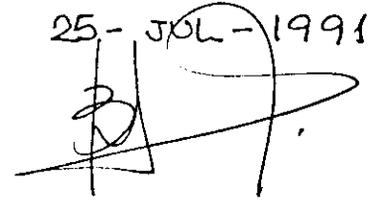


ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO
E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA.

25 - JUL - 1991



COMUTACÃO ÓPTICA ULTRA-RÁPIDA COM VIDROS DOPADOS COM SEMICONDUCTORES

por

SÉRGIO TSUDA

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz

Tese de Mestrado apresentada ao
Instituto de Física Gleb Wataghin
Universidade Estadual de Campinas

Abril de 1991

IF 201926

Este trabalho contou com o apoio financeiro da
FAPESP, CNPq,
FINEP e FAP-UNICAMP.

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Carlos Henrique Brito Cruz (orientador - IFGW)

Dr. Cid Bartolomeu de Araujo (UFPe/PE)

Dr. Paulo Motisuke (IFGW)

Dr. Oswaldo L. Alves (IQ - UNICAMP)

Dr. Hugo Luis Fragnito (IFGW)

AGRADECIMENTOS

À todos aqueles que de algum modo, não importa qual, contribuíram para a realização desse trabalho, o meu reconhecimento e agradecimento.

Em especial quero agradecer ao Brito por todo apoio, boa vontade, incentivo, críticas, sugestões e confiança depositada no meu trabalho. Ao Kiel e ao Hugo, a minha gratidão pela disponibilidade para discussões, troca de idéias, sugestões e alguns conselhos importantes, que não se restringiram somente a área da Física. Ao Scarparo agradeço pelo apoio dado no início do programa de tese.

Aos companheiros do grupo, Valéria, Mané, Thoro \tilde{h} , Márcia, Adriana, Telma, Leandro e Janúncio agradeço pela amizade e companheirismo. Um agradecimento especial para a Miriam e para o Rubens pelo apoio, cooperação, disponibilidade para discussões, trocas de idéias e amizade. Ao Matinaga-san, agradecimentos não seriam suficientes e por isso quero lhe dedicar a minha amizade e gratidão incondicionais.

À Miriam, minha namorada, agradeço todo o carinho e companhia sempre presentes nos bons e maus momentos por que passei durante o período que durou esse trabalho, a paciência e compreensão das minhas dificuldades e incentivo constante. Aos meus pais e irmãos, por todo amor e apoio que sempre me deram, o meu agradecimento mais especial.

Aos técnicos José Aparecido, Valdemar e Celso agradeço toda ajuda no laboratório e às pessoas das secretarias (DEQ, "Fibras-ópticas" e CPG) e da seção de desenho, agradeço os serviços prestados e boa vontade.

RESUMO

Neste trabalho são apresentadas medidas de tempo de resposta e intensidade de saturação para uma chave óptica baseada em rotação induzida de polarização. A chave usa como meio ativo vidro dopado com semicondutor obtido a partir de filtros ópticos de corte abrupto. Usamos vidros Corning tipo CS-2.59, CS-2.60 e CS-2.62, que têm "gaps" de energia na região de 2,0 eV, correspondente à energia dos fótons do laser de corante CPM ($T_p = 50$ fs, $E_p = 0,01$ nJ).

Para a amostra com o maior "gap" (CS-2.62) observamos tempo de resposta menor do que 50 fs ao mesmo tempo que verificamos uma saturação na amplitude do sinal chaveado para intensidade de bombeamento maior do que 10 MW/cm². Para as amostras CS-2.60 e CS-2.59 observamos tempo de resposta ligeiramente mais lento e intensidades de saturação correspondentemente menores. A velocidade de resposta do efeito e sua magnitude não são consistentes com modelos baseados em "band-filling". Nossa hipótese é que o efeito seja causado por um deslocamento do "gap" do material devido ao campo do feixe de bombeamento através do efeito Stark óptico. O comportamento de saturação e o tempo de resposta são consistentes com esta hipótese.

ABSTRACT

In this work we present measurements of time response and intensity saturation dependence for an optical switch based on induced polarization rotation. The switch uses as active medium a semiconductor doped glass (SDG), which is readily available in the form of sharp cutoff optical filters. We have used Corning SDG CS-2.59, CS-2.60 and CS-2.62 types, which have band gaps in the region close to 2,0 eV, which correspond to the CPM dye laser photon energy ($T_p = 50$ fs, $E_p = 0,01$ nJ).

For the sample with the highest bandgap (CS-2.62) we have observed a response time lower than 50 fs as well as an amplitude saturation of the switched out signal for pumping intensities above 10 MW/cm². For the samples CS-2.60 e CS-2.59 we have observed response times slightly slower and saturation intensities correspondently lower. The speed of response and magnitude of the effect are not consistent with models based on band filling. Our hypothesis is that, due to the intense pump beam, tuned below resonance, the band gap suffers an increase, as described in the Optical Stark Effect picture. The saturation and response time behaviour are consistent with this hypothesis.

Conteúdo

1	Introdução	9
2	Vidros dopados com microcristais de CdS_xSe_{1-x}	19
2.1	Introdução	19
2.2	Efeitos de confinamento dielétrico e quântico	20
2.2.1	Confinamento Dielétrico	21
2.2.2	Confinamento Quântico	23
2.3	Efeito Stark Quanticamente Confinado	25
2.4	Preenchimento de Banda	28
2.4.1	Dinâmica de portadores livres	34
2.5	Efeito Stark Óptico	37
3	Montagem experimental	57
3.1	Introdução	57
3.2	Laser CPM	57
3.2.1	Acoplamento de modos	59
3.2.2	Dispersão e Auto-Modulação de Fase (AMF)	62
3.3	Sistema de excitação-e-prova	65
3.3.1	Ruído	67
4	Resultados Experimentais	81
4.1	Introdução	81
4.2	Características das amostras	81
4.3	Medidas	84
4.3.1	Amostra CS-2.59	84
4.3.2	Amostra CS-2.60	89
4.3.3	Amostra CS-2.62	95

5	Análise dos resultados experimentais	101
5.1	Introdução	101
5.2	Dicroísmo induzido	102
5.3	Birefringência induzida	106
5.3.1	Atraso de fase	107
5.3.2	Susceptibilidade não-linear de terceira ordem (χ^3)	107
5.3.3	Sinal chaveado	109
5.4	Contribuição da interação coerente	111
5.4.1	Contribuição do dicroísmo induzido ao sinal medido	115
5.5	Origem microscópica da não-linearidade	121
5.5.1	Preenchimento de banda	122
5.5.2	Efeito Stark Óptico	126
5.6	Cálculo do atraso de fase e de $\chi^{(3)}$	129
5.7	Figura de Mérito	130
5.8	Aplicações em dispositivos	132
6	Conclusões e Perspectivas	141
	Apêndice A	144

Lista de Figuras

1.1	Não-linearidade ótica de alguns materiais e tempos de resposta característicos [29].	11
2.1	Esfera de constante dielétrica ϵ_s no interior de um dielétrico de constante ϵ_v submetido a um campo elétrico uniforme \mathbf{E}_0 . \mathbf{E}_{int} é o campo elétrico resultante no interior da esfera [9].	22
2.2	Espectro calculado teóricamente de ϵ_1 , ϵ_2 , e do coeficiente de absorção, α , e do índice de refração correspondentes n para um QD de GaAs de $100 \times 45 \times 45 \text{ \AA}^3$ [37].	27
2.3	Espectros de absorção à temperatura de 8 K com a aplicação de um campo externo aplicado (b), e através de fotoindução (c). Em (a) temos o espectro calculado teóricamente para um campo externo aplicado, segundo a teoria discutida anteriormente [39].	29
2.4	Ilustração esquemática do deslocamento da absorção óptica em semicondutor de gap direto devido ao “band-filling” [38].	30
2.5	Saturação da absorção e da refração para uma linha de absorção simples em função da frequência [38].	31
2.6	Sequência típica de excitação e relaxação mostrado na descrição energia/momentum das bandas de um semicondutor de gap direto. 1. Relaxação intrabanda de portadores na direção do centro (fs), 2. Recombinação entre bandas (ps), 3. Relaxação envolvendo um estado de impureza S.	35
2.7	Níveis de energias de um sistema de dois-níveis na presença de um feixe de bombeio não-ressonante com frequência ω_p e amplitude \mathbf{E}_p . Níveis não perturbados (linha tracejada) e considerando a perturbação (linha sólida) [12].	39

- 2.8 Espectro de excitação óptica do sistema de dois níveis mostrado na figura 2.7. A linha tracejada mostra a absorção não perturbada em E_g , as linhas sólidas mostram a absorção em $\omega_p + \omega_R$ e ganho em $\omega_p - \omega_R$ na presença de um feixe de bombeio não ressonante em ω_p . ω_R é a frequência de Rabi [12]. 40
- 2.9 Esquema da estrutura das bandas de valência e de condução renormalizadas em função do momento, k , para $m_e = m_b$. (a) excitação não ressonante, $\omega_p < E_g$, (b) excitação ressonante, $\omega_p > E_g$, de pares e-b livres. As linhas tracejadas mostram as energias sem perturbação [12]. 42
- 2.10 Esquema da distribuição de não equilíbrio em função do momento, k , para (a) excitação não ressonante, $\omega_p < E_g$, (b) excitação ressonante, $\omega_p > E_g$, de pares e-b livres [12]. 43
- 2.11 Espectro de absorção em unidades arbitrárias em 3D (a) e em 2D (b) para $(E_g - \omega_p)/E_0 = 10$ e intensidades no interior da amostra de $I_p = 0$ (linha sólida); $I_p = 7.5$ (linha tracejada); $I_p = 30 MW/cm^2$ (linha pontilhada) [28]. 47
- 2.12 ρ_n como definido pela equação 2.40 em função do detuning δ para $n=1$ e $n = \infty$. 2D (linha sólida) e 3D (linha tracejada) [28]. 49
- 2.13 ν_n como definido pela equação 2.41 em função do detuning δ para $n=1$ e $n = \infty$. 2D (linha sólida) e 3D (linha tracejada) [28]. 50
- 2.14 Deslocamento Stark do exciton $1s$ versus intensidade de bombeio no interior da amostra para $(E_p - \omega_p)/E_0 = 10$. Dependência linear com a intensidade de bombeio (linha tracejada), não linear com a intensidade de bombeio (linha sólida) [28]. 51
- 3.1 Esquema da montagem experimental utilizada para medidas de chaveamento ótico. Basicamente temos um laser de corante de femtossegundos e um sistema de excitação-e-prova com configuração de porta Kerr. 58
- 3.2 Esquema do laser CPM. 59
- 3.3 Variação temporal das grandezas envolvidas na compressão do pulso. Em (a) a intensidade do pulso, em (b) o ganho do amplificador, em (c) a absorção saturável em em (d) o ganho líquido. 61
- 3.4 Sequência de prismas usados no controle da dispersão. 64
- 3.5 Esquema do circuito do amplificador diferencial 70
- 3.6 Interferência do feixe de prova transmitido com a luz de bombeio espalhada no sinal detectado. 72

3.7	Polarizações dos campos de bombeio (E_{PU}) e de prova (E_{PR}). Os vetores unitários \hat{u} , \hat{v} e \hat{y} indicam as direções paralela e perpendicular ao campo de bombeio e perpendicular ao campo de prova respectivamente.	73
3.8	Reflexão de luz linearmente polarizada de uma superfície metálica resultando em luz elipticamente polarizada.	76
3.9	Luz elipticamente polarizada em função do ângulo de incidência ϕ e do ângulo entre o plano de polarização da radiação incidente com o plano de incidência ψ .	77
4.1	Densidade óptica das amostras em função do comprimento de onda. No gráfico também é mostrado o espectro do laser CPM. Em (a) a amostra é o VDS CS-2.59, em (b) CS-2.60 e em (c) CS-2.62.	82
4.2	Sinais armazenados em cada medida realizada. Em (a) intensidade média da energia dos pulsos do laser CPM, em (b) temos a autocorrelação do pulso do laser CPM e em (c) o sinal medido após o analisador.	85
4.3	Sinal chaveado em função do atraso relativo entre os pulsos de bombeio e de prova para a amostra de VDS CS-2.59.	86
4.4	Amostra CS-2.59. Linha sólida - variação na transmissão do feixe de prova pelo analisador na direção paralela ao bombeio. Linha tracejada - variação na direção perpendicular ao bombeio.	87
4.5	Sinal transmitido versus t_D nas direções paralela e perpendicular ao plano de polarização do pulso de bombeio usando a amostra CS-2.59.	88
4.6	Dependência da amplitude do sinal chaveado com a intensidade de bombeio para a amostra CS-2.59.	89
4.7	Sinal chaveado em função do atraso relativo entre os pulsos de excitação e de prova. A amostra é a CS-2.60 com $l = 3$ mm.	90
4.8	Amostra CS-2.60 ($l = 3$ mm). Linha sólida - variação na transmissão do feixe de prova pelo analisador na direção paralela ao bombeio. Linha tracejada - variação na direção perpendicular ao bombeio.	91
4.9	Sinal chaveado em função do atraso, t_D , para a amostra CS-2.60 de $l = 12$ mm.	92
4.10	Amostra CS-2.60 ($l = 12$ mm). Linha sólida - variação na transmissão do feixe de prova pelo analisador na direção paralela ao bombeio. Linha tracejada - variação na direção perpendicular ao bombeio.	93
4.11	Razão ON-OFF versus intensidade de bombeio para o caso da amostra CS-2.60 ($l = 12$ mm).	94

4.12	Sinal chaveado em função de t_D para a amostra CS-2.62. A linha sólida representa o sinal de autocorrelação normalizado.	95
4.13	Amostra CS-2.62. Linha sólida - sinal transmitido através do analisador na direção paralela ao bombeio. Linha tracejada - sinal na direção perpendicular.	96
4.14	Dependência da amplitude do sinal chaveado com a intensidade de bombeio para a amostra CS-2.62.	97
5.1	Diagrama das polarizações dos campos de bombeio e de prova antes e depois da mudança de absorção induzida.	102
5.2	Ilustração do preenchimento de estado anisotrópico (no espaço-k) num semiconductor que é produzido pela absorção direta de radiação monocromática polarizada na direção \hat{z}	104
5.3	Interação coerente entre o pulso de bombeio e o pulso de prova.	112
5.4	Sinal calculado pela equação 5.43 para a amostra CS-2.59.	118
5.5	Sinal calculado pela equação 5.43 para a amostra CS-2.60 ($l = 3$ mm).	118
5.6	Sinal calculado pela equação 5.43 para a amostra CS-2.60 ($l = 12$ mm).	119
5.7	(a) - sinal chaveado medido para a amostra CS-2.59. (b) - sinal calculado pela equação 5.43	120
5.8	(a) - sinal chaveado medido para a amostra CS-2.60 ($l = 3$ mm). (b) - sinal calculado pela equação 5.43	121
5.9	(a) - sinal chaveado medido para a amostra CS-2.60 ($l = 12$ mm) . (b) - sinal calculado pela equação 5.43	122
5.10	Esquema mostrando um fóton com energia correspondente ao comprimento de onda central do laser CPM em relação ao fundo da banda de condução da amostra de VDS. Em (a) a amostra é o VDS CS-2.59, em (b) CS-2.60 e em (c) CS-2.62. Ω é o detuning.	134
5.11	Ângulo de rotação da polarização do feixe de prova em função do atraso relativo entre os pulsos de bombeio e de prova. Amostra CS-2.59.	135
5.12	Ângulo de rotação da polarização do feixe de prova em função do atraso relativo entre os pulsos de bombeio e de prova. Amostra CS-2.60 ($l = 12$ mm).	135
5.13	Ângulo de rotação da polarização do feixe de prova em função do atraso relativo entre os pulsos de bombeio e de prova. Amostra CS-2.60 ($l = 3$ mm).	136

Lista de Tabelas

- 3.1 Área do feixe e profundidade de foco para diversas distâncias focais para $\lambda = 620$ nm 68
- 4.1 Resumo de alguns dados importantes das amostras utilizadas. Os valores para o CdS e CdSe são apresentados somente para comparação. . 83
- 5.1 Resumo de alguns valores experimentais das amostras utilizadas na medida de chaveamento. 131

Capítulo 1

Introdução

O rápido sucesso atingido pela comunicação óptica está relacionado fundamentalmente a sua excepcional capacidade de transportar uma grande quantidade de informações entre dois pontos com extrema rapidez. Isso só é possível graças a algumas propriedades da luz, que em condições bem definidas, permitem que ela se propague por longas distâncias sem sofrer sérias perturbações. Ao contrário do que ocorre com os elétrons, ela não é afetada pela presença de cargas ou de outros fótons. Na verdade somente a interação com a matéria modifica a sua propagação e mesmo assim, através de uma escolha adequada, quase sempre é possível obter materiais que lhe sejam transparentes [1].

Um modo de manipular os sinais luminosos é convertê-los em sinais eletrônicos, com os quais já estamos habituados a trabalhar e que conta também com um grande suporte em termos de tecnologia já desenvolvida. Entretanto, existe uma outra possibilidade que permite o direcionamento e a modulação de sinais ópticos de um modo análogo àquele empregado com sinais elétricos. Este processo se convencionou chamar de chaveamento fotônico. Nesse tipo de chaveamento o elemento lógico quase sempre é transparente ao sinal óptico; o formato e a taxa de dados são estabelecidos pelos terminais da rede de comunicação.

Entre as opções para se obter o chaveamento fotônico temos os dispositivos eletro-ópticos [2], onde um sinal elétrico controla a propagação da luz. A idéia básica de seu funcionamento é modular, através de um campo elétrico, a absorção e o índice de refração de um meio material o que por sua vez afeta a propagação da luz. A absorção implica numa perda de fótons e isso é indesejável em aplicações na área de comunicações, por isso muitos dispositivos integrados ópticamente tentam controlar a luz modulando o índice de refração de materiais que sejam relativamente

transparentes. Deste modo somente a fase óptica seria afetada e utilizando alguns esquemas interessantes é possível converter essa alteração de fase numa operação de chaveamento e direcionamento.

Um outro modo de se conseguir esse chaveamento seria através de um dispositivo totalmente ótico, isto é, onde luz controlasse a propagação de luz. Com tal dispositivo teríamos o elemento lógico que necessitamos para construir um sistema de processamento de sinais totalmente controlado através da óptica. A operação deste tipo de dispositivo já foi demonstrada [4], mas devido a uma série de problemas e questões ainda não esclarecidas, a sua utilização efetiva ainda não é totalmente viável. O princípio de operação dessa chave é baseado em efeitos óticos não-lineares.

A maior motivação para se buscar o chaveamento totalmente ótico é a velocidade com que eles, teóricamente, podem ser operados e isso representa ir além dos limites fundamentais que os dispositivos acionados eletronicamente já estão encontrando. A pesquisa nessa área vem aumentando consideravelmente em função da disponibilidade de técnicas já estabelecidas que permitem a formação e manipulação de pulsos ultracurtos [4] e também de processos óticos não-lineares que podem ser operados nestes pulsos com uma velocidade compatível. No que diz respeito à não-linearidade, os fatores mais importantes a serem considerados estão ligados ao mecanismo que explica a sua origem, a sua magnitude e o seu tempo de resposta. Fundamentalmente o que se deseja obter é um efeito que tenha grande magnitude e que responda rapidamente, de modo que a operação possa ser feita com intensidades de luz pequenas e numa taxa de repetição alta. No campo de materiais, a obtenção de novos compostos que apresentem as características desejadas tem se constituído um desafio cada vez mais interessante.

Um tipo de material que tem atraído bastante interesse, por combinar grande não-linearidades com um tempo de resposta rápido, são os vidros dopados com semicondutores (VDS)(Figura 1.1). Classificados na categoria de materiais compostos, os VDS têm como estrutura básica partículas semicondutoras de tamanho microscópico embutidas numa matriz de vidro transparente. Nesta categoria de materiais podemos encontrar um grande número de combinações entre o material hospedeiro e o semicondutor. Na verdade, a diferença básica entre elas se concentra no tipo de semicondutor usado para dopar o vidro. Alguns exemplos de semicondutores usados na dopagem são CdS, CdSe, CdS_xSe_{1-x} , CuCl e CdT_eS_{1-x} [6,7,8,9,10]. Em particular, os vidros dopados com microcristalitos semicondutores de CdS_xSe_{1-x} são os que têm recebido maior atenção [5,6,11]. Além de apresentarem uma susceptibilidade de terceira ordem (χ^3) entre 10^{-8} e 10^{-9} esu [5], esses vidros são facilmente encontrados, pois são fabricados e utilizados como filtros coloridos com frequência de corte abrupta. Algumas

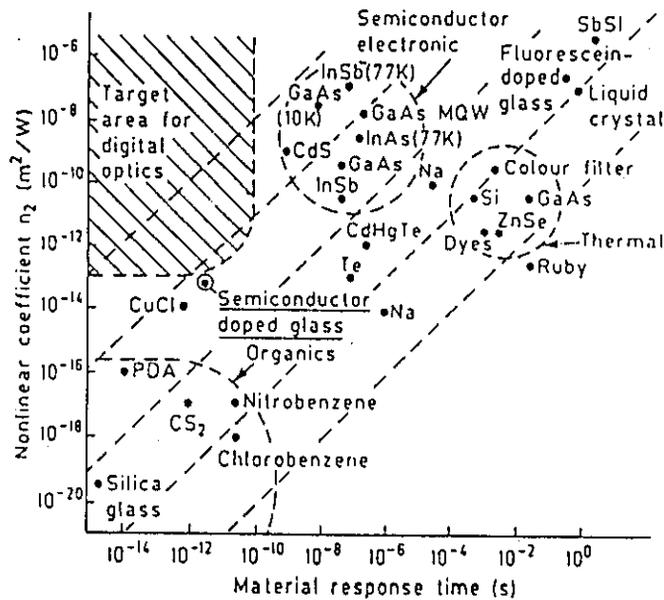


Figura 1.1: Não-linearidade ótica de alguns materiais e tempos de resposta característicos [29].

das marcas comerciais sob as quais eles podem ser encontrados são Corning, Schott e Hoya.

O tempo de resposta dos VDS de CdS_xSe_{1-x} depende das condições nas quais se realiza a medida. O valor desse tempo causou uma certa controvérsia que só foi resolvida quando os mecanismos que atuavam no processo de recombinação foram identificados. Nessas medidas, o tempo de recombinação dos elétrons injetados na banda de condução do semiconductor resultaram em dois valores; um na ordem de dezenas de nanosegundos e outro de dezenas de picosegundos [12,13,18]. A diferença registrada está ligada a estados de impureza, que a partir de uma determinada intensidade ficam saturados e assim deixam de participar do processo de recombinação, tornando-o mais rápido. Os detalhes dos mecanismos envolvidos na recombinação serão apresentados e discutidos posteriormente no Capítulo 2.

É importante lembrar agora que a natureza da resposta óptica não-linear dos VDS será diferente dependendo se a população de portadores criados é real ou virtual [19]. Dito de outra forma, a resposta depende se a excitação é feita acima ou abaixo do "gap". A relevância desta observação diz respeito aos efeitos que são possíveis de se esperar que ocorram em cada caso. Quando a excitação é feita acima do limiar de absorção do semiconductor, há uma geração de pares e-b predominantemente reais, sem nenhuma coerência de fase particular, exceto nos instantes iniciais antes da primeira colisão. Para essa situação, os resultados de algumas pesquisas concluem que a principal contribuição para a não-linearidade do material deve ser atribuída aos efeitos do "band-filling" [13]. No modelo de preenchimento de banda, os elétrons injetados na banda de condução pelo pulso intenso de bombeio enchem os estados disponíveis para

transições e causam um decréscimo na absorbância da amostra. Uma vez gerados, os elétrons e buracos reais sofrem alguns processos de relaxação e as mudanças que eles induzem no espectro ótico persistem o mesmo tempo que os elétrons e buracos, isto é, durante o seu tempo de vida. Os efeitos deste e de outros fenômenos físicos, como o de confinamento quântico [6,14,15] e efeito Franz-Keldysh confinado [16,17,28] serão discutidos no Capítulo seguinte.

Agora, o que deve acontecer quando a fotoexcitação é feita abaixo do limiar de absorção? Nesse caso, ocorre a formação de uma população de buracos e elétrons *virtuais* e o campo coerente do laser, E , induz uma polarização coerente, P , de elétrons de valência que persiste essencialmente enquanto a excitação estiver presente. Assim, se o pulso de excitação for ultra-curto, devemos esperar que o efeito provocado seja proporcionalmente rápido. Além disso, se a intensidade de excitação é alta o suficiente, ocorre uma interação forte da luz com o material, que pode resultar num processo conhecido como efeito Stark óptico. Uma das características desse fenômeno é o deslocamento do espectro de absorção da amostra para a região de maior energia, isto é, um "blue-shift". A ocorrência do efeito Stark óptico, conhecido também como efeito Stark dinâmico ou ac, têm sido bastante investigada em poços quânticos múltiplos [24] e a sua presença já foi verificada em semicondutores "bulk" [23]. A análise mais detalhada desse caso fica reservada para o Capítulo 2. Por enquanto é importante observar que, como já foi comentado, existe realmente uma distinção entre os resultados dos casos discutidos.

No que diz respeito as técnicas experimentais para investigar as mudanças induzidas no material fotoexcitado, o método que normalmente tem sido utilizado é o de *excitação-e-prova* [20]. Nesta técnica, um pulso laser é dividido em duas partes, geralmente uma bem mais intensa do que a outra. O pulso mais intenso é usado para excitar um grande número de pares *elétron-buraco* (virtuais ou reais) e o espectro de excitação é então sondado por um outro feixe de prova, mais fraco do que o primeiro, que é enviado à amostra com um certo atraso temporal. Medindo-se a intensidade transmitida do feixe de teste é possível obter informações sobre a absorção e ganho que possam eventualmente ocorrer pela amostra. Também é possível medir os fótons difratados pela interferência entre os feixes de bombeio e de prova em direções diferentes daquelas dos feixes incidentes. Pela eficiência de difração correspondente podemos obter informações sobre mudanças que ocorrem na absorção e no índice de refração da amostra. Utilizando uma montagem experimental baseada nessa técnica de medida e com configuração para porta Kerr, realizamos uma série de medidas de chaveamento óptico utilizando como meio ativo vidros dopados com microcristalitos semicondutores de CdS_xSe_{1-x} fabricados pela Corning sob as especificações CS-2.59, CS-2.60 e

CS-2.62. Os resultados dessa experiência mostram que o chaveamento óptico ocorre com um tempo de resposta menor do que 50 femtossegundos.

Nesta dissertação, a descrição da experiência e a análise dos resultados que foram obtidos serão apresentadas. O objetivo fundamental desta tese é investigar quais os fenômenos físicos que podem estar envolvidos no processo de chaveamento observado. A conclusão mais importante que chegamos ao final da análise dos resultados obtidos, é que o processo de chaveamento ocorre principalmente devido a transformação da polarização linear do feixe de prova noutra elíptica pela indução de uma birefringência na amostra pelo pulso de bombeio. Dada a velocidade de chaveamento observada e as condições experimentais nas quais realizamos as medidas, acreditamos que o efeito que induz a birefringência nas amostras está ligado ao efeito Stark dinâmico [21,22,23]. Esse efeito, que até agora não havia sido identificado neste tipo de material, tem algumas características que se aplicam perfeitamente tanto às nossas condições experimentais como ao comportamento do sinal chaveado que observamos. Essencialmente, essas características dizem respeito à velocidade de chaveamento que é extremamente rápida, seguindo basicamente o perfil do pulso de excitação e ao comportamento de saturação da amplitude do sinal chaveado em função da intensidade de bombeio. O valor da não-linearidade e o tempo de resposta observados em nossas medidas deslocam os VDS no gráfico da Figura 1.1 para uma nova posição mais favorável, apesar de ainda não estar dentro da área alvo da óptica digital. Em relação aos modelos que até agora haviam sido utilizados para explicar a origem da não-linearidade apresentada por esses vidros, mostraremos que tanto as condições experimentais como as previsões em termos de sinal chaveado não se aplicam ao nosso caso. Mostramos aqui que existe um outro fenômeno de resposta rápida que dá origem a uma não-linearidade que está ligada ao efeito Stark ac.

A estrutura da exposição feita nos capítulos seguintes obedece a seguinte sequência:

- No Capítulo 2 fazemos uma revisão de alguns resultados obtidos com esse tipo de material, identificando os fenômenos físicos e analisando os modelos empregados para explicá-los. As características básicas das amostras são apresentadas e discutidas, principalmente no que diz respeito à influência do tamanho do cristalito semiconductor sobre algumas de suas propriedades ópticas. Veremos que quando as suas dimensões atingem um determinado limite, ocorrem alguns efeitos importantes, que embora não estejam presentes em nossas amostras, podem nos ajudar a entender melhor o seu comportamento. O efeito Stark ac é introduzido e analisado em termos de comparação com outros resultados obtidos em poços quânticos múltiplos (MQW) [24,25,26,27] e também em termos

de suas previsões quando as condições experimentais forem iguais áquelas das nossas medidas.

- No Capítulo 3 é feita uma descrição de toda a montagem experimental e também da técnica de medida empregada, que é normalmente conhecida por técnica de excitação-e-prova. Comentaremos sobre algumas particularidades que devem ser consideradas quando se utiliza esta técnica para medidas de chaveamento óptico.
- No Capítulo 4 as medidas de chaveamento óptico obtidas para cada amostra utilizada e as condições em que elas foram realizadas são apresentadas.
- No Capítulo 5 discutimos e analisamos os resultados apresentados no Capítulo 4 sob o ponto de vista dos mecanismos que resultam no chaveamento óptico e os fenômenos físicos que os causam. As evidências da ocorrência do efeito Stark ac serão apresentadas e discutidas.
- Finalmente, no Capítulo 6 as conclusões e perspectivas deste trabalhos serão apresentadas. Além disso, são propostos alguns outros trabalhos, que podem ratificar os nossos resultados utilizando essas mesmas amostras e também das possibilidades em termos da utilização de um meio composto com outro tipo de semicondutor.

Bibliografia

- [1] Y. Silberberg, "*Photonic switching devices*", Optics News, 7 (Fevereiro 1989).
- [2] A.Yariv, "*Introduction to optical electronics*", Holt, Rinehart and Winston, 2nd edition (1976), Cap. 9.
- [3] L.H.Acioli, A.S.L.Gomes e C.B. De Araújo, "*All-Optical gate with picosend response in semiconductor-doped glasses*" Electron.Lett. 25, 11(1989).
- [4] R.L.Fork, C.H.Brito Cruz, P.C. Becker, e C.V. Shank, "*Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation*", Opt. Lett. 12, 483(1987).
- [5] R.K.Jain e R.C.Lind, "*Degenerate four-wave mixing in semiconductor -doped glasses*", J.O.S.A. 73(5), 647(1983).
- [6] N.F.Borrelli, D.W.Hall, H.J.Holland e D.W.Smith, "*Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass*", J.Appl.Phys. 61 (12), 5399(1987).
- [7] Barrett G. Potter, Jr. e Joseph H. Simmons, "*Quantum size effects in optical properties of CdS-glass composites* ", Phys.Rev. B 37(18), 10838(1988).
- [8] P.D.Persans, An Tu Y.-J. Wu e M.Lewis, "*Size-distribution-dependent optical properties of semiconductor microparticle composites*", J.O.S.A. B 6(4), 818(1989).
- [9] A.I.Ekimov e A.A.Onushchenko, "*Quantum size effect in the optical spectra of semiconductor microcrystals* ", Sov.Phys.Semicond. 16(7), 775(1982).

- [10] J.A.Medeiros Neto, L.C.Barbosa, C.L.Cesar, O.L.Alves, F.Galembeck, "Quantum size effects on $CdTe_xS_{1-x}$ semiconductor doped glass", a ser publicado na Appl.Phys.Lett..
- [11] D.W.Hall e N.F.Borrelli, "Absorption saturation in commercial and quantum-confined CdS_xSe_{1-x} doped glasses", J.O.S.A. B 5 (8), 1650(1988).
- [12] S.S.Yao, C.Karaguleff, A.Gabel, R.Fortenberry, C.T.Seaton e G.I.Stegeman, "Ultrafast carrier and grating lifetimes in semiconductor-doped glasses", Appl.Phys.Lett. 46 (9), 801(1985).
- [13] P.Roussignol, D.Ricard, J.Lukasik e C.Flytzanis "New results on optical phase conjugation in semiconductor-doped glasses", J.O.S.A. B 4 (1), 5(1987).
- [14] G.R.Olbright, N.Peyghambarian, S.W.Koch e L.Banyai "Optical nonlinearities of glasses doped with semiconductor microcrystallites", Opt. Lett. 12, 413(1987).
- [15] L.Banyai, Y.Z.Hu, M.Lindberg e S.W.Koch, "Third-order optical nonlinearities in semiconductor microstructures", Phys.Rev. B 38(12), 8142(1988).
- [16] D.A.Miller, D.S.Chemla, T.C.Damen, A.C.Gossard, W.Wiegmann, T.H.Wood e C.A.Burrus, "Electric field dependence of optical absorption near the band gap of quantum-well structures", Phys.Rev.B 32(2), 1043(1985).
- [17] F.Hache, D.Ricard e C.Flytzanis, "Quantum-confined Stark effect in very small semiconductor crystallites", Appl.Phys.Lett. 55(15), 1504(1989).
- [18] M.C.Nuss, W.Zinth e W.Kaiser, "Picosecond carrier relaxation in semiconductor-doped glasses", Appl.Phys.Lett. 49(25), 1717(1986).
- [19] S.Schmitt-Rink, D.S.Chemla e D.A.B.Miller, "Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells", Advances in Physics 38(2), 89(1989).
- [20] E.Ippen e C.V.Shank, "Ultrashort Light Pulses", Springer-Verlag, (1977) Cap.3.
- [21] Y.R.Shen, "The principles of nonlinear optics", John Wiley and Sons, Inc (1984), Cap.22.
- [22] Claude Cohen-Tannoudji e Serge Reynaud, "Dressed-atom description of resonance fluorescence and absorption spectra of a multi-level atom in an intense laser beam", J.Phys.B:Atom. Molec.Phys. 10(3), 345(1977).

- [23] C.Hirlimann, J.F.Morhange, M.A.Kanehisa, A.Chevy e C.H.Brito Cruz, "*Resonant excitonic optical Stark effect in GaSe*", Appl.Phys.Lett. 55(22), 2307(1989).
- [24] A.Mysyrowicz e D.Hulin, "*Optical Stark effect in GaAs quantum wells*", Journal de Physique C2(49), 175(1988).
- [25] A.Von Lehmen, D.S.Chemla, J.E.Zucker e J.P.Heritage, "*Optical Stark effect on excitons in GaAs quantum wells*", Opt. Lett. 11, 609(1986).
- [26] K.Tai, J.Hegarty e W.T.Tsang, "*Observation of optical Stark effect in In-GaAs/InP multiple quantum wells*", Appl.Phys.Lett. 51(3), 152(1987).
- [27] C.Ell, J.F.Muller, K.El Sayed e H.Haug, "*Influence of many-body interactions on the excitonic Optical Stark Effect*", Phys.Rev.Lett. 62(3), 304(1989).
- [28] D.A.B.Miller, D.S.Chemla e S.Schmitt-Rink, "*Relation between electroabsorption in bulk semiconductors and in quantum wells: The quantum-confined Franz-Keldysh effect*", Phys.Rev.B 33(10), 6976(1986).
- [29] D.Cotter, "*High-contrast ultrafast phase conjugation in semiconductor-doped glasses*", in Ultrafast Phenomena V, editors: G.R.Fleming e A.E.Siegman, Springer-Verlag, 274(1986).

Capítulo 2

Vidros dopados com microcristais de CdS_xSe_{1-x}

2.1 Introdução

O interesse sobre os vidros dopados com microcristalitos semicondutores de CdS_xSe_{1-x} foi despertado pelos resultados obtidos por Jain e Lind [1] num trabalho pioneiro em que eles mediram, através da técnica de mistura de quarta onda degenerada, uma susceptibilidade de terceira ordem (χ^3) entre 10^{-8} e 10^{-9} esu. Para efeitos de comparação, temos que para um sólido ou líquido transparente o valor típico de χ^3 situa-se na faixa de 10^{-13} a 10^{-15} esu [2]. Outros resultados apresentados na referência [1] demonstram ainda, que o material tem um tempo de recuperação da ordem de subnanossegundos e que a não-linearidade é relativamente independente de processos de difusão que normalmente ocorrem no volume do cristal semiconductor puro. A origem da não-linearidade é supostamente atribuída à geração de um plasma de elétrons-buracos de curta duração.

Desde a época da publicação dos resultados obtidos por Jain e Lind, muitas outras investigações foram feitas utilizando-se esses vidros. As pesquisas e estudos têm se dirigido basicamente na identificação de fenômenos físicos que ocorrem nesses materiais e na elaboração de modelos teóricos que expliquem a origem dos mesmos. Atualmente fenômenos como o de confinamento quântico [3,4], efeito Kerr óptico [10], preenchimento de banda [15,15] e efeito Franz-Keldysh [43] já foram reportados. Como foi mencionado anteriormente, a controvérsia causada pelo tempo de resposta correto desse material quando ele é excitado ressonantemente foi resolvida e os estudos dedicados à resolução desse problema ajudaram bastante na compreensão dos processos

e fenômenos que ocorrem quando o material é fotoexcitado.

Neste capítulo nos dedicaremos inicialmente à análise da influência exercida pelas propriedades estruturais do material sobre suas propriedades ópticas. Em seguida, passaremos a analisar alguns processos óticos não-lineares básicos que ocorrem quando se excita o material na região próxima do seu limiar de absorção. Essa parte da análise distingue duas situações: uma quando o fóton de excitação tem energia maior do que o “gap” do VDS e a outra quando a energia do fóton é menor do que o “gap” do VDS. Essa subdivisão tem como propósito salientar a diferença que existe entre os processos eletrônicos que ocorrem em cada situação. Contudo, no aspecto mais geral, as mudanças induzidas nas propriedades ópticas do material resultam da soma de todos os efeitos presentes no processo de excitação da amostra. Por esse motivo, para que se possa compreender a observação de quaisquer alterações nas propriedades ópticas de um material, é importante identificar quais os efeitos que estão presentes nas condições em que a medida foi realizada.

2.2 Efeitos de confinamento dielétrico e quântico

Nesta seção abordaremos os efeitos de confinamento dielétrico e quântico sobre o comportamento óptico dos VDS. O surgimento desses efeitos está diretamente associado à relação que existe entre as propriedades estruturais e eletrônicas deste material, que é classificado como um meio composto. De um modo geral, a estrutura de um meio composto é formada pela interdispersão entre dois materiais. É importante lembrar que a mistura não ocorre a nível atômico, ou seja, não se trata de ligações. No meio coexistem partículas de tamanho macroscópico de cada um dos materiais.

Apenas para se ter uma idéia de como os VDS são obtidos, pode-se dizer que o processo de desenvolvimento dos microcristalitos de CdS_xSe_{1-x} no interior da matriz de vidro se dá a partir da mistura proporcional de CdO, S e Se ao restante que irá compor o material transparente. Após passarem por processos de derretimento, formação, “annealing” e tratamento térmico, ocorre a fase de formação semicondutora. Durante o tratamento térmico, que varia entre uma temperatura de 575 a 750 graus, existe a possibilidade de se controlar a composição total dos cristalitos e também o seu tamanho médio. Esses filtros tem “gaps” de energia que vão desde o UV até a região do infravermelho próximo, dependendo da composição entre o S e o Se, o que possibilita a realização de medidas utilizando-se diversos tipos de lasers [4].

A análise desenvolvida a seguir irá mostrar como e quando os efeitos de confinamento dielétrico e quântico se tornam importantes. Antecipadamente, pode-se dizer

que os fatores determinantes para a ocorrência de tais efeitos são a diferença entre as constantes dielétricas dos materiais e o tamanho do cristalito semiconductor. A dependência dos efeitos sobre esses fatores pode resultar em mudanças importantes no comportamento das propriedades ópticas do meio.

2.2.1 Confinamento Dielétrico

Quando as dimensões das partículas são bem menores do que o comprimento de onda da radiação incidente no meio, as propriedades do composto podem ser descritas por uma constante dielétrica efetiva ϵ_c que depende das constantes dielétricas dos constituintes e de suas respectivas frações volumétricas. Usando a teoria fenomenológica de Maxwell-Garnett [11], supomos que o material seja constituído de inclusões esféricas semicondutoras de constante dielétrica ϵ_s , num outro meio de constante dielétrica ϵ_v (figura 2.1) e que a fração volumétrica ocupada pelo primeiro (p) seja pequena ($< 1\%$). Temos então a seguinte relação entre as constantes

$$\epsilon_c = \epsilon_v + 3p\epsilon_v \frac{\epsilon_s - \epsilon_v}{\epsilon_s + 2\epsilon_v}. \quad (2.1)$$

A equação 2.1 resulta num coeficiente de absorção

$$\alpha = p \frac{\omega}{\sqrt{\epsilon_v} c} |f|^2 \text{Im} [\epsilon_s], \quad (2.2)$$

onde $f = \frac{3\epsilon_v}{\epsilon_s + 2\epsilon_v}$ é o fator de campo local.

Deve-se notar que o coeficiente de absorção depende da fração volumétrica ocupada pelo semiconductor e além disso, depende do fator de campo local f e da constante dielétrica ϵ_s do semiconductor. A dependência de α em relação a esses dois últimos fatores mostra que quando a constante dielétrica da partícula semicondutora difere muito da sua vizinhança, os efeitos de superfície podem se tornar relevantes. E quanto mais reduzido for o tamanho dessa partícula mais eles se farão sentir. Além disso, a existência de uma interface entre a partícula e o material ao seu redor deve conduzir a uma correção de campo local. De fato, o campo no interior da partícula, \mathbf{E}_{int} , está relacionado ao campo externo aplicado \mathbf{E}_0 , por

$$\mathbf{E}_{int} = f\mathbf{E}_0. \quad (2.3)$$

Os efeitos de campo local nas pequenas partículas surgem justamente do confinamento dielétrico e são responsáveis pelo aumento da não-linearidade apresentada pelo material composto em relação ao material semiconductor em sua forma macroscópica

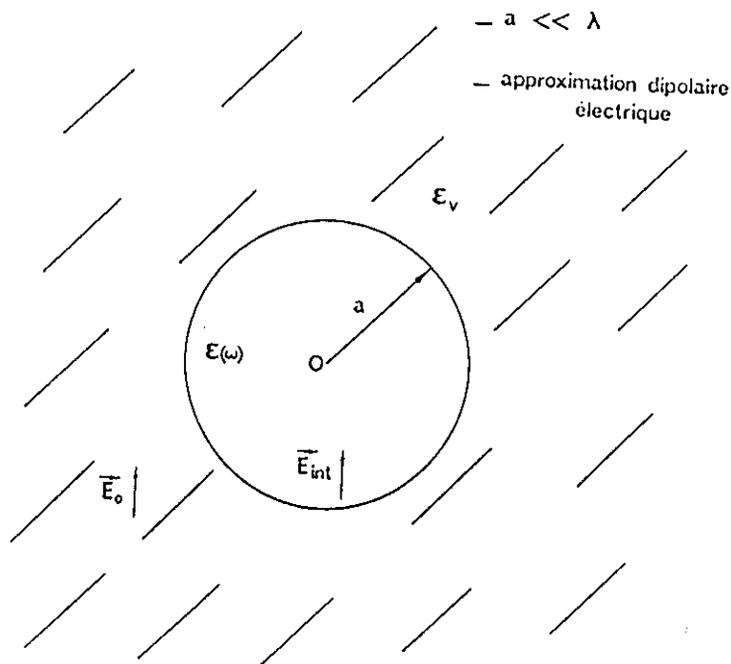


Figura 2.1: Esfera de constante dielétrica ϵ_s no interior de um dielétrico de constante ϵ_v submetido a um campo elétrico uniforme \mathbf{E}_0 . \mathbf{E}_{int} é o campo elétrico resultante no interior da esfera [9].

[37,16]. É preciso mencionar também que os efeitos de campo local que aparecem nos VDS são qualitativamente diferentes daqueles vistos no material do tipo "bulk". O campo no interior de uma partícula, cujas dimensões são pequenas comparadas ao comprimento de onda do campo elétrico, é diferente do campo no meio que a cerca. A concentração do campo no interior da partícula pode produzir grandes mudanças na resposta óptica do material. Portanto, o aumento da não-linearidade que se observa é um fator importante que justifica o interesse sobre esse tipo de material.

Numa análise simplificada da importância do efeito de confinamento dielétrico, podemos notar que para os comprimentos de onda onde o vidro é transparente, ϵ_v é essencialmente real e independente da frequência ω utilizada. O mesmo já não ocorre para ϵ_s , que geralmente apresenta uma dependência bastante forte em relação a ω . Se numa dada frequência ω_0 a condição, $Re[\epsilon_s(\omega_0)] = -2\epsilon_v$, é satisfeita, o campo

que a partícula sente pode ser bem maior do que o campo externo aplicado e assim, é possível que algumas propriedades ópticas do meio se alterem de forma bastante acentuada. No semiconductor, para frequências próximas ao seu limiar de absorção a parte real da constante dielétrica varia pouco e com isso podemos considerar o fator de campo local como constante. No entanto, as alterações nas propriedades ópticas resultantes dos efeitos do campo local dependem de como é feita a excitação. Pode-se mostrar que quando o "detuning" ($\omega - \omega_g$) do campo de excitação (ω) em relação ao "gap" do material (ω_g) for pequeno e positivo, o campo no interior dos cristalitos é bem maior do que em seu exterior [34] e no caso contrário, o campo é "expelido" do interior do cristalito, de modo que o campo em seu interior é menor do que em suas adjacências. A análise mais detalhada do efeito de confinamento pode ser encontrada nas referências [16,34].

2.2.2 Confinamento Quântico

O efeito de confinamento quântico nos VDS surge quando as dimensões do cristalito são comparáveis ao comprimento de onda de de Broglie dos portadores e o que é mais interessante notar nesse caso, é que o confinamento deve se dar em todas as três dimensões. Assim esse tipo de estrutura é normalmente designada como "pontos" quânticos (quantum dots).

O modelo mais simples usado para prever as propriedades óticas dos microcristalitos considera o efeito da imposição de condições de contorno sobre as funções de onda do elétron e do buraco de um cristal extenso (*bulk*); as funções de onda localizadas são tratadas como pacotes de onda formados por funções de onda de Bloch de um elétron num cristal infinito. Assim, a aproximação de massa efetiva é válida e o Hamiltoniano que governa a função envelope dos elétrons e buracos localizados é expressa por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e \nabla_e^2} - \frac{\hbar^2}{2m_h \nabla_h^2} + V(r_e) + V(r_h) - \frac{e^2}{\kappa|r_e - r_h|}, \quad (2.4)$$

onde os índices e e h se referem as coordenadas do elétron e do buraco respectivamente. $V(r_i)$ é o potencial de confinamento imposto sobre os portadores pelo meio dielétrico ao redor da partícula semicondutora, m_i é a massa efetiva do elétron ou do buraco, κ é a constante dielétrica em baixa frequência e o último termo representa a interação Coulombiana entre elétron e buraco. No modelo apresentado por Efros e Efros [3] a solução da equação de Schrödinger para o hamiltoniano acima é considerada supondo-se um semiconductor de duas bandas (de valência e de condução) isotrópicas

24 CAPÍTULO 2. VIDROS DOPADOS COM MICROCRISTAIS DE CdS_xSe_{1-x}

e com degenerescência de spin apenas. Supondo, numa primeira aproximação que o potencial $V(r_i)$ seja um poço de potencial esférico infinito, dado por

$$V(r_{e,h}) = \begin{cases} 0 & r_{e,h} < a, \\ \infty & r_{e,h} > a, \end{cases} \quad (2.5)$$

e comparando-se o raio a do cristalito com os raios de Bohr dos elétrons e buracos, dados por $a_e = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 m_e}$ e $a_b = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 m_b}$, respectivamente, onde ϵ é a constante dielétrica estática, distingue-se três regimes de confinamento que são definidos pelas condições

a) $a < a_b < a_e$ - confinamento forte, onde os dois tipos de portadores ficam confinados;

b) $a_b < a < a_e$ - confinamento intermediário, onde somente o elétron é confinado;

c) $a_b < a_e < a$ - confinamento fraco.

É importante notar que no regime de confinamento forte, dado pela condição (a), a energia de confinamento de ambos os portadores predomina sobre a energia de interação Coulombiana e assim eles podem ser vistos como partículas livres dentro do potencial infinito[3]. No regime de confinamento intermediário, o potencial de interação não pode mais ser ignorado e somente o movimento eletrônico é confinado, pois o buraco, com massa efetiva maior, não sente tanto o efeito da superfície como o elétron. Como resultado característico do efeito de confinamento nos regimes (a) e (b), pode-se observar uma discretização no espectro de potência do meio [4] que está associada as transições ópticas permitidas. No caso de confinamento fraco, os estados dos portadores são os mesmos do semiconductor "bulk", não ocorrendo o confinamento dos portadores individualmente. No entanto, o movimento global pode ser afetado pela superfície e isso resultaria, para o estado de menor energia, na formação de um exciton confinado.

Para podermos avaliar em qual situação se classificam as amostras de VDS de CdS_xSe_{1-x} em termos de confinamento dos portadores, tomaremos os valores das massas efetivas dos portadores dos semicondutores de CdS e CdSe. Para o CdS temos que $m_e = 0,2 m_0$ e $m_b = 0,7 m_0$ e para o CdSe, $m_e = 0,13 m_0$ e $m_b = 0,59 m_0$ [40,41], onde m_0 é a massa de repouso do elétron. Assim temos que os raios de Bohr dos portadores são iguais a $a_e = 15 \text{ \AA}$ e $a_b = 4 \text{ \AA}$ para o CdS e $a_e = 25 \text{ \AA}$ e $a_b = 6 \text{ \AA}$ para o CdSe. O outro fator importante que consideraremos agora esta relacionado ao tamanho das inclusões semicondutoras de CdS_xSe_{1-x} encontradas nos filtros comerciais. Devido ao processo de fabricação dessas amostras, os tamanhos dos cristalitos encontrados são diferentes e seguem uma curva de distribuição de diâmetros cujo valor máximo esta localizado em torno de 10 nm e que tem uma largura a meia altura (FWHM) de 2,5 nm [4]. Portanto, numa comparação qualitativa entre os raios de Bohr dos portadores

do CdS e do CdSe e os raios dos cristalitos dos VDS de CdS_xSe_{1-x} , podemos dizer que na média os raios dos cristalitos devem ser predominantemente maiores do que os raios de Bohr dos portadores. Em outras palavras, isso quer dizer que na melhor das hipóteses a ocorrência de efeitos de confinamento quântico nessas amostras se restringe ao caso de confinamento fraco. De fato, as medidas realizadas por Borrelli et al. [4] mostram que nas amostras de VDS de CdS_xSe_{1-x} comerciais não ocorre nenhum efeito de confinamento quântico dos portadores. Além disso, é importante mencionar que para semicondutores como o CdS e CdSe o efeito de confinamento excitônico não é observado, pois como a energia de ligação do exciton para cada uma dessas amostras é pequena (28 meV para o CdS e 15 meV para o CdSe), é provável que antes de provocar um confinamento notável de seu movimento de translação, a interação com a superfície do cristalito provoque a sua dissociação [9].

2.3 Efeito Stark Quanticamente Confinado

Muitos dos dispositivos conhecidos hoje em dia são baseados no efeito Kerr óptico, onde as propriedades lineares de um material são modificadas por um feixe laser. No entanto, a modificação das propriedades lineares por um campo elétrico de (efeito Kerr estático ou eletroabsorção) também pode ser muito útil em dispositivos híbridos. O estudo deste efeito em microcristais semicondutores mostra-se particularmente interessante.

Num sistema atômico, por exemplo, um campo elétrico aplicado desloca os níveis de energia através do efeito conhecido como efeito Stark [19]. O efeito Stark é usualmente tratado através de teoria de perturbação, uma vez que o campo aplicado é pequeno comparado ao campo interno. No caso de um semicondutor "bulk", essa aproximação não pode ser utilizada pois a energia de interação nunca é pequena comparada à diferença de energia entre níveis vizinhos. O problema deve ser tratado exatamente e aí então ele passa a ser conhecido como efeito Franz-Keldysh, embora a origem física seja basicamente a mesma [32]. Além disso, alguns estudos recentes [33,35] mostram que a dependência da absorção óptica em relação a um campo elétrico aplicado em estruturas do tipo poço quântico ("quantum-well") na direção perpendicular às camadas, resulta em efeitos qualitativamente diferentes daqueles observados em semicondutores do tipo "bulk". Os efeitos em poços quânticos (PQ) são bem explicados em termos do modelo denominado por Efeito Stark Confinado Quanticamente (ESCQ). Em última análise, pode-se mostrar que há uma relação entre os efeitos que ocorrem no semicondutor "bulk" e no PQ [33], isto é, os efeitos em PQ

podem ser vistos como um caso extremo de quantização do efeito Franz-Keldysh.

Uma análise teórica do problema de eletroabsorção em estruturas com confinamento quântico em todas as três dimensões ("quantum dot"- QD) foi realizada por Miller et al. [37] e os seus resultados mostram que os efeitos eletroabsortivos e eletrorefrativos com este tipo de estrutura são aumentados em comparação ao mesmo efeito num semiconductor "bulk" ou em estruturas com confinamentos numa só direção (poços quânticos). No modelo proposto por Miller et al. considera-se uma estrutura cúbica com barreiras de potencial infinito nas paredes dessa caixa ("quantum box"). Numa primeira aproximação, despreza-se os efeitos excitônicos e supõe-se um semiconductor com somente uma massa de buraco isotrópica. O Hamiltoniano do par elétron-buraco, na aproximação da função envelope da massa efetiva, é descrito por

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + V_x(x_e) + V_y(y_e) + V_z(z_e) + e\mathbf{F} \cdot \mathbf{R}_e - \frac{\hbar^2}{2m_b} \nabla_b^2 + V_x(x_b) + V_y(y_b) + V_z(z_b) + e\mathbf{F} \cdot \mathbf{R}_b + E_G, \quad (2.6)$$

onde $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$; \mathbf{i} , \mathbf{j} e \mathbf{k} indicam as direções em coordenadas Cartesianas; os sub-índices e e b referem-se ao elétron e ao buraco, respectivamente; \mathbf{F} é o campo uniforme; E_G é o "gap" de energia do material e e o módulo da carga eletrônica. O potencial na direção x é dado por $V_x(x) = 0$ para $-L_x/2 < x < L_x/2$, e $V_x(x) = \infty$ para quaisquer outros valores de x . L_x é a dimensão do cubo na direção x . $V_y(y)$ e $V_z(z)$ são obtidos similarmente e as dimensões do cubo nessas direções são L_y e L_z . Pelo fato de se desprezar a atração Coulombiana entre e-b e pelo potencial cúbico infinito, o problema pode ser desacoplado em relação as coordenadas, e obtém-se as seguintes equações de Schrödinger para cada partícula e direção,

$$H_{pq} \phi_{pq}^\nu = \left(\frac{-\hbar^2}{2m_p} \frac{\partial^2}{\partial r_{pq}^2} + V_q(r_{pq}) \pm eF_q r_{pq} \right) \phi_{pq}^\nu = E_{pq}^\nu \phi_{pq}^\nu, \quad (2.7)$$

onde $p = e, b$ define a partícula e $q = x, y, z$ indica a direção da coordenada, ν refere-se ao ν -ésimo autoestado, $+$ e $-$ se aplicam para elétrons e buracos, respectivamente. Temos agora que o Hamiltoniano pode ser reescrito como $H = \sum_{pq} H_{pq} + E_G$ e as autofunções do pares elétron-buraco que satisfazem a equação são dadas por $\psi^{lmnstu} = \psi_e^{lmn} \psi_b^{stu}$, onde $\psi_e^{lmn} = \phi_{ex}^l \phi_{ey}^m \phi_{ez}^n$ e $\psi_b^{stu} = \phi_{bx}^s \phi_{by}^t \phi_{bz}^u$. A energia do par elétron-buraco E^{lmnstu} é a soma de todas as energias individuais E_{pq}^ν mais a energia do "gap" E_G .

As soluções da equação 2.7 são funções de Airy e portanto o problema pode ser resolvido exatamente em todas as direções do campo. A força da absorção óptica (expressa pela parte imaginária de ϵ_2 da constante dielétrica complexa $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$) observada com um campo ótico no interior do "quantum dot" é dada por

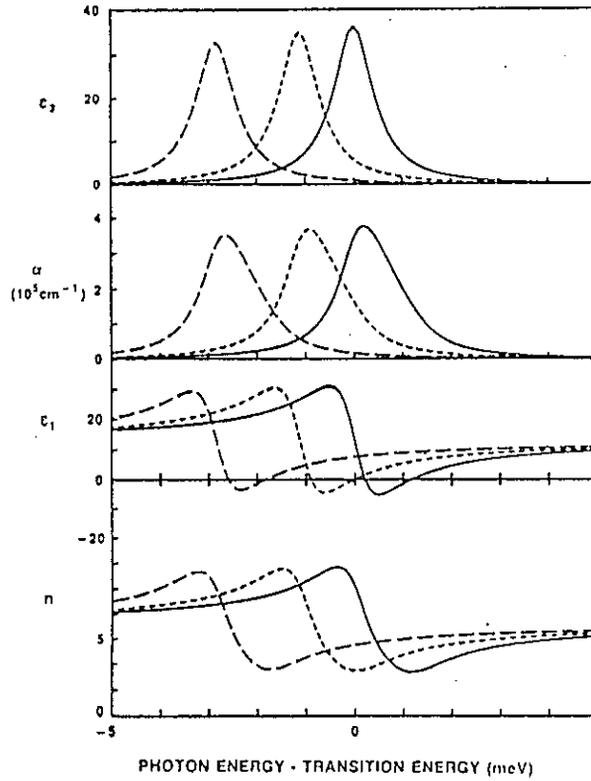


Figura 2.2: Espectro calculado teoricamente de ϵ_1 , ϵ_2 , e do coeficiente de absorção, α , e do índice de refração correspondentes n para um QD de GaAs de $100 \times 45 \times 45 \text{ \AA}^3$ [37].

$$\epsilon_2(\hbar\omega) = C \sum_{l,m,n,s,t,u} |\langle \psi_e^{lmn} | \psi_b^{stu} \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E^{lmnstu}), \quad (2.8)$$

onde $C = 8\pi^2 |P_{cv}|^2 e^2 / m_0^2 \omega^2 V$. p_{cv} é o elemento de matriz do operador momentum interbandas, m_0 é a massa do elétron livre e V é o volume da caixa cúbica. A soma de todas as “forças” de absorção de um determinado nível eletrônico para todos os níveis de energia do buraco conserva-se com o campo (e similarmente de cada nível de energia do buraco para todos os níveis eletrônicos), e a absorção total também se conserva.

Para ilustrar as mudanças provocadas por um campo elétrico nas propriedades ópticas de uma estrutura do tipo “quantum box”, usando-se a teoria discutida, são apresentados na figura 2.2 os resultados do cálculo numérico considerando-se uma

28 CAPÍTULO 2. VIDROS DOPADOS COM MICROCRISTAIS DE CdS_xSe_{1-x}

estrutura cubóide de GaAs com dimensões de $100 \times 45 \times 45 \text{ \AA}^3$ cercada por barreiras de potencial infinitas. O espectro é calculado na vizinhança da transição mais baixa ($l = m = n = s = t = u = 1$) para três situações diferentes de campo aplicado. A função delta é substituída por uma função Lorentziana com largura HWHM de 0,5 meV a fim de remover as singularidades. O campo é aplicado ao longo da direção do lado com comprimento de 100 \AA . Na figura 2.2 a linha sólida corresponde a um campo aplicado de 0 V/cm; a linha tracejada curta ao campo de 3×10^4 V/cm e a linha tracejada longa ao campo de 5×10^4 V/cm.

Pode-se mostrar que as equações de Schrödinger (2.7) são idênticas àquelas para o movimento perpendicular as camadas de um PQ, os deslocamentos dos picos no caso do "quantum dot" são idênticos aqueles de um PQ de mesma espessura L . No entanto, a absorção que ocorre é muito maior no QD por causa do aumento do confinamento nas outras duas direções. A energia necessária para alterar a absorção e a refração é a energia eletrostática armazenada. Como as mudanças na absorção e refração por unidade de campo no QD são maiores, num dispositivo prático a energia necessária para sua operação seria bem menor do que no caso de um PQ.

Experimentalmente, a ocorrência do ESCQ já foi observado em amostras de VDS de CdS, CdSe, CdTe e CdS_xSe_{1-x} [39,42,43]. Um fato importante a ser destacado é que mudanças fotoinduzidas da absorção podem ocorrer devido à presença de campos elétricos relacionados aos portadores presos em armadilhas [39]. Essa conclusão é baseada em medidas de mudança da absorção em amostras de CdTe, em duas situações: a primeira medida é feita aplicando-se um campo elétrico externo uniforme na amostra e a segunda medida resulta de mudanças no coeficiente de absorção da amostra através da excitação por um pulso óptico de duração de 2 μs , @640 nm e 30 kW/cm². Nota-se pela Figura 2.3, que as curvas de mudança em absorção para ambos os casos são indistinguíveis acima do pico da transição mais baixa.

2.4 Preenchimento de Banda

Na região próxima da ressonância, o índice de refração e a absorção de um semicondutor podem ser perturbados por uma variedade de mecanismos que surgem das mudanças na população de portadores livres induzidas ópticamente. Estes mecanismos incluem o "band-filling", "plasma screening" e a renormalização do gap.

No caso dos VDS de CdS_xSe_{1-x} comerciais, o aumento da não-linearidade óptica tem sido observado experimentalmente quando o material é excitado ressonantemente na região próxima ao seu limiar de absorção. Nesses casos, o mecanismo apontado

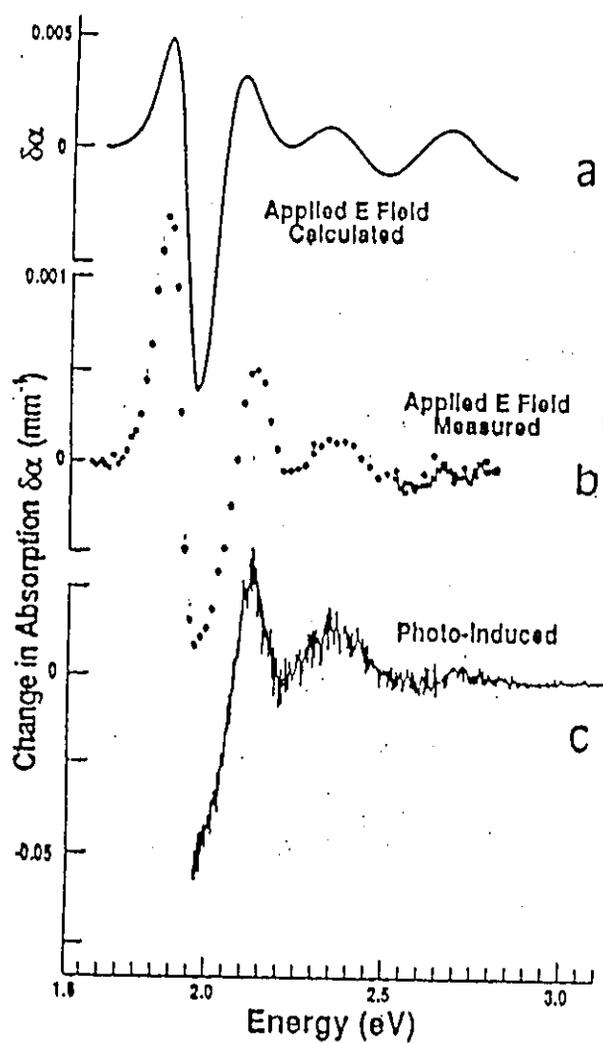


Figura 2.3: Espectros de absorção à temperatura de 8 K com a aplicação de um campo externo aplicado (b), e através de fotoindução (c). Em (a) temos o espectro calculado teóricamente para um campo externo aplicado, segundo a teoria discutida anteriormente [39].

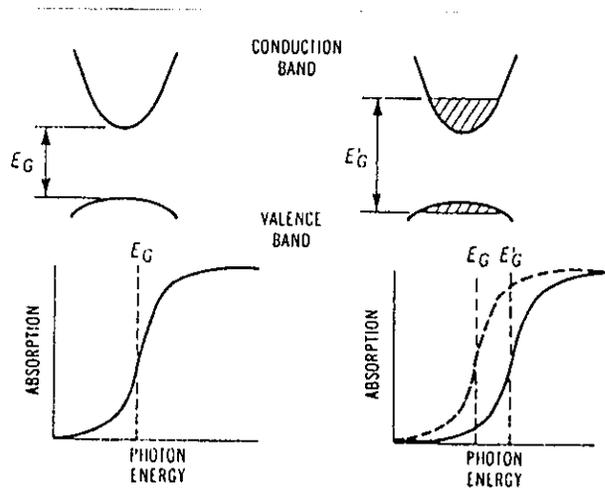


Figura 2.4: Ilustração esquemática do deslocamento da absorção óptica em semicondutor de gap direto devido ao “band-filling” [38].

como dominante nas contribuições da não-linearidade é o de preenchimento de banda. Neste processo, um campo óptico com energia maior do que o “gap” do material e com intensidade suficiente para encher todos os estados de menor energia da banda de condução numa velocidade superior a taxa de decaimento dos portadores criados, faz com que o “gap” de energia entre bandas sofra um deslocamento efetivo até a energia do fóton. Durante o tempo de vida característico que os portadores ocupam os estados de energia nas bandas de condução e de valência, esses se tornam indisponíveis para outras transições devido ao princípio de exclusão de Pauli. Assim, a absorção associada a esses estados é removida, isto é, torna-se “saturada”. Este processo está esquematicamente ilustrado na figura 2.4. Se bombearmos o meio com fótons de energia ligeiramente acima do gap teremos um aumento progressivo de transmissão. Assim, devido a essa saturação, deve-se notar um deslocamento do limiar de absorção. Esse deslocamento é normalmente conhecido como deslocamento dinâmico de Burstein-Moss, ou ainda como “blue-shift” e é uma característica marcante do “band-filling”. Em VDS de CdS_xSe_{1-x} , esse comportamento foi observado em vários experimentos [15,23,15]

Em consequência das mudanças sofridas pelo espectro de absorção, o índice de

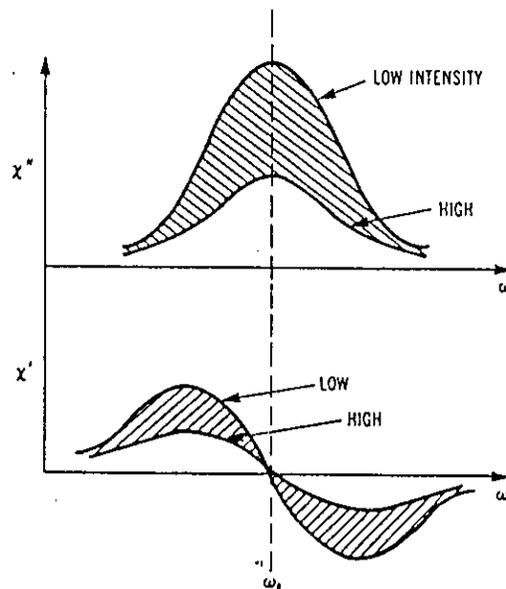


Figura 2.5: Saturação da absorção e da refração para uma linha de absorção simples em função da frequência [38].

refração do material também é alterado (Figura 2.5). A relação entre essas duas variações é dada pela relação de Kramers-Kronig. A ressonância na absorção provoca uma dispersão anômala no índice de refração que apresenta valores mais altos abaixo da ressonância e valores menores acima. Se o perfil de absorção apresenta uma dependência em relação a intensidade da luz de excitação, então o índice de refração também apresenta essa dependência, isto é, ele também é não-linear.

Sob o ponto de vista teórico, alguns modelos do efeito de preenchimento de bandas nos vidros dopados com microcristais semicondutores já foram considerados [15,15,12]. No tratamento sugerido por Bányai et al. [13] desenvolve-se uma teoria parcialmente fenomenológica [13] para descrever as propriedades ópticas não-lineares de semicondutores excitados por um laser na região vizinha ao seu limiar de absorção fundamental, sob a condição de que cada par elétron-buraco gerado ópticamente interage com o plasma de elétrons-buracos. A aplicação deste modelo é justificada pelo fato das amostras dos VDS comerciais terem um tamanho de cristalito médio maior do que 10 nm. Isso significa que elas estão fora do regime de confinamento quântico discutido anteriormente e têm o seu comportamento razoavelmente bem descrito em termos de portadores livres.

No modelo citado, parte-se de uma teoria de resposta linear usando um hamiltoniano para o problema de muitos corpos do sistema de interação elétron-buraco num semiconductor de duas bandas. Fazendo-se algumas aproximações, estende-se o modelo inicial para uma densidade de portadores e temperaturas arbitrárias e a resposta não-linear desse sistema é obtida pela substituição do potencial Coulombiano atrativo por um que apresente blindagem. É feito um tratamento termodinâmico de equilíbrio, onde supõe-se que o tempo que os processos envolvidos na interação levam para destruir a memória de fase do semiconductor é consideravelmente menor do que a duração dos pulsos de excitação. É preciso mencionar que no caso do nosso experimento, estamos trabalhando com pulsos da ordem de 50 femtossegundos e por esse motivo estamos certamente fora dessa aproximação. No entanto, para que a análise ganhe um caráter mais abrangente e completo qualitativamente, discutiremos brevemente alguns aspectos dentro desta aproximação. Os fenômenos de renormalização do gap devido à blindagem da interação Coulombiana e o preenchimento de banda são considerados do modo descrito a seguir.

Resolvendo-se a equação de Wannier modificada,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon_0} V_s(\mathbf{r}) - \tilde{E}_\lambda \right) \phi_\lambda(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.9)$$

onde, $V_s(\mathbf{r}) = \frac{e^{-\kappa r}}{r}$ é o potencial de Yukawa e m é a massa reduzida do par e-b, obtém-se uma solução analítica do problema. ϕ_λ é a autofunção da equação que descreve o movimento relativo do par e-b.

Supondo que a energia do estado fundamental do exciton, E_x , seja constante e dada pela expressão

$$E_x = E_g + E_1^b \quad (2.10)$$

onde E_1^b é a energia do estado ligado fundamental, tem-se que para densidades abaixo da densidade de Mott, o "gap" sofre um deslocamento δE_g , que é dado por

$$\delta E_g = -\delta E_1^b, \quad (2.11)$$

isto é, o gap sofre uma renormalização que pode ser expressa como,

$$\delta E_g = E_R \left[\left(1 - \frac{1}{g} \right)^2 \right] - 1, \quad \text{para } g \geq 1 \quad (2.12)$$

onde $E_R = \frac{\hbar^2}{2m^*a_0^2}$ é a energia de Rydberg, $a_0 = \frac{\hbar^2\epsilon}{m^*e^2}$ é o raio de Bohr do estado fundamental e $g = \frac{12}{\pi^2 a_0 \kappa}$ está relacionado ao limite superior do número de estados ligados num dado potencial.

Para densidades acima da densidade de Mott é suposta fenomenologicamente uma dependência simples de g que satisfaça a condição de continuidade e a observação empírica que a variação do gap é proporcional à raiz quadrada da densidade de pares. Assim, temos

$$\delta E_g = E_g - E_g^0 = -\frac{E_R}{g} \quad \text{para } g < 1. \quad (2.13)$$

Com esses resultados, podemos expressar o coeficiente de absorção para uma frequência ω na presença de uma densidade N de pares e-b como

$$\alpha(\omega, N) = P \tanh\left(\hbar\omega - \frac{\mu}{2k_B T}\right) \times \sum_{\lambda} |\phi_{\lambda}(r=0)|^2 \delta_{\Gamma}(\hbar\omega - E_{\lambda} - E_g). \quad (2.14)$$

onde ϕ_{λ} é a autofunção da equação de Wannier modificada e E_{λ} o autovalor correspondente, T é a temperatura. O gap entre bandas E_g é renormalizado como $E_g = E_g^0 + \delta E_g$. P é proporcional ao módulo do elemento de matriz interbanda elevado ao quadrado e μ é o potencial químico do sistema e-b. δ_{Γ} é a função delta alargada (introduzida fenomenologicamente) e tem a forma

$$\delta_{\Gamma} = \left(\frac{E_R}{\pi\Gamma}\right) \cosh\left(\frac{x E_R}{\Gamma}\right). \quad (2.15)$$

As mudanças $\Delta n(\omega)$ do índice de refração dependente da densidade de portadores $n(\omega, N)$

$$\Delta n(\omega) = n(\omega, N_2) - n(\omega, N_1), \quad (2.16)$$

são obtidas das mudanças na absorção

$$\Delta \alpha(\omega) = \alpha(\omega, N_2) - \alpha(\omega, N_1), \quad (2.17)$$

aplicando-se a relação de Kramers-Kronig

$$\Delta n(\omega) = \frac{c}{\pi} P. V. \int_0^{\infty} \frac{d\omega' \Delta \alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}. \quad (2.18)$$

onde P.V. representa o valor principal.

A dependência em relação a densidade de portadores é explicitada através da equação que nos permite obter o potencial químico μ do sistema e-b,

$$N_\beta = \frac{1}{2\pi^2} \left[\frac{2m_\beta k_B T}{\hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} f(x - \hat{\mu}_\beta) dx, \quad (2.19)$$

onde β representa o tipo de portador, isto é, elétrons ou buracos e $f(x)$ é a distribuição de Fermi-Dirac.

2.4.1 Dinâmica de portadores livres

A dinâmica dos processos ópticos não-lineares é um assunto que deve ser tratado agora para que possamos entender os tempos de resposta observados em diversas medidas realizadas com as amostras de VDS de CdS_xSe_{1-x} . De um modo geral, a dinâmica de excitação em semicondutores é um assunto bastante complexo, uma vez que muitos processos físicos podem estar envolvidos. Assim, para entendê-la é preciso descobrir como a presença de elétrons e buracos altera as propriedades ópticas do meio e também como ocorre a relaxação da excitação. Nos casos de absorção óptica, onde portadores livres são criados, existem basicamente duas classes de processos de relaxação pelas quais esses portadores livres podem seguir:

1. Relaxação Intra-banda - processos que espalham o portador, um elétron por exemplo, sem mudança da banda em que ele se encontra; e
2. Relaxação Inter-banda - processos nos quais o portador muda de banda.

Um ponto importante que diferencia os dois processos é o intervalo de tempo em que eles ocorrem. Geralmente, os portadores relaxam no interior de uma banda muito mais rapidamente (≈ 10 fs - 100 ps) do que eles relaxam entre bandas diferentes (≈ 10 ps - 1 μ s). Uma sequência típica de eventos da excitação e da relaxação de portadores é ilustrada na Figura 2.6. Os elétrons são injetados na banda de condução por um pulso óptico de excitação com um excesso de energia $\Delta E = \hbar\omega - E_g$ (E_g é a energia do gap e $\hbar\omega$ é a energia do fóton incidente) em relação ao fundo da banda de condução e a distribuição de ocupação dos estados resultante é de não-equilíbrio. Após a excitação, os elétrons sofrem processos de espalhamento que fazem com que eles ocupem outros estados de menor energia na banda de condução até que seja atingida uma distribuição de equilíbrio. Como a relaxação intra-banda é muito mais rápida do que a relaxação inter-bandas, durante o tempo em que os portadores ocupam os

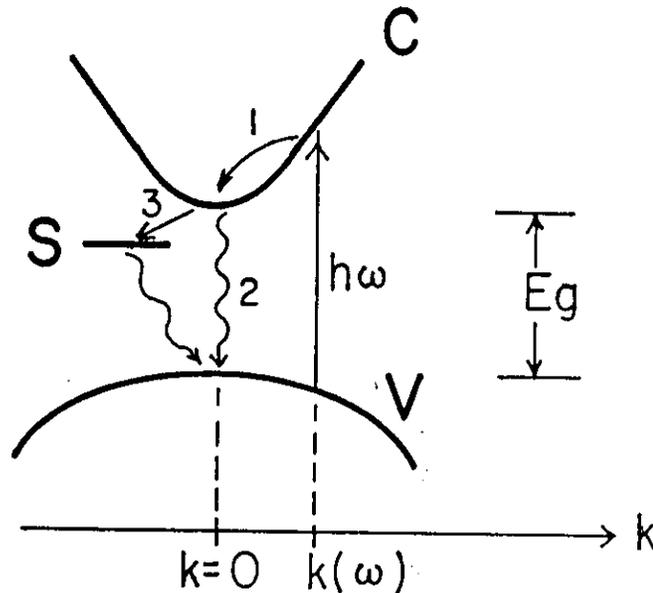


Figura 2.6: Sequência típica de excitação e relaxação mostrado na descrição energia/momentum das bandas de um semicondutor de gap direto. 1. Relaxação intra-banda de portadores na direção do centro (fs), 2. Recombinação entre bandas (ps), 3. Relaxação envolvendo um estado de impureza S.

estados de menor energia na banda de condução até se recombinarem, esses estados se tornam indisponíveis devido ao princípio de exclusão de Pauli e assim temos o efeito de preenchimento de banda, discutido anteriormente.

Medidas do tempo de relaxação intra-banda em vidros dopados com microcristalitos semicondutores de CdS_xSe_{1-x} foram realizadas por Nuss et al. [13] num experimento de "pump-and-probe" onde foram usados pulsos de excitação com duração de 60 fs. Nesta experiência, verificou-se um processo de relaxação que ocorria em dois tempos característicos. Logo após a excitação a absorção tinha uma recuperação parcial que ocorria numa faixa de 200 a 250 fs. Esse processo corresponde a relaxação intra-banda e é atribuído a emissão de fônons longitudinais ópticos (LO). A outra etapa ocorria em tempos mais lentos, da ordem de dezenas de picossegundos,

compatíveis com o processo de recombinação direta dos portadores.

A primeira medida do tempo de recombinação direta inter-bandas em VDS de CdS_xSe_{1-x} foi reportada por Jain e Lind [1], que utilizando a técnica de mistura de quatro ondas degenerada (MQOD) verificaram um decaimento da ordem da duração do pulso de excitação (10 ns). Porém, de acordo com as suas conclusões o tempo de resposta deveria ser mais rápido ainda, na escala de subnanosegundos, pois a resolução temporal da medida poderia estar sendo limitada pela duração do pulso. Algum tempo depois, Roussignol et al. [8] repetiram essas medidas e obtiveram tempos de decaimento da ordem de nanosegundos. Quase que simultaneamente, Yao et al. [18] apresentaram medidas que mostravam um tempo de resposta da ordem de dezenas de picossegundos. Com esses valores divergentes, a questão sobre o tempo real da recombinação permaneceu uma incógnita até o momento em que um efeito de fotoenegrecimento da amostra foi detectado por Roussignol et al. [8,31].

O efeito de fotoenegrecimento surge quando a amostra é submetida a uma grande fluência de radiação laser e é acompanhado das seguintes características: (a) um decréscimo na intensidade na luminescência, (b) um decréscimo na intensidade dos sinais ópticos não-lineares e (c) uma redução no tempo de resposta da não-linearidade óptica. Deste modo, a diferença nas medidas de tempo de recombinação inter-bandas é explicada pelo fato de que Roussignol et al. além de utilizarem amostras que nunca haviam sido expostas a radiação laser, realizaram suas medidas com fluências de energia insuficiente para causar o efeito de fotoenegrecimento, enquanto nos outros dois casos a fluência de energia empregada nas medidas era o suficiente para que esse efeito se fizesse presente.

A discussão sobre esse efeito em VDS de CdS_xSe_{1-x} [8,31] associa constantemente a sua origem à presença de estados de armadilhas, que atuam como estados intermediários no processo de recombinação dos portadores. Essa hipótese baseia-se no fato de que em baixas fluências de energia, o espectro de luminescência dessas amostras apresenta dois picos em comprimentos de onda distintos, enquanto que no regime de grande fluências um desses picos desaparece [8]. O pico que permanece está associado ao processo de recombinação direta dos elétrons no fundo da banda de condução com os buracos do topo da banda de valência e sua posição corresponde ao "gap" de separação entre bandas. O segundo pico relaciona-se com a recombinação dos portadores que decaem não-radiativamente do fundo da banda de condução e ficam presos nas armadilhas (processo (c) da Figura 2.6) e o seu desaparecimento do espectro de luminescência é devido a saturação desses estados, que deixam de participar do processo de recombinação.

Em relação à origem dos estados de impureza, argumenta-se que possivelmente ela estaria associada a superfície do microcristalito. Algumas das possibilidades sugeridas envolvem a indução de mudanças estruturais na superfície do microcristalito pelo laser e também ligações soltas (“dangling bonds”) dos microcristalitos de CdS_xSe_{1-x} [31]. Apesar da existência dos estados de impureza nos VDS de CdS_xSe_{1-x} ser um fato comprovado, é preciso mencionar que a sua origem ainda não é muito bem conhecida e por enquanto, a sua discussão é restrita à formulação de hipóteses.

2.5 Efeito Stark Óptico

Agora que já verificamos os efeitos causados por uma população de elétrons-buracos reais sobre as propriedades ópticas não-lineares dos VDS, passaremos a analisar os efeitos causados pela criação de uma população virtual de pares elétrons-buracos. Esta situação é bastante distinta da primeira, pois nesse caso os processos ópticos não-lineares resultam da excitação do semiconductor na região de transparência um pouco abaixo do limiar de absorção.

O efeito causado pela excitação óptica, com altas intensidades, de um sistema material próximo as suas linhas de absorção já foi bem caracterizado em gases atômicos, como o vapor de sódio [20] e soluções de moléculas de corante orgânico [21]. Os resultados dos estudos realizados nesses sistemas mostram a ocorrência de um efeito normalmente denominado como efeito Stark ‘óptico’, ou ‘dinâmico’, ou ‘a.c.’ em analogia ao efeito induzido por um campo d.c.. A observação principal que resulta desse efeito é o deslocamento das linhas de transições observadas nas medidas de espectro de absorção e de fluorescência, usualmente conhecido como deslocamento Stark ou “Stark shift”. O deslocamento de uma linha de transição de um sistema de gases atômicos é relativamente fácil de se observar devido a estreita largura da linha espectral. Para o caso de semicondutores no entanto, a observação desse efeito é um pouco mais difícil porque há o envolvimento de transições entre bandas e isso resulta num espectro de absorção contínuo e razoavelmente largo. Contudo, em estudos recentes esse tipo de efeito tem sido observado no deslocamento de ressonâncias excitônicas que já apresenta algumas vantagens potenciais para aplicações em dispositivos. Em cristais macroscópicos do tipo “bulk”, o efeito Stark já foi observado em amostras de CdS [22] e GaSe [24]. Um outro tipo de material que tem sido bastante explorado visando a utilização desse efeito em dispositivos ópticos é aquele que apresenta efeito de confinamento quântico, como por exemplo os Poços-Quânticos-Múltiplos (Multiple-Quantum-Wells/MQW) [26,27,28,30].

O tratamento teórico deste tipo de sistema é feito utilizando o formalismo do “átomo vestido”, que incorpora de um modo natural a ocorrência de outros efeitos para fótons quase ressonantes com uma transição do sistema, tais como o desdobramento de linhas atômicas induzidas ópticamente ou o aparecimento de ganho óptico sem que haja inversão de população [2].

A física dos processos ópticos coerentes não-lineares que ocorrem pode ser descrita da seguinte maneira. Os elétrons de valência são mantidos em equilíbrio por fortes campos atômicos, E_{atom} ; a aplicação de campos ópticos, E , não desprezíveis comparados com E_{atom} , induz flutuações anarmônicas na densidade de carga que por sua vez pode interagir com outros campos ópticos. O acoplamento mútuo de campos ópticos (E) através das flutuações anarmônicas na densidade de carga causa uma troca de fótons entre os campos ópticos; no processo, entretanto, não fica depositada efetivamente energia no meio. Processos ópticos coerentes não-lineares são caracterizados pelo fato que campos ópticos não ressonantes induzem somente populações virtuais de e-b ; que persistem essencialmente durante o tempo em que os campos são aplicados, caracterizando um tempo de resposta bastante rápido.

O “estado fundamental” do semiconductor na presença de campos ópticos é representada por uma superposição coerente de todos os estados excitados (pares e-b). O valor esperado da polarização é calculado usando-se o formalismo da matriz densidade. A dispersão espacial é sempre desprezível e somente os efeitos dipolares são mantidos. Eles são descritos por um Hamiltoniano da forma $-\mu \cdot E$, onde μ é o momento dipolar elétrico. De um modo geral, nas discussões da óptica não-linear, o valor esperado da polarização óptica P é expandido numa série de potências de valores de E , os coeficientes são as susceptibilidades não-lineares não-ressonantes, $\chi^{(3)}$, $\chi^{(5)}$ e assim por diante. Finalmente, a propagação do campo e a interação entre campos são analisadas pela resolução das equações de Maxwell acopladas pela polarização não-linear [2].

O formalismo do átomo vestido normalmente se restringe ao tratamento de sistemas de dois níveis, que é uma aproximação válida em condições de quase-ressonância. Antes de irmos adiante na nossa análise do efeito Stark em semicondutores, verifiquemos algumas previsões deste modelo para um átomo de dois níveis, ou para o caso de interesse, uma transição isolada entre as bandas de valência e de condução de um semiconductor na presença de campo de radiação laser monocromática intensa com frequência ω_p e amplitude E_p , como mostrado na figura 2.7.

O estado fundamental é identificado por v, o estado excitado por c e a energia do gap por E_g . Os autoestados não-perturbados do sistema são produtos de estados do estados dos elétrons e estados dos fótons. Na figura 2.7 as linhas tracejadas mostram

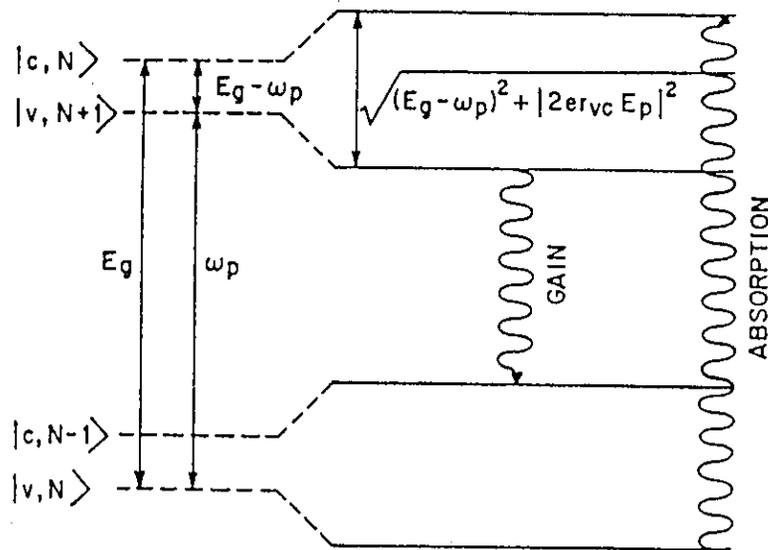


Figura 2.7: Níveis de energias de um sistema de dois-níveis na presença de um feixe de bombeio não-ressonante com frequência ω_p e amplitude E_p . Níveis não perturbados (linha tracejada) e considerando a perturbação (linha sólida) [12].

uma série de estados $|v, N \rangle$, $|v, N+1 \rangle$ e assim por diante, com $N, N+1, \dots$ fótons e o elétron no estado fundamental v e uma série de estados $|c, N-1 \rangle$ e $|c, N \rangle$ e assim por diante com $N-1, N, \dots$ fótons e o elétron no estado excitado c . Se o "detuning" do bombeio, $E_g - \omega_p$, não for muito grande, os estados $|c, N \rangle$ e $|v, N+1 \rangle$ são quase-degenerados. A interação dipolar mistura esses estados, levando a novos autoestados do "átomo vestido", mostrado em linha sólida na figura. A diferença de energia entre os centros entre dois desses dubletos vizinhos é ω_p e no limite clássico o desdobramento do dubleto é dado pela frequência de Rabi

$$\omega_R = [(E_g - \omega_p)^2 + 4|er_{vc}E_p|^2]^{1/2}, \quad (2.20)$$

que mede o tempo em que o elétron permanece no estado excitado.

Um feixe de prova induz transições ópticas entre esses estados do átomo vestido. No estado estacionário, sua absorção é proporcional a taxa de transição e a diferença de população entre estados de dubletos vizinhos. Sob excitação não ressonante, a população no estado inferior do tipo v de cada dubleto é maior do que em estados do tipo c . Além disso, a taxa de transição para transições que conservem N é a maior.

Conseqüentemente, o espectro de excitação óptica, visto na Figura 2.8, consiste de uma absorção deslocada para uma região de maior energia em $\omega_p + \omega_0$ e uma emissão estimulada em $\omega_p - \omega_0$, de menor intensidade. No processo de emissão estimulada, dois fótons de bombeio são destruídos e um fóton de teste e uma transição “blue-shifted” são criadas.

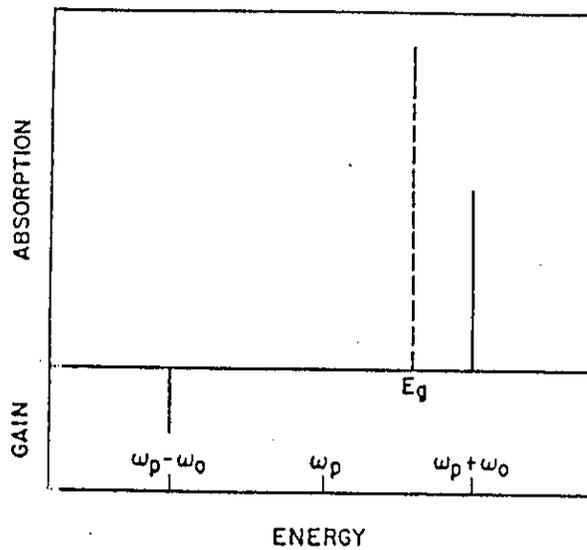


Figura 2.8: Espectro de excitação óptica do sistema de dois níveis mostrado na figura 2.7. A linha tracejada mostra a absorção não perturbada em E_g , as linhas sólidas mostram a absorção em $\omega_p + \omega_R$ e ganho em $\omega_p - \omega_R$ na presença de um feixe de bombeio não ressonante em ω_p . ω_R é a frequência de Rabi [12].

A descrição do átomo vestido prevê ainda um deslocamento da ressonância, o “Stark shift” que é dado por

$$\Delta\omega_g = \omega_p - \omega_g + \omega_R \quad (2.21)$$

ou ainda,

$$\Delta E_g = \sqrt{\Delta\Omega^2 + \frac{4\mu^2 E_p^2}{\hbar^2}} - \Delta\Omega \quad (2.22)$$

onde $\Delta\Omega$ é a diferença entre a energia de transição e a energia de excitação, $\mu = e r_{vc}$ é

a constante de acoplamento dipolar e E_p é o campo de bombeio. Quando o detuning é muito grande, isto é, $\Delta\Omega \gg 2\mu E_p$, a equação 2.22 resulta em

$$\Delta E_g \approx \frac{2\mu^2 E_p^2}{\Delta\Omega}, \quad (2.23)$$

o que aponta uma dependência quadrática do deslocamento da energia de transição com o campo de bombeio, ou seja, linear com a intensidade de excitação. Quando $\Omega = 0$, isto é, na ressonância a equação 2.22 se reduz a

$$\Delta E_g = 2\mu E_p \quad (2.24)$$

que dá uma dependência linear do deslocamento com a amplitude do campo de bombeio, isto é, varia com a raiz quadrada da intensidade do campo de bombeio.

Embora o modelo do átomo vestido para um sistema de dois níveis apresente uma boa concordância quantitativa com resultados experimentais observados do efeito Stark em semicondutores, dada a sua simplicidade, ele não leva em consideração algumas sutilezas como por exemplo a perda na força de oscilador que foi observada no caso de excitons.

O primeiro tratamento mais elaborado, partindo de primeiros princípios, foi apresentado por Schmitt-Rink e Chemla [29,30] que trataram o caso de um semicondutor de dimensões arbitrárias sujeita a um feixe laser monocromático de intensidade arbitrária na região de transparência, abaixo da ressonância, de pares e-h virtuais, usando uma extensão da teoria de Hartree-Fock. A aproximação utilizada não considera (i) correlações (screening), (ii) formação de biexcitons virtuais ligados e (iii) interações que não sejam Coulombianas.

Considerando um semicondutor de duas bandas na ausência de interações Coulombianas (e portanto de excitons), as transições interbanda com momento relativo, k , do par elétron-buraco, se desacoplam e cada transição individualmente se comporta do mesmo modo que no caso de um sistema de dois níveis discutido acima, com uma frequência de Rabi

$$\omega_k = [(\epsilon_{ek} + \epsilon_{bk} - \omega_p)^2 - 4|er_{vc} E_p|^2]^{1/2}. \quad (2.25)$$

onde ϵ_{ek} e ϵ_{bk} são as energias do elétron e do buraco renormalizadas. A figura 2.9 mostra as bandas de valência e de condução renormalizadas para $m_e = m_b$, correspondentes aos estados $|c, N\rangle$ e $|v, N\rangle$ do átomo vestido da figura 2.7. Para excitação não ressonante, $\omega_p < E_g$, as bandas de valência e de condução sofrem um "blue-shift",

o deslocamento Stark diminui com o aumento do "detuning" da frequência de bombeio. Para excitação ressonante, $\omega_p > E_g$, gaps de magnitude $2|er_{vc}E_p|$ aparecem em ω_p . Como já vimos, para $\epsilon_{ck} + \epsilon_{bk} = \omega_p$, o estado com N fótons e um elétron na banda de valência é degenerado com o estado com N-1 fótons e o elétron na banda de condução. A degenerescência é levantada pela interação dipolar, que leva ao desdobramento Stark das bandas em ω_p . Além disso, os estados com energias dos pares e-b maior do que $\omega_p + 2|er_{vc}E_p|$ sofrem um deslocamento na direção do azul enquanto que aqueles com energias menores do que $\omega_p - 2|er_{vc}E_p|$ sofrem um deslocamento na direção do vermelho.

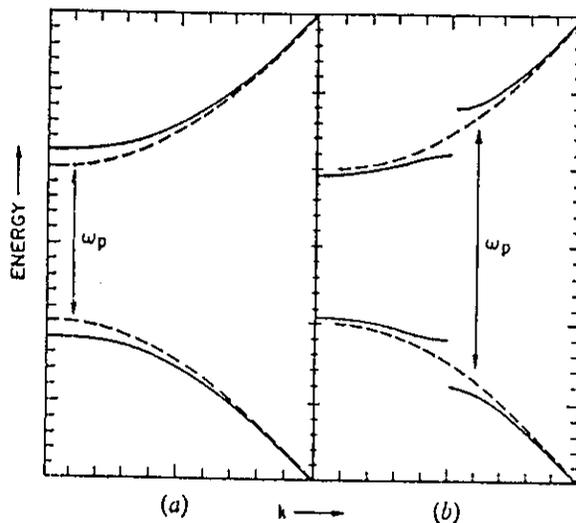


Figura 2.9: Esquema da estrutura das bandas de valência e de condução renormalizadas em função do momento, k , para $m_e = m_b$. (a) excitação não ressonante, $\omega_p < E_g$, (b) excitação ressonante, $\omega_p > E_g$, de pares e-b livres. As linhas tracejadas mostram as energias sem perturbação [12].

A resolução da equação cinética na ausência de colisões permite obter as funções de distribuição do estado estacionário, $f_e(k)$ e $f_b(k)$, que são dadas por

$$f_e(k) = f_b(k) = \frac{1}{2}[(1 - 4|P_p(k)|^2)^{1/2}]. \quad (2.26)$$

A distribuições das populações de elétrons e buracos nas situações de excitação ressonante e não ressonante estão representadas esquematicamente na figura 2.10.

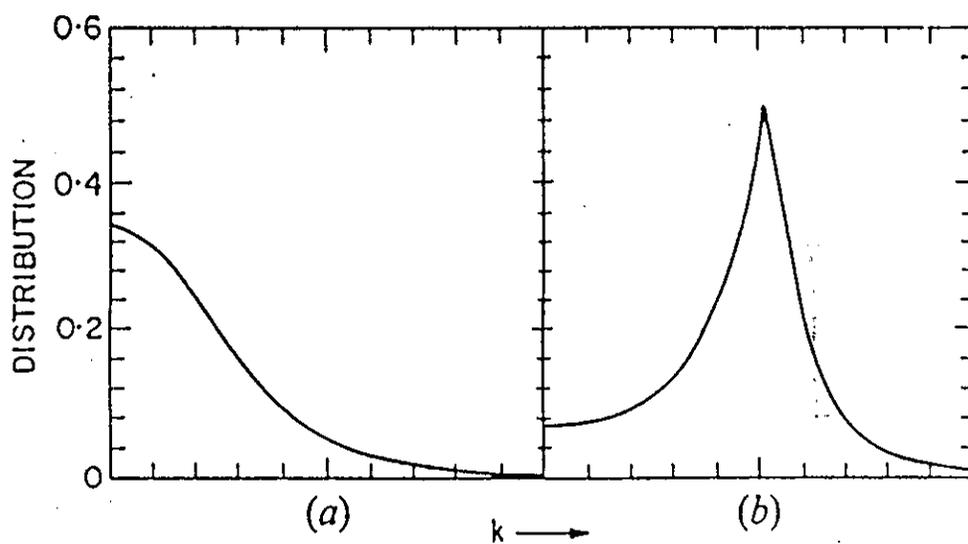


Figura 2.10: Esquema da distribuição de não equilíbrio em função do momento, k , para (a) excitação não ressonante, $\omega_p < E_g$, (b) excitação ressonante, $\omega_p > E_g$, de pares e-b livres [12].

Para excitação não ressonante, $\omega_p < E_g$, a distribuição apresenta um pico de máximo no gap e decresce suavemente com o aumento do “detuning” em relação à frequência de bombeio devido ao fato de que o tempo que os elétrons permanecem nesses estados é inversamente proporcional a “ $\Delta\omega$ ”. Para excitação ressonante, $\omega_p > E_g$, o máximo é na frequência de bombeio e novamente a distribuição decresce suavemente com o aumento do “detuning”. O valor de máximo igual a $\frac{1}{2}$ em ω_p corresponde a uma mistura perfeita dos estados da banda de condução e de valência e também a uma saturação completa da absorção do feixe de bombeio. Na ausência de interação Coulombiana, o mecanismo responsável pela saturação é o chamado preenchimento do espaço de fase (Phase-Space Filling ou PSF), isto é, os estados já ocupados não estão mais disponíveis para transições ópticas, devido ao princípio de exclusão de Pauli.

Todos os resultados obtidos até agora correspondem à descrição do “estado fundamental” coerente do semiconductor na presença de um campo monocromático intenso, onde os elétrons e buracos não interagem. Basicamente, verifica-se que eles são equivalentes àqueles obtidos para um conjunto de átomos de dois níveis independentes. Isto é esperado, uma vez que as transições ópticas com diferentes k se desacoplam.

Considerando agora a interação Coulombiana, iremos analisar como se comportam os resultados obtidos anteriormente. Partindo da descrição do espaço de momentos, tem-se que os elétrons ficam “pulsando” entre as bandas de valência e de condução com uma frequência que é dada pela frequência de Rabi. Durante o tempo que os elétrons permanecem no estado excitado (na banda de condução), eles se comportam como se fossem elétrons reais.

O sistema composto pelo semiconductor na presença de um campo de bombeio monocromático e intenso, $E_p^* \exp(i\omega t) + E_p \exp(-i\omega t)$ na região de transparência abaixo da ressonância, é caracterizado pela matriz de distribuição

$$\hat{n}_k = \begin{bmatrix} n_{ck}(t) & \psi_k(t) \\ \psi_k^*(t) & n_{vk}(t) \end{bmatrix} \quad (2.27)$$

e pela matriz de energia,

$$\hat{\epsilon}_k = \begin{bmatrix} \epsilon_{ck}^0 & \mu E_p \\ -\mu^* E_p^* & \epsilon_{vk}^0 \end{bmatrix} - \sum_{k'} V_{k,k'} \hat{n}_{k'}(t) \quad (2.28)$$

sujeitas à condição $i \partial \hat{n}_k / \partial t = [\hat{n}_k, \hat{\epsilon}_k] = 0$. n_{ck} e n_{vk} descrevem a distribuição de não equilíbrio de elétrons e buracos e ψ_k descreve a polarização induzida pelo campo de bombeio coerente. ϵ_{ck}^0 e ϵ_{vk}^0 são dadas por

$$\varepsilon_{ck}^0 = \frac{E_g - \omega_p}{2} + \frac{k^2}{2m_e} \quad (2.29)$$

e

$$\varepsilon_{vk}^0 = -\frac{E_g - \omega_p}{2} - \frac{k^2}{2m_b} + \sum_{k'} V_{k,k'}. \quad (2.30)$$

E_g é a energia do gap e $V_{k,k'}$ é a interação Coulombiana, que para o caso bidimensional (2D) é dada por $2\pi e^2/\epsilon_0|k - k'|$ e no caso tridimensional (3D) por $4\pi e^2/\epsilon_0|k - k'|^2$. $\mu = e r_{cv}$ é o elemento de matriz dipolar interbandas.

Os autovalores da matriz de energia são dados por

$$e_k^\pm = \frac{1}{2}\varepsilon_{ck} + \varepsilon_{vk} \pm [(\varepsilon_{ck} - \varepsilon_{vk})^2 + 4|\Delta_k|^2]^{1/2}, \quad (2.31)$$

onde,

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ik}^0 - \sum_{k'} V_{k,k'} n_{ik'} \quad i = e, b; \quad (2.32)$$

são as bandas de energia do elétron e do buraco renormalizadas, e

$$\Delta_k = \Delta_k^0 + \sum_{k,k'} \psi_{k'} \quad (2.33)$$

é a frequência de Rabi renormalizada.

Verifica-se então que a interação Coulombiana modifica os resultados do par e-b livre de duas maneiras: (i) a repulsão Coulombiana entre e-e e b-b renormalizam as energias (segundo termo em 2.32) e (ii) a atração Coulombiana e-b renormaliza a frequência de Rabi na ressonância (segundo termo em 2.33). As duas mudanças expressam o fato de que na presença de interações Coulombianas um par e-b com um dado k experimenta não só o campo elétrico, E_p , mas também um campo interno significativo, o "campo molecular", associado com os pares e-b criados em k' . Para cada k , os campos externos e o Coulombiano se combinam para dar um "campo local" coerente efetivo, ao qual o sistema responde.

Para pequenas intensidades de bombeio, os campos locais ou "correções de campo local" dominam e transformam os pares e-b livres em excitons. Neste limite a descrição corresponde aos efeitos excitônicos. Para altas intensidades de bombeio, o campo externo domina e nesse caso, os processos dominantes estão associados às transições banda-a-banda individuais. A interação Coulombiana introduz apenas um

fraco acoplamento comparado ao campo externo, que pode ser tratado como uma correção aos processos dominantes.

Da condição $|\hat{n}_k, \hat{\epsilon}_k| = 0$, pode-se obter que a amplitude ψ_k do par e-b para o caso estacionário é dada por

$$(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk})\psi_k = (n_{vk} - n_{ck}) [\mu E_p + \sum_{k'} V_{k,k'} \psi_{k'}], \quad (2.34)$$

e as densidades $n_k = n_{ek} = 1 - n_{bk}$ são dadas por

$$n_k = \frac{1}{2} [1 - (1 - 4|\psi_k|^2)^{1/2}]. \quad (2.35)$$

A equação 2.34 junto com as equações 2.35 e a matriz de energia do sistema, descrevem o estado fundamental do semiconductor sob forte excitação incluindo as correções dadas pelos efeitos de muitos corpos das correlações elétron-elétron e buraco-buraco e também pelo efeito de preenchimento do espaço de fase (PEF) devido ao princípio de exclusão de Pauli.

A influência do forte campo de bombeio sobre o sistema só pode ser detectada estudando-se a resposta linear a um campo de prova fraco sintonizável. A resposta linear ao campo de prova na presença do campo de bombeio pode ser avaliada através da equação

$$i \frac{\partial \delta \hat{n}_k(t)}{\partial t} = [\delta \hat{\epsilon}_k(t), \hat{n}_k(t)] + [\hat{\epsilon}_k(t), \delta \hat{n}_k(t)], \quad (2.36)$$

onde $\delta \hat{\epsilon}_k$ contém o campo de prova, \hat{n}_k e $\hat{\epsilon}_k$ são as soluções de 2.28- 2.35.

Em geral, o conjunto de equações (2.32 - 2.33) só pode ser avaliado numericamente. Este trabalho foi realizado por Ell et. al. [28] que analisaram o efeito Stark óptico em excitons para estruturas semiconductoras bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D). Os resultados obtidos por eles diferem substancialmente dos resultados obtidos para sistemas atômicos de dois níveis em função das interações não-lineares exciton-fóton e exciton-exciton. Os resultados numéricos obtidos por eles correspondem ao caso 2D e 3D (Figura 2.11) e permitem uma descrição de experimentos com poços-quânticos e materiais "bulk". No caso 2D somente o exciton 1s ("heavy-hole") é tratado. Todas as energias são normalizadas ao exciton de Rydberg 3D, E_0 , e é suposto um alargamento de $0.05 E_0$ e um "detuning" do bombeio $\omega_p = E_g - 10E_0$. A figura 2.11 mostra o espectro de absorção calculado para várias intensidades de bombeio para ambos os casos (2D e 3D). A observação principal desses resultados estacionários é o grande deslocamento do pico de absorção na direção do azul. Além disso, outro fato

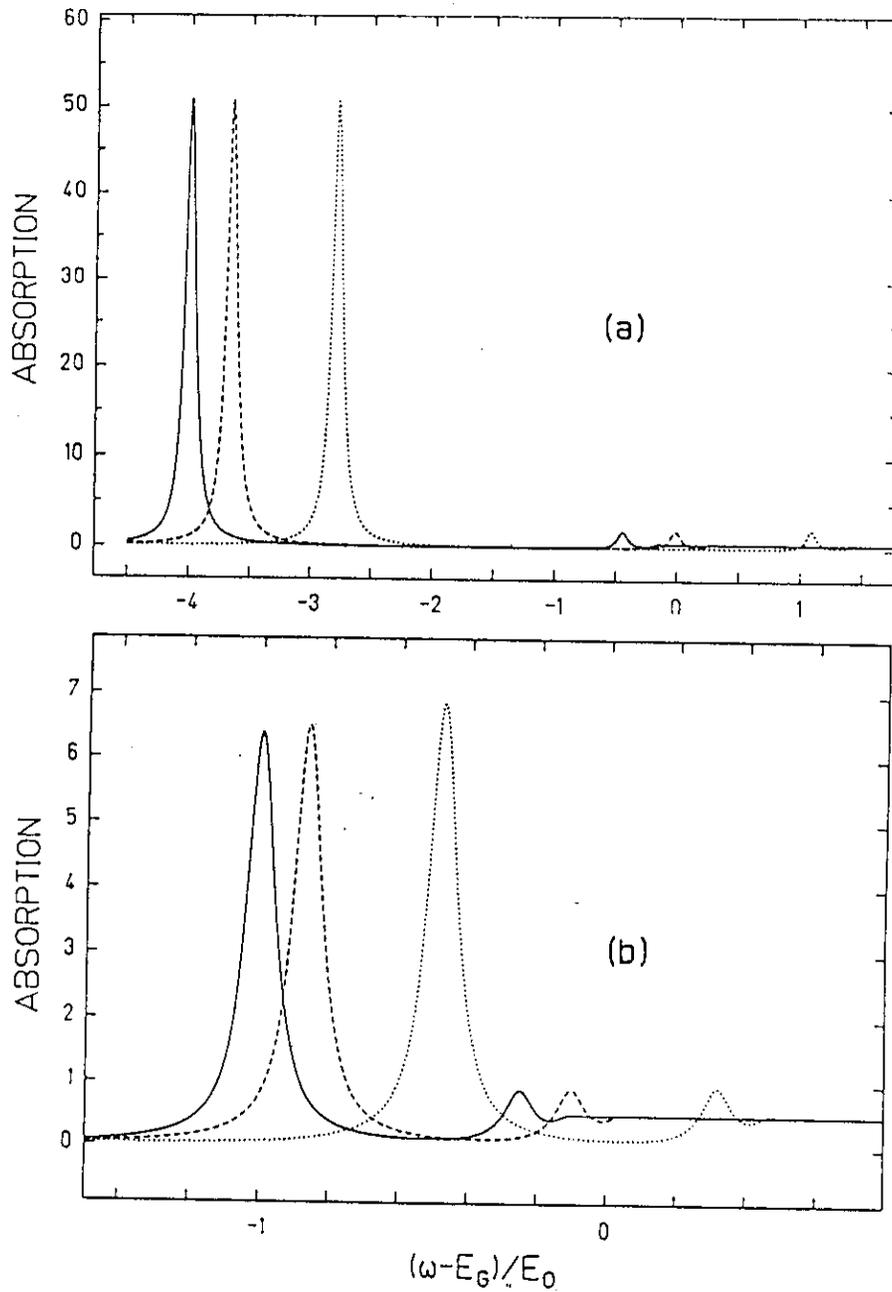


Figura 2.11: Espectro de absorção em unidades arbitrárias em 3D (a) e em 2D (b) para $(E_g - \omega_p)/E_0 = 10$ e intensidades no interior da amostra de $I_p = 0$ (linha sólida); $I_p = 7.5$ (linha tracejada); $I_p = 30 \text{ MW/cm}^2$ (linha pontilhada) [28].

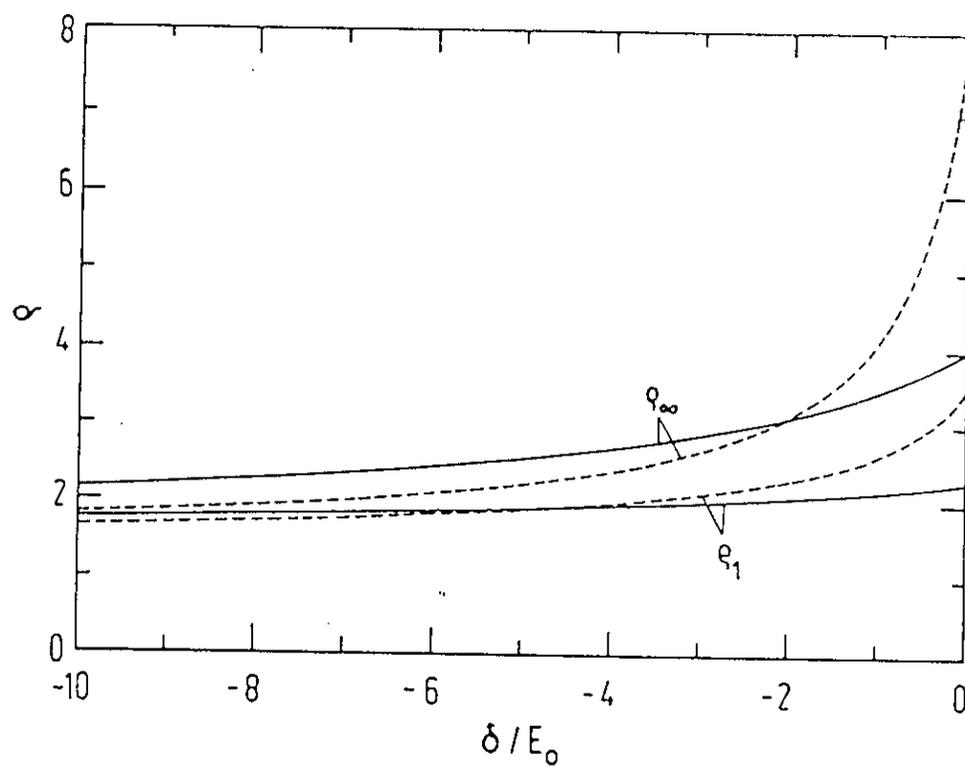


Figura 2.12: ρ_n como definido pela equação 2.40 em função do detuning δ para $n=1$ e $n = \infty$. 2D (linha sólida) e 3D (linha tracejada) [28].

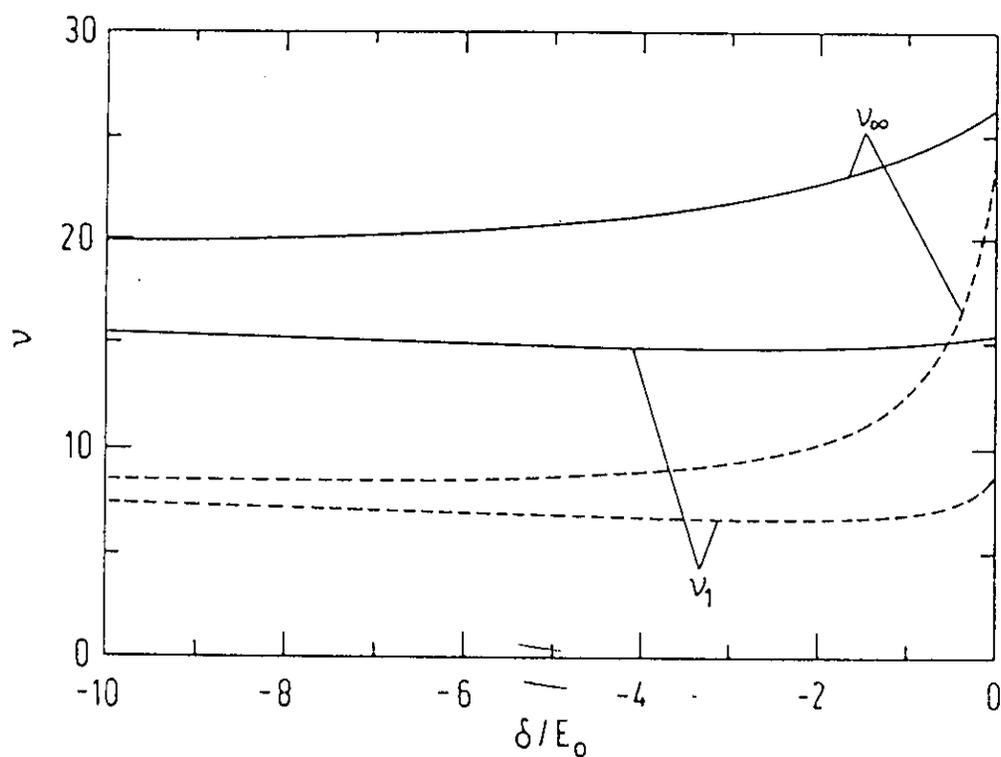


Figura 2.13: ν_n como definido pela equação 2.41 em função do detuning δ para $n=1$ e $n = \infty$. 2D (linha sólida) e 3D (linha tracejada) [28].

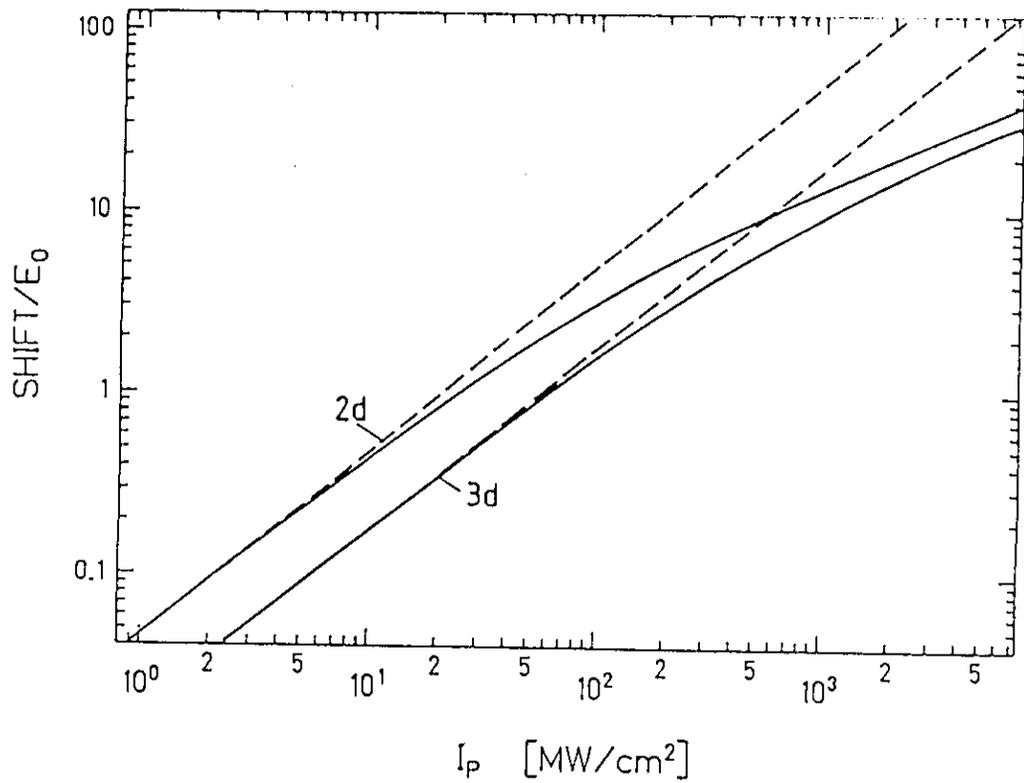


Figura 2.14: Deslocamento Stark do exciton 1s versus intensidade de bombeio no interior da amostra para $(E_p - \omega_p)/E_0 = 10$. Dependência linear com a intensidade de bombeio (linha tracejada), não linear com a intensidade de bombeio (linha sólida) [28].

Bibliografia

- [1] R.K.Jain e R.C.Lind, " *Degenerate four-wave mixing in semiconductor -doped glasses*", J.O.S.A. 73(5), 647(1983).
- [2] Y.R.Shen, " *The principles of nonlinear optics*", John Wiley and Sons, Inc (1984), Cap.22.
- [3] Al.L.Efros e A.L.Efros, " *Interband absorption of light in a semiconductor sphere*", Sov.Phys.Semicond. 16(7) ,772(1982).
- [4] N.F.Borrelli, D.W.Hall, H.J.Holland e D.W.Smith, " *Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass*", J.Appl.Phys. 61 (12), 5399(1987).
- [5] Cohen-Tannoudji, Claude, Diu Bernard, Laloe, Franck, " *Quantum mechanics*", volume 1, Jonh Wiley and Sons, New York, 1977.
- [6] G.R.Olbright, N.Peyghambarian, S.W.Koch e L.Banyai, " *Optical nonlinearities of glasses doped with semiconductor microcrystallites*", Opt.Lett. 12, 413(1987).
- [7] G.R.Olbright e N.Peyghambarian, " *Interferometric measurement of the non-linear index of refraction, n_2 , of CdS_xSe_{1-x} -doped glasses*", Appl.Phys.Lett. 48(18), 1184(1986).
- [8] P.Roussignol, D.Ricard, J.Lukasik e C.Flytzanis, " *New results on optical phase conjugation in semiconductor-doped glasses* J.O.S.A B, 4(1), 5(1987).
- [9] P.Roussignol, " *Nonlinéarités optiques de microcristaux de semiconducteur CdS_xSe en matrice de verre. Dynamique des porteurs photoexcités et confinement quantique*", Tese de doutoramento , Universite de Paris-Sud Centre D'Orsay, (1989).

- [10] L.H.Acioli, A.S.L.Gomes e C.B. De Araújo, "All-Optical gate with picosecond response in semiconductor-doped glasses" *Electron.Lett.* 25, 11(1989).
- [11] J.C.Maxwell Garnett, "Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions, - II" *Philos.Trans.R.Soc.London* 203, 385(1904).
- [12] S.Schmitt-Rink, D.S.Chemla e D.A.B.Miller, "Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells", *Advances in Physics* 38(2), 89(1989).
- [13] L.Bányai e S.W.Koch, "A Simple theory for the effects of plasma screening on the optical spectra of highly excited semiconductors", *Z.Phys.B* 63,283(1986).
- [14] M.C.Nuss, W.Zinth e W.Kaiser, "Picosecond carrier relaxation in semiconductor-doped glasses", *Appl.Phys.Lett.* 49(25), 1717(1986).
- [15] P.Roussignol, D.Ricard e C.Flytzanis "Nonlinear optical properties of commercial semiconductor-doped glasses", *Appl.Phys. A* 44, 285(1987).
- [16] K.C.Rustagi e C.Flytzanis, "Optical nonlinearities in semiconductor-doped glasses", *Opt.Lett.* 9(8), 344(1984).
- [17] D.Cotter, "Time-resolved picosecond optical nonlinearity in semiconductor-doped glass", *Electron.Lett.* 22(13), 693(1986).
- [18] S.S.Yao, C.Karagüeff, A.Gabel, R.Fortenberry, C.T.Seaton e G.I.Stegeman. "Ultrafast carrier and grating lifetimes in semiconductor-doped glasses", *Appl.Phys.Lett.* 46 (9), 801(1985).
- [19] Claude Cohen-Tannoudji e Serge Reynaud, "Dressed-atom description of resonance fluorescence and absorption spectra of a multi-level atom in an intense laser beam", *J.Phys.B:Atom. Molec.Phys.* 10(3), 345(1977).
- [20] R.E.Grove, F.Y.Wu e S.Ezekiel, *Phys.Rev. A* 15, 227(1977).
- [21] P.C. Becker, R.L. Fork, C.H.Brito Cruz, J.P. Gordon e C.V. Shank. "Optical Stark effect in organic dyes probed with optical pulses of 6-fs duration", *Phys.Rev.Lett.* 60(24), 2462(1988).
- [22] N. Peyghambarian, S.W. Koch, M.Lindberg, B. Fluegel and M. Joffre. "Dynamic Stark effect of exciton and continuum states in CdS, *Phys. Rev. Lett.* 62, 1185 (1989).

- [23] N. Peyghambarian e S.W. Koch, "Femtosecond and coherent effects in bulk $CdSe$ and $CdSe_xS_{1-x}$ doped glasses", *Revue Phys. Appl.* 22, 1711(1987).
- [24] C.Hirlimann, J.F.Morhange, M.A.Kanehisa, A.Chevry e C.H.Brito Cruz, "Resonant excitonic optical Stark effect in $GaSe$ ", *Appl.Phys.Lett.* 55(22), 2307(1989).
- [25] A.Mysyrowicz, D.Hulin, A.Antonetti, A.Migus, W.T.Masselink e H.Morkoç, " 'Dressed Excitons' in a Multiple-Quantum-Well structure: evidence for an Optical Stark Effect with femtosecond response time", *Phys.Rev.Lett.* 56(25), 2748(1986).
- [26] A. Von Lehmen, D.S. Chemla, J.E. Zucker and J.P. Heritage, "Optical Stark effect on excitons in $GaAs$ quantum wells, *Opt. Lett.* 11, 609 (1986).
- [27] K. Tai, J. Hegarty and W. Tsang, "Observation of optical Stark effect in $InGaAs/InP$ multiple quantum wells", *Appl. Phys. Lett.* 51, 152 (1987).
- [28] C. Ell, J.F. Muller, K. El Sayed and H. Haug, "Influence of many-body interactions on the excitonic Optical Stark Effect", *Phys. Rev. Lett.* 62, 304 (1989).
- [29] S.Schmitt-Rink e D.S.Chemla, "Collective Excitations and the Dynamical Stark Effect in a Coherently Driven Exciton System", *Phys.Rev.Lett.* 57(21), 2752(1986).
- [30] S.Schmitt-Rink, D.S.Chemla, H.Haug "Nonequilibrium theory of the Optical Stark Effect and Spectral Hole Burning in semiconductors", *Phys.Rev.B* 37(2), 941(1988).
- [31] M.Tomita e M.Matsuoka, "Laser-induced irreversible change of the carrier-recombination process in CdS_xSe_{1-x} -doped glasses", *J.O.S.A.* B 7(7), 1198(1990).
- [32] L.V.Keldysh, "The effect of a strong electric field on the optical properties of insulating crystals", *Soviet. Phys. - J.Exp.Theor.Phys.* 7, 788(1958).
- [33] D.A.BMiller, D.S.Chemla, T.C.Damen, A.C.Gossard, W.Wiegmann, T.H.Wood e C.A.Burrus, "Electric field dependence of optical absorption near the band gap of quantum-well structures", *Phys.Rev. B* 32(2), 1042(1985).
- [34] S.Schmitt-Rink, D.A.BMiller e D.S.Chemla "Theory of the linear and non-linear optical properties of semiconductor microcrystallites", *Phys.Rev. B* 35, 8113(1987).

- [35] D.A.BMiller, D.S.Chemla, S.Schmitt-Rink, "*Relation between electroabsorption in bulk semiconductors and in quantum wells: The quantum-confined Franz-Keldysh effect*", Phys.Rev. B 33(10), 6976(1986).
- [36] D.A.BMiller, Joseph S. Weiner e D.S.Chemla, "*Electric-field dependence of linear optical properties in quantum well structures: waveguide electroabsorption and sum rules*", IEEE J.Quantum Electron. vol QE-22(9), 1816(1986).
- [37] D.A.BMiller, D.S.Chemla, S.Schmitt-Rink, "*Electroabsorption of highly confined systems: Theory of the quantum-confined Franz-Keldysh effect in semiconductor quantum wires and dots*", Appl.Phys.Lett. 52(25), 2154(1988).
- [38] D.A.B.Miller, "*Dynamic nonlinear optics in semiconductors: physics and applications*", Laser Focus, edição de julho, 61 (1983).
- [39] V.Esch, G.Khritrova, H.M.Gibbs e Xu Jiajin, "*Quantum-confined Franz-Keldysh effect in CdTe quantum dots in glass*", Optics News December 1989, página 26.
- [40] H.Venghaus, S.Suga e K.Cho, Phys.Rev.B 16, 4419(1977).
- [41] S.Shah, Phys.Rev. B 9, 562(1974).
- [42] A.I.Ekimov, Al.L.Efros, T.V.Shubina e A.P.Skvortsov, "*Quantum-size Stark effect in semiconductor microcrystals*", Journal of Luminescence 46, 97(1990).
- [43] F.Hache, D.Ricard e C.Flytzanis, "*Quantum-confined Stark effect in very small semiconductor crystallites*", Appl.Phys.Lett. 55(15), 1504(1989).

Capítulo 3

Montagem experimental

3.1 Introdução

Neste capítulo iremos descrever a montagem experimental utilizada para a realização das medidas que serão apresentadas posteriormente. Para facilitar a discussão do sistema, a descrição é dividida em duas partes: uma sobre o laser de corante de femtossegundos e os mecanismos básicos de compressão dos pulsos e outra sobre o sistema de excitação-e-prova e sistema de detecção. O laser de corante "colliding pulse mode-locked" (CPM) conta com um grande número de trabalhos publicados que descrevem as suas características e princípio de funcionamento. Por essa razão, a sua descrição será breve. Em relação à montagem de excitação-e-prova configurada para medidas de chaveamento óptico, devemos tomar algumas precauções quanto à polarização dos feixes utilizados. Essa preocupação, como veremos posteriormente, justifica-se porque dela depende a eficiência de extinção dos polarizadores e também de como deve ser estudada a interação do feixe de prova com as mudanças induzidas pelo feixe de bombeio. O sistema está parcialmente esquematizado na figura 3.1.

3.2 Laser CPM

A fonte geradora dos pulsos com menor duração temporal obtidos até agora tem como componente fundamental, o laser de corante com cavidade em forma de anel funcionando com pulsos contrapropagantes e modos acoplados [1,2,4]. O laser CPM é a consequência de uma série de melhorias de outros lasers que utilizavam a técnica de acoplamento de modos. Essa técnica constitui hoje em dia a base dos sistemas

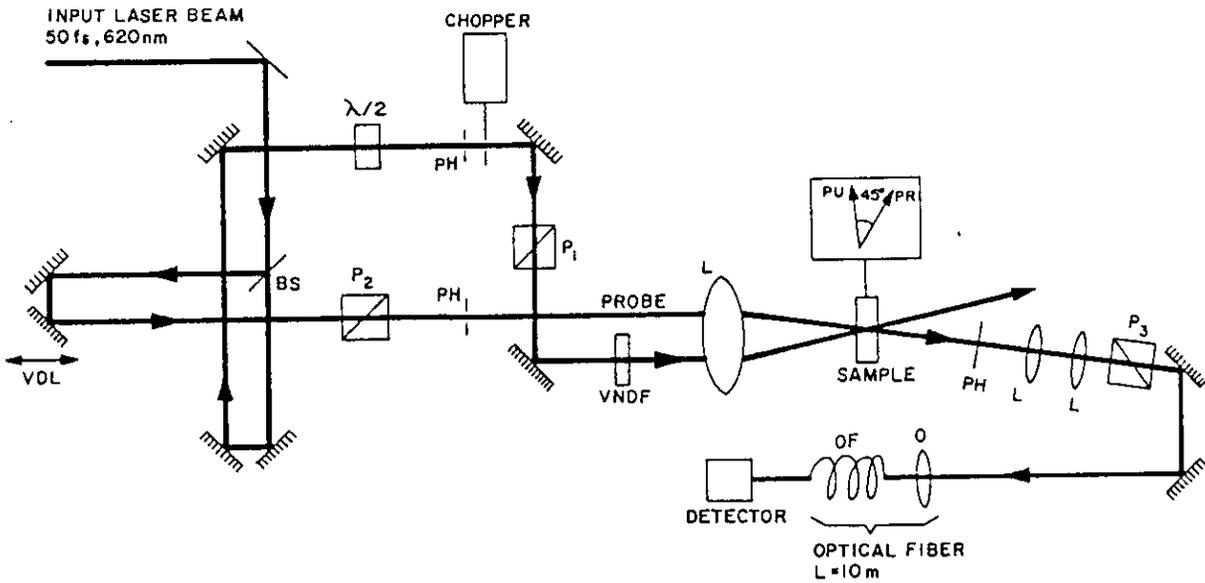


Figura 3.1: Esquema da montagem experimental utilizada para medidas de chaveamento ótico. Basicamente temos um laser de corante de femtossegundos e um sistema de excitação-e-prova com configuração de porta Kerr.

geradores de pulsos ultracurtos. Os mecanismos que contribuem para a formação de pulsos ultracurtos são basicamente a absorção e ganho saturáveis, dispersão de velocidade de grupo (DVG) e automodulação de fase (AMF). Os pulsos que se formam na cavidade dependem fortemente do controle de cada um desses fenômenos e principalmente de como é estabelecida a relação entre eles.

A cavidade do laser CPM pode ser vista na figura 3.2, onde nota-se três espelhos (M1, M2 e M3) formando a cavidade em anel, dois jatos de corante onde ocorrem o ganho (Rh6G) e absorção (DODCI) saturáveis; uma sequência de 4 prismas para controle da dispersão de velocidade de grupo, dois espelhos concavos (M5 e M6) com curvatura de 10 cm e dois espelhos concavos com curvatura de 5 cm para a focalização do feixe no jato de Rodamina e DODCI respectivamente. O bombeio do meio amplificador é feito através da focalização de um laser de argônio emitindo

em 514,5 nm. A potência de limiar do bombeio esta situada entre os valores de 1.5 e 4.5 W, dependendo da concentração dos corantes. Os jatos do meio de ganho e de absorção são obtidos dissolvendo-se os corantes em etileno glicol e fazendo-os circular através de um sistema de bombeamento mecânico. Na saída do bombeamento encontra-se um bico achatado que faz com que as soluções saiam em forma de jatos verticais com espessura de 300 μm para a rodamina e 80 μm para o DODCI. A orientação dos jatos em relação ao feixe do laser CPM é tal que o ângulo entre eles seja igual ao ângulo de Brewster.

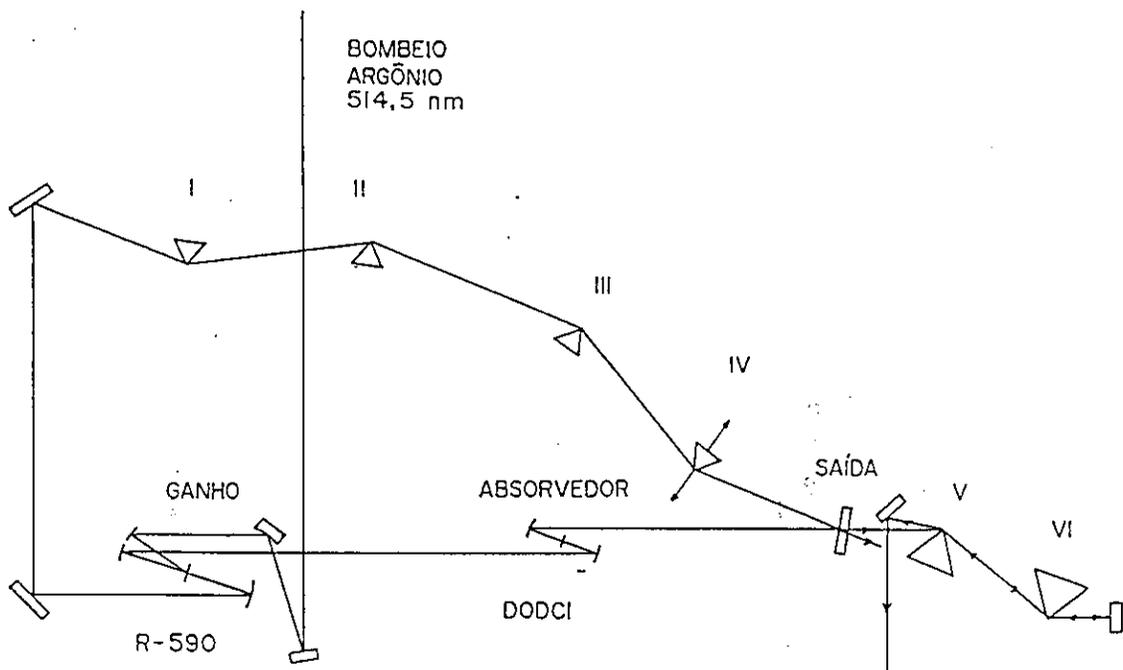


Figura 3.2: Esquema do laser CPM.

3.2.1 Acoplamento de modos

Para melhor compreensão da formação dos pulsos, vamos fazer uma breve discussão dos mecanismos envolvidos. Em primeiro lugar consideraremos o acoplamento de modos do laser. Para cada modo transversal da cavidade existe um conjunto de modos

função do tempo. Nota-se que perto da metade do pulso tem energia para saturar o amplificador. Isto significa que a cauda do pulso não será amplificada. Em (c) temos a saturação do absorvedor. Podemos verificar que após a saturação pela energia da frente do pulso, o meio torna-se transparente ao resto do pulso. Finalmente em (d) temos a modulação efetiva sofrida pelo pulso após uma volta completa na cavidade.

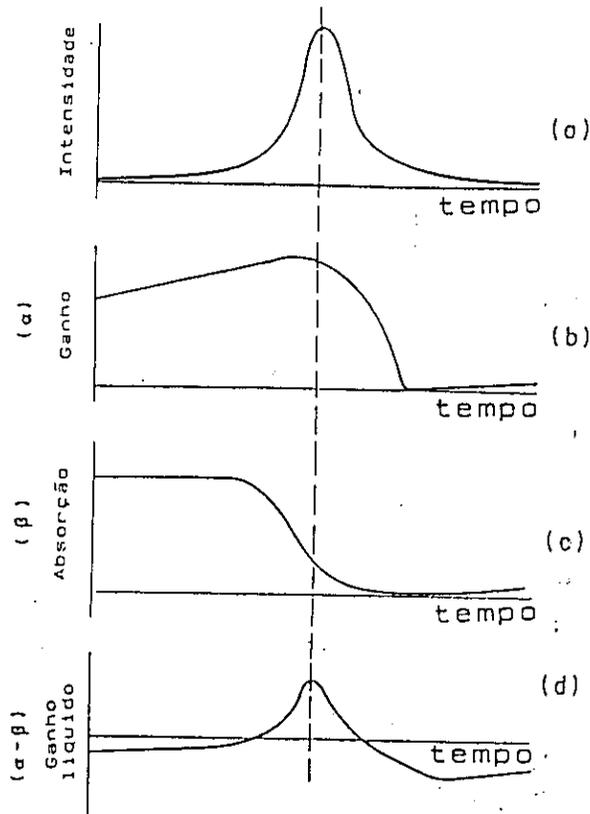


Figura 3.3: Variação temporal das grandezas envolvidas na compressão do pulso. Em (a) a intensidade do pulso, em (b) o ganho do amplificador, em (c) a absorção saturável em em (d) o ganho líquido.

Filtro

Como o processo descrito na seção anterior ocorre a cada volta, se não houver nenhum fator limitante, num determinado momento teremos um pulso com duração nula. Portanto é necessário levar em consideração algum efeito que estabeleça um limite inferior para a duração do pulso. De fato, temos que considerar que o ganho

do amplificador e a perda no absorvedor saturável dependem da frequência de acordo com os espectros de absorção e de emissão dos corantes correspondentes. A análise deste processo pode ser simplificada se considerarmos que é possível representar a dependência do ganho efetivo com a frequência por um filtro passa-banda, centrado na frequência de ganho máximo. Deve-se notar que na medida em que o pulso vai encurtando, seu espectro de potência vai se alargando, de acordo com a equação 3.1. Ao atingir o regime estacionário, tanto o perfil temporal como o espectro de potência do pulso, não devem se alterar e assim, o alargamento do pulso devido a filtragem das frequências afastadas da frequência central, deve corresponder a compressão resultante da modulação descrita em 3.3d.

3.2.2 Dispersão e Auto-Modulação de Fase (AMF)

Completando a descrição dos mecanismos de compressão, iremos analisar os efeitos de AMF e DVG, que são de grande importância quando a obtenção de pulsos com duração menor que 100 femtossegundos é esperada.

A largura espectral para pulsos com duração na ordem de dezenas de femtossegundos é suficientemente grande para que seja necessário controlar o efeito de dispersão, que faz com que as componentes de frequência do espectro do laser sofram diferentes atrasos ao se propagarem num meio dispersivo. Isso pode resultar numa deformação do perfil temporal do pulso e caso não haja um controle, a duração mínima do pulso fica limitada. Os principais efeitos sofridos pelo pulso ao atravessar um meio dispersivo são: o aparecimento de uma varredura de frequência linear, ou "chirp", e alargamento em sua duração temporal. No caso do laser CPM, temos vários elementos dispersivos que contribuem para o aparecimento dessa varredura de frequência. Eles são representados pelos espelhos, ganho não saturado do amplificador, perda não saturada do meio absorvedor e materiais transparentes usados na cavidade [5].

A AMF está relacionada a não-linearidade do índice de refração que certos meios apresentam quando submetidos a altas intensidades; suas principais características são: o alargamento do espectro de potência e produção de varredura de frequência. A importância destes efeitos reside no fato de podermos utilizá-los para comprimir ainda mais o pulso e também na possibilidade de exercer um controle sobre a dispersão dentro da cavidade.

No laser CPM a AMF recebe duas contribuições dadas pelo corante e pelo seu solvente. A primeira delas está relacionada a absorção do pulso de bombeio pelo corante que faz com que ocorra um processo de população do seu primeiro nível excitado. A absorção da energia do pulso pelo corante traz como consequência uma alteração do

seu índice de refração. Assim, no momento em que ocorrer a saturação da absorção essa componente deixa de contribuir. A segunda contribuição ao índice de refração não-linear resulta da interação do pulso com o solvente, que é totalmente transparente ao espectro do laser. Ao interagir com o pulso, as moléculas e as distribuições eletrônicas do corante tendem a alinhar-se com a direção de polarização do campo elétrico. Ocorre porém, que o tempo de rotação das moléculas é muito grande devido a alta viscosidade apresentada pelo etileno glicol. Deste modo, na escala de tempo em que estamos interessados, somente a resposta dada pelos elétrons é suficientemente rápida para contribuir para a alteração do índice de refração. Esse processo é conhecido como efeito Kerr rápido.

A fase correspondente ao atraso devido a propagação no absorvedor saturável é dada por

$$\Phi(t) = \frac{-n_2\omega l}{c} I(t) - G(\omega) \frac{\omega l}{c} \alpha(t) \quad (3.2)$$

onde $G(\omega) = \frac{\pi}{2}(\omega_0 - \omega) \frac{c}{\omega_0} g(\omega)$, ω_0 é a frequência central do laser, $g(\omega)$ é perfil da linha de absorção que é suposta como lorentziana, $\alpha(t)$ é o coeficiente de absorção dependente do tempo e n_2 é o coeficiente não-linear.

Escrevendo a frequência correspondente como

$$\omega = \omega_0 + \delta\omega \quad (3.3)$$

temos que o desvio de frequência, $\delta\omega$, é dado por

$$\delta\omega = \frac{d\Phi}{dt} = \frac{-n_2\omega l}{c} \frac{dI}{dt} - G(\omega) \frac{\omega l}{c} \frac{d\alpha(t)}{dt} \quad (3.4)$$

Para efeito de análise da variação da varredura de frequência consideraremos um pulso com perfil gaussiano, temos então que o desvio na frequência é dado por

$$\delta\omega = \frac{2\pi l}{\lambda} \left\{ \frac{5.23n_2 E_0}{r^3} \exp\left[-(4\ln 2) \frac{t^2}{\tau^2}\right] + \frac{0.94\alpha_0 E_0}{E_s \tau} g(\omega) \exp\left[-(4\ln 2) \frac{t^2}{\tau^2} - \frac{E_t}{E_s}\right] \right\} \quad (3.5)$$

onde,

$$E_t = \int_{-\infty}^t I(\Theta) d\Theta. \quad (3.6)$$

Definindo o parâmetro de saturação, $\gamma = \frac{E_0}{E_s}$, verifica-se que a contribuição para a varredura de frequência devido ao efeito Kerr é positiva e praticamente linear e

independente da energia e duração do pulso. Para o corante, quando temos um parâmetro de saturação um pouco maior do que 1 a varredura de frequência é negativa. Para valores altos de γ , a contribuição do corante é muito pequena. Portanto, no laser CPM a varredura de frequência resultante varia com as condições impostas por parâmetros como a energia e duração do pulso. Como vimos acima, o pulso apresenta varredura de frequência devido aos efeitos da dispersão e da AMF. Isso no entanto é indesejável porque representa um fator de limitação para obtenção do pulso limitado por transformada. Portanto é necessário cancelar de alguma forma a varredura de frequência. Uma maneira encontrada para tornar isso possível foi a introdução de uma sequência de prismas idênticos (Figura 3.4) na cavidade do laser. Com esse arranjo consegue-se compensar tanto a dispersão de velocidade de grupo (DVG) introduzida pelos espelhos, corantes e solventes como a varredura de frequência induzida pela AMF.

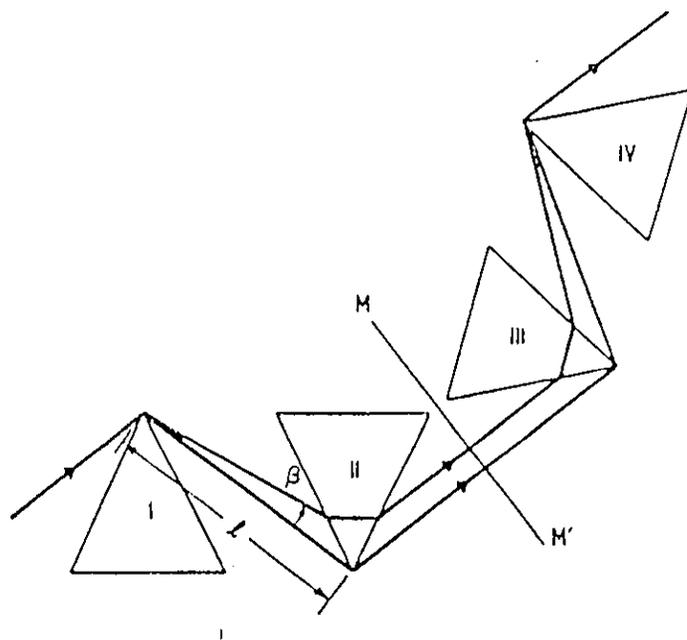


Figura 3.4: Sequência de prismas usados no controle da dispersão.

Os prismas são posicionados num ângulo de incidência de desvio mínimo, que coincide com o ângulo de Brewster, em cada superfície. A face de entrada do prisma II é paralela à face de saída do prisma I e a face de saída de II é paralela à face de entrada do prisma I, e assim por diante. O plano MM' normal aos raios entre os prismas II e III é um plano de simetria. Essa configuração é bastante notável,

pois é capaz de introduzir uma dispersão negativa causada pela dispersão espacial mantendo o feixe de saída colinear ao de entrada. Além disso, deslocando-se um dos prismas ao longo de um eixo normal à sua base, podemos introduzir uma dispersão positiva de magnitude variável, que é devida à dispersão material do prisma, sem alterar a colinearidade e quantidade de dispersão negativa. Assim, obtemos um controle bastante conveniente da DVG da cavidade que vai do negativo para o positivo passando pelo zero. Concluindo essa seção é importante deixar bem claro que apesar da importância individual dos fenômenos apresentados acima, o essencial para a obtenção de pulsos curtos é a relação que se estabelece entre eles. Pode-se por exemplo, diminuir significativamente a varredura de frequência apresentada pelos pulsos escolhendo-se espelhos com espectro adequado para anular o efeito da AMF [7]. Além disso, a simples introdução de prismas não significa que o problema esteja resolvido. Variando-se a posição do jato de absorvedor saturável em relação ao foco dos espelhos alteramos a condição de saturação do corante e conseqüentemente a relação das contribuições para a varredura de frequência da AMF [8,9,10]

3.3 Sistema de excitação-e-prova

O sistema de excitação-e-prova configurada para medidas de chaveamento pode ser vista na figura 3.1. Na entrada do sistema o feixe do laser CPM é dividido em dois através de um "beam splitter" com coating anti-refletor em 620 nm. Os dois feixes se propagam em direções perpendiculares entre si e saem paralelos e não-colineares da montagem semelhante a um interferômetro. A razão das potências dos feixes ao atingirem a amostra é de 20. Aquele com maior potência é utilizado para excitar a amostra enquanto que o outro, bem mais fraco, é enviado com um certo atraso temporal em relação ao primeiro para sondar as mudanças induzidas no meio. O atraso relativo entre os pulsos pode ser variado através do aumento ou da diminuição do caminho óptico percorrido por um deles. Essa variação é obtida através de um estágio de translação motorizado, que é acionado por um driver controlado via micro-computador. Para cada unidade variada na posição do estágio de translação (Klinger UT50 - 0,1 μm) temos um atraso de 0.68 fs.

A superposição dos dois feixes na amostra é feita usando-se uma lente com distância focal f . O critério de escolha da distância focal varia de acordo com a espessura da amostra e com a intensidade de excitação. Fazendo-se variar a distância focal podemos aumentar ou diminuir o "spot size" e conseqüentemente a intensidade e o ângulo de separação dos feixes. Além disso, a variação de f muda a profundidade de

foco e portanto o comprimento de interação dos feixes na amostras. Na tabela 3.1 encontram-se alguns valores calculados do raio do "spot size" (ω_0) e profundidade de foco (Δz) obtidos através das relações [2],

$$\omega_0 = \frac{f\lambda}{\pi\omega_1}, \quad (3.7)$$

$$\Delta z = 0,32 \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}, \quad (3.8)$$

onde f é a distância focal da lente, λ o comprimento central do laser CPM (620 nm) e ω_1 o raio do feixe do laser antes da lente. A profundidade de foco é definida como a distância, em relação ao plano do "beam waist", onde o raio do feixe tenha sofrido um aumento de 5 % em relação ao raio ω_0 [3].

A amostra a ser estudada é posicionada entre dois polarizadores orientados para extinguir a transmissão do feixe de prova na ausência do feixe de bombeio. Além disso, nota-se que o feixe de bombeio tem na sua direção de propagação uma lâmina de $\lambda/2$ mais um polarizador. Esse arranjo de polarizadores também é ajustado para que os feixes, ao atingirem a amostra, tenham polarizações com orientação relativa de 45 graus.

O idéia básica da técnica de excitação-e-prova configurada para chaveamento óptico é a seguinte: o pulso de maior intensidade e com uma polarização linear induz uma alteração nas propriedades ópticas do meio estudado e o pulso mais fraco, inicialmente polarizado a 45 graus em relação ao pulso forte, ao interagir com o meio excitado pode ter sua polarização efetivamente rodada pelas mudanças provocadas. Isso permite a sua transmissão parcial pelo polarizador analisador, que é orientado para extinção do feixe de prova na ausência do feixe de bombeio. Os detalhes da operação do chaveamento serão discutidos no capítulo 5. Inicialmente, temos um coeficiente de extinção da ordem de 10^6 . A variação na transmissão, que caracteriza a rotação da polarização, é detectada através de um fotodiodo de Si (PIN 10). Após passar pela amostra, o feixe de bombeio é bloqueado.

O sistema de detecção é ajustado para medir somente a componente do sinal com a frequência de modulação dada pelo chopper. Após passar pelo amplificador diferencial esse sinal é finalmente integrado em um amplificador "lock-in". O resultado é então transferido ao microcomputador por um conversor A/D modelo 8502 da STD para ser armazenado. Após a aquisição da medida para um valor de atraso, o microcomputador transmite um comando para a placa de relés (mod. STD 8402) do conversor para que este envie um pulso para o driver do motor de passo que irá então adiantar ou atrasar a posição do estágio de translação, conforme for desejado.

A realização da medida é totalmente auxiliada por um programa de controle, que consiste numa série de comandos do pacote aplicativo ASYST. O programa é apresentado em detalhe no apêndice A.

3.3.1 Ruído

De um modo geral, em quase todas as áreas de medidas, o limite de detecção de sinais fracos é estabelecido pelo ruído, que são sinais indesejáveis que aparecem sobrepostos ao sinal que desejamos medir e assim tornam desfavorável a determinação do seu comportamento real. Algumas formas de ruído são inevitáveis como no caso de flutuações inerentes à quantidade que esta se medindo; porém esse tipo de ruído pode ser eliminado através de técnicas que nos permitem obter médias dessas flutuações. Por outro lado, ruídos com outras origens requerem técnicas diferentes para que se possa resgatar somente o sinal que queremos medir. Um exemplo desse tipo de técnica é o projeto de amplificadores de baixo ruído que resultam em ganho maior ao sinal em relação ao ruído, aumentando o contraste entre eles.

No caso do sistema que utilizamos, poderíamos caracterizar as principais fontes de ruído como:

1. Ruído térmico ou de Johnson - cuja origem esta ligada a eventuais flutuações da corrente, que são produzidas pela agitação térmica dos elétrons. Em nosso sistema esse tipo de ruído podem surgir devido a resistência de carga do circuito [6]. O valor eficaz (rms) da tensão de ruído V_n , correspondente à corrente térmica, em uma faixa de frequência no intervalo $f_H - f_L$, é dado pela expressão:

$$V_{térmico}(rms) = (4kT R_L B)^{1/2} \quad (3.9)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta correspondente à resistência elétrica, R_L é a resistência elétrica e $B = f_H - f_L$ é a largura de banda.

2. Ruído rápido ou Schottky - relacionado à flutuação estatística da corrente e que é dada por

$$i_{ruído}(rms) = \sqrt{2qi_{DC}B} \quad (3.10)$$

onde q é a carga do elétron e B a largura de banda do sistema de medida e i_{DC} a corrente gerada no fotocondutor. Esse tipo de ruído pode surgir em nossas

Tabela 3.1: Área do feixe e profundidade de foco para diversas distâncias focais para $\lambda = 620 \text{ nm}$

distância focal	raio do "beam waist"	Área	Profundidade de foco
$f \text{ (cm)}$	$\omega_0 \text{ (}\mu\text{m)}$	$\times 10^{-8} \text{ (cm}^2\text{)}$	$\Delta z \text{ (}\mu\text{m)}$
1,0	1,97	12,2	6,33
2,0	3,95	49,0	25,46
3,0	5,92	110,0	57,18
4,0	7,89	196,0	101,57
5,0	9,87	306,0	158,95
6,0	11,80	437,0	227,18
7,0	13,80	598,0	310,72
7,5	14,80	688,0	357,00
8,0	15,80	784,0	407,31
9,0	17,80	995,0	516,50
10,0	19,70	1.220,0	630,00
15,0	29,60	2.750,0	1.430,00
20,0	39,50	4.900,0	2.550,00
25,0	49,30	7.640,0	3.965,00
30,0	59,20	11.010,0	5.715,00
35,0	69,10	15.000,0	7.800,00
40,0	78,90	19.557,0	10.155,00

medidas devido ao fotodetector, que possui como característica intrínseca uma corrente denominada "dark current" e assim, a corrente de saída do fotodetector é o resultado da soma entre as correntes devido ao sinal e ao ruído Schottky, dada por

$$i_{\text{ruído}}(\text{rms}) = (2qB(i_s + i_d))^{1/2}. \quad (3.11)$$

3. Ruído introduzido no sistema pelas fontes de luz - temos aqui basicamente duas dificuldades, a primeira é devida ao fato de que as fontes de luz laser tem como característica inerente uma flutuação na sua intensidade ligadas ao processo de sua geração e que varia para cada tipo de laser utilizado. A segunda dificuldade, no nosso caso, é causada pelo laser de bombeio do laser CPM, o laser de Argônio, que introduz mais uma variável que é a flutuação dada pela sua fonte de corrente elétrica (Spectra Physic mod. 170), que aparece como um ruído constante com uma frequência na faixa de 300 Hz.
4. Finalmente temos de considerar o ruído que resulta do espalhamento de luz do feixe de bombeio pelo "chopper" ou então por algo como sujeira ou riscos nos espelhos na direção do feixe de prova, que interfere com o sinal que queremos medir. Um modo pelo qual esse ruído pode ser eliminado é através da filtragem espacial. Esse problema será tratado com mais detalhe a seguir.

Ruídos do tipo térmico ou Schottky não são possíveis de serem controlados diretamente, por isso necessitamos de utilizar um método indireto de controle. A solução que encontramos para contornar, ou pelo menos minimizar, o problema de ruído em nossas medidas foi utilizar a técnica de amplificação diferencial. Projetamos e montamos um circuito eletrônico que nos permitiu melhorar sensivelmente o contraste sinal-ruído. O esquema desse circuito pode ser visto na figura 3.5. Com esse amplificador consegue-se uma razão de rejeição em modo comum de 5000. No esquema nota-se que o circuito possui dois estágios iniciais de amplificação, dos quais um canal é reservado para a entrada de um sinal de referência do laser CPM e tem sua intensidade controlada por um potenciômetro multivoltas. No segundo estágio é feita a diferença dos canais. A idéia básica da operação desse sistema é utilizar dois detectores de características semelhantes; sobre um deles incide-se o feixe que contém o sinal que queremos medir e sobre o outro incide-se um feixe de referência que vem direto do laser. Através do potenciômetro controlamos a amplitude do sinal de referência para que ela seja igual ao do outro canal. Quando fazemos a diferença entre esses

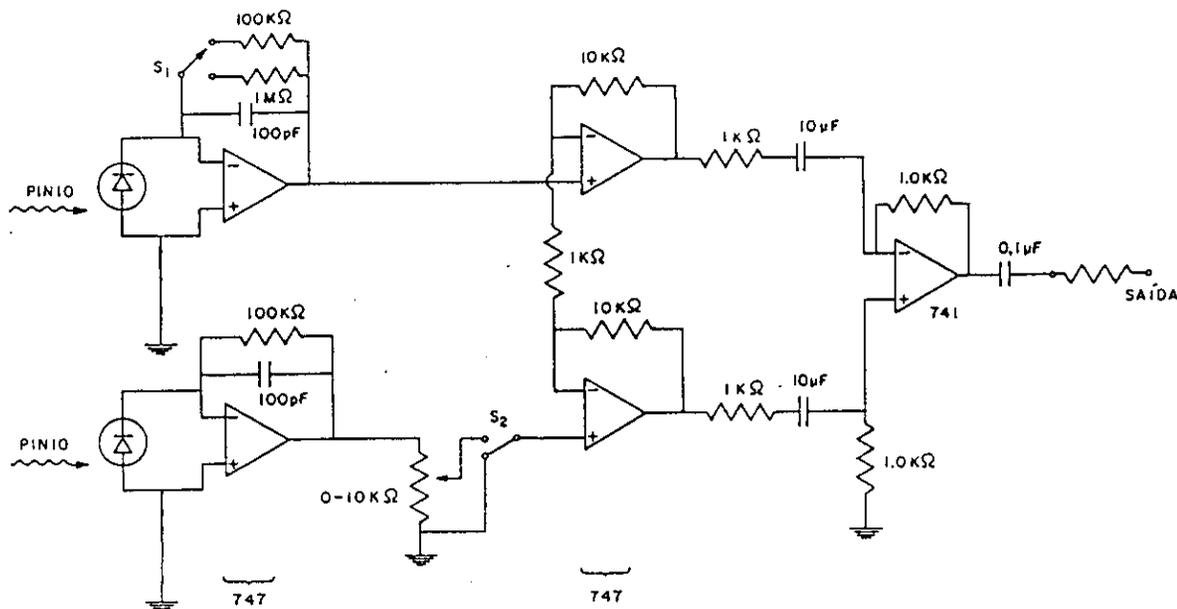


Figura 3.5: Esquema do circuito do amplificador diferencial

dois sinais, percebemos que qualquer sinal comum às duas entradas não terá nenhum efeito na tensão de saída do circuito. Portanto, se considerarmos que as flutuações do laser aparecem nas duas entradas, que os detectores são semelhantes e além disso, que somente um dos canais contém o sinal que queremos medir, teremos na saída do circuito um contraste sinal-ruído maior do que o inicial.

Alinhamento

Para alinhar o sistema, modula-se o feixe de prova e bloqueia-se o feixe de bombeio. Em seguida desruza-se ligeiramente o analisador de modo a deixar passar somente uma fração pequena do feixe de prova, o suficiente para ajustar o sistema de detecção. Nesse ponto posicionamos os “pin-holes” e otimizamos o acoplamento de luz na fibra ótica de modo a maximizar o valor lido no “lock-in”. Os “pin-holes” e a fibra ótica (M 706 / Telebrás - monomodo, $\lambda_0 = 630\text{nm}$) são usados para filtragem espacial de luz espalhada do feixe de bombeio que eventualmente esteja se propagando na direção

do feixe de prova.

O espalhamento do bombeio pode acontecer devido a alguma falha ou algum elemento estranho à constituição da amostra que se encontre em seu interior. Deve-se procurar evitar esses centros espalhadores mudando-se a região onde os feixes são focalizados na amostra. Esse espalhamento, como veremos a seguir, prejudica sensivelmente a medição e por isso deve-se procurar eliminá-lo ao máximo. Uma vez ajustado esse posicionamento, o analisador é lentamente cruzado até que o valor lido no "lock-in" atinja o seu menor valor, garantindo a sua máxima extinção. Para testar o quanto temos de luz de bombeio espalhada, bloqueamos o feixe de prova e modulamos o feixe de bombeio que foi liberado. Assim, se a quantidade de luz espalhada for muito grande, temos que mudar o ponto onde os feixes são focalizados e reposicionar os "pin-holes" até atingir um valor mínimo. O valor desse mínimo será discutido mais adiante.

O passo seguinte a ser seguido é posicionar o sistema de modo a manter o pulso de prova com um pequeno atraso em relação ao de bombeio. O atraso entre os pulsos é medido entre os seus picos e é monitorado através do sinal de auto-correlação do pulso. A auto-correlação é medida desviando-se os dois feixes na região próxima à lente de focalização com uma lâmina de vidro com "coating" anti-refletor para 620 nm. Assim, a porcentagem de luz desviada é pequena em relação ao que atinge a amostra e é suficiente para gerar um sinal de segundo harmônico ao se focar os feixes num cristal de $LiIO_3$. Quando o pulso de excitação está ligeiramente adiantado, estamos numa situação onde as alterações que ele induz no meio serão sentidas pelo pulso de sonda. Especificamente a excitação deve alterar de algum modo a polarização do feixe de prova resultando na sua transmissão pelo analisador. Portanto, modulamos o feixe de bombeio e monitoramos a leitura do amplificador "lock-in", que tem sua fase ajustada com a frequência de modulação do "chopper".

Para saber se o sistema se encontra parcialmente alinhado, aumentamos o atraso entre os pulsos de forma que a sua superposição seja nula e anotamos o valor de leitura do lock-in. Quando reduzimos o valor de atraso a um valor próximo de zero, o valor lido no lock-in deve ser diferente do anterior, indicando que está ocorrendo uma mudança na transmissão do feixe de prova. A constatação de que o sinal que estamos medindo é aquele que realmente nos interessa é feita bloqueando-se os feixes de prova e de bombeio individualmente. Ao se realizar esse procedimento espera-se que a leitura seja zero em ambas as situações. Se ao bloquearmos o feixe de prova for detectado algum sinal, isso quer dizer que a luz de bombeio espalhada ainda não foi totalmente eliminada e isso requer um novo posicionamento dos "pin-holes" ou então do ponto onde ocorre a focalização dos feixes na amostra. Uma vez verificada a

presença do sinal, faz-se uma varredura variando-se o atraso relativo dos dois pulsos em seu maior limite de resolução, isto é, 0.68 fs/passos. Tipicamente, o perfil do sinal medido apresentará uma componente de interferência do feixe de prova transmitido com a luz espalhada do feixe de bombeio (fig 3.6) sobreposta ao sinal que nos interessa. A relação entre essa componente e o sinal transmitido que consideramos razoável é menor do que 10 %. Essa relação estabelece assim o limite aceitável de luz de bombeio espalhada presente nas medidas. Se essa relação for maior, é necessário que se faça um alinhamento mais fino até se alcançar o limite estabelecido por esse critério. Um melhor alinhamento pode ser obtido através da variação na direção do feixe de bombeio, que pode não estar perfeitamente paralelo ao de prova e também da posição da amostra em relação ao foco.

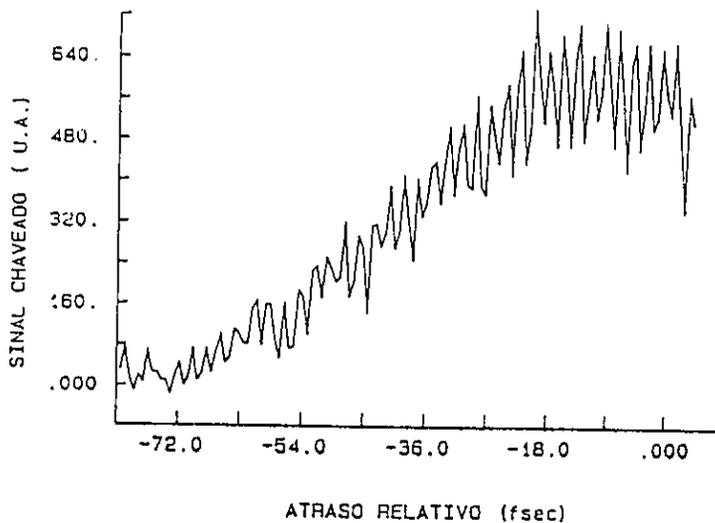


Figura 3.6: Interferência do feixe de prova transmitido com a luz de bombeio espalhada no sinal detectado.

Luz de bombeio espalhada

Como já foi mencionado anteriormente o problema de espalhamento da luz do feixe de bombeio que se propaga na direção do feixe de prova causa sérios prejuízos à medida. Além disso, temos também o problema da polarização relativa dos feixes ao

atingirem a superfície da amostra após serem refletidos por alguns espelhos. Nos dois casos as condições experimentais para a realização das medidas são afetadas e por isso é importante tomar alguns cuidados para evitar as suas ocorrências. No caso do espalhamento, a sua presença gera um padrão de interferência que pode mascarar o sinal de interesse. A geometria do problema em termos das polarizações dos campos elétricos pode ser vista na figura 3.7.

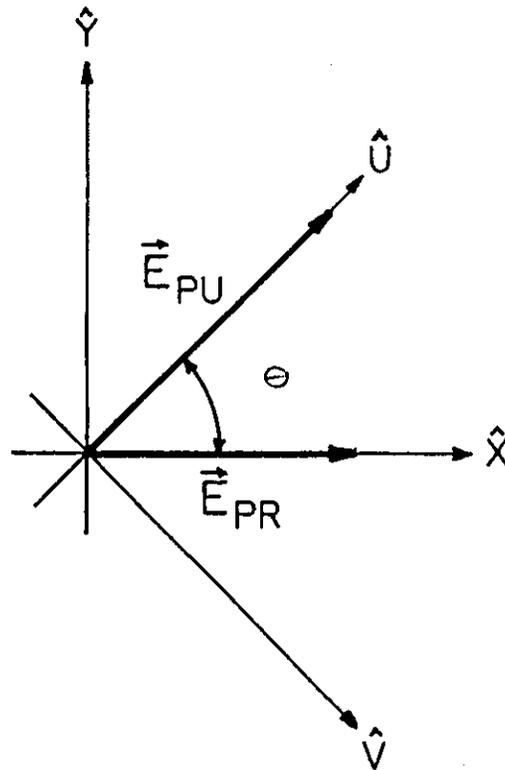


Figura 3.7: Polarizações dos campos de bombeio (E_{PU}) e de prova (E_{PR}). Os vetores unitários \hat{u} , \hat{v} e \hat{y} indicam as direções paralela e perpendicular ao campo de bombeio e perpendicular ao campo de prova respectivamente.

Temos que os vetores unitários \hat{u} , \hat{v} , \hat{x} e \hat{y} obedecem as seguintes relações

$$\begin{cases} \hat{u} = \cos\theta\hat{x} + \text{sen}\theta\hat{y} \\ \hat{v} = \text{sen}\theta\hat{x} - \cos\theta\hat{y} \\ \hat{x} = \cos\theta\hat{u} + \text{sen}\theta\hat{v} \\ \hat{y} = \text{sen}\theta\hat{u} - \cos\theta\hat{v} \end{cases}$$

Em relação ao sistema referencial uv os campos de bombeio e de prova são dados por

$$\mathbf{E}_{PU} = E_{pu}\hat{u} \quad (3.12)$$

e

$$\mathbf{E}_{PR} = E_{pr}[\cos\theta\hat{u} + \sin\theta\hat{v}] \quad (3.13)$$

respectivamente. Fazendo a análise do que acontece com a transmissão de \mathbf{E}_{PR} na direção perpendicular a ele, nota-se que quando não existe bombeio, a transmissão é igual a zero. Porém, quando o bombeio está presente, temos que no plano de entrada da amostra ($z = 0$),

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{PR}(z = 0) &= E_{pr}[\cos\theta\hat{u} + \sin\theta\hat{v}] \\ &= [a\hat{u} + b\hat{v}] \end{aligned}$$

e na saída da amostra ($z = l$),

$$\mathbf{E}_{PR}(z = l) = [(a + \Delta a)\hat{u} + (b + \Delta b)\hat{v}] \quad (3.14)$$

onde $a = E_{pr}\cos\theta$ e $b = E_{pr}\sin\theta$. Na equação 3.14, considera-se que a propagação do feixe de prova ao longo de l , na presença do bombeio, altera as suas componentes pelas quantidades Δa e Δb , respectivamente, resultando na sua transmissão. Nessa condição, verificamos que a transmissão pelo segundo polarizador na direção perpendicular ao feixe de prova é igual a

$$\begin{aligned} E_{PR_v} &= [(a + \Delta a)\sin\theta - (b + \Delta b)\cos\theta] \\ &= [E_{pr}\cos\theta\sin\theta + \sin\theta\Delta a - E_{pr}\cos\theta\sin\theta - \cos\theta\Delta b] \\ &= [\Delta a\sin\theta - \Delta b\cos\theta]. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Na configuração geométrica do nosso problema, $\theta = 45$ e assim $a = b = a_0$. O que nos dá

$$E_{PR_v} = \frac{\sqrt{2}}{2}(\Delta a - \Delta b) \quad (3.16)$$

Temos então que pelo analisador ocorre a transmissão de uma parte do feixe de prova dada pela equação 3.16. Além disso, também temos que considerar a transmissão de luz espalhada de bombeio. Supondo que a quantidade transmitida

seja igual a αa_0 e que somente uma fração $\beta \alpha a_0$ alcance o detector após a filtragem espacial, temos que o campo elétrico total visto por ele será

$$\mathbf{E}_{\text{trans}} = \frac{\sqrt{2}}{2}(\Delta a - \Delta b) + \beta \alpha a_0. \quad (3.17)$$

Porém, como o detector mede intensidade, temos

$$I_{\text{det}} = \frac{\langle |E_{\text{trans}}|^2 \rangle}{2} = \frac{1}{4}[(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + 2\beta^2 \alpha^2 a_0^2 - 2\sqrt{2}\Delta a \Delta b + 2\sqrt{2}\Delta a \beta \alpha a_0 - 2\Delta b \beta \alpha a_0] \quad (3.18)$$

Se a modulação do chopper estiver ocorrendo no feixe de prova, o terceiro termo do segundo membro da equação acima não será detectado pelo "lock-in", pois trata-se de uma contribuição que envolve somente o bombeio. Assim,

$$I_{\text{det}} = \frac{1}{4}[(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 - 2\Delta a \Delta b + \underbrace{2\sqrt{2}\beta \alpha a_0(\Delta a - \Delta b)}_{\text{luz espalhada}}] \quad (3.19)$$

Portanto, para que o sinal de interesse seja medido com maior precisão é preciso que β seja o menor possível.

A questão da orientação relativa entre as polarizações dos campos ao atingirem a amostra deve ser considerada com bastante cuidado, pois dela depende a interpretação dos resultados. A preocupação em relação a isso vem do fato que uma reflexão por um espelho pode tornar um feixe com polarização plana noutro com polarização elíptica (fig. 3.8) [12].

Na nossa montagem foram utilizados alguns espelhos metálicos para direcionamento dos feixes. Quando luz com polarização plana é refletida por uma superfície metálica a forma e orientação da vibração elíptica da luz refletida depende da orientação da radiação incidente, das magnitudes das componentes p e s refletidas e da diferença de fase entre elas. Na figura 3.9 temos alguns exemplos do que acontece com a polarização refletida em função do ângulo de incidência do feixe e da orientação do seu plano de polarização em relação ao plano de incidência.

Como vimos, o cuidado com as polarizações é justificado e por isso a colocação de espelhos e polarizadores na montagem deve ser feita criteriosamente.

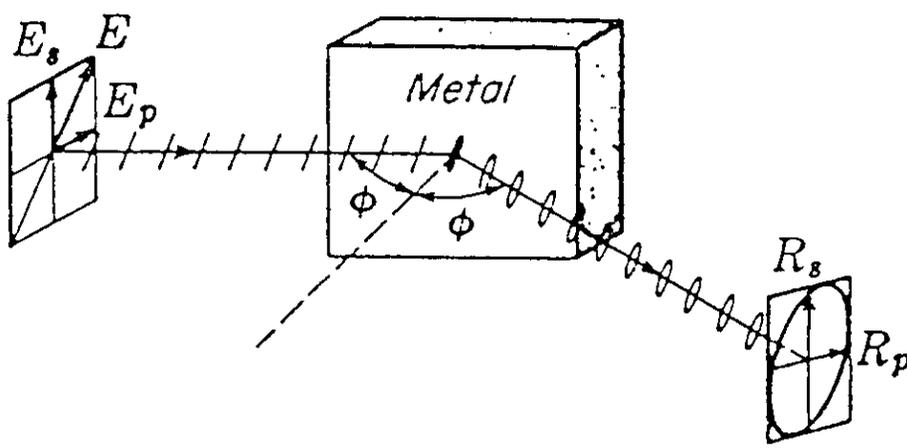


Figura 3.8: Reflexão de luz linearmente polarizada de uma superfície metálica resultando em luz elipticamente polarizada.

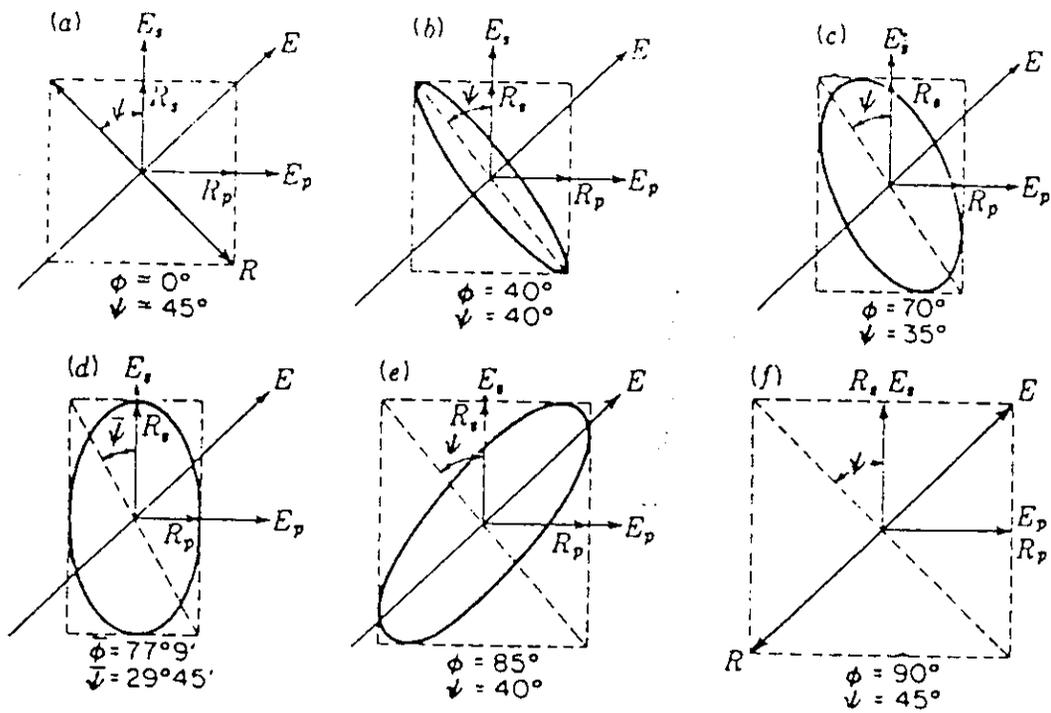


Figura 3.9: Luz elipticamente polarizada em função do ângulo de incidência ϕ e do ângulo entre o plano de polarização da radiação incidente com o plano de incidência ψ .

Bibliografia

- [1] Y. Silberberg, "*Photonic switching devices*", Optics News, 7 (Fevereiro 1989).
- [2] A.Yariv, "*Introduction to optical electronics*", Holt, Rinehart and Winston, 2nd edition (1976), Cap. 9.
- [3] Catálogo Melles-Griot, "*Optics Guide*", 4^a edição.
- [4] L.H.Acioli, A.S.L.Gomes e C.B. De Araújo, "*All-Optical gate with picosecond response in semiconductor-doped glasses*" Electron.Lett. 25, 11(1989).
- [5] R.L.Fork, C.H.Brito Cruz, P.C. Becker, e C.V. Shank, "*Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation*", Opt. Lett. 12, 483(1987).
- [6] P.Horowitz and W.Hill, "*The art of electronics*", Cambridge University Press, Cambridge 1987.
- [7] G.R.Jacobovitz, "*Geração de pulsos laser com duração de femtosegundos*", Tese de Mestrado -IFGW/UNICAMP, 1985.
- [8] J.A.Valdmanis, R.L.Fork e J.P.Gordon, Opt.Lett. 10, 131(1985).
- [9] J.A.Valdmanis e R.L.Fork, "*Design considerations for a femtosecond pulse laser balancing self phase modulation, group velocity dispersion, saturable absorption and saturable gain*", IEEE J.Quantum Electron. QE-22, 112(1986).
- [10] R.S.Miranda, G.R.Jacobovitz, C.H.Brito Cruz e M.A.F.Scarparo, "*Positive and negative chirping of laser pulses shorter than 100 fsec in a saturable absorber*", Opt.Lett. 11(4), 224(1986).

- [11] A.Yariv, "*Relation between electroabsorption in bulk semiconductors and in quantum wells: The quantum-confined Franz-Keldysh effect*", Phys.Rev.B 33(10), 6976(1986).
- [12] M.Born e E.Wolf, "*Principles of Optics*", Pergamon Press, Cap. 13.

Capítulo 4

Resultados Experimentais

4.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos os resultados das medidas de chaveamento óptico utilizando VDS. Para essas medidas foram utilizadas três amostras obtidas a partir de filtros coloridos fabricados pela Corning sob as especificações CS-2.59 (# 2404), CS-2.60 (# 2408) e CS-2.62 (# 2418). Essas amostras contêm inclusões semicondutoras de CdS_xSe_{1-x} com uma distribuição de tamanho centrada em torno de 10 nm e uma largura a meia altura de 2,5 nm [1]. Isso situa essas amostras no regime de confinamento quântico fraco, como discutido no Capítulo 2. Além disso, elas apresentam espectros de absorção na região do visível e frequências de corte em torno de 630 nm, que é o comprimento de onda central do laser CPM.

Este capítulo está organizado da seguinte forma: em primeiro lugar serão apresentadas as características gerais das amostras e as condições em que foram realizadas as medidas. Em seguida, apresentamos e analisamos o conjunto de medidas obtidas para cada amostra individualmente. Finalmente, fazemos uma análise comparativa dos resultados obtidos para as três amostras.

4.2 Características das amostras

O objetivo desta seção é mostrar as principais características e estabelecer a situação de cada amostra utilizada em relação ao espectro do laser CPM. Na Figura 4.1, as curvas de variação da densidade óptica da amostra são apresentadas em função do comprimento de onda e nela podemos verificar a situação de cada amostra em relação

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

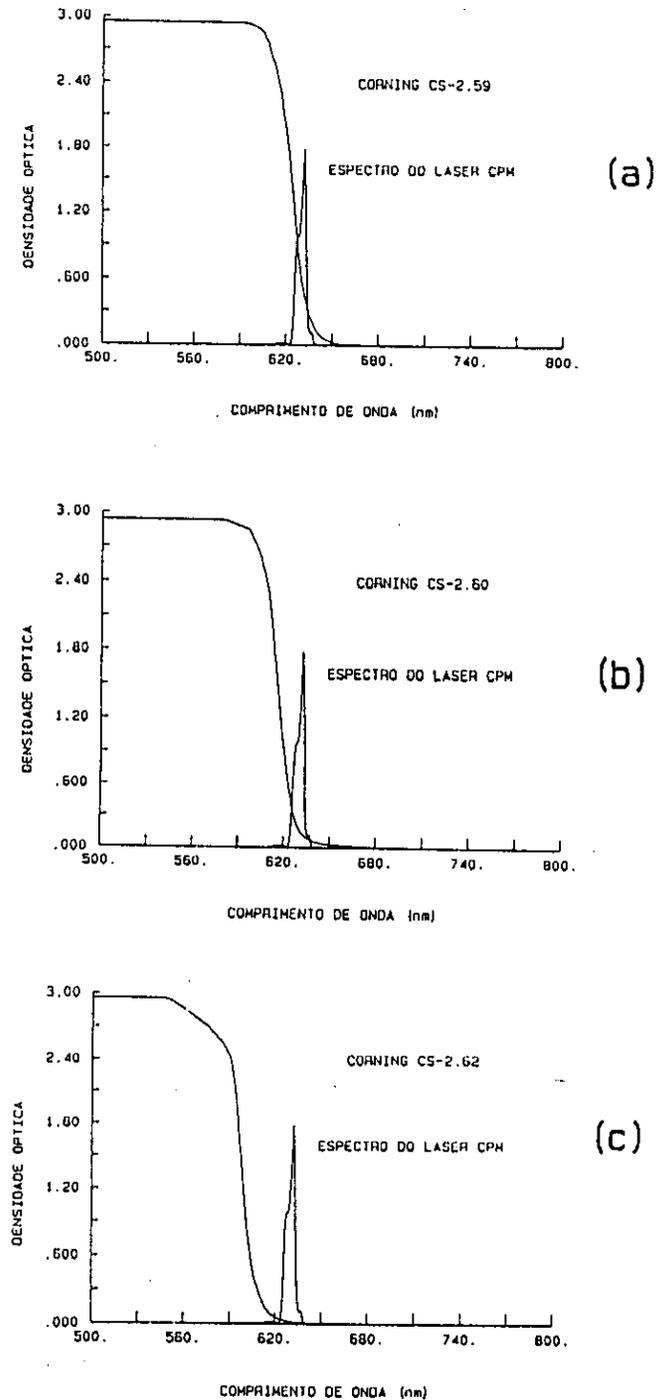


Figura 4.1: Densidade óptica das amostras em função do comprimento de onda. No gráfico também é mostrado o espectro do laser CPM. Em (a) a amostra é o VDS CS-2.59, em (b) CS-2.60 e em (c) CS-2.62.

Tabela 4.1: Resumo de alguns dados importantes das amostras utilizadas. Os valores para o CdS e CdSe são apresentados somente para comparação.

Amostra	CdSe	CS-2.59	CS-2.60	CS-2.62	CdS
Fração de Selenio (1-x)	1,0	0,64	0,54	0,4	0
Band gap λ_g (nm)	712	633	614	585	490
Energia do gap E_g (eV)	1,74	1,96	2,02	2,12	2,53
Detuning Ω (meV)	- 228	- 8,0	52	152	562

ao espectro do laser CPM. Para os comprimentos de onda em que a absorção é muito grande, os valores da densidade óptica foram limitados pela sensibilidade de detecção do espectrômetro, que consegue ler até um valor máximo de 3,0. Porém para se ter uma idéia qualitativa da curva de absorção da amostra em relação ao espectro do laser CPM, as medidas são suficientes. Na Tabela 4.1 temos o resumo de alguns dados que são importantes para essas amostras. O "detuning" $\Delta\Omega$ é obtido calculando-se a diferença entre a energia do "gap" do material (definida pelo comprimento de onda onde a transmitância total da amostra é de 1 % [2]) e a energia do fóton do laser CPM em seu comprimento de onda central ($h\nu = 1,97$ eV @ 630 nm).

Observa-se dos dados apresentados na Tabela 4.1 e da Figura 4.1 que a excitação óptica da amostra CS-2.59 pelo laser CPM é feita acima do gap do material e o detuning em relação ao fundo da banda é de - 8,0 meV. Para as amostras CS-2.60 e CS-2.62 a excitação ocorre abaixo do gap e os detunings são de + 52,0 meV e + 152,0 meV, respectivamente. A densidade óptica em relação ao comprimento de onda central do laser CPM diminui com a fração de Selenio das amostras. Para a amostra CS-2.59 a densidade óptica para $\lambda_{CPM} = 630$ nm é de 0,47 ($l =$ espessura da amostra = 0,55 mm) e para as amostras CS-2.60 ($l = 3$ mm) e CS-2.62 ($l = 3,27$ mm) ela é igual a 0,16 e 0,056 respectivamente.

4.3 Medidas

Utilizando a montagem experimental descrita no capítulo 3, foram obtidas medidas de chaveamento óptico para as três amostras. As medidas de chaveamento óptico correspondem a situação onde os dois polarizadores estão cruzados. Exceptuando-se o caso da amostra CS-2.62, todas as medidas de chaveamento foram feitas com modulação mecânica, por um chopper, no feixe de prova. Além dessas medidas, também foram verificadas a evolução de mudanças na transmissão do feixe de prova que ocorriam nas direções paralela e perpendicular à orientação do plano de polarização do feixe de bombeio. Essas medidas foram obtidas através da rotação do polarizador analisador P_2 e com o chopper colocado no feixe de bombeio.

As medidas de amplitude do sinal chaveado em função da intensidade de bombeio, foram realizadas variando-se a distância focal da lente que fazia a sobreposição dos dois feixes sobre a amostra e também variando-se a potência do laser CPM na entrada do sistema com o auxílio de filtros de densidade neutra. A intensidade do pulso de bombeio foi variada tipicamente num intervalo que vai de 1 MW/cm^2 até 100 MW/cm^2 . Os pontos desta medida para as diferentes amostras serão graficados em eixos com escalas logarítmicas.

Para cada medida realizada eram armazenadas três sinais, conforme se verifica na Figura 4.2. As variações na intensidade dos sinais medidos são graficadas em função do atraso entre os dois pulsos. O primeiro deles indicado por (a) é a intensidade média da energia dos pulsos do laser CPM, medido por um detector lento do tipo PIN 10 e que nos dá informação sobre a estabilidade do laser durante a realização da medida. Em (b) temos o sinal de autocorrelação dos pulsos do laser CPM que nos informa tanto sobre a duração dos pulsos como também sobre o atraso relativo entre os pulsos de excitação e o de prova. Como o programa de armazenagem dos dados não leva em consideração a forma do pulso, o valor de duração do pulso é obtido pela multiplicação do valor FWHM da autocorrelação por 0,65 (supomos que a forma do pulso seja uma secante hiperbólica). Em (c) temos o sinal transmitido pelo analisador que nos interessa. Todas essas informações eram armazenadas em disco através do programa de rotinas descrito no apêndice A.

4.3.1 Amostra CS-2.59

Na Figura 4.3 temos uma medida de chaveamento óptico usando a amostra CS-2.59. A mudança na transmissão do feixe de prova é graficada contra o tempo de atraso relativo, t_D entre o pulso de bombeio (60 fs , $36 \mu\text{J/cm}^2$) e o de prova para

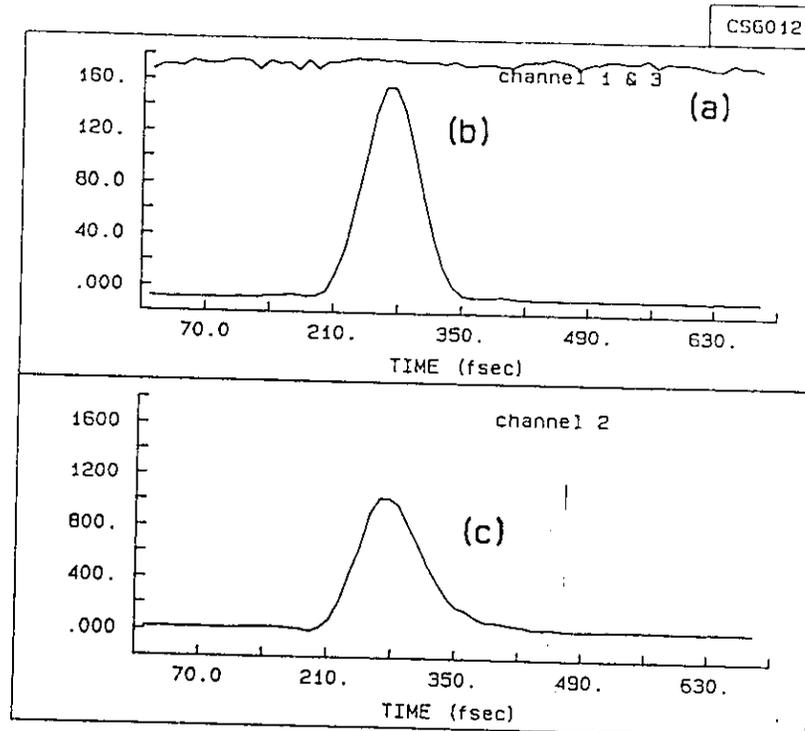


Figura 4.2: Sinais armazenados em cada medida realizada. Em (a) intensidade média da energia dos pulsos do laser CPM, em (b) temos a autocorrelação do pulso do laser CPM e em (c) o sinal medido após o analisador.

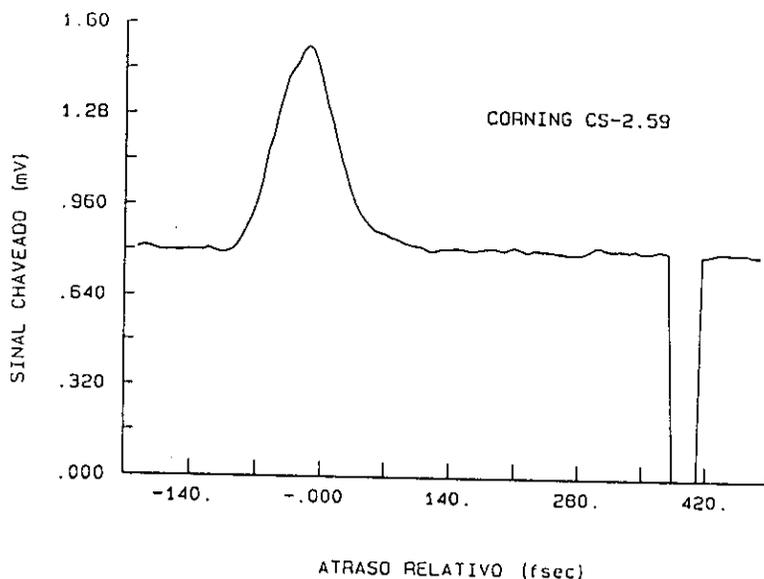


Figura 4.3: Sinal chaveado em função do atraso relativo entre os pulsos de bombeio e de prova para a amostra de VDS CS-2.59.

um intervalo de aproximadamente 700 fs. Para essa medida, a modulação através do chopper, era feita no feixe de prova e portanto o traço da figura representa a variação de transmitância efetiva sofrida pelo feixe de prova através do analisador. Essa situação é diferente daquela normalmente empregada na técnica de "pump-and-probe", onde se modula o feixe de bombeio e mede-se as mudanças provocadas no feixe de prova. Verifica-se que a amplitude do sinal chaveado é de 1,52 mV. A linha de base é devida a rejeição finita do par de polarizadores e tem um valor de 0,8 mV. Definindo a razão ON-OFF como o pico do sinal transmitido quando o pulso de bombeio esta presente dividido pelo sinal transmitido em sua ausência, temos para essa medida um valor de razão ON-OFF igual a 1,9. Apenas para se ter um parâmetro que informe a rapidez com que ocorre a recuperação da transmissão após atingido o pico de máximo até o seu valor inicial (quando o pulso de prova esta chegando bem antes do pulso de bombeio), consideraremos uma constante de tempo que mede o intervalo no qual a intensidade transmitida decai até 37 % do valor máximo. Para a amostra que estamos considerando, a constante de tempo do decaimento observado é de 43 fs.

As medidas da variação da transmissão do feixe de prova nas direções paralela

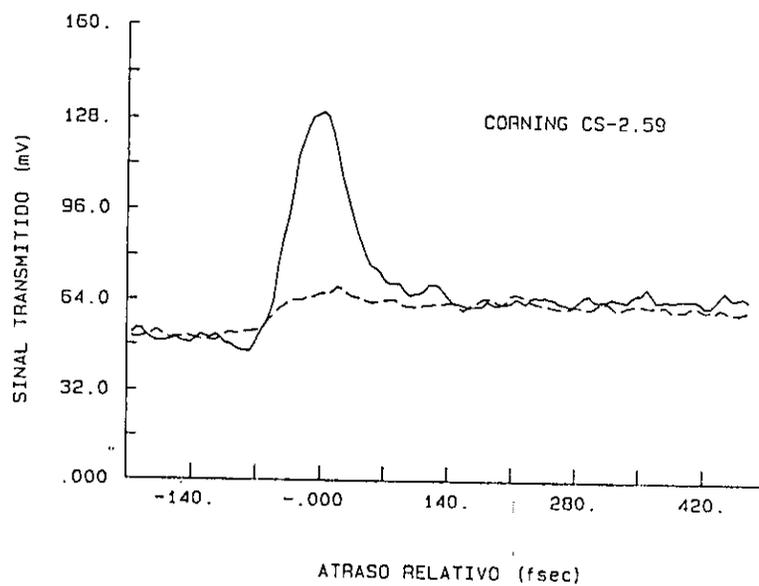


Figura 4.4: Amostra CS-2.59. Linha sólida - variação na transmissão do feixe de prova pelo analisador na direção paralela ao bombeio. Linha tracejada - variação na direção perpendicular ao bombeio.

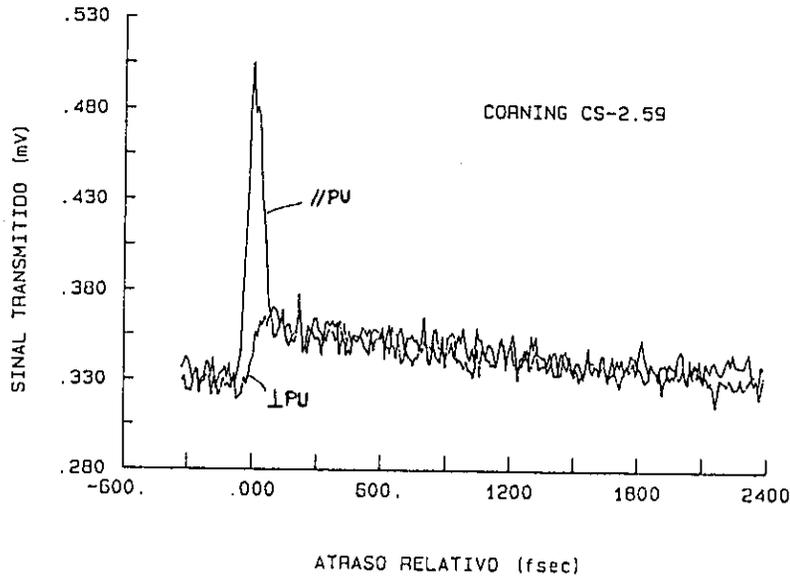


Figura 4.5: Sinal transmitido versus t_D nas direções paralela e perpendicular ao plano de polarização do pulso de bombeio usando a amostra CS-2.59.

e perpendicular a polarização do pulso de bombeio são apresentadas na Figura 4.4. Verifica-se que para as duas direções os sinais apresentam uma variação sobre uma base “constante” que é igual para ambos os casos. Esse sinal “constante” decai num intervalo de tempo maior do que aquele que nós estamos trabalhando e aparece como um sinal de fundo que não depende do atraso entre os dois pulsos. Além disso, na direção paralela a polarização do pulso de bombeio, para atrasos negativos onde temos o início da sobreposição dos dois pulsos e o pulso de prova precede o pulso de bombeio, nota-se que existe uma pequena, porém perceptível redução na transmissão que é seguida de um aumento até atingir um pico quando o atraso é nulo. Para atrasos positivos, a recuperação da transmissão até o seu valor inicial ocorre em duas etapas distintas: a primeira, mais rápida, atinge um valor de 37 % do valor de pico após um intervalo de tempo de 60 fs e a segunda, mais lenta, num intervalo de tempo de 3 picossegundos (Figura 4.5). Essa componente mais longa é a mesma que aparece na medida na direção perpendicular ao bombeio, e como pode ser visto na Figura 4.5 decai com a mesma constante de tempo da medida anterior.

A Figura 4.6 mostra a amplitude do sinal chaveado em função da intensidade de bombeio. Por essa medida podemos avaliar a eficiência de chaveamento em relação a

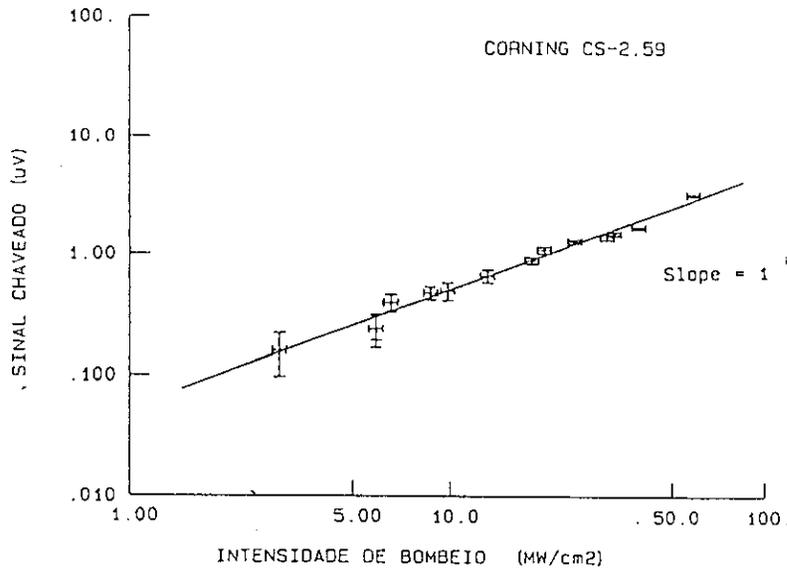


Figura 4.6: Dependência da amplitude do sinal chaveado com a intensidade de bombeio para a amostra CS-2.59.

intensidade de bombeio. A variação da intensidade de bombeio vai de 3,0 MW/cm² até 60,0 MW/cm². A amplitude do sinal chaveado usando essa amostra apresenta uma dependência linear em relação a intensidade de bombeio. Nesta série de medidas a focalização dos feixes sobre a amostra foi feita com uma lente cuja distância focal era de 10 cm (área do spot = $110 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$) o que resulta numa variação da densidade de portadores de $2,3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ a $4,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

4.3.2 Amostra CS-2.60

Para essa amostra foram realizadas duas séries de medidas que correspondem a espessuras diferentes, ou seja, uma com um comprimento $l = 3,0 \text{ mm}$ e outra com $l = 12 \text{ mm}$. Essencialmente a única diferença entre as situações experimentais das medidas é que no caso da amostra mais longa, utilizando uma lente com distância focal maior teremos um comprimento maior de interação entre os feixes de excitação e de prova.

Começamos com a amostra de $l = 3 \text{ mm}$ cujo sinal chaveado em função do atraso relativo dos dois pulsos é mostrado na Figura 4.7. A fluência de energia de excitação é de $0,8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ e a duração temporal do pulso laser é de 50 fs. A razão ON-OFF

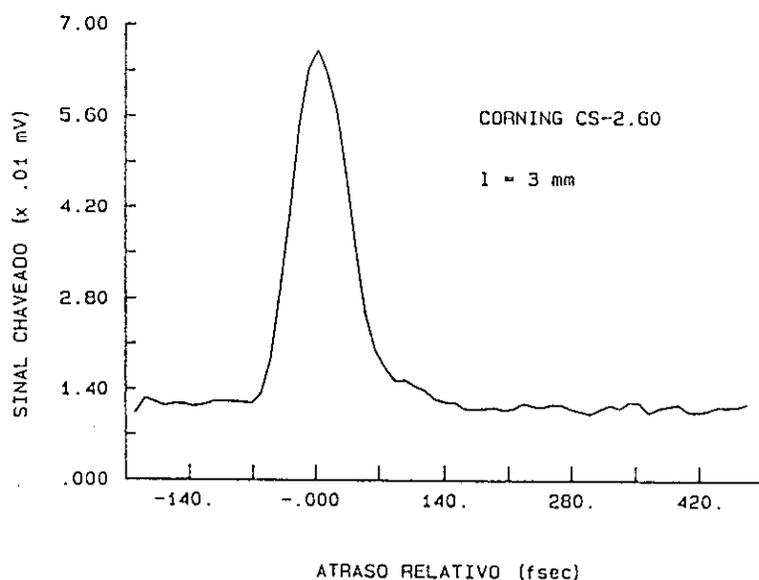


Figura 4.7: Sinal chaveado em função do atraso relativo entre os pulsos de excitação e de prova. A amostra é a CS-2.60 com $l = 3$ mm.

entre o pico do sinal ($66 \mu\text{V}$) e a base ($10,1 \mu\text{V}$) é de 6,5. O tempo de subida da curva é de aproximadamente 40 fs e a absorção se recupera com uma constante de tempo de 50 fs. É importante lembrar que o sinal de base é devido a rejeição finita do par de polarizadores cruzados.

As medidas nas direções paralela e perpendicular ao bombeio são mostradas na Figura 4.8. A linha sólida representa o sinal transmitido na direção paralela e a linha tracejada a variação na direção perpendicular ao plano de polarização do pulso de bombeio. Na direção paralela verifica-se que a transmissão sofre uma diminuição no intervalo de tempo $t_D > -100$ fs e logo em seguida um aumento até atingir um máximo em $t_D = 0$. A absorção volta ao nível inicial com uma constante de tempo de 45 fs. Novamente a variação da transmissão ocorre sobre um nível constante de 5,2 mV. Na direção perpendicular ao bombeio, temos uma pequena variação na transmissão sobreposta ao sinal constante que decai com uma constante de 53 fs. Não se observa nenhuma componente lenta para essa amostra.

Pelo fato da amostra CS-2.60 apresentar uma absorção muito pequena em relação ao espectro do laser CPM e também devido a boa razão ON-OFF verificada na amostra de $l = 3$ mm, decidimos realizar medidas utilizando uma amostra mais longa.

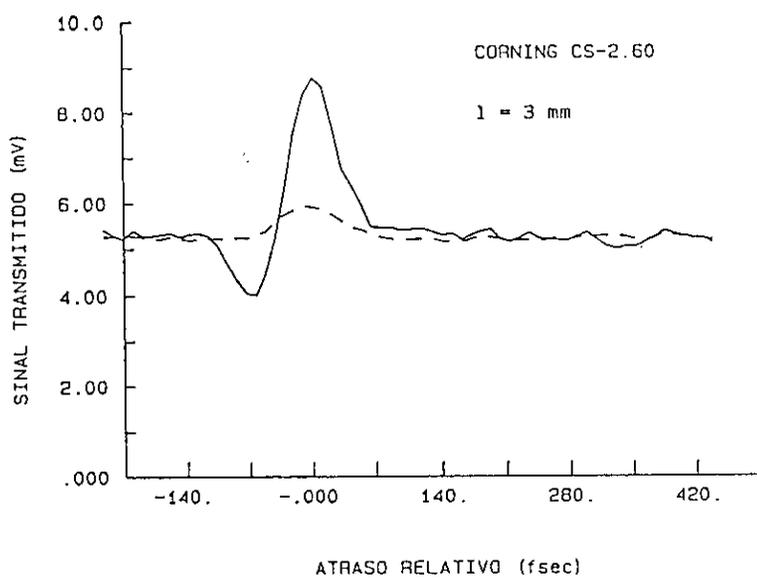


Figura 4.8: Amostra CS-2.60 ($l = 3 \text{ mm}$). Linha sólida - variação na transmissão do feixe de prova pelo analisador na direção paralela ao bombeio. Linha tracejada - variação na direção perpendicular ao bombeio.

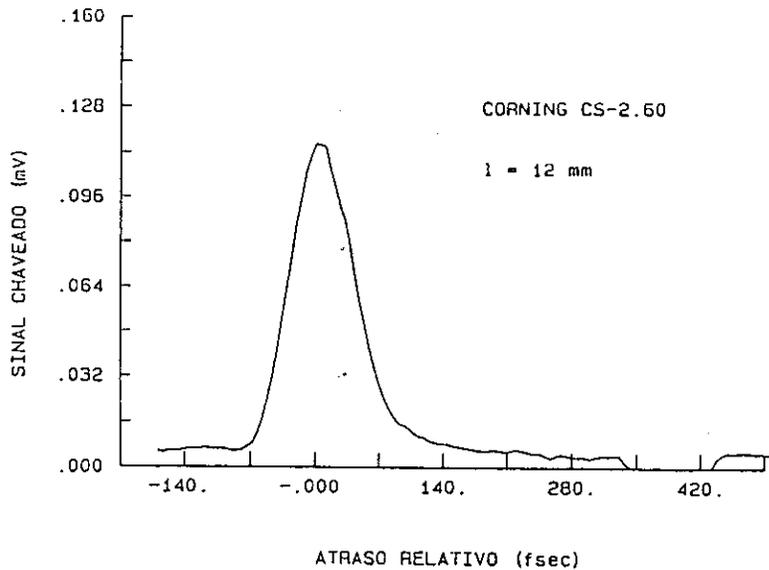


Figura 4.9: Sinal chaveado em função do atraso, t_D , para a amostra CS-2.60 de $l = 12$ mm.

Assim, esperavamos obter um chaveamento mais eficiente, pois o comprimento de interação sendo aumentada pelo uso de uma lente de comprimento focal mais longo, deveria permitir uma interação maior do pulso de prova com o meio excitado pelo pulso de bombeio. As medidas a seguir são da amostra CS-2.60 com $l = 12$ mm. A focalização dos feixes sobre a amostra é feita através de uma lente com distância focal de 20 cm. A separação entre os feixes é de ≈ 10 mm e a área de sobreposição dos dois feixes no foco da lente é de $4,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$. A intensidade de bombeio utilizada para essas medidas é de $12,2 \text{ MW/cm}^2$. Na Figura 4.9 temos o sinal chaveado cuja amplitude máxima de transmissão é igual a $116,0 \mu\text{V}$. A razão ON-OFF pode ser medida diretamente da Figura e é igual a 38. O tempo de subida da curva é de 40 fs aproximadamente e a recuperação da absorção se dá numa constante de tempo de 60 fs. O degrau observado para $t_D \approx 350$ fs é apenas uma referência para marcar o nível zero da medida e resulta do bloqueio do feixe de prova.

A variação na transmissão do feixe de prova nas direções paralela e perpendicular ao bombeio pode ser vista na Figura 4.10. O nível de fundo para essa medida é de $110,0 \mu\text{V}$. A linha sólida representa a variação na direção paralela ao bombeio e dela extraímos as seguintes informações: para $-100 < t_D < 0$ fs temos uma redução na

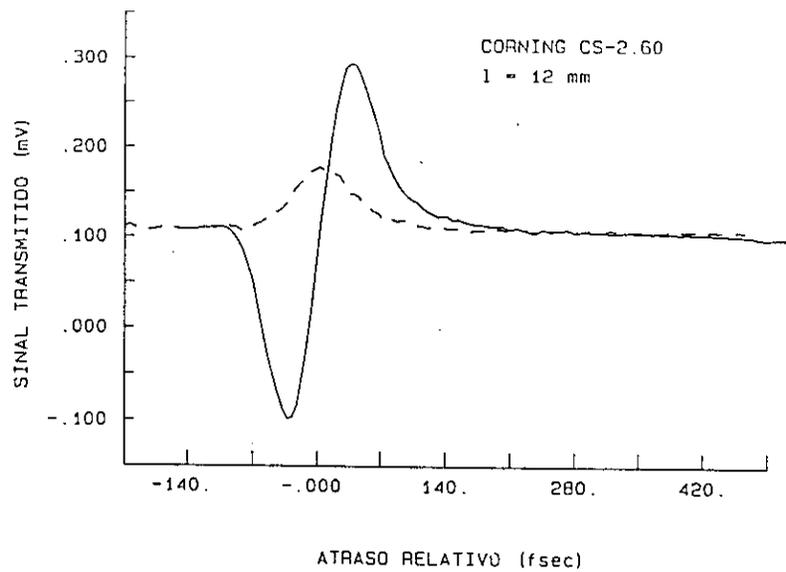


Figura 4.10: Amostra CS-2.60 ($l = 12$ mm). Linha sólida - variação na transmissão do feixe de prova pelo analisador na direção paralela ao bombeio. Linha tracejada - variação na direção perpendicular ao bombeio.

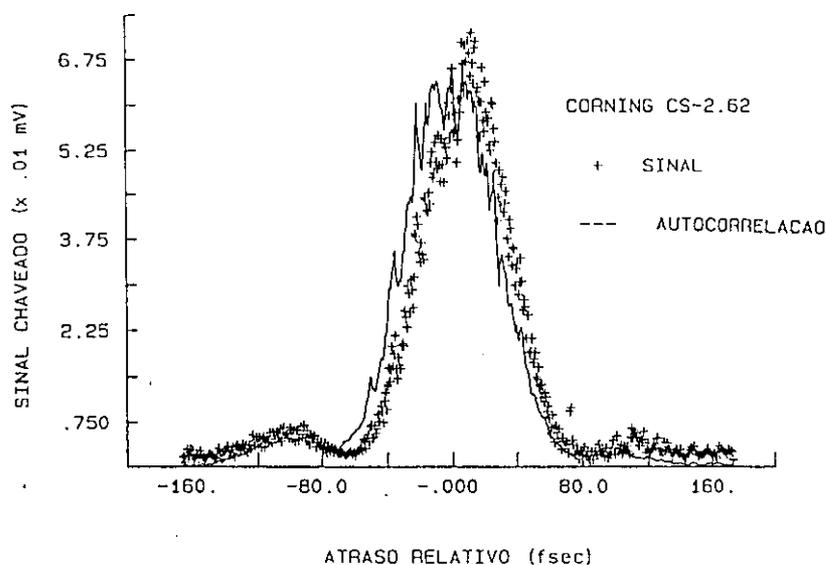


Figura 4.12: Sinal chaveado em função de t_D para a amostra CS-2.62. A linha sólida representa o sinal de autocorrelação normalizado.

O gráfico da Figura 4.11 mostra a razão ON-OFF em função da intensidade de bombeio. Os dados obtidos mostram que a dependência entre as duas quantidades plotadas seguem um comportamento linear. O intervalo de variação de intensidade vai de $19,0 \text{ KW/cm}^2$ a $12,2 \text{ MW/cm}^2$.

4.3.3 Amostra CS-2.62

O sinal chaveado em função de t_D é visto na Figura 4.12. A densidade de energia de excitação para essa medida é de $0,6 \mu\text{J/cm}^2$. A curva de transmissão tem um valor de máximo de $70 \mu\text{V}$ e como pode ser visto na figura 4.12, sofre uma variação temporal que segue o perfil do pulso de excitação com um pequeno atraso de $\approx 20 \text{ fs}$. A constante de decaimento é de 36 fs . Como já foi mencionado a modulação para essa medida foi feita no feixe de bombeio e por isso o sinal transmitido quando o bombeio não esta presente teve que ser medido previamente e resultou num valor de $22 \mu\text{V}$. Isso nos dá uma razão ON-OFF de 3,0.

O sinal transmitido nas direções paralela e perpendicular ao bombeio são apresentados na Figura 4.13. A linha sólida mostra a variação medida na direção paralela

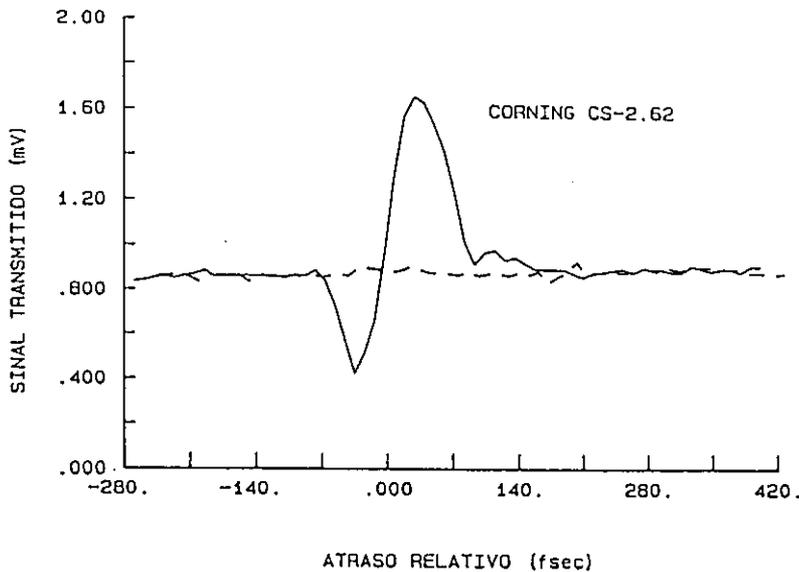


Figura 4.13: Amostra CS-2.62. Linha sólida - sinal transmitido através do analisador na direção paralela ao bombeio. Linha tracejada - sinal na direção perpendicular.

e a linha tracejada na direção perpendicular. A curva representada pela linha sólida nos mostra que a transmissão sofre um decréscimo no intervalo $-100 < t_D < 0$ e logo em seguida aumenta até atingir um pico de 1,7 mV. Em seguida ela retorna ao nível inicial com uma constante de tempo de 70 fs. O sinal na direção perpendicular para essa amostra não mostra nenhuma variação. Isso é razoável uma vez que a densidade óptica dessa amostra em relação ao espectro do laser é quase nula e portanto não há a geração de um número de portadores significativo. O sinal de fundo é de 0,8 mV.

A dependência do sinal chaveado em relação a intensidade de bombeio é mostrado na Figura 4.14. Para a maior intensidade de 50 MW/cm² a densidade total de portadores injetado na amostra é calculado em torno de 10^{15}cm^{-3} . Observa-se que os pontos seguem uma dependência quadrática com a intensidade de bombeio até aproximadamente o valor de 10 MW/cm². Acima desta intensidade a variação torna-se menor seguindo uma inclinação de 0,5.

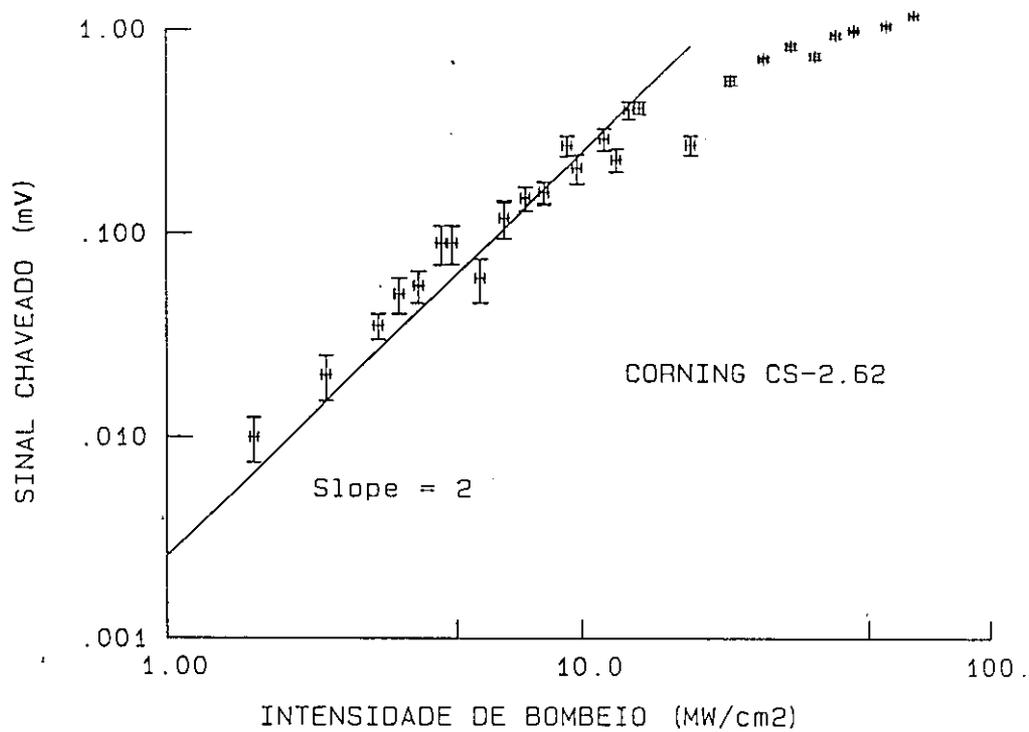


Figura 4.14: Dependência da amplitude do sinal chaveado com a intensidade de bombeio para a amostra CS-2.62.

Bibliografia

- [1] N.F.Borrelli, D.W.Hall, H.J.Holland e D.W.Smith, "*Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass*", J.Appl.Phys. 61 (12), 5399(1987).
- [2] Cid B. Araújo, "*Espectroscopia não-linear*", Apostila de curso da II Escola de verão Jorge A. Swieca de Ótica Quântica e Não Linear, 18(1990).

Capítulo 5

Análise dos resultados experimentais

5.1 Introdução

Antes de iniciarmos a análise das medidas apresentadas na seção anterior, é conveniente discutirmos alguns aspectos gerais do processo de chaveamento. De uma forma simplificada, podemos dizer que a transmissão de um sinal pelo par de polarizadores cruzados deve se dar através de uma rotação do plano de polarização do feixe de prova ou então através de algum outro processo que resulte num sinal com polarização perpendicular à do feixe de prova. No entanto, essa aparente simplicidade no processo de chaveamento envolve um conjunto de conceitos muito mais complexos que estão associados aos fenômenos físicos que podem causar o chaveamento. Por isso torna-se conveniente discutirmos algumas características mais detalhadas desses mecanismos. Na discussão que se segue, desprezamos qualquer possibilidade da presença de efeitos ligados ao confinamento quântico de portadores, pois como já vimos, o tamanho dos cristalitos semicondutores dessa amostra é da ordem de 10 nm e isso os posiciona na classificação de confinamento fraco discutido no capítulo 2. Além disso, o espectro de absorção dessas amostras não apresenta nenhuma estrutura característica desse tipo de efeito, reforçando a nossa suposição.

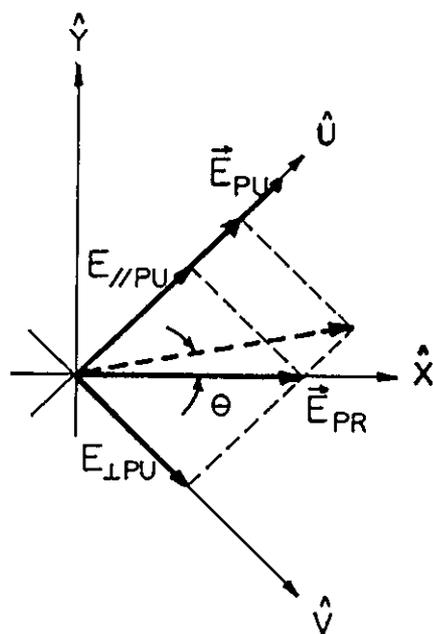


Figura 5.1: Diagrama das polarizações dos campos de bombeio e de prova antes e depois da mudança de absorção induzida.

5.2 Dicroísmo induzido

Dada a configuração da orientação dos campos elétricos, a rotação de polarização do feixe de prova poderia ser causada por um dicroísmo induzido pelo campo de bombeio. Isso quer dizer que a excitação do meio induz uma anisotropia na absorção da amostra, isto é, um feixe de prova propagando-se numa certa direção do meio excitado será absorvido de forma diferente dependendo da orientação do seu campo elétrico. O coeficiente de absorção da amostra depende então da orientação da vibração do campo elétrico. Essa situação está representada esquematicamente na figura 5.1. Nesta figura, para uma situação de atraso negativo grande, onde a separação entre os dois pulsos é tal que não haja sobreposição, o campo de prova é projetado nas direções paralela e perpendicular ao campo de bombeio. Temos então as duas componentes $E_{//PU}$ e $E_{\perp PU}$. Quando há o início da sobreposição dos pulsos, o dicroísmo induzido faz com que a absorção das componentes seja diferente em cada direção e deste modo o plano de polarização do feixe de prova é alterado.

Normalmente esse efeito de dicroísmo induzido é observado em estudos de relaxação orientacional de moléculas polares em líquidos [10]. Nestes sistemas a ani-

sotropia orientacional induzida resulta da excitação preferencial daquelas moléculas cujo eixo de absorção tem a sua maior componente na direção da polarização do campo de excitação. Assim, existe um número maior de moléculas excitadas com o eixo de absorção paralelo ao campo de bombeio e correspondentemente um número menor de moléculas não excitadas orientadas na direção perpendicular. Devido a essa distribuição não uniforme a absorção do feixe de prova dependerá da direção de sua polarização.

A diferença na absorção do feixe de prova com polarização na direção paralela e perpendicular ao campo de excitação decai temporalmente em função do tempo de vida do estado excitado, da concentração do soluto e da viscosidade da solução. Um modo da distribuição anisotrópica se transformar numa distribuição isotrópica é através do movimento de rotação das moléculas. Em concentrações muito altas, a distribuição anisotrópica pode decair por processos de transferência intermolecular de energia entre moléculas de diferentes orientações. Experimentalmente, a monitoração do processo de relaxação orientacional é verificada pela transmissão do feixe de prova por polarizadores cruzados em função do tempo. Essa medida fornece diretamente o tempo de relaxação orientacional quando ele é muito mais rápido do que o decaimento para o estado fundamental. Se as taxas de decaimento dos dois processos forem comparáveis, a taxa medida é uma soma das duas.

Em semicondutores a anisotropia induzida não pode ser relacionada aos mecanismos verificados para moléculas em solução, pois estamos tratando de um arranjo cristalino rígido. Um mecanismo que pode induzir tal anisotropia na absorção está relacionado ao chamado preenchimento de estado anisotrópico ("anisotropic state-filling") [11,12]. Para compreendermos como ocorre tal efeito precisamos identificar quais os modos pelos quais os estados acoplados ópticamente num semicondutor excitado ressonantemente podem ser saturados por uma radiação monocromática polarizada [11].

A figura 5.2 ilustra esquematicamente uma estrutura de bandas bidimensional de um semicondutor hipotético. A magnitude da energia do fóton é indicada pela linha hachurada. Como a radiação é considerada quase monocromática, as transições entre os níveis de energias só é permitida para um pequeno intervalo de estados nas bandas de condução e de valência. Na figura esses intervalos são representados pelos anéis sombreados. Estes estados de energia permitidos são estreitos em energia mas isotrópicos em momentum (ou no espaço- k). Entretanto, o fato da luz ser polarizada impõe condições sobre o acoplamento óptico dos estados. A força das transições (banda de valência) \rightarrow (banda de condução) é proporcional ao quadrado do elemento de matriz $\langle c|\mathbf{E} \cdot \mathbf{p}|v \rangle$, onde \mathbf{E} é o campo elétrico incidente e \mathbf{p} o operador

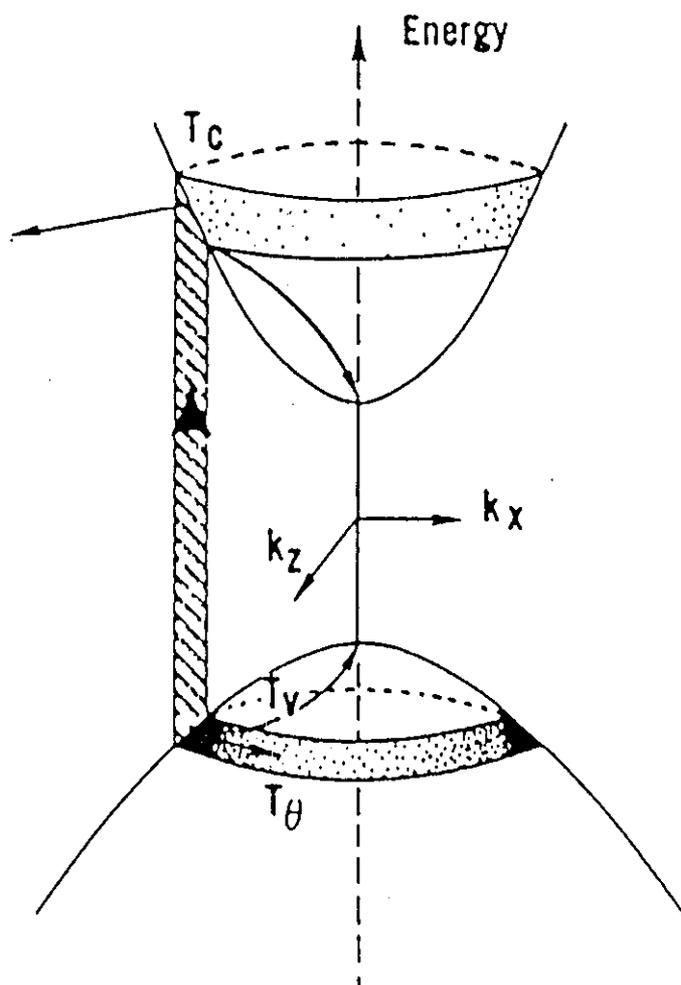


Figura 5.2: Ilustração do preenchimento de estado anisotrópico (no espaço- k) num semicondutor que é produzido pela absorção direta de radiação monocromática polarizada na direção \hat{z} .

momentum. $|v\rangle$ e $|c\rangle$ são autofunções dos estados nas bandas de valência e de condução respectivamente. Nem todos os estados-k de mesma energia serão acoplados à radiação com a mesma força. Por exemplo, considerando as transições diretas (heavy hole)-(banda de condução) num material como o Germânio; os estados da banda de valência são predominantemente do tipo p e os estados de condução do tipo s. Isto quer dizer que os estados na banda de valência com k perpendicular ao campo de radiação serão mais fortemente acoplado do que aqueles com k paralelos ao campo de radiação. As regiões mais escuras na região permitida de energia no espaço recíproco indicam os estados mais fortemente acoplados. Portanto, verificamos que a excitação por uma radiação quase monocromática polarizada produz uma função de distribuição do tipo função- δ de energia que tem um pico numa direção particular no espaço de momentum.

Supondo que os estados acoplados ópticamente na banda de condução esvaziem através de espalhamentos intrabanda, e eventualmente intervalas, num tempo relativamente rápido (T_c) em comparação com os outros tempos de interesse, nos preocuparemos somente com os estados de valência. O espalhamento dos estados iniciais de valência pode ocorrer por evento de espalhamentos elásticos que reorientam (ou randomizam) o "momentum" dos buracos sem espalhar significativamente a distribuição de energia. Neste caso, a distribuição de buracos resultante teria um pico em energia e seria isotrópica no espaço-k. O tempo em que esse processo leva para ser completamente efetivado é representado por T_θ . Em contraste, os eventos de espalhamento inelástico removem os buracos dos estados acoplados ópticamente em conjunto - alargando ambas as distribuições de energia e de "momentum". O tempo característico do processo é denotado por T_v . Finalmente, espalhamentos por fônons e interação buraco-buraco irão termalizar a distribuição.

De um modo geral, podemos dizer que a saturação da transmissão do feixe de prova pela amostra poderia ocorrer das seguintes formas:

1. se a taxa de geração de estados acoplados ópticamente é maior do que a taxa de espalhamento da combinação $[T_\theta^{-1} + T_v^{-1}]$, a distribuição de estados ocupados será localizada em energia e terá uma orientação preferencial no espaço de "momentum". Esse processo é denominado preenchimento de estado anisotrópico porque o grau de saturação depende da direção no espaço k.
2. Se a taxa de geração é grande comparada a T_v^{-1} mas pequena comparada a T_θ^{-1} , os estados ocupados serão localizados em energia mas homogêneo em "momentum". Esse processo é referido como preenchimento de estado isotrópico, pois a função de distribuição é isotrópica no espaço k mas tem um pico em energia.

3. Independente da força da taxa de geração em relação a T_0^{-1} e T_v^{-1} , a maioria dos portadores se termalizam. Sob esta circunstância, um intervalo de estados da banda de energia de valência é isotropicamente preenchida por buracos, incluindo os estados permitidos energeticamente que são acoplados ópticamente. Esse processo de saturação é normalmente designado como preenchimento de banda e já foi estudado no capítulo 2. A saturação provocada pelo preenchimento de estado anisotrópico pode decair parcialmente, transformando-se isotrópica através da relaxação dos "momentum", porém ela só desaparece completamente através da relaxação de energia.

Experimentalmente, medidas de relaxação orientacional de portadores fotoexcitados em GaAs [12] foram realizadas por Oudar et al. e em Ge [11] por Boggess et al.. Na primeira experiência, a anisotropia da saturação da absorção óptica induzida por pulsos de luz intensos e linearmente polarizados, foi medida com resolução temporal subpicosegundos em GaAs a uma temperatura de 77 K e energia de fóton ligeiramente acima do "gap" do material. Os resultados dessa experiência mostram que para uma densidade de pares e-b, o tempo de relaxação orientacional em momentum é da ordem de 190 fs, e muito provavelmente é causada pelo espalhamento portador-portador. No caso da medida com germânio, a medida do tempo de relaxação da anisotropia induzida foi limitada pela duração do pulso de luz empregado, que era de 8 ps, e deste modo só foi possível caracterizar a rápida natureza da relaxação deste tipo de efeito.

5.3 Birefringência induzida

Assim como um campo dc ou um campo magnético aplicado num meio pode modificar o seu índice de refração, um campo óptico suficientemente forte também pode produzir o mesmo efeito. O fenômeno de birefringência induzida por um campo óptico linearmente polarizado é usualmente conhecido como efeito Kerr óptico. Essa mudança do índice de refração afeta a propagação do feixe, podendo inclusive resultar numa mudança de sua polarização. Os mecanismos físicos que contribuem para essa birefringência induzida são de naturezas diversas. Por exemplo, pode-se ter contribuições ligadas à distribuição de cargas eletrônicas, efeito Raman, processos de dois fótons, reorientação e redistribuição molecular e outros [2].

5.3.1 Atraso de fase

A birefringência induzida pelo campo de excitação está associada a uma anisotropia que faz com que as componentes paralela e perpendicular do campo elétrico do feixe de prova se propaguem com diferentes velocidades. A existência de uma componente n_{\perp} e outra n_{\parallel} do índice de refração resulta numa mudança de fase diferente para a propagação de cada componente do campo. A mudança de fase numa distância l na direção perpendicular do campo de excitação será dada por

$$\Delta\phi_{\perp} = \frac{2\pi l}{\lambda} n_{\perp} \quad (5.1)$$

e na direção paralela por

$$\Delta\phi_{\parallel} = \frac{2\pi l}{\lambda} n_{\parallel}, \quad (5.2)$$

o que nos dá uma diferença de fase

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{\parallel} - \Delta\phi_{\perp} = \frac{2\pi l}{\lambda} (n_{\parallel} - n_{\perp}). \quad (5.3)$$

A diferença de fase entre as componentes do campo do feixe de prova após propagar pelo meio possibilita que a sua polarização final seja diferente da inicial. Então, se o feixe de prova atravessa um par de polarizadores cruzados que anulam a sua transmissão quando o campo de excitação não está presente, ao se propagar pela amostra excitada a sua polarização sofre uma rotação, permitindo uma transmissão parcial do feixe que é proporcional ao ângulo rodado.

5.3.2 Susceptibilidade não-linear de terceira ordem (χ^3)

A forma geral da polarização não-linear \mathbf{P}^{NL} induzida por um campo intenso monocromático $\mathbf{E}(\omega)$ é dada por

$$\mathbf{P}^{NL}(\omega) = \Delta\chi[\omega, E_i(\omega)E_j^*(\omega)] \cdot \mathbf{E}(\omega). \quad (5.4)$$

A polarização não-linear $\mathbf{P}^{NL}(\omega')$ na frequência do feixe de prova é dada por uma expressão similar,

$$\mathbf{P}^{NL}(\omega') = \Delta\chi[\omega', E_i(\omega)E_j^*(\omega)] \cdot \mathbf{E}(\omega'). \quad (5.5)$$

Supõe-se que o campo de prova $\mathbf{E}(\omega')$ seja suficientemente fraco de modo que somente os termos com dependência linear e proporcionais a $\mathbf{E}(\omega')$ em $\mathbf{P}^{NL}(\omega')$ são considerados. A susceptibilidade induzida $\Delta\chi$ é associada ao índice de refração induzido pela relação

$$\Delta(n_{ij}^2) = \Delta\varepsilon_{ij} = 4\pi\Delta\chi_{ij}. \quad (5.6)$$

Considerando somente os termos de polarização de terceira ordem, temos a seguinte expressão para $\mathbf{P}^{(3)}(\omega')$,

$$P_i^{(3)}(\omega') = \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega' = \omega' + \omega - \omega) E_j(\omega') E_k(\omega) E_l^*(\omega). \quad (5.7)$$

Num meio isotrópico, as componentes não-nulas de $\chi^{(3)}$ são $\chi_{xxxx}^{(3)}$, $\chi_{xyxy}^{(3)}$, $\chi_{xyyx}^{(3)}$ e $\chi_{xyyx}^{(3)}$, e além disso $\chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{xyxy}^{(3)} + \chi_{xyxy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)}$. Podemos então escrever $\mathbf{P}^{(3)}(\omega')$ para esse meio como

$$\begin{aligned} P_i^{(3)}(\omega') &= \sum_j \left[\chi_{xxyy}^{(3)}(\omega' = \omega' + \omega - \omega) E_i(\omega') E_j(\omega) E_j^*(\omega) \right. \\ &\quad + \chi_{xyxy}^{(3)}(\omega' = \omega' + \omega - \omega) E_j(\omega') E_i(\omega) E_j^*(\omega) \\ &\quad \left. + \chi_{xyyx}^{(3)}(\omega' = \omega' + \omega - \omega) E_j(\omega') E_j(\omega) E_i^*(\omega) \right]. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Numa configuração onde os feixes de bombeio ($\mathbf{E}_1(\omega)$) e de prova ($\mathbf{E}_2(\omega')$) são paralelos e têm polarizações lineares com orientação relativa de 45 graus uma em relação a outra, então, com o campo de bombeio polarizado na direção \hat{x} se propagando na direção \hat{z} , teremos

$$\begin{aligned} P_x^{(3)}(\omega') &= (\chi_{xxxy}^{(3)} + \chi_{xyxy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)}) E_{2x}(\omega') E_1(\omega) E_1^*(\omega), \\ P_y^{(3)}(\omega') &= \chi_{xxyy}^{(3)} E_{2y}(\omega') E_1(\omega) E_1^*(\omega). \end{aligned} \quad (5.9)$$

Portanto, a anisotropia na susceptibilidade induzida pelo campo é dada por

$$\begin{aligned} \delta\chi(\omega') &= \Delta\chi_{xx} - \Delta\chi_{yy} \\ &= (\chi_{xyxy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)}) |E_1(\omega)|^2 \end{aligned} \quad (5.10)$$

e em termos da birefringência linear induzida, ela é dada por

$$\begin{aligned}\delta n(\omega') &= \frac{2\pi}{n_0} \delta\chi(\omega') \\ &= \frac{2\pi}{n_0} (\chi_{xyxy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)}) |E_1(\omega)|^2.\end{aligned}\quad (5.11)$$

Assim, podemos reescrever o atraso de fase entre as componentes x e y do campo de prova ao se propagar por um meio de comprimento l (eq. 5.3) da seguinte forma,

$$\Delta\phi = \left(\frac{4\pi^2 l}{\lambda n_0}\right) (\chi_{xyxy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)}) |E_1(\omega)|^2.\quad (5.12)$$

Se escrevermos o índice de refração como

$$n(I) = n_0 + n_2 I,\quad (5.13)$$

a variação do índice pode ser expressa por

$$\Delta n = n(I) - n_0 = n_2 I.\quad (5.14)$$

Substituindo 5.11 em 5.14, teremos

$$n_2 = \frac{2\pi}{n_0} (\chi_{xyxy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)}).\quad (5.15)$$

Se $\chi_{xxyy}^{(3)} = \chi_{xyxy}^{(3)} = \chi_{xyyx}^{(3)} = \frac{\chi_{xxxx}^{(3)}}{3}$, 5.12 e 5.14 podem ser reescrita como

$$\begin{cases} n_2 &= \frac{4\pi}{3n_0} \chi_{xxxx}^{(3)}, \\ \Delta\phi &= \left(\frac{2\pi l}{\lambda}\right) n_2 I.\end{cases}\quad (5.16)$$

5.3.3 Sinal chaveado

Vamos verificar agora, como o sinal chaveado devido ao Efeito Kerr Óptico se relaciona com o atraso de fase, susceptibilidade não-linear de terceira ordem e ângulo de rotação. A configuração experimental em termos de polarizações dos campos incidentes na amostra é dada por

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_{PR} &= E_{pr} \hat{\mathbf{x}}, && \text{campo de prova} \\ \mathbf{E}_{PU} &= \frac{E_{pu}}{\sqrt{2}} [\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}}]. && \text{campo de bombeio.}\end{aligned}\quad (5.17)$$

O feixe de prova é polarizado na direção \hat{x} pelo polarizador P_1 mostrado na figura 3.7 e na ausência do bombeio a sua transmissão é completamente barrada pelo polarizador P_2 que esta alinhado na direção \hat{y} , ou seja, esta cruzado com o primeiro ($\hat{x} \cdot \hat{y} = 0$). Se antes de atravessar a amostra de comprimento l , o feixe de prova for expresso por

$$\mathbf{E}_{PR}(z = 0) = \frac{E_{pr}}{\sqrt{2}}[\hat{u} + \hat{v}].e^{-i\omega t}, \quad (5.18)$$

após atravessar o meio, as suas componentes sofrem um atraso de fase e temos então

$$\mathbf{E}_{PR}(z = l) = \frac{E_{pr}}{\sqrt{2}}[\hat{u}e^{i\phi_{\parallel}} + \hat{v}e^{i\phi_{\perp}}].e^{i(n_0k_0l - \omega t)}. \quad (5.19)$$

O campo que atravessa o analisador é dado pelo produto escalar $\mathbf{E}_{PR} \cdot \hat{y}$. Como $\hat{y} = \frac{\hat{u} - \hat{v}}{\sqrt{2}}$, o produto escalar resulta em

$$E_y = \frac{1}{2}E_{pr}[e^{i\phi_{\parallel}} - e^{i\phi_{\perp}}], \quad (5.20)$$

Mas o detector mede a intensidade do campo de forma que a fração do feixe de prova que é chaveada é dada por

$$\Delta T = \frac{|E_y|^2}{|E_{PR}|^2} = \text{sen}^2\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right) \approx \frac{\Delta\phi^2}{4}, \quad (5.21)$$

onde a aproximação é válida para pequenos atrasos de fase. Portanto, sabendo qual a razão entre a intensidade do feixe de prova que foi chaveada e a intensidade do feixe de prova antes de P_2 podemos obter o atraso de fase. Substituindo o valor de $\Delta\phi$ em 5.16, obtemos o valor de n_2 e de $\chi_{xxxx}^{(3)}$.

O ângulo de rotação pode ser obtido pela expressão

$$\Theta = \left(\frac{\pi l}{\lambda}\right) \Delta n = \frac{\Delta\phi}{2}. \quad (5.22)$$

De acordo com 5.12 Θ apresenta uma dependência em relação a intensidade do feixe de bombeio e portanto, a medida da rotação em função da intensidade de bombeio permite obter a variação de Δn .

5.4 Contribuição da interação coerente

Um fato muito importante a ser considerado quando se realiza medidas através da técnica de excitação-e-prova esta relacionado a presença de uma interação coerente entre o pulso de bombeio e o de prova que ocorre somente quando os dois são sobrepostos espacial e temporalmente no interior da amostra [10,6,9]. O efeito da interação coerente é equivalente ao de uma grade de difração e resulta da interação das polarizações induzidas pelos pulsos no material que podem se combinar e resultar em grades absorptivas (grade de amplitude) ou dispersivas (grade de fase) que espalham uma fração da energia de cada pulso na direção do outro (5.3). A grade de fase esta associada à parte real da susceptibilidade não-linear de terceira ordem, enquanto a grade de amplitude surge da sua parte imaginária. Portanto, no caso de medidas de efeito Kerr óptico, além da birefringência induzida, devemos considerar também a possibilidade da presença desse tipo de efeito.

É preciso notar que a variação de energia do feixe de prova devido a interação coerente sempre estará presente nas medidas de excitação-e-prova onde sejam satisfeitas as condições de coerência e polarização entre os pulsos. Assim, a compreensão deste tipo de efeito em medidas de tempos de relaxação comparáveis ao tempo de duração dos pulsos torna-se bastante importante, pois o sinal resultante da transferência da energia de um pulso na direção de propagação do outro faz com que haja uma dificuldade maior na extração de informação sobre a resposta real do material.

Uma abordagem teórica interessante sobre o efeito da interação coerente entre os feixes de bombeio e de prova no efeito Kerr óptico resolvido no tempo pode ser vista na referência [7]. Neste trabalho, algumas configurações experimentais são discutidas, incluindo aquela que nós utilizamos, e as principais conclusões são apresentadas a seguir.

O modelo proposto considera o caso onde um feixe de bombeio de energia arbitrariamente alta, induz uma mudança de polarização ou um deslocamento de fase no feixe de prova por interação não-linear num meio transparente. Supõe-se que a polarização não-linear induzida por ambos os campos resulta de duas contribuições principais que são dadas pela excitação virtual de elétrons na região de transparência do material e pela excitação de uma ressonância simples (RS), ou seja,

$$P_i^{NL}(t) = P_i^{NR} + P_i^{RS}. \quad (5.23)$$

A contribuição dada pelo primeiro termo de 5.23 tem a seguinte forma,

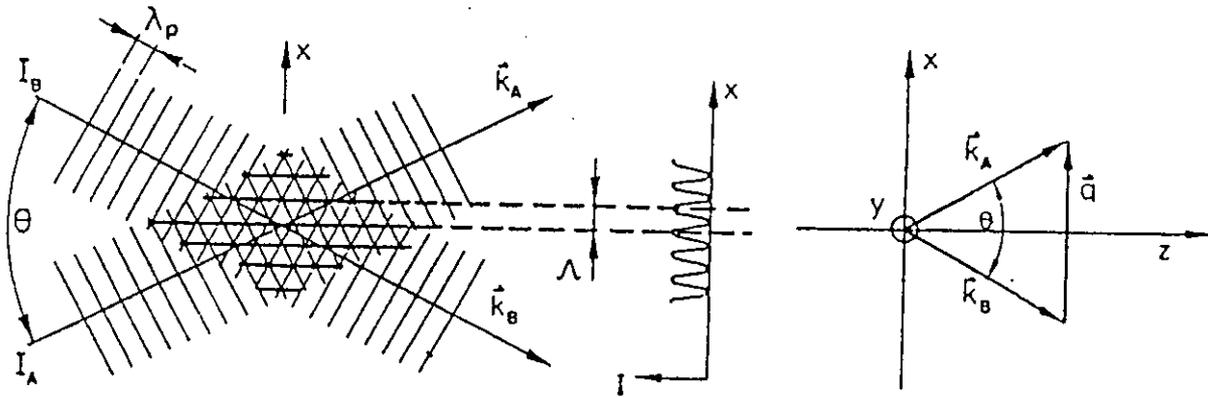


Figura 5.3: Interação coerente entre o pulso de bombeio e o pulso de prova.

$$P_i^{NR}(t) = \sigma_{ijkl} E_j(t) E_k(t) E_l(t), \quad (5.24)$$

onde σ_{ijkl} é um tensor de quarto rank completamente simétrico. Como não há excitação de nenhuma ressonância, esta contribuição deve seguir instantaneamente os campos que a provocam, dentro de uma escala de tempo de 10^{-15} . A função resposta não-linear, em termos da função Delta de Dirac, é dada por

$$\chi_{ijkl}^{NR}(t, t', t'', t''') = \sigma_{ijkl} \delta(t - t') \delta(t' - t'') \delta(t'' - t'''). \quad (5.25)$$

O segundo termo envolve uma ressonância simples que ocorre na frequência resultante da soma ou da diferença entre as frequências dos campos envolvidos e é dado por

$$P_i^{RS}(t) = E_j(t) \int_{-\infty}^{+\infty} d_{ijkl}(t - t') E_k(t') E_l(t') dt', \quad (5.26)$$

d_{ijkl} é a função resposta do meio. Numa discussão bastante abrangente a respeito das contribuições ressonante devido aos movimentos, orientações e vibrações do núcleo, Hellwarth [8] mostrou que 5.26 é uma consequência direta da aproximação de Born-

Oppenheimer. E nesse caso, é possível mostrar que d_{ijkl} pode ser relacionado a flutuações moleculares do operador susceptibilidade linear pela relação

$$d_{ijkl}(t) = \frac{iV\Gamma(t)}{2\hbar} \langle [\chi_{ij}(t), \chi_{kl}(0)] \rangle. \quad (5.27)$$

$\Gamma(t)$ é a função degrau unitária, V é o volume do meio e $\langle \rangle$ representa a média sobre o ensemble. Como a susceptibilidade linear χ_{ij} é um tensor simétrico, d_{ijkl} apresenta a seguinte propriedade de simetria,

$$d_{ijkl}(t) = d_{jikl}(t) = d_{ijlk}(t). \quad (5.28)$$

Considera-se que d_{ijkl} representa a soma de todas as contribuições ressonantes que podem ser excitadas pelo produto de dois campos ópticos como, por exemplo, processos do tipo Raman ou Rayleigh (movimentos nucleares) ou ainda, absorção a dois fótons (excitação eletrônica).

O campo elétrico $E_m(t)$, resultante da soma entre o campo do feixe de bombeio $\xi_1(t)$ na frequência ω_1 , e o campo de prova, $\xi_2(t)$ com frequência ω_2 pode ser expresso por

$$E_m(t, r) = E_m^1(t)e^{i(\omega_1 t - k_1 r)} + E_m^2(t)e^{i(\omega_2 t - k_2 r)} + c.c., \quad (5.29)$$

onde $E_m^\alpha(t)$ são as variações temporais da amplitude dos pulsos ópticos. A polarização não-linear induzida por $E_m(t, r)$ na frequência e vetor de onda k_2 do feixe de prova é dada por

$$\begin{aligned} P_i^{NL}(t) = & e^{i\omega_2 t} \left\{ E_j^{(2)}(t) \int_{-\infty}^{\infty} r_{ijkl}(t-t') E_k^{(1)}(t') E_l^{(1)*}(t') dt' \right. \\ & + E_j^{(1)}(t) \int_{-\infty}^{\infty} r_{ijkl}(t-t') e^{i(\omega_1 - \omega_2)(t-t')} E_k^{(2)}(t') E_l^{(1)*}(t') dt' \\ & + E_j^{(1)*}(t) \int_{-\infty}^{\infty} r_{ijkl}(t-t') e^{-i(\omega_1 + \omega_2)(t-t')} E_k^{(2)}(t') E_l^{(1)}(t') dt' \\ & \left. + (k \rightleftharpoons l) \right\} + c.c. \end{aligned} \quad (5.30)$$

onde $(k \rightleftharpoons l)$ significa a repetição dos três primeiros termos após a permutação dos sub-índices k e l e r_{ijkl} representa a soma das contribuições consideradas, isto é,

$$r_{ijkl}(\tau) = \sigma_{ijkl} \delta(\tau) + d_{ijkl}(\tau). \quad (5.31)$$

Consideremos agora, o caso particular onde são válidas as seguintes condições: (i) o bombeio é linearmente polarizado, (ii) o plano de polarização do campo de bombeio E_1 esta a 45 graus do plano de polarização do campo de prova E_2 ($E_x^{(1)} = E_y^{(1)} = E_1/\sqrt{2}$; $E_x^{(2)} = E_2$; $E_y^{(2)} = 0$), (iii) ambos os feixes derivam de um único feixe, isto é $\omega_1 = \omega_2 = \omega$, (iv) não há contribuição por ressonância a dois fótons e (v) a variação sofrida pelo feixe de prova é detectada através de um par de polarizadores cruzados. Exceto pela suposição de que não há ressonância a dois fótons, a situação acima é idêntica as condições em que foram realizadas nossas medidas. A análise dessa configuração através do modelo proposto mostra que o sinal não-linear observado através de um par de polarizadores cruzados é devido a P_y^{NL} . Das equações 5.28 e de 5.30, temos que

$$P_y^{NL}(t) = E_2(t)e^{i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} 2r_{xyyx}(t-t')|E_1(t')|^2 dt' + E_1(t)e^{i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} [r_{xyyx}(t-t') + r_{xyyy}(t-t')]E_2(t')E_1^*(t') dt'. \quad (5.32)$$

A magnitude relativa das duas componentes tensoriais embutidas em r_{ijkl} pode ser avaliada considerando-se que o termo eletrônico não-ressonante seja dado por

$$\sigma_{ijkl} = \frac{\sigma}{6}(\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}), \quad (5.33)$$

para esse caso em particular $\sigma_{xxxx} = \sigma/2$ e $\sigma_{xyyx} = \sigma_{xyxx} = \sigma/6$, e a contribuição nuclear seja dada por

$$d_{ijkl}(t) = a(t)\delta_{ij}\delta_{kl} + \frac{1}{2}b(t)(\delta_{il}\delta_{jk} + \delta_{ik}\delta_{jl}). \quad (5.34)$$

Das equações 5.31 e 5.32- 5.34 verifica-se que P_y^{NL} pode ser reescrita como

$$P_y^{NL}(t) = \left\{ E_2(t) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sigma}{3}|E_1(t)|^2 dt + E_1(t) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sigma}{3} E_2(t')E_1^*(t') dt' + E_2(t) \int_{-\infty}^{\infty} b(t-t')|E_1(t')|^2 dt' + E_1(t) \int_{-\infty}^{\infty} \left[a(t-t') + \frac{1}{2}b(t-t') \right] E_2(t')E_1^*(t') dt' \right\} e^{i\omega t}. \quad (5.35)$$

Como pode-se observar da equação 5.35 a comparação das magnitudes da contribuição não ressonante e da contribuição nuclear depende da razão entre $a(t)$ e $b(t)$.

Em geral, o valor dessa razão não é possível de ser obtido através de uma teoria geral, porém, vários modelos mais específicos prevêm que $a(t) = -b(t)/3$. Com isso o termo coerente ou de grade é proporcional a $b(t)/6$. Para ilustrar a diferença que existe entre o caso onde o acoplamento coerente é considerado e o caso em que ele é desprezado é feito um cálculo numérico onde supõe-se válidas as seguintes condições [7]: (i) $a(t) = -b(t)/3$, (ii) a contribuição não-ressonante é desprezada ($\sigma = 0$), (iii) a resposta nuclear tem um tempo de relaxação muito mais lenta do que a duração dos pulsos, (iv) os pulsos têm a forma de uma exponencial simples unilateral, (v) $b(t)$ é uma função degrau unitária, (vi) os pulsos são perfeitamente coerentes espacial e temporalmente e (vii) a configuração das polarizações dos campos é dada por 5.17. O resultado final deste cálculo mostra que a diferença que existe entre o sinal transmitido pelos polarizadores cruzados quando se considera o acoplamento coerente é relativamente pequena ($\approx 15\%$) em comparação aquele onde ele é desprezado. Ainda em relação a equação 5.35, deve-se observar que, no que diz respeito à parte não-ressonante, a contribuição coerente, dada pelo segundo termo da expressão, não deve ser maior do que 50 % do sinal observado na configuração de polarizadores cruzados.

5.4.1 Contribuição do dicroísmo induzido ao sinal medido

Pelo que foi apresentado até agora, conclui-se que o acoplamento coerente pode resultar num sinal, cujo tempo de chaveamento é compatível com aquele que observamos. Além disso, é preciso observar que o acoplamento coerente pode surgir tanto no caso do dicroísmo induzido quanto no caso da contribuição não-ressonante. Precisamos, portanto, encontrar um modo de avaliar quanto do sinal de chaveamento que medimos deve ser atribuído a cada um dos efeitos que podem estar atuando no processo. Um solução parcial para se resolver esse problema pode ser encontrada através da medida da variação da transmissão do feixe de prova nas direções paralela e perpendicular à polarização do feixe de bombeio. Através dessas medidas, qualquer transferência de energia devido ao espalhamento pela formação de uma grade ou então pelo efeito de dicroísmo induzido deve ser detectada nestas direções. Esse método é parcial na medida em que ele não distingue qual a contribuição individual dos efeitos de acoplamento coerente e de dicroísmo induzido. Porém, ele é bastante conveniente, pois permite avaliar a ordem de grandeza entre esses efeitos e outros que porventura possam estar presentes. Como veremos adiante, uma vez que o sinal chaveado devido a esses dois efeitos seja conhecido, qualquer desvio em termos de magnitude e de comportamento temporal indicará que o sinal medido experimentalmente possui uma componente efetiva relacionada a uma anisotropia induzida que provoca a rotação do

feixe de prova. Das Figuras 4.4, 4.8, 4.10 e 4.13, notamos que as variações na transmissão do feixe de prova nas direções escolhidas ocorrem basicamente durante o tempo de superposição entre os dois pulsos. Como já foi comentado anteriormente, somente no caso da amostra CS-2.59 é que se observa uma componente lenta no processo de recuperação da transmissão (Figura 4.5).

Para analisarmos as magnitudes relativas das contribuições, consideremos a Figura 3.7. \mathbf{E}_{PU} e \mathbf{E}_{PR} são os campos do feixe de bombeio e de prova respectivamente. A componente do campo elétrico do feixe de prova na direção paralela ao feixe de bombeio é dada por E_u e na direção perpendicular por E_v . O feixe de prova pode ser expresso por

$$\mathbf{E}_{PR} = \frac{E_{pr}}{\sqrt{2}}(\hat{u} + \hat{v}). \quad (5.36)$$

As seguintes relações são válidas entre os vetores unitários nas direções \hat{u} , \hat{v} , \hat{x} e \hat{y} :

$$\hat{u} = \frac{\hat{x} + \hat{y}}{\sqrt{2}} \quad ; \quad \hat{v} = \frac{\hat{x} - \hat{y}}{\sqrt{2}} \quad (5.37)$$

$$\hat{x} = \frac{\hat{u} + \hat{v}}{\sqrt{2}} \quad ; \quad \hat{y} = \frac{\hat{u} - \hat{v}}{\sqrt{2}}. \quad (5.38)$$

Quando o feixe de bombeio não está presente, a transmissão pelo analisador nas direções indicadas pelos sub-índices é a seguinte: $E_x = E_{pr}$; $E_u = E_v = E_{pu}/\sqrt{2}$ e $E_y = 0$. Suponhamos agora, que em virtude de algum efeito induzido pela presença do feixe de bombeio, ao atravessar a amostra de comprimento l , as componentes nas direções paralela e perpendicular ao bombeio possam sofrer uma variação na sua amplitude e na sua fase. Essas alterações são introduzidas através das variáveis A , B , $e^{i\phi_x}$ e $e^{i\phi_y}$ respectivamente. Assim, $\mathbf{E}_{PR}(z = l)$ pode ser expresso por

$$\mathbf{E}_{PR}(z = l) = \frac{E_{pr}}{\sqrt{2}}(A e^{i\phi_u} \hat{u} + B e^{i\phi_v} \hat{v}), \quad A, B \geq 0. \quad (5.39)$$

Após o analisador teremos então,

$$\text{Analisador // } \hat{u} \quad \longrightarrow \quad Tr_u = \frac{E_{pr}}{\sqrt{2}} A e^{i\phi_u},$$

$$\text{Analisador // } \hat{v} \quad \longrightarrow \quad Tr_v = \frac{E_{pr}}{\sqrt{2}} B e^{i\phi_v},$$

$$\begin{aligned}
 \text{Analisador // } \hat{x} &\longrightarrow Tr_x = \frac{E_{pr}^2}{2} (A e^{i\phi_u} + B e^{i\phi_v}), \\
 \text{Analisador // } \hat{y} &\longrightarrow Tr_y = \frac{E_{pr}^2}{2} (A e^{i\phi_u} - B e^{i\phi_v}).
 \end{aligned} \tag{5.40}$$

Como o detector mede a intensidade do campo transmitido, teremos

$$\begin{aligned}
 \text{Analisador // } \hat{u} &\longrightarrow I_u = \frac{E_{pr}^2}{2} A^2, \\
 \text{Analisador // } \hat{v} &\longrightarrow I_v = \frac{E_{pr}^2}{2} B^2, \\
 \text{Analisador // } \hat{x} &\longrightarrow I_x = \frac{E_{pr}^2}{4} [A^2 + B^2 + 2AB \cos(\phi_u - \phi_v)], \\
 \text{Analisador // } \hat{y} &\longrightarrow I_y = \frac{E_{pr}^2}{4} [A^2 + B^2 - 2AB \cos(\phi_u - \phi_v)].
 \end{aligned} \tag{5.41}$$

De 5.41 podemos tirar a seguinte relação:

$$I_y = \frac{I_u + I_v}{2} - \sqrt{I_u \cdot I_v} \cos(\phi_u - \phi_v). \tag{5.42}$$

O fator multiplicativo que aparece como o cosseno da soma do atraso de fase das duas componentes esta relacionada a birefringência induzida. Vamos supor momentâneamente que a variação na intensidade do feixe de prova medida nas direções paralela e perpendicular ao bombeio sejam causadas pela interação coerente entre os dois pulsos e pela indução de um dicroísmo na absorção (grade orientacional), isto é, $\cos(\phi_u - \phi_v) = 1$. Deste modo, podemos obter uma diferenciação qualitativa entre contribuições causadas por birefringência induzida e outras que alterem as amplitudes das componentes nas respectivas direções. Na direção perpendicular ao feixe de prova teremos então um sinal transmitido dado por

$$I_y = \frac{I_u + I_v}{2} - \sqrt{I_u \cdot I_v}. \tag{5.43}$$

Usando os dados das curvas graficadas nas Figuras 4.4, 4.8, e 4.10 e a relação dada por 5.43 calculamos o sinal que seria transmitido pelo par de polarizadores cruzados. Os resultados podem ser vistos nas Figuras 5.4, 5.5, e 5.6. No caso da amostra CS-2.59 a curva sofre uma variação contínua e apresenta um pico de máximo (120 μ V) em t_D igual a zero. Para a amostra CS-2.60 ($l = 3$ mm) a curva apresenta

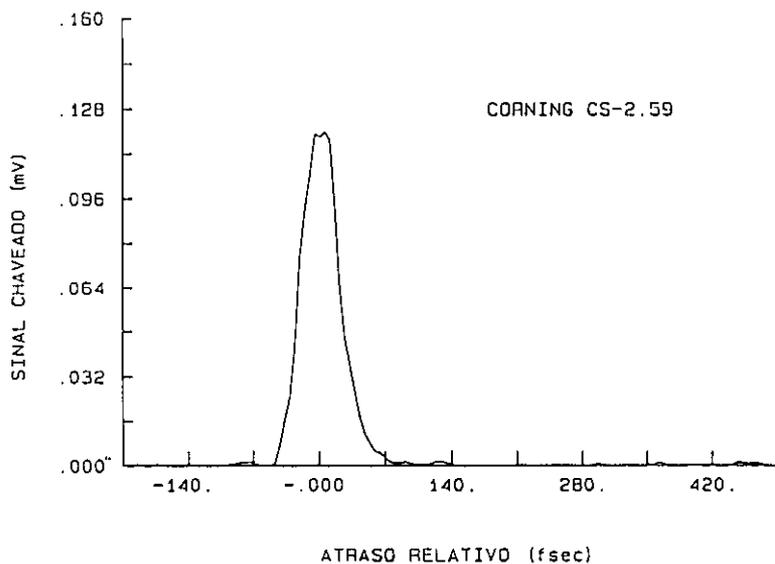


Figura 5.4: Sinal calculado pela equação 5.43 para a amostra CS-2.59.

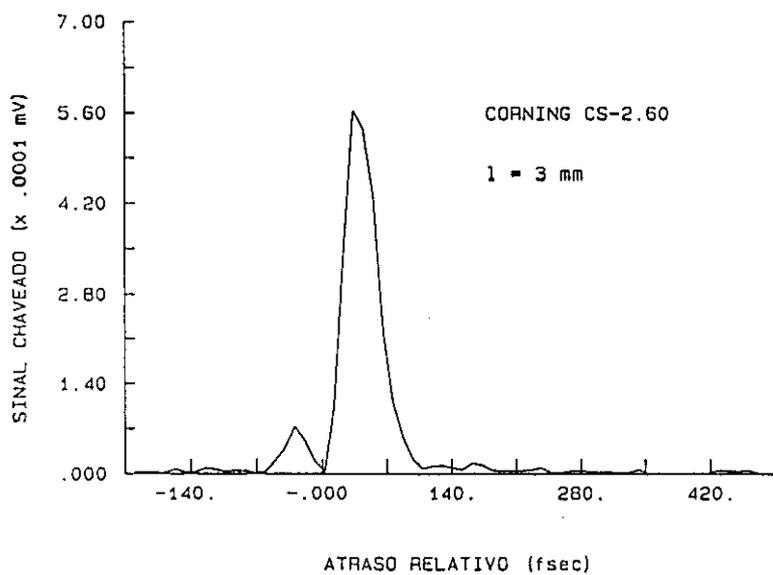


Figura 5.5: Sinal calculado pela equação 5.43 para a amostra CS-2.60 ($l = 3$ mm).

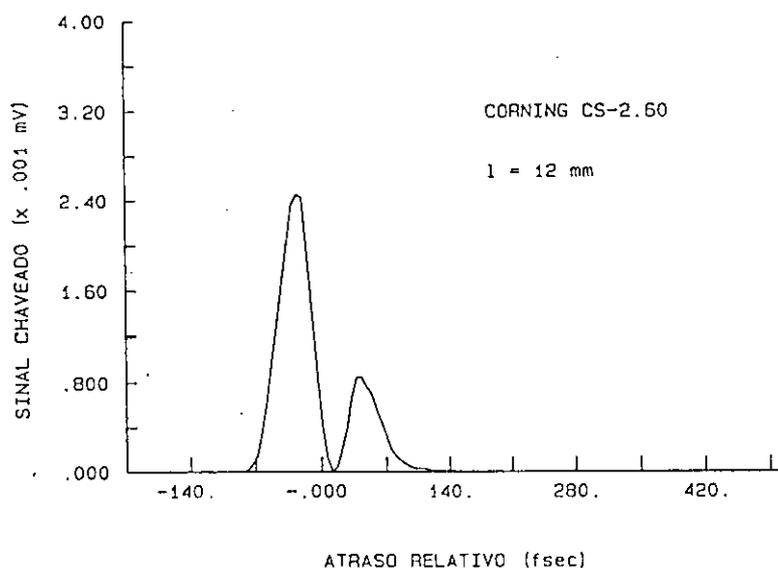


Figura 5.6: Sinal calculado pela equação 5.43 para a amostra CS-2.60 ($l = 12 \text{ mm}$).

um ponto de descontinuidade em t_D igual a zero e atinge um valor máximo de $0,56 \mu\text{V}$. No caso da amostra com comprimento de l igual a 12 mm , o sinal continua apresentando a descontinuidade em t_D nulo, porém observa-se que a primeira parte da curva antes da descontinuidade é maior do que a segunda. Para a amostra mais fina ocorre justamente o contrário.

Nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9 graficamos os sinais medidos experimentalmente junto com o sinal calculado através da relação 5.43. A diferença existente entre eles é bastante nítida. No caso da amostra CS-2.59, o valor máximo da curva experimental descontando a base é 6 vezes maior do que o valor máximo do sinal da contribuição de dicroísmo induzido. Para a amostra CS-2.60 essa razão é de aproximadamente 90 para a amostra mais fina ($l = 3 \text{ mm}$) e de 45 para a amostra mais grossa ($l = 12 \text{ mm}$). Esses resultados mostram claramente que mesmo desprezando outras possíveis contribuições, o sinal resultante do dicroísmo induzido e da interação coerente entre o pulso de bombeio e de prova em nossas medidas é bastante pequeno. Portanto podemos concluir que o sinal chaveado observado experimentalmente deve resultar de alguma outra contribuição maior que modifica o índice de refração da amostra e provoca a rotação do plano de polarização do feixe de prova.

Concluindo a análise das medidas do feixe de prova nas direção paralela à direção

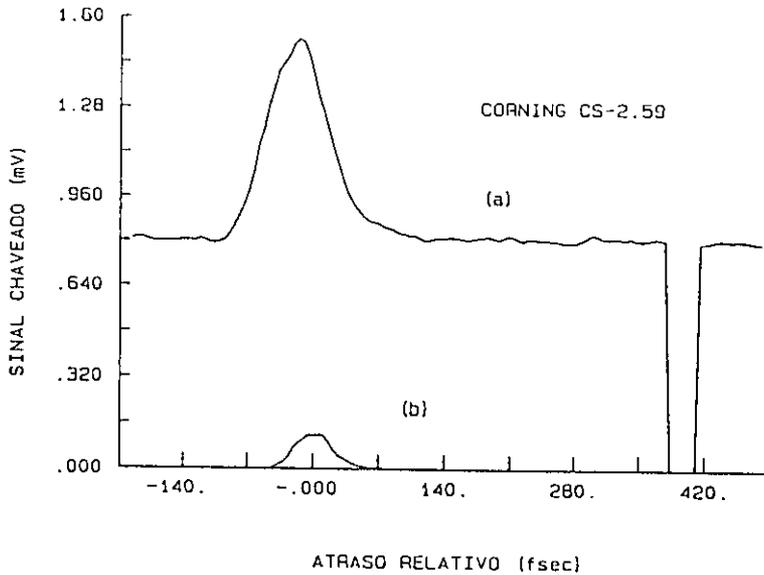


Figura 5.7: (a) - sinal chaveado medido para a amostra CS-2.59. (b) - sinal calculado pela equação 5.43 .

de polarização feixe de bombeio, é importante observar que para todas as amostras, as medidas de variação nessa direção apresentam um decréscimo inicial seguido de um aumento em relação ao valor inicial. Como vimos na discussão acima, existe mais de um efeito atuando no processo de chaveamento. Desta maneira, seria bastante duvidosa qualquer afirmação que se fizesse na tentativa de explicar esse comportamento característico sem antes identificar quais os efeitos presentes e as suas influências em medidas de Efeito Kerr Óptico. De qualquer forma, é válido mencionar que um comportamento semelhante ao observado em nossas medidas é previsto por um modelo proposto na referência [9]. Os resultados deste trabalho mostram que esse comportamento resulta da formação de uma grade de fase devido a interação coerente entre o pulso de bombeio e de prova que apresentam uma varredura de frequência em seus espectros. Contudo, este modelo não inclui nenhuma contribuição dada pela parte real da susceptibilidade não-linear. Assim, é difícil de avaliar a influência que esse efeito pode exercer em nossas medidas. Além disso, no nosso caso os pulsos do laser CPM são praticamente limitados por transformada e por isso é difícil acreditar que esse fenômeno possa estar envolvido em nossos resultados.

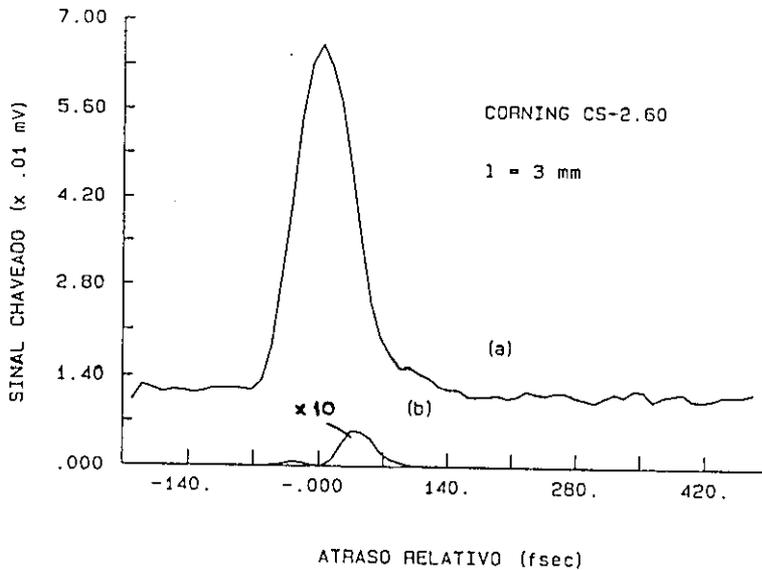


Figura 5.8: (a) - sinal chaveado medido para a amostra CS-2.60 ($l = 3$ mm). (b) - sinal calculado pela equação 5.43 .

5.5 Origem microscópica da não-linearidade

Nas seções anteriores apresentamos os mecanismos básicos da operação de chaveamento e verificamos que o sinal chaveado pode resultar da soma entre os efeitos que causam a birefringência, o efeito de dicroísmo e os efeitos de interação coerente entre os feixes de bombeio e de prova. Foi verificado também as duas últimas contribuições são pequenas quando comparadas à primeira. O que nos interessa agora é determinar quais mecanismos físicos contribuem para a indução de mudanças no índice de refração. Dentre um número razoável de mecanismos que podem provocar essa mudança, nos concentraremos principalmente naqueles que resultam de uma contribuição eletrônica, pois essa têm sido apontada como a principal responsável pelos efeitos observados nos diversos experimentos. A discussão dos outros mecanismos possíveis pode ser encontrada na referência [2].

Como já foi mostrado no Capítulo 2, a resposta da não-linearidade óptica dos semicondutores é diferente quando a excitação do material se dá acima ou abaixo do gap e como veremos essa observação é bastante importante na interpretação de nossas medidas. No caso da amostra CS-2.59, a absorção de um fóton do laser CPM cria um

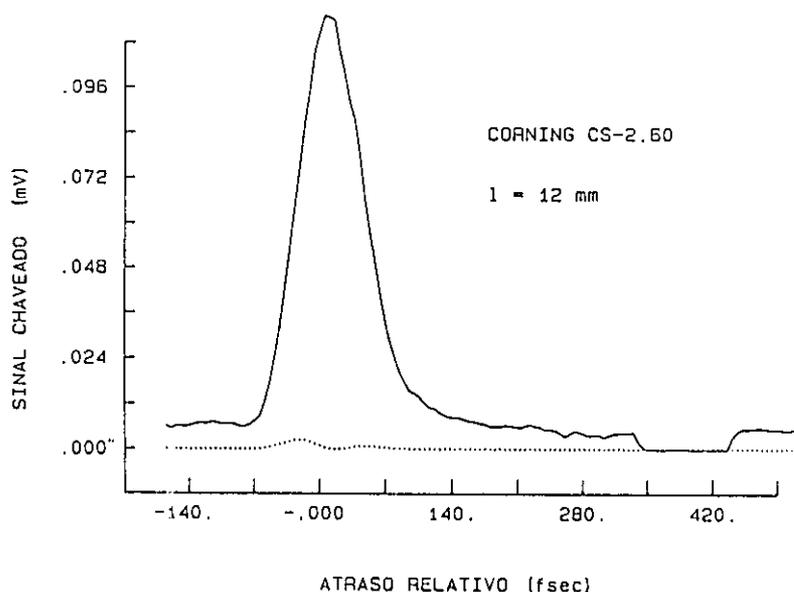


Figura 5.9: (a) - sinal chaveado medido para a amostra CS-2.60 ($l = 12$ mm) . (b) - sinal calculado pela equação 5.43 .

portador na banda de condução com um excesso de energia de 8,0 meV. Assim, após a excitação existe uma densidade de portadores reais e portanto, pode-se esperar que os processos ópticos que eventualmente ocorram apresentem uma dependência em relação a ela. Já no caso das outras duas amostras, o fato do espectro de energia dos fótons do laser CPM estar essencialmente abaixo do gap do semiconductor deve tornar essa dependência menor ou então até mesmo inexistente.

5.5.1 Preenchimento de banda

Um campo óptico aplicado pode distorcer a distribuição de cargas eletrônicas de um meio, o que por sua vez afetaria o seu índice de refração. No caso de semicondutores, quando a frequência óptica se aproxima da sua borda de absorção, isto é, da região de ressonância, há uma variação bastante forte de suas propriedades. O campo óptico ressonante de bombeio injeta elétrons na banda de condução e cria buracos na banda de valência. Devido a rápida taxa de relaxação dos elétrons no interior da banda, os elétrons e buracos excitados relaxam rapidamente para distribuições de populações térmicas de equilíbrio nas respectivas bandas. Finalmente, as distribuições

de populações do estado estacionário são determinadas pelo balanceamento entre a excitação e a recombinação elétron-buraco que ocorrem pelo gap entre as bandas. Essa redistribuição induzida de população resulta numa mudança do espectro de absorção, que se relaciona com a mudança do índice de refração induzida ópticamente pela relação de Kramers-Kronig.

A constatação de efeitos relacionados à presença portadores reais em nossas medidas é explicitada nas medidas de variação da transmitância do feixe de prova pelo analisador nas direções paralela e perpendicular a polarização do campo de bombeio para a amostra CS-2.59 (Figura 4.4). Nessas medidas observa-se claramente a existência de uma componente que decai num intervalo de tempo bem maior do que a duração dos pulsos do laser CPM. Outra coisa que podemos observar nessas medidas é que nas duas direções monitoradas a amplitude e o tempo de decaimento da componente lenta são idênticos, como era de se esperar. Já no caso das amostras CS-2.60 observa-se que para ambas as espessuras é detectada uma variação na direção perpendicular ao bombeio, que decai na escala de femtossegundos. Para a amostra CS-2.62 não se observa nenhuma variação a não ser pela base que não depende do atraso dos pulsos e que também aparece para as outras amostras.

Diversas experiências explorando a não-linearidade absorptiva dos vidros dopados com semicondutores do tipo CdS_xSe_{1-x} já foram realizadas e em função disso, a sua contribuição e dinâmica são um pouco melhor compreendidos em relação a contribuição não-ressonante. O comportamento dos sinais medidos da variação na transmissão das amostras CS-2.59 e CS-2.60 é compatível com as medidas realizadas por Nuss et al. [13] e pode ser atribuído a um efeito de band-filling que envolve a presença de armadilhas rasas, para as quais “escoam” os elétrons da banda de condução. A idéia básica do mecanismo envolvido é a seguinte, supondo que o tempo de relaxação para os estados de armadilha seja da mesma ordem de magnitude da relaxação intra-banda por fônons LO, quando a densidade dos níveis de armadilhas é próxima da densidade de portadores injetados na banda de condução, a transição entre esses níveis se torna saturada. Deste modo, quanto maior a densidade de portadores e quanto mais próximo do fundo da banda for a excitação, mais facilmente ocorre a saturação e assim os portadores que sobraram na banda de condução, devem relaxar pelo processo de recombinação direta, resultando num processo mais lento. No caso contrário, isto é, quando a densidade de portadores não é suficiente para saturar a transição dos elétrons para as armadilhas, a variação na absorção pode ser vista como uma combinação dos processos de relaxação intra-banda dos elétrons devido a emissão e/ou absorção de fônons LO e o aprisionamento em armadilhas rasas.

Em nosso experimento, como já foi apresentado no capítulo 4, as medidas na

direção perpendicular a direção de polarização do campo de excitação para a amostra CS-2.59 ($\Omega = - 8,0$ meV) mostram que a transmissão recupera o seu valor inicial em duas etapas: a primeira mais rápida é compatível com o tempo de relaxação intra-banda medido por Nuss et al. (≈ 250 fs). A outra componente, mais lenta se comparada a anterior, decai num intervalo de tempo de aproximadamente 3 ps (Figura 4.5). De acordo com o modelo proposto por Nuss et al. essa componente mais lenta poderia ser explicada através da transição dos elétrons do fundo da banda de condução para estados de armadilhas rasas, que ainda não se encontram saturadas. A densidade de portadores fotogerados pode ser calculada pela expressão [13],

$$N_e = \frac{W_0 \alpha}{p h \nu}. \quad (5.44)$$

onde W_0 é a densidade de energia do pulso de excitação, α e $h\nu$ são, respectivamente, o coeficiente de absorção da amostra e a energia do fóton correspondentes ao comprimento de onda central do laser CPM e p é o fator de preenchimento volumétrico dos cristalitos semicondutores. No caso da amostra CS-2.59 essa densidade é de $5,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ portadores e pelo que discutimos acima, ela não deve ser suficiente para causar uma saturação dos estados de armadilhas. No caso das amostras CS-2.60 a densidade de portadores fotogerados é bem menor ($N_e = 4,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) do que no caso da amostra CS-2.59 e correspondentemente, como pode-se observar nas Figuras 4.8 e 4.10, o sinal recupera-se até o valor de transmissão inicial muito mais rapidamente (subpicossegundo). A densidade de portadores criada no caso das medidas da amostra CS-2.62 é de $2,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ e pelo fato de ela ser muito pequena, a mudança causada na absorção é desprezível. Um outro ponto a ser considerado nessas medidas é o fato de que o espectro do laser CPM (≈ 20 meV) sobrepõe-se parcialmente ao espectro de absorção dos VDS CS-2.59 e CS-2.60. Desta forma, apesar do "detuning" ser negativo para a amostra CS-2.59 ($\Omega = - 8,0$ meV) e positivo para a amostra CS-2.60 ($\Omega = + 52$ meV), teremos ainda, no caso da amostra CS-2.60, uma pequena excitação de elétrons na banda de condução. Isso justifica o aparecimento do sinal medido na direção perpendicular ao bombeio (Figuras 4.8, 4.10). Além disso, em ambos os casos, o espectro do pulso de excitação cobre também os níveis de impurezas rasas e portanto a medida é insensitiva ao processo de relaxação da banda de condução para as armadilhas. Já no caso da amostra CS-2.62 o espectro de excitação esta completamente abaixo do "gap" do material e por isso não se detecta nenhum sinal na direção que estamos discutindo. É possível que a absorção apresentada nessa amostra seja causada basicamente pelos estados de armadilhas.

Das densidades de portadores criadas em cada amostra podemos calcular o número

de portadores em cada cristalito. Considerando que o diâmetro médio dos cristalitos nessas amostras seja igual a 10 nm, o volume de cada cristalito é de aproximadamente $5,0 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$. Assim, admitindo uma eficiência quântica de 100 %, temos no caso da amostra CS-2.59 uma densidade média de portadores por cristalito da ordem de 0,3; de $2,36 \cdot 10^{-3}$ para a amostra CS-2.60 e de $1,5 \cdot 10^{-4}$ para a amostra CS-2.62. Portanto, em termos de média, temos menos de um portador por cristalito. Do ponto de vista prático, isso significa que a densidade de portadores criadas em cada cristalito é insignificante e insuficiente para causar um preenchimento significativo da banda de condução do semiconductor. É importante notar, que estamos argumentando em termos de preenchimento da banda de condução e não dos estados de impureza, como é o caso do modelo proposto por Nuss et al. [13]. O efeito que o preenchimento desses estados de impureza tem sobre a dinâmica de relaxação dos portadores já foi discutido anteriormente. Além disso, podemos argumentar que devido a baixa densidade de portadores por cristalito, o efeito relacionado à criação de um campo elétrico devido aos portadores presos em estados de armadilhas (efeitos de eletroabsorção) também pode ser desprezado. Portanto, pelas condições em que as medidas foram realizadas, pelo que foi discutido acima e pelo tempo de resposta verificados no processo de chaveamento para todas as amostras estudadas, consideramos que os efeitos relacionados ao preenchimento de banda e à eletroabsorção podem ser desprezados.

Quanto à origem do sinal de base que é observado em todas as medidas e que independe do atraso entre os pulsos, temos duas argumentações básicas que seguem diferentes pontos de vista. Alguns autores apontam a presença de uma não-linearidade térmica [3,4,5] associada a termalização dos portadores injetados na banda de condução. Essa contribuição se soma aos outros efeitos que ocorrem na amostra e tem como característica um decaimento que se dá numa escala de nanosegundos ou até mesmo de microsegundos, além de provocar um deslocamento do espectro de absorção para a região do vermelho, isto é, um "red-shift". Com diferenças bastante notórias em relação aos efeitos do preenchimento de banda [16,18,17,13], ou seja, decaimento em picossegundos e um blue-shift, esse efeito tende a competir com esse último processo. Com o objetivo de verificar a importância e o comportamento de ambos os efeitos individualmente alguns experimentos foram realizados e dos resultados obtidos podemos destacar que a competição entre eles só se torna realmente significativa quando o atraso relativo entre os pulsos de bombeio e de prova é da ordem de nanosegundos e para fluências de excitação da ordem de mJ/cm^2 [3,4,5].

Por outro lado, Olbright et al. [15] realizando uma experiência no domínio espectral com resolução temporal de picossegundos, observaram que ao excitar uma amostra de VDS com $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ acima do gap, ocorria o seguinte: (a) o espectro

de absorção sofre um deslocamento na direção do azul e (b) o cálculo do aumento na temperatura nas amostras de VDS é de apenas alguns kelvins (3 K para uma energia do pulso de bombeio de 250 nJ) e essa quantidade não seria suficiente para justificar uma preocupação com qualquer contribuição térmica para explicar esse sinal com um tempo de vida longo. No entanto, é sugerida uma associação desse sinal com a presença de níveis de energias ligados a armadilhas profundas nos cristalitos semicondutores, que podem ter um tempo de vida bastante longo. No caso, essas armadilhas poderiam estar associados a estados de superfície na interface (cristalito semiconductor)-(matriz de vidro) e desta forma a importância de sua presença pode variar entre amostras diferentes.

Finalizando a discussão sobre essa "base constante", podemos dizer que embora não tenhamos realizado nenhum teste para determinar a origem real desse sinal e também por estarmos interessados somente em variações que ocorram numa escala de tempo de femtossegundos, não nos preocuparemos com maiores detalhes a seu respeito.

5.5.2 Efeito Stark Óptico

Pelo que verificamos na discussão sobre os efeitos de uma população de portadores reais nas medidas de sinais chaveados usando os VDS da Corning, não podemos dizer que as mudanças observadas são causadas pela presença dessa população. Essa conclusão foi baseada em dois argumentos principais, ou seja, em primeiro lugar a variação da absorção não é suficiente para causar uma mudança significativa no índice de refração dessas amostras e em segundo lugar, a resposta dos efeitos associados a essa contribuição são um pouco mais lentas do que a que observamos. Necessitamos então de algum outro modelo cujas previsões sejam compatíveis com as nossas observações. Uma hipótese inicial que nos parece bastante razoável, é a ocorrência do efeito Stark Óptico. A teoria desse efeito já foi apresentada no capítulo 2 e por isso nos preocuparemos apenas em apontar as evidências experimentais que possam confirmar a sua presença.

O primeiro ponto favorável a formulação dessa hipótese está ligado ao tempo de resposta que esse efeito apresenta. No caso de excitação abaixo do gap, vimos no capítulo 2 que o fato de não haver envolvimento de portadores reais no processo faz com que o efeito seja muito rápido. O tempo que as alterações causadas pelo efeito levam para desaparecer é inversamente proporcional ao detuning Ω . Além disso, o fato desse efeito ocorrer para excitações abaixo do gap do semiconductor torna possível a inclusão de uma contribuição dada pela parte não-ressonante da susceptibilidade

(Figura 5.10). Como vimos pela análise dos efeitos de interação coerente no efeito Kerr óptico, essa contribuição seria bem maior do que o espalhamento pela formação de grade e de fato isso ficou evidente na análise dos nossos resultados.

Outro detalhe interessante em nossas medidas é verificado com o auxílio da Tabela 4.1, onde podemos observar que tanto para o caso da amostra CS-2.60 como para a amostra CS-2.62 estamos trabalhando essencialmente com uma excitação abaixo do gap do material. Deste modo, é interessante notarmos que o sinal chaveado tem um perfil diferente para cada amostra. Para o VDS CS-2.62 o perfil do sinal chaveado segue basicamente o perfil do pulso de excitação e para a amostra CS-2.60 ele apresenta uma assimetria em relação ao pico do sinal que se manifesta através de um decaimento um pouco mais lento do que à do pulso de excitação. Isso está de acordo com o modelo do efeito Stark AC, pois a amostra CS-2.62 apresenta o maior detuning em relação a energia de excitação do laser e portanto deve ter uma resposta mais rápida. No caso da amostra CS-2.60 o detuning é menor e logo o seu tempo de resposta deve ser um pouco maior.

Apesar de encontrarmos uma certa compatibilidade entre os nossos resultados e as previsões do modelo de efeito Stark ac no que diz respeito ao tempo de resposta, ainda não podemos afirmar que ele seja o responsável pelo chaveamento. Por enquanto essa é uma evidência que apenas nos incentiva a buscar mais provas que confirmem essa hipótese. Para prosseguirmos com a nossa análise vamos tentar entender qual é o mecanismo que o efeito causa e como ele pode resultar no chaveamento do feixe de prova. Como já vimos, o efeito Stark AC para excitações abaixo do gap induz um "blue-shift" no espectro de absorção, isto é, há um aumento do gap entre bandas do semiconductor devido ao preenchimento do espaço de fase. Para simplificar a nossa análise, faremos a aproximação do sistema para um sistema de dois níveis excitado por um campo de radiação intensa abaixo da ressonância. Nesse caso, espera-se que o deslocamento do gap, ou o Stark shift, seja dado por 2.21. Em consequência do deslocamento do gap pela quantidade $\Delta\omega_g$ teremos uma variação proporcional no índice de refração. Descrevendo as alterações que ocorrem no índice de refração nas direções paralela e perpendicular ao bombeio por δ_{\parallel} e δ_{\perp} respectivamente, teremos

$$\delta n_{\parallel} = \frac{dn}{d\omega} \cdot \Delta\omega_{g\parallel} \quad (5.45)$$

e

$$\delta n_{\perp} = \frac{dn}{d\omega} \cdot \Delta\omega_{g\perp}. \quad (5.46)$$

A variação do índice de refração em ambas as direções depende de como varia o índice de refração em relação a ω e também de como a variação $\Delta\omega_g$ se reflete em cada direção. A indução de uma variação no índice de refração tem como efeito associado a indução de uma birefringência. Essa anisotropia induzida por sua vez, causa um atraso de fase entre as componentes do campo do campo de prova nessas duas direções, que é expressa pela equação 5.3. O atraso de fase experimentado pelas duas componentes do feixe de prova, provoca uma rotação no plano de polarização do feixe de prova, que passa por um par de polarizadores cruzados, resultando num chaveamento proporcional ao ângulo de rotação sofrido. A variação na transmissão dos polarizadores é dada pela equação 5.21. Para pequenos atrasos de fase, $\sin(\delta\phi)$ pode ser aproximado por $\delta\phi$ e assim, de 5.21 e 5.3 podemos reescrever ΔT como

$$\Delta T = \left(\frac{\delta\phi}{2}\right)^2 = \frac{1}{4} \left[\frac{2\pi l}{\lambda} (\delta n_{\parallel} - \delta n_{\perp}) \right]^2 = \left[\frac{\pi l}{\lambda} \Delta n \right]^2. \quad (5.47)$$

No caso do efeito Stark ac o deslocamento do gap de energia depende da magnitude relativa entre a frequência de Rabi e o detuning Ω . Quando $\Omega \gg 2PE_p$, ΔE_g varia quadraticamente com a amplitude do campo de bombeio (eq. 2.23) e quando $\Omega = 0$ ΔE_g varia linearmente com E_p . Como Δn depende da variação de ΔE_g (5.45 e 5.46), substituindo 2.23 e 2.24 em 5.47 temos a seguinte relação,

$$\Delta T = \frac{1}{4} \left[\frac{2\pi l}{\lambda} \frac{dn}{dE_g} \Delta E_g \right]^2 = \begin{cases} \left[\frac{\pi l}{\lambda} \frac{dn}{dE_g} \left(\frac{2P^2 E_p^2}{\Omega} \right) \right]^2, & \text{se } \Omega \gg 2PE_p \\ \left[\frac{\pi l}{\lambda} \frac{dn}{dE_g} \left(\frac{2PE_p}{\Omega} \right) \right]^2. & \text{se } \Omega = 0 \end{cases} \quad (5.48)$$

A equação 5.48 nos mostra que a amplitude do sinal transmitido pelo par de polarizadores cruzados varia quadraticamente com a intensidade do campo de bombeio quando $\Omega \gg 2PE_p$ e linearmente quando $\Omega = 0$. Nas nossas medidas de amplitude de sinal chaveado em função da variação da intensidade de bombeio, verificamos que no caso da amostra CS-2.62, a dependência é quadrática até um valor próximo de 10,0 MW/cm² e depois ela satura assumindo uma dependência menor. Para as outras duas amostras, no intervalo de intensidade de bombeio estudado, a dependência é linear. Novamente, podemos dizer que esses resultados mostram uma boa concordância com o modelo, pois a amostra CS-2.62 é a que apresenta o maior detuning entre as três e como foi visto, apresenta uma dependência quadrática em relação a intensidade de bombeio. As outras duas amostras apresentam um detuning menor e a dependência

linear com a intensidade de bombeio que é observada, também é consistente com o modelo de efeito Stark ac.

A saturação para intensidades acima de $10\text{MW}/\text{cm}^2$ pode ser entendida pelo seguinte argumento: quando o campo de bombeio é forte o suficiente tal que a frequência de Rabi torna-se maior do que o detuning, o deslocamento do gap varia linearmente com a amplitude do campo de bombeio. No caso de um sistema de dois níveis essa dependência é mantida, porém no caso do semiconductor temos bandas de estados e isso faz com que algumas correções relacionadas as interações de muitos corpos sejam introduzidas. Como vimos no capítulo 2, quando tratamos o sistema mais realisticamente, a dependência do deslocamento Stark em relação a intensidade de bombeio diminui.

5.6 Cálculo do atraso de fase e de $\chi^{(3)}$

Da equação 5.42 obtemos o atraso de fase entre as componentes do feixe de prova nas direções paralela e perpendicular ao feixe de bombeio. A expressão que nos permite calcular o atraso de fase é dada por

$$\delta\phi = (\phi_u - \phi_v) = \cos^{-1} \left[\frac{-I_y - \frac{I_u + I_v}{2}}{\sqrt{I_u \cdot I_v}} \right]. \quad (5.49)$$

Substituindo os dados das medidas de I_y , I_u e I_v realizadas para cada amostra na equação 5.49, calculamos numericamente o atraso de fase. Os resultados desses cálculos são apresentados nas Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 onde estão graficadas a quantidade $\Delta\phi/2$ em função do atraso temporal. Observa-se que o valor máximo de $\Delta\phi/2$ é de $1,3 \cdot 10^{-2}$ radianos para a amostra CS-2.59, $4,0 \cdot 10^{-3}$ radianos para a amostra CS-2.60 ($l = 3$ mm) e $0,14$ radianos para a amostra CS-2.60 ($l = 12$ mm). Entretanto, devemos tomar cuidado na interpretação destes valores, pois como pode ser visto nas figuras, o atraso de fase apresenta uma base constante que é devido a presença da base na medida de I_y em função da extinção do feixe de prova pelos polarizadores cruzados não ser 100 % eficiente. Obviamente, temos que descontá-la e isso faz com que o maior atraso de fase entre as duas componentes do campo de prova, ($\Delta\phi_{max}$), seja de $6,0 \cdot 10^{-3}$ radianos para a amostra CS-2.59, $4,0 \cdot 10^{-3}$ radianos para a amostra CS-2.60 ($l = 3\text{mm}$) e $0,20$ radianos para a amostra CS-2.60 ($l = 12$ mm). Portanto, a rotação maior fica por conta da amostra CS-2.60 ($l = 12$ mm) seguida, em ordem decrescente, pelas amostras CS-2.60 ($l = 3$ mm) e CS-2.59.

Uma vez obtido o atraso de fase ($\Delta\phi$) podemos obter também a susceptibilidade

não-linear de terceira ordem ($\chi_{xxxx}^{(3)}$) a partir desses dados experimentais. Para isso, substituímos o valor máximo do atraso de fase na equação 5.16, que nos permite calcular n_2 e $\chi^{(3)}$. O valor de n_0 é de 1,507 e é igual para todas as amostras. No caso da amostra CS-2.59, a intensidade de bombeio utilizada é igual a 727,0 MW/cm² e assim $n_2 = 1,5 \cdot 10^{-15}$ cm²/W, ou seja, $\chi^3 = 1,86 \cdot 10^{-13}$ esu. Usando o mesmo procedimento de cálculo, obtivemos para as amostras CS-2.60 uma susceptibilidade não-linear de terceira ordem igual a $1,7 \cdot 10^{-11}$ esu. Os valores de $\chi^{(3)}$ que encontramos para nossas amostras, apesar de serem específicos para as condições de nossas medidas, têm ordem de grandeza comparáveis a outros valores de $\chi^{(3)}$ medidos em conexão com diferentes processos microscópicos (por exemplo, band-filling) [14,19].

5.7 Figura de Mérito

Devido ao grande número de materiais que apresentam não-linearidades de diversos tipos, com diferentes tempos de resposta e características de absorção, normalmente é necessário estabelecer um parâmetro que possa ser usado para comparar os materiais quanto a sua eficiência num determinado tipo de aplicação. Para dispositivos de chaveamento óptico, duas características são desejadas: uma não-linearidade de grande magnitude que permita uma operação de chaveamento sobre a maior largura de banda possível e um tempo de resposta rápido. Essas exigências têm como objetivo permitir que a operação de chaveamento possa ser realizada com pequenas intensidades de luz e numa taxa de repetição alta. Claramente, essas características são interdependentes e portanto existem alguns "compromissos" entre elas que devem ser observados. O parâmetro que agrega todas essas informações é normalmente conhecido como a Figura de Mérito e a sua definição varia de acordo com as características específicas da aplicação desejada. Uma figura de mérito que usualmente tem sido empregada para avaliar as possibilidades de utilização dos materiais para dispositivos de chaveamento óptico é dada pela seguinte expressão [20]

$$\mathcal{F} = \frac{\chi^{(3)}}{\alpha(\omega) \cdot \tau}, \quad (5.50)$$

onde $\alpha(\omega)$ é o coeficiente de absorção do material e τ o tempo de resposta.

Para facilitar a discussão, alguns dados extraídos das medidas de chaveamento óptico foram resumidos na Tabela 5.1. Nos cálculos de \mathcal{F} o "tempo de resposta" τ , na verdade, não é um parâmetro correspondente à resposta real do sistema. Ele deve ser visto no sentido de sua definição, dada no capítulo 4. O valor real do tempo

Tabela 5.1: Resumo de alguns valores experimentais das amostras utilizadas na medida de chaveamento.

Amostra	CS-2.59	CS-2.60
Atraso de fase (rad)	0,006	0,20
$\chi^{(3)}$ (esu)	$1,86 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$
Coefficiente de absorção medido α_{med} (cm^{-1})	17,6	8,48
“Tempo de resposta”, τ (fs)	43,0	60,0
\mathcal{F}	0,25	33,4
Razão ON-OFF	2,0	38,0

de resposta é certamente menor do que a duração dos pulsos empregados nas medidas e requer um processo de desconvolução do sinal medido. No entanto, podemos considerá-lo como uma estimativa grosseira dessa grandeza para obtermos uma avaliação semi-quantitativa de \mathcal{F} . Podemos notar que o valor de \mathcal{F} da amostra CS-2.60 é bem maior do que o da amostra CS-2.59. O fato da figura de mérito das amostras CS-2.60 ser maior do que a da amostra CS-2.59, indica que elas são mais eficientes no processo de chaveamento. Outra observação importante se refere ao comprimento do meio ativo usado para realizar o chaveamento. Como vimos no caso das amostras CS-2.60 de comprimentos diferentes, quanto mais longo for o comprimento de interação maior será a eficiência do chaveamento. Isso quer dizer que a porcentagem da quantidade de luz do feixe de prova transmitido pelo analisador será proporcionalmente maior ao comprimento de interação. Entretanto, é preciso notar que embora a amostras apresente densidades ópticas pequenas, não podemos aumentar o comprimento da amostra indefinidamente. Em algum momento a absorção diminuirá a transmissão do feixe de prova a um nível em que o sinal chaveado é insignificante. Além disso, não é desejável que o meio ativo tenha dimensões muito extensas, pois isso torna incompatível a sua integração em sistemas de pequenas dimensões.

Infelizmente não pudemos calcular o valor de \mathcal{F} para a amostra CS-2.62 por insuficiência de dados. Como o principal efeito responsável pelo chaveamento resulta de uma contribuição não ressonante da não-linearidade, poderíamos esperar que essa amostra apresentasse uma maior eficiência de chaveamento.

5.8 Aplicações em dispositivos

Como observação final, queremos comentar a viabilidade dos VDS que utilizamos como meio ativo de chaves ópticas. A chave óptica ideal deveria transmitir todo o feixe de prova pelo analisador quando ela fosse acionada. Porém essa situação ideal ainda não esta muito próxima de ser atingida. Quando a porcentagem de luz transmitida é razoável quase sempre a velocidade é baixa. No caso das amostras de VDS que utilizamos, a relação entre a intensidade máxima do feixe de prova transmitido pelo analisador e a sua intensidade total antes do analisador, isto é, a porcentagem de luz de prova transmitida apresenta valores menores do que 2 %. Essa pequena porcentagem de luz chaveada significa que para podermos utilizar a não-linearidade apresentada por essas amostras num dispositivo integrado, por exemplo, precisaremos empregar feixes de luz com intensidades ou dimensões razoavelmente grandes, pois caso contrário não teremos luz suficiente para acionar os outros componentes subsequentes do dispositivo.

A determinação do limite da performance que um determinado tipo de material não-linear pode atingir depende fortemente da especificidade da aplicação à qual ele se destina [24]. Em relação aos VDS, algumas vantagens imediatas que podem ser salientadas diz respeito as suas propriedades mecânicas e térmicas. No que diz respeito ao Efeito Stark ac em VDS, como a não-linearidade surge de uma contribuição não-ressonante e também pelas características estruturais do material, podemos esperar que eles apresentem uma boa estabilidade térmica. Por outro lado, pela facilidade com que esse tipo de material pode ser processado, configurações geométricas bastante específicas podem ser produzidas, como por exemplo, filmes finos e fibras ópticas [3,21].

Portanto, embora a não-linearidade seja razoavelmente grande e o tempo de resposta extremamente rápido, para que se possa empregar essas amostras como meio ativo de chaves ópticas ainda é necessário solucionar alguns problemas, como por exemplo, qual o limite máximo da anisotropia que o efeito Stark ac induz para cada amostra e também como a escolha de outro tipo de composição semicondutora pode alterar esse limite. Uma sugestão, por exemplo, para se tentar resolver o problema do comprimento de interação poderia ser a utilização de guias de onda, como aliás já se tem pesquisado, porém explorando outro tipo de efeito [22,23]. Além disso, é preciso lembrar que nas amostras de VDS de CdS_xSe_{1-x} não se verifica nenhuma ressonância excitônica, porém a exploração do deslocamento Stark desses níveis em PQ tem apresentado um grande potencial em termos de aplicações. A possibilidade de se observar esse tipo de efeito nos VDS pode estar representada pela variação da composição semicondutora dos cristalitos. Enfim, para que possamos avaliar totalmente as possibilidades de exploração do efeito Stark ac na construção de um dispositivo prático, precisamos equacionar todos os parâmetros que são importantes, verificar qual o relacionamento entre eles ("trade off") e qual a conveniência que o resultado final pode ter nessa aplicação.

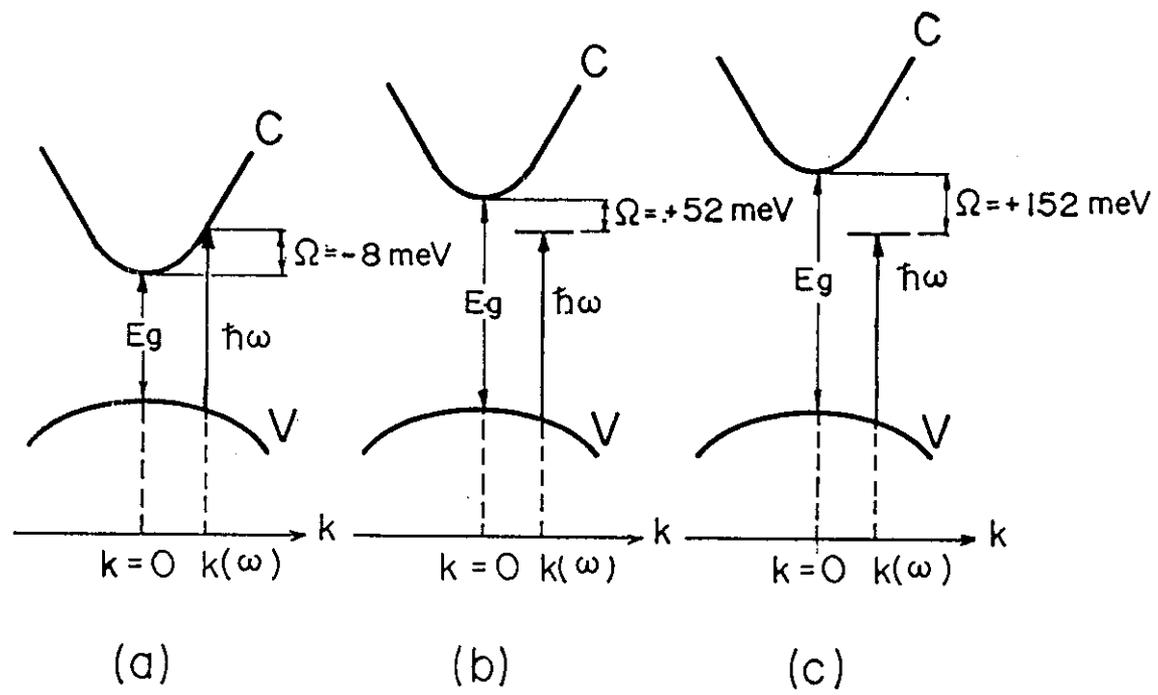


Figura 5.10: Esquema mostrando um fóton com energia correspondente ao comprimento de onda central do laser CPM em relação ao fundo da banda de condução da amostra de VDS. Em (a) a amostra é o VDS CS-2.59, em (b) CS-2.60 e em (c) CS-2.62. Ω é o detuning.

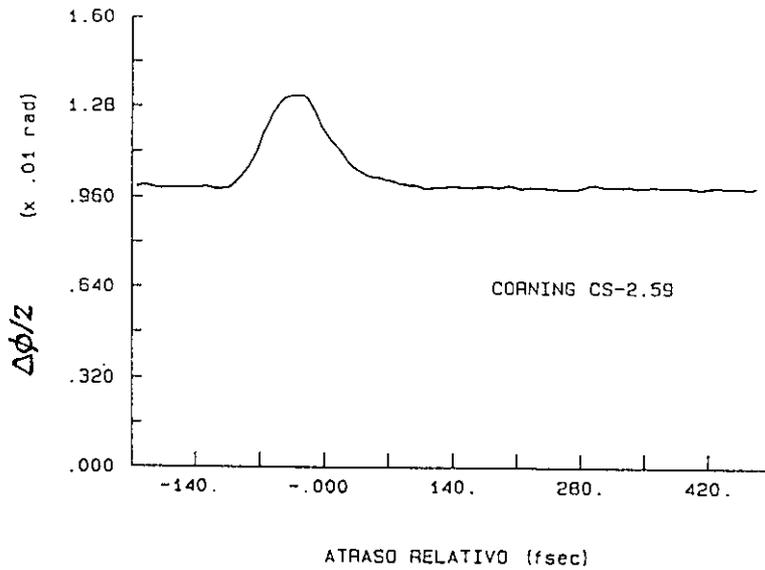


Figura 5.11: Ângulo de rotação da polarização do feixe de prova em função do atraso relativo entre os pulsos de bombeio e de prova. Amostra CS-2.59.

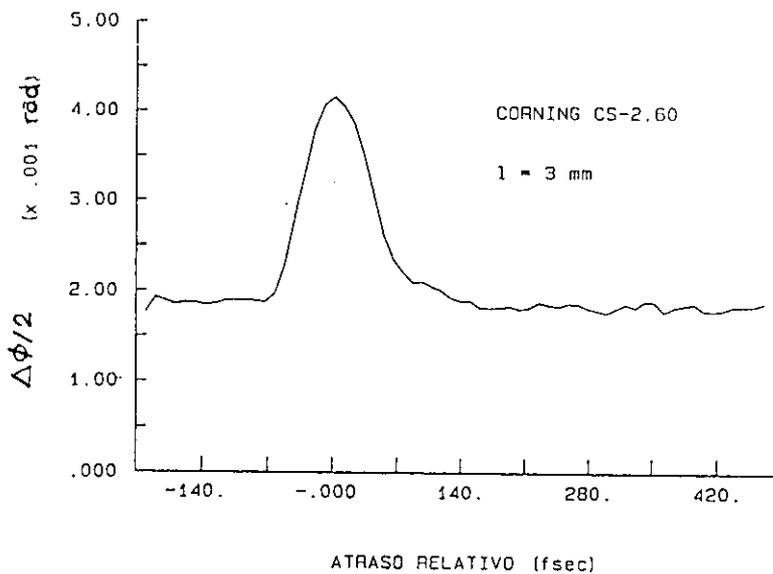


Figura 5.12: Ângulo de rotação da polarização do feixe de prova em função do atraso relativo entre os pulsos de bombeio e de prova. Amostra CS-2.60 ($l = 12$ mm).

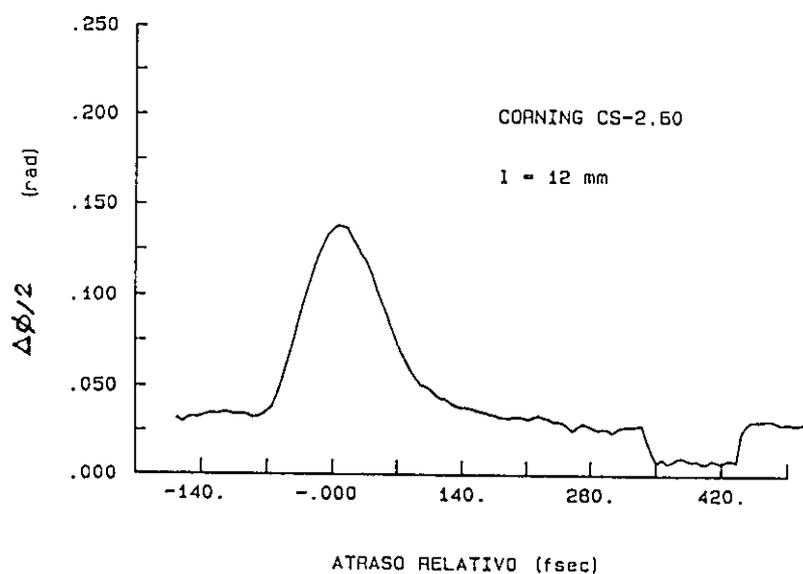


Figura 5.13: Ângulo de rotação da polarização do feixe de prova em função do atraso relativo entre os pulsos de bombeio e de prova. Amostra CS-2.60 ($l = 3 \text{ mm}$).

Bibliografia

- [1] N.F.Borrelli, D.W.Hall, H.J.Holland e D.W.Smith, "*Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass*", J.Appl.Phys. 61 (12), 5399(1987).
- [2] Y.R.Shen, "*The principles of nonlinear optics*", John Wiley and Sons, Inc (1984), Cap.22.
- [3] N.Finlayson, W.C.Banyai, C.T.Seaton, G.I.Stegeman, M.O'Neill, T.J.Cullen e C.N.Ironside, "*Optical nonlinearities in CdS_xSe_{1-x}-doped glass waveguides*", J.Opt.Soc.Am. B 6(4), 675(1989).
- [4] G.Abbate, U.Bernin, P.Maddalena, S.De Nicola, P.Mormile e G.Pierattini, "*Interferometric technique for the determination of thermal nonlinearities in semiconductor glasses.*", Opt. Commun. 70(6), 502(1989).
- [5] Gaetano Assanto, "*Thermal and band-filling effects in prism coupling to CdSSe-doped glass waveguides.*", J. of Modern Optics, 36(3) 305(1989).
- [6] Z.Vardeny e J.Tauc, "*Picosecond coherence coupling in the pump and probe technique.*", Opt. Commun. 39(6), 396(1981).
- [7] Jean-Louis Oudar, "*Coherent phenomena involved in the time-resolved Optical Kerr Effect.*", IEEE J. of Quantum Electron., QE-19(4), 713(1983).
- [8] R.W.Hellwarth, "*Third-order optical susceptibilities of liquids and solids*", Prog. Quantum Electron. 5, (1) 1977).
- [9] S.L.Palfrey e T.F.Heinz, "*Coherent interactions in pump-probe absorption measurements : the effect of phase gratings.*", J. Opt. Soc. Am. B, 2(4), 674(1985).

- [10] E.P.Ippen
e C.V.Shank, "*Techniques for measurement*", ed. S.L.Shapiro,(Springer-Verlag
, New York, 1977), pág. 83.
- [11] T.F.Boggess, A.L.Smirl e B.S.Wherrett, "*Picosecond transient grating mea-
surement of orientational effects in semiconductors.*", Opt. Commun. 43(2),
128(1982).
- [12] J.L.Oudar, A.Migus, D.Hulin, G.Grillon, J.Etchepare e A.Antonetti, "*Femtosec-
ond orientational relaxation of photoexcited carriers in GaAs*", Phys.Rev.Lett.,
53(4), 384(1984).
- [13] M.C.Nuss, W.Zinth
e W.Kaiser, "*Femtosecond carrier relaxation in semiconductor-doped glasses*",
Appl.Phys.Lett. 49(25), 1717(1986).
- [14] R.K.Jain e R.C.Lind, "*Degenerate four-wave mixing in semiconductor -doped
glasses*", J.O.S.A. 73(5), 647(1983).
- [15] G.R.Olbright, N.Peyghambarian, S.W.Koch e L.Banyai, "*Optical nonlinearities
of glasses doped with semiconductor microcrystallites*", Opt.Lett. 12, 413(1987).
- [16] P.Roussignol, D.Ricard, J.Lukasik e C.Flytzanis, "*New results on optical phase
conjugation in semiconductor-doped glasses*" J.O.S.A B, 4(1), 5(1987).
- [17] D.Cotter, "*Time-resolved picosecond optical nonlinearity in semiconductor-doped
glass*", Electron.Lett. 22(13), 693(1986).
- [18] S.S.Yao, C.Karaguleff, A.Gabel, R.Fortenberry, C.T.Seaton e G.I.Stegeman, "*Ultrafast carrier and grating lifetimes in semiconductor-doped glasses*",
Appl.Phys.Lett. 46 (9), 801(1985).
- [19] L.H.Acioli, A.S.L.Gomes, e J.R. Rios Leite, , Appl.Phys.Lett. 55, 1504(1989).
- [20] D.Ricard, P.Roussignol, F.Hache e Ch.Flytzanis, "*Nonlinear optical properties
of quantum confined semiconductor microcrystallites*", Phys.Stat.Sol. (b) 159,
275(1990).
- [21] D.Cotter, C.N.Ironside, B.J.Ainslie e H.P.Girdlestone, "*Picosecond pump-probe
interferometric measurement of optical nonlinearity in semiconductor-doped fi-
bers*", Opt.Lett. 14(6), 317(1989).

- [22] N.Finlayson, W.C.Banyai, C.T.Seaton, G.I.Stegeman, M.O'Neill, T.J.Cullen e C.N.Ironside, " *Picosecond pump-probe interferometric measurement of optical nonlinearities in channel waveguides*", Opt.Lett. 14(10), 532(1989).
- [23] H.Kobayashi, H.Kanbara e K.Kubodera, " *Optical gating performance using a semiconductor-doped glass etalon*, IEEE Photonics Technology Letters, 2(4) 268(1990).
- [24] D.H.Auston, T.K.Gustafson, A.E.Kaplan, P.L.Kelley e Y.R. Shen, " *Limits on nonlinear optical interactions*", Appl.Opt. 26(2), 231(1987).

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Dos resultados apresentados no Capítulo 4 e da análise realizada no Capítulo 5, demonstramos em primeiro lugar, que é possível realizar um processo de chaveamento totalmente óptico ultrarápido com tempo de resposta menor do que 50 femtossegundos. A montagem experimental utilizada para a realização das medidas apresentadas envolveram um laser de corante operando em regime de “colliding pulse mode-locked” e um sistema de excitação-e-prova configurada como uma porta Kerr. Os pulsos gerados pelo laser CPM (50 fs, @630 nm), nos permitiram obter uma resolução temporal de femtossegundos.

Em segundo lugar, verificamos que a contribuição dos efeitos de dicroísmo induzido e de interação coerente para o sinal medido é pequena e além disso, que existe ainda um outro fenômeno físico envolvido no processo de chaveamento, que resulta numa contribuição da parte não-ressonante da susceptibilidade não-linear de terceira ordem do material usado como meio ativo da chave. As medidas e os cálculos que realizamos para distinguir entre a contribuição de dicroísmo induzido, somada àquela dada pela interação coerente entre os dois pulsos que chegam na amostra e a contribuição dada pela parte não-ressonante da susceptibilidade não-linear é importante, pois elas mostram que a contribuição dos dois primeiros efeitos é razoavelmente pequena se comparada àquela da parte não-ressonante da susceptibilidade. Pelo comportamento do tempo de resposta e da saturação da amplitude do sinal chaveado para todas as amostras, acreditamos que o fenômeno físico que resulta na contribuição da parte não-ressonante da susceptibilidade não-linear é o Efeito Stark Óptico. Essa hipótese baseia-se nas seguintes considerações:

1. Nas medidas que realizamos com todas as amostras de VDS de CdS_xSe_{1-x} , o “detuning” entre a energia do “gap” do material e o fóton do laser é muito

pequeno; no caso da amostra CS-2.59 ele é negativo ($\Omega = - 8$ meV) e no caso das amostras CS-2.60 ($\Omega = + 52$ meV) e CS-2.62 ($\Omega = + 152$ meV) ele é positivo. Para a amostra CS-2.59, a excitação óptica acima do "gap" injeta portadores reais na banda de condução e para as outras duas amostras, a excitação óptica do material se dá abaixo do seu "gap" e portanto os "portadores" devem sofrer um processo "virtual". Pelo que se pode observar das medidas de chaveamento, a velocidade em que o processo ocorre é extremamente rápida e não se observa nenhuma componente lenta no sinal. Aliado a essa observação, temos ainda que o perfil do sinal chaveado usando a amostra de maior "detuning" (CS-2.62), segue basicamente o perfil de autocorrelação, enquanto que para as outras duas amostras, cujo "detuning" é menor, o tempo de resposta é ligeiramente mais lento. Essas duas características são peculiares ao Efeito Stark Óptico e favorecem a nossa hipótese.

2. A densidade de portadores calculada para cada amostra numa intensidade de bombeio característica em todas as medidas (10 MW/cm²) é muito pequena e insuficiente para provocar um preenchimento apreciável da banda de condução. Ou seja, a contribuição dos efeitos de preenchimento de banda deve ser muito pequena, ou até mesmo desprezível.
3. Os efeitos não-lineares devido ao confinamento quântico dos portadores podem ser descartados, uma vez que nas amostras que utilizamos, o diâmetro médio dos cristalitos semicondutores é da ordem de 10 nm. Na discussão feita no Capítulo 2, pudemos verificar que nessas amostras os efeitos de confinamento são desprezíveis e o comportamento dos portadores é razoavelmente bem descrito em termos de portadores livres. Outro fato que contribui para eliminarmos qualquer possibilidade de portadores confinados pode ser obtida pelo espectro de densidade óptica das amostras, que não mostram nenhum tipo de estrutura característica de efeito de confinamento quântico, ou seja, a concentração da força de oscilador em torno de alguma frequência.
4. A dependência quadrática do sinal chaveado em relação à intensidade de bombeio para a amostra CS-2.62 na região abaixo de 10 MW/cm² e a saturação que ocorre para intensidades maiores do que esse valor são previstos para o Efeito Stark Óptico quando o "detuning" é muito maior do que a frequência de Rabi.

Enfim, embora ainda seja necessária a realização de outras experiências que confirmem a nossa hipótese do efeito Stark Óptico, acreditamos que ela seja bastante

razoável, pois caso contrário que outro efeito poderia resultar na observação de um sinal com tempo de resposta tão rápido e com o comportamento de saturação que foi observado. Na verdade, a hipótese do efeito de interação coerente entre os pulsos poderia ser aplicada para se explicar o comportamento do sinal chaveado. Mas, como já mostramos, em nossas medidas esse tipo de contribuição é relativamente pequena se comparada com a contribuição da parte não-ressonante da susceptibilidade. Portanto, pela razoável compatibilidade verificada entre as evidências apontadas através de nossos resultados e as predições do modelo de Efeito Stark Óptico, acreditamos que a hipótese da sua ocorrência em nosso experimento é fundamentada. Para testar a validade da nossa proposição, realizaremos medidas de espectroscopia resolvida no tempo (com resolução temporal de femtossegundos) com as mesmas amostras, tendo como objetivo verificar se os deslocamentos do "gap" de energia para a região do azul, medidos experimentalmente, são compatíveis com o previsto pelo modelo. Em nosso laboratório, estamos na fase final da nova montagem experimental para a realização dessas medidas. Com a montagem de um amplificador de pulsos ópticos de femtossegundos, além do ganho na energia do pulso e compressão do pulso externamente a cavidade até 6 femtossegundos [5], poderemos também gerar um espectro branco através do efeito de automodulação de fase, focalizando o feixe amplificado num jato de etileno-glicol, por exemplo.

Finalmente, como perspectiva de trabalhos subsequentes, além daquele que já foi comentado num dos parágrafos anteriores, pretendemos continuar estudando esse tipo de material, porém explorando outras possibilidades, que seriam amostras com microcristais semicondutores de composição diferente, como por exemplo, os VDS de $CdTe_xS_{1-x}$ que estão sendo desenvolvidas pelo Laboratório de Materiais Vítreos do Grupo de Fibras Ópticas do nosso instituto. Além disso, uma outra experiência que será realizada diz respeito aos efeitos de confinamento quântico que já foram observadas nessas mesmas amostras [1.10] e que podem resultar em não-linearidades interessantes.

Apêndice A

Programa de controle da experiência de chaveamento óptico

Neste apêndice apresentamos o programa que foi utilizado para controlar a experiência de chaveamento óptico. O programa é baseado nos comandos definidos pelo pacote aplicativo ASYST (Macmillan Software Company, USA, 1988). A experiência é totalmente controlada pelo programa através de um microcomputador (PC-XT modelo 2600 da Scopus) e com o auxílio de uma placa de interface do tipo GPIB e também de uma unidade gerenciadora de cartões funcionais da STD modelo STD-85MP (cartão conversor A/D, cartão de relés, etc).

A coleta de dados provenientes do conversor A/D é feita através da subrotina READ.PLOT. Essa subrotina permite a leitura simultânea de até 6 canais, dos quais utilizamos apenas 3. Através dos parâmetros NPON, NPASS e DT, determinamos os números de pontos a serem coletados em cada medida e a resolução temporal entre eles. A sequência de comandos dada por essa subrotina é a seguinte: uma vez inicializado o processo de leitura, é enviado um pulso para a placa de relés que aciona o driver do motor de passo, sob o qual esta montado o conjunto de espelhos do braço que representa a linha de atraso variável. Entre cada pulso do comando de variação do atraso variável, é feita a leitura dos três canais (autocorrelação, potência média do laser CPM, sinal da medida de interesse) durante um intervalo de tempo, em milissegundos, determinado por TSEP. Esse parâmetro é ajustado de acordo com a constante de tempo de leitura do "lock-in". Em geral, TSEP é igual a 3 vezes o valor dessa constante. A subrotina segue um "loop" até NPON vezes ao fim do qual ela para. Podemos então armazenar em discos ou não, os dados guardados nos "arrays" DAT1, DAT2 e DAT3. O programa permite ainda 'abortar' a execução de uma medida em andamento através da subrotina ?ABORT.PAUSA. Com a subrotina LE.ARQ.NEW, podemos ler os dados armazenados e com a subrotina PLOTA, graficá-los numa "plotter" do tipo HP7470.

Programa:

```

\ PROGRAMA PARA CONTROLAR A INTERFACE GPIB COM O STD - MP 85
\ A INTERFACE CONTEN CONVERSORES AD, DA E RELES
\ CHBC 21/FEB/1988
\ UPDATED TO 6 CHANNELS ACQUISITION PLUS MAKE-UP ON 25/JUL/1988 CHBC

DIM[ 512 ] REAL ARRAY DAT1
DIM[ 512 ] REAL ARRAY DAT2
DIM[ 512 ] REAL ARRAY DAT3
DIM[ 512 ] REAL ARRAY DAT4
DIM[ 512 ] REAL ARRAY FC
DIM[ 2 ] INTEGER ARRAY UDA
DIM[ 10 ] REAL ARRAY PAR

\ *****DEFINE SCALARS*****
INTEGER SCALAR CT1
INTEGER SCALAR CT2
INTEGER SCALAR CT3
INTEGER SCALAR CT4
INTEGER SCALAR NPON          \ # DE PONTOS
INTEGER SCALAR NPAS         \ # DE PASSOS DO MOTOR POR PONTO
INTEGER SCALAR NARQ
INTEGER SCALAR CLOCK
INTEGER SCALAR DIREC.       \ RELE 1 : MOVIMENTO DO MP
INTEGER SCALAR REN/LOC     \ RELE 2 : DIRECAO DO MP
INTEGER SCALAR CH          \ RELE 3 : CONTROLE REMOTO OU LOCAL
INTEGER SCALAR PKLI        \ POSICAO DO KLINGER
INTEGER SCALAR SKLI        \ POSICAO DE INICIO DO KLINGER
REAL SCALAR TLLG           \ DURACAO DO PULSO PARA O MOTOR (msec)
REAL SCALAR TSEP          \ SEPARACAO ENTRE PULSOS PARA O MOTOR (msec)
REAL SCALAR CEN           \ CENTRO DA AUTOCORRELACAO (canal)
REAL SCALAR TP            \ DURACAO DO PULSO (fsec)
REAL SCALAR DT            \ INCREMENTO TEMPORAL (fsec/passo)
REAL SCALAR AMP           \ VALOR DE PICO DA AUTOCORRELACAO

\ *****DEFINE STRINGS*****
5 STRING "POS.FIN          \ POSICAO FINAL DO ESTAGJO DE TRANSLACAO
2 STRING "CH#             \ # DO CANAL DO CONVERSOR A/D
6 STRING "FILE.NAME
4 STRING "SUBFILE.NAME
20 STRING "DATA.IN
5 STRING COM.CHA
10 STRING MPASSO
2 STRING "NARQ
10 STRING "POS1

\ *****INITIALIZE STRINGS*****
" B040000T" MPASSO " :=
" D2TDX" COM.CHA " :=
" CS04" "SUBFILE.NAME " :=

\ *****INITIALIZE SCALARS*****
4 NPAS :=
2.66 DT :=
10. TLLG :=

ASYST Version 3.00
Page 1 C:\TSUDA\ZZ.PRG 08/02/91 10:22:44.54

```

Programa:

```

100. TSEP :=
64 NPON :=
750 AMP :=
50 CEN :=
100 TP :=
0. PAR :=
35 NARQ :=
NPON NPAS * 4. / SKLI :=

\ *****DEFINE PARTE GRAFICA*****
186 205 201 200 188 187 BORDER.CHARS

22 02 22 78 WINDOW {MENU}
18 01 20 79 WINDOW {TEXX}
06 15 16 64 WINDOW {CENT}
01 01 15 22 WINDOW {SPAR}

VUPORT GRA
.15 .30 VUPORT.ORIG
.70 .70 VUPORT.SIZE
1 COLOR 1 AXIS.COLOR 1 LABEL.COLOR 14 VUPORT.COLOR

VUPORT GRA1
.30 .65 VUPORT.ORIG
.70 .35 VUPORT.SIZE
1 COLOR 1 AXIS.COLOR 1 LABEL.COLOR 14 VUPORT.COLOR

VUPORT GRA2
.30 .30 VUPORT.ORIG
.70 .35 VUPORT.SIZE
1 COLOR 1 AXIS.COLOR 1 LABEL.COLOR 14 VUPORT.COLOR

VUPORT GRA1.HP
.15 .50 VUPORT.ORIG
.70 .40 VUPORT.SIZE

VUPORT GRA2.HP
.15 .10 VUPORT.ORIG
.70 .40 VUPORT.SIZE

VUPORT DEF.HP
.00 .00 VUPORT.ORIG
1. 1. VUPORT.SIZE

VUPORT LAB.HP
.76 .90 VUPORT.ORIG
.09 .05 VUPORT.SIZE

DEF.VUPORT

\ *****GPI I DEVICES*****
ME 100) TIMEOUT
24 GPIB.DEVICE MPRG 100) TIMEOUT \ ENDereco DO STD-NP85

ASYST Version 3.00 -
Page 2 C:\TSUDA\ZZ.PRG 08/02/91 10:23:22.33

```

Programa:

```

9 GPIB.DEVICE KLINGER 1000 TIMEOUT \ ENDERECO DO KLINGER
\ *****PROGRAMA PRINCIPAL*****
: HP.INIT
  GRA1.HP HP7470 GRA2.HP HP7470 DEF.HP HP7470 LAB.HP HP7470
;
: STD.INIT
  SEND.INTERFACE.CLEAR
  REMOTE.ENABLE.ON
  MPRG
  EOI.ON
  EOS.OFF
  " 060T" GPIB.WRITE
  ME TALKER MPRG LISTENER
  " 000020T" TALK
\ LIGA HMS HMT EM 1
\ MODO DE TEMPORIZACAO
;
: KLINGER.INIT
  SEND.INTERFACE.CLEAR
  REMOTE.ENABLE.ON
  KLINGER
  EOI.OFF
  EOS.ON
  10 EOS.CHARACTER
  ME TALKER KLINGER LISTENER
\ MODO DE TEMPORIZACAO
;
: READ.CALC
  STD.INIT
  COM.CHA GPIB.WRITE
  "DATA.IN GPIB.READ
  "DATA.IN 3 1 "SUB
  1 "NUMBER 4 >=
  IF
    "DATA.IN 3 1 "SUB 1000 "NUMBER 512. * \ LENDO O "STRING NEG.
    "DATA.IN 4 1 "SUB 2000 "NUMBER 64. * \ CONVERTENDO A DECIMAL
    "DATA.IN 5 1 "SUB 3000 "NUMBER 8. *
    "DATA.IN 6 1 "SUB 4000 "NUMBER 1. *
    + + + 4.096E3 - 0.01 *
  ELSE
    "DATA.IN 3 1 "SUB 1000 "NUMBER 512. * \ LENDO O "STRING POS.
    "DATA.IN 4 1 "SUB 1000 "NUMBER 64. *
    "DATA.IN 5 1 "SUB 1000 "NUMBER 8. *
    "DATA.IN 6 1 "SUB 1000 "NUMBER 1. *
    + + + 0.01 *
  THEN
;
: MOVE.TO
  KLINGER.INIT

```

Programa:

```

PKLI -1 <= IF
  " !=" PKLI ABS "." 32 "COMPRESS "CAT
  " !" "CAT GPIB.WRITE TLOG MSEC.DELAY
ELSE
  " !=" PKLI "." 32 "COMPRESS "CAT
  " !" "CAT GPIB.WRITE TLOG MSEC.DELAY
THEN
;

: CREATE."FILE.NAME
NARQ 10 < IF
  " 0" NARQ "." 2 1 "SUB "CAT "NARQ " :=
  ELSE
  NARQ "." 2 2 "SUB "NARQ " :=
  THEN
"SUBFILE.NAME "NARQ "CAT "FILE.NAME " :=
;

: NORM.OA1
1. * DUP [ ]MIN - DUP [ ]MAX /
;

: ?S/N
BEGIN
  ?KEY
UNTIL
KEY CASE
  83 OF CR " S" ENDOF
  115 OF CR " S" ENDOF
  " N"
ENDCASE CR
;

: ?CR
BEGIN
  ?KEY
UNTIL
KEY.VAL CASE
  13 OF TRUE ENDOF
  FALSE CR
ENDCASE
;

: FAZ.MENU.0
{DEF} SCREEN.CLEAR {CENT} SCREEN.CLEAR
CR INTEN.ON BLINK.TOGGLE " PUMP & PROBE SOFTWARE" "TYPE
BLINK.TOGGLE
CR " LABCRATORIO DE PICOSEGUNDOS - DEQ - UNICAMP " "TYPE
CR " 1988 " "TYPE CR CR
{BORDER} INTEN.OFF {TEXX} ECHO.OFF
;

FAZ.MENU.0

```

Programa:

```

: FAZ.MENU.3
  {MENU} SCREEN.CLEAR
  INTEN.ON " F1 : " "TYPE INTEN.OFF " coleta " "TYPE
  INTEN.ON " F2 : " "TYPE INTEN.OFF " le arquivo " "TYPE
  INTEN.ON " F4 : " "TYPE INTEN.OFF " sai " "TYPE
  INTEN.ON " A : " "TYPE INTEN.OFF " aborta " "TYPE
  INTEN.ON " P : " "TYPE INTEN.OFF " pausa " "TYPE
  {BORDER} {TEXX}
;

: TELA
  GRAPHICS.DISPLAY INTEN.OFF SCREEN.CLEAR FAZ.MENU.3
  GRA1 VUPOINT.CLEAR OUTLINE
  GRA2 VUPOINT.CLEAR OUTLINE
;

: DEF.CH
  " D" CH ". " 2 1 "SUB "CAT
  " TBX" "CAT COM.CHA " :=
;

: A/D.CAL \ CALIBRACAO DO CONVERSOR A/D
  101 1 DO
    CR
    1 CH := DEF.CH " CH1" "TYPE READ.CALC
    2 CH := DEF.CH " CH2" "TYPE READ.CALC
    3 CH := DEF.CH " CH3" "TYPE READ.CALC
    4 CH := DEF.CH " CH4" "TYPE READ.CALC
  STACK.CLEAR 1 MSEC.DELAY
  LOOP
;

: STO.DAT \ ARMAZENA DADOS NO DISCO
  FILE.TEMPLATE
  4 COMMENTS
  DUP SUB[ 1 , NPON ] [ ]FORM.SUBFILE
  PAR [ ]FORM.SUBFILE
  END
  " B:" "FILE.NAME "CAT "CH# "CAT " .DAT" "CAT "DUP
  \ CR " QUAL E A POSICAO FINAL ?" "TYPE CR "INPUT "POS.FIN " :=
  " 000" "POS.FIN " := \ DEFINICAO TEMPORARIA PARA "POS.FIN
  DEFER> FILE.CREATE "DUP DEFER> FILE.OPEN
  " ARQUIVO : " "SWAP "CAT " EM : " "CAT "DATE "CAT
  " " "CAT "TIME "CAT 1 >COMMENT
  " POS. FINAL : " "POS.FIN "CAT " NUMERO DE PASSOS : "
  NPON ". " "CAT "CAT 2 >COMMENT
  1 SUBFILE SUB[ 1 , NPON ] ARRAY>FILE
  NPON PAR [ 1 ] :=
  "POS.FIN 0 "NUMBER IF PAR [ 2 ] :=
  ELSE " POSICAO FINAL INVALIDA !" "TYPE
  THEN
  DT PAR [ 3 ] :=
  2 SUBFILE PAR ARRAY>FILE

```

Programa:

```

FILE.CLOSE
CR " CANAL " "CH# 2 1 "SUB "CAT "SWAP "CAT " ARMAZENADO" "CAT "TYPE
" B:" "FILE.NAME "CAT "CH# "CAT " .DAT" "CAT "TYPE CR
;
: SORT.CH#
0 0 0 0 CT1 := CT2 := CT3 := CT4 :=
CR BELL " QUAL E O NOME DO ARQUIVO ?"
" ( " "CAT "FILE.NAME "CAT " ?" "CAT " )" "CAT "TYPE
?CR IF
    BELL
    ELSE
        "INPUT "FILE.NAME " :=
        THEN
CR " PONHA DISCO DE DADOS NO DRIVE B (CR)" "TYPE "INPUT "DROP
CR "   CANAL 1 ? ( S/N )" "TYPE CR ?S/N
    " S" "=" IF 1 CT1 :=
        THEN
CR "   CANAL 2 ? ( S/N )" "TYPE CR ?S/N
    " S" "=" IF 1 CT2 :=
        THEN
CR "   CANAL 3 ? ( S/N )" "TYPE CR ?S/N
    " S" "=" IF 1 CT3 :=
        THEN
CR "   CANAL 4 ? ( S/N )" "TYPE CR ?S/N
    " S" "=" IF 1 CT4 :=
        THEN
        CT1 1 = IF DAT1 " 1" "CH# " := STO.DAT
        THEN
        CT2 1 = IF DAT2 " 2" "CH# " := STO.DAT
        THEN
        CT3 1 = IF DAT3 " 3" "CH# " := STO.DAT
        THEN
        CT4 1 = IF DAT4 " 4" "CH# " := STO.DAT
        THEN
"FILE.NAME 1 4 "SUB "SUBFILE.NAME " :=
"FILE.NAME 5 2 "SUB 0 "NUMBER IF
    1 + NARQ :=
    THEN
CREATE."FILE.NAME CR
;
: ?ABORT.PAUSA
"KEY IF
    KEY CASE
        65 OF BELL CR SCREEN.CLEAR " PROGRAMA ABORTADO"
            "TYPE LEAVE ENDOF
        97 OF BELL CR SCREEN.CLEAR " PROGRAMA ABORTADO"
            "TYPE LEAVE ENDOF
        80 OF BELL CR " PROGRAMA INTERROMPIDO (qq tecla p. cont.)"
            "TYPE KEY DROP ENDOF
        112 OF BELL CR " PROGRAMA INTERROMPIDO (qq tecla p. cont.)"
            "TYPE KEY DROP ENDOF
    ENDCASE

```

Programa:

```

;
;
; THEN
;
; SHOW.PAR
; FILE.NAME "TYPE CR CR
; TSEP=" "TYPE TSEP . " msec" "TYPE CR
; NPON=" "TYPE NPON . " pontos" "TYPE CR
; NPAS=" "TYPE NPAS . " pas./ponto" "TYPE CR
;
; READ.PLOT \ LE DADOS E MOVE MOTOR DE PASSOS
0 DAT1 := 0 DAT2 := 0 DAT3 := 0 DAT4 :=
2.66 NPAS * DT := SKLJ PKLI := AXIS.DEFAULTS
TELA
VERTICAL GRID.OFF LABEL.SCALE.OFF
HORIZONTAL GRID.OFF LABEL.SCALE.OFF
HORIZONTAL AXIS.FIT.ON
0 NPON DT * HORIZONTAL WORLD.SET
-1000 1000 VERTICAL WORLD.SET
WORLD.COORDS .5 0 TICK.JUST 0. 0. AXIS.POINT SOLID 1 COLOR
.025 .012 TICK.SIZE
GRA1 XY.AXIS.PLOT OUTLINE
NORMAL.COORDS .6 .9 POSITION " canal 1 &" LABEL
4 COLOR .8 .9 POSITION " 3" LABEL 1 COLOR
WORLD.COORDS DOTTED
GRA2 XY.AXIS.PLOT OUTLINE
NORMAL.COORDS .6 .9 POSITION " canal 2" LABEL WORLD.COORDS DOTTED
[SPAR] {BORDER} SHOW.PAR {TEXX}
CR " APERTE QUALQUER TECLA PARA INICIAR" "TYPE KEY DROP
" OBOT" GPIB.WRITE
NPON 1 + 1 DO
CR 1 .
1 CH := DEF.CH " CH1 = " "TYPE
READ.CALC 50 * DUP . DAT1 [ 1 ] :=
\ 2 CH := DEF.CH " CH2 = " "TYPE
READ.CALC 50 * DUP . DAT2 [ 1 ] :=
\ 3 CH := DEF.CH " CH3 = " "TYPE
READ.CALC 50 * DUP . DAT3 [ 1 ] :=
\ 4 CH := DEF.CH " CH4 = " "TYPE
READ.CALC 50 * DUP . DAT4 [ 1 ] :=
\ 5 CH := DEF.CH " CH5 = " "TYPE
READ.CALC 50 * DUP . DAT2 [ 1 ] :=
\ 6 CH := DEF.CH " CH6 = " "TYPE
READ.CALC 50 * DUP . DAT6 [ 1 ] :=
STACK.CLEAR
GRA1 I DT * DAT1 [ 1 ] 1 COLOR DRAW.TO
GRA1 I DT * DAT3 [ 1 ] 4 COLOR DRAW.TO
GRA2 I DT * DAT2 [ 1 ] 1 COLOR DRAW.TO
MOVE.TO PKLI NPAS - PKLI :=
TSEP MSEC.DELAY ?ABORT.PAUSA
LOOP
NORMAL.COORDS .15 .15 AXIS.POINT 0 0 TICK.JUST
NPON RAMP DT * DAT1 SUB[ 1 , NPON ]
GRA1 SOLID 1 COLOR XY.AUTO.PLOT OUTLINE

```

Programa:

```

DAT3 SUB[ 1 , NPON ]
NORM.OA1  Aymax AYMIN - * AYMIN +
NPON RAMP DT * SWAP 4 COLOR
XY.DATA.PLOT 1 COLOR
NORMAL.COORDS
.55 0.03 POSITION " ATRASO RELATIVO (fsec)" CENTERED.LABEL
.6 .9 POSITION " canal 1 &" LABEL
4 COLOR .8 .9 POSITION " 3" LABEL 1 COLOR
NPON RAMP DT * DAT2 SUB[ 1 , NPON ] 1 COLOR
GRA2 SOLID XY.AUTO.PLOT OUTLINE
NORMAL.COORDS .55 0.03 POSITION " ATRASO RELATIVO (fsec)" CENTERED.LABEL
.8 .9 POSITION " canal 2" LABEL
.15 .15 POSITION SCREEN.CLEAR BELL
CR
"   QUER ARMAZENAR OS DADOS ? ( S OU N )" "TYPE CR ?S/N
" S" "= IF
      SORT.CH#
      THEN
DEF.VUPORT
;

:  LE.ARQ.NEW          \ LE ARQUIVO NO DISCO
CR BELL " PONHA O DISCO COM O ARQUIVO A SER LIDO" "TYPE "INPUT
CR " QUAL ARQUIVO DESEJA LER ? " "TYPE CR "INPUT "DUP
DEFER> FILE.OPEN
2 SUBFILE PAR FILE>ARRAY
1 SUBFILE FILE>UNNAMED.ARRAY
1 COMMENT>
FILE.CLOSE
CR " QUER PLOTAR O ARQUIVO LIDO ? " "TYPE CR ?S/N
" S" "= IF
      DUF
      GRAPHICS.DISPLAY INTEN.OFF SCREEN.CLEAR FAZ.MENU.3
      AXIS.DEFAULTS GRA VERTICAL GRID.OFF HORIZONTAL GRID.OFF
      0 0 TICK.JUST PAR [ 1 ] RAMP PAR [ 3 ] *
      SWAP XY.AUTO.PLOT
      NORMAL.COORDS .55 .04 POSITION
      " ATRASO RELATIVO (fsec)" CENTERED.LABEL OUTLINE
      .7 .90 POSITION "SWAP LABEL
      THEN
CR "TYPE CR DEF.VUPORT
;

:  1E.ARQ.OLD          \ LE ARQUIVO NO DISCO
CR BELL " PONHA O DISCO COM O ARQUIVO A SER LIDO" "TYPE "INPUT
CR " QUAL ARQUIVO DESEJA LER ? " "TYPE CR "INPUT "DUP
DEFER> FILE.OPEN
3 SUBFILE PAR FILE>ARRAY
2 SUBFILE FILE>UNNAMED.ARRAY
1 SUBFILE FILE>UNNAMED.ARRAY
1 COMMENT>
FILE.CLOSE
CR " QUER PLOTAR O ARQUIVO LIDO ? " "TYPE CR ?S/N

```

Programa:

```

" S" "= IF
  DUP
  GRAPHICS.DISPLAY INTEN.OFF SCREEN.CLEAR FAZ.MENU.3
  AXIS.DEFAULTS GRA VERTICAL GRID.OFF HORIZONTAL GRID.OFF
  0 0 TICK.JUST PAR [ 1 ] RAMP PAR [ 3 ] *
  SWAP XY.AUTO.PLOT
  NORMAL.COORDS .55 .04 POSITION
  " ATRASO RELATIVO (fsec)" CENTERED.LABEL OUTLINE
  .7 .90 POSITION "SWAP LABEL.
  THEN
CR "TYPE CR DEF.VUPOINT
;

: LE.ARQ.HP          \ LE ARQUIVO NO DISCO
CR " QUAL FAMILIA DESEJA LER ? " "TYPE CR "INPUT "FILE.NAME " :=
" B:" "FILE.NAME "CAT " _1.DAT" "CAT
DEFER> FILE.OPEN
2 SUBFILE PAR FILE>ARRAY PAR [ 1 ] NPON :=
1 SUBFILE DAT1 SUB[ 1 , NPON ] FILE>ARRAY
1 COMMENT>
FILE.CLOSE
"FILE.NAME " _2.DAT" "CAT
DEFER> FILE.OPEN
1 SUBFILE DAT2 SUB[ 1 , NPON ] FILE>ARRAY
1 COMMENT>
FILE.CLOSE
"FILE.NAME " _3.DAT" "CAT
DEFER> FILE.OPEN
1 SUBFILE DAT3 SUB[ 1 , NPON ] FILE>ARRAY
1 COMMENT>
FILE.CLOSE
PAR [ 3 ] DT :=
;

: HP.PLOT          \ PLOTA DADOS NO PLOTTER
GRAPHICS.DISPLAY
VERTICAL GRID.OFF LABEL.SCALE.OFF
HORIZONTAL GRID.OFF LABEL.SCALE.OFF
HORIZONTAL AXIS.FIT.ON
NORMAL.COORDS .15 .20 AXIS.ORIG .8 .75 AXIS.SIZE
.025 .012 TICK.SIZE
NORMAL.COORDS .15 .20 AXIS.POINT 0 0 TICK.JUST
NPON RAMP DT * DAT1 SUB[ 1 , NPON ]
GRA1.HP SOLID 1 COLOR XY.AUTO.PLOT OUTLINE
DAT3 1. * ABS SUB[ 1 , NPON ] DUP 1. * [ ]MAX /
0 1. VERTICAL WORLD.SET WORLD.COORDS
NPON RAMP DT * SWAP
XY.DATA.PLOT 1 COLOR
NORMAL.COORDS .6 .9 POSITION " canal 1 & 3" LABEL
.55 0.05 POSITION " ATRASO RELATIVO (fsec)" CENTERED.LABEL
NPON RAMP DT * DAT2 SUB[ 1 , NPON ] 1 COLOR
GRA2.HP SOLID XY.AUTO.PLOT OUTLINE
NORMAL.COORDS .55 .05 POSITION " ATRASO RELATIVO (fsec)" CENTERED.LABEL
.6 .9 POSITION " canal 2" LABEL

```

Programa:

```

LAB.HP OUTLINE NORMAL.COORDS
.5 .5 POSITION "FILE.NAME CENTERED.LABEL BELL
DEF.VUPOINT GRAPHICS.DISPLAY
;
: BT
BLINK.TOGGLE
;
FAZ.MENU.0
: FAZ.MENU.2
(DEF) SCREEN.CLEAR (CENT) 1 BACKGROUND SCREEN.CLEAR
CR INTEN.ON " PUMP & PROBE SOFTWARE" "TYPE
CR " LABORATORIO DE FENOMENOS ULTRA-RAPIDOS - DEQ - UNICAMP " "TYPE
CR " 1989 " "TYPE CR CR
INTEN.ON BT " F1 : " "TYPE BT INTEN.OFF " coleta dados " "TYPE CR
INTEN.ON BT " F2 : " "TYPE BT INTEN.OFF " le arquivo " "TYPE CR
INTEN.ON BT " F3 : " "TYPE BT INTEN.OFF " muda parametros "
" * NAO IMPLEMENTADA * " "CAT "TYPE CR
INTEN.ON BT " F4 : " "TYPE BT INTEN.OFF " sai "TYPE CR
INTEN.ON BT " F5 : " "TYPE BT INTEN.OFF " plota" "TYPE
INTEN.ON {BORDER} INTEN.OFF {TEXX}
;
: SAIR
NORMAL.DISPLAY CR
;
: PLOTA
LE.ARG.HP HP.PLOT NORMAL.DISPLAY FAZ.MENU.2
;
: MUDA
BELL
;
: TECLAS
F1 FUNCTION.KEY.DOES READ.PLOT
F2 FUNCTION.KEY.DOES LE.ARG.NEW
F3 FUNCTION.KEY.DOES MUDA
F4 FUNCTION.KEY.DOES SAIR
F5 FUNCTION.KEY.DOES PLOTA
;
: PUMP&PROBE
NORMAL.DISPLAY SCREEN.CLEAR TECLAS FAZ.MENU.2
PCKEY IF CASE
F1 OF F1 INTERPRET.KEY EXIT ENDOF
F2 OF F2 INTERPRET.KEY EXIT ENDOF
F3 OF F3 INTERPRET.KEY ENDOF
F4 OF F4 INTERPRET.KEY EXIT ENDOF
F5 OF F5 INTERPRET.KEY EXIT ENDOF
MYSELF

```

Programa:

```
                ENDCASE
                THEN MYSELF
;

: NICE.PLOT
  HORIZONTAL GRID.OFF
  VERTICAL GRID.OFF
  NORMAL.COORDS
  7.65 10.3 PLOTTER.SIZE
  .5 .5 AXIS.SIZE
  .012 .012 TICK.SIZE
  0 0 TICK.JUST
  5 5 AXIS.DIVISIONS
  .29 .29 AXIS.ORIG
  .29 .29 AXIS.POINT
  HORIZONTAL 0 1 LABEL.POINTS
  VERTICAL 0 1 LABEL.POINTS
;

: STARTUP
  HP.INIT
  STD.INIT
  CREATE."FILE.NAME
  STORE.FUNCTION.KEYS
  F10 FUNCTION.KEY.DOES PUMP&PROBE
  PUMP&PROBE
;
```