

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA ¹

Bruno Henrique Bononi dos Santos

Estudo das contribuições térmica e eletrônica do índice de refração
não linear utilizando a técnica de Z-scan resolvida no tempo

Orientador: Prof. Dr. Antônio Medina Neto

Maringá-PR
1 de setembro de 2009

¹Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos - G.E.F.F.

Dedico este trabalho aos meus pais José e Neide.

“O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso, existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis...”

Fernando Sabino

Agradecimentos

- À Deus;
- Ao Professor Antônio Medina Neto pela orientação, apoio, amizade e acima de tudo, por ter acreditado em mim para a realização deste trabalho;
- Aos Professores Pedreira e Jurandir pelas colaborações no decorrer da experiência;
- Aos demais Professores e Funcionários do Departamento de Física da UEM que de alguma forma fizeram parte da minha formação;
- Aos colegas de turma e de laboratório, pelo companherismo nos diversos momentos do curso;
- À minha querida família, em especial meus pais José e Neide por terem dado a educação que me trouxe até aqui;
- À Caroline por toda amizade, conselhos, apoio além do afeto durante mais essa etapa da minha vida;
- Aos queridos amigos que contribuíram, direta ou indiretamente, no enriquecimento da minha formação profissional e pessoal;
- À Capes, CNPq e Fundação Araucária pelo fomento ao laboratório bem como do seus componentes.

Lista de Figuras

2.1	Relação de não linearidade entre a polarização não linear P_{NL} e o campo elétrico E para meios com centro simétrico cujo termo não linear dominante é o de terceira ordem. [14]	23
2.2	Efeito de auto focalização provocado por um material de não linearidade de terceira ordem. Agindo como uma lente cujo foco depende da intensidade do feixe incidente na direção z com perfil (x, y) , este efeito produz uma variação transversal correspondente no índice de refração conforme a intensidade de luz e está relacionado à automodulação de fase que materiais não lineares exibem com o efeito Kerr óptico. [14]	25
2.3	Comparação da auto focalização para um feixe de luz num meio não linear (amostra) e sua lente equivalente, ambos induzindo a mesma focalização z_0 . O diâmetro do feixe é $2\omega_1$ e a potência de entrada na amostra é $P > P_c$	27
2.4	Arranjo experimental da técnica Z-scan.	27
2.5	Efeito de lente na técnica de Z-scan para o caso de $n_2 > 0$. Em (A), a amostra está antes do foco e o feixe aparece expandido na posição da abertura. Já em (B), a amostra está após o foco e o feixe aparece mais colimado na posição da abertura. Em ambas representações as linhas tracejadas indicam o caminho do feixe sem a amostra. O resultado da transmitância normalizada quando a amostra é deslocada na direção de z é mostrado em (C), o que configura uma medida típica de Z-scan. [24]	28
2.6	Traços característicos de Z-scan simulados por computador para os casos de: a) $n_2 < 0$ e b) $n_2 > 0$. [25]	29
2.7	Gráfico de ΔT_{pv} calculado em função da mudança de fase no foco $\Delta\Phi_0$. A sensibilidade é indicada de acordo com a inclinação das curvas e decresce vagarosamente para tamanhos de aberturas largos. [14]	34
2.8	Simulação teórica de Z-scan para o caso de amostras que apresentam absorção de dois fótons. Em (a) a medida é feita com abertura $S < 1$, em (b) a medida feita sem abertura $S = 1$ e em (c) a razão entre as curvas anteriores. [25]	39
2.9	Comportamento do sinal de Z-scan no caso da técnica resolvida no tempo para uma amostra de $GdAlO_3 : Cr^{3+}$ cujo índice de refração não linear é positivo ($n_2 > 0$). Em (a) tem-se $z = 0,85z_c$ e (b) $z = -0,85z_c$ mostram respectivamente sinais explícitos de efeitos não lineares da amostra. São conseguidos nas regiões próximas do foco por onde a amostra translada. Por último em (c) $z = 7z_c$ observa-se um sinal desprovido de qualquer efeito não linear na amostra, o que é conseguido com a amostra longe da região focal. [24]	41
3.1	Esquema da montagem experimental utilizada para o Z-scan.	46

4.1	Perfil de um feixe gaussiano: a) distribuição de amplitude; b) distribuição da intensidade na seção reta do feixe e c) distribuição da intensidade ao longo do feixe. [60]	52
4.2	Medida do raio do feixe ω em relação a distância à lente na direção de propagação z da luz. A linha contínua corresponde ao ajuste com a expressão 2.74.	53
4.3	Medida de Z-scan resolvido no tempo para a solução de café diluído em água com os seguintes parâmetros: frequência de modulação $f = 198Hz$, potência $P = 0,045W$, abertura $S = 20,7\%$ e tempo de medida $t = 2,50ms$. A linha em vermelho corresponde ao ajuste realizado com a equação 2.69, ver texto.	54
4.4	Z-scan da amostra TeLiTi-10 ajustado de acordo com a relação 2.80 levando em consideração apenas a contribuição eletrônica ($\theta = 0$) do efeito não linear.	57
4.5	Z-scan da amostra TeLiTi-10 ajustado de acordo com a relação 2.80 levando em consideração apenas a contribuição térmica ($\Delta\Phi_0^{el} = 0$) do efeito não linear.	57
4.6	Z-scan resolvido no tempo para a amostra de vidro telureto de base comum: $80TeO_2 - 20LiO_2$ (TeLi).	59
4.7	Z-scan resolvido no tempo da amostra de vidro telureto com 5% de titânio na concentração da base: $80TeO_2 - 15LiO_2 - 5TiO_2$ (TeLiTi-5).	59
4.8	Z-scan resolvido no tempo para a amostra de vidro telureto com 10% de titânio na concentração da base: $80TeO_2 - 10LiO_2 - 10TiO_2$ (TeLiTi-10).	60
4.9	Z-scan resolvido no tempo para a amostra de vidro telureto com 15% de titânio na concentração da base: $80TeO_2 - 5LiO_2 - 15TiO_2$ (TeLiTi-15).	60
4.10	Comportamento de $\Delta\Phi_0^{el}$ e θ normalizados pela potência e pela espessura da amostra em função da concentração de titânio para os vidros telureto.	61
4.11	Espectros de absorção óptica para os vidros teluretos com diferentes concentrações de Ti.[64]	62
4.12	Valores de n_2 para as amostras de vidros teluretos em função das respectivas concentrações de Ti.	64
4.13	Z-scan resolvido no tempo para o vidro TeLiTi-15 com $S = 1$. Linha: ajuste com a equação 4.7.	64
4.14	Resultado da medida de Z-scan para a amostra PVA com $5,0mgCdS$. Linha: ajuste com a equação 2.80 considerando apenas a contribuição eletrônica não linear.	65
4.15	Resultado da medida de Z-scan para a amostra PVA com $5,0mgCdS$. Linha: ajuste com a equação 2.80 considerando apenas a contribuição térmica.	66
4.16	Z-scan da amostra de PVA com 1,0 mg de CdS.	67
4.17	Z-scan da amostra PVA com 2,5 mg de CdS.	67
4.18	Z-scan da amostra PVA com 5,0 mg de CdS.	68
4.19	Z-scan da amostra PVA com 7,5 mg de CdS.	68
4.20	Z-scan com $S = 1$ para amostra de PVA com 10,0 mg de CdS demonstrando uma forte absorção.	69

Lista de Tabelas

2.1	Efeitos não lineares descritos por $\chi^{(2)}$. [14]	22
2.2	Efeitos não lineares descritos por $\chi^{(3)}$. [14]	22
3.1	Valores dos parâmetros físicos: índice de refração n , difusividade térmica D , calor específico C_p , e condutividade térmica K e variação do comprimento óptico pelo coeficiente de temperatura $\frac{ds}{dT}$ para as amostras de TeLi, TeLiTi-5 e TeLiTi-10 [49].	48
3.2	Propriedades físicas do PVA anidro 100 % hidrolisado. [57]	49
4.1	Parâmetros obtidos do ajuste teórico do gráfico mostrado pela Figura 4.2, onde a potência do laser Nd:YAG é $P = 55,5 mW$ e comprimento de onda fixo $\lambda = 532 nm$	53
4.2	Parâmetros obtidos com o ajuste da equação 2.69 aos dados de Z-scan para a solução de café diluído em água.	55
4.3	Parâmetros obtidos do ajuste teórico total para todas as amostras de vidro telureto analisadas através da técnica Z-scan resolvida no tempo.	61
4.4	Parâmetros obtidos do ajuste teórico térmico de primeira ordem para todas as amostras de PVA analisadas através da técnica Z-scan resolvida no tempo.	69
4.5	Parâmetros obtidos do ajuste teórico da equação de Lorentz para a amostra de PVA com 10,0 mg de CdS e $S = 1$ na Z-scan resolvida no tempo.	70

Sumário

Agradecimentos	4
Lista de figuras	8
Lista de tabelas	9
Resumo	12
Abstract	14
1 Introdução	17
2 Revisão bibliográfica	19
2.1 Origens da não linearidade óptica	19
2.1.1 Não linearidades ópticas de terceira ordem	23
2.1.2 O efeito Kerr	24
2.1.3 Auto modulação de fase	25
2.1.4 Efeito de auto focalização	25
2.2 Descrição da técnica de Z-scan	27
2.3 Aspectos teóricos da técnica de Z-scan	30
2.3.1 Efeito da refração não linear	30
2.3.2 Absorção não linear	36
2.4 Extensões experimentais do método de Z-scan	38
2.4.1 A técnica de Z-scan resolvida no tempo	40
2.5 Contribuições eletrônicas e térmicas no índice de refração não linear	42
3 Procedimento experimental	45
3.1 Montagem experimental	45
3.2 As amostras	46
3.2.1 Solução de café	47
3.2.2 Vidro telureto	47
3.2.3 PVA:CdS	48
4 Resultados e discussões	51
4.1 Medida do perfil do laser de Nd:YAG	51
4.2 Medida de Z-scan de café diluído em água	54
4.3 Medida de Z-scan do vidro telureto	56
4.4 Medida de Z-scan para o PVA:CdS	65
5 Conclusão do trabalho	71
Referências Bibliográficas	71

Resumo

Neste trabalho foi montada e caracterizada a técnica de Z-scan resolvida no tempo utilizando um laser CW modulado com chopper óptico no limite de baixas frequências, condição esta na qual verificou-se que o sinal de Z-scan pode ser atribuído a duas contribuições: uma térmica e outra eletrônica devido à parte real do índice de refração não linear n_2 . Os resultados obtidos para a solução de café diluído em água, para a qual a contribuição eletrônica pode ser desprezada, mostraram que o modelo utilizado para análise dos transientes de Lente Térmica pode ser empregado para ajuste aos dados experimentais obtidos na técnica de Z-scan resolvido no tempo. A técnica foi empregada para o estudo de vidros teluretos com diferentes quantidades de TiO_2 e os resultados mostraram que o sinal total é dado pela superposição das duas contribuições, sendo a contribuição térmica a dominante, no entanto a contribuição eletrônica não pode ser desprezada para estes materiais. A respeito desta contribuição foram estimados os valores para n_2 , o qual mostrou um aumento com a concentração de TiO_2 , atribuído ao deslocamento do *band GAP* observado nos espectros de absorção óptica. Para o PVA:CdS, as medidas de Z-scan foram analisadas considerando apenas a contribuição térmica, e não foi possível obter informações sobre a parte real do índice de refração não linear. No entanto, para a amostra de maior concentração de CdS, observou-se o efeito da absorção óptica não linear, a qual foi atribuída ao processo de absorção de dois fótons.

Abstract

In this work we developed and characterized the time-resolved Z-scan technique using a CW laser modulated to optical chopper in the low frequencies limit, in this condition we found that the Z-scan signal can be attributed to two contributions: thermal and nonlinear refractive index n_2 . The results obtained for the solution of coffee diluted with water, to which the electronic contribution can be neglected, showed that the model used for analysis of the thermal lens transient can be used to fit the experimental data obtained in the time-resolved Z-scan technique. The technique was applied to study of tellurite glasses with different TiO_2 concentration, and the results showed that the total signal is given by the superposition of two contributions. We observed that the thermal contribution is dominant, but the electronic contribution can not be neglected for these materials. By numerical simulations the n_2 values were estimated, which show an increase with the TiO_2 concentration, this effect was attributed to the displacement of the band gap observed in optical absorption spectra. For the PVA:CdS, the Z-scan signal were analyzed considering only the thermal contribution, and it was not possible to obtain information on the real part of nonlinear refractive index. However, for the sample of higher concentration of CdS we observed the effect of the nonlinear optical absorption, which was attributed to the process of absorption of two photons.

Capítulo 1

Introdução

A óptica não linear é o ramo da física que estuda a resposta não linear das propriedades ópticas de um meio quando submetido à radiação eletromagnética. Essa resposta se manifesta pela mudança das propriedades ópticas, tais como o índice de refração e/ou coeficiente de absorção, devido a presença de altas intensidades de luz ($\sim \frac{mW}{mm^2}$), o que sugere a utilização de lasers. Quando isso acontece, a luz que provocou a mudança nas propriedades do material também tem sua propagação afetada de uma maneira não linear. As primeiras demonstrações destes efeitos surgiram em 1961 em experimentos de geração do segundo harmônico em cristais de quartzo [1].

A investigação de efeitos não lineares vem crescendo devido ao interesse no desenvolvimento de dispositivos puramente ópticos (visando a substituição dos atuais dispositivos eletrônicos) de sistemas de comunicação, processamento de informação e chaveamento (um equivalente óptico para o transistor semiconductor). Vinculado a esse crescimento, intensificou-se também a procura por novos materiais com propriedades não lineares intensas e tempos de resposta curtos ($\leq ms$). Em particular, não linearidades de terceira ordem em meios transparentes resultam em mudança opticamente induzida no índice de refração que pode ser explorada para a construção de chaves ópticas. Alguns esquemas já foram sugeridos para tais dispositivos baseados em não linearidade de terceira ordem; um recente trabalho sobre transistores ópticos baseados no efeito cascata não linear através da geração de segundo harmônico foram propostos [2] e [3].

A investigação de fenômenos ópticos não lineares de terceira ordem tem suscitado o aparecimento de diversas técnicas experimentais, dentre as quais pode-se citar as mais importantes: interferometria não linear [4], mistura degenerada de quatro ondas [5], mistura quase degenerada de três ondas [6], rotação elíptica [7] e medidas de distorção do feixe de luz [8]. A primeira técnica é altamente sensível na determinação do índice de refração não linear (n_2), porém requer sofisticada montagem experimental além de alta qualidade óptica e amostras muito espessas ($\sim cm$) o que restringe os tipos de amostras a serem estudadas. Outro problema dessa técnica é que cada medida leva um tempo consideravelmente longo para ser realizada ($\sim h$) e necessita de uma amostra padrão com índice de refração não linear conhecido para comparação. A segunda e a terceira técnicas também são altamente sensíveis (erro $< \sim \pm 10\%$), mas requerem sofisticado arranjo experimental. Nestas técnicas as amostras necessitam ser de boa qualidade óptica (faces paralelas) e alguns milímetros de espessura. O tempo necessário para as medidas são de algumas horas e a interpretação dos resultados também são feitas em função de uma amostra padrão. As duas últimas técnicas não são muito sensíveis (erro $> \sim \pm 10\%$) e necessitam de uma análise detalhada da propagação da onda dentro da amostra.

A técnica de Z-scan introduzida por Sheik-Bahae e colaboradores [9], [10] (também chamada de varredura-Z) destaca-se dentre todas devido a sua praticidade e simplicidade experimental na determinação das não linearidades ópticas nas amostras. Baseado no princípio de distorção espacial do feixe, a técnica de Z-scan transforma a variação de fase devido ao efeito de auto focalização em variação de amplitude durante a propagação do feixe pela amostra, apresentando-se para medir o sinal e a magnitude da não linearidade refrativa e absorciva com simplicidade e grande sensibilidade.

Num experimento de Z-scan mede-se a transmitância através de uma abertura em função da posição da amostra ao longo do eixo de propagação da luz. A relação entre a variação de transmitância ΔT e a distorção de fase induzida pela alta intensidade de luz $\Delta\Phi_0^{Tot}$ foi inicialmente determinada para efeitos não lineares provenientes de contribuições eletrônicas. Amostras que apresentam efeitos não lineares de origem térmicas não podem ser generalizadas apenas por apresentarem curvas semelhantes de Z-scan. Neste caso, o índice de refração não linear surge devido ao aquecimento não homogêneo da amostra, ou seja, o perfil gaussiano do feixe de laser provoca um maior aquecimento no centro do que nas bordas. Este gradiente de temperatura resulta em um gradiente de índice de refração e a amostra comporta-se como uma lente, resultado do fenômeno de auto modulação de fase.

O objetivo central deste trabalho é estudar, montar e caracterizar a técnica de Z-scan, bem como as curvas obtidas com laser cw (radiação contínua) e modulado em baixa frequência para verificar a viabilidade de separar as contribuições térmicas e eletrônicas, obtendo assim propriedades termo-ópticas e não lineares (índice de refração não linear n_2) simultaneamente presentes em amostra com efeitos não lineares.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

Neste capítulo apresenta-se alguns fundamentos de óptica não linear que serão usados posteriormente para análise e discussão do método de Z-scan juntamente com os resultados experimentais.

2.1 Origens da não linearidade óptica

Segundo Mendonça e colaboradores [11], um processo óptico não linear é gerado em duas etapas: a incidência de luz intensa induz uma polarização não linear no meio; agindo como fonte, o meio modifica os campos ópticos de forma não linear. A primeira parte do processo é governada pelas equações constitutivas e a segunda pelas equações de Maxwell.

A maior parte dos efeitos não lineares podem ser descritos com a teoria eletromagnética clássica, com susceptibilidades não lineares incluídas nas relações constitutivas, que relacionam a polarização elétrica com as amplitudes dos campos eletromagnéticos.

Falando especificamente da não linearidade óptica em materiais transparentes, quando a luz se propaga através de um material, o campo eletromagnético oscilante exerce uma força sobre os elétrons do meio. Como os elétrons estão fortemente ligados ao núcleo, a maior resposta a este estímulo vem dos que estão na camada de valência. Com fontes de luz ordinárias o campo de radiação é muito menor que o campo interatômico (cerca de $3 \times 10^{10} \frac{V}{m}$) e age como uma pequena perturbação. As cargas do meio comportam-se como osciladores harmônicos e a polarização induzida \vec{P} tem um comportamento linear como função da amplitude do campo elétrico \vec{E} . Para o caso de fontes térmicas, os campos produzidos são da ordem de $10^5 \frac{V}{m}$, o que sugere uma resposta do meio a tal campo de forma linear.

Quando a intensidade da luz é alta, tal que o campo da radiação é comparável com os campos interatômicos, as cargas do meio comportam-se como osciladores não harmônicos e a polarização induzida tem um comportamento não linear em função da amplitude do campo. Os campos necessários para que tais efeitos sejam observados são obtidos apenas com lasers. Para se ter idéia, um pulso laser de 100 MW de potência de pico, focalizado num diâmetro de 100 μm produz, no vácuo, um campo elétrico da ordem de $10^7 \frac{V}{cm}$. Assim a resposta do meio a tais campos é não linear [12].

A resposta não linear resulta na mudança de alguma propriedade do material, o que por sua vez afeta a propagação da onda que a causou. Pode-se citar como exemplo, a mudança do índice de refração do meio provocada pela orientação das moléculas ao longo do campo incidente, devido às variações na densidade do meio pela eletrostricção

(deformação no meio dielétrico sob a influência de um campo elétrico) ou como resultado de uma variação na temperatura ocasionada pela absorção.

No regime de altas intensidades a polarização induzida tem um comportamento não linear com a amplitude do campo elétrico. Das equações de Maxwell tem-se a relação de campo elétrico e magnético (\vec{E} e \vec{H} respectivamente) com o deslocamento elétrico e indução magnética (\vec{D} e \vec{B} respectivamente) como mostram a equação abaixo:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{J} \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi\rho \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.4)$$

onde \vec{J} é a densidade de corrente elétrica e ρ é a densidade de carga elétrica.

Como todos os fenômenos eletromagnéticos são governados pelas equações 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4, tem-se os primeiros dois vetores acima descrevendo o campo eletromagnético no espaço enquanto o segundo grupo de vetores descrevem o campo na matéria. Para que este conjunto de equações possa ser resolvido, deve ser adicionado as equações constitutivas, que descrevem o efeito do campo eletromagnético no material:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.5)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \quad (2.6)$$

sendo ε_0 a permissividade elétrica no vácuo, μ_0 a permeabilidade magnética no vácuo, \vec{P} a polarização elétrica e \vec{M} a magnetização.

Em geral \vec{P} é uma função de \vec{E} enquanto que \vec{M} é uma função de \vec{H} , de modo que ambas descrevem a resposta do meio ao campo aplicado. Quando for possível escrever as equações constitutivas junto com a solução para o grupo das equações de Maxwell com as devidas condições de contorno, todos os fenômenos ópticos poderão ser resolvidos e entendidos (o que é raro). Contudo, com a ajuda de aproximações pode-se entender algumas situações práticas [13].

Do regime de altas intensidades, sabe-se que há uma relação não linear entre a polarização induzida e a amplitude do campo elétrico. Isso é equivalente a dizer que a susceptibilidade elétrica é uma função do campo elétrico dado pela relação:

$$\vec{P} = \chi(\vec{E})\vec{E} \quad (2.7)$$

Usualmente, descreve-se esta situação de modo aproximado por uma expansão da polarização em série de potência do campo elétrico na seguinte forma [13]:

$$\vec{P} = \chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (2.8)$$

na qual $\chi^{(1)}$ é o tensor susceptibilidade linear e $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots, \chi^{(n)}$ são os tensores que definem o grau de não linearidade da resposta do meio ao campo e são caracterizados pelas propriedades de simetria do meio.

De acordo com Mendonça *et. al.* [11], este tipo de expansão é válida para meios transparentes onde a resposta não linear é pequena. Conhecendo-se $\chi^{(n)}$ pode-se calcular (a priori) o efeito não linear da n-ésima ordem através das equações de Maxwell.

Dependendo do processo óptico de interesse, \vec{P} pode conter apenas o número de termos necessários para uma solução simplificada das equações de Maxwell. Por exemplo, para materiais com simetria de inversão, os termos $\chi^{(n)}$, com n par, são nulos e o termo não linear mais importante é o $\chi^{(3)}$.

As susceptibilidades ópticas não lineares são características do meio material e dependem particularmente dos detalhes das estruturas eletrônicas e moleculares dos mesmos. Fisicamente, $\chi^{(n)}$ está relacionado com a estrutura microscópica do meio e seu cálculo exige o emprego da Mecânica Quântica via formalismo de matriz densidade, por ser mais conveniente e correto quando relaxações de excitações estão presentes [13]. Contudo, outros modelos mais simples também podem ser usados para ilustrar as origens das não linearidades ópticas e algumas características de $\chi^{(n)}$. Entre esses modelos, pode-se citar os mais conhecidos: modelo de osciladores não harmônicos e o modelo do gás de elétrons livres. Nenhum desses modelos serão apresentados aqui por fugirem da proposta inicial deste trabalho.

Os processos não lineares podem ser classificados de acordo com: o tipo de campo que os originam, elétrico ou magnético; se envolvem a geração de campos em novas frequências; se mudam as propriedades de propagação dos campos incidentes ou ainda se permitem a troca de energia com o meio não linear. A maior parte das interações ópticas são produzidas por campos elétricos e são classificados como: conversão de frequência (quando existe geração de nova onda e nova frequência) ou autoação (quando afetam a propagação da onda incidente por sua própria intensidade). As interações com conversão de frequência ainda se classificam como paramétricas (envolve troca de energia com o meio não linear) ou inelásticas (não envolve troca de energia com o meio não linear). O efeito de autoação envolve mudança na propagação da onda causada pela sua própria intensidade. Tal fato pode alterar as seguintes distribuições: espacial ou temporal, polarização, absorção e a focalização das ondas incidentes [14].

A seguir, serão expostos alguns processos ópticos que envolvem até o termo de terceira ordem na expansão da polarização dado pela expressão 2.8. O termo $\chi^{(1)}$ (termo de primeira ordem) é responsável por propriedades ópticas lineares do meio (incluindo a birrefringência, o índice de refração e a absorção). O índice de refração linear n_0 e a absorção linear α estão relacionados respectivamente, com as partes reais [15] e imaginárias [16] da susceptibilidade linear dadas pelas expressões:

$$n_0 = \sqrt{1 + \text{Re}\chi^{(1)}} \quad (2.9)$$

$$\alpha = \frac{\omega}{n_0^2 c} \text{Im}\chi^{(1)} \quad (2.10)$$

Estas relações fazem parte de estudo da óptica linear. Entretanto, a saturação de um processo linear é um processo não linear descrito por termos de ordens mais altas na expansão da polarização.

O termo de segunda ordem é descrito por $\chi^{(2)}$ ($\omega_3 = \omega_1 + \omega_2; \omega_1; \omega_2$). A polarização de segunda ordem associada a este termo atua como fonte nas equações de Maxwell, originando a emissão de radiação na frequência ω_3 com intensidade proporcional a $|\chi^{(2)}|^2$. Os processos de interação não linear de segunda ordem são observados em materiais que não apresentam simetria de inversão (uma classe muito específica de materiais), já que as susceptibilidade de ordem par se anulam em meios com tal simetria [17]. Dentre os processos não lineares, os mais intensos são aqueles relacionados a susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$. Este processo é responsável, por exemplo, pela geração do segundo harmônico (347, 15 nm) da luz proveniente de um laser de rubi (694, 30 nm) ao atravessar

um cristal de quartzo (efeito descoberto na década de 60). Portanto, é um processo que consiste no dobramento da frequência de uma luz laser após passar por um material não linear (em outras palavras, ressonância em $\chi^{(2)}$ para certos valores de ω_1 , ω_2 e ω_3). Nem sempre é conveniente explorar este processo, pois aliados à ressonância, podem ocorrer efeitos que perturbem o processo de geração, tais como o possível aquecimento do cristal devido à absorção do feixe incidente.

Como o campo eletromagnético tem componentes de frequências positivas e negativas, pode-se investigar o comportamento de $\chi^{(2)}$ para diferentes combinações de ω_1 e ω_2 . A Tabela 2.1 indica algumas combinações de interesse.

Processo associados a $\chi^{(2)}$	Combinações de ω_1 e ω_2
Geração de soma de frequências	$\omega_1, \omega_2, \omega_3 = \omega_1 + \omega_2$
Geração de segundo harmônico	$\omega_1 = \omega_2 = \omega$, e $\omega_3 = 2\omega$
Mistura paramétrica	$\omega_1, -\omega_2, \omega_3 = \omega_1 - \omega_2$
Retificação óptica	$\omega_1 = -\omega_2 = \omega$, $\omega_3 = 0$
Efeito Pockels	$\omega_1 = 0$, $\omega_3 = \omega_2 = \omega$

Tabela 2.1: Efeitos não lineares descritos por $\chi^{(2)}$. [14]

Os efeitos de terceira ordem são descritos pelos termos $\chi^{(3)}$ ($\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$; $\omega_1; \omega_2; \omega_3$). Nos meios onde ocorre simetria de inversão, as susceptibilidades de ordem par são nulas ($\chi^{(2)} = 0$) e, portanto, $\chi^{(3)}$ passa a descrever a não linearidade de ordem mais baixa e importante (pois é responsável pela mudança do índice de refração do meio com a intensidade da luz incidente).

Uma grande variedade de efeitos podem ser previstos a partir da expansão explícita de $\chi^{(3)}$, mediante a escolha de valores adequados para as frequências dos campos eletromagnéticos. Em geral, a descrição total de $\chi^{(3)}$ requer o conhecimento de 81 elementos tensoriais, porém, devido a propriedade de simetria da susceptibilidade, o número de elementos independentes pode ser reduzido consideravelmente. A Tabela 2.2 indica alguns efeitos associados a $\chi^{(3)}$.

Processos associados a $\chi^{(3)}$	Combinações de ω_1, ω_2 e ω_3
Geraçõa de soma de frequências	$\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$
Geração do terceiro harmônico	$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$, e $\omega_4 = 3\omega$
Absorção de dois fótons	$\omega_1 = -\omega_3, \omega_2 = \omega, \omega_4 = \omega$
Efeito Raman estimulado	$\omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3, \omega_1 - \omega_2 = \omega_{mg}$
Efeito Kerr	$\omega_1 = \omega_2 = -\omega_3 = \omega, \omega_4 = \omega$

Tabela 2.2: Efeitos não lineares descritos por $\chi^{(3)}$. [14]

Por fim, os processos associados a $\chi^{(4)}$, $\chi^{(5)}$ e etc., são difíceis de serem observados em sólidos e líquidos, pois normalmente requerem intensidades de campo eletromagnético muito altas e usualmente próximas do limite de rigidez dielétrica dos mesmos. Isso vale para lembrar que todos os materiais possuem limites característicos e que as intensidades luminosas devem ser mantidas comportadas para se evitar a geração de efeitos mais complexos, como por exemplo a formação de plasma. Neste limite, a expansão da polarização representada pela expressão 2.8 deixa de ser válida e o uso de expressões para seções de choque de absorção obtidas de teorias não perturbativas tornam-se necessárias.

A seguir, serão apresentados com mais detalhes alguns fenômenos relacionados à susceptibilidade de terceira ordem, já que os mesmos estão diretamente relacionados aos índices de refração e absorção não linear de materiais de centros simétricos e que é o caso dos materiais utilizados no experimento de Z-scan.

2.1.1 Não linearidades ópticas de terceira ordem

Supondo um campo elétrico de frequência incidente ω ($\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$), em um meio com centro simétrico, o termo não linear de segunda ordem não estará presente porque a polarização deve trocar de sinal quando se inverte o campo elétrico. Assim, a não linearidade dominante é a de terceira ordem e é expressa na forma da relação:

$$P_{NL} = \chi^{(3)} E^3 \quad (2.11)$$

onde, de acordo com Mendonça [14], o comportamento da polarização não linear em função do campo elétrico aplicado encontra-se mostrado na Figura 2.1.

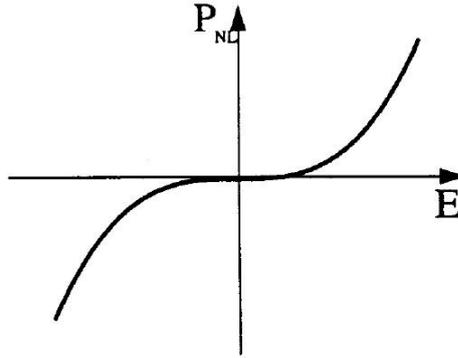


Figura 2.1: Relação de não linearidade entre a polarização não linear P_{NL} e o campo elétrico E para meios com centro simétrico cujo termo não linear dominante é o de terceira ordem. [14]

De acordo com a relação 2.11, se um campo elétrico $E(t) = Re[E(\omega)e^{i\omega t}]$ for aplicado a um meio, este responde com uma polarização não linear $P_{NL}(t)$ contendo uma componente na frequência ω e outra na frequência 3ω dado pelas expressões:

$$P_{NL}(\omega) = \frac{3}{4}\chi^{(3)}|E(\omega)|^2 E(\omega) \quad (2.12)$$

$$P_{NL}(3\omega) = \frac{1}{4}\chi^{(3)} E^3(3\omega) \quad (2.13)$$

A presença de uma componente de polarização na frequência 3ω indica que há geração de luz no terceiro harmônico. Contudo, na maioria dos casos, a eficiência da conversão de energia é muito baixa [18].

A observação de que luz intensa pode provocar alterações nas propriedades ópticas do material não foram as únicas. A luz que provoca tais mudanças também tem sua propagação afetada de forma não linear. Materiais que apresentam esse tipo de comportamento são responsabilizados pelo efeito Kerr.

2.1.2 O efeito Kerr

O efeito Kerr foi descoberto em 1875 pelo físico escocês John Kerr e nada mais é do que a mudança no índice de refração de um material em resposta à intensidade de um campo elétrico. Este efeito pode ser dividido de acordo com o campo elétrico:

- Efeito Kerr eletro óptico: aquele cujo campo elétrico tem uma variação temporal lenta em virtude de um campo elétrico externo aplicado. Pode-se citar como exemplo um par de eletrodos em volta do material fornecendo uma diferença de potencial tal como nas chamadas células de Kerr;
- Efeito Kerr óptico: aquele cujo campo elétrico é devido a própria luz. Este efeito se manifesta com radiação de luz intensas tais como aquelas oriundas de lasers. O campo elétrico produz um índice de refração variável o qual age sobre a própria luz, e graças a esta dependência com a intensidade, efeitos ópticos não lineares de auto focalização e auto modulação de fase são obtidos.

Para materiais onde $\chi^{(2)} = 0$, a polarização do meio pode ser escrita tal como a expressão abaixo:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(3)}E^3 = \chi^{(1)}E + P_{NL} \quad (2.14)$$

A componente da polarização não linear em 2.14 dado por 2.12, corresponde a um pequeno incremento na susceptibilidade $\Delta\chi$ na frequência ω , como mostra a relação:

$$\epsilon_0\Delta\chi = \frac{P_{NL}}{E(\omega)} = \frac{3}{4}\chi^{(3)}|E(\omega)|^2 = \frac{3}{2}\frac{\chi^{(3)}}{n\epsilon_0c}I \quad (2.15)$$

na qual $I = \frac{|E(\omega)|^2}{2}n\epsilon_0c$ é a intensidade da onda inicial.

Como $n^2 = 1 + \chi$, isto equivale a um incremento no índice de refração $\Delta n = \frac{\partial n}{\partial \chi}\Delta\chi = \frac{\Delta\chi}{2n}$ tal como mostra a relação:

$$\Delta n = \frac{3}{4}\frac{\chi^{(3)}}{n^2\epsilon_0^2c}I = n_2I \quad (2.16)$$

A grandeza n_2 é denominada de índice de refração não linear.

Assim a mudança no índice de refração é proporcional à intensidade óptica. O índice de refração total é, portanto, uma função linear da intensidade de acordo com a relação:

$$n(I) = n_0 + n_2I \quad (2.17)$$

na qual n_2 é dado pela expressão:

$$n_2 = \frac{3}{4}\frac{\chi^{(3)}}{n^2\epsilon_0c} \quad (2.18)$$

Este efeito é conhecido como efeito Kerr óptico devido a sua similaridade com o efeito Kerr eletro óptico (onde Δn é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico aplicado). O efeito Kerr óptico é um efeito auto induzido no qual a velocidade de fase da onda depende da própria intensidade da onda e da polarização além de ser sensível ao comprimento de onda [18].

2.1.3 Auto modulação de fase

Como resultado do efeito Kerr óptico, uma onda viajando num meio não linear de terceira ordem sofre uma auto modulação de fase. A diferença de fase adquirida pelo feixe num meio é $\phi = \frac{2\pi n(I)L}{\lambda_0} = 2\pi(n_0 + n_2 \frac{P}{A}) \frac{L}{\lambda_0}$. Então esta diferença passa a ser alterada pela relação:

$$\Delta\phi = 2\pi n_2 \frac{L}{\lambda_0 A} P \quad (2.19)$$

na qual P é a potência do feixe de laser, A é a secção reta do feixe e L é a distância percorrida pelo feixe no meio.

O efeito de auto modulação de fase pode ser maximizado para L grande e A pequeno. Estas condições são conseguidas em guias de ondas ópticos onde luz controla luz. A potência do feixe na qual $\Delta\phi = \pi$ é conseguida quando $P_\pi = \frac{\lambda_0 A}{2Ln_2}$. Assim, materiais com grandes n_2 podem ser usados para conseguir uma mudança de fase da ordem de π com poucos mW de potência [18].

2.1.4 Efeito de auto focalização

Outro efeito interessante associado à auto modulação de fase é a auto focalização. Se um feixe intenso de luz é transmitido através de um material fino não linear que exhibe efeito Kerr óptico, como ilustrado na Figura 2.2, o índice de refração do meio muda de acordo com o padrão de intensidade do plano transversal à propagação. Isso provoca uma contração no diâmetro do feixe que se propaga no meio não linear, formando um intenso foco após percorrer certa distância no material. Este fenômeno de contração do diâmetro do feixe num meio não linear é conhecido como efeito de auto focalização da luz.

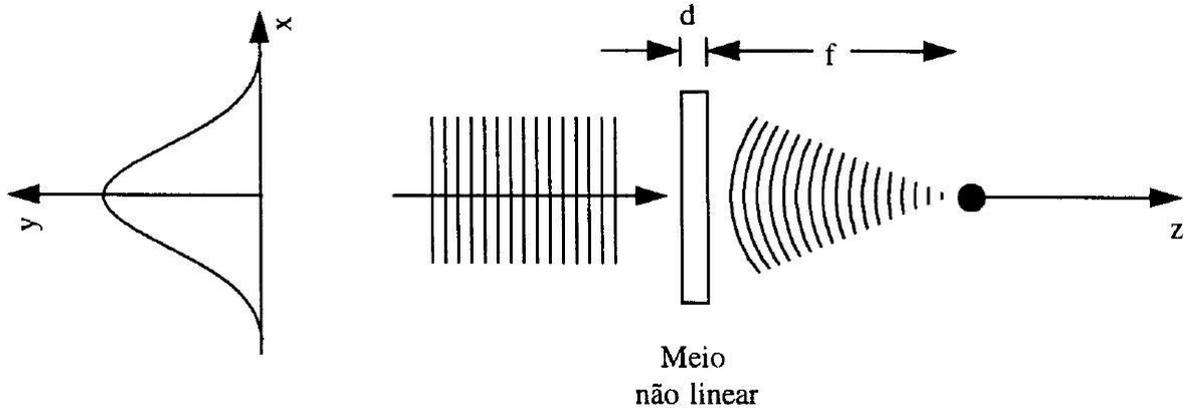


Figura 2.2: Efeito de auto focalização provocado por um material de não linearidade de terceira ordem. Agindo como uma lente cujo foco depende da intensidade do feixe incidente na direção z com perfil (x, y) , este efeito produz uma variação transversal correspondente no índice de refração conforme a intensidade de luz e está relacionado à auto-modulação de fase que materiais não lineares exibem com o efeito Kerr óptico. [14]

O efeito de auto focalização foi primeiramente discutido por Askar'yan [19] para microondas. Depois Talanov [20] e Chiao *et. al.* [21] discutiram para feixes ópticos. Este efeito é produzido pela variação do índice de refração com a intensidade do feixe de luz aplicado num material dada pela relação:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.20)$$

na qual n_0 é o índice de refração linear do material, n_2 é o índice de refração não linear e I intensidade do feixe luminoso.

Considerando um feixe de luz com perfil transversal gaussiano propagando-se em um meio não linear com o índice de refração dado pela equação 2.20, a relação $\Delta n = n_2 I$ representa a mudança do índice de refração induzida pelo campo elétrico da luz. Se Δn for positivo o feixe se auto focaliza, pois a parte central do feixe (mais intensa) experimenta um índice de refração maior do que as bordas (menos intensa), e portanto, viaja com uma velocidade de fase mais lenta do que as bordas. Deste modo, a frente de onda do feixe originalmente plana fica progressivamente mais distorcida com a propagação dentro do material não linear. Tal distorção é similar àquela imposta a um feixe atravessando uma lente positiva. Então uma lente positiva é formada no material pelo próprio feixe. Para o caso de Δn ser negativo, acontecerá o efeito oposto, ou seja, o meio agirá como uma lente divergente auto defocalizando o feixe de luz [22].

Na óptica linear, existe um limite para o aumento da intensidade do feixe, iluminando um ponto focal de um sistema óptico, que é devido ao alargamento do feixe devido à difração. Já na óptica não linear, este efeito de alargamento do feixe devido a difração pode ser compensado pela refração não linear, levando com isto ao efeito de auto focalização do feixe da luz (pois este efeito é proporcional a Δn enquanto que a difração é inversamente proporcional ao quadrado do raio do feixe). Portanto, quando o feixe sofre auto focalização, seu diâmetro diminui, e ambos efeitos de auto focalização e difração ficam fortes; porém se a difração crescer mais rápido do que a auto focalização, a difração predominará e o feixe auto focalizado atingirá um diâmetro mínimo e depois será difratado. Contudo, se a ação da auto focalização for mais forte do que a difração, então o feixe continuará a auto focalizar para um diâmetro cada vez menor com sua propagação dentro do material. Portanto, o efeito de auto focalização começará a ocorrer quando o alargamento devido à difração for compensado pela refração não linear. Isso acontecerá quando a potência do feixe de entrada P_c no meio atingir um valor crítico dado pela expressão [23]:

$$P_c = \frac{(1, 22)^2 \pi \lambda_0^2}{32 n_0 n_2} \quad (2.21)$$

Esta potência foi calculada para um feixe com perfil gaussiano. Com ela, o feixe de luz propaga no meio, em uma distância longa, sem divergir (mudança de diâmetro). Em outras palavras, o feixe produz por si mesmo seu próprio guia de onda dentro do material. A propagação do feixe sem divergir é chamado de auto aprisionamento do feixe de luz. Quando a potência do feixe de entrada P for maior que a potência crítica dada pela expressão 2.21, os raios serão defletidos na direção do eixo do feixe dando lugar a auto focalização. Com isto, o meio agirá como uma lente positiva (caso $n_2 > 0$), cuja distância focal efetiva z_0 será dada pela expressão:

$$z_0 = \frac{\omega}{2} \sqrt{\frac{n_0}{n_2 I}} \quad (2.22)$$

na qual ω é o raio do feixe de entrada.

Para um material de $n_2 < 0$ ocorrerá a auto defocalização e o efeito será oposto ao anteriormente descrito. A Figura 2.3 mostra um esquema de uma lente auto induzida pelo meio no caso de $P > P_c$ comparada com uma lente equivalente, ambas produzindo a mesma focalização do feixe de luz incidente.

Portanto, a auto focalização está relacionada com a mudança do índice de refração do meio e a intensidade do campo elétrico da luz aplicada. Entende-se por índice de refração

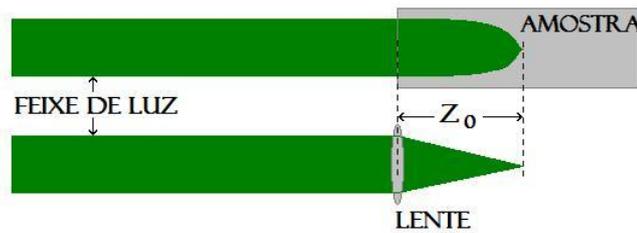


Figura 2.3: Comparação da auto focalização para um feixe de luz num meio não linear (amostra) e sua lente equivalente, ambos induzindo a mesma focalização z_0 . O diâmetro do feixe é $2\omega_1$ e a potência de entrada na amostra é $P > P_c$.

do meio como o índice de refração não linear n_2 do material. Alguns dos mecanismos físicos responsáveis por esta variação, por exemplo, são: efeitos térmicos, polarização eletrônica e reorientação molecular (efeito Kerr reorientacional).

2.2 Descrição da técnica de Z-scan

Em 1989 Sheik-Bahae e colaboradores [9] desenvolveram um método para determinar o sinal e a magnitude do índice de refração não linear, relacionado com a susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$. Esta técnica denominada Z-scan é baseada em princípios de distorção espacial do feixe e oferece tanto sensibilidade quanto simplicidade experimental. Uma de suas principais características é estimar o índice de refração não linear n_2 de uma amostra através da relação simples entre variação de transmitância de potência observada no campo distante e a distorção de fase induzida adquirida ao passar pela amostra, sem a necessidade de ajustes teóricos detalhados.

Num experimento de Z-scan, o que se mede é a potência transmitida através de uma abertura S quando um feixe gaussiano focalizado atravessa uma amostra que se move ao longo do seu eixo de propagação z . A movimentação da amostra ao redor da posição focal, permite que esta fique sujeita a diferentes intensidades, o que acarretará, ou não, a manifestação do efeito não linear. Para se ter uma idéia do aparato experimental da técnica de Z-scan, é mostrado a Figura 2.4.

Para a eliminação de efeitos lineares, a potência transmitida para a amostra numa dada posição z é dividida pela potência transmitida quando a amostra está distante do foco, onde os efeitos não lineares não estão presentes. Tal quantidade é denominada transmitância normalizada $T(z) = \frac{P(z)}{P(z_\infty)}$. Assim, o resultado observado, é uma curva da transmitância normalizada em função da posição z da amostra.

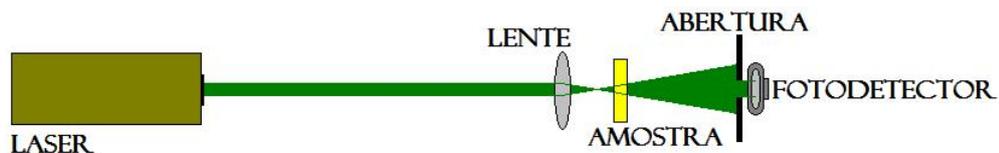


Figura 2.4: Arranjo experimental da técnica Z-scan.

Considere um meio do tipo Kerr, com índice de refração não linear $n_2 > 0$, que inicialmente está distante do foco. Nesta posição a intensidade do feixe é baixa e ocorre

uma refração não linear negligenciável e então $T(z) = 1$. Movendo a amostra em direção ao foco, o aumento da intensidade provoca um aumento no efeito de auto modulação de fase, e assim o efeito de lente induzida na amostra torna-se importante. Uma lente convergente $n_2 > 0$ colocada antes do plano focal ($z < 0$) faz com que o feixe focalize antes do plano focal $z = 0$, com isto ele aparece mais expandido na posição da abertura. Este aumento na difração do feixe reduz a transmitância na abertura e conseqüentemente no fotodetector, como mostra a Figura 2.5 (A). Com a amostra no lado positivo ($z > 0$), o efeito de lente induzida colima o feixe e faz com que a transmitância na abertura aumente como mostra a Figura 2.5 (B). Quando a amostra encontra-se muito próxima ao foco ($z = 0$), o resultado é uma mudança mínima no padrão observado no campo distante. Para finalizar a varredura, a amostra é levada muito distante do foco e a transmitância retoma ao valor linear original. É de se esperar então desta varredura que a transmitância normalizada como função de z apresente um mínimo em $z < 0$ e um máximo em $z > 0$ como mostra a Figura 2.5 (C). Esta é conhecida como assinatura Z-scan de uma não linearidade refrativa positiva.

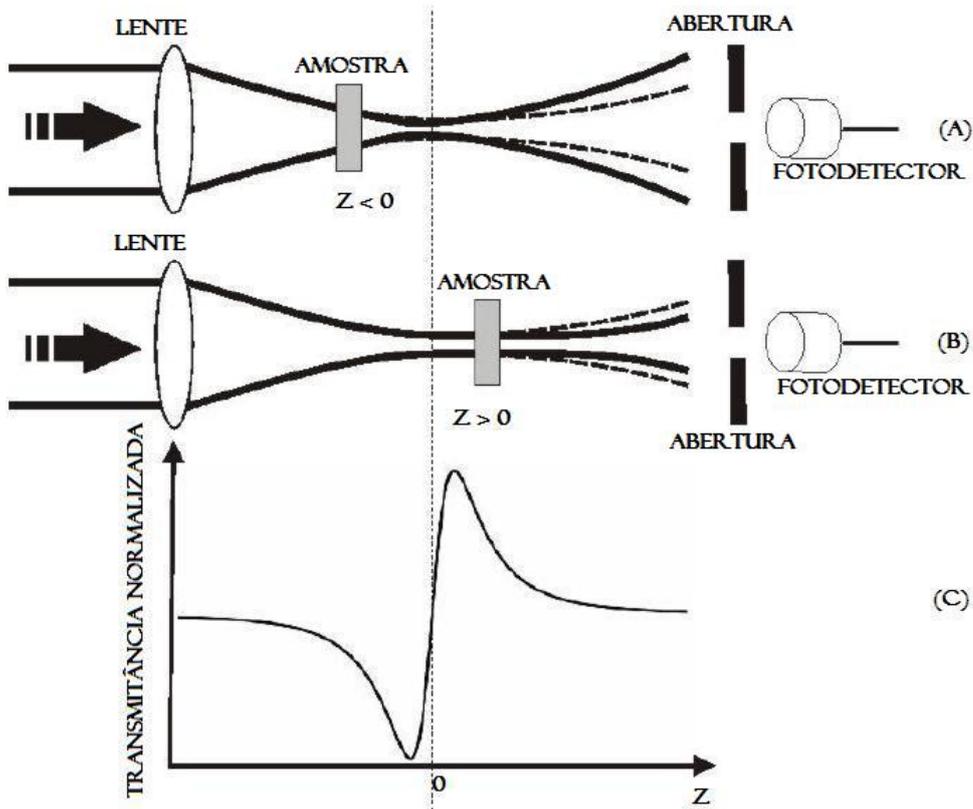


Figura 2.5: Efeito de lente na técnica de Z-scan para o caso de $n_2 > 0$. Em (A), a amostra está antes do foco e o feixe aparece expandido na posição da abertura. Já em (B), a amostra está após o foco e o feixe aparece mais colimado na posição da abertura. Em ambas representações as linhas tracejadas indicam o caminho do feixe sem a amostra. O resultado da transmitância normalizada quando a amostra é deslocada na direção de z é mostrado em (C), o que configura uma medida típica de Z-scan. [24]

Repetindo a análise anterior para um meio de $n_2 < 0$, pode-se observar que o meio se comporta como uma lente divergente e as posições do máximo e do mínimo de transmitân-

cia estarão invertidas em relação ao caso anterior. Esta é uma característica importante da técnica de Z-scan, pois ela fornece diretamente de suas medidas o sinal e o valor absoluto da não linearidade do material. A Figura 2.6 representa os traços característicos de uma varredura de Z-scan para os casos de não linearidades positiva e negativa, respectivamente.

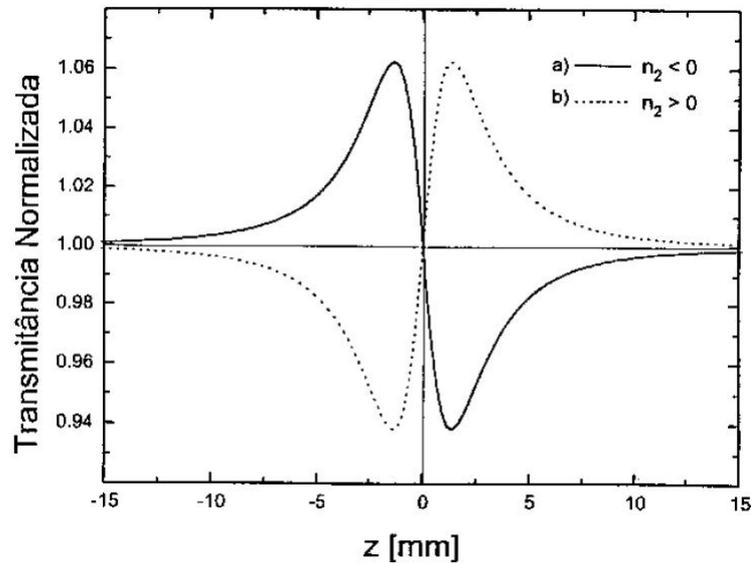


Figura 2.6: Traços característicos de Z-scan simulados por computador para os casos de: a) $n_2 < 0$ e b) $n_2 > 0$. [25]

Tanto a curva representada na Figura 2.5 (C) quanto as apresentadas na Figura 2.6, são características de materiais que apresentam não linearidades puramente refrativas, mas se o meio apresentar absorção não linear tais como absorção de vários fótons ou saturação da absorção, o perfil da curva é alterada, sendo que, no caso de absorção de vários fótons o máximo (pico) é reduzido e o mínimo (vale) é intensificado; já na saturação da absorção ocorre o efeito oposto. É importante salientar que a sensibilidade na medida da refração não linear é inteiramente devida à abertura na frente do fotodetector. Removendo-se esta abertura se elimina completamente o efeito. Contudo, neste caso, a varredura de Z-scan será sensível à absorção ou à saturação não linear e seus coeficientes podem ser extraídos de tais medidas, sem abertura. Será visto posteriormente como duas medidas de Z-scan, uma com abertura e outra sem abertura, são utilizadas para separar o efeito de refração dos efeitos de absorção e saturação não lineares. Este é um aspecto interessante desta técnica, pois a partir de suas medidas consegue-se separar os efeitos envolvidos, o que não acontece com as outras técnicas.

A técnica de Z-scan é um método simples de medir mudanças de fase do campo elétrico da luz. No campo distante, a transmitância da abertura é uma medida direta da redistribuição de intensidade induzida pela não linearidade. Porém, tal redistribuição é devida à mudança de fase induzida no campo próximo, ou seja, na amostra que está próxima ao foco. Assim, pode-se concluir que há uma limitação à sensibilidade intrínseca à técnica de Z-scan em relação a outras técnicas onde a amostra permanece fixa, pois todas as amostras possuem inhomogeneidades em seu volume e irregularidades nas suas superfícies que mudam a fase da frente de onda de maneira independente da intensidade de luz à medida que a amostra se desloca (efeitos lineares). Se tais efeitos são pequenos pode-se sempre subtraí-los das medidas através da normalização da transmitância obtida

para a amostra longe do foco e a transmitância obtida para a amostra na região do foco. Porém, se os efeitos lineares forem grandes, podem alterar o perfil gaussiano do feixe dentro da amostra e a interpretação da medida pode ser prejudicada.

2.3 Aspectos teóricos da técnica de Z-scan

Nesta seção são discutidos os aspectos teóricos desenvolvidos para analisar os resultados obtidos em uma medida de Z-scan. Em geral, a técnica pode ser usada para determinar não linearidades de várias ordens, mas aqui será feito o desenvolvimento para não linearidades cúbicas. A partir desse desenvolvimento teórico os efeitos de refração e absorção não lineares são apresentados separadamente, e através da técnica de Z-scan, seus respectivos valores do índice de refração não linear n_2 bem como do coeficiente de absorção não linear β são determinados.

2.3.1 Efeito da refração não linear

De acordo com Sheik-Bahae e colaboradores [10], o índice de refração total é expresso em termos do índice não linear n_2 através da relação:

$$n = n_0 + n_2 I = n_0 + \gamma I \quad (2.23)$$

na qual n_0 é o índice de refração linear, I é a intensidade do feixe (MKS) dentro da amostra. n_2 e γ são relacionados através da seguinte fórmula de conversão $n_2(esu) = \frac{cn_0}{40\pi} \gamma \frac{m^2}{W}$, onde c é a velocidade da luz no vácuo em $\frac{m}{s}$.

No seguinte desenvolvimento é assumido um feixe de luz com perfil espacial gaussiano, operando no modo fundamental TEM_{00} e viajando na direção $+z$. Com isto o campo elétrico E pode ser escrito como:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left[-\frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right] e^{-i\phi(z,t)} \quad (2.24)$$

na qual $\omega^2(z) = \omega_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)$ é o raio do feixe e ω_0 é o raio na cintura do feixe, $R(z) = z \left(1 + \frac{z_0^2}{z^2}\right)$ é o raio de curvatura da frente de onda em z , $z_0 = \frac{k\omega_0^2}{2}$ é o comprimento de difração do feixe (parâmetro de Rayleigh), $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ é o vetor de onda e λ é o comprimento de onda do laser.

Tudo isso é válido para o feixe viajando no espaço livre. $E_0(t)$ é denominado a intensidade do campo elétrico no foco e contém o envelope temporal do pulso do laser. O termo $e^{-i\phi(z,t)}$ contém todas as variações de fase radialmente uniforme. A intensidade do feixe Gaussiano é dada pela expressão:

$$I(z, r) = \frac{1}{2} n_0 \epsilon_0 c |E(z, r)|^2 = \frac{\omega_0^2}{\omega^2(z)} I_0 \exp \left[-\frac{2r^2}{\omega^2(z)} \right] \quad (2.25)$$

com I_0 representando a intensidade do feixe no foco ($z = r = 0$).

Como o interesse é calcular a variação de fase radial $\Delta\phi(r)$, a aproximação do envelope variando lentamente (do inglês SVEA - "slowly varying envelope approximation") é então aplicado e todas as outras mudanças de fase que são uniformes em r serão desprezadas. Se a espessura da amostra é pequena o bastante para que mudanças no diâmetro do feixe dentro da amostra por difração ou refração não linear possam ser desprezadas, o meio

é considerado como fino. Para difração linear isto implica $L < z_0$, enquanto que para refração não linear $L \ll \frac{z_0}{\Delta\phi(0)}$, esta segunda suposição é automaticamente encontrada desde que $\Delta\phi$ seja pequena. Tais suposições simplificam consideravelmente o problema e com isto a amplitude \sqrt{I} e a fase ϕ do campo elétrico como uma função de z' são agora governadas na SVEA por um par de equações dadas por [14]:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k \quad (2.26)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \quad (2.27)$$

onde z' é o profundidade de propagação na amostra e $\alpha(I)$ inclui os termos de absorção linear e não linear.

No caso de não linearidades cúbicas, desprezando termos de absorção não linear, as equações 2.26 e 2.27 podem ser resolvidas e fornecer a mudança de fase na superfície de saída da amostra dada pela expressão:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, t) \exp \left[-\frac{2r^2}{\omega^2(z)} \right] \quad (2.28)$$

Da expressão 2.28 nota-se que segue a variação radial da intensidade incidente em uma dada posição da amostra z , onde a variação de fase radial é dada pela relação [10]:

$$\Delta\phi_0(z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} \quad (2.29)$$

A mudança de fase no foco é definida pela expressão:

$$\Delta\Phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{ef} \quad (2.30)$$

onde $L_{ef} = \frac{1-e^{-\alpha L}}{\alpha}$, sendo L a espessura da amostra e α o coeficiente de absorção linear. Na expressão $\Delta n_0 = \gamma I_0(t)$, com $I_0(t)$ sendo a intensidade do feixe no foco (isto é em $z = r = 0$), as perdas por reflexão de Fresnel foram desprezadas de tal forma que $I_0(t)$ seja a intensidade dentro da amostra.

O campo elétrico complexo na saída da amostra E_s agora contém a distorção de fase não linear dada pela expressão:

$$E_s(r, z, t) = E(z, r, t)e^{-\frac{\alpha L}{2}} e^{i\Delta\phi(z, r, t)} \quad (2.31)$$

Em virtude do princípio de Huygen, pode-se obter o modelo do campo distante do feixe no plano de abertura através de uma transformada de ordem zero de Hankel sobre E_s [26]. Porém, aqui segue-se o tratamento mais conveniente aplicado para um feixe de entrada gaussiano (denominado Decomposição Gaussiana - DG), método desenvolvido por Weaire *et. al.* [27], onde se decompõem o campo elétrico complexo no plano de saída da amostra em uma somatória de feixes gaussianos através de uma expansão em série de Taylor do termo de fase não linear $e^{i\Delta\phi(z, r, t)}$ (distorção de fase pequena) na equação 2.31. Assim, esta série é representada de acordo com a relação:

$$e^{i\Delta\phi(z, r, t)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} e^{-\frac{2mr^2}{\omega^2}} \quad (2.32)$$

Cada feixe gaussiano pode agora ser simplesmente propagado para o plano de abertura onde eles serão somados para reconstruir o feixe. Incluindo a curvatura inicial do feixe para o feixe focalizado, deriva-se o modelo do campo elétrico na abertura resultando na expressão:

$$E_a(r, t) = E(z, r = 0, t) e^{-\frac{\alpha L}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m \omega_{m0}}{m! \omega_m} \exp \left[-\frac{r^2}{\omega_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m \right] \quad (2.33)$$

Definindo d como a distância de propagação no espaço livre da amostra até o plano de abertura e $g = 1 + \frac{d}{R(z)}$, os parâmetros restantes na equação 2.33 são dados por:

$$\omega_{m0}^2 = \frac{\omega^2(z)}{2m+1} \quad (2.34)$$

$$d_m = \frac{k\omega_{m0}^2}{2} \quad (2.35)$$

$$\omega_m^2 = \omega_{m0}^2 \left[g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right] \quad (2.36)$$

$$R_m = d \left[1 - \frac{g}{g^2 + \frac{d^2}{d_m^2}} \right]^{-1} \quad (2.37)$$

$$\theta_m = \tan^{-1} \left[\frac{\frac{d}{d_m}}{g} \right] \quad (2.38)$$

É estabelecido que este método DG é bastante usado para pequenas distorções de fase detectadas pela técnica de Z-scan, uma vez que apenas cinco termos da soma da expressão 2.33 são necessários. Além do mais, o método é facilmente estendido para não linearidades de ordens maiores.

Abrindo um parênteses no tratamento teórico da técnica de Z-scan, além do método DG existe outra aproximação também bastante usada: a Integral de Difração de Fresnel-Kirchhoff (ID). Em ambos os casos o campo elétrico após a amostra E_s é escrito como o campo antes da amostra acrescido da mudança de fase induzida por ele mesmo $E_s = Ee^{(-i\Delta\phi)}$ (relação 2.31). No caso da ID, toma-se vantagem de que em geral o efeito não linear é muito pequeno comparado com o linear, de modo que é possível aproximar $e^{(-i\Delta\phi)} \simeq 1 - i\Delta\phi$. Assim, o campo elétrico pode ser expresso como $E_s = E(1 - i\Delta\phi)$. Apesar de apresentarem resultados iguais, o método de DG não é facilmente aplicáveis a perfis de $\Delta\phi$ não gaussianos. Neste caso, a ID apresenta mais vantagens, pois mesmo sem oferecer uma resposta analítica, ainda é possível se obter um resultado numérico.

Voltando para o caso aqui apresentado, a potência transmitida através da abertura é obtida integrando espacialmente $E_a(r, t)$ em todo o raio da abertura r_a , resultando na relação:

$$P_T(\Delta\Phi_0(t)) = c\epsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |E_a(r, t)|^2 r dr \quad (2.39)$$

na qual ϵ_0 é a permissividade no vácuo.

Incluindo a variação temporal do pulso, a transmitância da varredura normalizada $T(z)$ pode ser calculada como:

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta\Phi_0(t)) dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt} \quad (2.40)$$

com $P_i(t) = \frac{\pi\omega_0^2 I_0(t)}{2}$ é a potência instantânea do feixe de entrada na amostra, onde $I_0(t)$ é a intensidade de pico e $\frac{\pi\omega_0^2}{2}$ é a área efetiva do feixe gaussiano e $S = 1 - \exp\left(\frac{-2r_a^2}{\omega_a^2}\right)$ é a transmitância linear da abertura, com ω_a representando o raio da abertura do feixe no regime linear.

Estas considerações são para não linearidades instantâneas e com pulso quadrado temporal para ilustrar as características gerais da técnica Z-scan. Isto equivale dizer que a radiação é contínua e que a não linearidade do meio atingiu um estado estacionário. O tamanho da abertura S é um parâmetro importante. Aumentos nesta abertura diminuem a sensibilidade devido à redução das variações em $T(z)$. Para uma abertura muito grande ou ainda sem abertura ($S = 1$), o efeito desaparece e $T(z) = 1$ para todo z e $\Delta\Phi_0$, se nenhuma absorção não linear existe.

Para valores pequenos de $|\Delta\Phi_0|$, o pico e vale ocorrem na mesma distância com respeito ao foco e para uma não linearidade cúbica esta distância vale $\approx 0,86z_0$, de forma que a diferença entre as posições de pico e vale é dada pela relação:

$$\Delta Z_{pv} \approx 1.7z_0 \quad (2.41)$$

Uma grandeza facilmente medida num experimento de Z-scan é ΔT_{pv} , que é definido como a diferença entre a transmitância normalizada no pico e no vale $T_p - T_v$. A variação desta quantidade em função de $|\Delta\Phi_0|$ calculadas para alguns tamanhos de S é mostrada na Figura 2.7. Estas curvas exibem algumas características úteis: primeiramente, para uma dada ordem da não linearidade estas curvas são independentes do comprimento de onda do laser, da geometria (desde que a condição de campo distante $d \gg z_0$ seja satisfeita) e do sinal da não linearidade. Elas podem, portanto, ser consideradas universais para esta ordem da não linearidade; em segundo lugar, para todos os tamanhos de abertura como mostra a Figura 2.7 a variação de ΔT_{pv} é linearmente dependente de $|\Delta\Phi_0|$ e a sensibilidade da medida como indicado pela inclinação das curvas decresce vagarosamente com o aumento de S . Assim, para uma distorção de fase e uma abertura pequenas ($S \ll 1$), é obtido a expressão:

$$\Delta T_{pv} = 0,406|\Delta\Phi_0| \quad (2.42)$$

onde $\Delta\Phi_0 \leq \pi$. Cálculos numéricos mostram que esta equação possui uma precisão de $\pm 0,5\%$.

Uma equação mais geral baseada num ajuste numérico, é dada pela relação:

$$\Delta T_{pv} \simeq 0,406(1 - S)^{0,25}|\Delta\Phi_0| \quad (2.43)$$

Esta relação leva em conta as várias aberturas, fornecendo uma precisão de $\pm 2\%$ e está representada na Figura 2.7.

Como foi mencionado inicialmente, a variação de transmitância entre pico e vale está relacionada com o índice de refração não linear n_2 . Sendo assim, substituindo $|\Delta\Phi_0|$ da equação 2.30 na expressão 2.43 obtem-se a expressão para n_2 , que no sistema internacional de unidades (SI) tem a forma dada por:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{pv}\lambda}{0,406(1 - S)^{0,25}2\pi I_0 L_{ef}} \quad (2.44)$$

lembrando que $I_0 = \frac{2P}{\pi\omega_0^2}$ e P é a potência medida diretamente do feixe de laser.

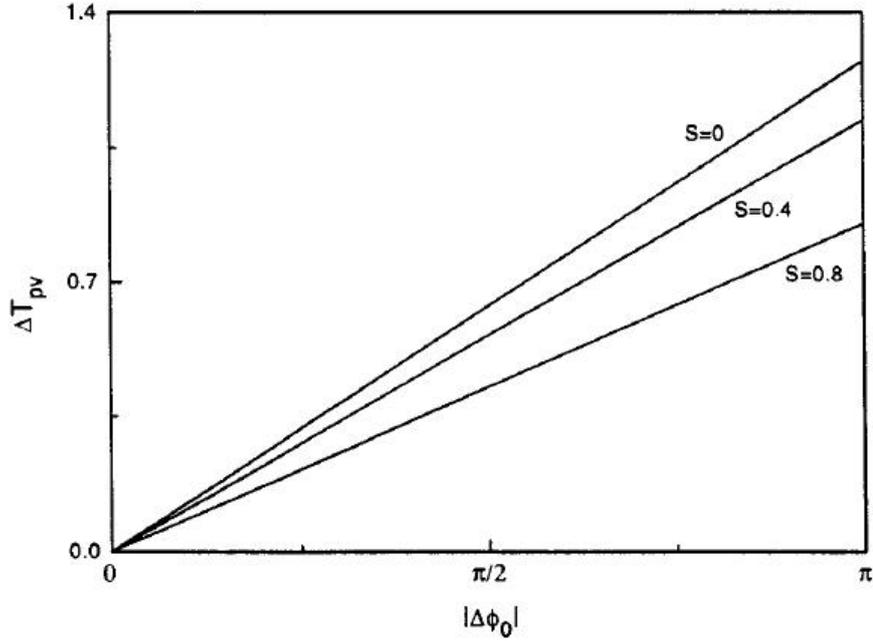


Figura 2.7: Gráfico de ΔT_{pv} calculado em função da mudança de fase no foco $\Delta\Phi_0$. A sensibilidade é indicada de acordo com a inclinação das curvas e decresce vagarosamente para tamanhos de aberturas largos. [14]

Se o sistema experimental e aquisição de dados são capazes de determinar mudança na transmitância da ordem de $\Delta T_{pv} \simeq 1\%$, então o sistema facilmente pode medir variações de fase relacionadas a distorção da frente de onda da ordem de $\frac{\lambda}{250}$. Tais medidas com alta sensibilidade dependem, logicamente, da boa qualidade óptica do sistema e em especial, das amostras.

Aqui, apresenta-se a transmitância para a não linearidade cúbica e pequena variação de fase obtida do Z-scan. O campo elétrico sobre o eixo de propagação e no plano de abertura pode ser obtido através de $r = 0$ em 2.33. Além disso, no limite de uma pequena variação de fase ($|\Delta\Phi_0| \ll 1$), apenas dois termos da somatória em 2.33 precisam ser retidas. Assim, de acordo com [10], a transmitância normalizada seguida de algumas simplificações pode ser escrita como:

$$T(z, \Delta\Phi_0) = \frac{|E_a(z, r = 0, \Delta\phi_0)|^2}{|E_a(z, r = 0, \Delta\phi_0 = 0)|^2} = \frac{|(g + i\frac{d}{d_0})^{-1} + i\Delta\phi_0(g + i\frac{d}{d_1})^{-1}|^2}{|(g + i\frac{d}{d_0})^{-1}|^2} \quad (2.45)$$

Na condição de campo distante ($d \gg z_0$) e as equações 2.33 a 2.38, pode-se usar 2.45 para sobrevir a transmitância normalizada independente geometricamente, isto é no centro do feixe ($r = 0$):

$$T(z, \Delta\Phi_0) = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 V}{(V^2 + 9)(V^2 + 1)} \quad (2.46)$$

com $V = \frac{z-z_0}{z_c}$.

Explicitando o índice de refração não linear (n_2) na expressão 2.46 através da relação 2.44, ainda na qual $\Delta T \simeq \Delta\Phi_0$ por meio da aproximação 2.43, obtém-se que:

$$T = (z, \Delta\Phi_0) = 1 + \frac{16n_2 PLV}{\lambda\omega_0^2 (V^2 + 9)(V^2 + 1)} \quad (2.47)$$

Portanto, a expressão 2.47 é capaz de caracterizar uma medida de Z-scan cujo efeito de não linearidade tem origem eletrônica.

Até aqui, todo o formalismo foi baseado no caso de estado estacionário, ou seja com o feixe de laser no regime CW, mas esses resultados podem ser estendidos para incluir efeitos transientes induzidos por radiação de laser pulsada. Isto é feito usando a mudança de índice de refração média no tempo dada pela relação:

$$\langle \Delta n_0(t) \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Delta n_0(t) I_0(t) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} I_0(t) dt} \quad (2.48)$$

A mudança de fase média $\langle \Delta \Phi_0(t) \rangle$ ainda está relacionada com a mudança média do índice de refração linear $\langle \Delta n_0(t) \rangle$, sendo ambas relacionadas ao tempo através da equação 2.30. Com uma não linearidade respondendo a tempos de decaimento instantâneos relativamente iguais aos do pulso do laser, é obtido para um pulso com perfil temporal gaussiano a expressão:

$$\langle \Delta n_0(t) \rangle = \frac{\Delta n_0}{\sqrt{2}} \quad (2.49)$$

onde Δn_0 representa agora a mudança do índice de refração no foco.

Para uma não linearidade acumulativa, onde o tempo de decaimento é muito maior do que a duração do pulso do laser (exemplo do efeito térmico), a mudança de índice de refração instantânea é representada pela expressão:

$$\Delta n_0(t) = A \int_{-\infty}^t I_0(t') dt' \quad (2.50)$$

onde A é uma constante que depende da natureza não linearidade.

Substituindo a expressão 2.50 em 2.48, obtém-se um fator de fluência médio de $\frac{1}{2}$ como mostra a relação:

$$\langle \Delta n_0(t) \rangle = \frac{1}{2} AF \quad (2.51)$$

onde F é a fluência do pulso no foco dentro da amostra. Vale destacar que o fator $\frac{1}{2}$ é independente da forma temporal do pulso.

É importante lembrar que todas as equações anteriores foram obtidas com base em uma não linearidade cúbica (isto é, efeito de $\chi^{(3)}$). Uma análise similar pode ser realizada para não linearidades de ordens superiores, o que ainda assim acarretaria na aquisição das mesmas curvas características numa análise de Z-scan. Para quantificar tais curvas, é examinado o efeito de uma não linearidade devido a susceptibilidade de quinta ordem $\chi^{(5)}$, o qual pode ser representado por uma mudança no índice de refração dada por $\Delta n = \eta I^2$. Não linearidades encontradas em semicondutores onde o índice de refração é alterado através de portadores de carga gerados pela absorção de dois fótons (isto é, efeito sequencial $\chi^{(3)} : \chi^{(1)}$) aparece com uma não linearidade de quinta ordem [28]. Para um efeito de quinta ordem, assumindo uma amostra fina e usando a aproximação de DG, foi estabelecido que o pico e o vale estão separados por $\simeq 1,2z_0$, que obviamente é diferente do valor definido para o caso de terceira ordem $\simeq 1,7z_0$. Além do mais, cálculos teóricos também mostram que para uma abertura pequena na frente do detector ($S \ll 1$) a variação de transmitância é dada pela relação:

$$\Delta T_{pv} \simeq 0,21 |\Delta \Phi_0| \quad (2.52)$$

onde neste caso a distorção de fase é dada pela expressão:

$$\Delta\Phi_0 = k\eta I^2 \left(\frac{1 - e^{-2\alpha L}}{2\alpha} \right) \quad (2.53)$$

Cálculos teóricos informam também que a equação 2.52 com dependência no tamanho da abertura, tal como no caso da não linearidade de terceira ordem, pode ser dada pela expressão:

$$\Delta T_{pv} \simeq 0,21(1 - S)^{0,25} |\Delta\Phi_0| \quad (2.54)$$

Há ainda flutuações estatísticas da intensidade do laser e imperfeições de superfície nas amostras podem levar a mudanças sistemáticas na transmitância numa varredura z . Tais características podem mascarar o efeito de refração não linear e são denominados de “efeitos parasíticos”. No entanto eles podem ser substancialmente reduzidos se subtrair a transmitância dada por uma medida de Z -scan feita em baixa intensidade de luz (T_v) pela medida realizada com alta intensidade de luz (T_p). Esta simples relação de subtração recupera a diferença entre o pico e o vale ΔT_{pv} original oriundo do efeito de refração não linear e ainda será exposta com mais detalhes.

2.3.2 Absorção não linear

Sabe-se que certos materiais podem apresentar simultaneamente refração e absorção não linear, razão pela qual nesta seção se apresenta um método da técnica Z -scan que pode determinar também o coeficiente de absorção não linear. Como já é conhecido, altas não linearidades em materiais estão associadas com uma transição ressonante de natureza de um ou vários fótons. A absorção não linear nestes materiais podem ser devido: à absorção de vários fótons, saturação da absorção de um único fóton, ou ainda absorção dinâmica de portadores livres tendo forte efeito na medida de refração não linear usando a técnica de Z -scan.

Como mencionado inicialmente, uma medida de Z -scan sem abertura ($S = 1$) determinará o coeficiente de absorção não linear da amostra já que nesta configuração a refração não linear é totalmente insensível ao experimento. Espera-se que as curvas obtidas desta medida sejam simétricas com respeito ao plano focal ($z = 0$), onde a curva possui a transmitância mínima (no caso de absorção de vários fótons) ou ainda transmitância máxima (no caso de saturação da absorção) [29].

Levando em consideração apenas o caso de absorção de dois fótons, a susceptibilidade não linear de terceira ordem é dada pela relação complexa:

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)} \quad (2.55)$$

Neste processo, dois fótons são simultaneamente absorvidos, excitando um material. A seção de choque de absorção deste processo é muitas ordens de grandez menor do que a seção de choque do processo de absorção de um fóton. Assim, aquele processo torna-se importante à medida que a intensidade de luz incidente no material aumenta [13].

A parte imaginária da relação 2.55 está relacionada com o coeficiente de absorção não linear (β) pela expressão:

$$\chi_I^{(3)} = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (2.56)$$

e a parte real está relacionada à refração não linear pela seguinte expressão:

$$\chi_R^{(3)} = \frac{2n_0^2 \epsilon_0 c n_2}{36} \quad (2.57)$$

Tendo o interesse em baixas excitações, os efeitos de portadores livres (refrativo ou absorvivo) podem ser desprezados. Em virtude desta aproximação, as equações 2.26 e 2.27 serão reavaliadas após a substituição da relação 2.58, que envolve o coeficiente de absorção total com os coeficientes de absorção linear e o não linear do material de acordo com a intensidade:

$$\alpha(I) = \alpha + \beta I^2 \quad (2.58)$$

Esta substituição produzirá uma distribuição de intensidade e uma mudança de fase na superfície de saída da amostra dadas pelas relações [14], [25]:

$$I_s(z, r, t) = \frac{I(z, r, t)e^{-\alpha L}}{1 + q(z, r, t)} \quad (2.59)$$

$$\Delta\Phi(z, r, t) = \frac{k\gamma}{\beta} \ln[1 + q(z, r, t)] \quad (2.60)$$

sendo $q(z, r, t) = \beta I(z, r, t)L_{ef}$ (sendo z a posição da amostra).

Através da combinação das equações 2.59 e 2.60, pode-se encontrar o campo elétrico complexo na superfície de saída da amostra [25]:

$$E_s = E(z, r, t)e^{-\frac{\alpha L}{2}}(1 + q)^{\frac{ik\gamma}{\beta} - \frac{1}{2}} \quad (2.61)$$

A equação 2.61 se reduz a 2.31 no limite sem absorção não linear (isto é, $\beta \rightarrow 0$).

Em geral, a transformada de Hankel de ordem zero aplicada em 2.61 dará a distribuição do campo na abertura, o que combinado com 2.39 e 2.40 produz a transmitância. Para $|q| < 1$, segue uma expansão em série binomial em potência de q , de modo que a equação 2.61 pode ser expressa em função de uma soma de feixes gaussianos similar ao caso puramente refrativo descrito anteriormente como segue:

$$E_s = E(z, r, t)e^{-\frac{\alpha L}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{q(z, r, t)^m}{m!} \cdot \left[\prod_{n=0}^m \left(\frac{ik\gamma}{\beta} - \frac{1}{2} - n + 1 \right) \right] \quad (2.62)$$

na qual o perfil espacial gaussiano está implícito em $q(z, r, t)$ e também $E(z, r, t)$.

O modelo do campo complexo na abertura pode ser obtido da mesma maneira como na contribuição puramente refrativa. Tal resultado pode ser de novo representado por 2.33 se for substituído o termo $\frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!}$ na soma dada pela relação:

$$f_m = \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \prod_{n=0}^m \left[1 + i(2n - 1) \frac{\beta}{2k\gamma} \right] \quad (2.63)$$

com $f_0 = 1$. O termo $\frac{\beta}{2k\gamma}$ é a razão entre a parte imaginária e real da susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$ e mostra claramente que há um acoplamento entre as contribuições refrativas e absorcivas no perfil do feixe para o campo distante na abertura, vista pela transmitância do Z-scan. Sem a abertura, a transmitância de Z-scan é insensível à distorção do feixe, porém sensível a absorção não linear. Portanto, a intensidade total transmitida neste caso de $S = 1$ é obtida por integração espacial de 2.59 em relação a r no ponto z tal como mostra a potência transmitida $P(z, t)$ como segue:

$$P(z, t) = P_i(t)e^{-\alpha L} \frac{\ln[1 + q_0(z, t)]}{q_0(z, t)} \quad (2.64)$$

onde $q_0(z, t) = \frac{\beta I_0(t) L_{ef}}{\frac{(1+z^2)}{z_0^2}}$ e $P_i(t) = \frac{\pi \omega_0^2 I_0(t)}{2}$.

Para um pulso de luz com perfil temporal gaussiano, a expressão 2.64 pode ser integrada para dar a transmitância de energia normalizada:

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q_0(z, 0) e^{-r^2}] dr \quad (2.65)$$

Para $|q_0| < 1$, a equação 2.65 pode ser expressa em termos da intensidade de pico cuja forma da somatória mais conveniente para uma avaliação numérica é dada pela expressão:

$$T(z, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)^{\frac{3}{2}}} \quad (2.66)$$

Se a radiação incidente for cw, a expressão 2.66 fica numa forma mais simples:

$$T(z, S = 1) = \frac{P(z)}{P_i(z)} \quad (2.67)$$

Assim, a transmitância para campo distante com $S = 1$ fica representada por:

$$T(z) = \frac{1 + (\frac{2\pi}{\lambda}) L_{ef} I_0 n_2}{1 + V^2} \quad (2.68)$$

Então, uma vez que a varredura Z-scan para $S = 1$ é realizada, o coeficiente de absorção não linear β pode ser deduzido. De posse deste valor, uma varredura Z-scan com a abertura colocada na frente do fotodetector $S < 1$ pode ser usada para extrair o coeficiente desconhecido, que neste caso é o coeficiente de refração não linear n_2 . Na prática, os dois efeitos são extraídos da técnica de Z-scan sem a necessidade de ajustes teóricos detalhados dos dados experimentais. A Figura 2.8 (b) mostra no caso de $S = 1$, que será sensível somente a absorção não linear tendo um valor mínimo em $z = 0$. Repetindo a medida nas mesmas condições com uma abertura (sistema sensível também à refração não linear) obtém-se o resultado mostrado na Figura 2.8 (a). Neste caso em que o sistema é sensível também à refração não linear, observa-se a curva diferente daquela do sistema puramente refrativo, pois como mencionado anteriormente a absorção não linear suprime o pico e intensifica o vale. Para se obter n_2 (consequentemente β), é feita a divisão da curva normalizada realizada com a abertura $S < 1$ pela curva normalizada realizada sem abertura $S = 1$. Como mostra a Figura 2.8 (c), o resultado é uma nova varredura de Z-scan onde ΔT concorda com as características do sinal no caso puramente refrativo com um erro de $\pm 10\%$.

2.4 Extensões experimentais do método de Z-scan

Desde a introdução da técnica de Z-scan, originalmente aplicada em meios transparentes e de absorção de dois fótons, várias extensões vêm sendo introduzidas para torná-la aplicável às diferentes situações físicas além de aumentar sua sensibilidade. Pode-se citar como exemplo o Z-scan com duas cores, onde a técnica é usada para determinar o coeficiente de absorção não degenerado de dois fótons e do índice de refração não linear não degenerado [30] e [31]. Neste experimento, onde é necessário que dois feixes se superponham perfeitamente no interior da amostra, um feixe intenso bombeia a amostra na região

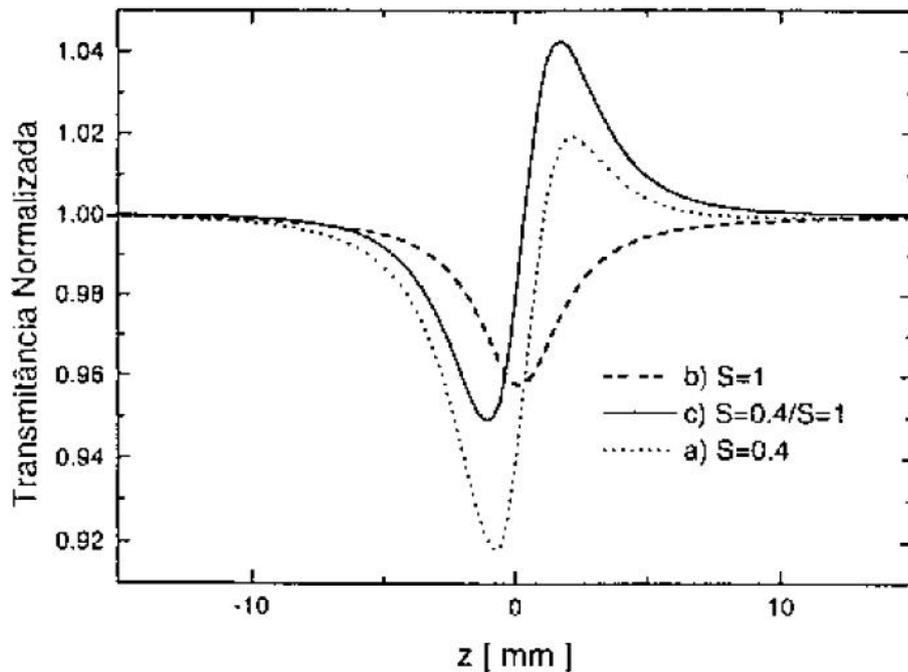


Figura 2.8: Simulação teórica de Z-scan para o caso de amostras que apresentam absorção de dois fótons. Em (a) a medida é feita com abertura $S < 1$, em (b) a medida feita sem abertura $S = 1$ e em (c) a razão entre as curvas anteriores. [25]

absorciva, enquanto o outro feixe fraco investiga a não linearidade óptica não degenerada induzida por modulação cruzada de fase.

No que se refere ao aumento de sensibilidade da técnica de Z-scan, foram propostas várias extensões. Pode-se citar Hermann *et.al.* [32] que propuseram a colocação de uma lente entre a amostra e o plano de detecção afim de triplicar a sensibilidade da técnica. Já Grosz *et.al.* [33] propuseram uma variação da técnica de Z-scan com duas lentes, permitindo medidas mais rápidas e sensíveis onde o deslocamento da amostra é desnecessário. Até o presente, não pode-se afirmar conhecimento experimental de tais técnicas ou que já tenham sido realizadas.

Segundo [34], a utilização de um feixe com perfil “top hat” permite que a sensibilidade da técnica de Z-scan seja elevada de um fator 2,5 em relação ao mesmo experimento com feixe de perfil gaussiano. Já T. Xia *et.al.* [35] introduziram uma modificação simples à técnica capaz de aumentar a sensibilidade de forma que seja possível medir distorções na frente de onda da ordem de $\frac{\lambda}{10^4}$, quando acompanhada por métodos que compensem as flutuações espaciais do perfil do feixe. Nesta técnica troca-se a abertura por um disco opaco. Assim, o padrão luminoso observado no plano de detecção assemelha-se ao halo de um eclipse solar. Através desta modificação, pode-se aumentar em até 15 vezes a sensibilidade da técnica convencional. Entretanto, vale salientar que o uso desse método requer um feixe gaussiano de boa qualidade além de um alinhamento bastante rigoroso do disco.

A maioria desses experimentos com técnica de Z-scan, são realizados com meios do tipo Kerr cuja resposta é rápida e na região espectral transparente da amostra. Nesses casos, a frequência do laser está longe de qualquer ressonância do meio, o que implica em susceptibilidade não linear baixa, sendo necessária a utilização de altas intensidades para que o efeito seja observável.

Em 1994, Oliveira *et.al.* [36] propuseram uma extensão da técnica que possibilita a determinação do índice de refração não linear na região absorciva com um único feixe (caso degenerado). Nessa técnica, denominada varredura z resolvida no tempo ou ainda Z-scan resolvido no tempo com um único feixe, pode-se eliminar efeitos lineares parasíticos através da detecção temporal do sinal, o que aumenta a sensibilidade da técnica convencional.

2.4.1 A técnica de Z-scan resolvida no tempo

A técnica de Z-scan vem sendo aplicada a meios com tempos de respostas rápidos usando radiação pulsada. Alguns exemplos de materiais onde esta técnica foi aplicada são: semicondutores [10], vidros dopados com semicondutores [30], filmes finos [37], humor vítreo [38] e outros.

A teoria utilizada no formalismo de DG não prevê o emprego da técnica de Z-scan em meios cujas propriedades ópticas saturam com a intensidade de luz incidente I (absorvedores saturáveis). Quando $I \simeq I_s$ (intensidade de saturação), a fase do campo elétrico que se propaga no interior da amostra se afasta do perfil gaussiano e sofre um achatamento no topo por causa da saturação. A inclusão do efeito de saturação da absorção nas equações que governam o processo de varredura de Z-scan não permite a determinação de uma solução analítica para a fase, impossibilitando o cálculo na saída da amostra. Também, este comportamento da fase não permite a utilização do método de DG, o que impede o uso da teoria desenvolvida por Sheik-Bahae *et. al.* [39].

Este problema pode ser tratado com o uso do formalismo da transformada de Hankel. De acordo com Oliveira *et. al.* [40], a aplicação da técnica de Z-scan a absorvedores saturáveis é possível graças a uma teoria alternativa do cálculo do padrão de difração de um feixe que se propaga num meio não linear. Através da transformada de Hankel de ordem zero este padrão é obtido e os resultados para intensidades baixas (isto é, $I \ll I_s$) concordam com os resultados obtidos pela teoria de DG.

Neste trabalho, também foi introduzida a valiosa contribuição experimental à técnica de Z-scan resolvida no tempo [36], capaz de eliminar efeitos lineares espúrios. Grande parte desses efeitos, são provenientes do mau polimento ou não paralelismo das faces da amostra e podem ser eliminados normalizando uma medida realizada com alta intensidade por outra realizada com baixa intensidade usando-se um chopper¹ para modular o sinal e um osciloscópio para monitorar a evolução temporal da transmitância.

Através dessa técnica de Z-scan resolvida no tempo, imediatamente após a abertura do chopper, não houve tempo para que o efeito não linear se manifestasse, então a transmitância é puramente linear em $t = 0$. Num tempo $t = \tau > T_1$, onde T_1 é o tempo característico da manifestação do efeito não linear, o efeito já se manifestou por completo e a transmitância apresenta tanto as contribuições lineares quanto as não lineares. O sistema de aquisição mede a intensidade em $t = 0$, isto é I_{t_i} e antes do fechamento do chopper em $t = \tau$ I_{t_f} (quando os efeitos não lineares estão presentes na amostra) e calcula a razão entre esses valores, o que fornece a transmitância a cada ponto livre das contribuições lineares. Além disso, o osciloscópio faz a média de vários pontos coletados em uma mesma posição ao longo do percurso para melhorar a relação sinal/ruído. A aplicabilidade desta técnica a meios rápidos é limitada pela velocidade com a qual é possível se efetuar a modulação. Esta extensão do método de Z-scan permite a medida de distorções não lineares da frente de onda da ordem de $\frac{\lambda}{10^4}$.

¹Modulador mecânico que interrompe o feixe de luz em intervalos regulares de tempo.

De acordo com a Figura 2.9 pode-se observar o efeito da não linearidade sobre o sinal incidente modulado em diferentes posições da amostra ao longo do feixe. No caso (a), a amostra está logo após o foco onde a normalização do sinal detectado é maior que 1, ou seja $\frac{I_{t_f}}{I_{t_i}} > 1$. No caso (b), ela está antes do foco e $\frac{I_{t_f}}{I_{t_i}} < 1$. Por fim, em (c) a amostra está longe do foco onde não há variação do índice de refração não linear $\frac{I_{t_f}}{I_{t_i}} \simeq 1$.

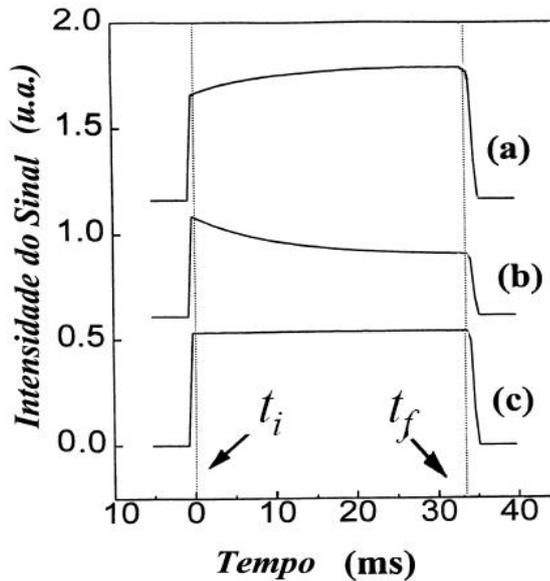


Figura 2.9: Comportamento do sinal de Z-scan no caso da técnica resolvida no tempo para uma amostra de $GdAlO_3 : Cr^{3+}$ cujo índice de refração não linear é positivo ($n_2 > 0$). Em (a) tem-se $z = 0, 85z_c$ e (b) $z = -0, 85z_c$ mostram respectivamente sinais explícitos de efeitos não lineares da amostra. São conseguidos nas regiões próximas do foco por onde a amostra translada. Por último em (c) $z = 7z_c$ observa-se um sinal desprovido de qualquer efeito não linear na amostra, o que é conseguido com a amostra longe da região focal. [24]

Embora o gráfico apresentado seja de uma amostra diferente da utilizada neste trabalho, a forma da curva é exatamente igual para o caso modulado, mostrando que o importante nesse tipo de experimento é a existência ou não de efeitos não lineares. É importante lembrar também que a forma da curva (a) da Figura 2.9 indica um $n_2 > 0$; caso a forma da curva fosse (b) indicaria $n_2 < 0$. A forma da curva (c) pode indicar tanto a transição de transmitância entre o máximo (pico) e mínimo (pico) que passa pelo zero, como também a completa ausência do efeito não linear devido a amostra estar longe da região focal do feixe.

Segundo Andrade [41], imediatamente após a abertura da “pá” do chopper ($t_i = 0$), os estados excitados metaestáveis com tempos de vida longos ($\tau \simeq ms$) ainda não foram populados e/ou a amostra não recebeu energia suficiente para aumentar sua temperatura. A medida que o tempo evolui, os estados excitados são populados e/ou a amostra se aquece o suficiente para que os efeitos não lineares e/ou térmico se manifestem. Para $t \gg \tau$, a população do estado excitado atinge seu estado estacionário e a transmitância apresenta contribuições lineares e não lineares. Assim, o sistema de aquisição sincronizado com o sinal do chopper realiza uma medida de transmissão de $t = t_i$ e uma segunda medida de $t = t_f$ como na Figura 2.9.

2.5 Contribuições eletrônicas e térmicas no índice de refração não linear

Após toda essa discussão, vale salientar que a origem de um efeito não linear pode ser tanto térmico quanto eletrônico ou ainda uma contribuição de ambos. Sendo esta uma das preocupações deste trabalho, procurou-se um meio de distinguir tais efeitos por meio da técnica Z-scan.

De acordo com Freitas [42], a propagação de um feixe através de um meio dielétrico induz mudanças no índice de refração causadas pela autofocalização ou autodefocalização. Medidas em tempo resolvido tal como Z-scan e/ou Lente Térmica (LT)² não é simples de separar a contribuição eletrônica da térmica para a mudança no índice de refração pois ambas contribuições usualmente possuem tempos de respostas similares. Particularmente, nas medidas de lente térmica há um maior incomodo no estudo de não linearidades eletrônicas o que faz vários artigos na literatura, com diferentes tipos de materiais, apresentarem equivocadamente resultados de não linearidades térmicas como sendo efeitos eletrônicos. Já nas medidas de Z-scan o que se observa é a contribuição mais importante (que pode ser térmica ou eletrônica) no sinal da transmitância.

Falando mais especificamente do efeito de LT que foi descoberto em 1965 [43], desde então foram feitas configurações experimentais que utilizam desde um único laser [44] até a de dois lasers na forma descasada [45] e [46], onde esta última é a técnica mais sensível e caracteriza-se por utilizar um laser de prova com diâmetro na amostra maior do que o do laser de excitação.

A espectroscopia de LT tem como ponto de partida a incidência de um feixe laser de perfil gaussiano em um meio absorvedor. A energia do feixe laser, ao ser absorvida, produz aquecimento na região iluminada e como a intensidade é maior em seu centro, uma distribuição radial de temperatura é criada, produzindo uma variação no índice de refração em função do aquecimento, e consequentemente variando o caminho óptico percorrido pelo laser. Isto faz com que a região iluminada se comporte como uma lente que poderá mudar a intensidade do centro do feixe laser. Esta mudança depende das propriedades ópticas e térmicas do material analisado, tais como o coeficiente de absorção óptica, a condutividade, a difusividade térmica e a variação do índice de refração com a temperatura $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ que num experimento de Z-scan se apresenta na mesma forma gráfica da assinatura z para o efeito de origem puramente eletrônica.

A formação da lente térmica ocorre através de um transiente que é da ordem de milissegundos. Este é o tempo necessário para que o equilíbrio térmico seja alcançado. Na maioria dos líquidos, o índice de refração muda com a temperatura devido à diminuição da densidade dos mesmos na região iluminada [47], [48]. Neste caso $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ é negativo, e a lente provocará divergência do feixe laser. Em sólidos, $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ pode ser positivo ou negativo, dependendo da composição da amostra. Para o caso de amostras com alta mudança da polarizabilidade eletrônica com a temperatura, $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ pode ser positivo e assim o feixe laser será convergido depois de passar pela amostra. A partir da utilização de um pequeno orifício posicionado na frente de um fotodiodo, a intensidade do centro do feixe pode ser monitorada e associada à lente formada na amostra, permitindo a determinação quantitativa de suas propriedades ópticas e térmicas.

Pulando cronologicamente para o modelo aberrante de dois feixes utilizando a con-

²efeito causado pela deposição de calor via processo de decaimento não radiativo após a energia do laser ter sido absorvida pela amostra.

figuração de modo descasado proposto por Shen[45], bem como toda demonstração de detalhes teóricos, a seguinte expressão descreve a variação de intensidade no centro do laser de prova no detector:

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (2.69)$$

na qual $I(0) = \left| \frac{C}{(1+iV)} \right|^2$ é o valor de $I(t)$ quando t ou θ são iguais a zero (isto é, a intensidade do laser de prova no detector antes da formação de LT na amostra), além de:

$$C = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda} z_1\right) \frac{i\pi\omega_{1p}^2}{\lambda_p z_2} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p} z_2\right) \quad (2.70)$$

Ainda para a expressão 2.69, tem-se os seguintes parâmetros para o feixe gaussiano:

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_{0e}} \right)^2 \quad (2.71)$$

que mede o casamento dos feixes de prova e excitação (isto é, os feixes estarão casados quando $m = 1$); vale ressaltar que ω_{1p} é o raio do feixe de prova na posição da amostra, ω_{0e} é a cintura mínima do feixe de excitação³;

$$V = \frac{z - z_0}{z_c} \quad (2.72)$$

na qual V é o parâmetro geométrico da montagem de LT (lembrando que $z - z_0$ é a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra);

$$z_c = \frac{\pi\omega_{0p}^2}{\lambda_p} \quad (2.73)$$

sendo a distância confocal do feixe de prova;

Assim, o raio do feixe com perfil gaussiano é expresso pela seguinte relação:

$$\omega = \sqrt{m}\omega_0 \sqrt{1 + \left[\frac{(z - z_0)}{z_c} \right]^2} \quad (2.74)$$

onde ω_0 representa o raio na cintura do feixe focalizado e m basicamente o quão gaussiano é o feixe.

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} \quad (2.75)$$

sendo o tempo característico de resposta no sinal;

$$D = \frac{k}{\rho c} \quad (2.76)$$

sendo D a difusividade térmica da amostra e está relacionada com a condutividade térmica.

³na montagem experimental de Z-scan, $\omega_p = \omega_e = \omega_0$ por utilizar apenas um feixe.

Já a amplitude do sinal transiente da LT (θ) é proporcional a diferença de fase do feixe de prova, devida a variação radial no índice de refração da amostra em função da temperatura:

$$\theta = -\frac{P\alpha L(dn/dT)}{k\lambda} \quad (2.77)$$

no qual P é a potência de absorção, α o coeficiente de absorção total, L o comprimento da amostra, k condutividade térmica e λ o comprimento de onda.

Na configuração de feixe único ou modo casado, o raio do laser de prova deve ser igual ao raio do feixe laser de excitação na amostra, fornecendo o valor $m = 1$. Assim, a expressão 2.69 também pode descrever a variação de intensidade do laser de prova no detector para a configuração de modo casado.

Fazendo uma expansão na relação 2.69 e pegando apenas o termo de primeira ordem (isto é, linear) obtém-se a seguinte forma utilizada para descrever o efeito de Z-scan para amostras que apresentam não linearidades de origem predominantemente térmica.

$$\frac{I(t)}{I(0)} = 1 - \theta \tan^{-1} \left(\frac{2V}{(9 + V^2)\frac{t_c}{2t} + 3 + V^2} \right) \quad (2.78)$$

Portanto, como já foi dito antes, medidas resolvidas no tempo de Z-scan alteram o índice de refração não linear produzindo uma diferença de fase resultante na transmitância do feixe através de uma abertura no campo distante. Tal diferença de fase total (T) pode se apresentar como uma soma de contribuição do efeito térmico (t) e efeito eletrônico (e):

$$\Delta\Phi_0^T = \Delta\Phi_0^e + \Delta\Phi_0^t \quad (2.79)$$

Em resumo, a redistribuição de população entre os níveis de energia excitado e fundamental tem um papel importante na variação do índice de refração. Neste caso, esta redistribuição muda a susceptibilidade óptica total do sistema e conseqüentemente seu índice de refração. Para o caso onde o feixe de excitação é gaussiano, a distribuição espacial da população também seguirá a forma gaussiana. Logo, o perfil da variação no índice de refração (Δn) será semelhante ao de uma lente⁴. Tal fenômeno é conhecido como Lente de População (LP). Assim, em primeira aproximação a população do estado excitado é proporcional à intensidade (I), e o efeito de LP é equivalente ao efeito Kerr onde $\Delta n = n_2 I$. Portanto, se $n_2 > 0$ a lente formada é convergente e caso contrário ela é divergente. Assim, usando o método de integração na difração de Kirchoff [42] pode-se incluir as contribuições térmica e elétrica na variação total de transmitância normalizada de tal forma que a transmitância total é dado pela expressão:

$$\Delta T = 1 + \left[\frac{4\Delta\Phi_0^{el}V}{(1 + V^2)(9 + V^2)} - \theta \tan^{-1} \left(\frac{2V}{(9 + V^2)\frac{t_c}{2t} + 3 + V^2} \right) \right] \quad (2.80)$$

⁴efeito semelhante ao caso térmico.

Capítulo 3

Procedimento experimental

A técnica de Z-scan possui uma montagem experimental relativamente simples, porém, sendo totalmente nova para o laboratório do G.E.F.F. do departamento de Física da UEM, foram necessárias diferentes montagens além de diversas medidas para a real compreensão do experimento. Existem várias maneiras de se obter um sinal de Z-scan, entre elas a escolhida neste trabalho foi a de Z-scan resolvida no tempo [36]. Isso porque o sinal de Z-scan obtido da forma proposta por Sheik-Bahae et. al. [9] e [10] é muito susceptível a erros devido ao mau polimento ou falta de paralelismo das superfícies das amostras.

3.1 Montagem experimental

As medidas de Z-scan foram realizadas utilizando-se do aparato experimental mostrado na Figura 3.1. Fazendo uma descrição mais detalhada, a amostra é descolada ao longo da direção de propagação do feixe cujo comprimento de onda $\lambda = 532 \text{ nm}$ é produzido pelo laser de Nd:YAG (modelo COMPASS 315M-100 da marca COHERENT) que possui potência máxima de 100 mW e opera no modo fundamental TEM_{00} e possui alta estabilidade de potência. A focalização do feixe é feita com uma lente plano-convexa de foco $f \simeq 50 \text{ mm}$. A posição da amostra em relação ao plano focal foi variada entre $-z$ e $+z$ passando por z_0 , sendo $-z$ a posição da amostra antes do foco z_0 da lente e $+z$ a posição da amostra depois do foco z_0 , com a utilização de um motor de passo de precisão¹ acoplado a uma mesa transladora com percurso total de 10 cm . A modulação do feixe luminoso foi feita com um chopper de duas “pás” de frequência variável até $\sim 200 \text{ Hz}$.

A Figura 2.4 mostra com mais detalhe a focalização do feixe na amostra na região de z_0 e como o mesmo diverge fortemente até chegar a abertura e ao fotodetector. Assim, para distâncias grandes entre a amostra e o diafragma (campo distante) o diâmetro do feixe é muito maior do que o inicial, exigindo uma abertura S que representa a percentagem de luz que chega ao fotodetector para que efeitos não lineares refrativos sejam observados. Este fotodetector, por sua vez faz a detecção do sinal transmitido pela amostra e pela abertura. Foi escolhido um fotodetector com área ativa grande ($\sim \text{cm}^2$) e tempo de resposta ($\sim 50 \mu\text{s}$) para uma maior comodidade na variação do diâmetro do diafragma até a escolha ideal de $S \simeq 15\%$, já que para medidas da absorção não linear o feixe deve estar todo contido na área efetiva do fotodetector.

O sinal captado pelo fotodetector é enviado a um circuito amplificador que aumenta a amplitude do sinal sem a necessidade de um aumento de potência luminosa na amostra.

¹ $1 \text{ passo} = 25,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}$.

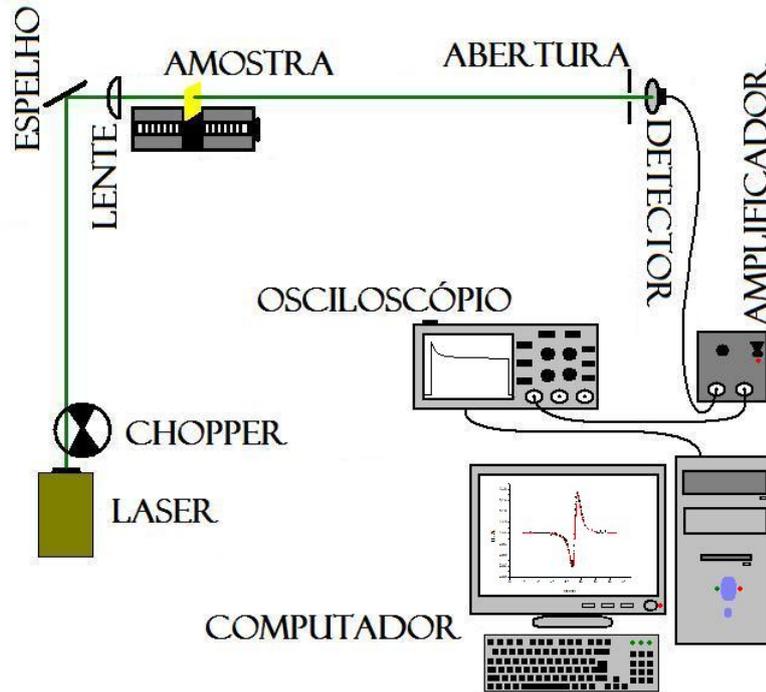


Figura 3.1: Esquema da montagem experimental utilizada para o Z-scan.

Após amplificado o sinal é enviado para o osciloscópio via cabo BNC. No osciloscópio (marca TEKTRONIX e modelo TDS 210) define-se o momento onde o efeito não linear realmente começa e termina através dos tempos inicial t_i e final t_f , respectivamente, como mostra a Figura 2.9; também se determina a exata frequência dos pulsos de luz que chega na amostra ($f = 198 \text{ Hz}$) bem como o tempo ($t = 0,00250 \text{ s}$) da “janela” entre t_i e t_f para que o efeito ocorra. A súbta subida e a descida do sinal modulado decorrente da utilização do chopper são desconsiderados, pois representam a chegada de luz por meio da abertura da “pá” do chopper e a ausência de luz devido o seu fechamento. Cada medida é enviada ao computador através da interface RS232 que, por meio de um software próprio do osciloscópio captura as intensidades obtidas em t_f e t_i para cada posição z da amostra. Esses dados foram exportados para um software gráfico para análise e ajuste com os modelos teóricos. Através desse software determina-se também a razão entre as transmitâncias dos tempos finais e iniciais representados por $\frac{T_{t_f}}{T_{t_i}}$ em função de z . Portanto, repetindo-se várias vezes tal procedimento constrói-se os gráficos da transmitância normalizada em função da posição em relação à lente para as diferentes amostras utilizadas neste trabalho.

3.2 As amostras

A presente seção tem por objetivo descrever, introduzir dados técnicos e características das amostras utilizadas para análise e discussão deste trabalho. Cabe ressaltar novamente que, nosso objetivo central é o estudo, montagem e caracterização da técnica de Z-scan e verificar a viabilidade de separar as contribuições eletrônica e térmica a partir do experimento realizado com laser cw modulado em baixa frequência ($\sim 200 \text{ Hz}$). Assim, não nos dedicamos a preparação de amostras, mas utilizamos amostras preparadas por pesquisadores do grupo de vidros e cerâmicas do Departamento de Física e Química da

UNESP - Campus Ilha Solteira. Portanto, nas seções que se seguem não apresentaremos detalhes da preparação das amostras, mas sim uma descrição sucinta das características físicas principais necessárias para a compreensão de nossos resultados.

3.2.1 Solução de café

Como dito no capítulo anterior tanto o efeito eletrônico quanto o efeito térmico (LT) podem resultar em curvas de Z-scan semelhantes, portanto para iniciar a caracterização da técnica necessitamos de uma amostra que possua somente uma das contribuições (eletrônica ou térmica). Partindo-se de uma amostra com parâmetros bem conhecidos, como é o caso da água, pode-se verificar a acurácia dos nossos resultados bem como a do modelo de ajuste para analisá-los. Sabe-se que a água pura não apresenta efeitos não lineares eletrônico, razão pela qual foi utilizado uma pequena quantidade de corante natural (café) de modo que a solução apresente um efeito térmico bem visível no experimento de Z-scan.

Esta amostra é feita de café comum, apenas mais diluída em água e armazenada numa cubeta de quartzo com espessura interna de 2 mm . Um corante artificial não foi utilizado para tal solução porque poderia apresentar reações químicas desnecessárias aos olhos desse trabalho.

3.2.2 Vidro telureto

As amostras dos vidros teluretos foram fornecidas pelo Prof. Dr. Keizo Yukimitu do Grupo de Vidros e Cerâmicas do Departamento de Física e Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Unesp Campus Ilha Solteira. Entretanto, falando de forma geral, segundo Lima *et. al.* [49], os vidros teluretos são de grande interesse científico e tecnológico devido à sua baixa temperatura de fusão, a boa transmissão no espectro visível e certas regiões do infravermelho (acima de $7\ \mu\text{m}$), alto índice de refração, alta constante dielétrica e grande susceptibilidade não linear de terceira ordem. Este material também pode ser usado para gerar o terceiro harmônico (ou ainda efeito Kerr óptico) [50] e [53], que é essencial para efeitos ópticos modulados em altas velocidades.

A introdução de titânio na composição de base do telureto ($\text{TeO}_2 - \text{base}$) é conhecida por induzir mudanças significativas na sua estabilidade, onde a cristalização e temperatura de transição do vidro são fortemente afetados [54]. Assim, além de mudanças nas propriedades ópticas, térmicas e mecânicas, também são esperados mudanças com a incorporação de titânio, o que pode influenciar as características do vidro em termos de aplicações fotônicas.

As propriedades termo-ópticas estão entre as mais importantes características que determinam os valores de mérito de vidros ópticos. Entre elas, a difusividade térmica (D) é conhecida por ser fortemente dependente da composição e variáveis microestruturais bem como condições de processamento [55] e [46]. A mudança do comprimento de percurso óptico com relação ao coeficiente de temperatura ($\frac{ds}{dT}$) descreve a distorção termicamente induzida do feixe de laser após sua passagem pela amostra [55], que ainda depende dos coeficientes de expansão térmica e de polarizabilidade eletrônica induzida. O calor específico (C_p) também fornece informações sobre a estrutura do vidro, coeficientes de energia do fônon além de difusão de calor [56]. Sabe-se que a construção de dispositivos ópticos requer materiais com altos valores de D a fim de obter processos térmicos mais eficientes e $\frac{ds}{dT}$ mínimo para evitar a formação do efeito de lente térmica. Todas estas características

são essenciais quando a excitação é feita com lasers de alta potência.

A absoluta determinação das propriedades termo-ópticas exige a medição de uma vasta gama de parâmetros físicos acompanhado da combinação de várias técnicas. Portanto, neste trabalho foram usados os resultados das propriedades obtidas de trabalhos prévios através da técnica de lente térmica (*LT*), calorimetria de relaxação térmica (*CRT*) e interferométrica óptica (*IO*) para determinar D , $\frac{ds}{dT}$ e C_p para as seguintes concentrações (*mol%*) de vidros teluretos: $80TeO_2 - 20LiO_2$ (TeLi), $80TeO_2 - 15LiO_2 - 5TiO_2$ (TeLiTi-5), $80TeO_2 - 10LiO_2 - 10TiO_2$ (TeLiTi-10) e $80TeO_2 - 5LiO_2 - 15TiO_2$ (TeLiTi-15). As medidas dos parâmetros são utilizados para o cálculo da condutividade térmica (K), do coeficiente de temperatura do índice de refração ($\frac{dn}{dT}$), o coeficiente de expansão térmica linear (a) e o coeficiente de temperatura da polarizabilidade eletrostática (φ) tal como mostra a Tabela 3.1 [49].

Amostra	TeLi	TeLiTi-5	TeLiTi-10
n	2, 1	2, 2	2, 2
$D(10^{-3}cm^2s^{-1})$	$2, 7 \pm 0, 1$	$3, 0 \pm 0, 1$	$2, 9 \pm 0, 1$
$C_p(Jg^{-1}K^{-1})$	$0, 49 \pm 0, 02$	$0, 47 \pm 0, 02$	$0, 46 \pm 0, 01$
$K(10^{-3}WK^{-1}cm^{-1})$	$6, 4 \pm 0, 5$	$6, 8 \pm 0, 5$	$6, 5 \pm 0, 5$
$\frac{ds}{dT}(10^{-5}K^{-1})$	$1, 1 \pm 0, 2$	$1, 2 \pm 0, 2$	$1, 4 \pm 0, 2$
$a(10^{-5}K^{-1})$	$2, 4 \pm 0, 5$	$2, 6 \pm 0, 5$	$3, 2 \pm 0, 5$
$\frac{dn}{dT}(10^{-5}K^{-1})$	$-2, 2 \pm 0, 6$	$-2, 7 \pm 0, 6$	$-3, 4 \pm 0, 6$
$\varphi(10^{-5}K^{-1})$	6 ± 2	6 ± 2	8 ± 2

Tabela 3.1: Valores dos parâmetros físicos: índice de refração n , difusividade térmica D , calor específico C_p , e condutividade térmica K e variação do comprimento óptico pelo coeficiente de temperatura $\frac{ds}{dT}$ para as amostras de TeLi, TeLiTi-5 e TeLiTi-10 [49].

3.2.3 PVA:CdS

Novamente, as amostras de PVA foram fornecidas pelo Prof. Dr. Victor C. Solano Reynoso do Grupo de Vidros e Cerâmicas do Departamento de Física e Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Unesp Campus Ilha Solteira. De forma geral, o poli(álcool vinílico) - PVA é uma resina sintética. De acordo com Mura [57] o PVA é um polímero polihidroxilado, cujo monômero “álcool vinílico” [$CH_2 = CHOH$] não existe no estado livre. É um dos poucos polímeros comerciais de alto peso molecular que é solúvel em água [58]. Sendo um polímero semicristalino e altamente hidrofílico, suas propriedades físicas são muito afetadas pela absorção de água, que por exemplo, muda o valor típico da temperatura de transição vítrea do polímero anidro ($\sim 85^\circ C$) para valores inferiores [59].

Outras propriedades físicas bem como químicas dependem de seu peso molecular, do grau de hidrólise e do grau de polimerização, que podem ser controlados de forma independente durante seu processo de obtenção, de forma que uma matriz do produto seja desenvolvida envolvendo as duas primeiras variáveis, permitindo assim fazer um balanço das propriedades de acordo com as necessidades. Um aumento no peso molecular ou no grau de entrecruzamentos provoca um aumento na transição vítrea. Sendo um polímero semicristalino, regiões cristalinas coexistem com regiões amorfas, inclusive existindo macromoléculas que possuem ambas estruturas.

A literatura estabelece que um aumento de temperatura pode provocar, por exemplo, alterações na estrutura espacial das moléculas, rompimento de ligações duplas, reações químicas, coloração da amostra com aumento da absorção óptica e cristalização [59]. O PVA tem sido utilizado em várias aplicações devido suas excelentes propriedades. É um polímero que possui boa resistência a solventes, graxas, óleos; possui boa resistência à passagem de oxigênio, é excelente adesivo além de um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água, solventes polares e hidrófilos com boas características interfaciais e mecânicas. Segundo Mura [57], algumas propriedades físicas do polímero 100 % hidrolisado estão mostradas na Tabela 3.2.

coeficiente de expansão térmico ($0 - 50 K^{-1}$)	10^{-4}
calor específico ($\frac{J}{g^{\circ}C}$)	1,67
resistividade elétrica ($\Omega \cdot cm$)	$(3,1 - 3,8) 10^7$
condutividade térmica ($\frac{W}{cm K}$)	$2 \cdot 10^{-3}$
índice de refração (filme) a $20^{\circ}C$	1,49 – 1,55
densidade (sólido) ($\frac{g}{cm^3}$)	1,19 – 1,31
$T_g(^{\circ}C)$	75 – 85
ponto de fusão ($^{\circ}C$)	230 (100 % hidrolisado) 170 – 190 (parcialmente hidrolisado)

Tabela 3.2: Propriedades físicas do PVA anidro 100 % hidrolisado. [57]

Capítulo 4

Resultados e discussões

Nesta seção apresenta-se os resultados das medidas realizadas com a técnica de Z-scan resolvida no tempo para as amostras estudadas com suas respectivas discussões sobre os dados. Entretanto, para tal faz-se necessário a caracterização dos parâmetros ópticos do feixe de laser utilizado na configuração experimental mostrado na Figura 3.1, de modo que a seção é iniciada com apresentação e discussão da metodologia para determinação destes parâmetros.

4.1 Medida do perfil do laser de Nd:YAG

Como um feixe gaussiano se propagando pelo espaço não pode ter mais que uma cintura, ao se modificar a cintura existente deve-se propiciar tal possibilidade com a utilização de uma lente para o feixe. De acordo com a Figura 2.4 a lente utilizada é convergente, a qual cria uma nova cintura com tamanho e localização diferentes daquelas do feixe original. Daí a necessidade de se levantar os novos parâmetros ópticos que, posteriormente, serão fundamentais nas medidas de Z-scan.

Um feixe de luz com perfil de intensidade gaussiano é geralmente denominado de “modo fundamental”, quando comparado a outros modos possíveis. O modo fundamental será o único discutido neste trabalho porque é o modo de operação do laser Nd:YAG utilizado. A expressão completa para o modo fundamental TEM_{00} de operação do laser é descrito por [60].

$$\psi(r, z) = A \left\{ \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left[-\frac{r^2}{\omega(z)^2} \right] \right\} \times \exp \left\{ -j \left[kz - \arctan \left(\frac{z}{z_0} \right) \right] \right\} \times \exp \left[-j \frac{kr^2}{2R(z)} \right] \quad (4.1)$$

Na expressão 4.1, o termo que acompanha A é chamado de fator de amplitude; o segundo termo é chamado de fase longitudinal; e o último termo é chamado de fase radial. Teoricamente os parâmetros ω_0 e z_0 são determinados a partir de condições de contorno. Todos os outros parâmetros desta relação podem ser obtidos através deles, ou seja, das relações anteriores 2.74 e 2.73 obtém-se respectivamente o raio do feixe e a distância confocal; já das seguintes relações encontram-se o raio de curvatura e a cintura do feixe, respectivamente.

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi\omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right] = z \left[1 + \left(\frac{z_c}{z} \right)^2 \right] \quad (4.2)$$

$$\omega_0 = \left(\frac{\lambda z_c}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

Com todos estes parâmetros definidos, pode-se construir a Figura 4.1 para qualquer feixe de laser [60].

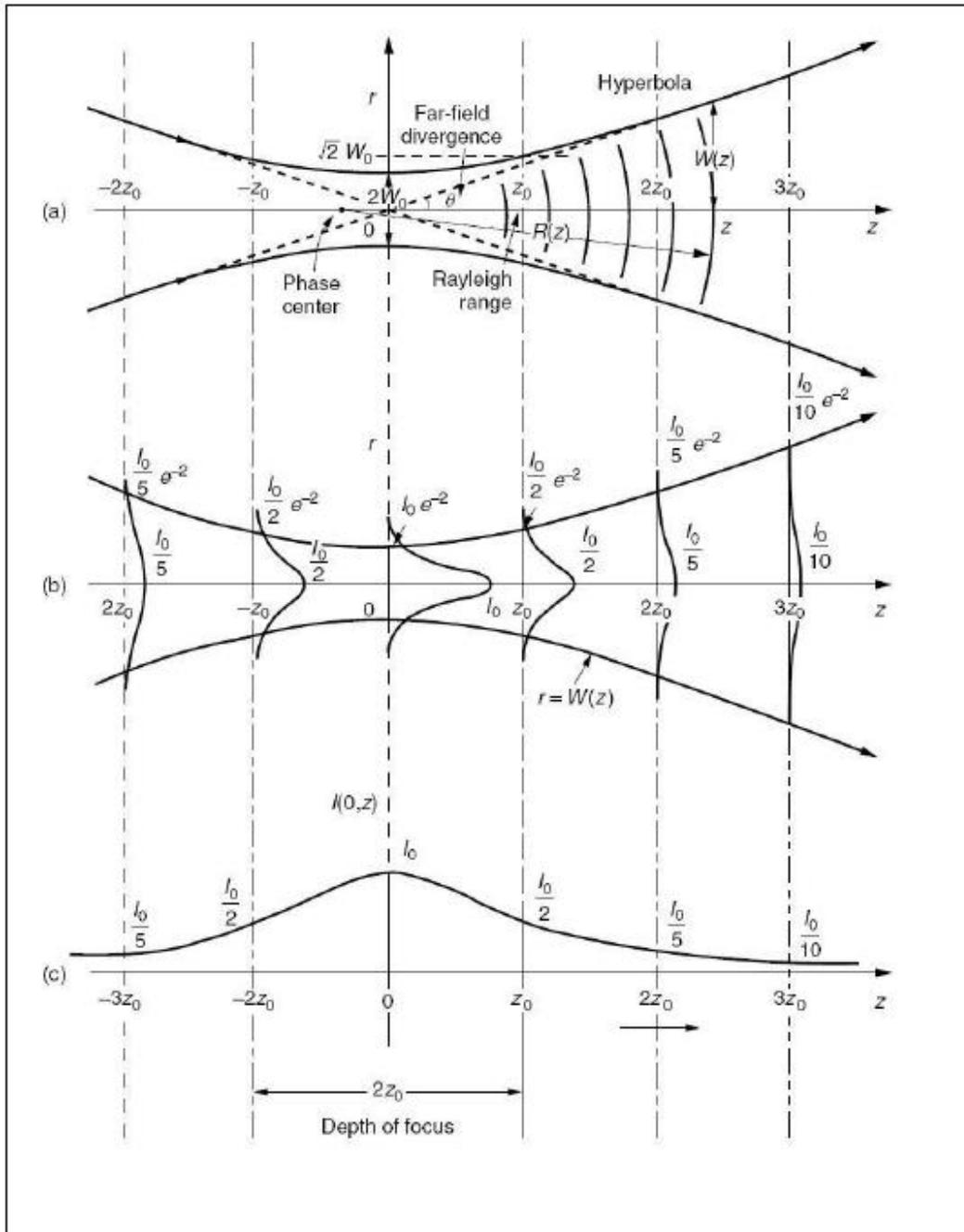


Figura 4.1: Perfil de um feixe gaussiano: a) distribuição de amplitude; b) distribuição da intensidade na seção reta do feixe e c) distribuição da intensidade ao longo do feixe. [60]

Para levantar exatamente os parâmetros ópticos experimentais do feixe (perfil), foi utilizado o método de varredura na direção de propagação $\pm z$ da luz com um chopper acoplado a um fotodetector [61]. Neste método o feixe de laser incide na “pá” do chopper a uma distância radial r do seu centro. As duas “pás” que compõem o chopper utilizado

giram com frequência angular w e “cortam” sequencialmente o feixe provocando uma modulação que, no osciloscópio é vista como um sinal de onda quadrada. Entretanto essa modulação não é instantânea. Há um intervalo de tempo para que o chopper abra e feche totalmente a passagem da luz no fotodetector. Considerando o tempo Δt no qual a intensidade no plano transversal do feixe gaussiano varia entre 10% e 90% o raio do feixe ω é por:

$$\omega = 0,780305r\Delta tw \quad (4.4)$$

Utilizando a relação 4.4 medimos a raio do feixe laser em função da distância à lente cujo resultado é mostrado na Figura 4.2.

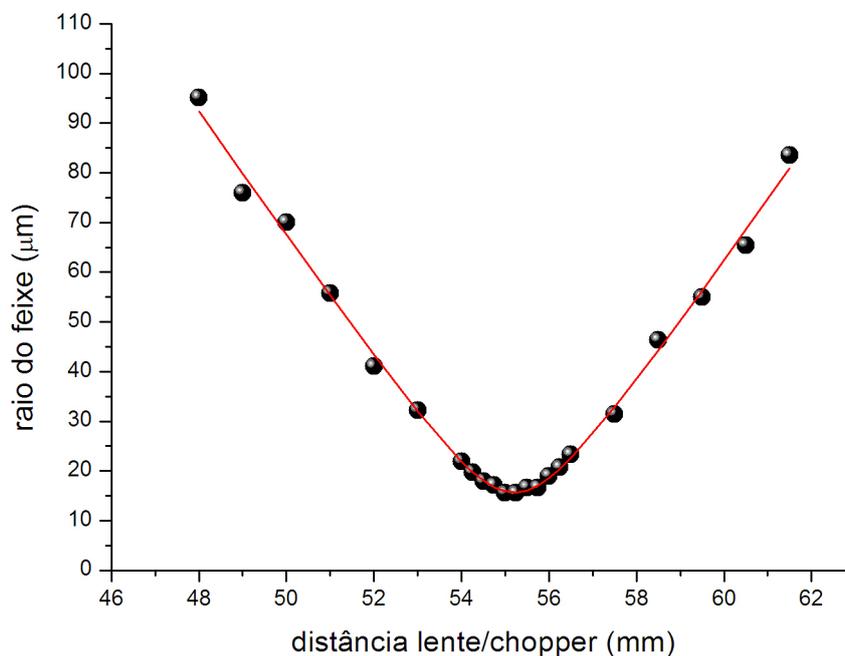


Figura 4.2: Medida do raio do feixe ω em relação a distância à lente na direção de propagação z da luz. A linha contínua corresponde ao ajuste com a expressão 2.74.

Na Figura 4.2 os pontos correspondem aos dados obtidos experimentalmente através da equação 4.4 em função de z e a linha vermelha é o ajuste teórico através da relação 2.74 com os parâmetros do perfil do feixe mostrados na Tabela 4.1.

ω_0	$(15,3 \pm 0,2) \mu\text{m}$
z_c	$(1,24 \pm 0,06) \text{mm}$
z_0	$(55,21 \pm 0,04) \text{mm}$
m	$(1,04 \pm 0,02)$

Tabela 4.1: Parâmetros obtidos do ajuste teórico do gráfico mostrado pela Figura 4.2, onde a potência do laser Nd:YAG é $P = 55,5 \text{mW}$ e comprimento de onda fixo $\lambda = 532 \text{nm}$.

O perfil não varia com a potência P escolhida arbitrariamente para o feixe de laser; assim uma $P = 55,5 \text{mW}$ foi escolhida e determinada através do medidor de potência da

marca COHERENT e modelo Lasermate 10 além de mantida fixa, já que um sinal razoável de ΔT foi obtido em todas as medidas de Z-scan resolvido no tempo. Entretanto poderá ser observado mais para frente que algumas amostras foram medidas com $P = 45 \text{ mW}$ por ser mais grossa ou por ter grande não linearidade (o que exclui a necessidade de maior potência). Vale lembrar que a medida do perfil do feixe é importante para comparar corretamente os novos parâmetros que serão usados no ajuste teórico das medidas de Z-scan. Também a colocação dos elementos ópticos (laser, espelho e lente) influenciam diretamente nos resultados de perfil, isso significa que cada montagem experimental tem perfil de feixe único.

4.2 Medida de Z-scan de café diluído em água

Na Figura 4.3 mostramos o resultado das medidas de Z-scan resolvido no tempo obtido para a solução de café diluído em água, no qual podemos observar uma curva tipo “pico-vale” normalmente apresentada por sistemas líquidos.

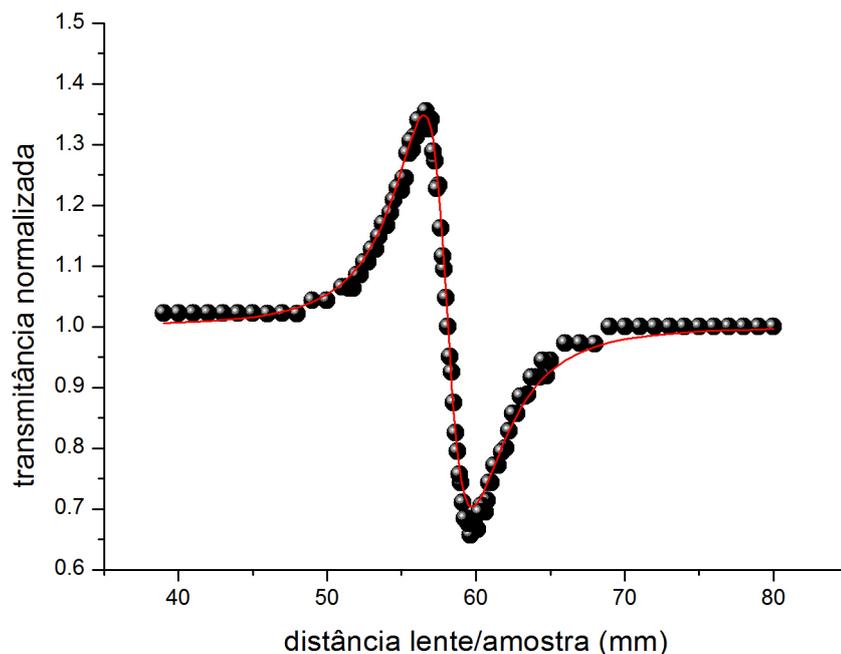


Figura 4.3: Medida de Z-scan resolvido no tempo para a solução de café diluído em água com os seguintes parâmetros: frequência de modulação $f = 198 \text{ Hz}$, potência $P = 0,045 \text{ W}$, abertura $S = 20,7\%$ e tempo de medida $t = 2,50 \text{ ms}$. A linha em vermelho corresponde ao ajuste realizado com a equação 2.69, ver texto.

Como mencionamos anteriormente a água não apresenta efeitos não lineares eletrônicos na região espectral utilizada neste trabalho ($\lambda = 532 \text{ nm}$), com a adição de um corante (em nosso caso o café) aumentamos significativamente a absorção óptica da solução, de modo que parte da energia do feixe laser é absorvida e convertida em energia térmica decorrente dos processos de relaxação não radiativos.

A forma do gráfico de Z-scan, apresentada na Figura 4.3, é semelhante ao obtido para materiais que apresentam índice de refração não linear de origem eletrônica com $n_2 < 0$.

No entanto, neste caso o sinal de Z-scan surge devido ao aquecimento não homogêneo da amostra, ou seja, o perfil gaussiano do laser provoca um maior aquecimento no centro do que nas bordas, dessa forma, devido variação do índice de refração com a temperatura da solução $\left(\left(\frac{dn}{dT}\right)_{\text{agua}} = -1 \times 10^{-4} K^{-1}\right)$ a parte central da amostra terá uma menor índice de refração, do que a borda, e se comportará como uma lente divergente devido ao fenômeno de auto modulação de fase.

Assim, para esta amostra propomos que a curva de Z-scan observada é de origem puramente térmica, e as contribuições não lineares eletrônicas podem ser desprezadas.

Com base nesta hipótese, fizemos o ajuste aos dados experimentais com a equação 2.69, cujo resultado é mostrado na Figura 4.3 (linha contínua) e os parâmetros obtidos neste ajuste estão listados na Tabela 4.2.

θ	$(0,905 \pm 0,008)$
z_0	$(58,12 \pm 0,02) (mm)$
z_c	$1,24137 (mm)$
D	$0,00147 (cm^2 s^{-1})$
t	$0,00250 (s)$
ω_0	$0,00153 (cm)$

Tabela 4.2: Parâmetros obtidos com o ajuste da equação 2.69 aos dados de Z-scan para a solução de café diluído em água.

Vale lembrar que tanto z_c quanto ω_0 são parâmetros obtidos na medida do perfil do feixe (seção anterior) e seus valores são mantidos fixos e utilizados diretamente no ajuste de Z-scan. O valor de z_0 é deixado como parâmetro de ajuste, pois para a determinação do perfil do laser a variável z é a distância entre a lente e a pá do chopper utilizado para interromper o feixe, no caso da medida é a distância entre a lente e o centro da amostra, assim pequenas diferenças podem ocorrer devido ao tamanho e posicionamento da mesma.

Apesar de trabalharmos com um translador de alta sensibilidade, o qual nos permite determinar com grande precisão a variação da posição da amostra, a medida inicial da distância lente/amostra é feita manualmente através de uma régua e/ou paquímetro, assim ao se iniciar cada varredura- z as amostras dificilmente estarão exatamente na mesma posição inicial, principalmente devido a dificuldade de fazer a medida num espaço reduzido e sem encostar na lente, bem como amostra, para não prejudicar o alinhamento do sistema.

Entretanto essa diferença apenas provoca um deslocamento no gráfico na direção z , quando comparado com o obtido para a caracterização do perfil do laser, como mostramos na Figura 4.3, o que não resulta em problema para a determinação dos parâmetros termo-ópticos.

Como podemos observar na Figura 4.3, o ajuste considerando apenas a contribuição térmica e utilizando o modelo proposto por Shen [45] (equação 2.69) mostra uma excelente concordância com os dados experimentais. Assim concluímos que tal modelo descreve bem a contribuição térmica ao sinal de Z-scan e será o que utilizaremos para a análise dos resultados nas demais amostras deste trabalho.

Cabe ressaltar ainda, que a difusividade térmica (D) da água é bem conhecida e, como o esperado, não teve significativa mudança no seu valor com a adição da pequena quantidade de café utilizada. Este resultado indica que a partir do ajuste da contribuição térmica ao Z-scan podemos estimar o valor da difusividade térmica, no entanto, para obtermos resultados confiáveis deste parâmetro é fundamental conhecermos os parâmetros

geométricos do laser (perfil do laser) e o tempo de aquisição total da medida, pois a função de ajuste apresenta uma forte dependência destes parâmetros.

A partir do valor obtido para θ e utilizando a equação 2.77 podemos encontrar o coeficiente de absorção ótica dado por: $\alpha = -\left(\frac{K\lambda_p}{PL(dn/dT)}\right)\theta$, utilizando os valores de $K = 0,61 W m^{-1} K^{-1}$ e $\frac{dn}{dT} = -1 \times 10^{-4} K^{-1}$ para a água em temperatura ambiente [63] e os valores $P = 0,045 W$, $L = 2 mm$ e $\lambda_p = 532 nm$ utilizados em nossa configuração experimental obtemos $\alpha = 36,06 \times \theta$, que para o nosso caso ($\theta \simeq 0,9$) obtemos $\alpha = 32,5 m^{-1} = 0,325 cm^{-1}$, o qual está em bom acordo com o encontrado por A. S. Fontes [62] para amostras de café no limite de baixas concentrações (0,04 % em peso).

Ainda da Figura 4.3 observamos que a variação na transmitância para esta amostra é da ordem de 40 %, no entanto nossa montagem experimental permite medir com boa precisão variação na transmitância na ordem de 2 %, como veremos mais adiante para as amostras de PVA, o que corresponde (em nossa montagem) a $\theta \sim 0,04$, de modo que esta configuração experimental nos permite obter medidas de Z-scan para soluções diluídas que apresentem coeficientes de Absorção ótica da ordem de $A \sim 36,06 \times 0,04 \sim 1,44 m^{-1} = 0,014 cm^{-1}$.

Para a realização desta medida utilizamos a potência de $45 mW$, mas com o laser utilizado poderíamos dispor de até $100 mW$, ou seja, o dobro da potência, além disto, poderíamos substituir o laser de Nd:YAG pelo laser de Argônio existente no laboratório do G.E.F.F. da UEM, que pode fornecer em $514,5 nm$ (modo *single line*) potências da ordem de $2 W$. Desde modo, alterando a fonte laser podemos obter medidas de Z-scan com a mesma precisão para soluções (em água) que apresentem coeficientes de Absorção óticos da ordem de $3 \times 10^{-4} cm^{-1}$.

Para soluções a base de etanol, por exemplo, cujo $\frac{dn}{dT} = -4 \times 10^{-4} K^{-1}$ e $K = 0,17 W m^{-1} K^{-1}$ [63], teremos $\frac{\left(\frac{K}{dn/dT}\right)_{alcohol}}{\left(\frac{K}{dn/dT}\right)_{agua}} \sim 7 \times 10^{-2}$ o que provocaria um aumento no sinal devido a variação térmica, de modo que podemos obter medidas de Z-scan resolvidos no tempo para soluções com coeficiente de absorção tão pequenos quanto $2 \times 10^{-5} cm^{-1}$, o que mostra a grande sensibilidade da técnica ao parâmetros térmicos, ópticos e termo-ópticos.

4.3 Medida de Z-scan do vidro telureto

Como mencionado anteriormente, utilizamos quatro amostras de vidro Telureto com diferentes concentrações de TiO_2 , as quais foram cedidas pelo Prof. Dr. Keizo Yokimitu da UNESP - campus Ilha Solteira onde foram preparadas e caracterizadas.

Nas Figuras 4.4 e 4.5 mostramos os resultados da medida de Z-scan resolvido no tempo para o vidro telureto com composição (*mol%*) de $80TeO_2 - 10LiO_2 - 10TiO_2$ (TeLiTi-10).

O primeiro fato que podemos observar é que a curva de Z-scan apresenta a configuração vale-pico, contrária à obtida para a solução de café + água analisada na seção anterior. Esta configuração é característica de um sinal de Z-scan cujo efeito eletrônico é devido a um índice de refração não linear positivo ($n_2 > 0$), como mostrado na Figura 2.6, mas também pode ser resultado da contribuição térmica devido ao aquecimento não homogêneo da amostra pelo laser, como discutido na seção precedente, com a diferença que para este vidro o $\frac{ds}{dT}$ é positivo [49], ou pela soma dos dois efeitos superpostos.

Utilizando o modelo dado pela relação 2.80, o qual leva em consideração tanto a contribuição eletrônica ($\Delta\Phi_0^{el}$) quanto a térmica (θ), realizamos primeiramente o ajuste

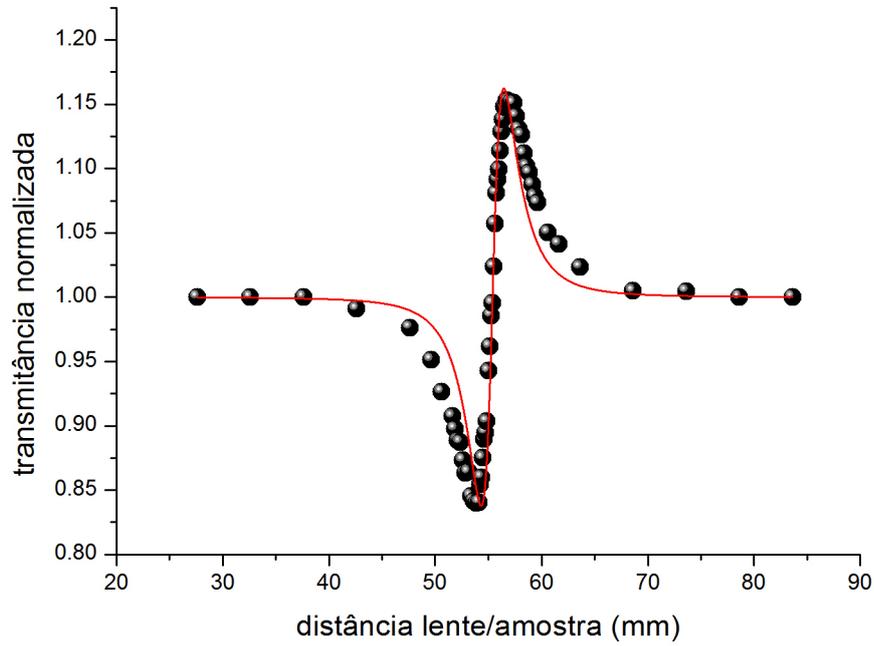


Figura 4.4: Z-scan da amostra TeLiTi-10 ajustado de acordo com a relação 2.80 levando em consideração apenas a contribuição eletrônica ($\theta = 0$) do efeito não linear.

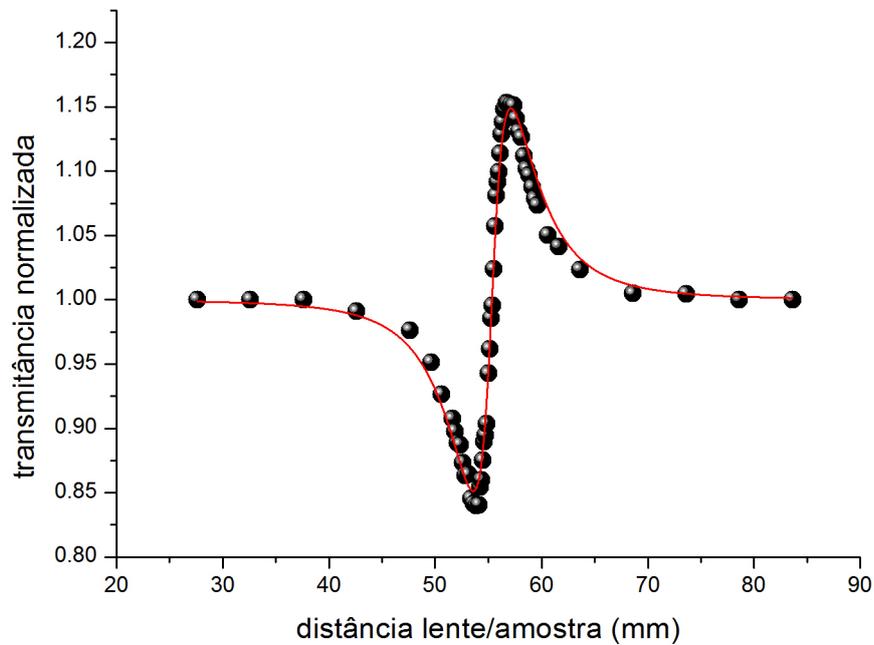


Figura 4.5: Z-scan da amostra TeLiTi-10 ajustado de acordo com a relação 2.80 levando em consideração apenas a contribuição térmica ($\Delta\Phi_0^{el} = 0$) do efeito não linear.

com apenas umas das contribuições, assim na Figura 4.4 mostramos o ajuste considerando apenas a contribuição eletrônica do efeito não linear (isto é, $\theta = 0$), e na Figura 4.5 mostramos o ajuste que leva em consideração apenas a contribuição térmica ($\Delta\Phi_0^{el} = 0$).

Como podemos ver na Figura 4.4, o modelo considerando apenas a contribuição eletrônica não se ajusta bem aos dados experimentais, principalmente nas regiões antes do foco (entre 45 e 50 *mm*) e após o foco (entre 55 e 60 *mm*), nas quais a variação da transmitância medida é maior que a esperada utilizando apenas esta contribuição.

Quando consideramos apenas a contribuição térmica ($\Delta\Phi_0^{el} = 0$), cujo ajuste é mostrado na Figura 4.5, encontramos um resultado um pouco melhor, porém nas mesmas regiões citadas acima podemos observar uma discrepância entre o modelo e os dados experimentais, sendo que neste caso a variação da transmitância medida é menor que a esperada supondo apenas a contribuição térmica.

Cabe-nos ressaltar que para realizar estes ajustes utilizamos os valores de z_c , ω_0 e D (no caso da contribuição térmica) como parâmetros fixos de modo que os únicos parâmetros ajustáveis foram $\Delta\Phi_0^{el}$ e θ . Se deixarmos estes parâmetros livres podemos encontrar valores que levam a um melhor ajuste matemático, mas que não são corretos quando comparados com os obtidos pela medida do perfil do laser ou a valores de difusividade que diferem dos encontrados na literatura [49] em mais de 50%.

A mesma análise foi realizada para todas as amostras dos vidros telureto, sendo que resultados análogos foram encontrados para todas elas, porém para evitar o excesso de figuras apresentando gráficos de contribuições ora térmica, ora eletrônica repetidamente, apresentamos tais comparações apenas para essa amostra de vidro TeLiTi-10.

Com base nestas análises nós propomos que o sinal de Z-scan obtido para estas amostras é dado pela superposição destes dois efeitos (térmico e eletrônico). Fizemos novamente os ajustes utilizando a expressão 2.80 que fornecesse o ajuste total bem como os parâmetros ópticos para as amostras de vidros, porém agora com a simulação das duas contribuições sendo levados em conta.

Assim, para os seguintes gráficos apresenta-se as medidas para as amostras de vidro telureto com as concentrações (*mol%*): $80TeO_2 - 20LiO_2$ (TeLi) mostrado na Figura 4.6, $80TeO_2 - 15LiO_2 - 5TiO_2$ (TeLiTi-5) apresentado na Figura 4.7, $80TeO_2 - 10LiO_2 - 10TiO_2$ (TeLiTi-10) por meio da Figura 4.8 e $80TeO_2 - 5LiO_2 - 15TiO_2$ (TeLiTi-15) observado na Figura 4.9.

Como procedimento padrão, os pontos representam os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste teórico total. Já as simulações com as respectivas parcelas de contribuições eletrônica (ajuste da linha azul) e térmica (ajuste linha verde). Os resultados para os parâmetros obtidos a partir deste procedimento de ajuste são listados na Tabela 4.3.

Os resultados dos ajustes mostrados nos gráficos anteriores revelam que a contribuição dominante para o sinal de Z-scan destas amostras é a térmica, no entanto, evidenciam também que a contribuição eletrônica não pode ser desprezada sendo que a mesma contribui significativamente para o sinal.

Para analisarmos o comportamento das respectivas contribuições térmicas e eletrônicas, em função da composição das amostras, na Figura 4.10 mostramos os valores de $\Delta\Phi_0^{el}$ e θ normalizados pela potência e pela espessura da amostra em função da concentração de titânio.

Como podemos observar com a introdução do Ti, o valor de $\frac{\theta}{PL}$ mostra um aumento significativo para a concentração de 5 *mol%*, apresentando um máximo para esta concentração, e reduz-se para concentrações maiores.

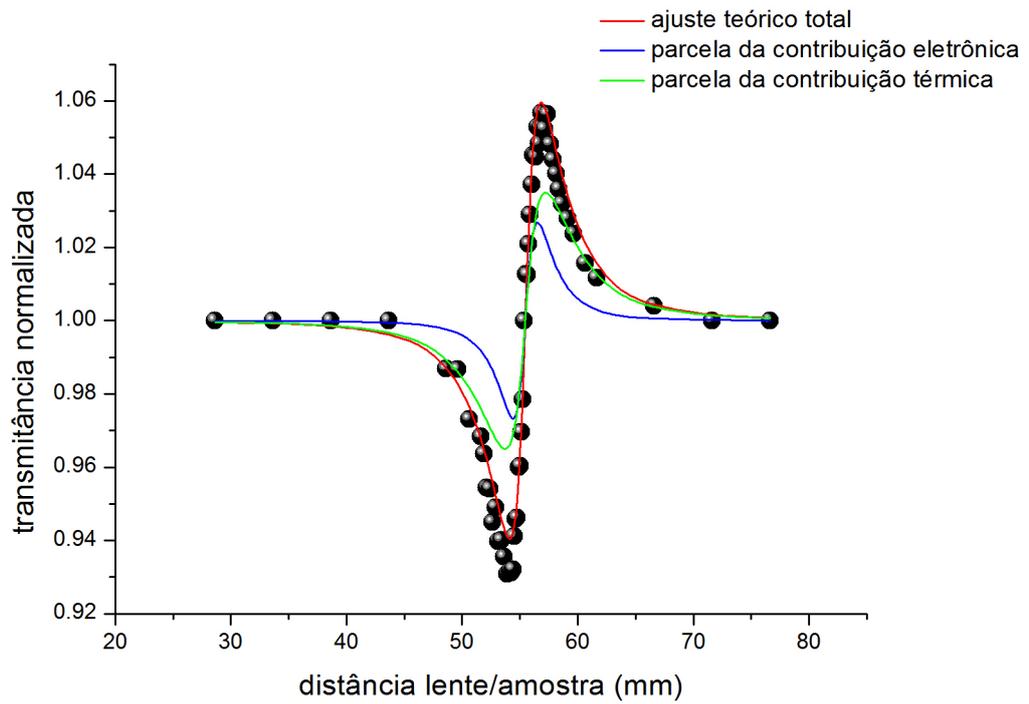


Figura 4.6: Z-scan resolvido no tempo para a amostra de vidro telureto de base comum: $80TeO_2 - 20LiO_2$ (TeLi).

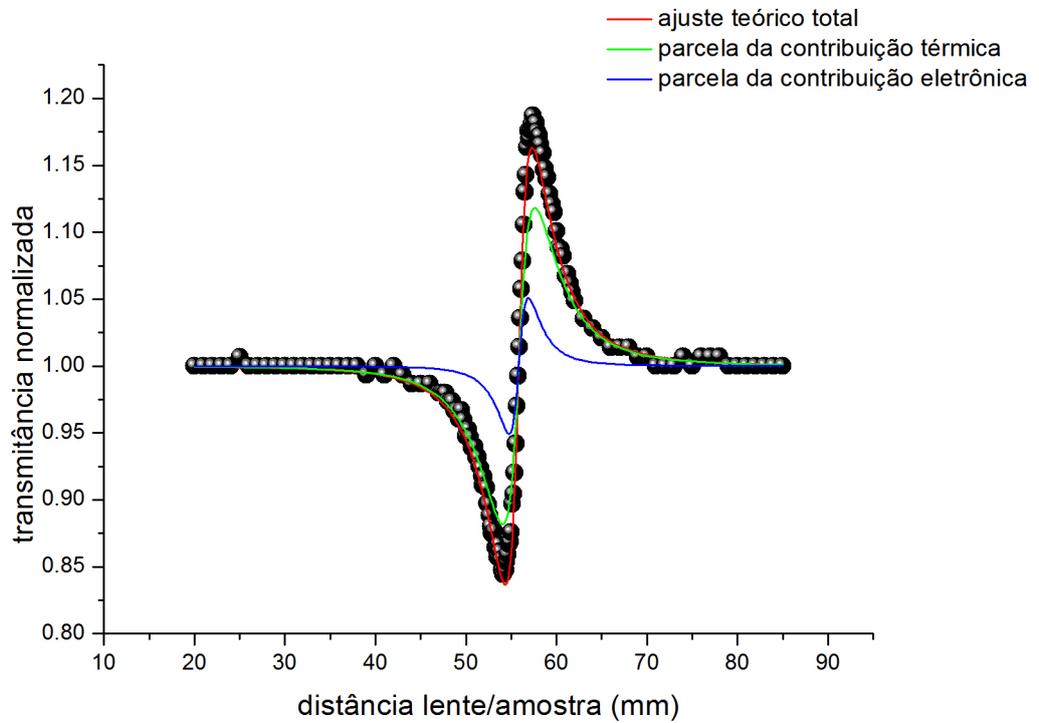


Figura 4.7: Z-scan resolvido no tempo da amostra de vidro telureto com 5% de titânio na concentração da base: $80TeO_2 - 15LiO_2 - 5TiO_2$ (TeLiTi-5).

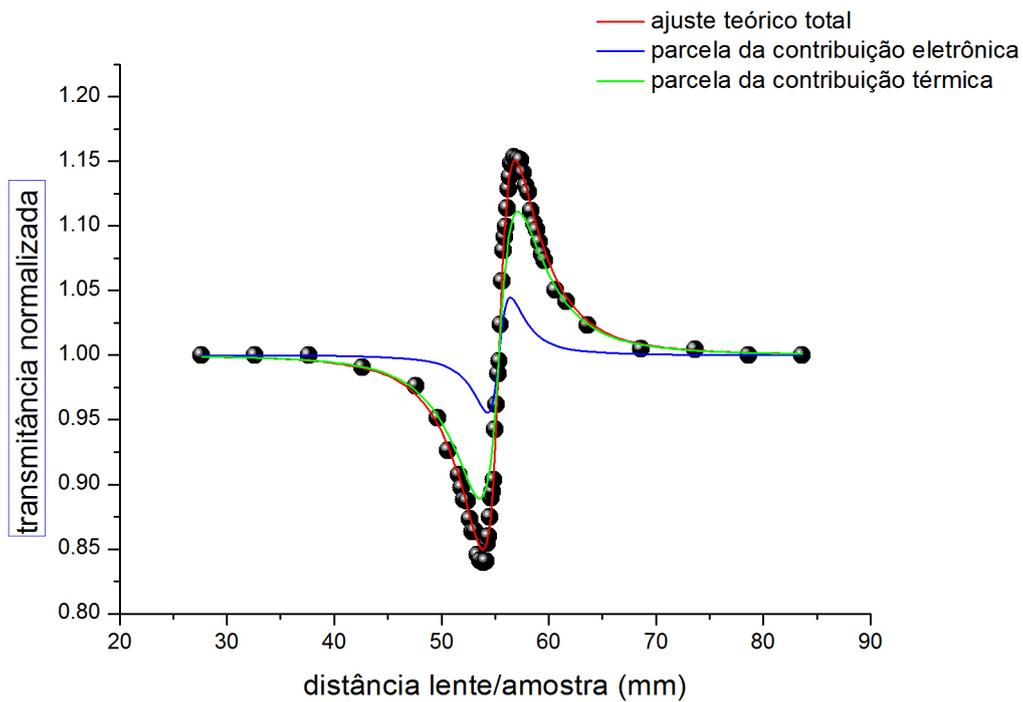


Figura 4.8: Z-scan resolvido no tempo para a amostra de vidro telureto com 10% de titânio na concentração da base: $80TeO_2 - 10LiO_2 - 10TiO_2$ (TeLiTi-10).

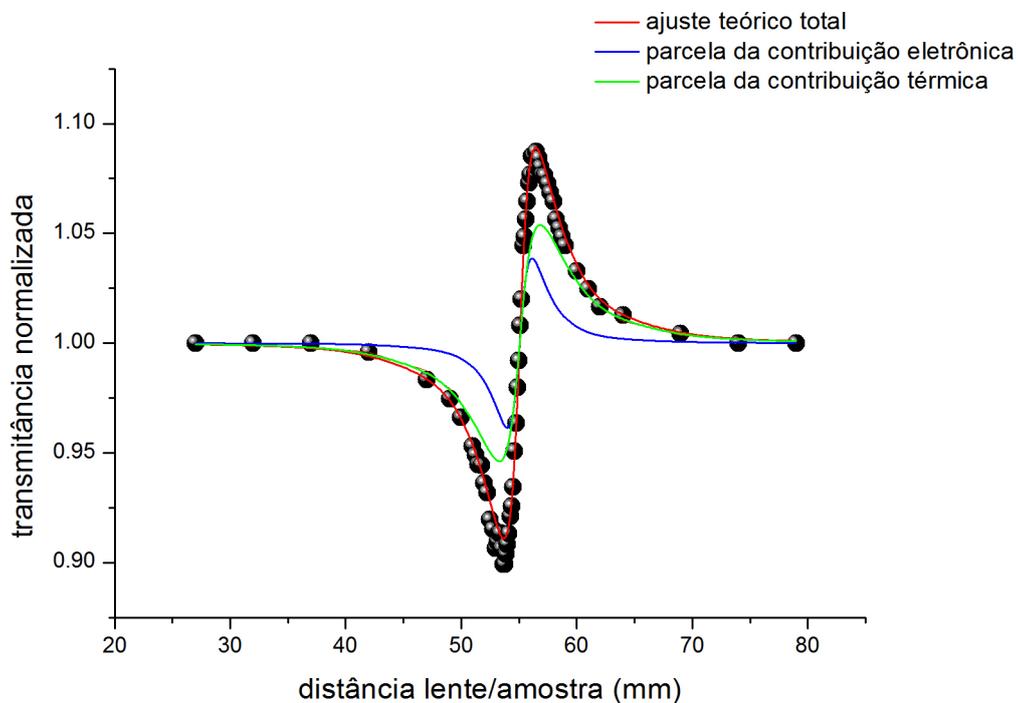


Figura 4.9: Z-scan resolvido no tempo para a amostra de vidro telureto com 15% de titânio na concentração da base: $80TeO_2 - 5LiO_2 - 15TiO_2$ (TeLiTi-15).

	TeLi	TeLiTi-5	TeLiTi-10	TeLiTi-15
$\Delta\Phi_0^{el}$	$0,13 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,02$
θ	$-0,085 \pm 0,008$	$-0,28 \pm 0,01$	$-0,265 \pm 0,008$	$-0,128 \pm 0,006$
$P(W)$	0,0555	0,045	0,0555	0,0555
$L(m)$	0,0009	0,00165	0,0015	0,00085
$z_0(mm)$	55,46	55,83	55,35	55,06
$S(\%)$	0,153	0,174	0,153	0,153
$D(cm^2s^{-1})$	0,0027	0,003	0,0029	0,0029
$n_2(\frac{m^2}{W})$	$8,22 \times 10^{-14}$	$1,05 \times 10^{-13}$	$8,23 \times 10^{-14}$	$1,26 \times 10^{-13}$

Tabela 4.3: Parâmetros obtidos do ajuste teórico total para todas as amostras de vidro telureto analisadas através da técnica Z-scan resolvida no tempo.

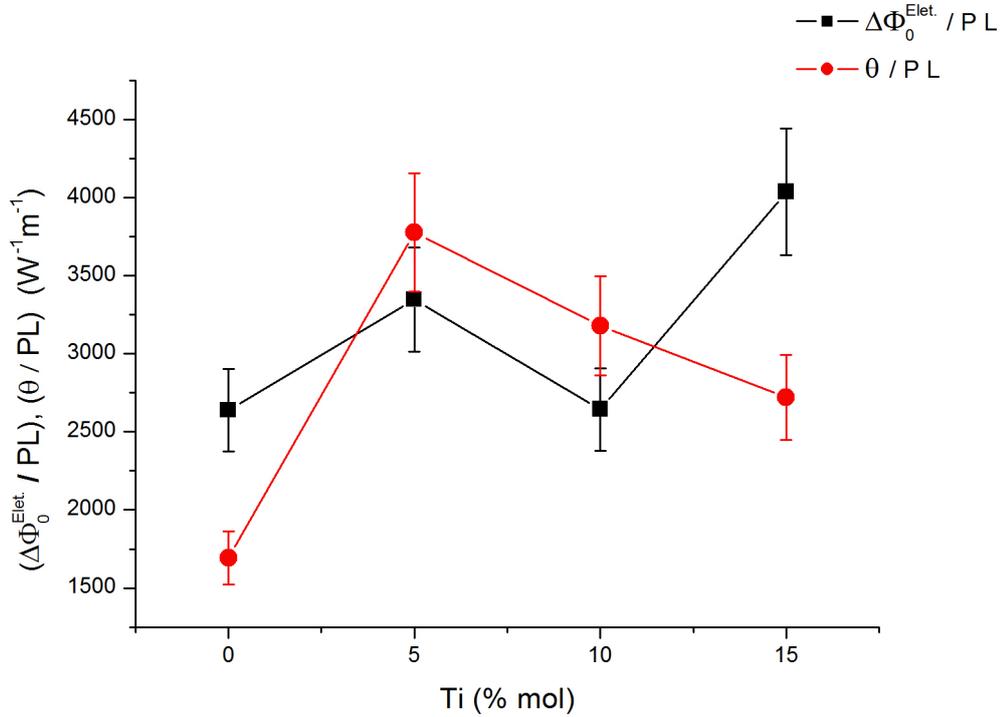


Figura 4.10: Comportamento de $\Delta\Phi_0^{el}$ e θ normalizados pela potência e pela espessura da amostra em função da concentração de titânio para os vidros telureto.

O aumento inicial deste parâmetro pode ser entendido se considerarmos o espectro de absorção destas amostras obtidos da referência [64], o qual é reproduzido na Figura 4.11 abaixo. Com o aumento da quantidade de Ti ocorre um deslocamento da banda de absorção no UV-vis indicando a redução do *band GAP*, isto faz com que o coeficiente de absorção óptica em 532 nm aumente, resultando em um aumento em θ . No entanto, aumentando ainda mais a concentração de Ti, a banda continua a se deslocar para comprimentos de onda maiores o que deveria resultar em um maior aumento de θ , contrariamente ao observado.

Como vimos no capítulo 2, θ depende de vários parâmetros físicos (α , K e $\frac{ds}{dT}$) assim a redução em θ para maiores concentrações de Ti, apesar do aumento de α , pode indicar uma redução nos outros parâmetros. No entanto, nossos resultados até o momento não

permitem tirar nenhuma conclusão acerca deste comportamento e novos estudos deverão ser realizados futuramente para elucidar tal questão.

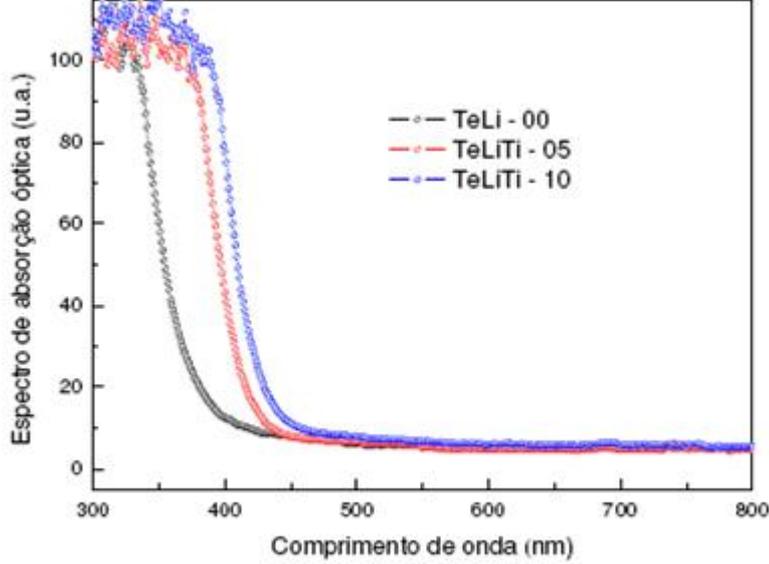


Figura 4.11: Espectros de absorção óptica para os vidros teluretos com diferentes concentrações de Ti.[64]

A partir do valor obtido para θ e utilizando a equação 2.77 podemos calcular o coeficiente térmico do caminho óptico dado por: $\frac{ds}{dT} = -\left(\frac{K\lambda_p}{PLA}\right)\theta$. Para a amostra TeLi consideramos $A = (0,7 \pm 0,1) \text{ cm}^{-1}$ [64] e calculamos $K = D\rho c = (6,7 \pm 0,8) \times 10^{-3} \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, na qual $\rho = (5,033 \pm 0,008) \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ e $c = (0,49 \pm 0,02) \frac{\text{J}}{\text{gK}}$ [65], obtendo assim: $\frac{ds}{dT} = (9 \pm 3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

No modelo proposto por Shen [45], o qual utilizamos para descrever a contribuição térmica, $\frac{ds}{dT}$ para uma amostra cujo diâmetro é muito maior que seu comprimento e desprezando os efeitos de stress óptico pode ser escrito como:

$$\frac{ds}{dT} = (n - 1)(1 + \nu)\alpha + \frac{dn}{dT} \quad (4.5)$$

na qual, n é o índice de refração, ν o coeficiente de Poisson, λ o coeficiente de expansão térmica linear e $\frac{dn}{dT}$ o coeficiente térmico do índice de refração.

Recentemente Sakai [65] e Barboza [66] determinaram os parâmetros termo-ópticos para a amostra TeLi, utilizando técnicas interferométricas, para os quais obtiveram: $n = (2,03 \pm 0,02)$, $\nu = (0,26 \pm 0,01)$, $\alpha = (2,2 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ e $\frac{dn}{dT} = (-1,3 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Utilizando estes valores obtemos $\frac{ds}{dT} = (12 \pm 3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, o qual apresenta uma boa concordância com o valor calculado a partir de nossos resultados de Z-scan, mostrando que esta técnica pode ser bastante útil para o estudo das propriedades termo-ópticas de materiais, quando associadas a outras técnicas fototérmicas e interferométricas.

O outro parâmetro obtido a partir do ajuste com a equação 2.80 é $\Delta\Phi_0^{el}$, este último é o parâmetro de interesse para estimar os valores de n_2 para o material de acordo com a teoria proposta por Sheik-Bahae [9] e [10]. Usando a expressão 2.46, podemos reescrever

n_2 (no S.I.) como:

$$n_2 = \frac{\Delta\Phi_0^{el} \cdot \lambda \cdot \omega_0^2}{4 \cdot P \cdot L_{ef}} \quad (4.6)$$

no qual $\Delta\Phi_0^{el}$ é obtido diretamente do ajuste total, λ e ω_0^2 são conhecidos do perfil do laser, P é facilmente medido assim como $L_{ef} = \frac{1 - \exp^{-\alpha L}}{\alpha}$ para α sendo o coeficiente de absorção linear.

Considerando que para estas amostras $\alpha \sim 0,7 \text{ cm}^{-1}$ [64] e $L \leq 0,165 \text{ cm}$, temos que o produto $\alpha L \leq 0,12$, e podemos aproximar $\exp^{-\alpha L} \simeq (1 - \alpha L)$ de modo que podemos considerar $L_{ef} \sim L$. Assim, estimamos os valores de n_2 para os vidros teluretos, cujos resultados estão listados na Tabela 4.3, e o seu comportamento em função da concentração de Ti é mostrado na Figura 4.12.

Os valores obtidos para n_2 variam entre 8 e $12 \times 10^{-14} \frac{\text{m}^2}{\text{W}}$ ($10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{W}}$), os quais são da mesma ordem de grandez que os encontrados por Messias [24] e Andrade [41] para vidros e cristais dopados com íons absorvedores quando excitados com laser em comprimento de onda próximo a suas bandas de absorção, sendo os seus coeficientes de absorção ópticos da ordem de $\alpha \sim 1 \text{ cm}^{-1}$.

Como se pode observar na Figura 4.11, para o laser utilizado neste trabalho, o comprimento de onda encontra-se próximo ao *band GAP* destes vidros, de modo que a incidência do laser pode promover a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, ou para “estados de defeitos” que apresentam energias intermediárias, provocando a variação da polarizabilidade eletrônica e consequentemente o efeito não linear ao índice de refração.

Com base nesta análise, observamos que o aumento da concentração de Ti, diminui o *band GAP* de modo que um aumento na polarizabilidade, e consequentemente um aumento de n_2 é esperado, em acordo com o observado na Figura 4.12, na qual podemos observar uma tendência de aumento para n_2 em função da quantidade de Ti.

Para avaliarmos a contribuição imaginária ao índice de refração (absorção) não linear das amostras realizamos as medidas de Z-scan sem abertura, ou seja $S = 100\%$, como discutido na seção 2.3.2, sendo que para as amostras TeLi, TeLiTi-5 e TeLiTi-10 não foi observado nenhuma variação na transmitância, dentro de nossa precisão experimental.

Para o vidro TeLiTi-15 observamos uma pequena variação na transmitância ($< 1\%$), como pode ser visto na Figura 4.13 na qual mostramos o sinal de Z-scan obtido para esta amostra com $S = 1$.

A transmitância normalizada neste caso é dada pela seguinte relação [24, 41, 39]:

$$\Delta T = \frac{2L_{ef} n_2'' \exp^{-\alpha L} P}{\lambda \omega_0^2 (1 + V^2)} \quad (4.7)$$

na qual n_2'' é a parte imaginária do índice de refração não linear, descrevendo a contribuição da absorção.

Apesar do sinal de Z-scan, com $S = 1$, ser muito pequeno com o ajuste da equação 4.7 aos dados experimentais, como mostramos na Figura 4.13, obtemos uma estimativa para o parâmetro $n_2'' = -9 \times 10^{-15} \frac{\text{m}^2}{\text{W}}$, o que corresponde a duas ordens de magnitude menor que a parte real de n_2 , em acordo com o observado para outros sistemas vítreos [24, 41].

Do gráfico da Figura 4.13 podemos observar uma redução na transmitância, ou seja, um aumento da absorção com o aumento da intensidade (região próxima ao foco). Este comportamento é semelhante ao observado por Sheik-Bahae e colaboradores [10] nas medidas de Z-scan para ZnSe quando é utilizado laser com comprimento de onda de 532 nm .

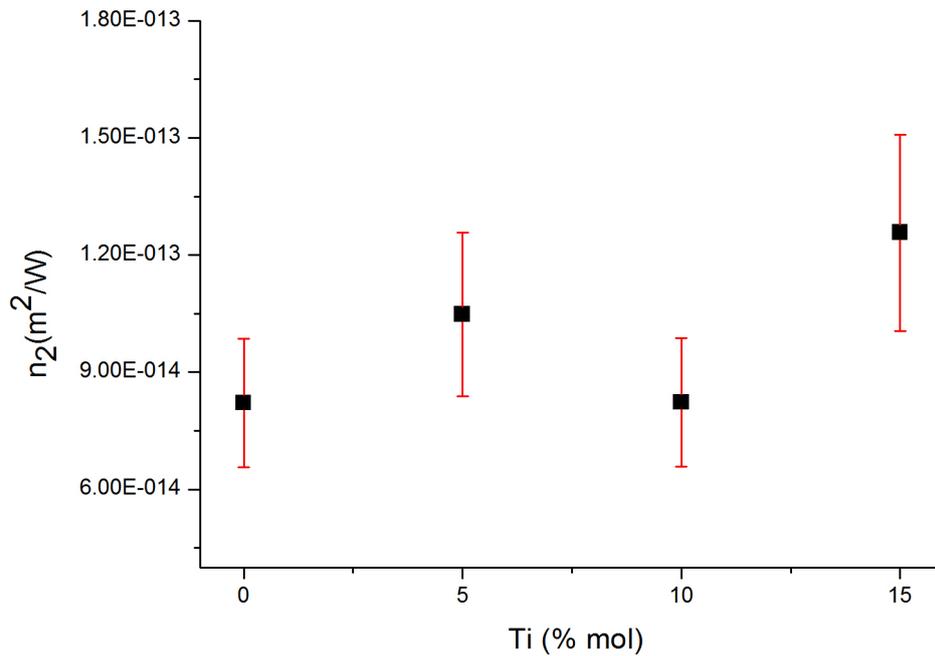


Figura 4.12: Valores de n_2 para as amostras de vidros teluretos em função das respectivas concentrações de Ti.

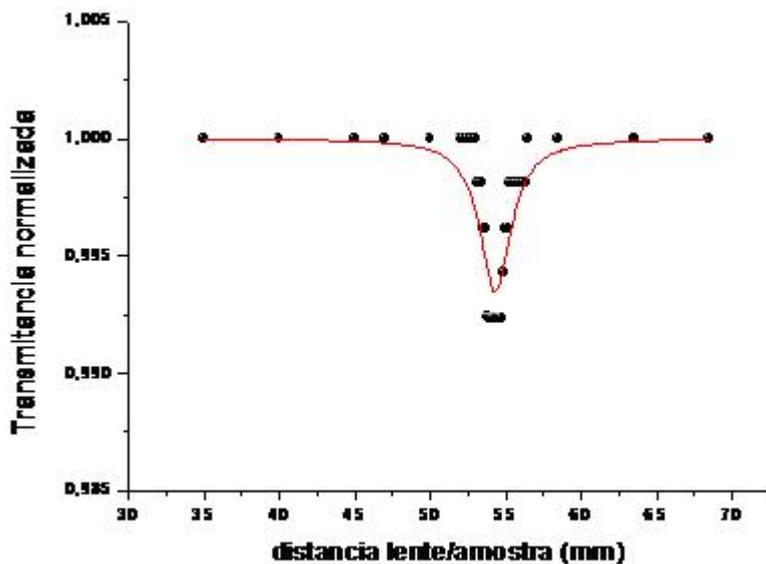


Figura 4.13: Z-scan resolvido no tempo para o vidro TeLiTi-15 com $S = 1$. Linha: ajuste com a equação 4.7.

A redução na transmitância para o ZnSe foi atribuída pelos autores ao processo de absorção de dois fótons, devido a proximidade deste comprimento de onda com o *band GAP* do material ($E_g = 2,67 eV \sim 468 nm$).

Como para os vidros teluretos com Ti, $E_g < 2,78 \text{ eV} \sim (450 \text{ nm})$ a presença deste mínimo na transmitância no experimento de Z-scan pode ser interpretado da mesma forma, o que reforça a hipótese de que o comportamento da parte real de n_2 com o aumento da concentração de Ti, se deve ao deslocamento do *band GAP* com o consequente aumento da polarizabilidade eletrônica devido a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, ou para “estados de defeitos”.

4.4 Medida de Z-scan para o PVA:CdS

Assim como no caso das amostras anteriores, apresenta-se aqui os resultados das medidas de Z-scan resolvido no tempo para as amostras de Poli(álcool vinílico) com diferentes concentrações de *CdS*.

Nas Figuras 4.14 e 4.15 são mostrados, como exemplo, medidas de Z-scan para a amostra de PVA com 5 mg de CdS, com os ajustes considerando apenas a contribuição eletrônica e térmica, respectivamente.

Da Figura 4.14 pode-se notar que quando consideramos apenas a contribuição eletrônica do índice de refração não linear o ajuste não reproduz os dados experimentais. Cabe lembrar que para este ajuste o único parâmetro de ajuste é $\Delta\Phi_0^{el}$, pois os demais parâmetros já são conhecidos a partir da determinação do perfil do laser. Um fato importante a ser notado é que a distância pico-vale experimental é maior que a prevista pelo modelo considerando apenas a contribuição eletrônica, o que sugere predominância do efeito térmico.

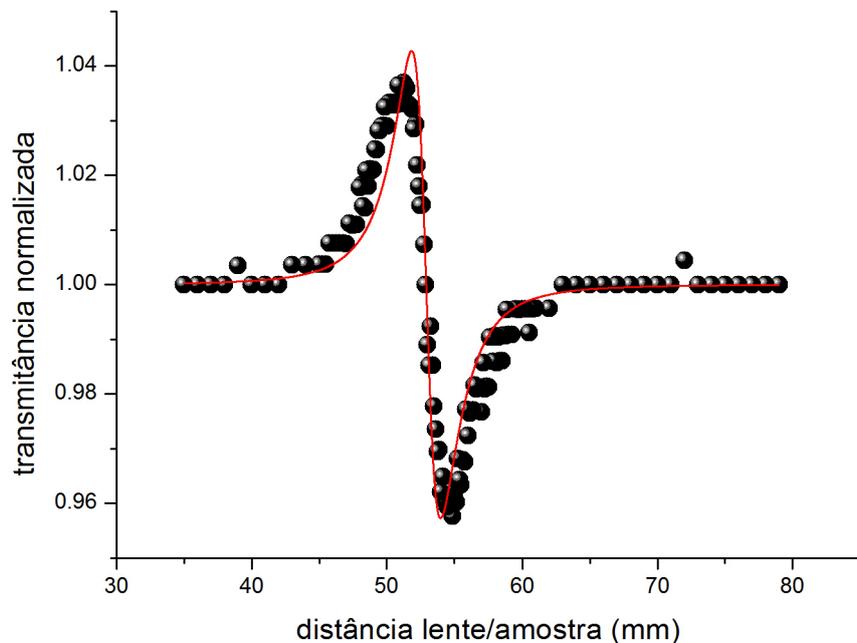


Figura 4.14: Resultado da medida de Z-scan para a amostra PVA com $5,0 \text{ mg CdS}$. Linha: ajuste com a equação 2.80 considerando apenas a contribuição eletrônica não linear.

Quando realizamos o ajuste considerando apenas a contribuição térmica, Figura 4.15,

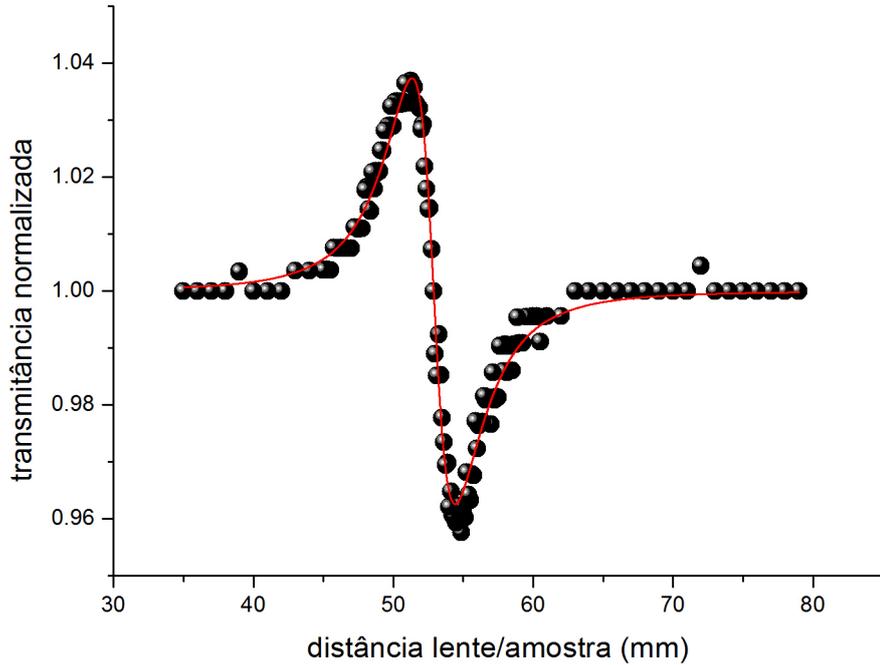


Figura 4.15: Resultado da medida de Z-scan para a amostra PVA com $5,0 \text{ mg CdS}$. Linha: ajuste com a equação 2.80 considerando apenas a contribuição térmica.

podemos observar uma excelente concordância com os dados experimentais, mostrando que a contribuição eletrônica a esta medida é desprezível.

Ao tentarmos realizar o ajuste considerando ambas as contribuições, não encontramos melhoria na qualidade dos mesmos e, em geral, obtínhamos valores aleatórios para $\Delta\Phi_0^{el}$, fortemente dependente do valor inicial e com uma incerteza muito grande (em muitas situações maiores que o valor do próprio parâmetro), mostrando que o ajuste para estas amostras é praticamente insensível a esta contribuição.

Baseados nestes resultados propomos que as medidas de Z-scan obtidas para o PVA dopados com CdS, para frequências até 200 Hz , são de origem térmica. Assim realizamos os ajustes considerando apenas esta contribuição, cujos resultados para o PVA com $1,0 \text{ mg}$, $2,5 \text{ mg}$, $5,0 \text{ mg}$ e $7,5 \text{ mg}$ de CdS são mostrados nas Figuras 4.16, 4.17, 4.18 e 4.19, respectivamente.

Para realizar os ajustes utilizamos ω_0 e z_c fixos (obtidos a partir da medida do perfil do laser), a difusividade $D = 0,00108 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ obtidos por [51] e colaboradores para o PVA não dopado, de modo que o único parâmetro de ajuste é θ , cujos valores para as diferentes amostras estão listados na Tabela 4.4.

Os valores obtidos para θ mostram um aumento com o aumento da quantidade de CdS incorporado ao PVA (Tabela 4.4), refletindo o aumento da absorção óptica para o comprimento de onda de 532 nm .

A dominância do efeito térmico em relação ao não linear eletrônico pode ser entendido considerando os grandes valores dos parâmetros termo-ópticos ($\frac{ds}{dT}$) para este material, os quais são da ordem de 10^{-4} K^{-1} (Tabela 3.2), de modo que um pequeno aumento de temperatura provoca uma mudança significativa no caminho óptico, levando a variação

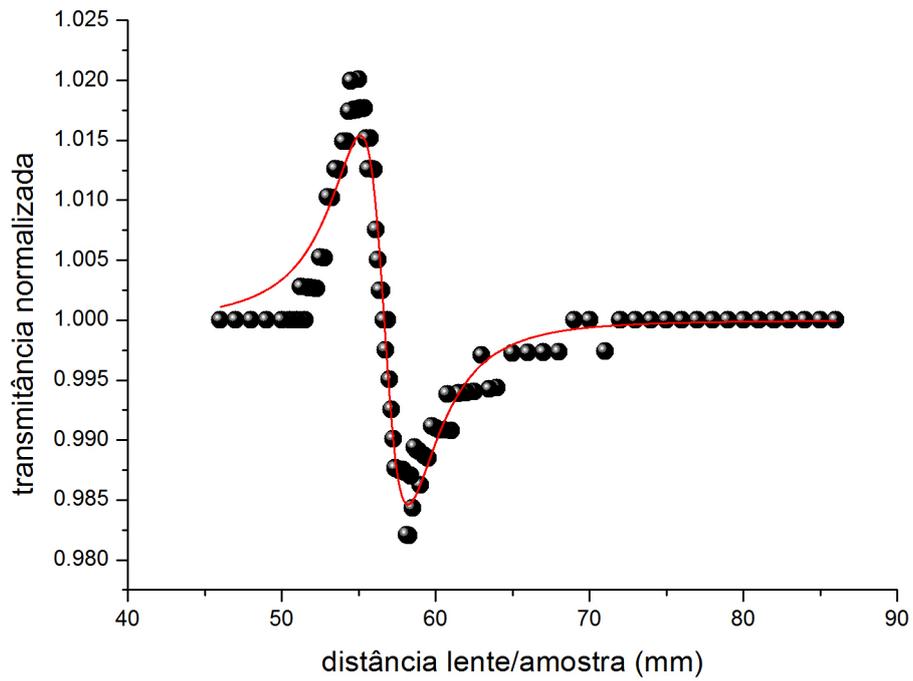


Figura 4.16: Z-scan da amostra de PVA com 1,0 mg de CdS.

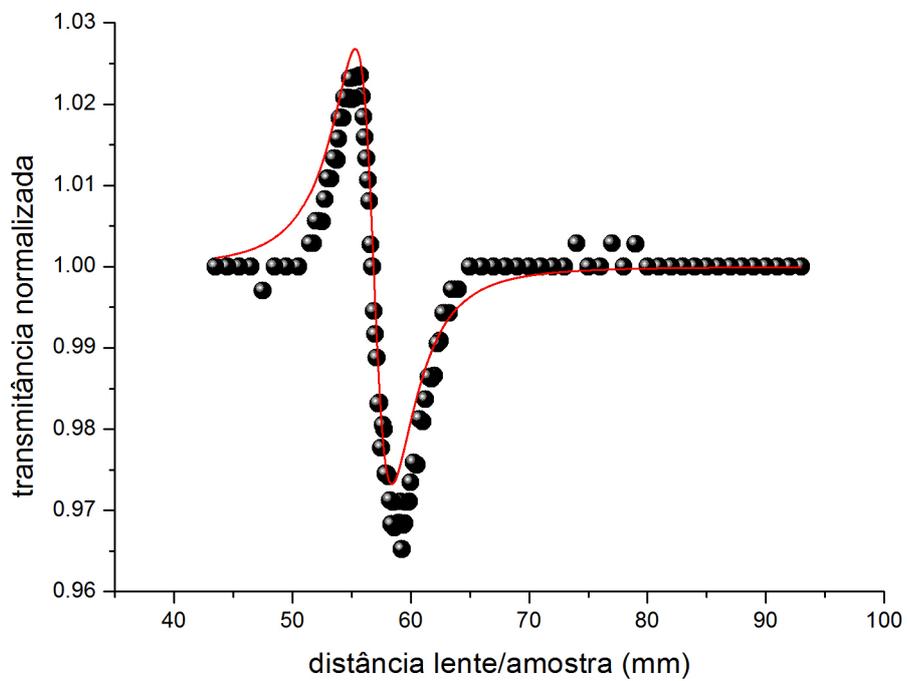


Figura 4.17: Z-scan da amostra PVA com 2,5 mg de CdS.

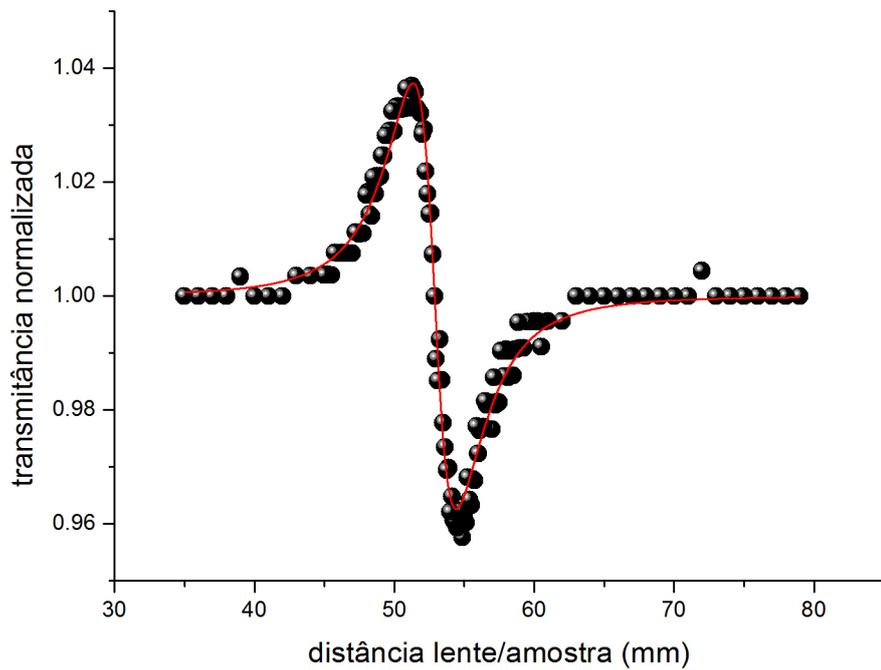


Figura 4.18: Z-scan da amostra PVA com 5,0 mg de CdS.

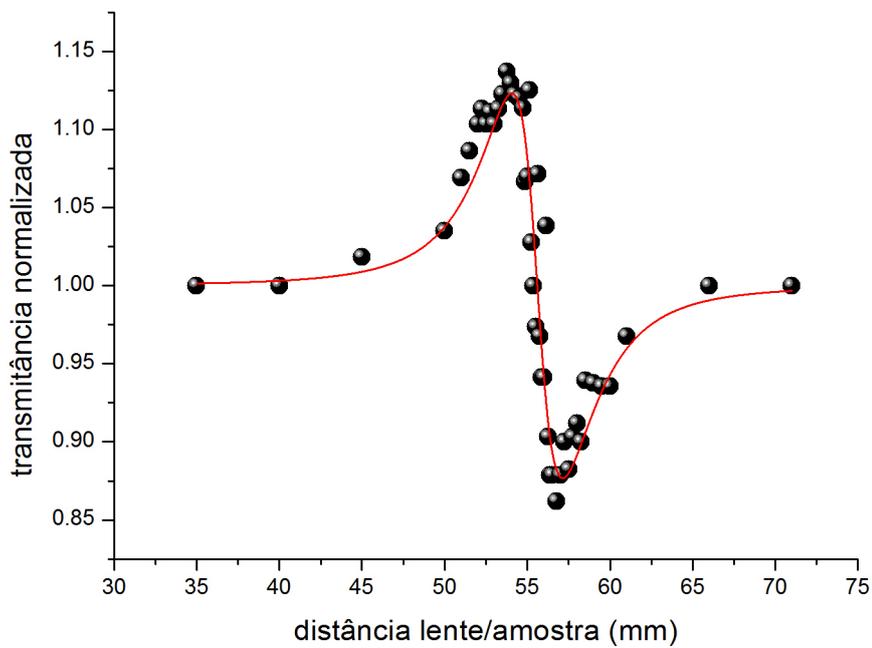


Figura 4.19: Z-scan da amostra PVA com 7,5 mg de CdS.

da fase da frente de onda do laser de prova.

Este resultado nos mostra que para obtermos informações sobre a parte real do índice

	PVA 1,0 mg CdS	PVA 2,5 mg CdS	PVA 5,0 mg CdS	PVA 7,5 mg CdS
θ	(0,048 ± 0,001)	(0,083 ± 0,002)	(0,116 ± 0,001)	(0,38 ± 0,02)
L (mm)	0,3	0,25	0,3	0,3
z_0 (mm)	56,7	56,85	52,88	55,60
S (%)	0,13	0,0118	0,128	0,153

Tabela 4.4: Parâmetros obtidos do ajuste teórico térmico de primeira ordem para todas as amostras de PVA analisadas através da técnica Z-scan resolvida no tempo.

de refração não lineares eletrônicas deste material é necessário trabalharmos com frequências bem maiores, tais que o tempo de medida seja bem menor que o tempo característico de formação do efeito térmico, $t \ll t_c = \frac{\omega_0^2}{4D} \sim 54 \text{ ms}$.

Para a amostra com 10,0 mg CdS, devido ao alto grau de espalhamento da luz laser, não foi possível realizar a medida de Z-scan refrativa. Porém, para a varredura com $S = 1$ para esta amostra foi observado uma variação significativa na transmitância normalizada, como mostra a Figura 4.20.

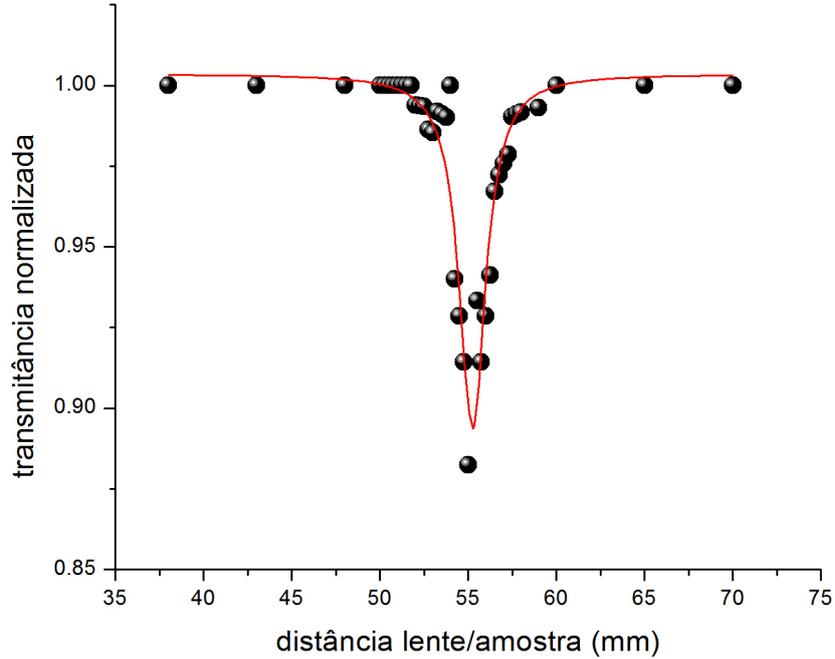


Figura 4.20: Z-scan com $S = 1$ para amostra de PVA com 10,0 mg de CdS demonstrando uma forte absorção.

Para esta amostra medimos a relação entre a potência transmitida e a incidente, e utilizando a lei de Beer-Lambert estimamos o coeficiente de absorção óptico $A = 38,8 \text{ cm}^{-1}$. Utilizando a expressão 4.7 fizemos o ajuste aos dados experimentais, cujo resultado é mostrado na Figura 4.20 (linha em vermelho) e seus parâmetros na Tabela 4.5, a partir do qual obtemos o valor para a parte imaginária do índice de refração não linear $n_2'' = 1,53 \times 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{W}}$.

Observamos na Figura 4.20 que há uma redução na transmitância com o aumento da

intensidade do laser ($S = 1$), semelhante ao que foi encontrado para o vidro telureto, no entanto, para este material este efeito é atribuído ao processo de absorção de dois fótons observado em nanopartículas de CdS [67].

z_0 (mm)	$55,3 \pm 0,1$
z_c (mm)	1,24137
θ_{abs}	$-0,085 \pm 0,004$

Tabela 4.5: Parâmetros obtidos do ajuste teórico da equação de Lorentz para a amostra de PVA com 10,0 mg de CdS e $S = 1$ na Z-scan resolvida no tempo.

Capítulo 5

Conclusão do trabalho

Neste trabalho foi montada e caracterizada a técnica de Z-scan resolvida no tempo, na qual utilizamos um laser CW modulado com um chopper óptico no limite de baixas frequências ($< 200 \text{ Hz}$) para medir efeitos não lineares. Nestas condições verificamos que o sinal de Z-scan obtido na configuração dispersiva ($S < 1$) pode possuir duas contribuições: uma térmica e outra eletrônica devido à parte real do índice de refração não linear n_2 .

Utilizando uma amostra padrão (solução de café diluído em água) para qual a contribuição térmica é dominante e a contribuição eletrônica pode ser desprezada, verificamos que o modelo proposto por Shen e colaboradores [45] para análise dos transientes de Lente Térmica pode ser empregado para ajuste aos dados experimentais obtidos na técnica de Z-scan resolvido no tempo. A partir dos resultados obtidos deste ajuste podemos obter informações sobre os parâmetros térmicos e ópticos do material, tais como: difusividade térmica, coeficiente de absorção óptico e coeficiente térmico do índice de refração.

Aplicando esta técnica aos vidros teluretos com diferentes quantidades de TiO_2 observamos que o sinal total é dado pela superposição das duas contribuições, sendo a contribuição térmica a dominante, no entanto a contribuição eletrônica não pode ser desprezada para estes materiais. A partir dos resultados obtidos para o parâmetro θ (contribuição térmica) pudemos estimar o coeficiente termo-óptico $\frac{ds}{dT}$, o qual mostrou uma boa concordância com o calculado utilizando os valores obtidos por outras técnicas. Os valores estimados para n_2 mostraram um aumento com a concentração de TiO_2 , o que foi atribuído ao deslocamento do *band GAP* observado nos espectros de absorção óptica.

Para o PVA:CdS, as medidas de Z-scan (com $S < 1$) foram ajustadas apenas com o modelo térmico, mostrando que neste intervalo de frequência a contribuição térmica é a dominante. No entanto, para a amostra de PVA:CdS (10 mg) para a configuração com $S = 1$, observamos o efeito da absorção óptica não linear, a qual é atribuída ao processo de absorção de dois fótons.

Referências Bibliográficas

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich, Phys. Rev. Lett. 7, 118, 1961.
- [2] Y. Baek, R. Schiek and G. I. Stegerman, Opt. Lett. 20, 2168, 1995.
- [3] G. Assanto, I. Torelli and S. Trillo, Opt. Lett. 19, 1720, 1994.
- [4] M. J. Weber, D. Milam, and W. L. Smith, Opt. Eng., 17, 463, 1978.
- [5] S. R. Friberg and P. W. Smith, IEEE J. Quantum Electronics, QE-23, 2098, 1986.
- [6] R. Adair, L. L. Chase and S. A. Payne, J. Opt. Soc. Amer. B, 4, 875, 1987.
- [7] A. Owyong, IEEE J. Quantum Electronics, QE-9, 1064, 1973.
- [8] W. E. Williams, M. J. Soileau and E. W. Van Stryland, Opt. Commun., 50, 256, 1984.
- [9] M. Sheik-Bahae, A. A. Said and E. W. Van Stryland, Opt. Lett., 14, 955, 1989.
- [10] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan and E. W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electronics, QE-26, 760, 1990.
- [11] C. R. Mendonça, L. Misoguti, F. F. Dall’Agnol and S. C. Zilio, Revista Brasileira de Ensino de Física, 21, 272, 1999.
- [12] Grant R. Fowles, New York: Holt, Rinehart, 1989.
- [13] Y. R. Shen, John Wiley & Sons Inc, 1984.
- [14] C. R. Mendonça, Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1996.
- [15] G. C. Baldwin, Plenum Press, 1969.
- [16] A. Yariv, John Wiley & Sons, 2nd edition, 1975.
- [17] D. L. Mills, Springer-Verlag, 1991.
- [18] B. E. A. Saleh and M. C. Teich, John Wiley & Sons, 1991.
- [19] G. A. Askar’yan, Soviét. Physics, JETP, 15, 1088, 1962.
- [20] V. I. Talanov, Izv. vuzov, Radiofizikz, 7, 564, 1964.
- [21] R. Y. Chiao, E. Garmire and C. H. Townes, Phys. Rev. Lett., 13, 479, 1964.

- [22] S. A. Akhmanov, D. P. Krindach, A. P. Sukhorukov and R. V. Khokhlov, *JETP Lett.*, 6, 38, 1967.
- [23] J. E. Rothenberg, *Opt. Lett.*, 17, 583, 1992.
- [24] D. N. Messias, *Dissertação (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo*, 2006.
- [25] A. S. Duarte, *Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas*, 1992.
- [26] J. D. Garkill, *Linear Systems, Fourier Transforms and Optics*, New York, Wiley, 1987.
- [27] D. Weaire, B. S. Wherrett, D. A. B. Miller and S. D. Smith, *Opt. Lett.*, 4, 331, 1979.
- [28] E. W. Van Stryland, H. Vanherzeele, M. A. Woodall, M. J. Soileau, A. E. Smirl, S. Guha and T. G. Boggess, *Opt. Eng.*, 25, 613, 1985.
- [29] L. Yang, R. Dorsinville, Q. Z. Wang, P. X. Ye and R. R. Afano, *Opt. Lett.*, 17, 323, 1992.
- [30] H. Ma, A. S. L. Gomea, Cid B. Araújo, *Appl. Phys. Lett.*, 59, 2666, 1991.
- [31] M. Sheik-Bahae, J. Wang, R. DeSalvo, D. J. Hagan and W. Van Stryland, *Opt. Lett.*, 17, 258, 1991.
- [32] J. A. Hermann and B. Chapple, *Appl. Mod. Opt.*, 38, 1035, 1991.
- [33] D. F. Groz, H. L. Fragnito and E. Palange, "The two lenses Z-scan technique", 1994.
- [34] W. Zhao and Palffy-Muhoray, *Appl. Phys. Lett.*, 63, 1613, 1993.
- [35] T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae and W. Van Stryland, *Opt. Lett.*, 19, 317, 1994.
- [36] L. C. Oliveira and S. C. Zilio, *Appl. Phys. Lett.*, 65, 1994.
- [37] L. Yarg, *Opt. Lett.*, 17, 323, 1993.
- [38] B. A. Rockwell, *Opt. Lett.*, 18, 1792, 1993.
- [39] T. Catunda and A. Cury, *J. Opt. Soc. Am.*, B7, 1445, 1990.
- [40] L. C. Oliveira, T. Catunda and S. C. Zilio, *Jpn. Appl. Phys.*, 35, 1996.
- [41] A. A. C. Andrade, *Dissertação (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo*, 2002.
- [42] L. R. Freitas, C. Jacinto, A. Ródenas, D. Jaque and T. Catunda, *Journal of Luminescence* 128, pp. 1013-1015, 2008.
- [43] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto and J. R. Whinery, *J. Appl. Phys.*, 36, 3-8, 1965.
- [44] R. C. C. Leite, R. S. Moore and J. R. Whinery, *Appl. Phys. Lett.*, 5, 141-143, 1964.

- [45] J. Shen, R. D. Love and R. D. Snook, *Chem. Phys.*, 165, 385-396, 1992.
- [46] M. L. Baesso, J. Shen and R. D. Snook, *Chem. Phys. Lett.*, 197(3), 255, 1992.
- [47] M. Sparks, *J. Appl. Phys.*, 42(12), 5029-5046, 1971.
- [48] M. L. Baesso, J. Shen, R. D. Snook, *J. Appl. Phys.*, 75, 3732-3737, 1994.
- [49] S. M. Lima, W. F. Falco, E. S. Bannwart, L. H. C. Andrade, R. C. de Oliveira, J. C. S. Moraes, K. Yukimitu, E. B. Araújo, E. A. Falcão, A. Steimacher, N. G. C. Astrath, A. C. Bento, A. N. Medina, M. L. Baesso, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, pp. 3603-3607, 2006.
- [50] S. K. Lee, M. Tatsumisago, T. Minami, *Phys. Chem. Glasses*, 35, 226, 1994.
- [51] V. Pilla, D. T. Balogh, R. M. Faria, and T. Catunda, *Review of Scientific Instruments*, 74(1), 866-868, 2003.
- [52] S. J. Sheldon, L. V. Knight and J. M. Thorne, *Appl. Opt.*, 21, 1663-1668, 1982.
- [53] T. Komatsu, T. Noguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 1327, 1997.
- [54] H. Nasu, O. Matsushita, K. Kamiya, H. Kobayashi, K. Kubodera, *J. Non-Cryst. Solids*, 124, 275, 1990.
- [55] L. R. Touloukian, R. W. Powell, Y. C. Ho, M. C. Nicalasu (Eds.), *Therm. Diffus.*, Plenum, New York, 1973.
- [56] A. N. Medina, A. M. F. Caldeira, A. C. Bento, M. L. Baesso, J. A. Sampaio, T. Catunda, F. G. Gandra, *J. Non-Cryst. Solids*, 304, 299, 2002.
- [57] J. Mura, *Dissertação (Doutorado) - Tese apresentada à Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá*, 2005.
- [58] A. M. D. Plepis, *Tese de Doutorado*, IFQSC - USP, 1991.
- [59] C. A. Finch, *John Wiley & Sons Inc.*, London, 1973.
- [60] P. R. B. Pedreira, *Dissertação (Doutorado) - Tese apresentada à Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá*, 2005.
- [61] Y. Suzaki and A. Tachibana, *Totsuka Works, Hitachi Lds., Applied Optics*, vol. 14, No. 12, pp. 2809-2810, 1975.
- [62] A. S. Fontes, *Dissertação (Mestrado) - Tese apresentada à Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá*, 2000.
- [63] M. L. Weiller, *Dissertação (Mestrado) - Tese apresentada à Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá*, 2004.
- [64] E. A. Falcão, *Dissertação (Doutorado) - Tese apresentada à Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá*, 2006.
- [65] O. A. Sakai, *Dissertação (Doutorado) - Tese apresentada à Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá*, 2008.

- [66] M. J. Barboza, Dissertação (Mestrado) - Tese apresentada à Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, 2006.
- [67] Xiangping Li, Joel van Embden, James W. M. Chon and Min Gu, Applied Physics Letters, 94, 103117, 2009.

The L^AT_EX Project.