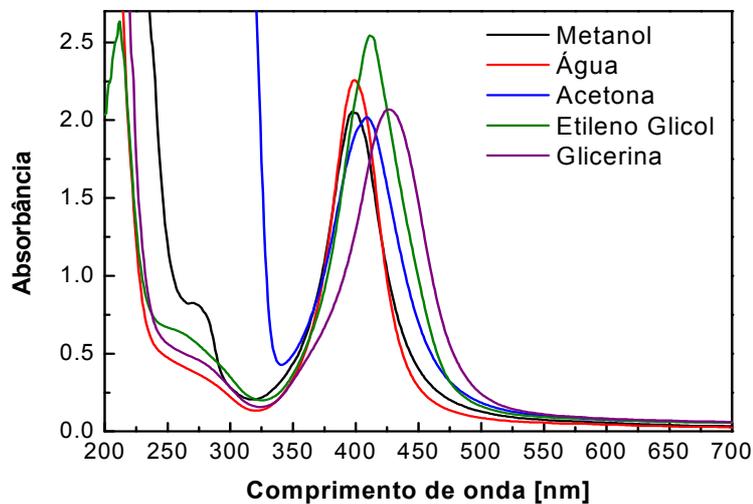


**Figura 32. Micrografia de transmissão eletrônica (a) e histograma (b) do colóide com partículas de prata em metanol depois do processo de ablação.**

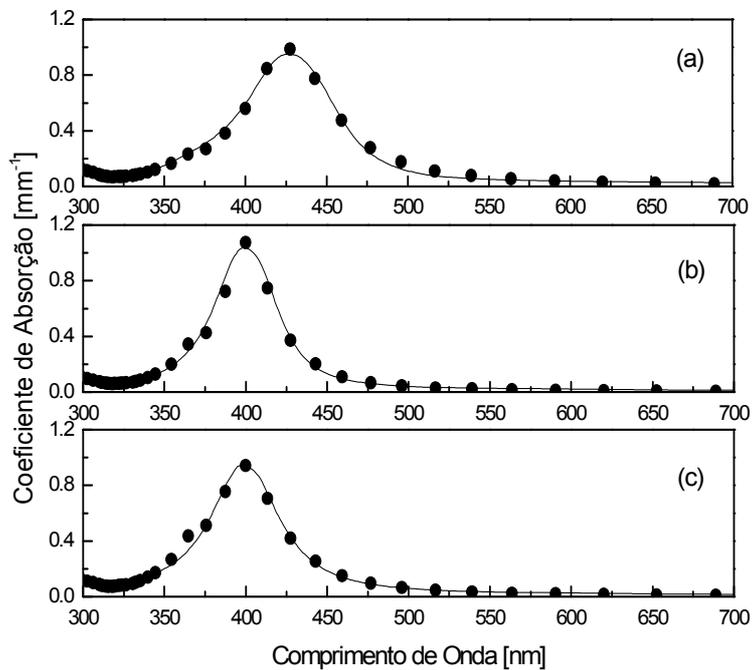
Resultados similares foram obtidos para os outros colóides. O tamanho médio das partículas de prata foi:  $6.3 \pm 2.7$  nm em água,  $4.9 \pm 1.2$  nm em metanol,  $4.9 \pm 2.0$  nm em acetona,  $4.3 \pm 2.5$  nm em etileno glicol e  $4.4 \pm 2.4$  nm em glicerina.

Medidas do espectro de absorção linear na faixa espectral de 200 até 600 nm foram obtidas num espectrômetro com arranjo de diodos. Os colóides estavam numa cubeta de 5 mm, e os resultados são mostrados na figura 33. O ajuste do espectro de absorção foi feito usando as equações 25 e 26 onde os parâmetros de ajuste são  $A$  e  $f$ . O resultado do ajuste para os colóides em água, metanol e glicerina são mostrados na figura 34. Resultados similares foram obtidos para os outros colóides. Os parâmetros de

ajuste assim como o índice de refração e momento de dipolo do solvente são mostrados na Tabela 10.



**Figura 33. Espectro e absorção linear para os colóides de prata em diferentes meios.**



**Figura 34. Espectros de absorção linear teórico e experimental para colóides de prata em: (a) glicerina, (b) água e (c) metanol. A linha contínua representa os resultados experimentais e os pontos é o ajuste teórico.**

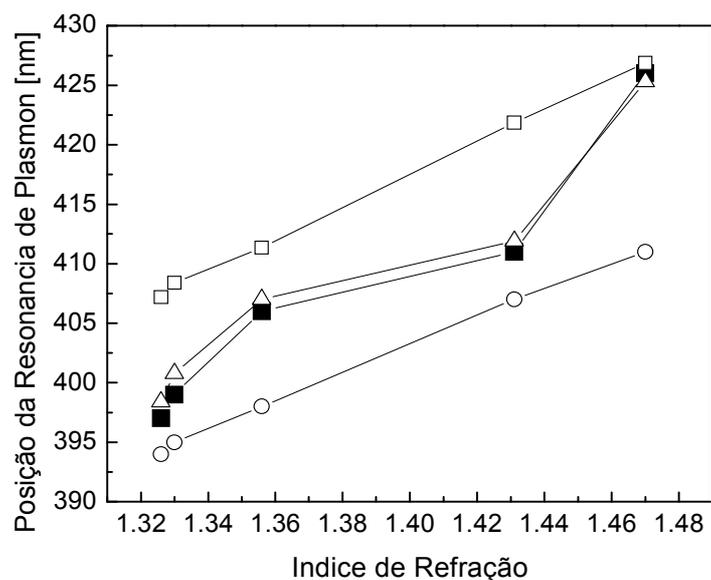
**Tabela 10. Valores de índice de refração e do momento de dipolo do solvente, comprimento de onda da ressonância de plasmon e os parâmetros de ajuste  $A$  e  $f$ .**

Solvente	Índice de refração	Momento de dipolo [D]	$\lambda_{SP}$ [nm]	$f$ [ $\times 10^{-6}$ ]	$A$
Metanol	1.326	1.70 <sup>*</sup>	397	3.1	0.40– $i$ 0.35
Água	1.333	1.85 <sup>*</sup>	399	2.7	0.19– $i$ 0.45
Acetona	1.356	2.88 <sup>**</sup>	407	3.2	0.40– $i$ 0.55
Etileno Glicol	1.431	2.28 <sup>*</sup>	411	3.4	0.45– $i$ 0.31
Glicerina	1.47	2.67 <sup>*</sup>	426	3.0	0.40– $i$ 0.58

<sup>(\*)</sup> (Fletcher, et al., 2001)

<sup>(\*\*)</sup> (Hammer, et al., 2005)

Das figuras 33 e 34 vemos que o máximo da ressonância de plasmon se desloca para o vermelho. Para entender este comportamento, foi determinada a posição da ressonância a partir da relação  $\varepsilon'_{NP} + 2\varepsilon_h = 0$ . Os valores das constantes dielétricas dos hospedeiros são determinados a partir do índice de refração. A constante dielétrica da partícula foi calculada para três casos: o primeiro usando valores de prata volumar; o segundo incluindo efeitos de tamanho usando a equação 26 mas omitindo efeitos de superfície ( $A = 1$ ), e o terceiro incluindo os valores de  $A$  mostrados na Tabela 10. Os resultados são mostrados na figura 35.

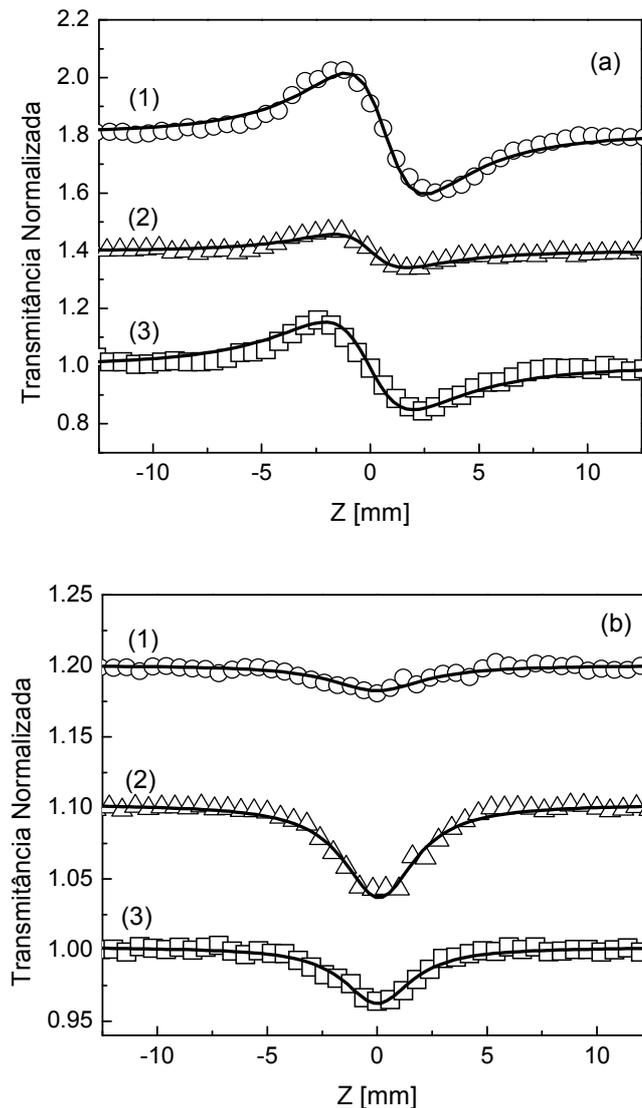


**Figura 35. Posição da ressonância de plasmon para as nanopartículas de prata em função do índice de refração do meio. (○) Calculado usando valores de prata volumar, (□) usando a  $A = 1$ , (Δ) usando  $A$  dado pela Tabela 10, e (■) correspondem aos valores experimentais.**

Desvios dos valores teóricos calculados usando os valores da prata volumar são maiores para os solventes com alto momento de dipolo como acetona e glicerina. Isto também se reflete nos altos valores da parte imaginária de  $A$  destes solventes. Estes resultados indicam que os solventes com alto momento de dipolo modificam fortemente a distribuição eletrônica na superfície da partícula.

Medidas dos coeficientes de refração e absorção não linear foram realizadas usando a técnica de varredura  $z$  em 532 nm no regime de picosegundos com intensidade de  $0.9 \text{ GW/cm}^2$  como foi descrito na introdução do capítulo. Medidas da variação da transmitância na configuração de fenda fechada ( $S < 1$ ) e aberta ( $S = 1$ ) mostram que  $n_2 < 0$  e  $\alpha_2 > 0$ , respectivamente. Curvas de varredura  $z$  para acetona, água e metanol nas duas configurações são mostradas na figura 36. Resultados similares foram obtidos para

os outros colóides. A determinação dos valores de  $n_2$  e  $\alpha_2$  foi realizada usando as equações 16 e 17, e a parte real e imaginária da susceptibilidade usando a equação 15. A análise destes resultados foi feita usando o modelo de Maxwell-Garnett, incluindo a não linearidade do hospedeiro (Sipe, et al., 1992). Os resultados da susceptibilidade não linear são mostrados na Tabela 11 com o erro de  $\pm 15\%$  devido às flutuações na intensidade do laser.



**Figura 36. Curvas de varredura  $z$  para as configurações de a) fenda fechada e b) fenda aberta para colóides de prata em 1) acetona, 2) água e 3) metanol.**

**Tabela 11. Coeficientes de refração e absorção não linear do colóide, fator de campo local e susceptibilidade de terceira ordem do colóide e da nanopartícula. Os valores da susceptibilidade do solvente foram tomados das referências (Sutherland, 1996) (Schehrer, et al., 1989)**

Solvente	$n_2$ ( $\text{cm}^2/\text{W}$ ) $\times 10^{-14}$	$\alpha_2$ ( $\text{cm}/\text{W}$ ) $\times 10^{-10}$	Fator de campo local $ \eta $	$\chi_h^{(3)}$ ( $\text{m}^2/\text{V}^2$ ) $\times 10^{-22}$	$\text{Re}[\chi_{eff}^{(3)}]$ ( $\text{m}^2/\text{V}^2$ ) $\times 10^{-20}$	$\text{Im}[\chi_{eff}^{(3)}]$ ( $\text{m}^2/\text{V}^2$ ) $\times 10^{-22}$	$\text{Re}[\chi_{NP}^{(3)}]$ ( $\text{m}^2/\text{V}^2$ ) $\times 10^{-15}$	$\text{Im}[\chi_{NP}^{(3)}]$ ( $\text{m}^2/\text{V}^2$ ) $\times 10^{-15}$	$ \chi_{NP}^{(3)} $ ( $\text{m}^2/\text{V}^2$ ) $\times 10^{-15}$
Metanol	-1.61	2.02	0.862	4.3	-1.00	5.32	-4.89	3.63	6.09
Água	-0.57	3.99	0.893	2.5	0.36	10.6	-1.80	1.43	2.30
Acetona	-2.47	1.10	0.989	15.4	-1.62	3.05	-4.58	3.55	5.80
Etileno Glicol	-5.18	2.28	1.108	8.7	-3.76	6.99	-5.77	4.56	7.36
Glicerina	-2.12	6.20	1.370	5.5	-1.62	20.1	-0.94	1.29	1.60

Dos valores nas tabelas 10 e 11 podemos ver que colóides com o índice de refração iguais como metanol e água apresentam variações na resposta não linear e diferentes valores de  $A$ . Para os colóides em acetona e etileno glicol os valores de  $n_2$  e da susceptibilidade da partícula aumentam com o índice de refração linear. No entanto a glicerina não apresenta esta tendência. O fator de campo local aumenta com o índice de refração como é esperado. Variações de até  $\approx 300\%$  em  $|\chi_{NP}^{(3)}|$  foram determinadas, mostrando que as propriedades do solvente afetam fortemente a não linearidade da partícula. Os valores de  $\alpha_2$  são diferentes e não seguem uma tendência já que a relação de dispersão em 266 nm (absorção de dois fótons) é afetada pela ressonância de plasmon e pela absorção do solvente no ultravioleta.

Destas observações podemos concluir que o momento de dipolo do solvente afeta fortemente as propriedades ópticas não lineares do colóide e que um tratamento

teórico mais refinado deve ser feito para entender melhor o efeito da camada do estabilizante e o momento de dipolo na distribuição eletrônica da superfície da partícula.

## 4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Do estudo das propriedades ópticas lineares e não lineares de vidros e colóides podemos relacionar as seguintes conclusões para cada material;

### VIDROS BASEADOS EM ORTOFOSFATO E POLIFOSFATO DE ANTIMONIO

- Os valores medidos do índice de refração não linear na região de telecomunicações (1400 – 1600 nm), são da mesma ordem que o CS<sub>2</sub> ( $\approx 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/W).
- Os valores do coeficiente de absorção não linear são menores que nosso limite de detecção ( $\alpha_2 < 0.003$  cm/GW).
- Os indicadores de mérito  $W$  e  $T$  apresentam valores aceitáveis para aplicações em dispositivos fotônicos na região de telecomunicações.

### VIDROS Sb-Ge-S

- Vidros da família Sb-Ge-S preparados usando como precursor Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> apresentam valores de  $n_2$  três vezes maiores em 1560 nm que resultados prévios para vidros da mesma família em 1064 nm (Petit, et al., 2006). Estas diferenças são atribuídas às pequenas variações na composição.
- Os valores de  $n_2$  são até duas ordens de grandeza maiores que os valores correspondentes ao CS<sub>2</sub>.

- Valores aceitáveis do indicador de mérito,  $T$ , são obtidos considerando o  $\alpha_2$  obtido para 1064 nm. Isto é válido já que em 1560 nm o coeficiente de absorção de dois fótons é menor que em 1064 nm.
- O estado de oxidação do antimônio influencia fortemente as propriedades ópticas lineares e não lineares.
- O valor de  $n_2$  aumenta não linearmente com a concentração de antimônio.

#### COLÓIDES COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL.

- Colóides com nanopartículas de óxido de níquel apresentam altos valores de  $n_2$  e baixos valores de  $\alpha_2$  mostrando que um material compósito formado com estas nanopartículas pode ter indicadores de mérito aceitáveis para uso em dispositivos fotônicos.
- A origem da alta não linearidade é atribuída a estados de armadilha provavelmente existentes na superfície das nanopartículas.
- O colóide apresenta inversão no sinal do  $n_2$  de positivo (tolueno puro) para negativo (tolueno mais nanopartículas de níquel). Isto é atribuído a interferência entre as partes reais da susceptibilidade da nanopartícula e do hospedeiro.
- Comparando os valores das susceptibilidades da partícula do colóide com partículas de óxido de níquel e colóides com partículas de prata, foi observado um aumento de até cinco ordens de grandeza para colóides com a mesma fração volumétrica.

## COLÓIDES COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA

- As propriedades ópticas lineares e não lineares de colóides com nanopartículas de prata são afetadas pelo agente estabilizador empregado durante a síntese química. Mudanças na posição da ressonância de plasmon e nos valores de  $n_2$  e  $\alpha_2$  em até 100% são observados dependendo do estabilizante.
- O parâmetro fenomenológico,  $A$ , foi empregado para corrigir os valores da constante dielétrica devido aos efeitos de superfície. As partes real e imaginária estão relacionadas com o alargamento e posição da ressonância de plasmons respectivamente.
- A posição da ressonância de plasmons é afetada pelo solvente e é interpretada normalmente usando o índice de refração do meio. No entanto, o momento de dipolo do solvente afeta a distribuição de cargas sobre a superfície da partícula e consequentemente modifica a constante dielétrica da partícula que é empregada para o cálculo da posição da ressonância. Estas mudanças na constante dielétrica da partícula e na posição da ressonância de plasmons afetam as propriedades ópticas não lineares, observando-se variações de até 300% na susceptibilidade da partícula.

Durante o desenvolvimento da tese vários aspectos foram revelados que poderão ser desenvolvidos no futuro, como por exemplo:

- Melhorar os indicadores de mérito  $W$  e  $T$  calculados para os vidros Sb-Ge-S fazendo medidas à alta intensidade. Isto permitiria estimar melhor o valor de  $\alpha_2$ .

- Desenvolver um modelo teórico que tente explicar de uma forma quantitativa o comportamento não linear de nanopartículas metálicas incluindo efeitos de superfície.

Do ponto de vista de síntese e caracterização óptica não linear de materiais, várias idéias ficaram para ser exploradas e algumas experiências neste sentido já estão em andamento. Algumas delas são:

- Caracterização óptica não linear de filmes de óxido de níquel,
- Geração de harmônicos em nanopartículas de óxido de níquel via transições magnéticas,
- Caracterização óptica não linear e síntese de partículas metálicas com diferentes tamanhos (inclusive subnanométricos),
- Síntese e caracterização óptica linear e não linear de partículas metálicas de diferentes formas e com outras geometrias como núcleo casca,
- Síntese de materiais compósitos usando nanopartículas magnéticas para experiências de magneto-óptica,
- Caracterização de compósitos de nanopartículas metálicas em matriz polimérica.

## 5. PUBLICAÇÕES.

Durante o desenvolvimento desta tese foram feitas algumas publicações em revistas científicas e apresentações em congressos.

Os trabalhos publicados e em preparação relacionados com a tese são:

- Luis A. Gómez, C. B. de Araújo, D. N. Messias, L. Misoguti, S. C. Zilio, M. Nalin, Y. Messaddeq, “Nonresonant third-order nonlinearity of antimony glasses at telecom wavelengths,” J. Appl. Phys. 100, 116105 (2006). Artigo escolhido pelo Virtual Journal of Ultrafast Science, Vol. 6, Issue 1 (2007).
- Luis A. Gómez, C. B. de Araújo, L. M. Rossi, S. H. Masunaga, R. F. Jardim, “Third-order nonlinearity of nickel oxide nanoparticles in toluene,” Opt. Lett. 32, 1435-1437 (2007). Artigo escolhido pelo Virtual Journal of Ultrafast Science, Vol. 6, Issue 7 (2007).
- Luis A. Gómez, C. B. de Araújo, A. M. Brito Silva, A. Galembeck, “Influence of stabilizing agents on the nonlinear susceptibility of silver nanoparticles” J. Opt. Soc. Am. B 24, 2136-2140 (2007).
- Luis A. Gómez, C. B. de Araújo, A. M. Brito Silva, A. Galembeck, “Solvent effect on the nonlinear optical response of silver nanoparticles,” Aceito para Appl. Phys. B.
- Luis A. Gómez, C. B. de Araújo, R. Putvinkis, Y. Ledemi, S. H. Messaddeq, Y. Messaddeq, “Nonlinear optical properties of antimony-germanium-sulfur glasses at 1560 nm,” Submetido para J. Opt. Soc. Am. B.

Participação em congressos:

- Luis A. Gómez, C. B. de Araújo, “Nonlinear optical measurement of gold nanoparticles using the z-scan technique,” XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lorenço, MG, 9-13 de maio de 2006.
- Luis A. Gómez, M. Brito, G. Maciel, A. M. Brito Silva, C. B. de Araújo, W. Silva, S. Alves, A. Galembeck, “Propriedades ópticas não lineares de tetrafenilciclopentadinona em suspensão coloidal de nanopartículas de prata,” XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lorenço, MG, 9-13 de maio de 2006.
- Luis A. Gómez, M. Brito, G. Maciel, A. M. Brito Silva, C. B. de Araújo, W. Silva, S. Alves, A. Galembeck, “Third order susceptibility of colloidal gold containig Tetraphenyl-Cyclopentadienone and silver nanoparticles,” Frontiers in Optics/ Laser Science XXII Conference, Rochester, New York, 9-11 de outubro de 2006.
- Luis A. Gómez, C. B. de Araújo, A. M. Brito Silva, A. Galembeck , “Influence of surface effects in the non-linear optical properties of colloidal silver,” XXIV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, João Pessoa, PB, 25-28 de outubro de 2006.
- Luis A. Gómez, C. B. de Araújo, A. M. Brito Silva, A. Galembeck, “Influence of stabilizing agents on the nonlinear susceptibility of silver nanoparticles in aqueous colloids,” Iberoamerican Conference on Optics (RIO), Latinamerican meeting on Optics, Lasers and Applications (OPTILAS), Campinas, SP, 21-26 de outubro de 2007.
- Luis A. Gómez, C. B. de Araújo, L. M. Rossi, S. H. Masunaga, R. F. Jardim, “Third-order nonlinearity of a colloid containing nickel oxide nanoparticles in

toluene,” Iberoamerican Conference on Optics (RIO), Latinamerican meeting on Optics, Lasers and Applications (OPTILAS), Campinas, SP, 21-26 de outubro de 2007.

- Luis A. Gómez, C. B. de Araújo, R. Putvinkis, Y. Ledemi, S. H. Messaddeq, Y. Messaddeq, “New antimony sulfide glasses for photonics at telecom wavelengths,” Iberoamerican Conference on Optics (RIO), Latinamerican meeting on Optics, Lasers and Applications (OPTILAS), Campinas, SP, 21-26 de outubro de 2007.
- Luis A. Gómez, C. B. de Araújo, A. M. Brito Silva, A. Galembeck, “Nonlinear optical properties of colloidal silver in different solvents,” XXV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Natal, RN, 15-20 de outubro e 2007.

Outros trabalhos realizados no período mas não incluídos na tese são:

1. L. A. Gómez, G. S. Maciel, C. B de Araújo, A. Patra . “Upconversion in Er<sup>3+</sup> doped ZrO<sub>2</sub> nanocrystals pumped at 1.426  $\mu\text{m}$ ”. J. Appl. Phys. 103, 053507 (2008).
2. L. A. Gómez, F. E. P. dos Santos, A. S. L. Gomes, and C. B. de Araújo, “Near – infrared third-order nonlinearity of PbO-GeO<sub>2</sub> films containing Cu and Cu<sub>2</sub>O nanoparticles,” Appl. Phys. Lett. 92, 141916 (2008)
3. L. A. Gómez, L. Menezes, C. B. de Araújo “Frequency upconversion in Er<sup>3+</sup>-doped Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> nanocrystals” em preparação.
4. F. Eroni P. Santos, A. S. L. Gomes, L. A. Gómez, Cid B. de Araújo, M. Ferraris, “Femtosecond nonlinear optical properties of gold and silver metal nanocluster doped silica thin films” em preparação.

5. L. A. Gómez, A. M. B. Silva, C. B. de Araújo, A. Galembeck, “Third order nonlinear susceptibility of a crosslinked poly(ester-co-styrene) resin doped with silver nanoparticles” em preparação.
6. L. A. Gómez, C. B. de Araújo, S. Lubomir, “nonlinear optical properties of ZnO films doped with Ag nanoparticles” em preparação.

#### CAPÍTULO DE LIVRO

1. S. C. Rand, S. L. Oliveira, L. A. Gómez, L. H. Acioli, C. B. de Araújo “Optically-induced magnetic interactions in nonlinear optics”. In: H. Abdeldayem, D. O. Frazier. (Org.). Nonlinear optics and recent advances in optics. : Research Singpost, 2007, p. 299-318.

## 6. APÊNDICES

### APÊNDICE A

#### TEORIA DA TÉCNICA DE VARREDURA Z.

O desenvolvimento matemático da varredura z será apresentado com base na referência (Sheik-Bahae, et al., 1990).

Consideremos um feixe gaussiano que se propaga em direção z através de um meio não linear. O campo elétrico pode ser escrito como:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right) e^{-i\Phi(z,t)} \quad \text{A.1}$$

e a intensidade

$$I(z, r, t) = \frac{I_0(t)}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right) \quad \text{A.2}$$

onde  $E_0$  e  $I_0$  representam a amplitude do campo e a intensidade incidente,  $w_0$  é a cintura mínima do feixe,  $k=2\pi/\lambda$ ,  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $\Phi$  contem as variações de fase.

A geometria do feixe é descrita por:

$$w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right) \quad \text{A.3}$$

$$R(z) = z \left(1 + \left(\frac{z_0}{z}\right)^2\right) \quad \text{A.4}$$

onde  $w$  é a cintura do feixe,  $R$  é o raio de curvatura da frente de onda e  $z_0 = \frac{kw_0^2}{2}$  é o parâmetro de Rayleigh.

Considerando que a espessura da amostra,  $L$ , é pequena, tal que, mudanças no diâmetro do feixe devido à difração ou à refração não linear sejam desprezíveis no interior da amostra, dizemos que a amostra é opticamente delgada. Isto é válido quando  $L < n_0 z_0$ , onde  $n_0$  é o índice de refração linear. Com esta condição, as variações de fase são muito pequenas e o campo propagando-se no meio não linear usando SVEA (Slowly Varying Envelope Approximation) na equação de onda nos leva a:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = k\Delta n(I) \quad \text{A.5}$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \quad \text{A.6}$$

onde  $z'$  é a coordenada de propagação dentro da amostra,  $\Delta n(I) = n_2 I$ ,  $\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_2 I$ ,  $n_2$  é o índice de refração não linear,  $\alpha_0$  é o coeficiente de absorção linear e  $\alpha_2$  é o coeficiente de absorção não linear. No caso de um meio com refração não linear, e absorção não linear desprezível ( $\alpha_2 \approx 0$ ) a solução destas equações pode ser escrita como:

$$I = I_0 \exp(-\alpha_0 z') \quad \text{A.7}$$

e

$$\Delta\phi(z, r, t) = \frac{\Delta\phi_0(t)}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right) \quad \text{A.8}$$

onde

$$\Delta\phi_0(t) = kn_2 I_0(t) L_{eff} \quad \text{A.9}$$

e

$$L_{eff} = \frac{(1 - e^{-\alpha_0 L})}{\alpha_0} \text{ é o comprimento efetivo da amostra.}$$

O campo na saída da amostra tem então a seguinte forma

$$E_e(z, r, t) = E(z, r, t) e^{-\frac{\alpha L}{2}} e^{-i\Delta\phi(z, r, t)} \quad \text{A.10}$$

onde a variação de fase foi incluída.

Para obter o perfil do feixe na região de campo distante, vamos decompor o campo na saída da amostra numa série de feixes gaussianos usando a série de Taylor:

$$e^{i\Delta\phi(z, r, t)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} e^{-2mr^2/w^2(z)}. \quad \text{A.11}$$

Estas componentes vão se propagar até o plano da íris para recompor o feixe usando

$$E_a(r, z, t) = E(z, r=0, t) e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi(z, t)]^m}{m!} \frac{w_{m0}}{w_m} \exp\left(-\frac{r^2}{w_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m\right) \quad \text{A.12}$$

onde  $d$  é a distância da amostra até a íris e

$$\begin{aligned}
w_{m0}^2 &= \frac{w^2(z)}{2m+1} \\
d_m &= \frac{kw_{m0}^2}{2} \\
w_m^2 &= w_{m0}^2 \left[ 1 + \left( \frac{d}{d_m} \right)^2 \right] \\
R_m &= d \left[ 1 - \frac{1}{1 + (d/d_m)^2} \right]^{-1} \\
\theta_m &= \tan^{-1} \left[ \frac{d}{d_m} \right]
\end{aligned} \tag{A.13}$$

A transmitância normalizada é

$$T(z, t) = \frac{\int_0^{r_a} |E_a(r, t)|^2 2\pi r dr}{S.P} \tag{A.14}$$

onde  $r_a$  é o raio da íris,  $w_a$  e o raio do feixe no plano da íris no regime linear,  $S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2)$  é a fração de potência que passa pela íris,  $P$  é a potência incidente e  $S.P$  é então a potência que passa pela íris quando o feixe não sofre variações de fase.

A transmitância pode ser calculada no eixo do feixe ( $S \ll 1$ ) usando A.14 e supondo que as variações de fase são muito pequenas. Neste caso, somente os primeiros termos da expansão serão importantes, e a transmitância é dada por:

$$T(z, \Delta\phi_0) \approx 1 + \frac{4\Delta\phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \tag{A.15}$$

onde  $x = z/z_0$ .

Derivando esta expressão com relação à  $x$  e igualando a zero, podemos obter:

$$\Delta Z_{P-V} = 1.7z_0 \tag{A.16}$$

$$\Delta T_{P-V} = 0,406 |\Delta \phi_0| \quad \text{A.17}$$

A partir desta relação o índice de refração não linear pode ser determinado usando

$$\Delta T_{P-V} = 0,406 k n_2 I_0 L_{eff} . \quad \text{A.18}$$

Para  $0.1 < S < 0.5$  o  $\Delta T_{P-V}$  variará em  $\approx 3\%$ , então uma relação para  $\Delta T_{P-V}$  incluindo  $S$  é

$$\Delta T_{P-V} \approx 0,406 (1 - S)^{0.25} k n_2 I_0 L_{eff} . \quad \text{A.19}$$

Quando o material apresenta absorção não linear relevante ( $\alpha_2 \neq 0$ ), a solução das equações A.5 e A.6 para o campo na saída da amostra são:

$$I_e(z, r, t) = \frac{I(z, r, t) e^{-\alpha L}}{1 + q(z, r, t)} \quad \text{A.20}$$

onde

$$q(z, r, t) = \alpha_2 I(z, r, t) L_{eff} \quad \text{A.21}$$

e

$$\Delta \phi(z, r, t) = \frac{n_2 k}{\alpha_2} \text{Ln}(1 + q(z, r, t)). \quad \text{A.22}$$

O campo na saída da amostra é determinado usando A.20-A.22, assim:

$$E_e(z, r, t) = E(z, r, t) e^{-\frac{\alpha_0 L}{2}} (1 + q(z, r, t))^{(i k n_2 / \beta - 1/2)} . \quad \text{A.23}$$

Vemos então que o campo está relacionado com  $n_2$  e  $\alpha_2$ , e isto se reflete na curva de transmitância quando  $S < 1$ . Se removermos a íris ( $S=1$ ), as variações espaciais do feixe

na região de campo distante não serão detectadas. Então a potência transmitida pode ser calculada integrando A.20 sobre  $r$ . O resultado é:

$$P(z,t) = P_i(t) e^{-\alpha_0 L} \frac{\ln[1 + q_0(z,t)]}{q_0(z,t)} \quad \text{A.24}$$

onde  $q_0(z,t) = \alpha_2 I_0(t) L_{eff} / (1 + (z/z_0)^2)$  e  $P_i(t) = \pi w_0^2 I_0(t) / 2$ .

Se o feixe é CW, a transmitância é:

$$T = \frac{e^{-\alpha_0 L}}{q_0} \ln(1 + q_0). \quad \text{A.25}$$

Se o feixe for pulsado com dependência temporal gaussiana, e no caso de  $q_0 < 1$ , a transmitância é:

$$T(z, S = 1) = e^{-\alpha_0 L} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z,0)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad \text{A.26}$$

Considerando  $\alpha_0 L \ll 1$ , e preservando somente os dois primeiros termos da expansão temos que:

$$T = 1 - \frac{\alpha_2 I_0 L_{eff}}{2^{3/2} \left[ 1 + \left( \frac{z}{z_0} \right)^2 \right]}. \quad \text{A.27}$$

Do experimento de z-scan com  $S=1$ , podemos medir  $\Delta T$  em  $z=0$ . Então A.27 fica:

$$\Delta T(S = 1) = \frac{\alpha_2 I_0 L_{eff}}{2^{3/2}} \quad \text{A.28}$$

com a qual podemos calcular o coeficiente de absorção não linear.

No caso de propagar o campo dado em A.23 através de uma íris com  $S < 1$ , a transmitância terá contribuições do índice de refração não linear e do coeficiente de absorção não linear. Uma forma prática para separar os dois efeitos é dividir a transmitância obtida com  $S < 1$  pela transmitância obtida com  $S = 1$ . Desta forma a transmitância resultante é devida a efeitos refrativos, e pode ser ajustada usando A.19.

## APÊNDICE B

### TEORIA DE VARREDURA Z USANDO LASERS DE ALTA TAXA DE REPETIÇÃO.

A descrição dada neste apêndice é baseada na referência (Falconieri, 1999) e as referências contidas nela.

Quando o índice de refração do meio é afetado pela temperatura, as variações de fase induzidas num feixe que passa através da amostra são relevantes. O modelamento destes efeitos termo-ópticos será tratado nesta seção.

Algumas considerações devem ser feitas para o desenvolvimento do modelo:

- A espessura da amostra deve ser muito menor que o parâmetro de Rayleigh,  $L \ll z_0$  e  $L \ll z_0/\Delta\Phi$ , onde  $\Delta\Phi$  é a variação de fase.
- A dimensão transversal da amostra deve ser maior que o diâmetro do feixe.
- A potência do laser é baixa, tal que, efeitos de convecção térmica são desprezíveis. O principal mecanismo de transferência de calor é por condução.
- A amostra é homogênea e satisfaz a lei de Beer.
- A variação do índice de refração com a temperatura,  $dn/dT$ , é constante ao longo da amostra.

O procedimento pode ser dividido em dois passos:

- Cálculo da distribuição de temperatura gerada na amostra pela absorção de luz.
- Cálculo do campo incluindo a variação de fase termo-óptica quando o feixe se propaga na amostra e determinação da intensidade na região de campo distante sobre o eixo de propagação.

O cálculo da distribuição de temperatura na amostra se inicia com o cálculo da potência absorvida que vai atuar como fonte na equação de transferência de calor.

A densidade de energia absorvida por segundo num processo de absorção de  $q$  fótons pode ser escrito como:

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

onde  $h\nu$  é a energia do fóton (J),  $N$  é a densidade de centros absorvedores ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $\sigma$  é a seção transversal de absorção multifotônica ( $\text{cm}^{2q} \text{s}^{q-1}$ ),  $I(z, r, t)$  é a distribuição do fluxo de fótons de um pulso,  $f$  é a taxa de repetição e a integral é sobre a duração do pulso.

Para lasers no modo  $\text{TEM}_{00}$  a distribuição de fótons na amostra é:

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

onde  $P(t)$  é proporcional à potência do pulso e  $w(z)$  é a cintura do feixe na posição  $z$ .

O calor gerado por unidade de comprimento entre  $r$  e  $r+dr$  na unidade de tempo é:

$$Q(z, r)2\pi r dr = U(z, r)2\pi r dr = qh\nu N\sigma f \left( \frac{2}{\pi w^2(z)} \right)^q \exp\left[ \frac{-2qr^2}{w^2(z)} \right] H(q)2\pi r dr \quad \text{B.3}$$

e

$$H(q) = \int P^q(t) dt \quad \text{B.4}$$

onde a integração é sobre a duração do pulso.

Calculamos então o perfil de temperatura usando a equação de condução de calor num meio semi-infinito, isto significa que o fluxo de calor é em direção radial e não axial. A equação de transferência de calor é:

$$\frac{\partial \Delta T(r,t)}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 \Delta T(r,t)}{\partial r^2} + \frac{Q(r)}{\rho C} \quad \text{B.5}$$

onde  $\rho$  é a densidade,  $C$  é a capacidade calorífica e  $\kappa$  é a condutividade térmica.

Esta equação é resolvida usando como condições de contorno:

$$\begin{aligned} \Delta T(\infty, t) &= 0 & t > 0 \\ \Delta T(r, 0) &= 0 & r < \infty \end{aligned} \quad \text{B.6}$$

A solução deste problema é realizada usando funções de Green e pode ser expressa como:

$$\Delta T(z, r, t) = qh\nu N \mathcal{J} \left[ \frac{2}{\pi w^2(z)} \right]^{q-1} \frac{H(q)}{4\pi\kappa q} \left\{ Ei \left[ \frac{-2qr^2}{w^2(z)} \right] - Ei \left[ \frac{-2qr^2}{w^2(z)} \frac{1}{1+2qt/t_c} \right] \right\} \quad \text{B.7}$$

onde  $Ei(x)$  é a função integral-exponencial,  $t_c = w^2/4D$  é o tempo característico e  $D = \kappa/\rho C$  é o coeficiente de difusão.

O perfil de temperatura dado por B.7 cria uma variação no índice de refração descrita por  $dn/dT$  e o índice de refração pode se escrever como:

$$n = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T. \quad \text{B.8}$$

Um campo gaussiano de amplitude  $G_i$  sofre uma variação na fase quando passa pela amostra, e o campo na saída é:

$$G_0(z, r, t) = G_i(z, r) \exp \left[ -ik \frac{dn}{dT} \Delta T(z, r, t) L \right] \quad \text{B.9}$$

onde  $L$  é o comprimento da amostra.

Este campo depois de se propagar uma distância  $d$  pode ser expresso analiticamente no eixo ( $r=0$ ):

$$E(0, z, t) = \frac{2\pi}{i\lambda(d-z)} J_0(0) \int_0^\infty r' G_0(z, r', t) \exp\left[\frac{i\pi r'^2}{\lambda(d-z)}\right] dr' \quad \text{B.10}$$

onde  $J_0$  é a função de Bessel.

O cálculo de B.10 pode ser feito numericamente ou analiticamente sob algumas aproximações.

Considerando que  $d$  está na região de Fraunhofer ou campo distante, e supondo que a não linearidade térmica é pequena, temos que a exponencial em B.9 pode ser aproximada pelos primeiros termos de uma série de potências. A solução pode ser escrita como:

$$E(0, \xi, t) = const \times \left[ 1 - i \frac{\nu(q)}{2q(1+\xi^2)^{q-1}} Ln \frac{(1+i\xi)(1+2qt/t_c)+2q}{1+2q+i\xi} \right] \quad \text{B.11}$$

onde

$$\xi = \frac{z}{z_0}$$

e

$$\nu(q) = kL \frac{q\hbar\nu H(q) N \sigma_f}{2\pi\kappa} \frac{dn}{dT} \left( \frac{2}{\pi w_0^2} \right)^{q-1} . \quad \text{B.12}$$

Então, o sinal normalizado calculado omitindo termos de  $v^2$  é:

$$\frac{I(\xi, t)}{I(\xi, 0)} = 1 + \frac{\nu(q)}{q} \frac{1}{(1 + \xi^2)^{q-1}} \tan^{-1} \left( \frac{2q\xi}{[(2q+1)^2 + \xi^2] \frac{t_c(\xi)}{2qt} + 2q + 1 + \xi^2} \right) \quad . \quad \text{B.13}$$

Esta equação descreve o comportamento da intensidade no eixo de propagação em função do tempo e da posição da amostra que se desloca na direção de propagação do feixe.

Conhecendo os valores de  $\xi$  para posições prefocais e posfocais onde a intensidade é máxima ou mínima, ou seja, nas posições onde é calculado o  $\Delta T_{P-V}$ , a expressão acima descreve como é a intensidade em função do tempo. Ajustando esta equação aos dados experimentais podemos determinar o  $\Delta T_{P-V}$  em  $t=0$ , e assim calcular o índice de refração não linear devido a efeitos não térmicos.

# APÊNDICE C

## MODELO DE MAXWELL GARNETT.

A descrição dada neste apêndice é baseada nas referências (Sipe, et al., 1992), (Aspnes, 1982) e (Ricard, et al., 1985).

Consideremos um material compósito formado por um hospedeiro e por partículas esféricas de diâmetro  $2a$  separadas pela distância  $b$  na presença de luz com comprimento de onda  $\lambda$ . O modelo de Maxwell-Garnett (M-G) prediz como são as respostas linear e não linear do compósito em função das constantes dielétricas dos constituintes e da fração volumétrica das partículas quando  $2a \ll b \ll \lambda$ .

Seja um meio M-G na presença de um campo elétrico constante  $\vec{E}_0$  como mostra a figura 37.

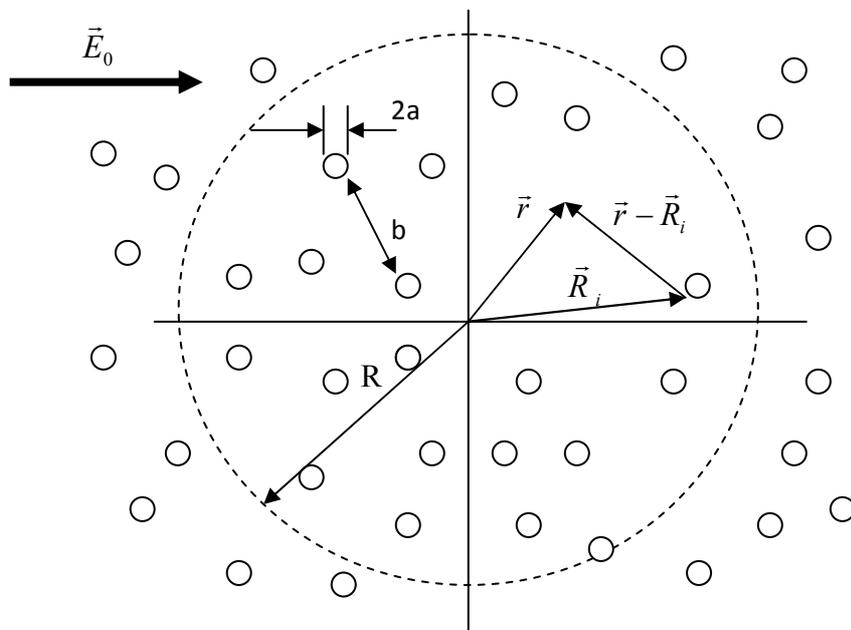


Figura 37. Diagrama do compósito de Maxwell-Garnett.

O campo na posição  $\vec{r}$  será:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 + \sum_i \vec{E}(\vec{p}_i, \vec{r} - \vec{R}_i) \quad \text{C.1}$$

onde

$\vec{E}(\vec{p}_i, \vec{r} - \vec{R}_i)$  é o campo elétrico de um dipolo  $\vec{p}$  na posição  $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{R}_i$ .

Este campo pode ser calculado usando as expressões de eletromagnetismo assim:

$$\vec{E}(\vec{p}, \vec{r}') = -\nabla \left( \frac{\vec{p} \cdot \hat{r}'}{r'^2} \right) = \frac{3(\vec{p} \cdot \hat{r}')\hat{r}' - \vec{p}}{r'^3} \quad \text{C.2}$$

Para calcular o campo produzido por todos os dipolos, fazemos uma média volumétrica (num volume de raio  $R$ ) sobre todos os dipolos:

$$\int_{vol} \vec{E}(\vec{p}, \vec{r}') d^3 r = - \int_{vol} \nabla \left( \frac{\vec{p} \cdot \hat{r}'}{r'^2} \right) d^3 r = - \int_{sup} \left( \frac{\vec{p} \cdot \hat{r}'}{r'^2} \right) \hat{n} d^2 r = -\frac{4\pi}{3} \vec{p} \quad \text{C.3}$$

O dipolo elétrico de uma partícula na presença de um campo elétrico é dado por:

$$\vec{p} = \frac{\varepsilon_{NP} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_h} a^3 \vec{E}_0 \quad \text{C.4}$$

onde  $\varepsilon_{NP}$  e  $\varepsilon_h$  são as constantes dielétricas da nanopartícula e o hospedeiro, respectivamente, e  $a$  é o raio da partícula.

Incluindo a contribuição de todos os dipolos em C.1, e definindo a fração volumétrica,  $f$ , como a relação entre o volume das partículas e o volume total, temos:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 - \frac{\varepsilon_{NP} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_h} f \vec{E}_0 \quad \text{C.5}$$

onde

$$f = \frac{\frac{4}{3} \pi a_i^3 n}{Vol_{total}} \quad \text{C.6}$$

e  $n$  é o número de partículas.

Definindo

$$\beta = \frac{\varepsilon_{NP} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_h} \quad \text{C.7}$$

podemos escrever a equação C.5 como

$$\vec{E}(\vec{r}) = (1 - \beta f) \vec{E}_0 \quad \text{C.8}$$

De outro lado, imaginemos que temos uma esfera de raio  $R \gg 2a$  e constante dielétrica  $\varepsilon$  imersa num hospedeiro de constante dielétrica  $\varepsilon_h$  e na presença de um campo elétrico  $\vec{E}_0$ . O campo no interior da esfera é dado por

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} \vec{E}_0 \quad \text{C.9}$$

Supondo que o campo na posição  $\vec{r}$  calculado pela equação C.8 é igual ao campo dado por C.9, podemos estabelecer uma relação entre a constante dielétrica do meio efetivo,  $\varepsilon$ , com a constante dielétrica da partícula e do hospedeiro assim:

$$\frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = (1 - \beta f) \quad \text{C.10}$$

Fazendo um pouco de álgebra com esta expressão podemos obter:

$$\varepsilon = \varepsilon_h \left( 1 + \frac{3\beta f}{1 - \beta f} \right) \quad \text{C.11}$$

ou

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = f \frac{\varepsilon_{NP} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_h} \quad \text{C.12}$$

que é o resultado de M-G .

## RESPOSTA LINEAR

Com o resultado dado por C.11 ou C.12 podemos determinar a resposta linear do compósito. As partes real e imaginária de  $\varepsilon$  estão associadas ao índice de refração e coeficiente de absorção, respectivamente.

No caso de compósitos com frações volumétricas muito pequenas,  $f \ll 1$ , C.11 fica:

$$\varepsilon = \varepsilon_h (1 + 3\beta f). \quad \text{C.13}$$

Como a constante dielétrica da nanopartícula e do hospedeiro são complexas,  $\varepsilon_{NP} = \varepsilon'_{NP} + i\varepsilon''_{NP}$  e  $\varepsilon_h = \varepsilon'_h + i\varepsilon''_h$ , então a constante dielétrica efetiva pode ser escrita como  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ .

Para estudar a atividade óptica das partículas o meio deve ser transparente o que implica em  $\varepsilon_h'' \approx 0$ .

Separando a parte real e imaginária de C.13 temos que:

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \varepsilon'_h = \varepsilon_h \\ \varepsilon'' &= \frac{9f\varepsilon_h^2\varepsilon''_{NP}}{(\varepsilon'_{NP} + 2\varepsilon_h)^2 + \varepsilon''_{NP}{}^2}.\end{aligned}\tag{C.14}$$

A parte imaginária de  $\varepsilon$  é relacionada com o coeficiente de absorção assim:

$$\varepsilon'' = 2nk = 2n \frac{\alpha\lambda}{4\pi}\tag{C.15}$$

onde  $n = \sqrt{\varepsilon'}$  é o índice de refração,  $k$  é o coeficiente de extinção,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção linear e  $\lambda$  é o comprimento de onda.

De C.15 e C.14 podemos calcular o coeficiente de absorção assim:

$$\alpha = \frac{18\pi f}{\lambda} \varepsilon_h^{3/2} \frac{\varepsilon''_{NP}}{(\varepsilon'_{NP} + 2\varepsilon_h)^2 + \varepsilon''_{NP}{}^2}\tag{C.16}$$

Esta expressão descreve o espectro de absorção de partículas dispersas num meio transparente. No caso de partículas metálicas, descreve a ressonância de plasmon.

## RESPOSTA NÃO LINEAR

A resposta não linear do sistema é dada pela variação da constante dielétrica, assim:

$$\varepsilon = \varepsilon_{linear} + d\varepsilon.$$

Esta variação pode ser dada pela nanopartícula ou pelo hospedeiro.

Inicialmente trataremos o caso onde a variação da constante dielétrica efetiva é devida somente à partícula no regime de  $f \ll 1$ .

Então podemos dizer que:

$$d\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varepsilon_{NP}} d\varepsilon_{NP}.$$

Diferenciando C.13 em relação à  $\varepsilon_{NP}$  temos

$$\frac{d\varepsilon}{d\varepsilon_{NP}} = f\left(\frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_h}\right)^2 \quad \text{C.17}$$

ou seja,

$$d\varepsilon = f\left(\frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_h}\right)^2 d\varepsilon_{NP} \quad \text{C.18}$$

Analisando somente a partícula temos que

$$\varepsilon_{NP} = \tilde{n}_{NP}^2 = (n_{NP} + i\kappa_{NP})^2 = (n_{NP}^2 - \kappa_{NP}^2) + 2n_{NP}\kappa_{NP}i \quad \text{C.19}$$

onde  $n_{NP}$  e  $\kappa_{NP}$  são os índices de refração e coeficiente de extinção da nanopartícula.

Diferenciando C.19 e considerando  $n_{NP} \gg \kappa_{NP}$  e os termos  $2\kappa_{NP} dn_{NP}$  e  $2\kappa_{NP} d\kappa_{NP}$  muito pequenos, temos:

$$d\varepsilon_{NP} = 2n_{NP} dn_{NP} + 2n_{NP} d\kappa_{NP} i. \quad \text{C.20}$$

Esta variação da constante dielétrica na presença de um campo elétrico pode ser escrita em forma análoga à equação (12) como:

$$\frac{3}{2\varepsilon_0 n_{NP} c} \left( \text{Re}[\chi_{NP}^{(3)}] + i \text{Im}[\chi_{NP}^{(3)}] \right) I = 2n_{NP} dn_{NP} + 2n_{NP} d\kappa_{NP} i \quad \text{C.21}$$

onde  $\chi_{NP}^{(3)}$  é a susceptibilidade de terceira ordem da partícula,  $\varepsilon_0$  é a permissividade dielétrica do vácuo,  $c$  é a velocidade da luz e  $I$  é a intensidade dentro da partícula dada por:

$$I = \frac{1}{2} n_{NP} \varepsilon_0 c |E_{NP}|^2 \quad . \quad \text{C.22}$$

onde  $E_{NP}$  é o campo dentro da partícula.

Substituindo C.22, C.21 em C.20 temos:

$$d\varepsilon_{NP} = \frac{3}{4} \chi_{NP}^{(3)} |E_{NP}|^2, \quad \text{C.23}$$

e substituindo em C.18, a variação da constante dielétrica fica:

$$d\varepsilon = f \left( \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_h} \right)^2 \frac{3}{4} \chi_{NP}^{(3)} |E_{NP}|^2. \quad \text{C.24}$$

Como o campo dentro da partícula na presença de um campo elétrico uniforme,  $E$ , é dado em forma análoga a C.9 como:

$$E_{NP} = \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_h} E \quad \text{C.25}$$

então C.24 fica:

$$d\varepsilon = f \left( \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_h} \right)^2 \left| \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_h} \right|^2 \frac{3}{4} \chi_{NP}^{(3)} |E|^2. \quad \text{C.26}$$

Por outro lado, se assumimos que o compósito com susceptibilidade de terceira ordem efetiva  $\chi_{eff}^{(3)}$ , na presença de um campo  $E$  sofre uma variação na constante dielétrica  $\varepsilon$ , em forma análoga a C.23, podemos dizer que:

$$d\varepsilon = \frac{3}{4} \chi_{eff}^{(3)} |E|^2. \quad C.27$$

Então, igualando C.26 e C.27, temos;

$$\chi_{eff}^{(3)} = f \left( \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_h} \right)^2 \left| \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_h} \right|^2 \chi_{NP}^{(3)}. \quad C.28$$

Definindo o fator de campo local como

$$\eta = \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_h} \quad C.29$$

a expressão C.28 fica

$$\chi_{eff}^{(3)} = f \eta^2 |\eta|^2 \chi_{NP}^{(3)} \quad C.30$$

que descreve a susceptibilidade de terceira ordem do compósito M-G devida unicamente às partículas (Ricard, et al., 1985) .

A contribuição do hospedeiro para a não linearidade efetiva tem um tratamento mais complicado e somente serão apresentados os resultados obtidos em (Sipe, et al., 1992).

A susceptibilidade efetiva pode ser expressa como:

$$\chi_{eff}^{(3)} = f P^2 |P|^2 \chi_{NP}^{(3)} + Q^2 |Q|^2 [(1-f) + x f] \chi_h^{(3)} \quad C.31$$

onde

$$Q = \frac{1}{1 - \beta f} \quad C.32$$

$$P = \eta \frac{1}{1 - \beta f}$$

são os fatores de campo local do hospedeiro e da partícula, e

$$x = \frac{8}{5}\beta^2|\beta|^2 + \frac{6}{5}\beta|\beta|^2 + \frac{2}{5}\beta^3 + \frac{18}{5}\left(|\beta|^2 + \beta^2\right). \quad \text{C.33}$$

Estes resultados têm em conta a natureza tensorial da interação não linear, supondo-se que cada componente é opticamente isotrópico e que o compósito é macroscopicamente isotrópico.

A geometria não uniforme do hospedeiro no contorno da inclusão, não permite supor que a polarização não linear é uniforme através desta. Isto mostra uma quebra de simetria que pode ser vista em C.31. O termo  $(1-f)$  na contribuição do hospedeiro leva em conta a resposta não linear do hospedeiro como se a polarização fosse constante, em quanto que o termo  $x$  que acompanha  $f$ , leva em conta uma resposta adicional devido ao hospedeiro perto de cada inclusão.

Então o modelo de M-G não é válido para grandes frações volumétricas devido a sua assimetria. Quando a fração volumétrica é grande é preciso usar outro modelo que trate os dois componentes simetricamente, como a teoria de meio efetivo de Bruggeman.

Não entanto, quando a fração volumétrica é pequena ( $f \ll 1$  e  $\beta f \ll 1$ ) a equação C.31 pode ser escrita como:

$$\chi_{eff}^{(3)} = f\eta^2|\eta|^2 \chi_{NP}^{(3)} + \chi_h^{(3)}. \quad \text{C.34}$$

que descreve a susceptibilidade de terceira ordem do compósito M-G devida às partículas e hospedeiro.

## BIBLIOGRAFIA

**Aktsipetrov, O. A.** "Nonlinear magneto-optics in magnetic nanoparticles." *Coll. Surf. A* 202, 165-173 (2002).

**Aspnes, D. E.** "Local-field effects and effective-medium theory: A microscopic perspective." *Am. J. Phys.* 50, 704-709 (1982).

**Bezerra Jr., A. G.** *Propriedades Ópticas Não-Lineares de Materiais Orgânicos: Derivados de Retinal e Compostos Mesoiónicos.* Tese de Doutorado., Recife: Departamento de Física, UFPE, 1999.

**Blatchford, C. G., O. Sliman, M. Kerker.** "Potential dependence of surface-enhanced Raman scattering from citrate on colloidal silver." *J. Phys. Chem.* 87, 2503-2508 (1983).

**Boling, N., A. Glass, A. Owyong.** "Empirical relationships for predicting nonlinear refractive index changes in optical solids." *IEEE J. Quantum Electron.* 14 601-608 (1978).

**Boudebs, G., C. B. de Araújo.** "Characterization of light-induced modification of the nonlinear refractive index using a one-laser-shot nonlinear imaging technique." *Appl. Phys. Lett.* 85, 3740-3742 (2004).

**Boyd, R. W.** *Nonlinear Optics.* New York: Academic Press, 2003.

**Bromberg, L. V.,** A. S. Rodrigues, P. K. Kiyohara, R. F. Jardim, L. M. Rossi. *Preparação de partículas de óxido de níquel em solução.* Águas de Lindóia-SP: 30<sup>a</sup> Reunião Annual da Sociedade Brasileira de Química, 2007.

**Butcher, P. N.,** D. Cotter. *The Elements of Nonlinear Optics.* UK: Cambridge University Press, 1990.

**Carotenuto, G.,** G. P. Pepe, L. Nicolais. "Preparation and characterization of nanosized Ag/PVP composites for optical applications." *Eur. Phys. J* 16, 11-17 (2000).

**Chapple, P. B.,** J. Staromlynska, J. A. Hermann, T. J. McKay, R. G. McDuff. "Single Beam Z-scan: measurement techniques and analysis." *J. Nonlinear Opt. Phys.* 6, 251-293 (1997).

**Cohen, R. W.,** G. D. Cody, M. D. Coutts, B. Abeles. "Optical properties of granular silver and gold films." *Phys. Rev. B* 8, 3689-3701 (1973).

**de Araújo, C. B.,** E. L. Falcão-Filho, A. Humeau, D. Guichaoua, G. Boudebs, L. R. P. Kassab. "Picosecond third-order nonlinearity of lead-oxide glasses in the infrared." *Appl. Phys. Lett.* 87, 221904 (2005).

**Dekker, A. J.** *Solid State Physics.* Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall, 1962.

**DeLong, K. W.,** K. B. Rochford, G. I. Stegeman. "Effect of two-photon absorption on all-optical guided-wave devices." *Appl. Phys. Lett.* 55, 1823-1825 (1989).

**Dhont, J. K. G.** *An Introduction to Dynamics of Colloids.* Amsterdam: Elsevier, 1996.

**Duong, N. P.,** T. Satoh, M. Fiebig. "Ultrafast manipulation of antiferromagnetism of NiO." *Phys. Rev. Lett.* 93, 117402 (2004).

**El-Sayed, M.**, M. Farg. "Optical properties of amorphous  $\text{Ge}_{(30-x)}\text{Sb}_{(x)}\text{S}_{70}$  films." *Opt.&Laser Technol.* 38, 14-18 (2006).

**Falcão-Filho, E. L.** *Propriedade Ópticas Não Lineares de Nanocompositos e Vidros Especiais*. Tese de Doutorado, Recife: Departamento de Física, UFPE, 2005.

**Falcão-Filho, E. L.**, C. B. de Araújo, A. Galembeck, M. M. Oliveira, A. J. G. Zarbin. "Nonlinear susceptibility of colloids consisting of silver nanoparticles in carbon disulfide." *J. Opt. Soc. Am. B* 22, 2444-2449 (2005).

**Falcão-Filho, E. L.**, C. B. de Araújo, C. A. C. Bosco, G. S. Maciel, L. H. Acioli, M. Nalin, Y. Messaddeq. "Antimony orthophosphate glasses with large nonlinear refractive indices, low two-photon absorption coefficients, and ultrafast response." *J. Appl. Phys.* 97, 13505 (2005).

**Falcão-Filho, E. L.**, C. A. C. Bosco, G. S. Maciel, C. B. de Araújo, L. H. Acioli, M. Nalin, Y. Messaddeq. "Ultrafast nonlinearity of antimony polyphosphate glasses." *Appl. Phys. Lett.* 83, 1292-1294 (2003).

**Falconieri, M.** "Thermo-optical effects in z-scan measurements using high repetition-rate lasers." *J. Opt. A* 1, 662-667 (1999).

**Falconieri, M.**, G. Salvetti. "Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition rate, femtosecond laser pulses: application to  $\text{CS}_2$ ." *Appl. Phys. B* 69, 133-136 (1999).

**Faleev, S. V.**, M. Van Schilfgaarde, T. Kotani. "All-electron self-consistent GW approximation: Application to Si, MnO and NiO." *Phys. Rev. Lett.* 93, 126406 (2004).

**Fiebig, M.**, D. Frölich, T. Lottermoser, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev, H. J. Weber. "Second harmonic generation in centrosymmetric antiferromagnet NiO." *Phys. Rev. Lett* 87, 137202 (2001).

**Fletcher, K. A.**, I. A. Storey, A. E. Hendricks, S. Pandey, S. Pandey. "Behavior of the solvatochromic probes Reichardt's dye, pyrene, dansylamide, Nile Red and 1-pyrenecarbaldehyde within the room-temperature ionic liquid bmimPF<sub>6</sub>." *Green Chem.* 3, 210-215 (2001).

**Fonseca, F. C.**, G. F. Goya, R. F. Jardim, R. Muccillo, N. L. V. Carreño, E. Longo, E. R. Leite. "Superparamagnetism and magnetic properties of Ni nanoparticles embedded in SiO<sub>2</sub>." *Phys. Rev. B* 66, 104406 (2002).

**Frumarová, B.**, P. Němec, M. Frumar, J. Oswald. "Synthesis and optical properties of Ge-Sb-S: NdCl<sub>3</sub> glasses." *Semicond.* 32, 812-816 (1998).

**Furdyna, J. K.** "Diluted magnetic semiconductors." *J. Appl. Phys.* 64, R29-R64 (1988).

**Ganeev, R. A.**, A. I. Ryasnyansky, S. R. Kamalov, M. K. Kodirov, T. Usmanov. "Nonlinear susceptibilities, absorption coefficients and refractive indices of colloidal metals." *J. Phys. D* 34, 1602-1611 (2001).

**Ganeev, R. A.**, M. Baba, A. I. Ryasnyansky, M. Suzuki, H. Kuroda. "Characterization of optical and nonlinear optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in various liquids." *Opt. Comm.* 240, 437-448 (2004).

**Ganeev, R. A.**, M. Baba, A. I. Ryasnyansky, M. Suzuki, H. Kuroda. "Laser ablation of GaAs in liquids: structural, optical and nonlinear characteristics of colloidal solutions." *Appl. Phys. B* 80, 595-601 (2005).

**Gnoli, A.**, L. Razzari, M. Righini. "Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects." *Opt. Express* 13, 7976-7981 (2005).

**Gomes, A. S. L.**, E. L. Falcão-Filho, C. B. de Araújo, D. Rativa, R. E. de Araújo. "Thermally managed eclipse z-scan." *Opt. Express* 15, 1712-1717 (2007).

**Guignard, M.**, V. Nazabal, F. Smektala, H. Zeghlache, A. Kudlinski, Y. Quiquempois, G. Martinelli. "High second-order nonlinear susceptibility induced in chalcogenide glasses by thermal poling." *Opt. Express* 14, 1524-1532 (2006).

**Hammer, N. I.**, R. N. Compton, L. Adamowicz, S. G. Stepanian. "Isotope effects in dipole-bound anions of acetone." *Phys. Rev. Lett.* 94, 153004 (2005).

**Han, D. Y.**, H. Y. Yang, C. B. Shen, X. Zhou, F. H. Wang. "Synthesis and size control of NiO nanoparticles by water-in-oil microemulsion." *Powder Tech.* 147, 113-116 (2004).

**Hasegawa T.**, T. Nagashima, N. Sugimoto. "Z-scan study of third-order optical nonlinearities in bismuth-based glasses." *Opt. Comm.* 250, 411-415 (2005).

**Hövel, H.**, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig. "Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping." *Phys. Rev. B* 48, 18178-18188 (1993).

**Hutchings, D. C.**, B. S. Wherrett. "Theory of the dispersion of ultrafast nonlinear refraction in zinc-blende semiconductors below the band edge." *Phys. Rev. B* 50, 4622-4630 (1994).

**Kamat, P. V.,** M. Flumiani, G. V. Hartland. "Picosecond dynamics of silver nanoclusters: photoejections of electrons and fragmentation." *J. Phys. Chem. B* 102, 3123-3128 (1998).

**Kelly, K. L.,** E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz. "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment." *J. Phys. Chem. B* 107, 668-677 (2003).

**Kodama, R. H.** "Magnetic nanoparticles." *J. Magn. Magn. Mat.* 200, 359-372 (1999).

**Kodama, R. H.,** A. E. Berkowitz. "Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles." *Phys. Rev. B* 59, 6321-6336 (1999).

**Kreibig, U.** "Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence." *J. Phys. F* 4, 999-1014 (1974).

**Lee, P. C.,** D. Meisel. "Adsorption and surface-enhanced raman dyes on silver and gold sols." *J. Phys. Chem.* 86, 3391-3395 (1982).

**Li, X.,** X. Zhang, Z. Li, Y. Qian. "Synthesis and characteristics of NiO nanoparticles by thermal deposition of nickel dimethylglyoximate rods." *Sol. State. Comm.* 137, 581-584 (2006).

**Lima, S. M.,** J. A. Sampaio, T. Catunda, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, M. L. Baesso. "Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses: a review." *J. Non-Cryst. Solids* 273, 215-227 (2000).

**Link, S.,** M. A. El-Sayed. "Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles." *J. Phys. Chem. B* 103, 4212-4217 (1999).

**Ma, H.**, A. S. Gomes, C. B. de Araújo. "Measurement of nondegenerate optical nonlinearity using two-color single beam method." *Appl. Phys. Lett.* 59, 2666-2668 (1991).

**Ma, H.**, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo. "Trapping-states contribution to the optical nonlinearity of Cd(S, Se)-doped glasses." *J. Opt. Soc. Am. B* 9, 2230-2233 (1992).

**Márquez, E.**, J. M. González-Leal, A. M. Bernal-Oliva, T. Wagner, R. Jiménez-Garay. "Preparation and optical dispersion and absorption of Ag-photodoped  $\text{Ge}_x \text{Sb}_{40-x}\text{S}_{60}$  ( $x=10, 20$  and  $30$ ) chalcogenide glass thin film." *J. Phys. D* 40, 5351-5357 (2007).

**Michalet, X.**, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss. "Quantum dots for live cells , in vivo imaging and diagnostics." *Science* 25, 538-544 (2005).

**Miller, M. M.**, A. A. Lazarides. "Sensitivity of metal nanoparticles surface plasmon resonance to the dielectric environment." *J. Phys. Chem. B* 109, 21556-21561 (2005).

**Mock, J. J.**, D. R. Smith, S. Schultz. "Local refractive index dependence of plasmon resonance spectra from individual nanoparticles." *NanoLett.* 3, 485-491 (2003).

**Mulvaney, P.** "Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles." *Langmuir* 12, 788-800 (1996).

**Nalin, M.** *Vidros polianiónicos a base de antimônio*. Tese de Doutorado, Instituto de Química-Araraquara, UNESP, 2002.

**Nalin, M.**, M. Poulain, M. Poulain, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq. "Antimony oxide based glasses." *J. Non-Cryst. Solids* 284, 110-116 (2001).

**Osborne Jr., D. H.**, R. F. Haglund Jr., F. Conella, F. Garrido. "Laser-induced sign reversal of the nonlinear refractive index." *Appl. Phys. B* 66, 517-521 (1998).

**Palik, E. D.** *Handbook of Optical Constants of Solids*. New York: Academic, 1985.

**Petit, L.**, N. Carlie, F. Adamietz, M. Couzi, V. Rodriguez, K. C. Richardson. "Correlation between physical, optical and structural properties of sulfide glasses in the system Ge-Sb-S." *Mat. Chem. Phys.* 97, 64-70 (2006).

**Petit, L.**, N. Carlie, K. Richardson, A. Humeau, S. Cherukulappurath, G. Boudebs. "Nonlinear optical properties of glasses in the system Ge/Ga-Sb-S/Se." *Opt. Lett.* 31, 1495-1497 (2006).

**Petrov, D. V.**, A. S. Gomes, C. B. de Araújo. "Reflection z-scan technique for measurements of optical properties of surfaces." *Appl. Phys. Lett.* 65, 1067-1069 (1994).

**Pinchuk, A.**, U. Kreibig, A. Hilger. "Optical properties of metallic nanoparticles: influence of interface effects and inter band transitions." *Surf. Sci.* 557, 269-280 (2004).

**Powell, R. J.**, W. E. Spicer. "Optical properties of NiO and CoO." *Phys. Rev. B* 2, 2182-2193 (1970).

**Prasad, P.N.** *Nanophotonics*. New Jersey: Jhon Wiley & Sons, 2004.

**Putvinkis, R.** *Preparação de vidros Sb-Ge-S*. Relatório de iniciação científica, FAPESP, 2007.

**Ricard, D.**, Ph. Roussignol, Chr. Flytzanis. "Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids." *Opt. Lett.* 10, 511-513 (1985).

**Said, A. A.**, M. Sheik-Bahae, D. Hagan, T. H. Wei, J. Wang, J. Young, E. W. Van Stryland. "Determination of bound-electronic and free-carrier nonlinearities in ZnSe, GaAs, CdTe, and ZnTe." *J. Opt. Soc. Am. B* 9, 405- (1992).

**Salvo, R. De**, A. A. Said, D. Hagan, E. W. Van Stryland, M. Sheik-Bahae. "Infrared to ultraviolet measurements of two-photon absorption and  $n_2$  in wide bandgap solids." *IEEE J. Quantum Electron.* 32, 1324-1333 (1996).

**Savova, E.**, V. Pamuckchieva. "Calorimetric measurements on Ge-Sb-S glasses." *Semicond. Sci. Technol.* 12, 185-188 (1997).

**Schehrer, K. L.**, E. S. Fry. "Colliding-pulse phase modulation and chirping of ultrashort optical pulses in thin slabs of nonresonant and of saturable media." *J. Opt. Soc. Am. B* 6, 1182-1194 (1989).

**Shablaev, S. I.**, R. V. Pisarev. "Giant nonlinear absorption in the NiO antiferromagnet." *Phys. Sol. Stat.* 45, 1742-1745 (2003).

**Sheik-Bahae, M.**, A. A. Said, Tai-Huei Wei, D. Hagan, E. W. Van Stryland. "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam." *IEEE J. Quant. Electron.* 26, 760-769 (1990).

**Sheik-Bahae, M.**, D. C. Hutchings, D. Hagan, E. Van Stryland. "Dispersion of bound electronic nonlinear refraction in solids." *IEEE J. Quant. Electron.* 27, 1296-1309 (1991).

**Sheik-Bahae, M.**, J. Wang, J. R. De Salvo, D. Hagan, E. W. Van Stryland. "Measurement of nondegenerate nonlinearities using a two-color z-scan." *Opt. Lett.* 17, 258-260 (1992).

**Sipe, J. E.**, R. Boyd. "Nonlinear susceptibility of composite optical materials in the Maxwell Garnett model." *Phys. Rev. A* 46, 1614-1629 (1992).

**Souza, R. F.**, M. A. R. C. Alencar, J. M. Hickmann, R. Kobayashi, L. R. P. Kassab. "Femtosecond nonlinear optical properties of tellurite glasses." *Appl. Phys. Lett.* 89, 171917 (2006).

**Sutherland, R. L.** *Handbook of Nonlinear Optics*. New York: Marcel Decker, 1996.

**Temgire, M. K.**, S. S. Joshi. "Optical and structural studies of silver nanoparticles." *Radiat. Phys. Chem.* 71, 1039-1044 (2004).

**Tiwari, S. D.**, K. P. Rajeev. "Magnetic properties of NiO nanoparticles." *Thin. Sol. Films* 505, 113-117 (2006).

**Vlček, M.**, M. Frumar. "Model of photoinduced changes of optical properties in amorphous layers and glasses of Ge-Sb-S, Ge-S, As-S and As-Se systems." *J. Non-Cryst. Solids* 97&98, 1223-1226 (1987).

**Vlček, M.**, M. Frumar, A. Vidourek. "Photoinduced effects in Ge-Sb-S glasses and amorphous layers." *J. Non-Cryst. Solids* 90, 513-516 (1987).

**Wang, J.**, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland. "Time resolved z-scan measurements of optical nonlinearities." *J. Opt. Soc. Am. B* 11, 1009-1017 (1994).

**Wright, E. M.**, S. W. Koch, J. E. Ehrlich, C. T. Seaton, G. I. Stegeman. "Semiconductor figure of merit for nonlinear directional couplers." *Appl. Phys. Lett.* 52, 2127-2129 (1988).

**Wu, X.**, R. Wang, B. Zou, P. Wu, L. Wang, J. Xu, W. Huang. "The effects of different interfacial environments on the optical nonlinearity of nanometer-sized CdO organosol." *Appl. Phys. Lett.* 71, 2097-2099 (1997).

**Xia, T.**, D. Hagan, M. Sheik-Bahae, E. W. Van Stryland. "Eclipse z-scan measurement of  $\lambda/10^4$  wavefront distortion." *Opt. Lett.* 19, 317-319 (1994).

**Yamane, A.**, Y. Asahara. *Glasses for photonics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

**Yoshino, F.**, S. Polyakov, G. I. Stegeman. "All-optical multiphoton absorption figures of merit: Polydiacetylene poly(bis para-toluene sulfonate) of 2,4-hexadiene-1, 6 diol." *Appl. Phys. Lett.* 84, 5362-5364 (2004).

**Yu, D.**, X. Sun, J. Bian, Z. Tong, Y. Qian. "Gamma-radiation synthesis, characterization and nonlinear optical properties of highly stable colloidal silver nanoparticles in suspensions." *Physica E* 23, 50-55 (2004).

**Zakeri, A.**, S. R. Elliott. "Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review." *J. Non-Cryst. Solids* 330, 1-12 (2003).

**Zeglache, H.**, M. Guignard, A. Kudlinski, Y. Quiquempois, G. Martinelli, V. Nazabal, F. Smektala. "Stabilization of the second-order susceptibility induced in a sulfide chalcogenide glass by thermal poling." *J. Appl. Phys.* 101, 84905 (2007).

**Zhao, W.**, P. Palffy-Muhoray. "Z-scan measurements of  $\chi^{(3)}$  using top hat beams." *Appl. Phys. Lett.* 65, 673-675 (1994).

**Zhao, W.**, P. Palffy-Muhoray. "Z-scan technique using top hat beams." *Appl. Phys. Lett.* 63, 1613-1615 (1993).

**Žutić, I.** "Spintronics." *Rev. Mod. Phys.* 76, 323 (2004).