



Ultrafast Phenomena and Optical Communications Group

Gleb Wataghin Physics Institute - UNICAMP



UNICAMP

*Este exemplar corresponde
à redação final da Tese
de Doutorado de Lázaro
Padilha, aprovada pela
Comissão Julgadora.*

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física "Gleb Wataghin"
Departamento de Eletrônica Quântica

19/3/07

Estudo de Fenômenos Ópticos Ultra-rápidos Lineares e Não-lineares em Pontos Quânticos Semicondutores.

Por:

Lázaro Aurélio Padilha Junior

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz

Campinas
-2006-

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

P134e	<p>Padilha Junior, Lázaro Aurélio</p> <p>Estudo de fenômenos ópticos ultra-rápidos lineares e não-lineares em pontos quânticos semicondutores / Lázaro Aurélio Padilha Junior. -- Campinas, SP : [s.n.], 2006.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Carlos Henrique de Brito Cruz. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".</p> <p style="text-align: center;">1. Fenômenos ultra-rápidos. 2. Pontos quânticos. 3. Ótica não-linear. 4. Absorção de dois fótons. 5. Chaveamento ótico. I. Cruz, Carlos Henrique de Brito. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.</p> <p style="text-align: right;">(vsv/ifgw)</p>
-------	---

- **Título em inglês:** Study of ultrafast linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum dots
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Ultrafast phenomena
 2. Quantum points
 3. Nonlinear optics
 4. Two-photon absorption
 5. Optical switching
- **Área de concentração:** Propriedades Óticas e Espectroscopia da Matéria Condensada ; Outras Inter. da Matéria Com. Rad. e Part.
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Carlos Henrique de Brito Cruz
Prof^a Mônica Alonso Cotta
Prof. Hugo Luiz Fragnito
Prof. Franklin Massami Matinaga
Prof. Lucio Hora Acioli
- **Data da defesa:** 18.09.2006
- **Programa de Pós Graduação em:** Física



ANU
40



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE LÁZARO AURÉLIO PADILHA JUNIOR – RA 981499 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 18 / 09 / 2006.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz (Orientador do Candidato) –
DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Lucio Hora Acioli – DF/UFPE

Prof. Dr. Franklin Massami Matinaga – ICEX/UFMG

Prof. Dr. Hugo Luis Fragnito – DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dra. Mônica Alonso Cotta – DFA/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Primeiramente cabe-me agradecer ao Brito não apenas pela orientação repleta de idéias e esclarecimentos de dúvidas (lembro-me principalmente do “guia” como alinhar um sistema de bombeio e prova) nesses mais de quatro anos, mas também pelo apoio, pela amizade e pela confiança, afinal, foi uma demonstração de grande confiança entregar-me o Laboratório de Fenômenos Ultrarápidos, para que eu pudesse recolocar “lenha na fornalha”.

Aos demais professores do CePOF, especialmente, o Lenz e o Hugo pelas infinitas discussões ajudas com os experimentos e, acima de tudo, pela amizade e o Barbosa pelas amostras de pontos quânticos de CdTe. E também ao Amir Caldeira, meu orientador de iniciação científica e meu professor de Quântica I e II, pela amizade e pela força e encorajamento.

Aos meus amigos do Laboratório de Fenômenos Ultrarápidos, a Elita, o Zezinho (que vai sentir saudade do mel de Socorro) e o Cristiano e aos amigos de outros laboratórios, de forma especial o Paulo (ainda vamos publicar um paper juntos), o Gustavo, o Andrés, o Antonio, a Luciana, o Eugenio, o Enver e o Wendel.

Aos técnicos da oficina mecânica que sempre estiveram dispostos a me ajudar com as peças, especialmente o Joãozinho e o Julio. Às meninas da secretaria, a Marta e a Valéria que sempre me ajudaram, e à dona Meires com seus chazinhos milagrosos. Um agradecimento muito especial à Simone, a quem posso chamar de minha “mãe na UNICAMP” pelos tantos galhos que ela quebrou mesmo quando eu estava nos Estados Unidos fazendo meu Doutorado “sanduíche”, à Eliane, pela amizade e pelos muitos cafézinhos tomados juntos enquanto discutíamos o futuro, e à Dominique pelas muitas vezes que me salvou com os paus dos computadores.

I'd like to thank all the guys in the NLO Group at CREOL, first of all, Prof. Van Stryland and Prof. Hagan for receiving me at their group and giving me all the support I needed during my one year as a Visiting Student, and to all my colleagues in the group, especially Scott, Gero, and Jie “Jeff” Fu, who are my real friends.

Saindo um pouco da esfera acadêmica, gostaria de agradecer alguns amigos, ou talvez irmãos, que sempre estiveram do meu lado, me apoiando em minhas decisões, mas também nunca deixando de me suprir com suas grandes idéias! Edison “Nuni”, João e Tiago “Xura”, valeu!

Por fim, gostaria de agradecer às pessoas que mais me apoiaram e sempre estiveram comigo, aquelas pessoas à quem dedico essa tese, afinal são tão merecedores quanto eu mesmo. Mãe, Pai, Kátia (que me aguentou por 7 anos dividindo o apartamento!), Juliana, Li e Vó Teresa (especialmente pela muitas rezas pelo “netinho”), obrigado por tudo, sem o apoio de vocês, nunca teria chegado lá!

Esta tese contou com o apoio financeiro da FAPESP e da CAPES

Aos Meus pais, que sempre me
apoiam e acreditam em mim

Resumo

Nesta tese as propriedades ópticas lineares e não-lineares em pontos quânticos de semicondutores de band-gap diretos, CdTe e CdSe, são estudados em escala temporal de femtossegundos, especialmente aquelas propriedades importantes para aplicações em chaveamento totalmente óptico, como o tempo de resposta e a susceptibilidade de terceira ordem. Os processos de recombinação de elétrons fotoexcitados são investigados assim como seus tempos de resposta, usando um modelo teórico que considera a influência dos estados de armadilhas de superfície e da recombinação Auger.

As propriedades ópticas não lineares de terceira ordem, absorção de dois fótons e efeito Kerr óptico, são estudados através de diferentes técnicas experimentais: Z-scan, bombeio e prova e foto-luminescência excitada por dois fótons. Forte influência do tamanho dos nanocristais é observada, especialmente nos espectros de absorção de dois-fótons. Modelos teóricos baseados na aproximação de massa efetiva e no modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane são usados para descrever a influência do confinamento quântico nos processos de absorção de dois-fótons degenerados e não-degenerados. A importância da mistura das bandas de buracos é observada no ajuste teórico dos espectros de absorção de dois fótons.

Finalmente, chaves totalmente ópticas operando por saturação de absorção e por controle de polarização são demonstradas para pontos quânticos de CdTe em matriz vítrea.

Abstract

In this thesis the linear and non-linear optical properties of direct band-gap semiconductors, CdTe and CdSe, quantum dots are studied at femtosecond time scale, mainly those properties important for applications in all-optical switching such as response time and third order susceptibility. The photo-excited electron recombination processes are investigated as well their response time using a theoretical model considering the influence of the surface trapping states and the Auger recombination.

The third order nonlinear optical properties, two-photon absorption and optical Kerr effect, are studied by different experimental techniques: Z-scan, pump and probe and two-photon induced photo-luminescence. Strong influence from the nanocrystals size is observed, especially on the two-photon absorption spectra. Theoretical models based on the effective mass approximation and Kane's $\vec{k} \cdot \vec{p}$ model are used to describe the influence of the quantum confinement on the degenerate and non-degenerate two-photon absorption processes. The importance of the hole band mixing is easily seen from the two-photon absorption fitting.

Finally, all-optical switching by absorption saturation and polarization control are demonstrated for CdTe quantum dots in doped glass.

Índice

Lista de Figuras	xiii
Introdução	01
Cap. I – Confinamento Quântico em Semicondutores: Amostras Estudadas	09
I - 1. Modelos teóricos.....	11
I – 1.1 – Modelo de Massa Efetiva.....	15
I – 1.2 – Modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane.....	18
I – 1.3 – Absorção de um fóton.....	21
I – 2. Amostras de CdTe e CdSe.....	23
I – 2.1 – Amostras de CdTe.....	23
I – 2.2 – Amostras de CdSe.....	27
Cap. II - Sistemas Experimentais: Laser de Ti:safira e Autocorrelador	33
I - 1. Laser de Ti:safira.....	34
II– 1.1 – Laser de Ti:safira de 80MHz.....	37
II– 1.2 – Laser de Ti:safira Amplificado.....	39
II – 2. Autocorrelador.....	42
Cap. III - Dinâmica Não-linear de Portadores em Pontos Quânticos	47
III - 1. Excitação Óptica.....	48
III – 2. Processos de Relaxação em Pontos Quânticos.....	51
III – 2.1 – Interação Elétron-Fônon.....	52

III – 2.2 – Relaxação Intrabanda.....	54
III – 2.3 Recombinação Direta Radiativa.....	56
III – 2.4 Relaxação para Estados de Superfície.....	57
III – 2.5 Relaxação para Estados de Armadilhas Profundas.....	58
III – 2.6 Recombinação Auger.....	60
III – 3. Dinâmica Mista Aplicada a Pontos Quânticos de CdTe.....	62
III – 3.1 Transiente da Transmissão.....	65
III – 3.2 Experimento de Bombeio e Prova.....	67
III - 3.2-1 Programação em LabVIEW.....	70
III – 3.3 Resultados Experimentais.....	72
III – 3.2-1 Estimativa da Constante de Auger.....	78
Cap. IV - Chave Ultra-rápida Totalmente Óptica: Demonstrações de Princípios	79
IV - 1. Primeiros Resultados.....	81
IV-2. Estudo do <i>Baseline</i>	85
IV – 2.1 – Influência do Acúmulo de Portadores em Estados Excitados.....	85
IV – 2.2 – Influência do Efeito Térmico.....	87
IV – 2.3 – Resultados Finais – Altas Frequências de Modulação.....	95
Cap. V - Absorção de Dois Fótons em Pontos Quânticos: Casos Degenerado e Não-degenerado	99
V - 1. Absorção de Dois-Fótons.....	101
V – 1.1 – Modelo da Massa Efetiva.....	102
V – 1.1.1 – Análise da Não-centrossimetria.....	105
V – 1.2 – Modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane.....	107
V - 2. Montagens Experimentais.....	111
V – 2.1 – Bombeio e prova com luz branca (<i>White light pump and probe</i>).....	111
V – 2.2 – Z-Scan.....	115
V – 2.3 – Fotoluminescência de dois-fótons (2PF).....	120
V - 3. Absorção de Dois-Fótons Degenerados.....	121

V- 3.1 – Amostras de CdTe.....	122
V- 3.2 – Amostras de CdSe.....	128
V - 4. Absorção de Dois-Fótons Não-Degenerados.....	133
V - 5. Seção de Choque de Absorção de Dois-Fótons.....	140
V- 5.1 – Influência da distribuição de Tamanhos.....	145
Cap. VI - Índice de Refração Não-Linear – Chave Óptica por Controle de Polarização	149
VI - 1. Índice de Refração Não-linear – Medidas de Z-scan.....	150
VI- 1.1 – Influência da Absorção de Dois Fótons.....	154
VI - 2. Resultados Experimentais.....	155
VI - 3. Chave Óptica por Controle de Polarização.....	162
Conclusões	169
Apêndice I	175
Apêndice II	179
Apêndice III	185
Referências Bibliográficas	193

Lista de Figuras

FIG. 1 Variação da posição do <i>gap</i> de energia para pontos quânticos de diferentes semicondutores.....	03
FIG. 1- 1 Influência do confinamento quântico em semicondutores.....	10
FIG. 1- 2 Estrutura eletrônica para o CdTe.....	12
FIG. 1- 3 Estrutura eletrônica do CdSe hexagonal.....	13
FIG. 1- 4 Cinco primeiras transições permitidas para pontos quânticos de CdSe pelo modelo de massa efetiva a), e pelo modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane b). Os pontos são os raios médios medidos pelas imagens de TEM.....	22
FIG. 1- 5 Densidade óptica (a) e imagens de TEM (b) da amostra CdTe-750.....	24
FIG. 1- 6 Densidade óptica das amostras do segundo grupo estudado.....	25
FIG. 1- 7 Imagens TEM para a amostra CdTE-570.....	26
FIG. 1- 8 Imagens TEM para a amostra CdTe-600.....	26
FIG. 1- 9 Absorção linear das amostras de CdSe, CLF, ODE e MTH significa que os QDs estão dispersos em Clorofórmio, Octadeceno e Metanol, respectivamente.....	28
FIG. 1- 10 Imagem de TEM para a amostra CdSe-610.....	29
FIG. 1- 11 Imagem de TEM para a amostra CdSe-590.....	29
FIG. 1- 12 Imagem de TEM para a amostra CdSe-572.....	30

FIG. 1- 13 Imagem de TEM para a amostra CdSe-555.....	30
FIG. 1- 14 Imagem de TEM para a amostra CdSe-534.....	31
FIG. 2-1 a) Bandas de absorção e de fluorescência (emissão) do cristal de Ti:safira; b) Níveis de energia para o cristal de Ti:safira.....	35
FIG. 2-2 Efeito KLM atuando em conjunto com a fenda.....	36
FIG. 2-3 Esquema básico do laser pulsado de Ti:safira.....	37
FIG. 2-4 Cavidade de um laser de Ti:safira de fsec <i>Spectra Physics - Tsunami</i>	38
FIG. 2-5 Prismas para compensar os efeitos da GVD... ..	38
FIG. 2-6 Espectro de Emissão do TOPAS 1. SFI = Geração de soma de frequência; SHS = Geração de segundo harmônico do Sinal; SHI = Segundo harmônico do Idler; O Idler vai de 1600nm até 2200nm.....	40
FIG. 2-7 O mesmo que a Fig. 2-6 mas para o TOPAS 2.....	41
FIG. 2-8 – Fontes de femtosegundos usada para o estudo da espectroscopia não linear em pontos quânticos.....	42
FIG. 2-9 Sistema de autocorrelação por geração de segundo harmônico. O segundo harmônico é ilustrado pelo feixe azul na figura.....	43
FIG. 2-10 Geração de Segundo harmônico pelo crystal KDP quando os dois pulsos chegam ao mesmo instante ao cristal o campo resultante se propaga na direção da soma dos campos, sendo possível detectar o sinal na direção bissetora da direção de propagação dos dois feixes.....	44
FIG. 2-11 Sistema usado para encontrar o ângulo de incidência ideal. O controle superior regula o ângulo polar e o inferior, o ângulo azimutal.....	45
FIG. 2-12 Resultados do sistema de autocorrelação usado para medir a largura temporal dos pulsos. A largura temporal é FWHM.....	46

FIG. 3- 1 Antes da excitação óptica os elétrons estão em estados discretos na banda de valência. A absorção de um fóton excita um elétron para a banda de condução, deixando o estado que antes estava populado por ele, ocupado por um buraco.....49

FIG. 3- 2 Espectro do laser de Ti:safira pulsado obtido em um Optical Spectrum Analyser. A largura FWHM espectral do pulso é da ordem de 10 nm.....50

FIG. 3- 3 Espectro de espalhamento Raman para diferentes energias do laser de excitação. Observa-se a presença de um pico de fônon óptico de superfície com energia menor que o longitudinal óptico.....53

FIG. 3- 4 Após ser opticamente excitado para um estado da banda de condução (B ou C), o portador relaxa para o estado A, o de menor energia.....54

FIG. 3- 5 Recombinação Radiativa Direta é o processo inverso à absorção. Se compararmos essa figura com a 4-1, vemos que o estado final dessa figura corresponde ao inicial da 4-1 e vice-versa.....56

FIG. 3- 6 Na recombinação Auger um par elétron-buraco se aniquila e a energia é absorvida por um terceiro portador (na figura representado pelo "elétron" cinza claro) que será excitado para níveis mais energéticos.....61

FIG. 3- 7 Resumo da dinâmica dos portadores em pontos quânticos. Após a excitação óptica eles relaxam rapidamente para estados de superfície. A partir desses estados eles podem decair para o estado fundamental ou ir para estados de armadilhas profundas por recombinação Auger. Nas armadilhas profundas os portadores ficam por um tempo bastante longo e depois decaem para o estado fundamental.....64

FIG. 3- 8 Esquema do sistema de bombeio e prova.....67

FIG. 3- 9 Rotação da polarização do feixe de bombeio usando jogo de dois espelhos.....68

FIG. 3- 10 Esquema dos feixes no chopper. Com esta configuração a chance de detecção de resíduos do bombeio diminui drasticamente.....70

FIG. 3- 11 Programa usado na aquisição de dados do experimento de bombeio e prova.....	71
FIG. 3- 12 Resultado do alinhamento do sistema de bombeio e prova com a amostra RG-780.....	72
FIG. 3- 13 Absorção e fotoluminescência à temperatura ambiente para a amostra CdTe-750.....	73
FIG. 3- 14 Transiente de Transmissão medido para diferentes potências de bombeio. A medida que aumentamos a intensidade do laser de bombeio, o processo de relaxação se acelera.....	74
FIG. 3- 15 Ajuste das curvas teóricas aos resultados obtidos experimentalmente.....	75
FIG. 3- 16 Logarítimo da transmissão para três diferentes bombeios. Vê-se mais claramente a dependência com a intensidade de bombeio e a contribuição não exponencial para tempos mais longos.....	75
FIG. 3- 17 O crescimento da constante τ_{auger}^{-1} como função da potência do laser é mostrada ser quadrática uma vez que o coeficiente angular da reta é $2,1 \pm 0,3$	77
FIG. 4- 1 Esquema do funcionamento da chave óptica proposta. O atraso entre dois pulsos subsequentes deve ser maior ou igual o tempo de resposta do material para que um não interfira no outro.....	81
FIG. 4- 2 Experimento de bombeio e prova com dois pulsos de bombeio para o estudo de princípio de chaveamento óptico.....	82
FIG. 4- 3 Bombeio e prova com dois pulsos de bombeio. O transiente na transmissão do pulso de prova é independente para cada um dos pulsos de excitação quando o atraso entre eles é maior que 1 ps.....	83
FIG. 4- 4 Efeito de um segundo feixe de bombeio sobre a transmissão da amostra. Além de gerar um segundo pico na transmissão, o baseline da transmissão também aumenta. Medida feita a 580Hz de modulação.....	84

FIG. 4- 5 Bombeio e prova com bombeios de femtosegundos e CW.....	86
FIG. 4- 6 Resultados de bombeio e prova com e sem a presença do bombeio CW.....	87
FIG. 4- 7 Quando a frequência é ω_0 no estado estacionário a temperatura média aumenta e existe também uma componente <i>AC</i> que oscila na mesma frequência da modulação do pulso. Quando a frequência de modulação é triplicada, a componente <i>DC</i> torna-se maior do que para ω_0 , mas a parte <i>AC</i> tende a zero.....	89
FIG. 4- 8 O laser incide no centro da amostra vindo da direção <i>Z</i> . As linhas tracejadas indicam as regiões da amostra com mesma temperatura.....	90
FIG. 4- 9 a) Queda no valor do baseline com o aumento da frequência. Para frequências maiores que 2.5kHz o baseline chega a um limite inferior. b) A equação (4.10) ajusta os dados experimentais com erro menor que 1%.....	93
FIG. 4- 10 Dependência do baseline com a potência de bombeio. A baixas frequências, 500Hz, o baseline aumenta linearmente, mas para altas frequências, 3100Hz, o baseline é praticamente constante.....	94
FIG. 4- 11 Resultados para chave óptica a altas frequências de modulação. Não há diferença entre o baseline com um só pulso e com dois pulsos de bombeio. Cada curva está verticalmente deslocada para maior clareza na observação dos resultados.....	95
FIG. 4- 12 Ajuste teórico para o resultado de uma chave operando a taxa de 1Tbit/s. Observamos que para essa taxa, um pulso irá causar uma pequena interferência apenas no pulso seguinte e não nos próximos.....	99
FIG. 5 - 1 Comparação entre as transições e suas forças de oscilador calculadas pelos modelos de massa efetiva e $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane.....	110
FIG. 5 - 2 Monstagem experimental para o experimento de bombeio e prova com luz branca (white light continuum pump and probe).....	112
FIG. 5 - 3 <i>Walk-off</i> temporal para o octadeceno e para o metanol medidos por OKE.....	115

FIG. 5 - 4 Esquema do experimento de Z-scan com abertura "aberta" para a medida do coeficiente de absorção de dois fótons.....	116
FIG. 5 - 5 Perfil espacial do feixe usado no experimento de Z-scan com e sem filtro espacial. É importante manter o pulso o mais próximo possível de um gaussiano para garantir a confiabilidade dos resultados experimentais.....	118
FIG. 5 - 6 Z-scan feito com três diferentes energias por pulso. O ajuste pela equação (5.25) resulta no mesmo valor de β para as três energias, indicando que o sistema está alinhado e que só a absorção de dois fótons está sendo medida.....	119
FIG. 5 - 7 Esquema experimental para as medidas de 2PF.....	121
FIG. 5 - 8 Gráfico de Z-scan para medida da absorção de dois fótons.....	123
FIG. 5 - 9 Absorção de dois fótons degenerados para as amostra CdTe-750, CdTe-600 e CdTe <i>bulk</i> . Comparando com a teoria e resultados para semicondutores <i>bulk</i> vê-se a diferença introduzida pelo confinamento quântico.....	124
FIG. 5 - 10 Cada <i>canal</i> apresenta resultado diferente para o espectro de 2PA. Pelo ajuste dos resultados experimentais verifica-se qual <i>canal</i> é o dominante no processo.....	125
FIG. 5 - 11 Espectros de absorção de dois fótons degenerados para pontos de CdTe ajustados pelo modelo de bandas parabólicas. Os dados em vermelho são devido ao efeito de <i>photo-darkening</i>	127
FIG. 5 - 12 Absorção linear e fotoluminescência por absorção de um fóton para diferentes comprimentos de onda de excitação para o cálculo do quantum yield das quatro amostras de CdSe estudadas.....	129
FIG. 5 - 13 Espectros de absorção de dois fótons para as 4 amostras de CdSe estudadas.....	130
FIG. 5 - 14 Ajuste teórico para o espectro de absorção de dois fótons para as amostras CdSe-590 e CdSe-574. Os ajustes mostram a influência da mistura das bandas.....	131
FIG. 5 - 15 O mesmo que a Fig. 5-14 mas para as amostras CdSe-555 (a) e CdSe-534 (b).....	131
FIG. 5 - 16 Curva típica de bombeio e prova para o estudo de absorção de dois fótons não degenerados.....	134

FIG. 5 - 17 Absorção de dois fótons não degenerados para as amostras CdTe-750 e CdTe-600.....	135
FIG. 5 - 18 Ajuste teórico pelo modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane para a absorção de dois fótons não degenerados na amostra CdTe-600.....	136
FIG. 5 - 19 Comparação entre os valores medidos para a absorção de dois fótons não degenerados para três amostras de CdTe.....	137
FIG. 5 - 20 Absorção de dois fótons não-degenerados para amostras de CdSe para dois diferentes comprimentos de onda de bombeio.....	137
FIG. 5 - 21 Comparação entre os espectros de absorção de dois fótons degenerados e não-degenerados para 4 amostras. Vê-se o aumento do coeficiente devido ao <i>Resonant Enhancement</i>	139
FIG. 5 - 22 Comparação entre as seções de choque para os diferentes tamanhos de pontos quânticos de CdTe.....	141
FIG. 5 - 23 Seção de choque para as quatro diferente amostras de pontos quânticos de CdSe. O ajuste teórico é pelo modelo de Kane.....	141
FIG. 5 - 24 Comparação das seções de choque para as amostras de CdTe (a) e CdSe (b) normalizada pelo tamanho dos nanocristais.....	142
FIG. 5 - 25 Comparação entre o espectro de seção de choque de dois fótons para a amostra CdSe-590 e uma das moléculas orgânicas com maior seção de choque já reportada, TOR-I-103, cuja estrutura é mostrada juntamente com o espectro de absorção linear. Vê-se que enquanto a molécula apresenta um pico mais alto, os pontos quânticos apresentam espectros mais largos, deixando clara a influência da distribuição de tamanhos.....	144
FIG. 5 - 26 Esquema para estudo da influência da dispersão de tamanhos na absorção de dois fótons em pontos quânticos.....	145
FIG. 5 - 27 Comparação teórica entre as seções de choque para amostras com o mesmo raio médio mas com diferente distribuição de tamanho.....	153

FIG. 6- 1 Esquema do experimento de Z-scan com abertura "fechada" para a medida do índice de refração não-linear.....	150
FIG. 6- 2 Z-scan com abertura "fechada". Medidas para a amostra referência, CS ₂ , a 650nm. As diferentes intensidades são para melhor verificar o valor de n_2 medido e também se ele é constante com a intensidade para sinais menores que 30%. O sinal tipo vale-pico é característica de n_2 positivo.....	153
FIG. 6- 3 Influência da absorção de fótons no gráfico do índice de refração não-linear. c) é a divisão da curva em b) pela curva em a). O ajuste é feito considerando absorção não-linear nula.....	155
FIG. 6- 4 Z-scan com abertura "fechada" para a amostra CdTe-750. Em a) é mostrada a dependência do sinal com a intensidade de bombeio, em b) vê-se que o valor de n_2 diminui com a diminuição da energia do fóton.....	156
FIG. 6- 5 Saturação de Δn observada na amostra. $\Delta n_{MAX}=3 \times 10^{-4}$	156
FIG. 6- 6 Medida do índice de refração não-linear para a amostra CdSe-610. o valor de n_2 para esse comprimento de onda, já considerando a concentração dos pontos quânticos é $-2.25 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$	157
FIG. 6- 7 O mesmo que a Fig. 6-6 mas para a amostra CdSe-574. O valor de $n_2(600) = -18 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$	158
FIG. 6- 8 O mesmo que a Fig. 6-6 mas para a amostra CdSe-555. O valor de $n_2(590) = -3.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$	159
FIG. 6- 9 Espectro de n_2 para as 4 amostras estudadas.....	159
FIG. 6- 10 Ajuste teórico para os resultados para a amostra CdSe-610. A curva que melhor ajusta é aquela considerando o <i>band-gap</i> como sendo no começo do primeiro pico e não na sua posição central.....	161
FIG. 6- 11 Esquema experimental para a medida de n_2 pelo modo OKE.....	163
FIG. 6- 12 OKE para a amostra CdTe-750. O valor de n_2 é calculado pela mudança na polarização.....	165

FIG. 6- 13 Demonstração do princípio de operação de chave óptica por rotação de polarização para a amostra CdTe-750.....166

Introdução

No curso das pesquisas científicas relacionadas às propriedades físicas dos cristais semicondutores, constatou-se que os microcristais apresentavam espectros de absorção linear diferente dos macrocristais. Diante de tais dados, verificados pela primeira vez há mais de meio século, acreditou-se, no início, que o deslocamento para o azul observado nos microcristais de AgI [1] e AgBr [2] não era atribuído à mudança de *gap* da banda de energia, mas sim às interações entre a superfície do cristal e a matriz.

Não obstante o avanço dos estudos na área verificados durante os anos que se seguiram, foi apenas na década de 1980 que Efros e Efros fizeram a primeira descrição da estrutura eletrônica desses microcristais e mostraram que o deslocamento para o azul é resultado do confinamento quântico e que o *gap* de energia depende do tamanho dos cristais [3], sendo possível escolher o *gap* de energia pelo controle do tamanho dos cristais.

Até este momento, não havia a possibilidade de aplicação desses microcristais, restringindo o estudo dos mesmos ao plano de física fundamental. Foi a partir de então que

começa a busca pelo domínio sobre o processo de fabricação de cristais com confinamento quântico.

Os efeitos do confinamento quântico foram demonstrados já nos experimentos relacionados às camadas semicondutoras bidimensionais (também chamadas de *sandwiches*), mesmo antes das descrições teóricas de Efros e Efros, mais precisamente com 15 anos de antecedência [4]. A invenção do *molecular beam epitaxy* (MBE) pelos laboratórios da então “Bell Telephone Laboratories” possibilitou crescer estruturas semicondutoras com menores dimensões.

Voltando-se para uma época mais recente, cumpre apontar que nas duas últimas décadas diversos grupos têm desenvolvido diferentes técnicas de fabricação dos pontos quânticos, começando pela fabricação de vidros dopados com nanocristais semicondutores pela técnica de fusão dos componentes do vidro juntamente com os precursores semicondutores e tratamento térmico para selecionar o tamanho dos pontos quânticos, chegando aos filmes finos de pontos quânticos e aos pontos quânticos coloidais dispersos nos mais distintos solventes.

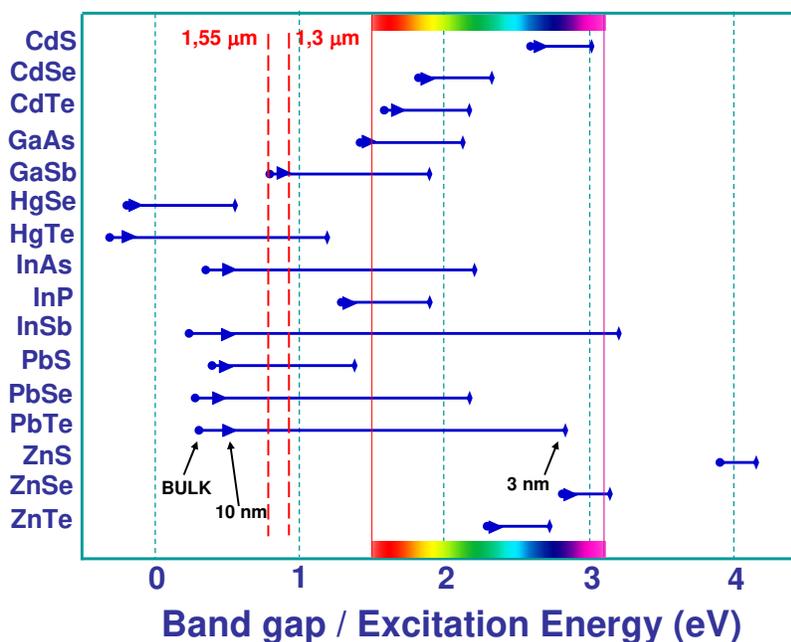


FIG. 2 Variação da posição do *gap* de energia para pontos quânticos de diferentes semicondutores.

As técnicas de crescimento dos pontos quânticos são muitas e o controle do tamanho, e, conseqüentemente, da região de absorção, da dispersão de tamanho e, em alguns processos, até mesmo da orientação dos nanocristais, faz com que eles surjam nesse contexto como uma esperança para aplicações nas mais diversas áreas. A Fig. 1 mostra a região abrangida pelo pico de absorção para pontos quânticos de diferentes semicondutores [5].

O estudo dos nanocristais não se restringe, porém, somente às aplicações acima citadas nos ramos da biotecnologia, telecomunicações, lasers e células solares, mas assume fundamental importância, outrossim, na formulação de conceitos e esquemas de física fundamental relacionados a estruturas semicondutoras com dimensões finitas. Isso porque em tais pontos quânticos as propriedades ópticas e a estrutura eletrônica são significativamente diferentes daquelas apresentadas pelos semicondutores *bulk*. As alterações apresentadas revelam, inclusive, que a estrutura tem propriedades que chegam a ser semelhantes à de um átomo nanométrico, por isso, algumas vezes, tal estrutura é chamada de átomo gigante ou átomo artificial. Entretanto, devido às imperfeições da distribuição da amostra, como tamanho, formato ou mesmo variações estruturais, não se consegue até o momento, reproduzir um comportamento idêntico ao atômico, o que seria desejável para aplicações em dispositivos ópticos [6]. Apesar disto, na última década, os pontos quânticos semicondutores aparecem como um dos materiais com maior potencial para possíveis aplicações nas mais diversas áreas.

Com o rápido crescimento dos sistemas de comunicação através de fibra óptica surge a necessidade de novos materiais para o desenvolvimento de chaves ópticas. Nos dias atuais, fibras ópticas são capazes de transportar dados a taxas de centenas de Gbit/s, enquanto que o processo de chaveamento, que utiliza dispositivos opto-eletrônicos, atua como o “gargalo” do processo pois é capaz de operar apenas a taxas muito menores. O propósito seria substituir os dispositivos eletrônicos por dispositivos totalmente ópticos, que seriam mais rápidos. Para isso, necessita-se de materiais que apresentem alta não-linearidade óptica e rápido tempo de resposta.

As propriedades ópticas não-lineares dos pontos quânticos ainda geram muitas contradições. Banfi et. al. (1998) [7] mostrou que não há grandes alterações entre as propriedades ópticas dos pontos quânticos e dos semicondutores *bulk*, já Cotter et. al (1992) [8] e Wu et. al. (2000) [9] apresentaram resultados muito distintos dos apresentados por Banfi. Contudo, já foi mostrado que vidros dopados com pontos quânticos de CdTe apresentam índice

de refração não-linear relativamente alto se comparado com o de semicondutores no estado *bulk*, principalmente próximo à região de ressonância [10]. Sergio Tsuda mostrou ser possível o chaveamento óptico por controle da polarização da luz em vidros dopados com nanocristais de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ [11].

Por outro lado, no que se refere ao tempo de resposta, os pontos quânticos do grupo II-VI têm mostrado recombinação dos portadores cerca de 1000 vezes mais rápidos que os *bulks* [10,12]. A grande densidade de estados de superfície, que são estados relacionados à diferença entre as constantes dielétricas do ponto quântico e da matriz, devido ao tamanho finito dos pontos quânticos, têm importância decisiva no processo de recombinação nos pontos quânticos, acelerando-o. Tsunetomo et. al. (1995) demonstraram que, utilizando pontos quânticos de CdTe, era possível simular chaveamento óptico com taxa de 250Gbit/s, ou seja, a distância temporal entre dois sinais era de apenas 4ps [13].

Para a biologia, os pontos quânticos surgem como promissores marcadores de sistemas biológicos. O controle da região do *gap* de absorção e também a posição do pico de fotoluminescência, juntamente com o largo espectro de absorção e o estreito pico de fotoluminescência, são características ideais para esse tipo de aplicação. Uma outra vantagem é o fato de que os pontos quânticos semicondutores não são tóxicos e são mais estáveis que os corantes orgânicos atualmente utilizados.

A presença dos estados de superfície diminui a eficiência de fotoluminescência dos pontos quânticos pois esses estados são responsáveis por decaimento não-radioativo. Para evitar esse tipo de decaimento, uma capa de polímero inorgânico ou até mesmo de outro semicondutor com *gap* maior é colocada sobre o ponto quântico. Esse tipo de sistema é chamado de *core-shell*. [14]

As aplicações de pontos quânticos em sistemas biológicos abrange também imageamento 3-D por fotoluminescência excitada por dois fótons, que é mais precisa que a de um fóton pois pode-se formar imagens em três dimensões já que a absorção de dois fótons é fortemente dependente da intensidade da luz e, quando o feixe laser é focalizado no sistema, a amostra irá luminescer apenas na região correspondente ao foco do laser. Outros materiais, como algumas moléculas orgânicas [15], podem apresentar absorção de dois fótons maiores que a dos

pontos quânticos, mas uma vantagem de se usar os pontos quânticos é que seu espectro de absorção de dois fótons é, em geral, muito mais largo que o de alguma molécula orgânica, podendo ser excitado por diferentes tipos de laser. Larson et.al. [16] mostraram espectros de pontos quânticos encapsulados com largura de até 300nm com seção de choque de dois fótons maior que 10.000GM (1GM-Goeppert Mayer = 10^{-50} cm⁴s), bem como acentuada redução da seção de choque com a diminuição de tamanho dos pontos quânticos.

Além das possíveis aplicações acima enumeradas para os pontos quânticos, diversas outras, como o uso em células solares [17-18] e em computadores quânticos [19-20], também merecem destaque.

Visando todas essas possibilidades e também o entendimento dos processos ópticos, lineares e não-lineares desses materiais, o Laboratório de Fenômenos Ultrarápidos e o Grupo de Materiais Vítreos do IFGW há mais de uma década vêm dedicando grande parte de seus trabalhos aos nanocristais.

Os primeiros trabalhos do grupo datam do final da década de 1980 e estavam voltados para o crescimento e primeiras caracterizações de pontos quânticos de CdTe, pois acreditava-se ter maior não-linearidade que CdSe e CdS, mais comuns na época, por ter maior raio de Bohr [21-22]. Durante esses mais de 15 anos, desenvolveram-se várias técnicas para crescimento e de caracterização de diferentes pontos quânticos em diferentes matrizes [22-25].

Sérgio Tsuda estudou os efeitos do confinamento quântico no espectro de absorção e na dinâmica dos portadores e verificou efeitos como *band-filling* e deslocamento *Stark* em pontos quânticos de CdTe e CdSSe[26]. Carlos Oliveira [27] desenvolveu um estudo do confinamento quântico em pontos quânticos semicondutores do grupo II-VI, como o CdTe e o CdSe, utilizando modelos simples como o de massa efetiva e modelos mais completos baseados na aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane [28-29]. Com isso ele descreveu espectros de absorção e de fotoluminescência de excitação para pontos quânticos de CdTe, que são os pontos quânticos mais estudados até o momento pelo grupo.

Ricardo Priero estudou fenômenos ultra-rápidos em vidros dopados com pontos quânticos de CdTe [30], mostrando aspectos não lineares da dinâmica dos portadores nessas estruturas.

Também nos pontos quânticos de CdTe, Marcela Redígolo fez um estudo completo da fotoluminescência e fotoluminescência de excitação [31-32]

Já na segunda metade da década de 1990 começou o desenvolvimento de pontos quânticos com dois tratamentos térmicos (o que melhora a qualidade óptica do material) [22], além do estudo de diferentes semicondutores, com destaque para os vidros dopados com pontos quânticos de PbTe [23-33]. Esses surgem como bons candidatos às aplicações em comunicações ópticas pois apresentam o *gap* de absorção e o pico de fotoluminescência na região de 1,3 μ m e 1,5 μ m, que são de interesse nessa área.

Outros processos de fabricação de pontos quânticos também foram desenvolvidos e hoje em dia, somado aos pontos quânticos em matrizes vítreas, também são produzidos pontos quânticos coloidais de diferentes semicondutores e em diversos solventes [24,25], filmes finos de pontos quânticos de PbTe [33] e, mais recentemente, fibras ópticas dopadas com pontos quânticos de PbTe [34], além de cavidades Fabry-Perot também com pontos quânticos de PbTe [35].

Ao contrário do PbTe, o CdSe e o CdTe não são promissores para aplicações em comunicações ópticas pois os seus *gaps* de energia estão muito acima da região de interesse nessa área. Todavia, por estarem na região do visível, esses materiais são importantes para o estudo dos processos físicos, para possíveis demonstrações de dispositivos ópticos e para outras aplicações como as aplicações da área de biologia.

Motivada pelas razões acima expostas, esta tese apresenta estudos de fenômenos ópticos ultra-rápidos lineares e não-lineares de pontos quânticos de CdTe e CdSe e demonstrações de possíveis aplicações desses materiais em dispositivos totalmente ópticos.

No capítulo I serão apresentadas as amostras estudadas nesta tese, os processos de fabricação, juntamente com a descrição teórica dos estados eletrônicos e dos níveis de energia. Serão apresentadas duas aproximações teóricas, o modelo de massas parabólicas [3, 36] e o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane [28].

O capítulo II será dedicado aos sistemas de laser de Ti:Sáfira, utilizado em todos os experimentos realizados no Laboratório de Fenômenos Ultra-rápidos do IFGW/UNICAMP e no

Laboratório de Espectroscopia de Femtossegundos do CREOL & FPCE e ao sistema de autocorrelação montado para a caracterização temporal do pulso laser.

A análise da dinâmica não-linear dos portadores fotoexcitados em pontos quânticos de CdTe é o assunto do capítulo III. E se seguirá no capítulo IV com a demonstração de um princípio de operação de chave óptica com os pontos quânticos estudados no terceiro capítulo, através do controle da absorção linear com taxa de repetição de 1 Tbit/s.

Nos capítulos V e VI serão discutidas as propriedades ópticas não-lineares de terceira ordem nas amostras de CdTe e CdSe. Enquanto o capítulo V está voltado para os resultados experimentais e as descrições teóricas da absorção de dois fótons, o capítulo VI discutirá sobre o índice de refração não-linear nas estruturas com confinamento quântico.

Ainda no capítulo VI, último antes das conclusões, uma segunda demonstração de chaveamento óptico, baseada no controle da polarização da luz através da mudança do índice de refração por efeito Kerr óptico, é apresentada.

Ao final serão apresentadas as conclusões desta tese e as perspectivas para trabalhos posteriores. Os apêndices, ao final dos capítulos, apresentam algumas relações matemáticas utilizadas para a descrição dos modelos teóricos discutidos na tese.

Capítulo I

Confinamento Quântico em Semicondutores: Amostras Estudadas.

*“As aventuras são feitas para quem ousa se
arriscar”*

Benjamin Disraeli

A estrutura de bandas eletrônicas de um semicondutor contém informações sobre uma série de parâmetros essenciais para o entendimento dos processos físicos que ocorrem no material, para a caracterização do material, e para o entendimento de dispositivos feitos a partir dele. O conhecimento dos extremos de energia da banda de condução e da banda de valência, assim como os valores das massas efetivas dos elétrons e dos buracos, é fundamental, por exemplo, para os estudos de transições ópticas de um ou multi-fótons. A presença de algum tipo de confinamento quântico num material semicondutor, ou seja, quando ao menos uma de suas dimensões é reduzida a tamanhos da ordem do raio de Bohr dos excitons do semicondutor,

altera criticamente a estrutura de bandas do material, resultando em mudanças nas propriedades ópticas do mesmo.

No caso do confinamento ocorrer em apenas um das dimensões tem-se os chamados poços quânticos. O espectro de absorção deixa de ser um contínuo, para energias acima do *band-gap* como no caso de semicondutores *bulk*, e passa a apresentar degraus. Se o confinamento ocorre em duas das dimensões, o caso dos fios quânticos, a densidade de estados passa a apresentar picos. No caso extremo, onde as três dimensões são menores que o raio de Bohr, os excitons ficam presos em chamados pontos, os pontos quânticos, e a densidade eletrônica torna-se uma distribuição discreta, similar à de átomos. Alargamentos homogêneos devido à influência da temperatura e de fônons e inhomogêneo devido à distribuição de tamanho dos pontos quânticos em uma amostra fazem com que o espectro de absorção não seja totalmente discretizado, mas sim uma soma de bandas aproximadamente Gaussianas. A Fig. 1-1 mostra como o confinamento quântico altera a densidade de estados nos semicondutores.

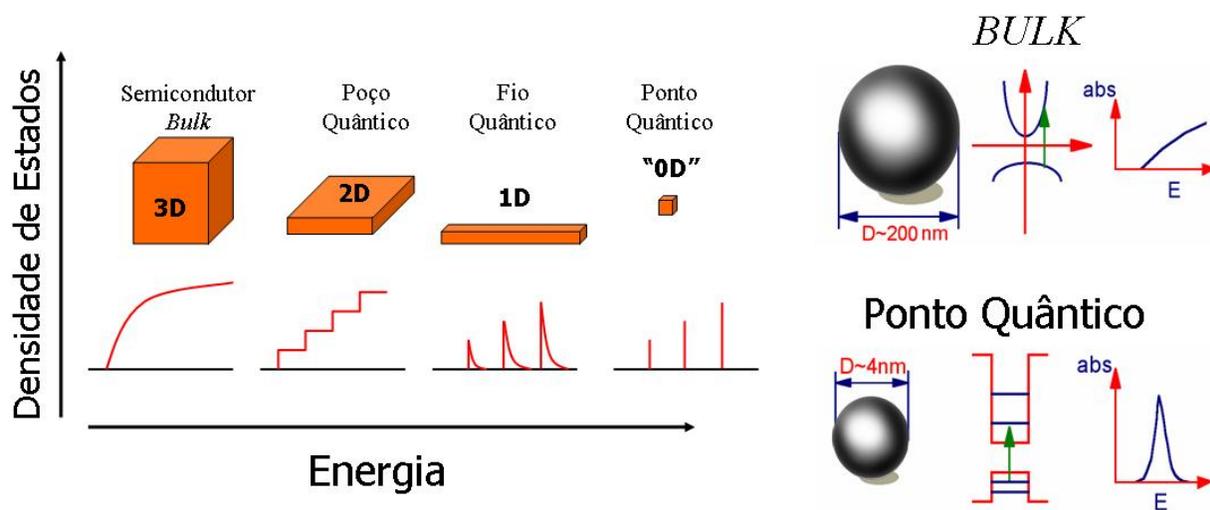


FIG. 1- 15 Influência do confinamento quântico em semicondutores

Para descrever a nova estrutura eletrônica foram propostas diversas teorias, merecendo destaque aquelas propostas por Efros e Efros em 1982 [3], Sercel e Vahala em 1990 [28] e Fedorov et.al. em 1996 [36].

Neste capítulo serão apresentadas duas aproximações teóricas para a descrição da estrutura eletrônica, níveis de energia e auto-estados, nas amostras estudadas. Os modelos apresentados são baseados primeiramente no modelo de massa efetiva [3,36], onde as bandas de valência são parabólicas e independentes, e depois considerando o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane [28,29], o qual leva em conta a mistura das bandas de buraco e a não parabolicidade das bandas. Em ambos modelos os pontos quânticos serão considerados esféricos, com raio a (imagens de microscopia eletrônica de transmissão confirmam que essa consideração é válida) que obedecem a desigualdade

$$l_c \ll a \leq a_B$$

onde l_c é o parâmetro de rede da estrutura cristalina e a_B é o raio de Bohr do exciton fotoexcitado no semicondutor *bulk*.

Em diversas Teses de Doutorado e Mestrado do CePOF-UNICAMP os cálculos da estrutura de banda do CdTe e CdSe já foram detalhados [24,27,32], desta forma, nesta Tese a apresentação destes modelos será de forma mais resumida.

Por fim, ainda neste capítulo, as amostras de pontos quânticos de CdTe e de CdSe estudadas serão expostas através de seus espectros de absorção e também por imagens feitas através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

I - 1. Modelos teóricos

Tanto o CdTe quanto o CdSe, são semicondutores do grupo II-VI, e apresentam band-gap direto.

A rede cristalina do CdTe é do tipo *zincblend* (Fig. 1-2), que apresenta simetria tetraédrica T_d^2 e pode ser descrita como duas redes cúbicas de face centrada (*fcc*) com íons do grupo II (Cd) e do grupo VI (Te) respectivamente. Já o CdSe apresenta rede cristalina do tipo *wurtzita* sendo a mais comum a fase hexagonal (Fig. 1-3), no entanto, é muito aceita a aproximação feita por diversos autores de estrutura *zincblend* para o CdSe de modo que toda teoria aqui apresentada para descrever a estrutura eletrônica dos pontos quânticos de CdTe e CdSe basear-se-ão na estrutura do grupo *zincblend*.

A estrutura zincblend apesar de não-centrossimétrica, será tratada aqui como sendo centrossimétrica. Mas quando for o caso, a influência da não-centrossimetria será introduzida separadamente.

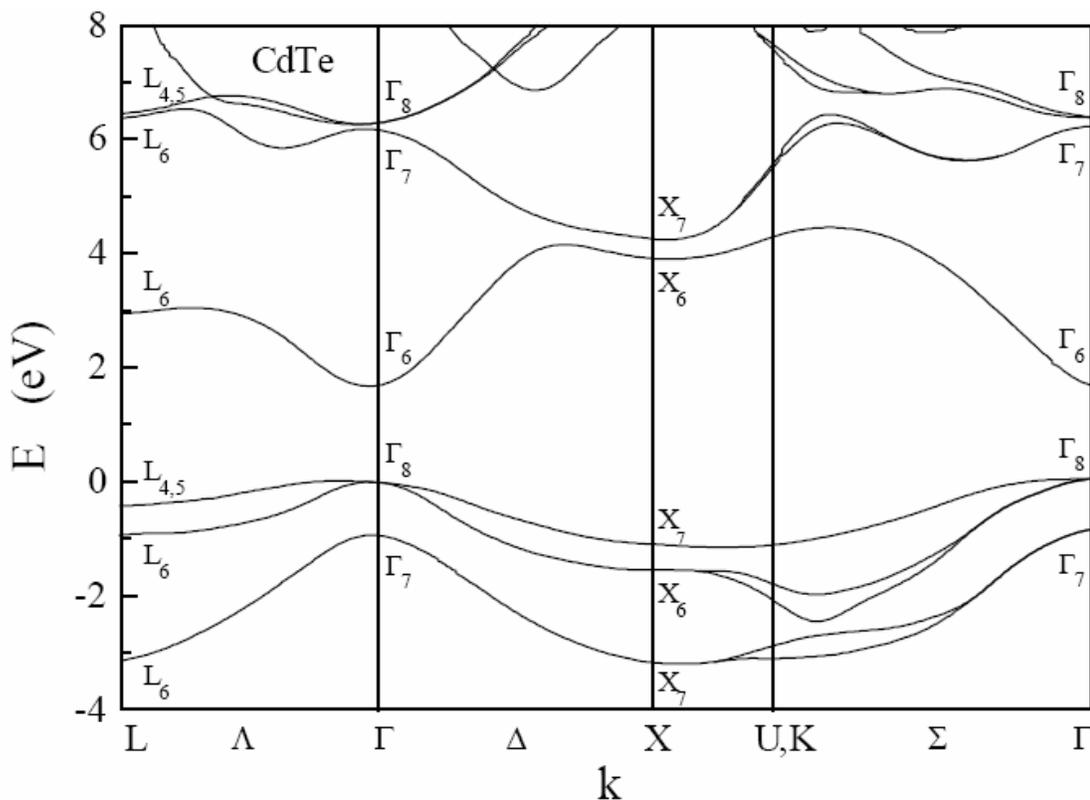


FIG. 1- 16 Estrutura eletrônica para o CdTe [27]

Os dois modelos aqui apresentados são aproximações que partem de um mesmo princípio, o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane [37] usado para descrever a estrutura eletrônica de semicondutores *bulk* em pontos próximos à $\vec{k} = 0$ com base em valores obtidos experimentalmente. Este modelo parte do hamiltoniano para um elétron:

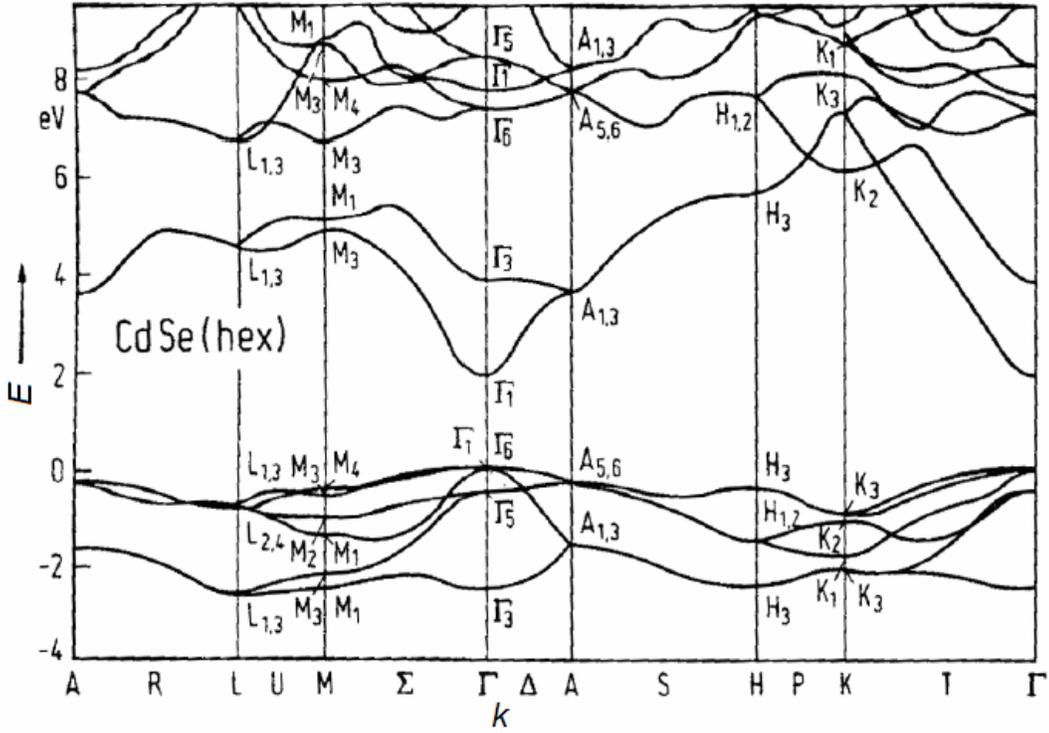


FIG. 1- 17 Estrutura eletrônica do CdSe hexagonal [24]

$$\left[\frac{\bar{p}^2}{2m_0} + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (1.1)$$

onde m_0 é a massa do elétron livre, $U(\vec{r})$ é o potencial criado pela rede cristalina, $\psi(\vec{r})$ é a função de onda do estado eletrônico, \vec{r} é a posição do vetor e E é a energia.

Num cristal perfeito, onde os íons estão dispostos regularmente numa rede periódica, a energia potencial tem a mesma periodicidade da rede cristalina, isto é, $U(\vec{r})=U(\vec{r} + \vec{R})$ para todo \vec{R} da rede de Bravais [38] de forma que o comportamento do elétron é descrito pelo teorema de Bloch [38] e os autoestados $\psi(\vec{r})$ do elétron tem a forma de uma onda plana vezes uma função com o período da rede de Bravais:

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.2)$$

onde $u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$.

A equação (1.1) define os possíveis estados de um elétron de massa m_0 movendo-se no potencial periódico $U(\vec{r})$ cuja solução é representada pelo teorema de Bloch, que descreve o elétron propagando pela rede cristalina com vetor de onda \vec{k} . Quando restrito a primeira zona de Brillouin, a energia do elétron associado a este vetor de onda é da forma $E_n(\vec{k})$, sendo n o índice que classifica esta função em várias bandas de energia. Substituindo a função de Bloch (1.2) na equação (1.1) tem-se o hamiltoniano para a função periódica $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$:

$$\left[\frac{p^2}{2m_0} + U(\vec{r}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} (\vec{k} \cdot \vec{p}) \right] u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.3)$$

Para que o hamiltoniano da equação (1.3) esteja completo para descrever a estrutura de bandas nas proximidades das extremidades das bandas para um semicondutor *bulk* é necessário que se introduza a interação spin-órbita dos elétrons que introduz a banda de *split-off*. Ao se mover o elétron sente a corrente gerando campo magnético devido ao movimento relativo dos núcleos em direções opostas. A interação deste campo com o spin do elétron dá a interação spin-órbita que é descrito por

$$H_{SO} = \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} (\nabla \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} \quad (1.4)$$

onde $\vec{\sigma}$ é o operador de spin.

Para introduzir o hamiltoniano de acoplamento spin-órbita no hamiltoniano da equação (1.3) é necessário lembrar que o operador derivada, \vec{p} , aplica-se às duas funções da equação de onda (1.2) gerando dois termos

$$H_{SO1} = \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} (\nabla \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} \quad (1.5)$$

$$H_{SO2} = \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} (\nabla \times \vec{k}) \cdot \vec{\sigma} \quad (1.6)$$

No entanto, H_{SO2} pode ser desprezado frente a H_{SO1} pois a onda plana $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ varia pouco comparada com a função de Bloch u_n para \vec{k} longe da borda da zona de Brillouin [24].

Desconsiderando o termo H_{SO2} , as correções em \vec{k} surgem no termo de energia cinética e no termo $\vec{k} \cdot \vec{p}$, de modo que o hamiltoniano completo torna-se

$$\left[\frac{p^2}{2m_o} + U(\vec{r}) + \frac{\hbar^2}{4m_o^2 c^2} (\nabla \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_o} + \frac{\hbar}{m_o} (\vec{k} \cdot \vec{p}) \right] u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.7)$$

O hamiltoniano completo pode ser escrito como

$$\left[H(\vec{k} = 0) + W(\vec{k}) \right] u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.8)$$

onde os três primeiros termos de (1.7) correspondem ao hamiltoniano em $\vec{k} = 0$ e os últimos são considerados perturbações do hamiltoniano nas zonas próximas a $\vec{k} = 0$.

No caso dos pontos quânticos, é necessário introduzir um segundo potencial ao hamiltoniano completo da equação (1.7), o potencial de confinamento que garante que os portadores estão confinados dentro do ponto quântico de raio a .

Na sequência serão introduzidos modelos para descrever a estrutura eletrônica em pontos quânticos, começando pelo modelo da massa efetiva, que é uma aproximação de ordem zero $\vec{k} = 0$ do hamiltoniano (1.8) e seguindo com o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ para pontos quânticos que é uma aproximação de primeira ordem em torno de $\vec{k} = 0$.

I – 1.1 – Modelo de Massa Efetiva

O primeiro modelo para explicar a distribuição eletrônica em microcristais semicondutores foi proposto em 1982 por Efros e Efros [3] baseado no modelo de duas bandas parabólicas com massas efetivas constantes m_i^* ($i = e$ e h correspondendo respectivamente, à banda dos elétrons e dos buracos) e com simetria esférica. Fedorov et. al. [36] generalizaram este modelo considerando três diferentes bandas de valência, m_i^* ($i = e, lh, hh$ e so correspondendo respectivamente, à banda de condução, dos buracos leves, dos buracos pesados e de *split-off*). O hamiltoniano deste modelo pode ser derivado do hamiltoniano completo (1.7). O ponto quântico

é tratado como uma esfera de raio a e os estados do sistema podem ser escritos como estados de Bloch, no entanto, este modelo é uma aproximação de ordem zero da equação (1.7), ou seja, considera-se o hamiltoniano (1.7) no ponto $\vec{k} = 0$ somado ao potencial de confinamento.

O termo de acoplamento spin-órbita é também desconsiderado de forma que a banda de *split-off* é introduzida ao final como uma terceira banda parabólica de valência com massa efetiva m_{so} e desacoplada das bandas de buraco pela energia Δ_{so} .

Os pontos quânticos são considerados esferas de raio a e a função envelope necessita apresentar simetria esférica, não mais podendo ser escrita simplesmente como, $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$.

Como,

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_l^{m*}(\theta_k, \phi_k) Y_l^m(\theta_r, \phi_r), \quad (1.9)$$

[39,40] a função envelope, $f(\vec{r})$, será, como demonstrado a seguir, expressa como função das funções esféricas de Bessel e dos harmônicos esféricos.

O hamiltoniano simplificado para esse modelo torna-se

$$\left[\frac{p^2}{2m_o} + U(\vec{r}) + \Phi(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) \Psi(\vec{r}) \quad (1.10)$$

onde $\Phi(\vec{r})$ é o potencial de confinamento considerado como uma barreira de potencial infinito,

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \rightarrow |\vec{r}| < a \\ \infty & \rightarrow |\vec{r}| > a \end{cases} \quad (1.11)$$

que é uma aproximação razoável considerando a grande barreira entre o ponto quântico e a matriz [27, 30-32]. Após alguma álgebra o hamiltoniano (1.10) resulta em

$$\left[\frac{p^2}{2m_i^*} + \Phi(\vec{r}) \right] f_i(\vec{r}) = (E_{in} - E_i) f_i(\vec{r}) \quad (1.12)$$

onde o primeiro termo corresponde à energia cinética do portador, m_i^* é a massa efetiva, $\Phi(\vec{r}_i)$ é o potencial de confinamento imposto sobre ele pelo meio dielétrico ao redor. O índice i corresponde a cada uma das bandas e as energias E_i correspondem à energia de fundo da banda para cada banda, $E_{el} = 0$, $E_{lh} = E_{hh} = -E_g$, $E_{so} = -E_g - \Delta_{so}$. E_g é a energia de band gap no semicondutor “bulk” e Δ_{so} é a energia do *split-off*

Na situação de confinamento forte, na qual $a < a_{Bi}$, pode-se, numa primeira aproximação, desprezar o potencial Coulombiano de interação entre elétron e buraco $\left(\sim \frac{e^2}{\epsilon_s a} \right)$ frente à energia cinética $\left(\sim \frac{\hbar^2}{m_i^* a^2} \right)$.

As equações para as diferentes funções envelopes $f_i(\vec{r}_i)$ têm as mesmas características de modo que pode-se resolver para uma função $f(\vec{r})$ qualquer que obedeça uma equação como a (1.12) e depois adaptar para as funções de onda nas bandas de valência e condução. A resolução para tais equações diferenciais é bem conhecida e o resultado é [41]

$$f_{nlm}(\vec{r}) = \frac{1}{a} \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \frac{j_{l+1/2}(k_{nl}r)}{j_{l+3/2}(k_{nl}a)} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (1.13)$$

onde $k_{nl}a$ são zeros das funções de Bessel, garantindo que a função de onda se anule nas extremidades do ponto quântico. Cada estado é dado por funções esféricas de Bessel e os zeros dessas funções definem as energias dos auto-estados. Cada estado é escrito como a função envelope acima vezes o vetor de base $u_{n\vec{k}}$ calculado em $\vec{k} = 0$. Os vetores $u_{n\vec{k}}$ em $\vec{k} = 0$ são dados no Apêndice I.

Os níveis de energia possíveis nas bandas de condução e de valência são dados por

$$E_{nl}^e = \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_e^*} \quad (1.14a)$$

$$E_{nl}^{lh} = -E_{gBulk} - \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_{lh}^*} \quad (1.14b)$$

$$E_{nl}^{hh} = -E_{gBulk} - \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_{hh}^*} \quad (1.14c)$$

$$E_{nl}^{so} = -\Delta_{so} - E_{gBulk} - \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_{so}^*}. \quad (1.14d)$$

Com base nos auto estados e nos níveis de energias possíveis, é possível estudar o problema de absorção de um ou multi fótons nos QDs.

Neste modelo os números quânticos são n , m e l , e cada nível é $2(2l+1)$ vezes degenerado, devido à degenerescência em m e de spin. As simplificações aqui feitas apresentam algumas falhas. Primeiro é uma aproximação de ordem zero do hamiltoniano (1.7) para regiões onde $\vec{k} \sim 0$, e este modelo também não considera a mistura de bandas, e as massas efetivas são consideradas constantes (bandas parabólicas). Por estes motivos, para que se obtenha resultados mais precisos, é necessário considerar um modelo mais completo, levando em conta a mistura de bandas e a não parabolicidade das bandas.

I – 1.2 – Modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane

Seguindo as mesmas idéias da aproximação de massas efetivas, o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ considera os pontos quânticos sendo esferas de raio a , de forma que a função de onda pode ser escrita como a equação (1.2) com a substituição da onda plana por uma função envelope com simetria esférica e que é função dos vetores da rede cristalina. O problema é tratado como um problema de dois corpos acoplados, um associado a \vec{R} (espaço da função envelope) e outro a \vec{r} (espaço de Bloch) com momentos angulares \mathbf{L} e \mathbf{J} ($\mathbf{J} = \mathbf{L}_r + \mathbf{S}$) respectivamente.

Os dois subespaços são acoplados através da energia cinética dos portadores $\frac{\vec{p}^2}{2m_o}$, onde $\vec{p} = \vec{p}_r + \vec{p}_R$. O hamiltoniano total é dado pela expressão (1.10), considerando o operador momento de dois corpos, somado ao termo de interação spin-órbita. O termo $\vec{p}_r \cdot \vec{p}_R$ que surge no hamiltoniano faz o papel de $\vec{k} \cdot \vec{p}$ da equação (1.7) e é o termo responsável pela mistura das bandas de valência. O momento angular total, $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{L}$, comuta com esse hamiltoniano [28], de

modo que, expandido numa base de \mathbf{F} , o hamiltoniano é diagonal por blocos definidos por $F = \left(n + \frac{1}{2}\right)$ com $n=0, 1, 2, 3, \dots$

Para que o problema fique completamente definido, a função de onda deve ser nula para regiões externas ao ponto quântico e a condição de continuidade da função de onda deve ser imposta. A diagonalização dos blocos referêntes a $F = 1/2$ e a $F = 3/2$ e o cálculo das condições de contorno foram primeiros propostos por Sercel e Vahala [28] e também deduzida em detalhes Tese de Doutorado de Oliveira [27].

A diagonalização do bloco referente a $F = 1/2$ fornece as relações de dispersão para as energias correspondentes aos estados dos elétrons de condução (el), buracos leves (lh) e *split off* (so). Nesse subespaço não estão presentes os autovetores de base dos estados dos buracos pesados (hh), para obter essa relação de dispersão é necessário diagonalizar a matriz do subespaço de $F = 3/2$. Fazendo essas diagonalizações as relações para as quatro bandas são dadas por:

$$E_{EL} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left[1 + \frac{E_p}{3} \left(\frac{2}{E_{EL} + E_g} + \frac{1}{(E_{EL} + E_g + \Delta)} \right) \right], \quad (1.15a)$$

$$E_{LH} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left[\frac{2E_p}{3(E_{LH} - E_g)} - (\gamma_1 + 2\gamma_2) \right], \quad (1.15b)$$

$$E_{SO} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left[\frac{E_{SO} E_p}{3E_g (E_{SO} - E_g)} - \gamma_1 \right] - \Delta, \quad (1.15c)$$

$$E_{HH} = -(\gamma_1 - 2\gamma_2) \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}. \quad (1.15d)$$

onde E_p é o elemento da matriz de Kane, E_g é o *band gap*, Δ_{so} é a separação de energia (*split off*) devido a interação spin-órbita e as constantes γ_1 e γ_2 são os parâmetros de Luttinger.

Os autovalores do hamiltoniano devem ser calculados dentro do ponto quântico. A autofunção deve satisfazer as condições de contorno, ser regular na origem e nula na superfície.

Com essas condições de contorno, os autovalores são determinados pelos valores de k que são soluções de funções esféricas de Bessel, ou seja, são soluções do tipo $j_l(ka) = 0$, para estados na banda de condução, ou combinações desse tipo de funções para os estados da banda de valência [27,28].

De forma geral, as autofunções para os estados da banda de valência são dadas por

$$|\varphi_{FM\pm}(\vec{r})\rangle = (2F+1)^{1/2} \left[\sum_l (-1)^{l-3/2+M} R_l(r) \sum_{\mu} A_{\mu m M} Y_l^m(\theta, \phi) |u_{3/2, \mu}\rangle + (-1)^{F\pm 1/2 - 1/2 + M} R_{\pm 1/2}(r) \sum_{\mu} A_{\mu m M} Y_{F\pm 1/2}^m(\theta, \phi) |u_{1/2, \mu}\rangle \right] \quad (1.16)$$

onde os primeiros termos indicam uma expansão sobre os auto-vetores de buracos pesados e leves em $\vec{k} = 0$ e os últimos termos são a expansão sobre os auto-estados de *split-off* para $\vec{k} = 0$, que são mostrados no Apêndice I. $R_l(r)$ são combinações lineares de funções esféricas de Bessel, e $A_{\mu m M}$ são coeficientes de Clebsch-Gordon

No modelo que será utilizado foi incluída uma simplificação que desacopla o *split-off* de spin-órbita e os estados de buracos leves. Richard et al. [42] apresentou as soluções completas, incluindo esse acoplamento, no entanto, eles mostraram que para os nanocristais da família II-VI como o CdTe e o CdSe não há grandes diferenças entre as duas aproximações. Isso também pode também ser confirmados por Redígolo et.al. devido ao ótimo ajuste dessa teoria com os resultados experimentais para a absorção linear [43]. Com esta simplificação, os estados de buraco leve do subespaço $F = 1/2$ e os estados de *split-off* são desacoplados e escritos como

$$|\varphi_{FM\pm}(\vec{r})\rangle = (2F+1)^{1/2} \left[j_l(kr) \sum_{\mu} A_{\mu m M} Y_l^m(\theta, \phi) |u_{J, \mu}\rangle \right] \quad (1.17)$$

enquanto que os estados de buracos continuam a se misturar no subespaço $F = 3/2$:

$$|\varphi_{FM\pm}(\vec{r})\rangle = (2F+1)^{1/2} \left[\sum_l R_l(kr) \sum_{\mu} A_{\mu m M} Y_l^m(\theta, \phi) |u_{3/2, \mu}\rangle \right] \quad (1.18)$$

Desta forma as condições de contorno para os estados dos subespaços $F = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ com paridades par e ímpar são dadas por:

Tabela 1-I Condições de contorno para as autofunções dos pontos quânticos

	F=1/2		F=3/2	
	Par	Ímpar	Par	Ímpar
EL	$j_0(k_{el}a)=0$	$j_1(k_{el}a)=0$	$j_2(k_{el}a)=0$	$j_1(k_{el}a)=0$
SO	$j_1(k_{so}a)=0$	$j_0(k_{so}a)=0$	$j_1(k_{so}a)=0$	$j_2(k_{so}a)=0$
LH	$j_1(k_{lh}a)=0$	$j_2(k_{lh}a)=0$		
HH			$9j_1(k_{hh}a)j_3(k_{lh}a) + j_3(k_{hh}a)j_1(k_{lh}a)=0$	$j_0(k_{hh}a)j_2(k_{lh}a) + j_2(k_{hh}a)j_0(k_{lh}a)=0$

As auto energias (1.15) são calculadas a partir dos valores de k que satisfazem as condições de contorno da Tabela 1.I

Se comparado com o modelo de massas parabólicas, a aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ resolve dois dos mais importantes problemas que apareciam quando apenas a aproximação de ordem zero era considerada. O termo de misturas de bandas, $\vec{p}_r \cdot \vec{p}_R$, é introduzido e também a massa das bandas é dependente da energia, introduzindo a não-parabolicidade das bandas.

I – 1.3 – Absorção de um fóton

Ambos modelos acima expostos permitem prever o tamanho dos pontos quânticos a partir da posição dos primeiros picos de absorção. Para isso tem que se calcular as energias dadas pelas equações (1.14) e (1.15) usando valores tabelados para os parâmetros de Luttinger, γ_1 e γ_2 , elemento de matriz de Kane E_p , a energia do gap, E_g , e a energia de separação *split off*, Δ_{so} . As massas efetivas das bandas usadas nas energias das equações (1.14) são derivadas dos parâmetros de Luttinger [44]:

$$m_{lh}^* = \frac{m_0}{\gamma_1 + 2\gamma_2} \quad (1.19a)$$

$$m_{hh}^* = \frac{m_0}{\gamma_1 - 2\gamma_2} \quad (1.19b)$$

$$m_{so}^* = \frac{m_0}{\gamma_1} \quad (1.19c)$$

A taxa de absorção interbanda linear, de um fóton, é dada por

$$\langle \Psi_f | \vec{e} \cdot \vec{p} | \Psi_i \rangle = \langle \varphi_f | \varphi_i \rangle \langle u_C | \vec{e} \cdot \vec{p} | u_V \rangle + \langle u_C | u_V \rangle \langle \varphi_f | \vec{e} \cdot \vec{p} | \varphi_i \rangle \quad (1.20)$$

O segundo termo a direita da equação (1.20) é nulo pois as autofunções de estados de condução não tem elementos com u_{n0} da banda de valência e vice-versa.

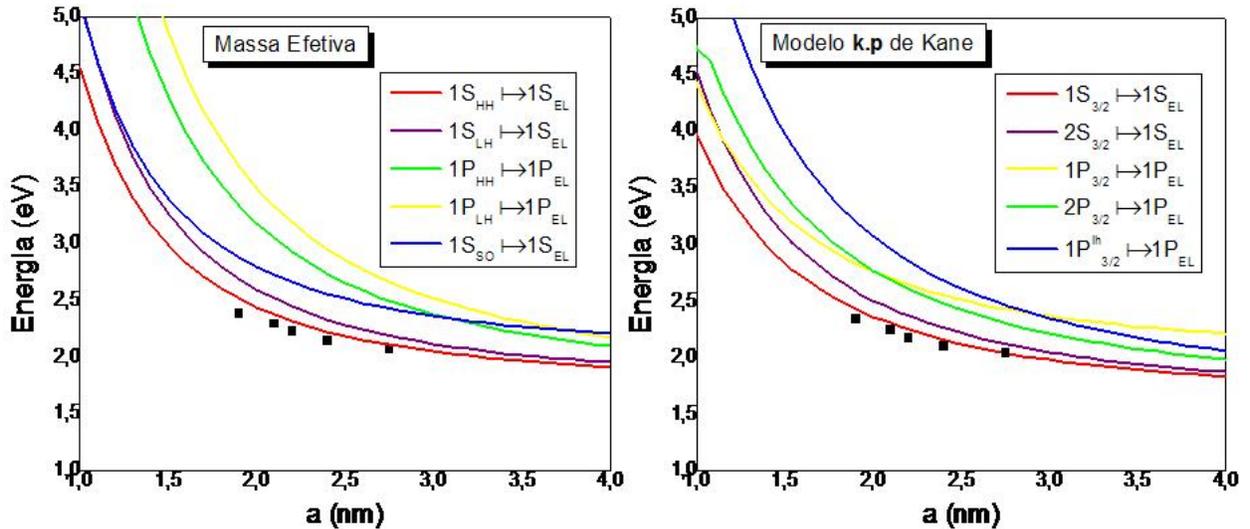


FIG. 1- 18 Cinco primeiras transições permitidas para pontos quânticos de CdSe pelo modelo de massa efetiva a), e pelo modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane b). Os pontos são os raios médios medidos pelas imagens de TEM

Pelo modelo de massa efetiva as transições possíveis são aquelas que conservam os números quânticos n e l devido à ortogonalidade das funções esféricas de Bessel. Assim, a

primeira transição possível é dada por $1S_{HH} \rightarrow 1S_{EL}$, onde S, P, D, F correspondem à $l = 0,1,2,3$ respectivamente.

Pelo modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane, as transições devem inverter a paridade da função de onda uma vez que o operador tem paridade ímpar. Assim, a primeira transição permitida por esse modelo é $1S_{3/2} \rightarrow 1S_{EL}$, onde $3/2$ representa o valor de F , o momento angular total.

A Fig. 1-4 compara as 5 primeiras transições previstas por cada um dos modelos para o caso de pontos quânticos de CdSe.

I – 2. Amostras de CdTe e CdSe

As amostras de pontos quânticos foram obtidas de duas diferentes colaborações: as amostras de pontos quânticos de CdTe foram fabricadas nos Laboratórios de Materiais Vítreos do Departamento de Eletrônica Quântica deste Instituto de Física, enquanto que as amostras de pontos quânticos de CdSe foram produzidas pelo Departamento de Engenharia Mecânica da Università di Padova, em Padova, Itália.

I – 2.1 – Amostras de CdTe

Nas amostras de pontos quânticos de CdTe os nanocristais estão dispersos em matrizes de vidros borosilicatos. O processo de fabricação é bem explicado nas teses de Doutorado de Medeiros-Neto [45] e Reynoso [22].

De forma simplificada, as amostras são produzidas pela fundição, em forno de alta temperatura ($\sim 1500^\circ\text{C}$), dos materiais constituintes da matriz vítrea juntamente com os precursores dos semicondutores, neste caso, Te metálico e CdO. Após a fundição, o material é resfriado rapidamente até a temperatura ambiente e então, através de um processo de tratamento térmico, que ocorre a temperaturas de $500\text{-}600^\circ\text{C}$. O tamanho dos pontos quânticos é determinado durante o tratamento térmico. Então, pode-se controlar o tamanho médio e a distribuição de tamanho dos pontos quânticos através do controle do tempo e da temperatura do tratamento térmico. Tempos longos e altas temperaturas favorecem a formação de pontos quânticos com maiores raios médios.

Um segundo tratamento térmico foi introduzido no processo de fabricação de pontos quânticos de CdTe em matriz vítrea no Grupo de Materiais Vítreos da Unicamp em 1996 por Reynoso [22]. Esse segundo tratamento térmico melhora a qualidade da superfície dos pontos quânticos eliminando defeitos da superfície.

As amostras de pontos quânticos de CdTe aqui estudadas foram produzidas em dois diferentes momentos, a primeira amostra, e também a mais investigada, foi produzida a partir de apenas um tratamento térmico de 77hs a 640°C.

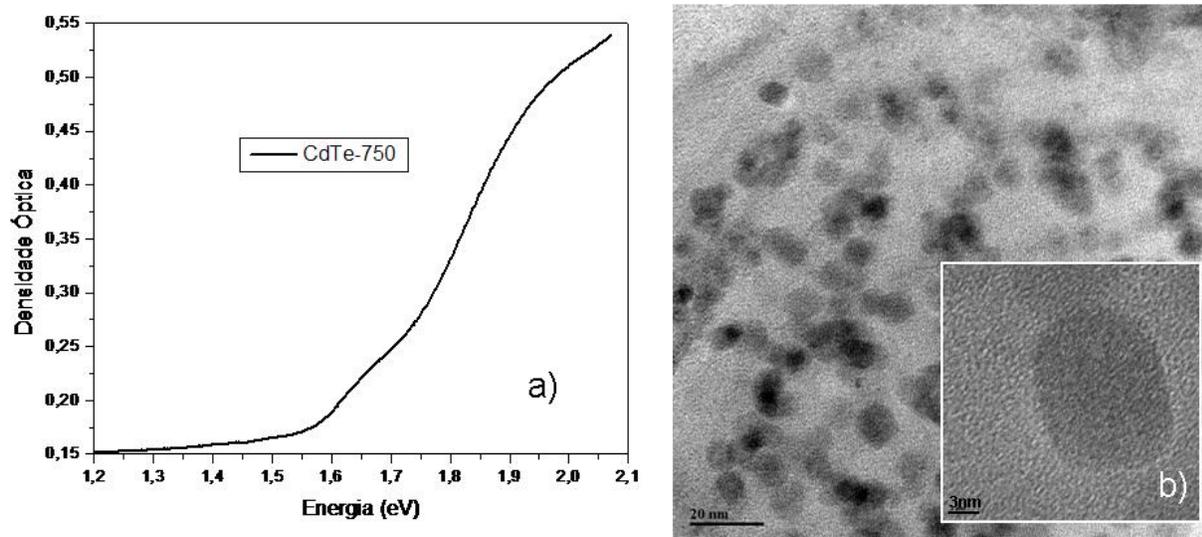


FIG. 1- 19 Densidade óptica (a) e imagens de TEM (b) da amostra CdTe-750.

Chamada aqui de CdTe-750, apresenta nanocristais com raio médio de 6.6nm com dispersão de 0.9nm. A primeira transição permitida nessa amostra ocorre em 1.67eV ou 750nm. A Fig. 1-5 mostra a absorção linear dessa amostra. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) revelam uma concentração volumétrica de pontos quânticos nessa amostra de aproximadamente 0.85% (Fig. 1-5).

Num segundo grupo de amostras de CdTe foram produzidas oito amostras de pontos quânticos com tamanhos da ordem de 2.6-4nm e o primeiro pico de absorção na região de 600nm. Essas foram produzidas através de dois processos de tratamento térmico sendo o segundo deles a 520°C por tempos de 30-130min.

Dentre essas amostras, apenas a CdTe-570 e CdTe-600 puderam ser medidas uma vez que a qualidade da superfície das outras seis amostras não era boa o suficiente para as medidas de bombeio e prova e de Z-scan. A Fig. 1-6 mostra o espectro de absorção linear das duas amostras estudadas. Imagens de TEM, mostradas na Fig. 1-7, revelam que a amostra CdTe-600, tem concentração de nanocristais de $\sim 2.1\%$ e que o raio dos pontos quânticos é de 3.2 ± 0.35 nm. Já a amostra CdTe-570 apresenta concentração de 1.3% e o raio médio dos nanocristais é de 2.9 ± 0.4 nm (Fig. 1-8).

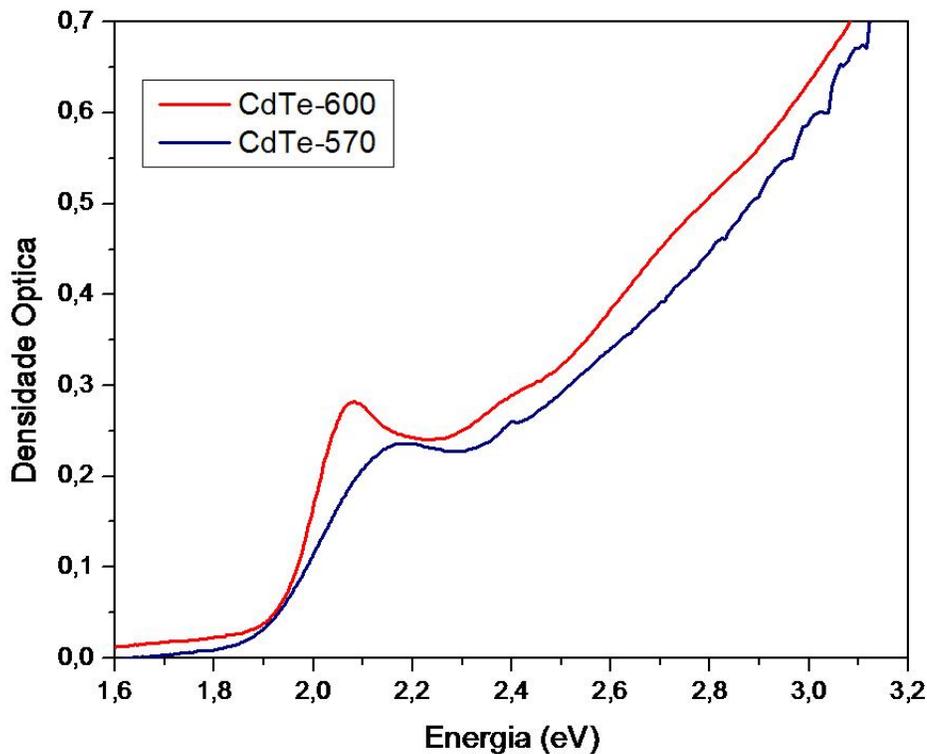


FIG. 1- 20 Densidade óptica das amostras do segundo grupo estudado.

Os tamanhos dos pontos quânticos medidos pela microscopia eletrônica de transmissão (TEM) são úteis para melhor se ajustar os valores dos parâmetros de Luttinger, o *band gap* e o de elemento da matriz de Kane E_p . Todos os ajustes teóricos feitos para a absorção de um ou dois

fótons nas amostras de CdTe são extraídos das equações deste capítulo usando os seguintes parâmetros: $E_{gBulk} = 1.5$ eV, $m_e = 0.33$ eV, $\gamma_1 = 6.5$ $\gamma_2 = 2.0$, $E_p = 17.4$ eV, e $\Delta = 0.95$ eV

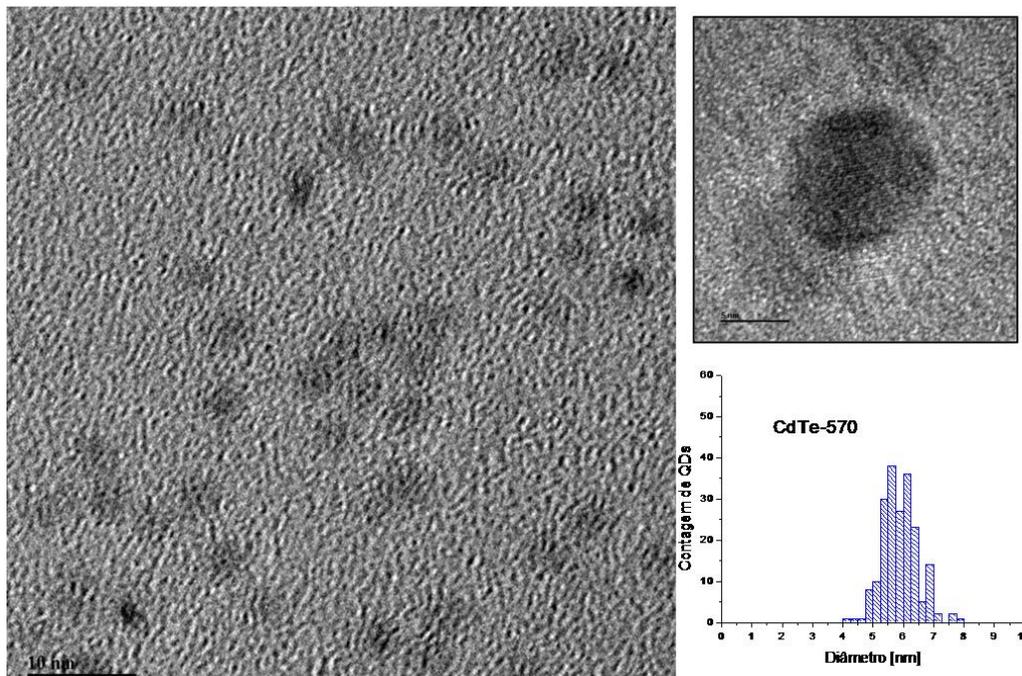


FIG. 1- 21 Imagens TEM para a amostra CdTE-570

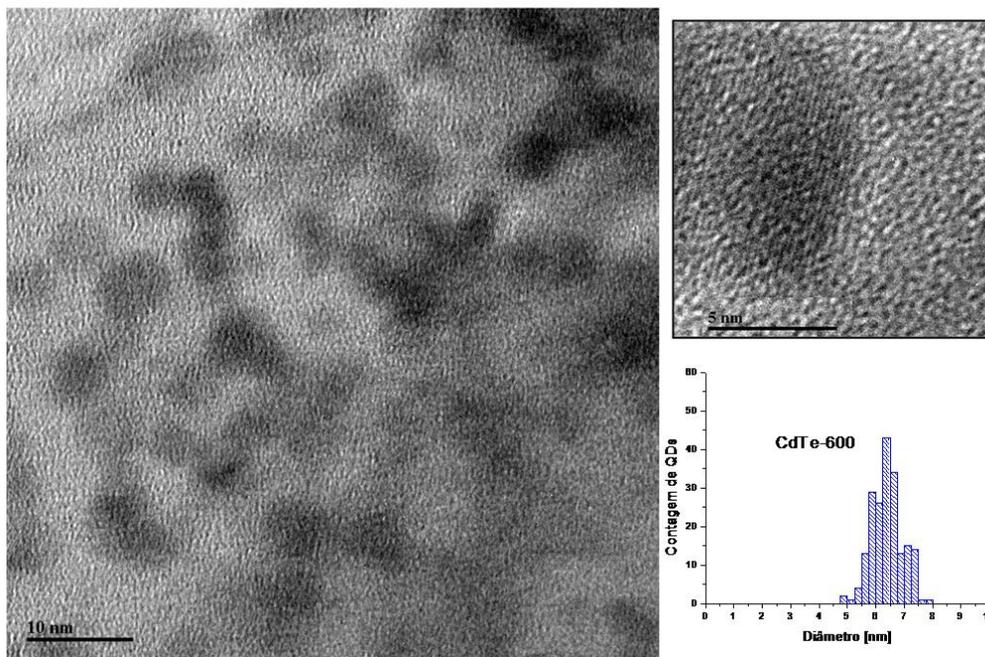


FIG. 1- 22 Imagens TEM para a amostra CdTe-600

I – 2.2 – Amostras de CdSe

As amostras de CdSe produzidas no Departamento de Engenharia Mecânica da Università di Padova, Itália, são de pontos quânticos coloidais dispersos em diferentes solventes para obtenção de melhor estabilidade.

A síntese de pontos quânticos de CdSe seguiu procedimento semelhante ao descrito pelas Ref. 46-49. Óxido de Cádmio (99.99%), Selênio (99.999%), Ácido Oléico (OA), trioctylphosphina (TOP, 97%), etanolamina (EA), 1-amino-5-pentanol and 1-octadeceno (ODE, tech. 90%) foram usados como receptores sem purificação adicional.

Uma mistura de CdO (0.064 g, 0.5 mmol), OA (1.73 mmol) e ODE (15.78 g) foi aquecida até 300°C para que houvesse decomposição de CdO e a formação de oleato de Cádmio até uma solução clara ser obtida. Uma segunda mistura de Se (0.039 g, 0.5 mmol), trioctylphosphina (0.185 g, 0,5 mmol) e ODE (2.36 g) foi aquecida até 150°C e mantida a temperatura constante até uma solução amarelo clara pudesse ser observada, indicando a formação do complexo TOP-Se. A solução de Se foi então resfriada à temperatura ambiente e rapidamente injetada na solução quente de Cádmio. A temperatura final da mistura é mantida a 280°C para permitir o crescimento dos cristais. A solução começa a sofrer uma lenta mudança de cor, indo de amarelo claro a vermelho escuro (vinho), indicando diretamente a formação das partículas de CdSe e seu crescimento. A reação foi interrompida quando se atinge o tamanho desejado dos pontos quânticos. Toda a síntese foi feita sob atmosfera de Argônio.

Os precursores de Cádmio e Selênio que não reagiram foram separados dos pontos quânticos passando as amostras várias vezes em solução de CHCl₃/CH₃OH (1:1), e posterior centrifugação a 3000 rpm por 5 minutos após cada lavagem.

EA foi adicionado à solução de CdSe em ODE (EA : átomos superficiais de Cd = 100 : 1) e incubado por uma noite toda até um depósito vermelho ser observado no fundo da mistura. Puro ODE é então separado do *batch* principal e CdSe em pó é lavado com acetona. Para dissolver as nanopartículas em solventes polares como Metanol e Etanol, 1-amino-5-pentanol foi usado para complexar a superfície dos nanocristais, enquanto que para a dissolução das nanopartículas em Clorofórmio, foi usado Octadecilamina. A mesma razão molar usada para EA foi também adotada para o caso da Octadecilamina.

Das cinco amostras de CdSe preparadas, duas foram diluída em octadeceno, duas em metanol e uma em clorofórmio. A Fig. 1-9 mostra os espectros de absorção linear dessas amostras.

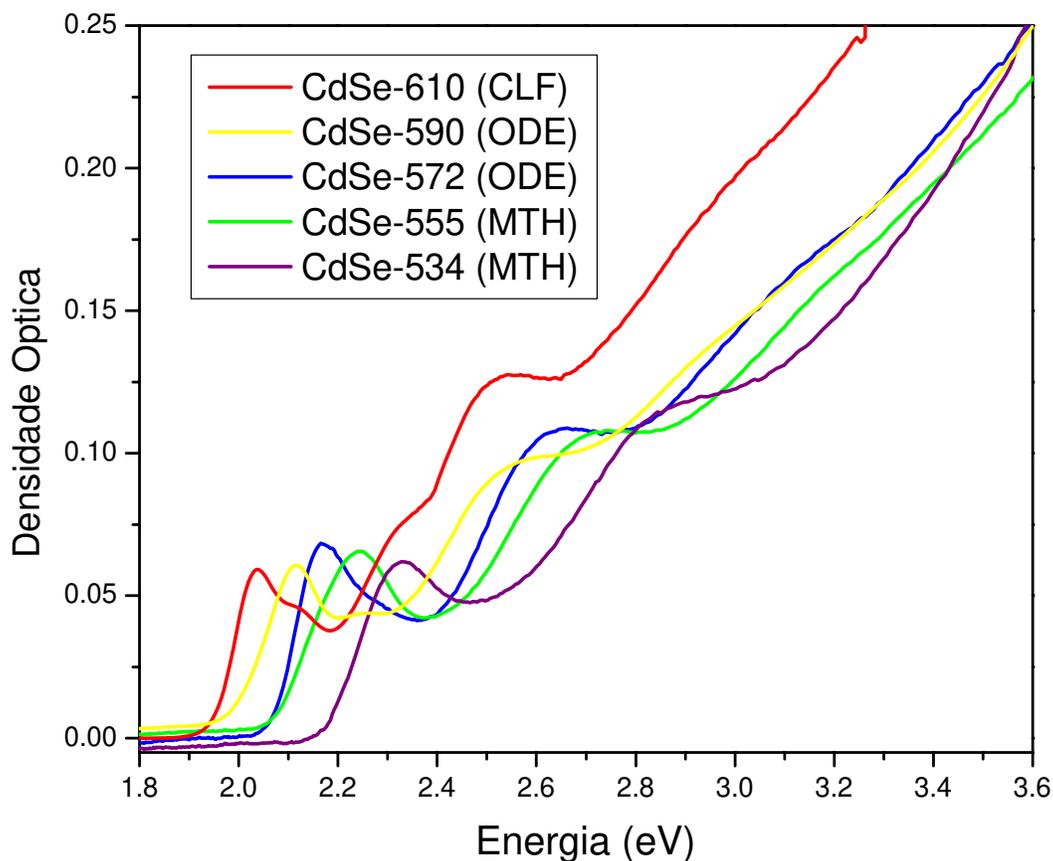


FIG. 1- 23 Absorção linear das amostras de CdSe, CLF, ODE e MTH significa que os QDs estão dispersos em Clorofórmio, Octadeceno e Metanol, respectivamente.

O tamanho médio dos nanocristais nessas amostras foi estimado através de medidas de TEM (Figs. 1-10 a 1-14) e também pelo ajuste dos modelos teóricos aos primeiros picos de absorção linear usando os parâmetros: $E_{gBulk} = 1.8$ eV, $m_e = 0.13m_0$, $\gamma_1 = 2.4$, $\gamma_2 = 0.4$, $E_p = 17.5$ eV, e $\Delta = 0.28$ eV. A Tabela 1-II mostra o tamanho médio, a dispersão de tamanho e a concentração de pontos quânticos em cada uma das amostras.

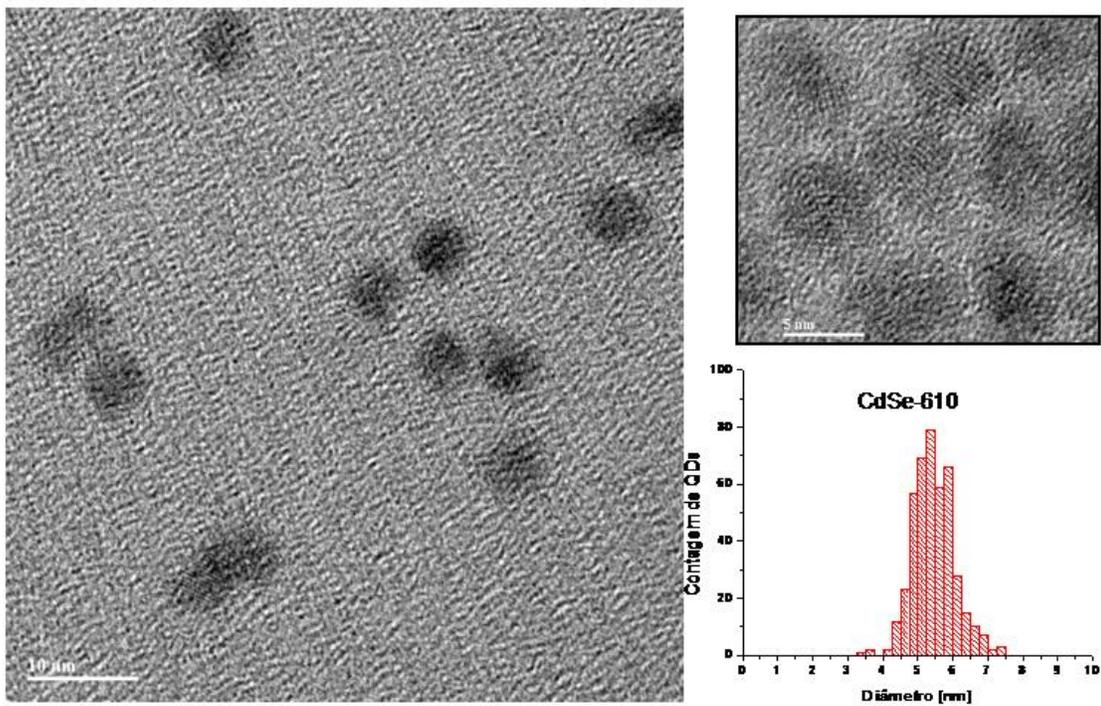


FIG. 1- 24 Imagem de TEM para a amostra CdSe-610

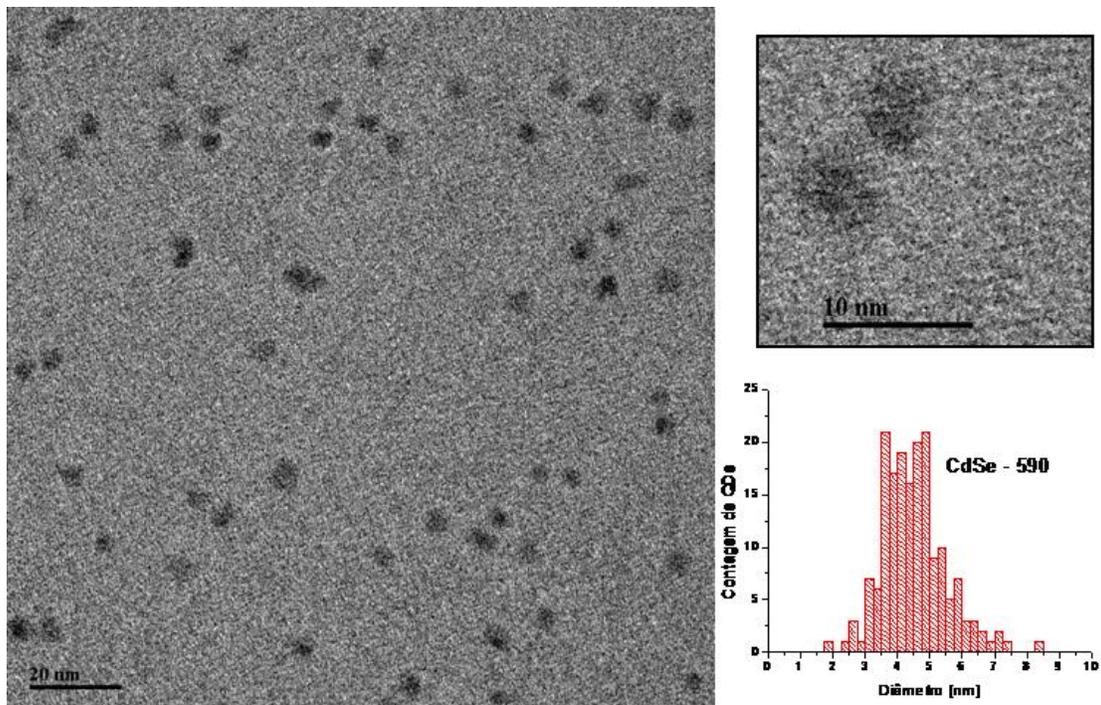


FIG. 1- 25 Imagem de TEM para a amostra CdSe-590

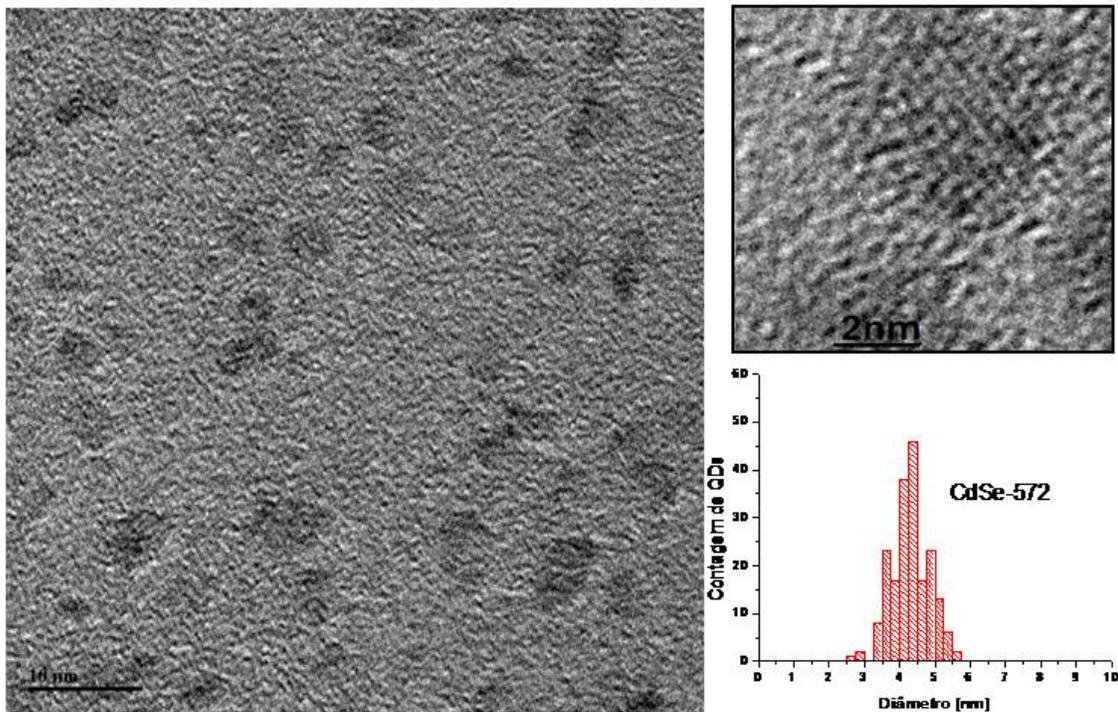


FIG. 1- 26 Imagem de TEM para a amostra CdSe-572

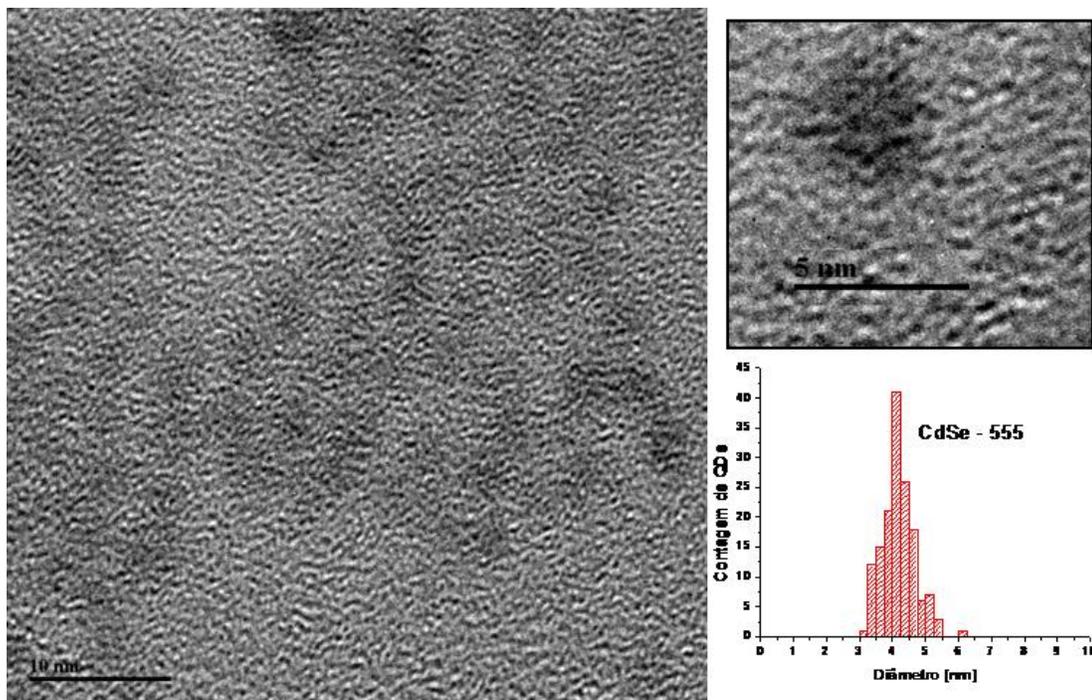


FIG. 1- 27 Imagem de TEM para a amostra CdSe-555

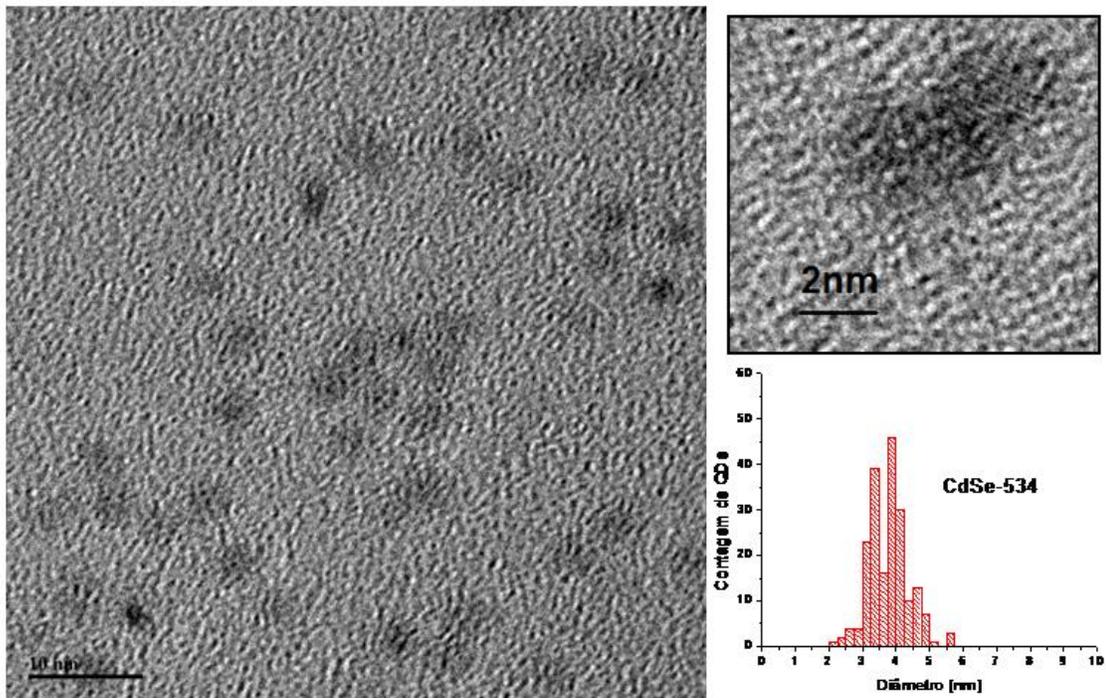


FIG. 1- 28 Imagem de TEM para a amostra CdSe-534

Tabela 1-II Tamanho dos pontos quânticos de CdSe e sua concentração nas amostras

Amostra	Raio Médio (nm)	Concentração (g/L)	Fração Vol.(%)
CdSe-610	2.8 ± 0.3	6.23	0.11
CdSe-590	2.4 ± 0.4	5.8	0.1
CdSe-574	2.2 ± 0.5	4.0	0.06
CdSe-555	2.1 ± 0.3	4.2	0.073
CdSe-534	1.9 ± 0.3	3.5	0.064

Capítulo II

Sistemas Experimentais: Laser de Ti:safira e Autocorrelador

“O único homem que nunca comete erros é aquele que nunca faz coisa alguma. Não tenha medo de errar, pois você aprenderá a não cometer duas vezes o mesmo erro”

Roosevelt

Neste capítulo serão descritos os principais equipamentos utilizados ao longo desta tese, seus princípios de funcionamento, modelos e características.

Todas as medidas feitas usaram pulsos de femtossegundos gerados por lasers de Ti:Safira. A utilização de uma fonte laser de pulsos ultracurtos bem caracterizados é essencial para a pesquisa em física de fenômenos ultrarápidos. Fenômenos como a absorção de dois fótons são instantâneos e não dependem do tempo do pulso de excitação. Entretanto, quando a absorção de

dois fótons não é simultânea, como no caso da absorção por portadores livres, o tempo de resposta é mais longo que centenas de femtossegundos, então, a vantagem de se usar pulsos de femtossegundos para o estudo de absorção de dois fótons é que se pode isolar a absorção de dois fótons de outros processos como a absorção de estados excitados. Além disso, outros fenômenos, como o armadilhamento de portadores em estados de superfície em pontos quânticos, ocorrem em tempos de centenas de femtossegundos ou alguns picosegundos, de forma que, para que se possa medir o tempo de aprisionamento, é necessário lasers com pulsos mais rápidos que a resposta do material.

Assim, o trabalho inicial concentrou-se em caracterizar os pulsos ultracurtos obtidos de um laser de Ti:safira Spectra-Physics/Tsunami na região de 740nm-810nm usado no Laboratório de Fenômenos Ultrarápidos do IFGW-UNICAMP, e de um laser de Ti:safira Amplificado a 1KHz, Clark-MXR e dois TOPAS (Traveling Optical Parametric Amplifier), Light Conversion, usados no Laboratório de Espectroscopia de Femtossegundos do Grupo de Óptica Não Linear do CREOL & FPCE.

Neste capítulo será dado ênfase aos dois sistemas de laser utilizados. Por fim, o sistema de autocorrelador por geração de segundo harmônico montado para a caracterização temporal do pulso será exposto.

I - 1. Laser de Ti:safira

O laser de Ti:safira é um laser de estado sólido que gera pulsos ultracurtos (<120fs) na região de infravermelho próximo (700nm até 1100nm). O meio amplificador é um cristal de safira (Al_2O_3) dopado com íons Ti^{+3} . A dopagem é pequena, no máximo 0,1% em massa. A banda de absorção está na região azul-verde do espectro visível. Este cristal tem uma largura de banda de absorção incomum ($\sim 200\text{nm}$) com pico em aproximadamente 514 nm , Fig. 2-1a, que é uma das linhas de emissão do laser de Argônio. Isto se deve ao fato de que o raio iônico do ion Ti^{+3} é 26% maior que o do ion Al^{+3} . Esta distorção cria um campo elétrico local relativamente grande. A absorção no visível leva elétrons do nível fundamental 2T_g para o estado excitado (Fig. 2-1b), 2E_g , o qual se divide em dois subníveis separados de 50nm sob a influência do campo

elétrico local. O estado fundamental e o excitado estão fortemente acoplados a modos vibracionais na matriz da safira, induzindo forte alargamento homogêneo.

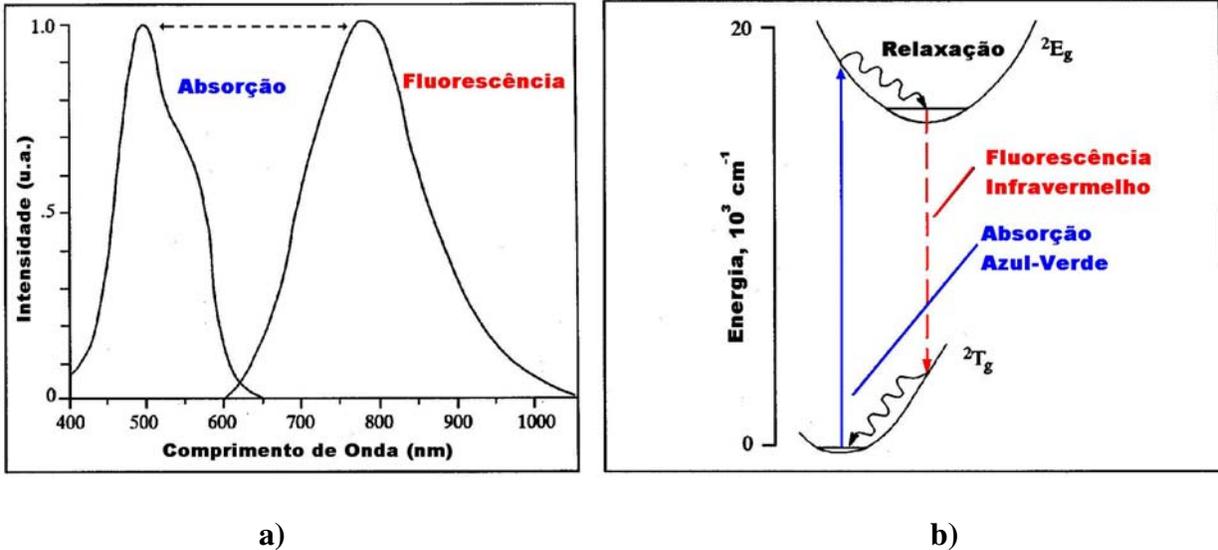


FIG. 2-1 a) Bandas de absorção e de fluorescência (emissão) do cristal de Ti:safira; b) Níveis de energia para o cristal de Ti:safira.

A banda de emissão é um pouco mais larga que a de absorção e compreende uma faixa de energias menores começando próximo a 700nm e seguindo por uma largura de banda de aproximadamente 250nm no infravermelho próximo, apresentando seu pico em aproximadamente 790nm (Fig. 2-1a). Desta forma, pode-se prever que o cristal de Ti:safira é bom para a geração de pulsos ultracurtos.

Os níveis de energia mostrados na Fig. 2-1b indicam que o laser de Ti:safira é um laser de quatro níveis. Nesta figura a linha azul mostra a linha de absorção, na qual os elétrons são excitados do estado fundamental e populam o excitado, a linha tracejada vermelha é o decaimento da banda excitada para a fundamental emitindo luz. Os outros dois decaimentos são não-radiativos, neles a perda de energia se dá por interações com vibrações da rede do cristal.

A geração de pulsos ultracurtos em lasers de Ti:safira ocorre pelo processo de Mode-Lock passivo, onde o próprio meio amplificador, cristal de Ti:safira, é responsável pelo casamento dos modos, chamando então de *self mode-locking*, SML.

O SML ocorre devido ao efeito combinado do efeito de lente *Kerr*, KLM (*Kerr Lens Mode-locking*), e de uma abertura posta dentro da cavidade, que pode ser até mesmo um anteparo com uma pequena abertura. Um meio que apresente efeito Kerr óptico é capaz de focalizar ou desfocalizar um feixe laser como função de sua intensidade. No caso do laser de Ti:safira, o próprio cristal é o meio Kerr e é responsável pela focalização do feixe, sendo a focalização maior quando o pulso é mais intenso, ou seja, o meio do pulso. O anteparo com um *pin-hole* é colocado no interior da cavidade laser, num ponto escolhido onde o diâmetro do modo diminua para altas intensidades, e o conjunto forma um mecanismo de perda dependente da intensidade (Fig. 2-2).

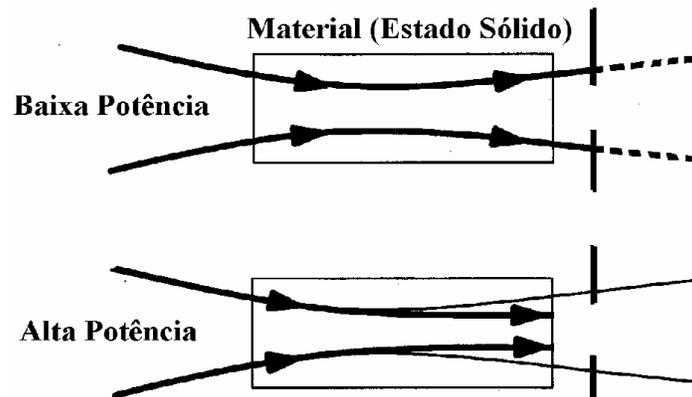


FIG. 2-2 Efeito KLM atuando em conjunto com a fenda [50].

A abertura causa pouca perda para os picos que têm alta intensidade e grande perda para a onda contínua, favorecendo o acoplamento de modos. Outros efeitos incluindo a automodulação de fase e a dispersão da velocidade de grupo (GVD) são responsáveis pela determinação do estado estacionário do comportamento “*mode-locked*”, ou seja, o contrabalanço entre a automodulação de fase e a GVD determina a duração alcançada pelo pulso ultracurto.

No entanto, como as diferenças de perdas entre os modos CW e pulsado são muito pequenas para o laser Ti:Safira, esse laser não é “*self-starting*”, ou seja, existe um mecanismo de *mode-locking* ativo que opera inicialmente para permitir que o acoplamento de modos seja alcançado. No caso do Ti:safira usado no Laboratório De Fenômenos Ultrarápidos, usa-se um

modulador acusto-óptico e a operação pulsada é mantida por uma realimentação do modulador, uma forma de operação que mistura *mode-locking* ativo e passivo.

II- 1.1 – Laser de Ti:safira de 80MHz

O laser de Ti:Safira usado no Laboratório de Fenômeno Ultra-rápidos do IFGW/UNICAMP é um *Spectra Physics – Tsunami* bombeado por um laser de Argônio, *Coherent - Innova 200* fixo em 514 nm. Uma versão simplificada do ressonador é mostrada na Fig. 2-3. O cristal de Ti:safira é bombeado pelo laser contínuo de Argônio que entra através de M_2 , um espelho dicróico o qual é transparente em $0,5 \mu\text{m}$ e refletor para os comprimentos de onda do Ti:safira, em torno de $0,8 \mu\text{m}$. Um filtro birefringente determina o comprimento de onda central de oscilação. Os dois prismas P_1 e P_2 compensam a dispersão da velocidade de grupo na cavidade. Neste caso o acoplamento de modos é proveniente apenas do meio de amplificação e da fenda com diâmetro ajustável.

No *Tsunami* a cavidade é um pouco mais complexa, a base é a mesma da mostrada na Fig. 2-3, entretanto, são colocados mais espelhos e prismas de forma que se possa minimizar problemas práticos como o astigmatismo. Além disso, o acoplamento de modos não é feito apenas de forma passiva pelo efeito Kerr, existe na cavidade um modulador acústico-óptico (A/O) que auxilia na geração de pulsos ultra curtos. A Fig. 2-4 mostra a cavidade de um laser *Tsunami* de femtosegundos da *Spectra-Physics*.

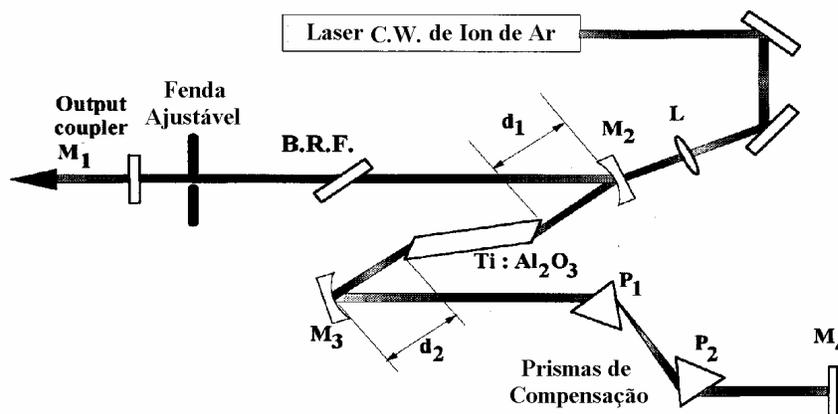


FIG. 2-3 Esquema básico do laser pulsado de Ti:safira. [50]

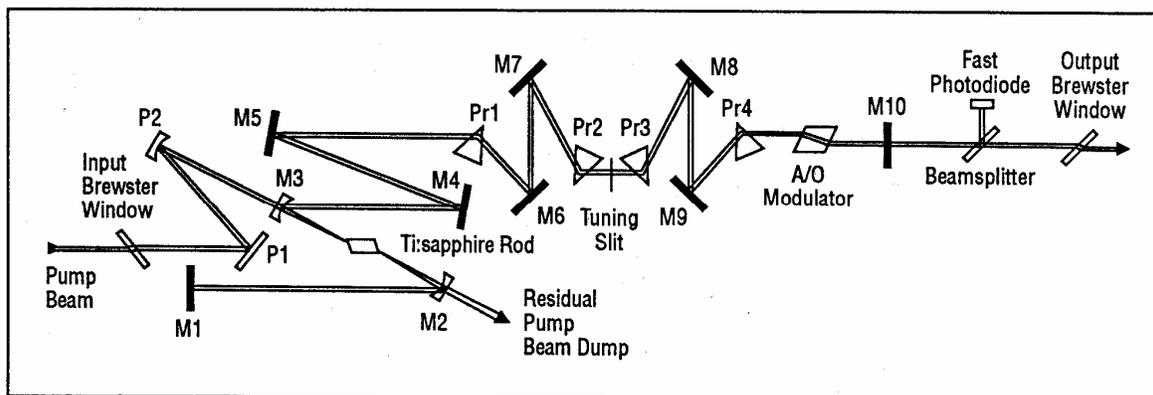


FIG. 2-4 Cavidade de um laser de Ti:safira de fsec *Spectra Physics - Tsunami*.

Quando se trata de pulsos ultra curtos a dispersão da velocidade de grupo torna-se um efeito importante que pode prejudicar e até mesmo impossibilitar a geração dos pulsos. A compensação desta dispersão é feita usando-se um par de prismas como mostrado na Fig. 2-5 [50]. Com esses prismas é possível aproximar o tempo de pulso de seu limite dado pela transformada de Fourier, ou seja, $\Delta t = 1/(2\pi\Delta\omega)$.

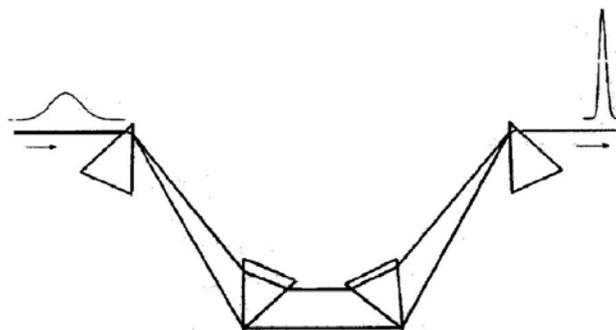


FIG. 2-5 Prismas para compensar os efeitos da GVD.

Apesar de ter uma banda de mais de 200nm *FWHM* de emissão, a faixa de emissão do laser *Tsunami* é determinada pelo conjunto de óptica que compõe o laser. O laser utilizado no Laboratório de Fenômenos Ultrarápidos está equipado com o conjunto de óptica que otimiza a emissão corresponde à faixa de 740nm à 870nm com pico em 790nm . Nesta região tem-se pulsos de até 80fs *FWHM* quando bombeado pela linha 514nm do laser de Argônio. O laser de bombeio

deve ter potencia maior que 6W para que o Ti:safira pulse com maior estabilidade e com potência média maior que 500mW, chegando à 1,7W para bombeio de mais de 9W. A cavidade apresenta caminho óptico de ~2m, a taxa de repetição do Tsunami é de 82MHz, tendo potências de pico da ordem de 100kW.

II- 1.2 – Laser de Ti:safira Amplificado

O laser de Ti:safira *Tsunami* não é ideal para estudos de propriedades ópticas não lineares de terceira ordem como a absorção de dois fótons e o índice de refração não linear uma vez que a medida dessas grandezas depende diretamente do tempo do pulso e, principalmente, da intensidade. Amostras dopadas com ~1% de pontos quânticos semicondutores que apresentam resultados típicos de 0.05cm/GW para a absorção de dois fótons e 1×10^{-14} cm²/W para o índice de refração não linear, se estudadas em um sistema que apresenta 0.5% de ruído (ruído típico para as medidas de Z-scan e de Bombeio e Prova). Para que o sinal seja detectável é necessário que a intensidade de excitação seja de aproximadamente 40GW/cm², o que significa potencia de pico por pulso de ~500kW que é muito difícil de se obter com laser Ti:safira não amplificado, operando a taxas de 80MHz como o *Tsunami*. Existe, portanto, a necessidade do uso de fonte de laser amplificado que forneça altas intensidades.

Nesta tese os experimentos usando laser de femtosegundo amplificado foram realizados no Laboratório de Espectroscopia de Femtosegundos do Grupo de Óptica Não-Linear do Center for Research and Education in Optics and Lasers - CREOL & FPCE da University of Central Florida. Este sistema é formado por um amplificador regenerativo CPA2010 da Clark-MXR Inc. O pulso de saída é fixo a 775nm, com 1mJ/pulso, 140fs (FWHM) e taxa de repetição de 1kHz. O *seed laser* para o amplificador é um laser de fibra de frequência dobrada *mode-locked* a 775nm bombeado por um laser de diodo com pulsos de 180-220ps e 40MHz a 980nm. O laser de bombeio do amplificador é um Nd:YAG Q-switched dobrado, em 532nm, bombeado por uma *flash-lamp* com pulso de 1ns e taxa de repetição de 1kHz. A potência média do Nd:YAG deve ser aproximadamente 8W para que se obtenha um sinal estável do amplificador de Ti:Safira.

Para que se possa estudar de forma mais completa a espectroscopia das propriedades ópticas não-lineares é necessário usar uma fonte laser ajustável em comprimentos de onda. A saída do amplificador CLARK-MXR CPA2010 é dividida em dois feixes para bombear dois *Traveling Optical Parametric Amplifiers System* idênticos, Light Conversion/ TOPAS que pode ser

ajustável de 1100nm até 2200nm. Com adicionais cristais de geração de segundo harmônico (SHG), de geração de soma de frequência (DFG), o laser de saída de cada TOPAS pode compreender toda a região do visível e do Infra-vermelho próximo, indo desde 500nm até 10 μ m. Um dos feixes que bombeia um dos TOPAS pode também ser desviado para bombear um terceiro OPA, TOPAS-WHITE, que opera de forma que além da geração paramétrica, também comprime o pulso e tem pulso de saída de 10-30fs, na faixa de 490nm até 1600nm. As Fig. 2-6 e 2-7 mostram as curvas de sintonização dos dois OPA's idênticos.

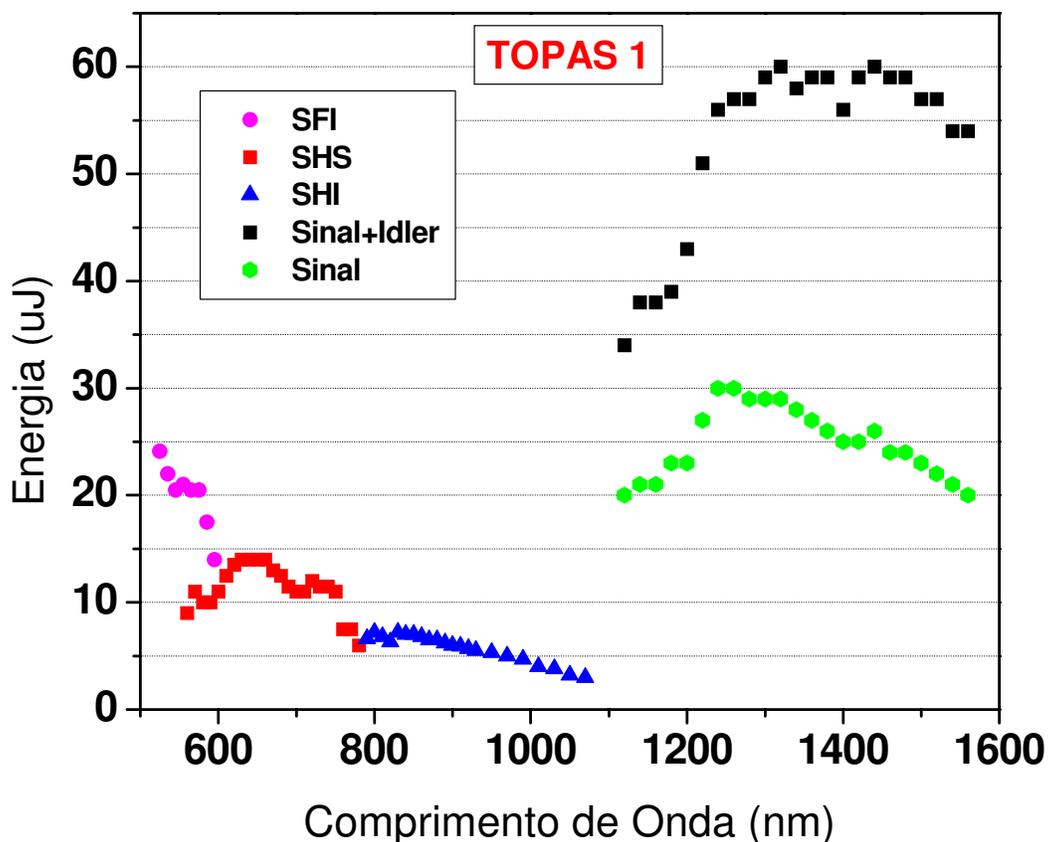


FIG. 2-6 Espectro de Emissão do TOPAS 1. SFI = Geração de soma de frequência; SHS = Geração de segundo harmônico do Sinal; SHI = Segundo harmônico do Idler; O Idler vai de 1600nm até 2200nm.

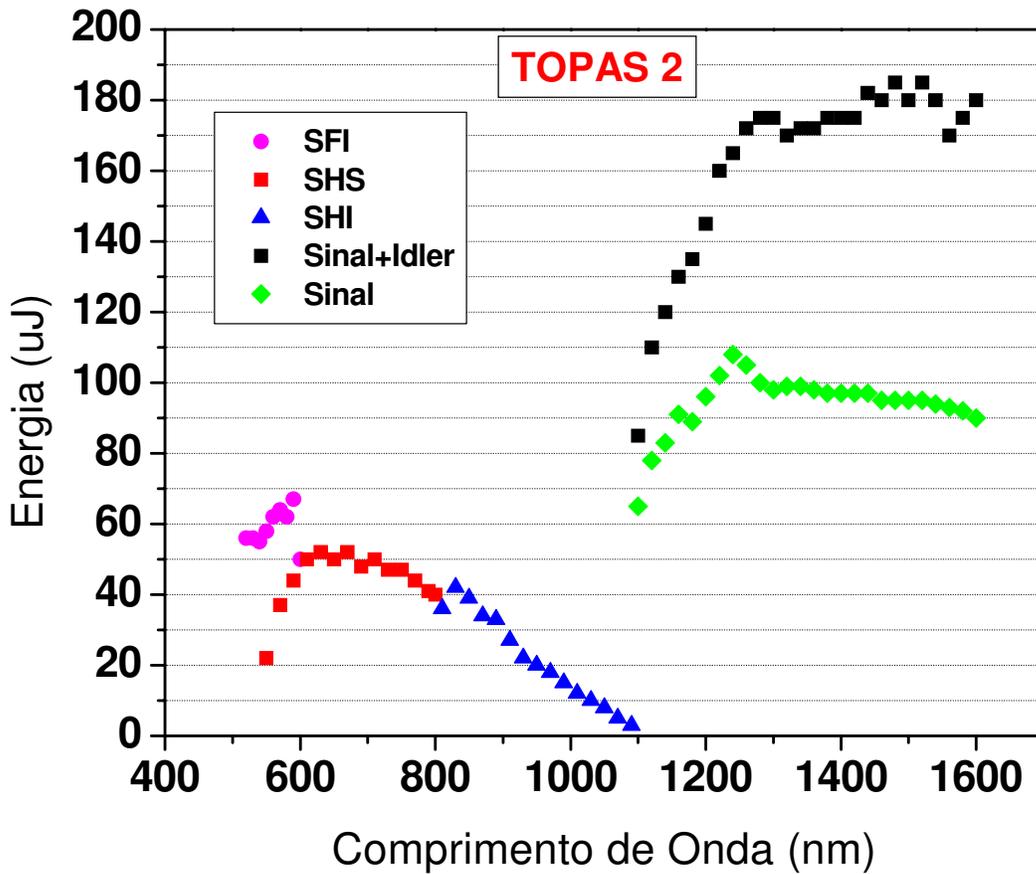


FIG. 2-7 O mesmo que a Fig. 2-6 mas para o TOPAS 2.

O feixe do Ti:safira amplificado é dividido em 33% para bombear o TOPAS 1 e 67% para bombear o TOPAS 2, pois o segundo TOPAS é usado como bombeio e o primeiro como prova em experimentos de bombeio e prova. Por isso, a energia por pulso do TOPAS 2 é maior que o do TOPAS 1.

A Fig. 2-8 mostra um diagrama esquemático do sistema de femtossegundos amplificados usado no CREOL & FPCE para o estudo das propriedades ópticas não lineares em pontos quânticos semicondutores. Cristais de geração de quarto harmônico (FHG) e de diferença de frequências (DFG) também podem ser usado para gerar pulsos de femtossegundos na região do UV e IR, respectivamente, cobrindo a região de 275-500 nm e de 2.3 – 11 μm .

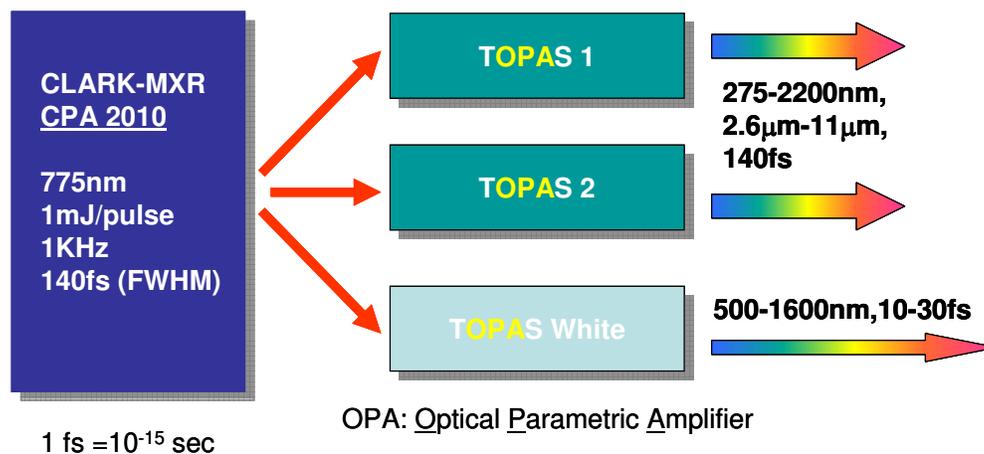


FIG. 2-8 – Fontes de femtosegundos usada para o estudo da espectroscopia não linear em pontos quânticos

II – 2. Autocorrelador

Um dos problemas mais frequentes quando se trabalha com pulsos de femtosegundo é como medir sua largura temporal. Nenhum pulso com duração de menos de picosegundos pode ser medido de forma direta, pois não existem osciloscópios que tenham velocidade adequada. Uma forma simples de medir este pulso de forma indireta é usando a técnica de autocorrelação [51].

Existem variadas formas de se usar tal técnica, dentre elas pode se destacar a interferométrica, a por absorção de dois fótons, e a autocorrelação por geração de segundo harmônico que é uma das mais empregadas [52-54]. A Fig. 2-9 mostra o esquema básico do sistema por geração de segundo harmônico, mas os demais casos seguem o mesmo princípio básico.

O feixe laser é dividido em dois, com mesma intensidade, em um sistema semelhante ao de um interferômetro de Michelson. Cada metade irá percorrer um dos braços do autocorrelador, uma fixa e uma que se move para que se possa encontrar a posição onde os dois feixes percorrem o mesmo caminho óptico. O alto-falante, com uma frequência de aproximadamente 90Hz, é usado para modificar o caminho de um dos feixes de forma que seja possível medir a largura temporal do pulso em tempo real. Os feixes, quando paralelos, passam por uma lente convergente de distância focal de 5cm que os focaliza sobre um cristal gerador de segundo

harmônico, cristal *KDP* (di-hidrogenofosfato de potássio), com espessura de 1mm . O sinal de segundo harmônico gerado será proporcional à intensidade dos pulsos que incidem no cristal e seguirá na mesma direção de propagação do feixe gerador do segundo harmônico.

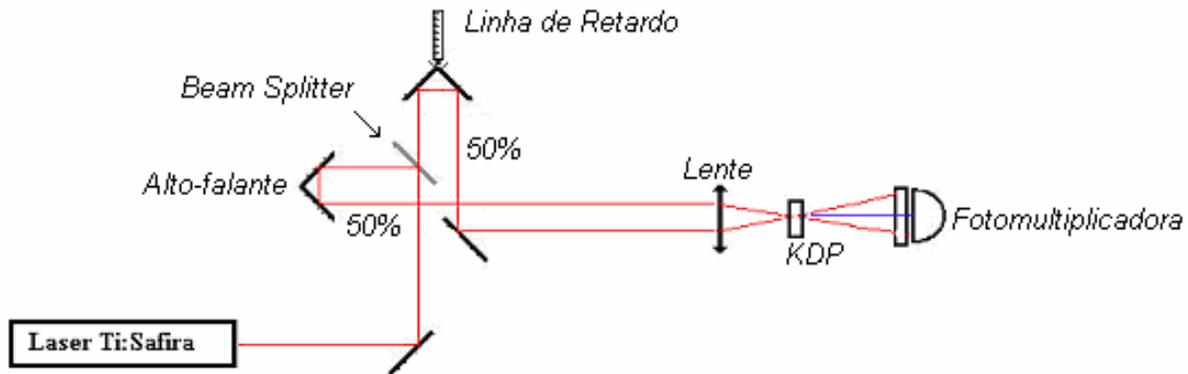


FIG. 2-9 Sistema de autocorrelação por geração de segundo harmônico. O segundo harmônico é ilustrado pelo feixe azul na figura.

A intensidade e direção do segundo harmônico gerado depende do atraso temporal entre os pulsos: quando os pulsos chegam separados no cristal, cada um gerará segundo harmônico independentemente, entretanto, no momento em que ambos incidem com atrasos relativos menores que a largura temporal do pulso, parte do segundo harmônico será gerado na direção da soma dos feixes, e esta é a porção de segundo harmônico medida por uma fotomultiplicadora. A Fig. 2-10 explica melhor este mecanismo.

A intensidade de segundo harmônico gerada na direção da fotomultiplicadora diminui a medida que um dos pulsos se adianta ou atrasa em relação ao outro. Assim, o sinal registrado é proporcional a função de autocorrelação de segunda ordem.

$$G^{(2)}(\tau_d) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t + \tau_d)dt \quad (2.1)$$

A largura do sinal de segunda ordem é proporcional à fração real do pulso, sendo a constante de proporcionalidade dependente da forma exata do pulso, por isto é necessário

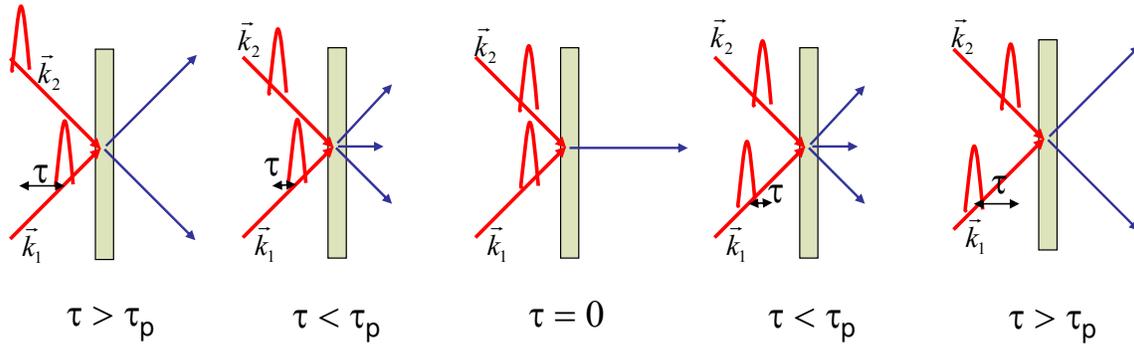


FIG. 2-10 Geração de Segundo harmônico pelo crystal KDP quando os dois pulsos chegam ao mesmo instante ao cristal o campo resultante se propaga na direção da soma dos campos, sendo possível detectar o sinal na direção bissetora da direção de propagação dos dois feixes.

que se faça uma hipótese sobre a forma do pulso. Geralmente para o Ti:safira o pulso é assumido como sendo uma secante hiperbólica ao quadrado, ou, gaussiana. Para o pulso do tipo

$$I(t) = I_0 \operatorname{sech}^2 \left(\frac{1,76t}{T_p} \right) \quad (2.2)$$

O fator de correção é $T_p/T_{ac} = 0,648$. Já para o pulso gaussiano,

$$I(t) = I_0 e^{-\left(\frac{(4 \ln 2)t^2}{T_p^2} \right)} \quad (2.3)$$

O fator $T_p/T_{ac} = 0,707$. Onde T_p é a largura *FWHM* do pulso.

A medida da duração do pulso pela geração de segundo harmônico necessita que o caminho óptico dos dois feixes sejam iguais e que eles cheguem paralelos na lente de forma que sejam focalizados no cristal sob um mesmo ângulo. Além de garantir o paralelismo dos feixes, é preciso encontrar a posição do cristal para que ele gere o segundo harmônico, uma vez que isto só acontece quando a condição de *phase matching* é alcançada [50], isto é, quando $n^{2\omega} = n^\omega$. Esta igualdade é alcançada quando o cristal está a um ângulo θ tal que a combinação dos índices de refração ordinário e extraordinário satisfaça a equação [55]

$$\frac{1}{n_o^{2\omega}} = \frac{\cos^2 \theta}{(n_o^\omega)^2} + \frac{\sin^2 \theta}{(n_e^\omega)^2} \quad (2.4)$$

O máximo de segundo harmônico gerado depende do ângulo de incidência dos feixes no cristal e, para diferentes comprimentos de onda do feixe, o cristal KDP precisa ser ajustado em diferentes posições. Para facilitar este último ajuste, o cristal é colocado sobre um suporte que permite girá-lo sobre seu ângulo polar e azimutal (Fig. 2-11).



FIG. 2-11 Sistema usado para encontrar o ângulo de incidência ideal. O controle superior regula o ângulo polar e o inferior, o ângulo azimutal.

Para garantir que todos os parâmetros acima descritos estejam de acordo para a medida de pulsos ultracurtos, o alinhamento do autocorrelador deve ser constituído dos seguintes passos: primeiramente alinha-se os espelhos dos dois braços de forma que os dois feixes estejam paralelos antes de chegar à lente. Para isto, os feixes são incididos em um anteparo à mais de 5 metros de distância e observa-se se a distância entre eles depois de percorrer esses 5m não mudou. O segundo passo é garantir que, a menos de alguns poucos milímetros, os dois feixes estejam percorrendo o mesmo caminho óptico. Isto é feito incidindo os dois feixes em algum anteparo a uma distância de aproximadamente cinco metros de forma que eles coincidam no anteparo. Então movimentamos o parafuso micrométrico procurando padrões de interferência

entre os dois feixes, que para pulsos de 100fs estarão presentes para distâncias menores que $\sim 30\mu\text{m}$. Feito isto, a lente é colocada e o feixe é focalizado no cristal KDP, por fim, procura-se a posição de incidência no cristal em que o segundo harmônico é gerado. Deslocando o parafuso micrométrico, encontra-se a posição em que o segundo harmônico é máximo. A Fig. 2-12 mostra o ajuste gaussiano para alguns pulsos do Laser *Tsunami* em 4 diferentes comprimentos de onda.

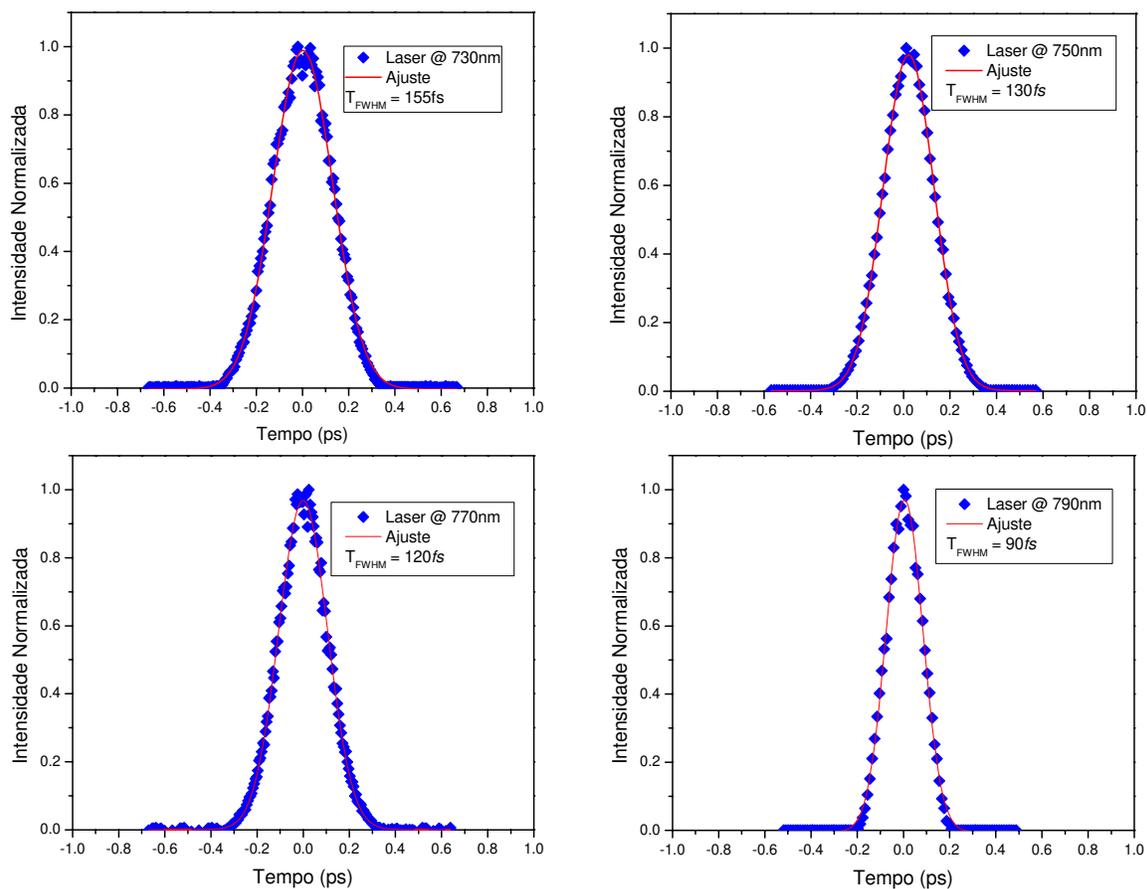


FIG. 2-12 Resultados do sistema de autocorrelação usado para medir a largura temporal dos pulsos. A largura temporal é FWHM

Capítulo III

Dinâmica Não-Linear de Portadores em Pontos Quânticos.

“O desconhecido de ontem é a verdade de amanhã”

Camille Flammarion

Como descrito no capítulo I desta tese, o confinamento quântico tri-dimensional altera a densidade de estados dos elétrons e buracos em um semiconductor. Foi mostrado que essa alteração interfere na estrutura eletrônica, tornando-a discreta ao invés de contínua, e nas propriedades ópticas, como a absorção linear. Da mesma forma, o confinamento quântico é responsável pelas alterações que ocorrem na transmissão da amostra quando esta é bombeada por um feixe laser [56,57] pois tais alterações dependem do tipo de interações a que os portadores estão submetidos no processo de excitação óptica e na sua posterior evolução.

O caminho que os portadores seguirão após a excitação óptica até voltarem à configuração inicial não é óbvio e envolve diferentes processos. A energia que foi transferida ao portador pela excitação deve ser dissipada de alguma forma para que ele relaxe para seu estado fundamental. O processo que parece mais óbvio é a recombinação direta de um par elétron-buraco, liberando um fóton com a mesma energia do absorvido, entretanto, esse processo não tem papel fundamental no caso de pontos quânticos. O que ocorre é a emissão de fótons com energias inferiores ao absorvido, de forma que o espectro de fotoluminescência (emissão) não coincide em comprimentos de onda com o de absorção, o deslocamento do pico de fotoluminescência para energias menores que a do primeiro pico de absorção é chamado de deslocamento “Stokes” [30]. Além de não coincidirem em energia, os dois espectros podem ser bastante distintos: a fotoluminescência pode apresentar uma banda larga na região do infravermelho. Isso sugere que, antes de se recombinar com um buraco, o elétron decai de forma não-radiativa para estados de mais baixa energia.

Este capítulo seguirá com a descrição qualitativa e também com apresentação de modelos matemáticos para explicar o processo de excitação óptica que popula estados de mais alta energia dos pontos quânticos e os processos que são reportados na literatura como sendo importantes para a relaxação dos portadores em pontos quânticos. Por fim, serão apresentados resultados obtidos para a amostra CdTe-750 através de medidas do transiente de transmissão como função do tempo pela técnica de bombeio e prova. Tais resultados permitem uma melhor análise dos efeitos não-lineares na dinâmica de relaxação dos portadores em pontos quânticos. Esta amostra foi escolhida para tal análise pois o raio médio dos pontos quânticos é 6,6 nm, muito próximo ao raio de Bohr do éxciton no CdTe (7,5 nm) o que favorece a observação do efeito da recombinação Auger [30], processo de recombinação não-linear (depende da potência do laser de bombeio) que será discutido mais tarde neste capítulo.

III - 1. Excitação Óptica

Quando um fóton é absorvido por um ponto quântico semiconductor, um par elétron-buraco é gerado, isto é, um elétron é excitado para um estado da banda de condução e deixa um

buraco no estado que ele populava na banda de valência (Fig. 3-1). Supondo que, em um ponto quântico com raio a , incida um feixe laser de intensidade $I_E(t)$ em uma determinada energia, a probabilidade de que um fóton seja absorvido e um par elétron-buraco seja gerado em um ponto quântico de raio a é [30]

$$w(t) = \frac{V_{PQ}}{p} \frac{\alpha_a(E)}{E} I_E(t) \quad (3.1)$$

onde $V_{PQ} = \frac{4\pi}{3} a^3$, p é o fator de preenchimento, dado pela razão entre o volume dos pontos quânticos e o volume total da amostra e $\alpha_a(E)$ é o coeficiente de absorção de um ponto quântico de raio a para uma dada energia E .

A equação (3.1) representa o caso em que o ponto quântico é excitado com fótons de um laser monocromático. No caso de excitação com pulsos laser de femtosegundos, a excitação tem uma distribuição de energias (próximo à 10nm como mostra a Fig. 3-2) e, devido ao alargamento inhomogêneo no tamanho dos pontos quânticos, todo espectro do laser é responsável pela excitação de forma que a probabilidade de que ocorra uma absorção de um fóton é dada por uma integral sobre todo o espectro do laser:

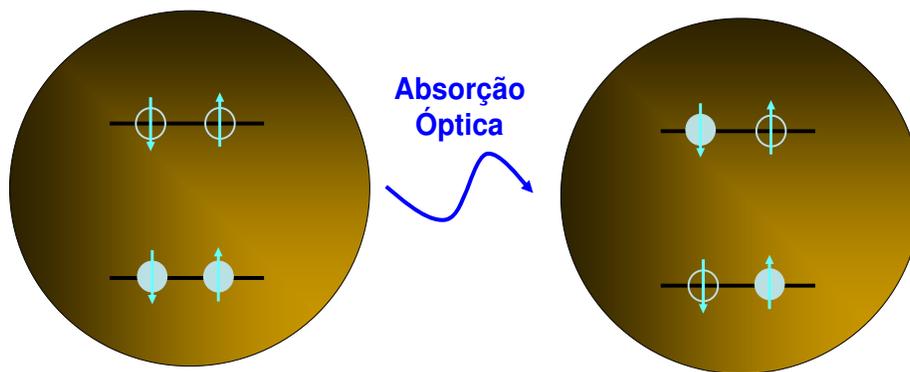


FIG. 3- 18 Antes da excitação óptica os elétrons estão em estados discretos na banda de valência. A absorção de um fóton excita um elétron para a banda de condução, deixando o estado que antes estava populado por ele, ocupado por um buraco.

$$w(t) = \int \frac{V_{PQ}}{p} \frac{\alpha_a(E)}{E} u_E(t) dE \quad (3.2)$$

onde $u_E(t)$ é a densidade espectral da intensidade óptica.

O princípio de exclusão de Pauli aplica-se à população dos níveis pelos portadores, que são férmions, e o número de estados em cada nível é finito. Por consequência, se um fóton atinge uma amostra já excitada a probabilidade de que este seja absorvido diminui, pois o número de estados disponíveis para preenchimento é menor se comparado com a amostra não excitada.

Assim, a excitação de um par elétron-buraco causa o efeito conhecido como “bleaching” da absorção, aumentando a transparência da amostra. No entanto, se um segundo fóton atinge a amostra em um tempo relativamente longo após a incidência do primeiro, os portadores já terão relaxado e o coeficiente de absorção terá aumentado.

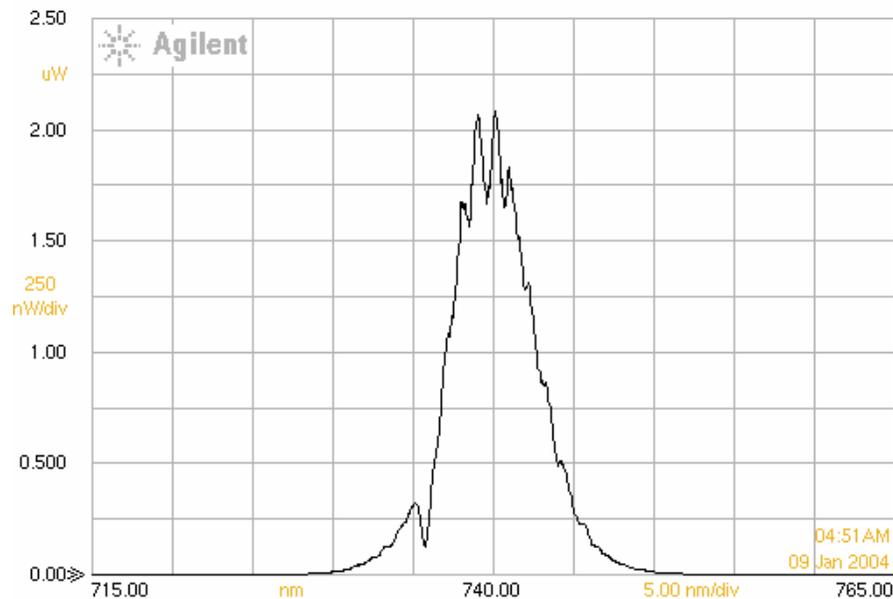


FIG. 3- 19 Espectro do laser de Ti:safira pulsado obtido em um Optical Spectrum Analyser. A largura FWHM espectral do pulso é da ordem de 10 nm.

Devido a esse comportamento da amostra, pode-se, através do experimento de bombeio e prova, que será descrito adiante, estudar o comportamento dos portadores, pois controla-se o

atraso entre o feixe de prova e de bombeio, ou seja, quanto tempo o segundo fóton atingirá a amostra depois que ela já foi excitada pelo primeiro fóton.

A excitação da amostra ocorre com pulsos de 80 fs FWHM, de forma que pode-se considerar os processos de relaxação suficientemente lentos se comparados ao tempo do pulso, sendo desprezados no instante da excitação inicial.

Por outro lado, toda como a dinâmica de excitação ocorre em tempos de 80 fs, e para o estudo dos processos de recombinação, daqui por diante, será considerado que a amostra já está opticamente ativa com seu estado inicialmente excitado com uma população de n_0 . Será considerado também que todos os demais estados excitados estejam despopulados no instante inicial.

III – 2. Processos de Relaxação em Pontos Quânticos

Uma vez excitados para estados de energias mais altas, os portadores tendem a relaxar para o estado fundamental. Os processos envolvidos nessa dinâmica são complexos e o espectro de absorção pouco informa sobre eles. Por outro lado, o espectro de fotoluminescência permite entender qual a influência dos diferentes processos envolvidos. Através da fotoluminescência verifica-se a importância de estados de energia associados à superfície ou a defeitos [58, 59]. O espectro de fotoluminescência de pontos quânticos de semicondutores II-VI, com CdSe, CdS e $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, usualmente consiste de duas bandas: uma (alta energia) próxima ao primeiro pico de absorção e outra (baixa energia), neste caso uma banda bastante larga, na região espectral do infravermelho próximo [58]. A banda de baixa energia tem sido considerada como originária da recombinação elétron-buraco envolvendo estados de armadilhas profundas associadas com defeitos pela ausência de algum átomo ou a estados da matriz vítrea [58, 60]. A banda de alta energia tem sido explicada por diferentes mecanismos de recombinação, como a recombinação de um par elétron-buraco delocalizados acoplados fortemente a vibrações da rede ou recombinações através de estados localizados possivelmente de estados de superfície [58, 61].

O fato do primeiro pico da fotoluminescência ser deslocado para menores energias em comparação com o pico da absorção indica que o portador excitado relaxa para estados de mais baixas energias por interações que são não-radiativas.

De forma geral, são importantes no processo de relaxação a recombinação radiativa, a relaxação intrabanda, relaxação para estados rasos (estados de superfície), a relaxação para estados de armadilhas profundas e a recombinação Auger. [58,62,63].

III – 2.1 – Interação Elétron-Fônon

A interação elétron-fônon foi considerada uma tentativa de explicar o deslocamento Stokes que ocorre entre o primeiro pico de absorção e de fotoluminescência [64]. Este tipo de deslocamento é típico de estados vibracionais de energia superpostos aos eletrônicos. A simetria aparente do espectro de absorção e de fotoluminescência, principalmente na região próxima aos primeiros picos dos dois espectros, é uma característica que reforçou a tese de que a interação elétron-fônon era a única responsável por tal deslocamento [30].

Uma vez excitado, o elétron passa a ocupar um estado excitado não só eletronicamente, mas também vibracionalmente. Posteriormente, ele relaxará, de forma a ocupar um estado vibrônico fundamental de menor energia. Comparando a diferença de energia entre o fóton absorvido e o emitido o deslocamento Stokes (δE) [65] é:

$$\delta E = h\nu_{abs} - h\nu_{em} = \hbar\omega_{LO}Q_0^2 \quad (3.3)$$

onde $\hbar\omega_{LO}$ é a energia do fônon longitudinal óptico e Q_0 está associado à intensidade da interação.

Este resultado também pode ser expresso quanticamente

$$\delta E = h\nu_{abs} - h\nu_{em} = 2S\hbar\omega_{LO} \quad (3.4)$$

onde S é o parâmetro de *Huang-Rhys* e está associado também à intensidade da interação elétron-fônon na molécula em questão: $S\hbar\omega_{LO} = \frac{1}{2}\hbar\omega_{LO}Q_0^2$ é a mudança de energia da rede cristalina [30,65].

No caso do CdTe a energia do fônon longitudinal óptico já foi medido e é $\hbar\omega_{LO} = 21 \text{ meV}$ (Fig. 3-3) [30, 32, 66]. O deslocamento Stokes medido para pontos quânticos de CdTe é de

$\delta E = 100 \text{ meV}$ [32], isto é, aproximadamente 5 vezes maior que a energia do fônon, de forma que o fator S deve ser grande, ou seja, precisa-se de uma interação elétron-fônon bastante forte, o que pode ser justificado pela grande diferença de eletro-negatividade entre os átomos que compõem os semicondutores II-VI.

Na última década houve muita contradição sobre a força dessa interação e qual a dependência dela com o tamanho dos pontos quânticos; todavia, atualmente é bem aceito que ela aumenta à medida que o raio médio diminui [32].

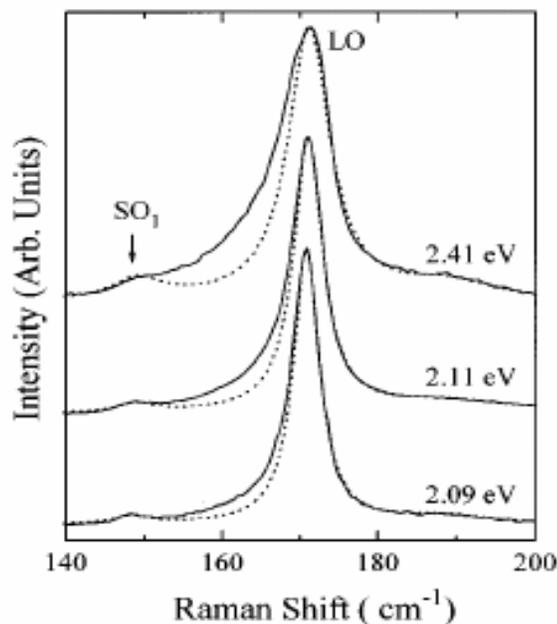


FIG. 3- 20 Espectro de espalhamento Raman para diferentes energias do laser de excitação. Observa-se a presença de um pico de fônon óptico de superfície com energia menor que o longitudinal óptico [66].

De Padula et. al. [66] mostraram a presença de fônons ópticos de superfície em pontos quânticos de CdTe (em CdSe, Klein *et. al.* já haviam detectado a presença desses fônons [67]), devido à grande densidade de estados de superfície nas amostras. A Fig. 3-3 mostra, através de medidas de deslocamento Raman, a presença desses fônons juntamente com os longitudinais ópticos [66].

A contribuição da interação elétron-fônon aumenta à medida que aumenta o número de modos dos fônons, pois a interação é dada pela soma das contribuições de cada modo, então, a

presença dos modos de superfície pode ser responsável pelo aumento dessa influência em pontos quânticos.

Outra importante característica da forte interação elétron-fônon é que ela é também responsável pelo alargamento homogêneo do espectro de transições discretas dos pontos quânticos [30].

III – 2.2 Relaxação Intrabanda

Quando o ponto quântico é excitado por um pulso de bombeio de forma ressonante, o elétron passa a ocupar algum estado na banda de condução do ponto quântico.

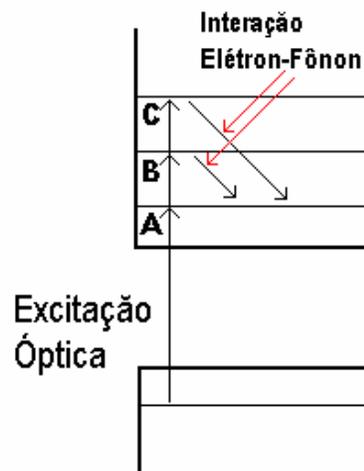


FIG. 3- 21 Após ser opticamente excitado para um estado da banda de condução (B ou C), o portador relaxa para o estado A, o de menor energia.

Os portadores excitados para estados de maior energia tendem a relaxar para os níveis menos energéticos dentro da própria banda de condução (Fig. 3-4).

A relaxação ocorre caso haja algum estado não preenchido nos níveis de mais baixa energia. Dessa forma, no caso de uma relaxação intrabanda entre estados de buracos, a partir de um estado mais profundo h_2 para um estado mais próximo da borda da banda, h_1 é dado por

$$\left. \frac{dh_2}{dt} \right|_{Intrabanda} = -\frac{1}{\tau_{21}} h_2 (1 - h_1) \quad (3.5)$$

onde τ_{21} é o tempo dessa relaxação. Então, se o estado inicial, h_2 , estiver não populado ($h_2 = 0$), ou o estado final, h_1 , estiver cheio ($h_1 = 1$) a transição será proibida. A taxa de preenchimento do estado final é dada por

$$\left. \frac{dh_1}{dt} \right|_{Intrabanda} = \frac{1}{\tau_{21}} h_2 (1 - h_1) \quad (3.6)$$

Considerando a população de cada estado muito pequena, de forma que ambas sejam muito menores que 1, tem-se que as equações (3.5) e (3.6) se reduziriam a

$$\left. \frac{dh_2}{dt} \right|_{Intrabanda} = -\left. \frac{dh_1}{dt} \right|_{Intrabanda} = -\frac{1}{\tau_{21}} h_2 \quad (3.7)$$

Essas relaxações são rápidas, ocorrendo em tempos da ordem de alguns femtosegundos [30] e o processo físico maior responsável por essa relaxação é a interação elétron-fônon que já foi discutida [65]. Priero propõe que, além dessa interação, processos radiativos com emissão no infravermelho também sejam importantes para a relaxação intrabanda pois a distância entre os níveis indica que, para que a interação elétron-fônon fosse a única responsável pela relaxação, precisaria ser um processo de multifônon [30]. Como esse tipo de relaxação ocorre em tempos menores que o limite inferior dos experimentos (80 fs), ela não é considerada na análise dos resultados experimentais. A suposição de que no instante inicial todos os portadores fotoexcitados estejam ocupando os níveis de mais baixa energia na banda de condução é uma boa aproximação.

III – 2.3 Recombinação Direta Radiativa

Este é o processo inverso ao de absorção óptica. Nele, um par elétron-buraco se aniquila gerando um fóton (Fig. 3-5). Este processo ocorre entre os estados de mais baixa energia das bandas de condução e de valência, isto é, o processo só ocorre após a relaxação intrabanda. A taxa com que os elétrons deixam o estado e_f na banda de condução para ocupar um estado h_i na

banda de valência é igual a taxa com que um buraco deixa o estado h_i na banda de valência para ocupar o estado e_f caso o único processo considerado seja o de recombinação radiativa direta. Essas taxas dependem das populações dos estados do buraco e do elétron, de forma que não pode ocorrer se algum dos estados esteja despopulado. Matematicamente, essas taxas são expressas como

$$\left. \frac{de_f}{dt} \right|_{\text{Recomb.Rad.Dir.}} = \left. \frac{dh_i}{dt} \right|_{\text{Recomb.Rad.Dir.}} = -\frac{1}{\tau_{f-i}} e_f h_i \quad (3.8)$$

onde τ_{f-i} é o tempo dessa recombinação.

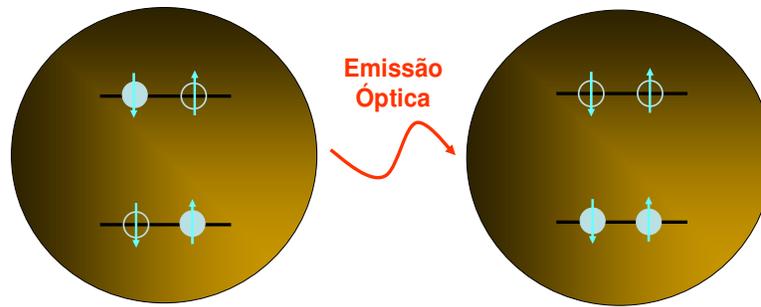


FIG. 3- 22 Recombinação Radiativa Direta é o processo inverso à absorção. Se compararmos essa figura com a 4-1, vemos que o estado final dessa figura corresponde ao inicial da 4-1 e vice-versa.

Estimativas teóricas dão conta de que esse processo ocorre em tempos de centenas de picossegundos [68, 69]. Entretanto, se comparados a outros processos de relaxação, esse não é muito importante e pode ser excluído das análises dos resultados experimentais até por que são muito difíceis de serem observados em vidros dopados com pontos quânticos [30].

De qualquer forma, considerando apenas esse processo na dinâmica dos portadores, o número de elétrons no estado e_f seria igual ao número de buracos no estado h_i de forma que na equação (3.10) pode-se fazer $n(t) = e_f(t) = h_i(t)$ e ela torna-se

$$\left. \frac{dn(t)}{dt} \right|_{\text{Recomb.Rad.Dir.}} = -\frac{1}{\tau_{f-i}} n(t)^2 \quad (3.9)$$

que pode ser resolvida, considerando que $n(0) = n_0$, de modo que a dinâmica das populações pode ser escrita como.

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + n_0 \frac{t}{\tau_{f-i}}} \quad (3.10)$$

Entretanto, uma vez que o aprisionamento dos portadores em armadilhas, rasas ou profundas, ocorre em tempos bem mais curtos que esse processo ($\tau_{\text{Recomb.Rad.Dir.}} > 100 \tau_{\text{Armadilhas}}$) a probabilidade de que ocorra a recombinação direta radiativa é muito menor do que a probabilidade que ocorra o aprisionamento do portador.

III – 2.4 Relaxação para Estados de Superfície

Estados de superfície são estados que estão na região do *gap* entre as bandas de valência e de condução, estando, para o caso do elétron, logo abaixo da borda da banda de condução. Acredita-se que assim que os portadores estão no nível de mais baixa energia da banda de condução, eles relaxam rapidamente para esses estados que nos pontos quânticos podem aparecer por efeitos da superfície do ponto quântico [58], ou também por defeitos da rede cristalina, no caso uma falta de Cd (esse é o caso que ocorre no semicondutor *bulk*).

Estes estados estão relacionados à superfície do ponto quântico devido a sua natureza finita. Como esses nanocristais são muito pequenos, a razão entre a área de superfície e o volume do ponto quântico é bastante grande (muito maior que no caso de um semicondutor *bulk*) e isto favorece a existência de muitos estados de superfície nos nanocristais.

A existência desses estados vem sendo explicada a partir da diferença entre a constante dielétrica do ponto quântico e da matriz vítrea. A interação Coulombiana dos portadores com a polarização de superfície gerada pela diferença de constante dielétrica cria um poço de potencial na parte externa do ponto quântico e, dependendo da altura da barreira, os portadores tendem a ficar na região mais externa do ponto quântico.

Considerando esse como sendo o único processo pelo qual os portadores relaxam a partir de estados da banda de condução, a equação que governaria a dinâmica seria

$$\left. \frac{de_f}{dt} \right|_{Superfície} = -\frac{1}{\tau_{Sup}} e_f \quad (3.11)$$

onde τ_{Sup} é o tempo dessa relaxação. Então, a dinâmica dos portadores se torna bastante simples e é descrita por (onde $n(t) = e_f$ é o número de elétrons no estado e_f da banda de condução):

$$n(t) = n(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Sup}}\right) \quad (3.12)$$

O processo físico responsável por essa relaxação é também a interação elétron-fônon, descrita anteriormente. Desta forma, quanto maior a interação, mais rápido ocorre esse aprisionamento dos portadores. Uma vez que o CdTe é mais polar que o CdS ou o CdSe, ele apresenta tempos mais curtos de aprisionamento nos estados de superfície que os outros pontos quânticos de semicondutores II-VI [70].

III – 2.5 Relaxação para Estados de Armadilhas Profundas

Além de ocupar os estados de superfície, os portadores podem ser aprisionados em estados de armadilhas profundas cujos níveis energéticos podem se encontrar em toda região do *gap* de energia entre as bandas de condução e de valência, ou seja, desde o nível confinado menos energéticos de elétrons até o nível mais energético dos buracos. São estados altamente localizados: sua função de onda tem dimensões muito menores que as do ponto quântico.

Esses estados não são exclusivos dos pontos quânticos, eles aparecem também no caso de semicondutor *bulk* e sua natureza é determinada por impurezas ou defeitos da rede cristalina [30].

Um elétron capturado numa armadilha profunda pode perder parte de sua energia decaindo, de forma não-radiativa, para outras armadilhas mais profundas (mais próximas a banda de valência). A partir desses estados ele finalmente se recombina com um buraco e retorna para

seu estado inicial. Esse processo é responsável pelo aparecimento de uma banda no infravermelho no espectro da fotoluminescência. O fato de existirem estados de armadilhas profundas em todo o *band gap*, faz com que a banda no infravermelho seja larga. A não aparição dessa banda indica que não existem estados de armadilhas profundas na amostra ou que esses ocorrem em um número bastante reduzido.

Vários desses estados também podem ser encontrados na matriz vítrea hospedeira dos pontos quânticos. De forma geral, impurezas ou estados não passivados do vidro podem precisar de elétrons para obter uma configuração mais estável. O elétron passa para esses estados através da extensão espacial da função de onda dos estados internos dos pontos quânticos, pelo fato da barreira de potencial não ser infinita. Outras formas de ocorrer essa ionização do ponto quântico são por tunelamento, ou através da excitação óptica de um elétron já excitado. Todos esses processos permitem que o elétron vença a barreira da ordem de 1 eV entre o ponto quântico e o vidro. Admite-se também que esses estados podem ser alcançados por elétrons que relaxaram para os estados de superfície e são excitados para essas armadilhas profundas através do processo de recombinação Auger [56, 63, 70]

A dinâmica dos portadores que populam essas armadilhas profundas pode ser bastante complexa, e depende do processo envolvido na excitação do portador para que ele vença a barreira de potencial. Considerando que o elétron é aprisionado nessas armadilhas por algum processo linear (não depende de outro portador – elétron ou buraco) a equação de taxa é igual à de aprisionamento nos estados de superfície:

$$\left. \frac{de_f}{dt} \right|_{Armadilhas} = -\frac{1}{\tau_{Arm}} e_f \quad (3.13)$$

onde τ_{Arm} é o tempo característico do aprisionamento. A equação acima admite que sempre existem estados de armadilhas para serem populados. A constante de tempo depende do número de estados disponíveis de modo que se existem muitos estados a captura ocorre em tempos muito curtos.

Os tempos de recombinação de portadores a partir desses estados são muito grandes, geralmente variam de microssegundos para até alguns milissegundos. Mas pode ocorrer que

esses tempos sejam da ordem de horas ou até mesmo de dias, de forma que efeitos de fotoenegrecimento (photo-darkening) nos quais as propriedades do vidro mudam com a excitação óptica são associados a esses estados. Uma vez que um portador é capturado por uma armadilha, este estado deixa de estar livre para os seguintes portadores fotoexcitados. Dessa forma, a probabilidade que esses portadores sejam capturados diminui e o tempo de captura, τ_{Arm} , aumenta. Isto faz com que este efeito seja dependente da potência do laser de bombeio e até mesmo da história passada da amostra. Isto é confirmado muitas vezes pela dependência que as bandas de fotoluminescência do infravermelho apresentam em função da intensidade do laser de excitação [58].

Mais adiante será apresentado como esses estados podem ser populados por elétrons dos estados de superfície através da recombinação Auger.

III – 2.6 Recombinação Auger

Quando mais de um par elétron-buraco é excitado em um único ponto quântico, podem ocorrer processos de recombinação que envolvem mais que um portador. Um desses processos, o qual tem sido considerado importante na dinâmica de relaxação de portadores em pontos quânticos semicondutores, é o processo de recombinação Auger, que primeiramente foi reportado ter influência em transições ocorridas em átomos e moléculas. Esse processo envolve três portadores que podem ser dois elétrons e um buraco ou dois buracos e um elétron. Quando mais que um par elétron-buraco é excitado em um mesmo ponto quântico, pode acontecer a aniquilação de um par e a energia liberada não é emitida em forma de fóton, mas sim absorvida por um terceiro portador (o outro elétron ou buraco) que é excitado para estados mais energéticos (Fig. 3-6). Isso só será possível caso exista um estado que esteja desocupado para onde o terceiro portador será excitado. Alguns trabalhos têm reportado que esse processo é o responsável pela excitação de elétrons a partir de estados de superfície para estados de armadilhas profundas na matriz vítrea, uma vez que a energia capturada pelo portador é suficiente para que ele ultrapasse a barreira de potencial de $\sim 1\text{eV}$ entre o ponto quântico e o vidro [58, 63].

Por ser um processo que depende de três portadores, sua influência na dinâmica de relaxação dos portadores é fortemente dependente da intensidade do laser que excita a amostra [58, 63, 70, 71] e dá um caráter não-linear a essa dinâmica.

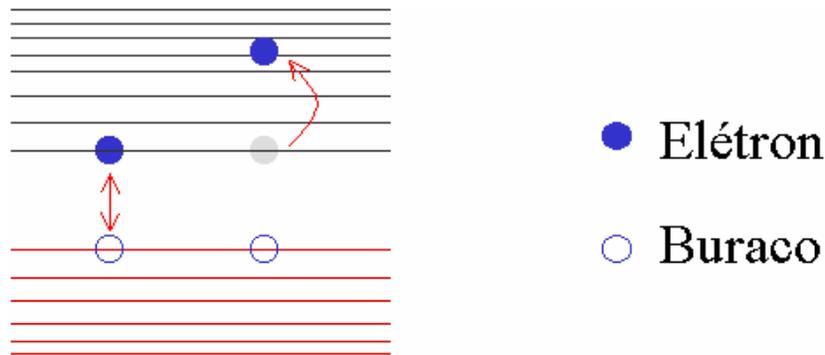


FIG. 3- 23 Na recombinação Auger um par elétron-buraco se aniquila e a energia é absorvida por um terceiro portador (na figura representado pelo "elétron" cinza claro) que será excitado para níveis mais energéticos.

A equação de taxa que descreve esse processo envolve um elétron e dois buracos ou dois elétrons e um buraco e pode ser escrita como

$$\left. \frac{de_f}{dt} \right|_{Auger} = -\frac{1}{\tau_{Auger}} e_f h_i^2 - \frac{2}{\tau_{Auger}} e_f^2 h_i \quad (3.14)$$

$$\left. \frac{dh_i}{dt} \right|_{Auger} = -\frac{2}{\tau_{Auger}} e_f h_i^2 - \frac{1}{\tau_{Auger}} e_f^2 h_i \quad (3.15)$$

o fator 2 que aparece no segundo e no primeiro termos a direita nas equações (3.14) e (3.15) respectivamente, expressa que dois portadores, do tipo que está sendo representado pela equação, estão envolvidos no processo.

Considerando novamente que o número de elétrons no estado e_f é igual ao de buracos no estado h_i e que podemos expressá-los como $n(t)$ e que o único processo relevante na dinâmica dos portadores é a recombinação Auger, a equação de taxa torna-se

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{3}{\tau_{Auger}} n^3(t) \quad (3.16)$$

que, se resolvida, resulta em

$$n(t) = \frac{n(0)}{\sqrt{1 + n^2(0) \frac{6t}{\tau_{Auger}}}} \quad (3.19)$$

A equação (3.19) mostra que a recombinação Auger só é importante quando o número de portadores fotoexcitados é muito grande, ou seja, precisa que a excitação tenha alta intensidade. A probabilidade de que mais que um par elétron-buraco seja excitado em um mesmo ponto-quântico aumenta a medida que aumenta o raio do ponto quântico, já que $w(t)$ dado pela equação (3.2) é proporcional ao volume do ponto quântico. No entanto, devido às forças de oscilador, a relação acima só é válida para os nanocristais, não se aplicando a cristais maiores, como no caso do semiconductor *bulk* [30]. A amostra estudada escolhida para estudar a dinâmica não linear dos portadores raios médios de 6,6 nm, bem próximos ao raio de Bohr do CdTe (7,5 nm), sendo grandes o suficiente para que, a altas intensidades de bombeio, o efeito Auger seja observado.

III – 3. Dinâmica Mista Aplicada a Pontos Quânticos de CdTe

Até o momento foi apresentado cada um dos processos que podem ocorrer na realização dos portadores fotoexcitados em pontosquânticos e a influência de cada processo na dinâmica dos portadores foi modelada matematicamente separadamente. No entanto, o que ocorre é uma combinação de todos os processos acima apresentados, de forma que a dinâmica total dos estados excitados, pode ser descrita considerando que no instante inicial os elétrons estejam nos níveis mais próximos da borda da banda de condução (nesse momento as relaxações intrabanda já ocorreram) e levando em conta os seguintes processos de relaxação: i) Relaxação para estados de superfície a partir do estado inicial excitado; ii) recombinação Auger dos portadores em estados de superfície levando esses para estados de armadilhas profundas; iii) recombinação de elétrons em estados de superfície com buracos, voltando para seu estado fundamental; iv)

recombinação a partir de estados de armadilhas profundas. O processo de recombinação radiativa direta a partir do estado excitado inicial não é considerado aqui pois a probabilidade que este ocorra é muito menor que a probabilidade de armadilhamento em estados de superfície. Dessa forma, o processo completo de relaxação pode ser descrito pelo seguinte grupo de equações [56, 63, 72, 73]

$$\frac{dn_i}{dt} = -\frac{n_i}{\tau_i}, \quad (3.17)$$

$$\frac{dn_s}{dt} = -\frac{n_s}{\tau_s} - cn_s^3 + k_s \frac{n_i}{\tau_i}, \quad (3.18)$$

$$\frac{dn_d}{dt} = -\frac{n_d}{\tau_d} + k_d n_s, \quad (3.19)$$

onde n_i , n_s e n_d referem-se às populações nos estados inicial excitado, de superfície e de armadilhas profundas respectivamente. Os tempos τ_i , τ_s e τ_d se referem aos tempos de relaxação do estado inicial para os estados de superfície, dos estados de superfície para o estado fundamental e dos estados de armadilhas profundas para o estado fundamental, respectivamente.

A constante c é a constante de Auger que na equação (3.16) foi escrita como $c = \frac{3}{\tau_{Auger}}$.

O segundo termo à direita na equação (3.18) representa a recombinação Auger. Os fatores k_s and k_d são introduzidos apenas para salientar que nem todos os portadores que deixam o estado inicial vão para os estados de superfície e que nem todos os que sofrem a recombinação Auger vão popular os estados de armadilhas profundas. Nas equações (3.17) à (3.19) considera-se que o número de estados no nível fundamental é suficiente para que todos os portadores excitados possam relaxar até ele. Considerando esses processos, na seqüência descrita acima, a dinâmica dos portadores fotoexcitados pode ser resumida como mostrado na Fig. 3-7.

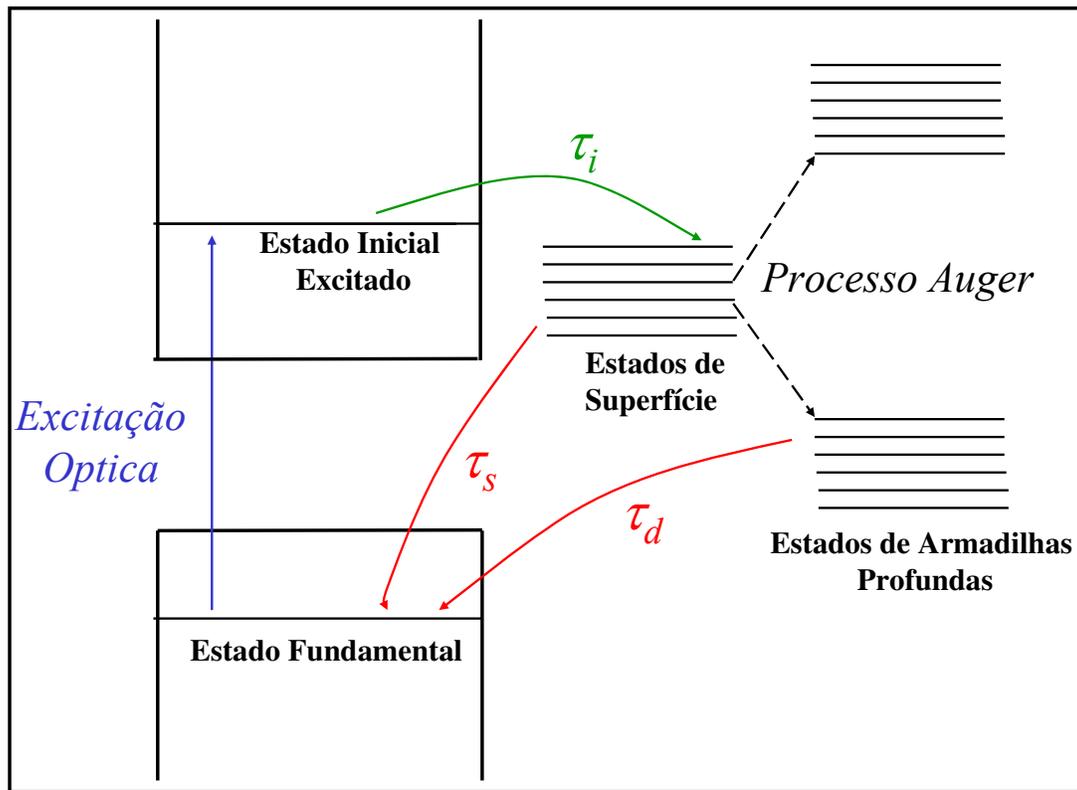


FIG. 3- 24 Resumo da dinâmica dos portadores em pontos quânticos. Após a excitação óptica eles relaxam rapidamente para estados de superfície. A partir desses estados eles podem decair para o estado fundamental ou ir para estados de armadilhas profundas por recombinação Auger. Nas armadilhas profundas os portadores ficam por um tempo bastante longo e depois decaem para o estado fundamental.

Os tempos de relaxação para estados de superfície foram medidos por Cruz et.al.[74] como sendo da ordem de 300 fs. Muitos trabalhos reportam que a recombinação a partir desses estados ocorre em tempos maiores que alguns picossegundos [63, 70, 72] de forma que pode-se usar a aproximação de $\tau_i \ll \tau_s$ na resolução das equações diferenciais (3.17) à (3.19). Por outro lado, a relaxação a partir de estados de armadilhas profundas ocorre em tempos maiores que microssegundos, e, comparado aos processos que ocorrem em tempos da ordem de picossegundos, considera-se que a população nas armadilhas profundas seja constante e igual à n_d .

Com essas considerações, as equações de taxa podem ser resolvidas e as populações nos estados inicial excitado e de superfície são dadas por (onde $n_i(0) = n_0$ e $n_s(0) = 0$):

$$n_i(t) = n_0 e^{-t/\tau_i}, \quad (3.20)$$

$$n_s(t) = \frac{k_s n_0 \left(1 - e^{-t/\tau_i}\right) e^{-t/\tau_s}}{\left[1 + c(k_s n_0)^2 \tau_s \left(1 - e^{-t/\tau_i}\right)^2 \left(1 - e^{-2t/\tau_s}\right)\right]^{1/2}} \quad (3.21)$$

Dessa forma as populações dos estados excitados são expressas como função dos tempos de relaxação e da constante de Auger. A equação (3.21) mostra que a população dos estados de superfície não diminui exponencialmente como a população do estado excitado inicial, isso ocorre devido ao fato da constante de Auger não ser nula. Se $c = 0$ na equação (3.21) ela se reduz a uma equação como a (3.20) mas com constante de tempo diferente.

III – 3.1 Transiente da Transmissão

As duas últimas equações acima, juntamente com o argumento que para tempos menores que nanossegundos a população nos estados de armadilhas profundas pode ser considerada constante, descrevem a dinâmica dos portadores fotoexcitados em pontos quânticos semicondutores, em especial, no caso de semicondutores II-VI [12, 63, 72]. Nesta seção, será descrito o método aplicado para estudar experimentalmente a dinâmica não linear dos portadores e verificar os valores das constantes de tempo e da constante de Auger.

Como já foi exposto, quando um fóton encontra uma amostra excitada pela absorção de um outro fóton a probabilidade do segundo fóton também ser absorvido é menor, então, de forma geral, a transmissão através da amostra depende da diferença entre as populações dos estados fundamental e excitado inicial. Como a população do estado fundamental depende da relaxação a partir dos estados de superfície e de armadilhas profundas, pode-se escrever o transiente da transmissão (a variação da transmissão com o tempo) como função das populações n_i , n_s e n_d :

$$T(t) = a_i \frac{n_i}{n_0} + a_s \frac{n_s}{n_0} + a_d \frac{n_d}{n_0}, \quad (3.22)$$

onde a_i , a_s e a_d são constante que indicam o quão importante são as populações para a transmissão. Uma vez que n_d é aproximadamente constante, o último termo da equação (3.22) é uma constante, β , que refere à base existente nos gráficos do transiente de transmissão.

Considerando que o tempo $\tau_i \ll \tau_s$, a evolução temporal dos portadores pode ser descrita em dois momentos diferentes,

i) Para $t < \tau_i$: os termos $\exp(-t/\tau_s)$ podem ser aproximados por 1 e $T(t)$ é dado por

$$T(t) = (a_i - k_s a_s) e^{-t/\tau_i} + (k_s a_s + \beta); \quad (3.23)$$

Este instante se refere à situação do decaimento a partir do estado inicial excitado para os estados de superfície.

ii) Para tempos muito maiores que τ_i os termos $\exp(-t/\tau_i)$ podem ser aproximados por zero e a transmissão é dada por:

$$T(t) = \frac{k_s a_s e^{-t/\tau_s}}{\left[1 + c(k_s n_0)^2 \tau_s \left(1 - e^{-2t/\tau_s} \right) \right]^{1/2}} + \beta, \quad (3.24)$$

Com as equações acima, a partir do estudo da evolução temporal do transiente de transmissão através da amostra de pontos quânticos, pode-se calcular as constantes de tempo dos processos envolvidos e a constante de Auger, dando informações importantes sobre a dinâmica dos portadores em pontos quânticos.

O transiente de transmissão é medido pelo sistema de bombeio e prova.

III – 3.2 Experimento de Bombeio e Prova

O experimento de bombeio e prova, que estuda as mudanças relativas que ocorrem na transmissão do feixe de prova através da amostra como função do atraso temporal entre os feixes de bombeio e de prova, usando pulsos laser de femtosegundo gerados pelo laser de Ti:Safira.

A montagem do sistema de bombeio e prova é similar a um interferômetro Michelson, com um dos braços móvel e com o *Beam Splitter* refletindo apenas 5% do feixe, sendo a parte transmitida usada como bombeio e os 5% refletido como prova (Fig. 3-8). O feixe de bombeio incide sobre a linha de retardo de modo que pode-se atrasá-lo ou adiantá-lo em relação ao feixe de prova. Após percorrer os diferentes braços, os dois feixes são focalizados na amostra e depois bloqueamos o feixe de bombeio para detectar apenas o feixe de prova por um detector de silício, PIN 10.

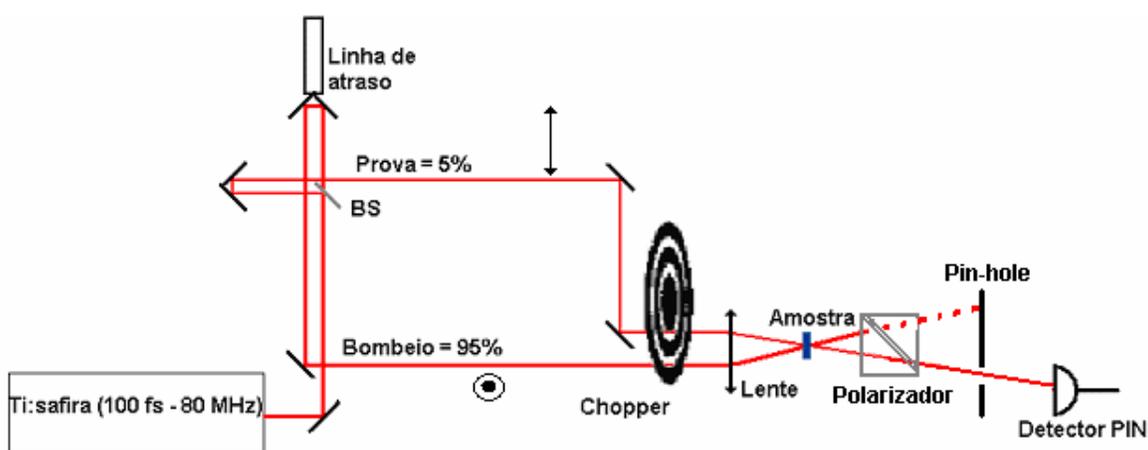


FIG. 3- 25 Esquema do sistema de bombeio e prova.

Para evitar efeitos coerentes e também evitar a detecção do feixe de bombeio pelo sistema de detecção formado pelo detector de silício e por um *Lock-in Amplifier*, foram tomados alguns cuidados.

A polarização do feixe de bombeio foi rodada de 90 graus em relação à do feixe de prova, de forma que as polarizações dos feixes ficassem ortogonais. Em princípio a polarização poderia ser girada pelo uso de um *Polarizer Beam-Splitter Cube*, que separa o feixe incidente em duas polarizações cruzadas, entretanto, lasers de femtosegundo ao atravessar meios materiais, sofrem grandes dispersões, devido a largura espectral do pulso (à 750nm 1 mm de BK-7 ou 1,5 mm de quartzo tem a mesma dispersão que 20m de ar [50]). A forma utilizada para girar a polarização

sem alargar o pulso é usar um par de espelhos colocados de forma a causar um deslocamento vertical no feixe e girar a polarização do mesmo.

A Fig. 3-9 mostra como cada par de espelhos age sobre os feixes de bombeio e de prova. Na Fig. 3-9a, o feixe atinge o espelho 1 verticalmente polarizado, devido à reflexão nesse espelho, o feixe torna-se horizontalmente polarizado. O plano de incidência do espelho 2 é perpendicular ao do espelho 1, de forma que, ao refletir no espelho 2, o feixe não altera sua polarização e deixa o sistema horizontalmente polarizado. Já na Fig. 3-9b, o feixe de prova, também verticalmente polarizado, atinge o espelho 1 e torna-se horizontalmente polarizado. O espelho 2, nesse sistema, tem o mesmo plano de incidência do espelho 1, então, ao refletir em 2, o feixe gira novamente sua polarização em 90° , voltando a estar verticalmente polarizado.

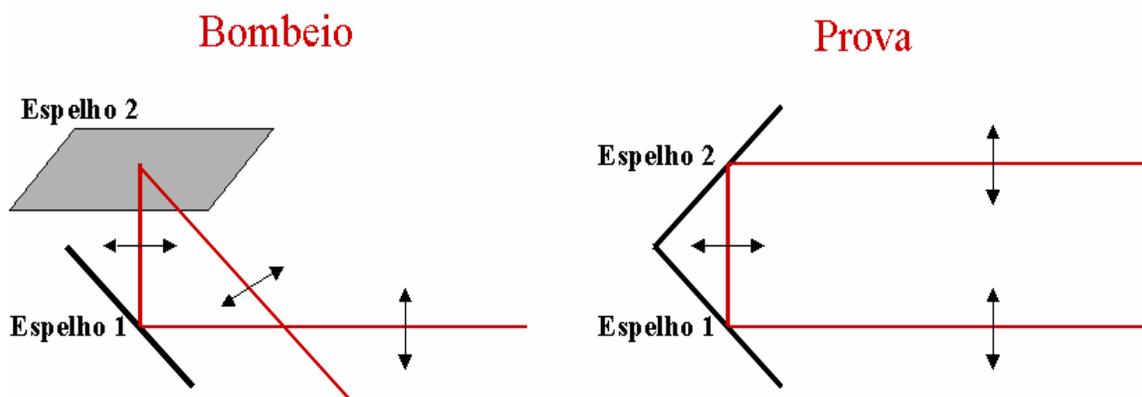


FIG. 3- 26 Rotação da polarização do feixe de bombeio usando jogo de dois espelhos.

A ortogonalidade entre os feixes, além de evitar o artefato coerente também facilita a eliminação do feixe de bombeio na saída da amostra, pois basta usar um polarizador para bloquear grande parte do bombeio.

Para garantir que o feixe de bombeio não seja detectado, podendo causar uma leitura errônea dos resultados, além do uso de polarizador, ambos feixes, de bombeio e de prova, são modulados, cada um em uma frequência diferente (Fig. 3-10) e o *Lock-in Amplifier* é modulado na frequência soma, $\omega = \omega_1 + \omega_2$.

Uma vez que a frequência do *chopper* mecânico é muito menor que a taxa de repetição do laser e taxa de relaxação da amostra, pode-se descrever os feixes que chegam na amostra como $I_{bombeio} = I_{0bombeio} \cos(\omega_{int} t)$ e $I_{prova} = I_{0prova} \cos(\omega_{ext} t)$ e o sinal médio transmitido pode ser descrito como:

$$I_T = I'_{bombeio} \cos(\omega_{ext} t) + I'_{prova} \cos(\omega_{int} t) + 2I'_{bombeio} I'_{prova} \cos(\omega_{ext} t) \cos(\omega_{int} t) \quad (3.25)$$

O último termo da equação (3.25) pode ser expresso como

$$I'_{bombeio} I'_{prova} \cos(\omega_{ext} t) \cos(\omega_{int} t) = A \cos((\omega_{ext} + \omega_{int}) t) + B \cos((\omega_{ext} - \omega_{int}) t) \quad (3.26)$$

onde A e B são constantes que dependem das intensidades dos feixes de bombeio e de prova. Dessa forma, quando modulado com a soma das frequências, o *Lock-in* medirá os sinais provenientes do feixe de prova modificado pelo bombeio.

O deslocamento do feixe de prova é feito usando-se um motor de passo *ITGD CA2 da Micro-Controle* cujo passo é de $0,1 \mu m$ e desloca-se num máximo de 200 mil passos, ou seja, 2 cm. O sinal é adquirido em um *Lock-in Amplifier SR530 da Stanford Research Systems* e a aquisição dos dados é feito por um programa em *LabView 6.1* que controla o motor de passo e o *Lock-in*.

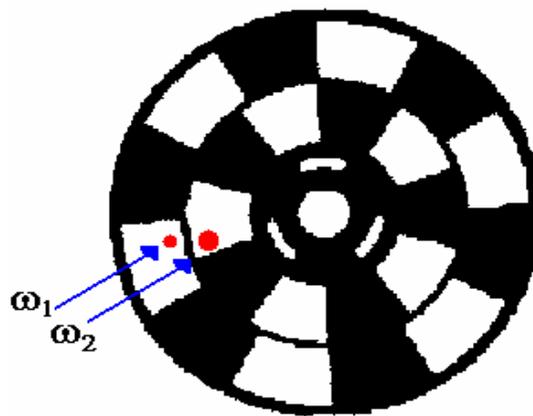


FIG. 3- 27 Esquema dos feixes no *chopper*. Com esta configuração a chance de detecção de resíduos do bombeio diminui drasticamente.

III - 3.2-1 Programação em LabVIEW

Uma das etapas que precisou ser cumprida para montar o experimento de bombeio e prova foi a elaboração de programas para aquisição de dados. A linguagem escolhida foi a do *Software LabVIEW 6.1*, pois é uma das mais largamente usadas além de ter uma interface gráfica que facilita a programação.

Foram desenvolvidos dois programas distintos, um para controlar o motor de passo e outro para ler os resultados do *Lock-in*. Por fim, os dois programas tornaram-se dois subprogramas do programa final que controla todo o experimento de bombeio e prova via computador.

O programa que controla o motor de passo permite selecionar uma posição inicial, na qual ele posicionará os espelhos antes de começar as medidas e então, escolher o número de passos dados pelos espelhos e quantas vezes esse número de passos será dado. Já o programa que comanda o *Lock-in* permite o controle do fundo de escala da medida, da constante de tempo, da fase, muito importante para manter o sinal só em um dos canais, e por fim, o programa lê o valor medido na saída X (ou R , dependendo do sistema de coordenadas escolhidos também pelo programa).

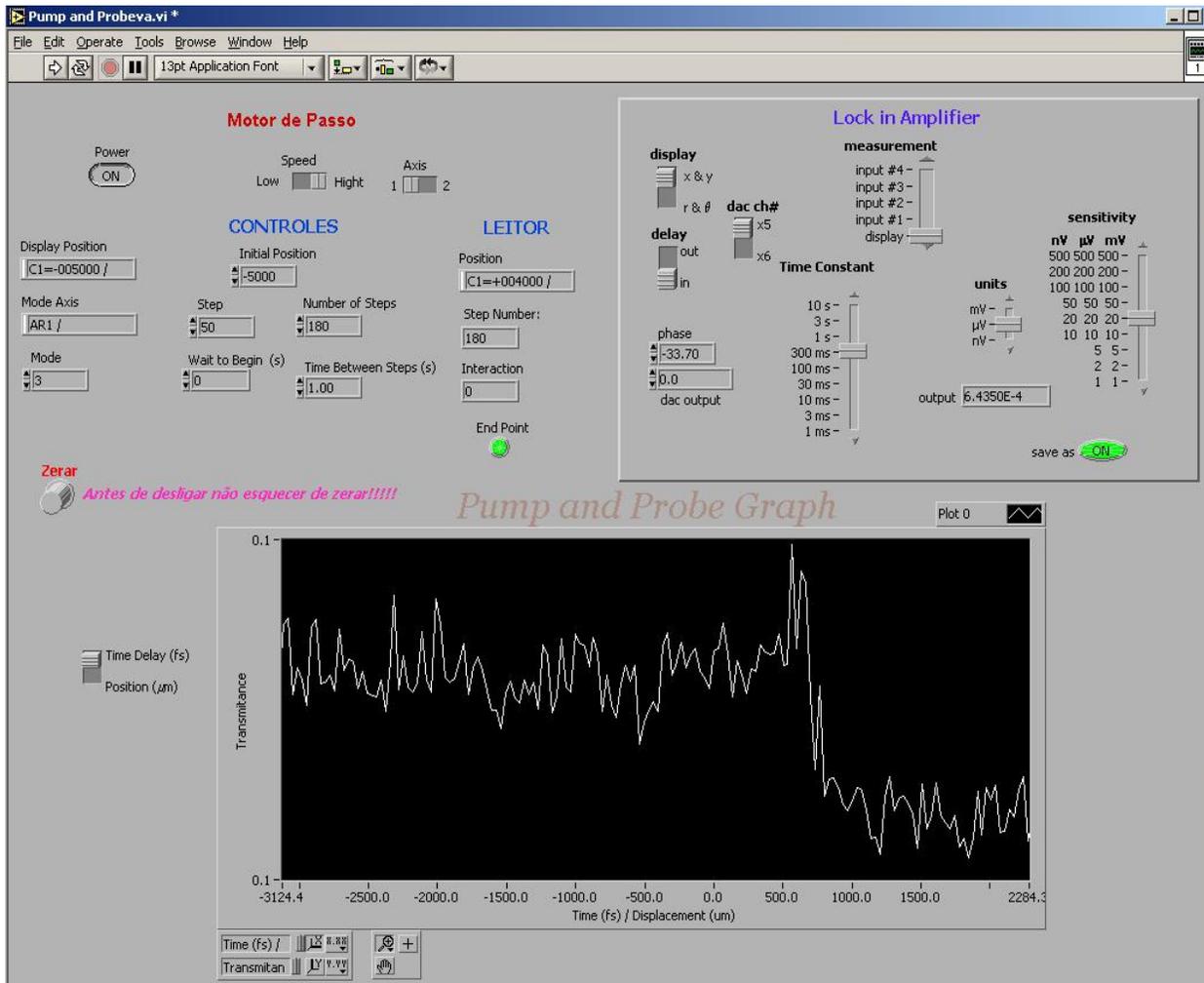


FIG. 3- 28 Programa usado na aquisição de dados do experimento de bombeio e prova.

O passo seguinte foi conseguir colocar os dois programas juntos de forma que para cada sequência de passos do motor de passo, o programa adquire a informação da posição dos espelhos e a saída do canal X do *Lock-in*, armazenando cada par de dados numa sequência tipo (x,y) . Após toda a varredura o programa adquire uma tabela de dados do tipo (x,y) que é usado para traçar o gráfico de transmitância versus atraso. O atraso pode ser medido tanto como um deslocamento, ou como um atraso temporal. O programa oferece um botão que seleciona qual das opções será salva. A Fig. 3-11 mostra o programa com um gráfico feito com os dados obtidos.

O alinhamento do sistema é feito com uma amostra de filtro colorido RG-780 da Newport. Esses filtros, que são vidros dopados com nanocristais de CdSSe, têm tempo de resposta da ordem de dezenas de picosegundos o que facilita a busca pelo *atraso zero* do sistema. A Fig. 3-12 mostra um gráfico de bombeio e prova para essa amostra. O tempo de resposta rápida medido foi de 40ps, mas existe algum processo de recombinação mais lento que 10ns que não pode ser resolvido pelo experimento pois a taxa de repetição do laser é de 80MHz.

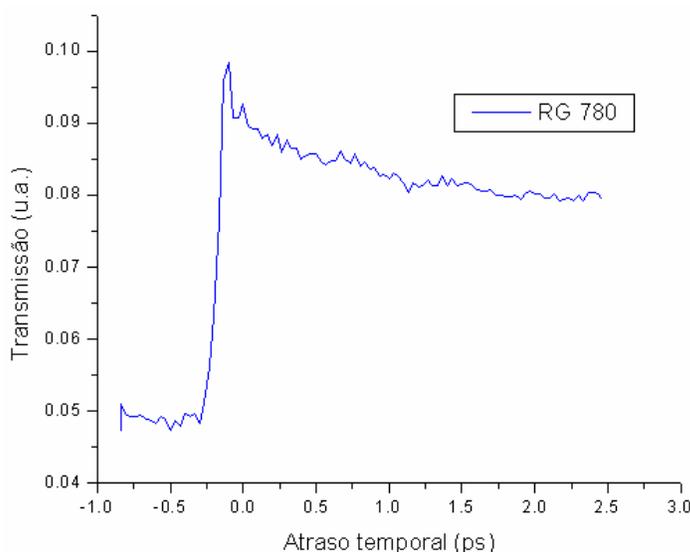


FIG. 3- 29 Resultado do alinhamento do sistema de bombeio e prova com a amostra RG-780

III – 3.3 Resultados Experimentais

O estudo experimental da dinâmica não linear dos portadores em pontos quânticos na amostra CdTe-750 foi realizada em dois experimentos distintos, a medida do espectro de fotoluminescência, que informa qualitativamente quais os processos que estão envolvidos na dinâmica e medidas do transiente de transmissão com sistema de bombeio e prova previamente descrito neste capítulo, que fornece resultados quantitativos para o problema.

A Fig. 3-13 mostra o espectro de fotoluminescência para diferentes potências de bombeio, juntamente com o espectro da absorção para a amostra CdTe-750 (as medidas de

fotoluminescência foram obtidas a temperatura ambiente e a amostra foi excitada por um laser de argônio operando em multi-linhas). Observa-se que, à medida que a intensidade de bombeio é aumentada, a única alteração que ocorre no espectro da fotoluminescência é que a banda larga na região do infravermelho próximo se torna mais intensa, no entanto, em nenhum momento é observada uma banda para energias maiores, próxima ao pico de absorção. Isto indica que o processo de recombinação direta a partir do estado excitado inicial não tem função importante na dinâmica dos portadores, como já foi discutido, e que a captura de portadores por estados de superfície e armadilhas profundas devem ser importantes no processo de recombinação.

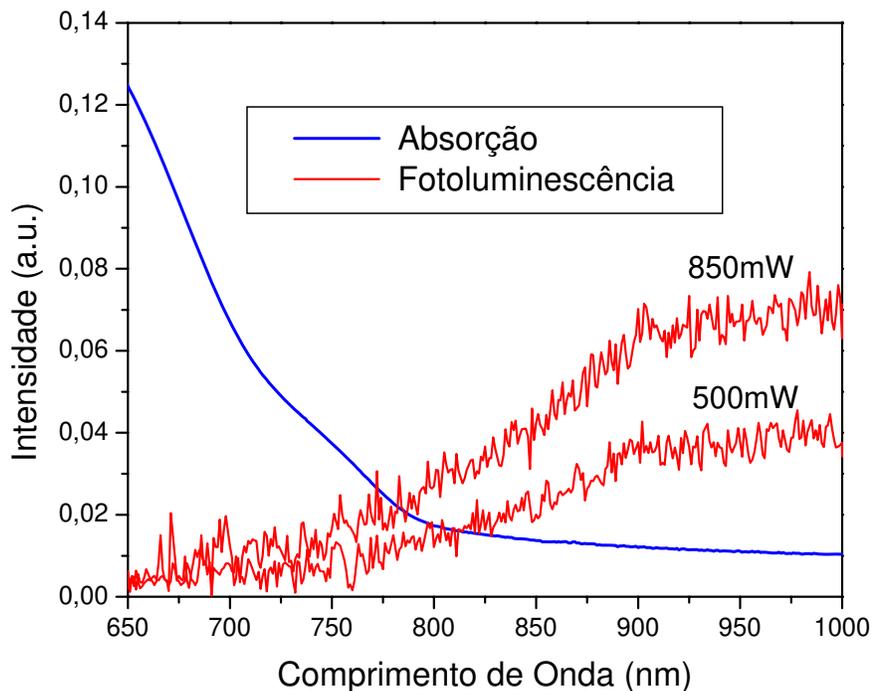


FIG. 3- 30 Absorção e fotoluminescência à temperatura ambiente para a amostra CdTe-750.

As medidas de transiente de absorção foram feitas por um sistema de bombeio e prova usando um laser que gera pulsos a uma taxa de 80MHz, ou seja, a cada 12.5ns um pulso atinge a amostra impossibilitando a observação de qualquer processo de relaxação que ocorra em tempos

mais longos que ~ 10 ns. Por essa razão, fez-se necessário considerar a população dos estados de armadilhas, caso esses estados estejam presentes, como sendo constante.

Com o sistema descrito, a intensidade de bombeio é variada entre $0,8 \text{ GW/cm}^2$ até $3,2 \text{ GW/cm}^2$ e o comprimento de onda de pico é fixo em 745 nm . Observa-se mudanças na dinâmica de relaxação dos portadores como função da potência de bombeio. A Fig. 3-14 mostra os resultados do transiente diferencial de transmissão para diferentes potências de bombeio. Como pode ser visto, à medida que a intensidade de bombeio é aumentada, acelera-se a relaxação dos portadores.

As equações (3.23) e (3.24) se ajustam bem a todos os resultados experimentais. Na Fig. 3-15, são mostrados esses ajustes feitos para a dinâmica dos portadores com $2,6 \text{ GW/cm}^2$ de bombeio. Uma vez que o termo $c(k_s n_0)^2$ da equação (3-24) tem dimensões de inverso de tempo tomaremos $c(k_s n_0)^2 = \tau_{Auger}^{-1}$, onde τ_{Auger} é a constante de tempo relacionada ao efeito Auger e depende da intensidade de bombeio.

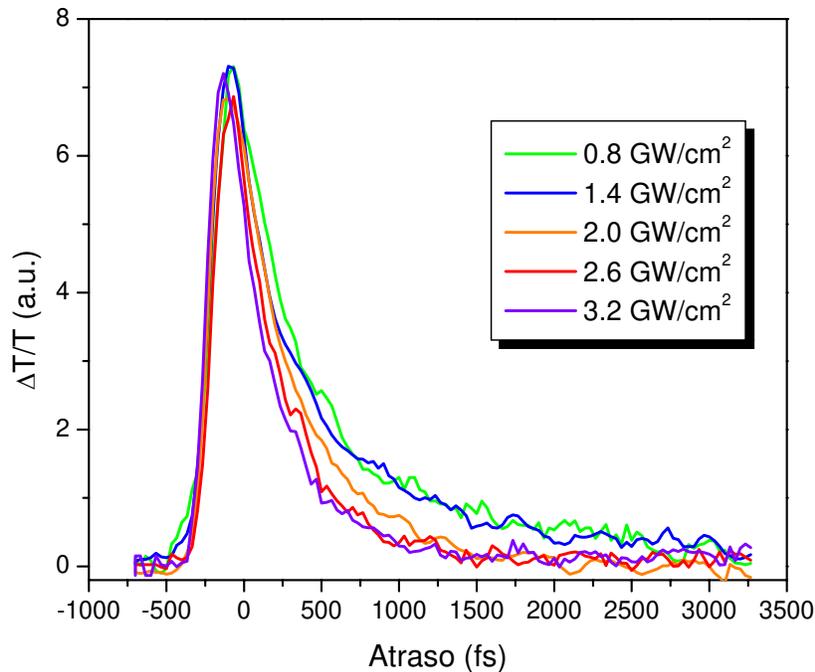


FIG. 3- 31 Transiente de Transmissão medido para diferentes potências de bombeio. A medida que aumentamos a intensidade do laser de bombeio, o processo de relaxação se acelera.

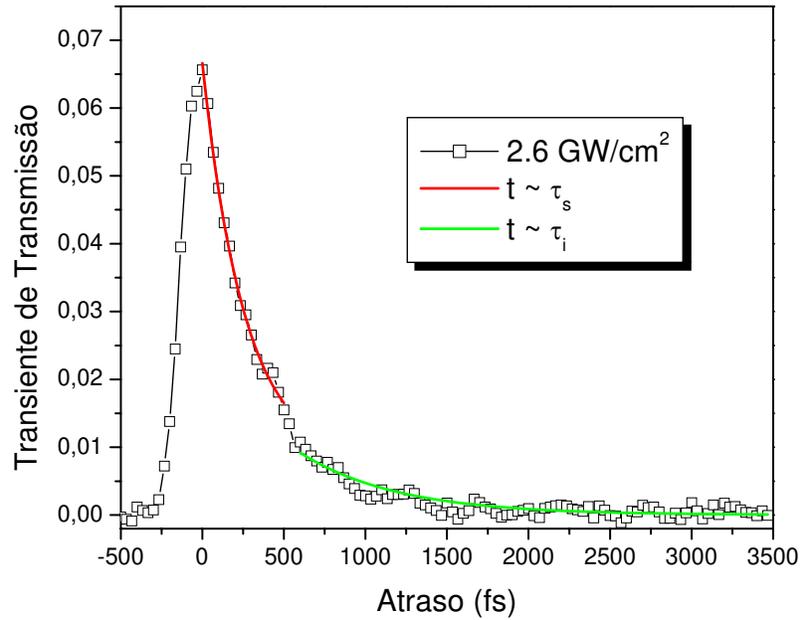


FIG. 3- 32 Ajuste das curvas teóricas aos resultados obtidos experimentalmente.

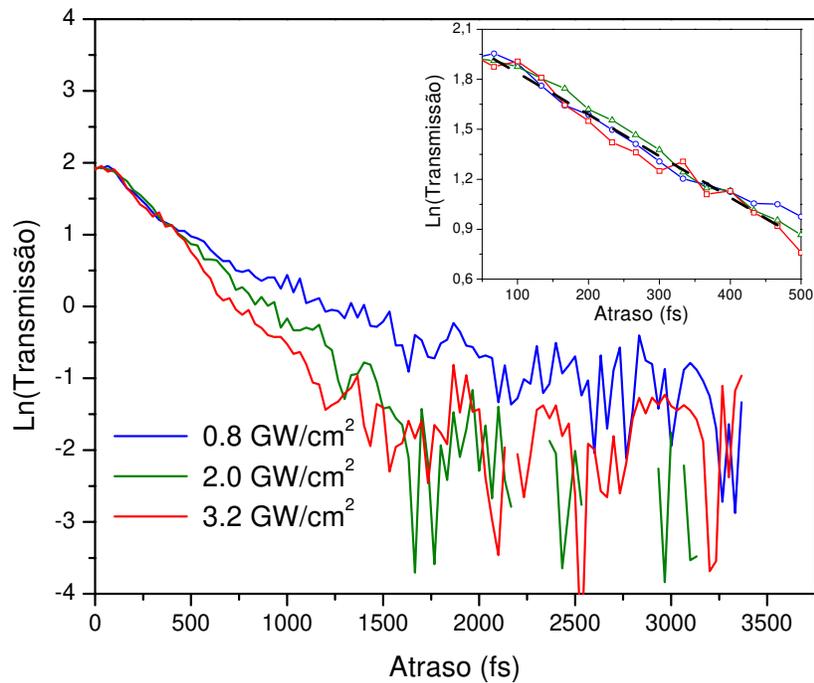


FIG. 3- 33 Logarítmo da transmissão para três diferentes bombeios. Vê-se mais claramente a dependência com a intensidade de bombeio e a contribuição não exponencial para tempos mais longos.

Pelo gráfico logarítmico do transiente de transmissão (Fig. 3-16) fica mais fácil de observar que existem mais que um processo envolvidos na recombinação dos portadores. Observa-se também, no destaque da Fig. 3-16 que a primeira relaxação, ou seja, para tempos menores que 500fs a inclinação é praticamente a mesma para qualquer intensidade de bombeio, indicando que o tempo de armadilhamento nos estados de superfície é constante, independente da potência de excitação. Já para tempos mais longos as três curvas, correspondentes a diferentes bombeios, têm diferentes inclinações e também, não é possível ajustar os resultados com uma linha reta, sugerindo que, além do tempo de resposta depender da potência de excitação, existe algum processo diferente de queda exponencial envolvido.

Os ajustes foram feitos pelo método dos mínimos quadrados, ajustando a melhor curva ao valores experimentais e assumindo que o número de portadores fotoexcitados, n_0 é proporcional à intensidade do bombeio, I . O programa escolhido para o ajuste dos resultados experimentais pelas equações (3.23) e (3.24) foi o Microsoft Excel. O resumo dos resultados obtidos para as constantes de tempo, segundo o ajuste dos gráficos das 5 diferente potências é mostrado na Tabela –3-I.

Tabela – 3-I: Tempos de resposta dos diferentes processos de relaxação considerados na análise do resultado experimental.

Intensidade de Bombeio (GW/cm ²)	0.8	1.4	2.0	2.6	3.2
τ_i (fs)	230	240	270	260	250
τ_s (ps)	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
τ_{Auger}^{-1} (fs ⁻¹)	0.286	0.524	1.52	3.33	4.5

Nesta tabela verifica-se que os portadores relaxam rapidamente para os estados de superfície (~250 fs), a partir desses estados eles podem voltar ao estado fundamental com constante de tempo de 2,1 ps ou realizar o processo de recombinação Auger, excitando um terceiro portador. Comparando esses tempos de relaxação com os reportados na literatura para

nanocristais de outros semicondutores II-VI [63], nota-se que no CdTe o decaimento para estados de superfícies ocorre mais rápido. Isso pode ser explicado devido a sua mais forte interação elétron-fônon que é responsável pelo decaimento. Também, o tempo de permanência nesses estados é menor para o CdTe, uma possível explicação pode ser o fato de que o *band gap* entre as bandas de condução e valência é menor no CdTe de forma que esses estados de superfície ficam mais próximos da banda de valência, favorecendo o decaimento.

Por outro lado, enquanto as duas constantes de tempo discutidas anteriormente não dependem da potência de bombeio, a constante de tempo τ_{Auger} varia com a intensidade do laser. À medida que a intensidade de bombeio é aumentada, essa constante diminui.

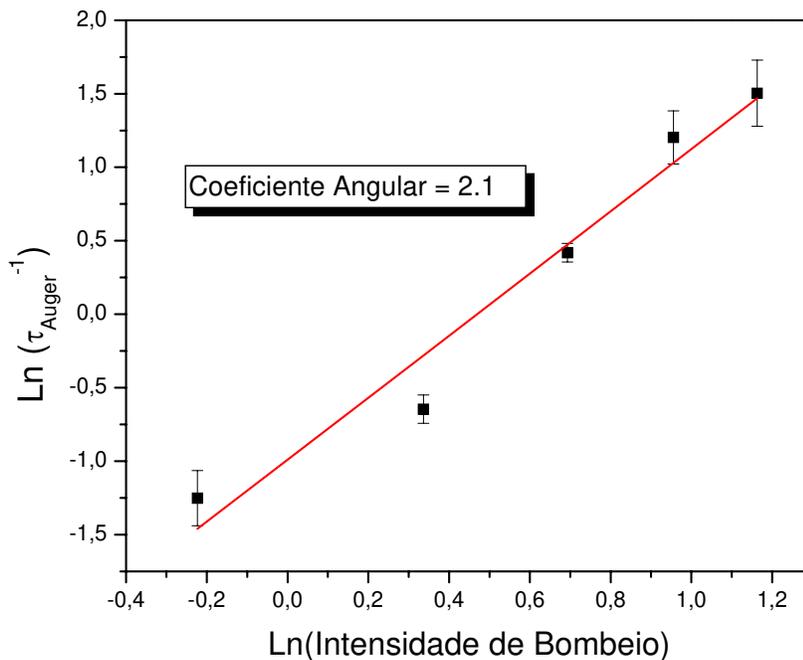


FIG. 3- 34 O crescimento da constante τ_{auger}^{-1} como função da potência do laser é mostrada ser quadrática uma vez que o coeficiente angular da reta é $2,1 \pm 0,3$.

A suposição de ser a recombinação Auger o processo responsável pelo caráter não-linear da dinâmica dos portadores é pode ser verificada através de um gráfico de τ_{Auger}^{-1} versus a potência do laser. Uma vez que τ_{Auger}^{-1} é proporcional ao quadrado do número de portadores fotoexcitados, no limite que este efeito está sendo estudado, ele deve ser proporcional ao

quadrado da potência do laser de bombeio, ou seja, espera-se que em um gráfico de $\ln(\tau_{Auger}^{-1})$ versus $\ln(\text{potência de bombeio})$ o coeficiente angular seja 2.

Este gráfico é mostrado na Fig. 3-17. Nessa figura, o coeficiente angular medido é de $2,1 \pm 0,3$ o que concorda com a previsão de dependência quadrática. Resultados semelhantes foram encontrados por Ai et.al. [63] e Burda et.al. [71] em nanocristais de CdSe. Em CdTe, Wu et.al. [75] mostrou, através de um comportamento anormal da fotoluminescência com a variação da intensidade de excitação que a recombinação Auger pode ocorrer também neste material.

III – 3.2-1 Estimativa da Constante de Auger

Com os resultados da tabela-I pode-se estimar o valor da constante de Auger para o caso de pontos quânticos de CdTe. Para o cálculo do número de portadores fotoexcitados, considera-se a intensidade de bombeio de $3,2 \text{ GW/cm}^2$ e que cada fóton absorvido excita um par elétron-buraco e que a amostra apresenta um fator de preenchimento da ordem 8×10^{-3} . Com isso, a densidade de portadores fotoexcitados é $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Com os valores obtidos experimentalmente (Tabela-I), estima-se que a constante de Auger vale $c = 10^{-29} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ para os nanocristais de CdTe em estudo. Esse valor é bastante próximo ao encontrado na literatura para outros semicondutores II-VI como o CdS e o CdSe [63].

Capítulo IV

Chave Ultra-Rápida Totalmente Óptica: Demonstrações de Princípios

*“Todo mundo é um cientista maluco e a vida é
o Laboratório. A gente está sempre
experimentando, tentando achar um jeito de
viver, de resolver os problemas, de se livrar da
loucura do caos”*

David Cronenberg

No capítulo III foi mostrado que, devido ao rápido aprisionamento em estados de superfície e ao efeito da recombinação Auger, é possível controlar o tempo médio de resposta do ponto quântico de CdTe até cerca de 400 fs. Em princípio, esse tempo bastante curto permite que esses pontos quânticos sejam usados em dispositivos ópticos que requerem respostas rápidas como chaves totalmente ópticas.

Uma primeira demonstração de dispositivo óptico com pontos quânticos de CdTe foi feita por Tsunetomo et. al. [13]. Eles utilizaram uma cavidade Fabri-Perot com pontos quânticos de Cdte para demonstrar uma chave óptica operando a taxa de 250 Gbit/s. Este dispositivo opera baseado na saturação da absorção do ponto quântico. Pulsos de altas intensidades saturam a absorção e são transmitidos, já sinais de baixa intensidades são completamente absorvidos [13].

Hoje em dia muitos trabalhos têm sido feitos na tentativa de encontrar chaves totalmente ópticas mais eficientes e com tempos de resposta de alguns picossegundos [11, 76-79]. Diferentes idéias tem sido utilizadas, dentre elas pode-se destacar aquelas baseadas no controle do índice de refração da chave, em sistemas *bulk* ou em guias de onda. Em guias de onda tem-se tentado mostrar acopladores não-lineares onde um pulso de alta intensidade altera o índice de refração do guia, fazendo com que este guia pare de guiar e o sinal que antes era guiado por este guia passa a ser acoplado num segundo guia [76]. Já em sistemas *bulk* (não guias de onda) uma proposta que tem ganhado força ultimamente é o chaveamento por controle da polarização, no qual um pulso de alta intensidade causa birrefringência na amostra devido ao efeito Kerr óptico [11], e essa mudança do índice de refração em uma das direções muda a polarização do pulso de sinal, permitindo que ele seja ou não transmitido por um *Polarizer Beam Splitter* colocado após a “chave”. No capítulo VI, no qual será discutido o índice de refração não-linear em pontos quânticos semicondutores, serão apresentados resultados para este tipo de chaveamento com a amostra CdTe-750.

Baseado nos resultados obtidos por Tsunetomo e no rápido tempo de resposta medido para a amostra CdTe-750, neste capítulo será demonstrado um princípio de operação de chave óptica por saturação de absorção. Uma vez que a recombinação dos portadores fotoexcitados ocorre em tempos médios menores que $1ps$, pode-se propor uma chave totalmente óptica usando um pulso de alta intensidade que seria o controle e o pulso sinal que teria baixa intensidade. Considerando que o sinal tem taxa de repetição $1/\tau$, onde τ é o tempo entre dois pulsos consecutivos, se o sinal atinge a amostra junto com o pulso de controle, ou atrasado por um tempo menor que τ_R , o pulso sinal encontra uma amostra transparente, pois sua absorção fora saturada pelo controle, e o sinal é transmitido. Por outro lado, se no momento em que o pulso

sinal atinge a amostra a amostra não estiver excitada pelo pulso de controle, o sinal não será transmitido. A Fig. 4-1 ilustra o princípio de operação de chave óptica proposto neste capítulo.

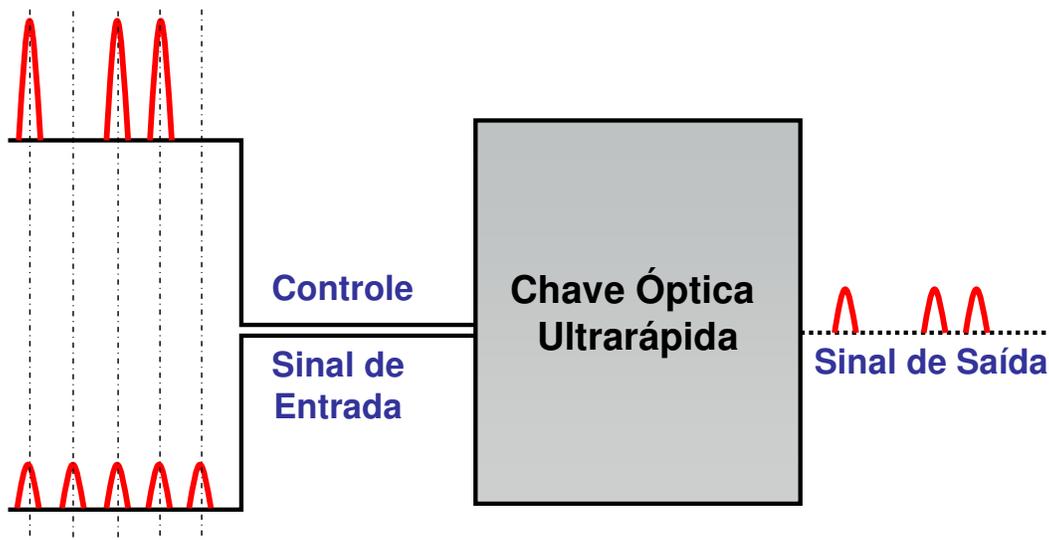


FIG. 4- 13 Esquema do funcionamento da chave óptica proposta. O atraso entre dois pulsos subsequentes deve ser maior ou igual o tempo de resposta do material para que um não interfira no outro [76].

Neste capítulo será apresentado o princípio de funcionamento da chave óptica por saturação de absorção. Nos resultados prévios será mostrado que o gráfico da evolução temporal da dinâmica dos portadores no experimento de bombeio e prova não começa com sinal zero e também não retorna ao zero, indicando um *baseline* que pode ser devido à estados com tempos de vida longos. Este *baseline* será estudado considerando efeito de acúmulo de população e efeito térmico. Por fim, após eliminar o *baseline*, no final deste capítulo será mostrado que a amostra em estudo é candidata à aplicações em chaveamento óptico a taxas de 1 Tbit/s.

IV - 1. Primeiros Resultados

Para demonstrar a operação de vidros dopados com pontos quânticos de CdTe como dispositivos para chaveamento óptico foi usado um sistema de bombeio e prova de três braços, dois pulsos de bombeio e um de prova. Nesse experimento os dois feixes de bombeio são

temporalmente atrasados. O atraso pode ser controlado através de um motor de passo que pode deslocar 5cm com passos de 10 μ m, de forma que pode-se verificar como que a transmissão do feixe de prova é modificada devido a cada um dos feixes de bombeio, e se a presença de um segundo bombeio altera o sinal medido no primeiro. O sistema é idêntico ao descrito no capítulo III e mostrado na Fig. 3-8, a única alteração é a inserção de um segundo braço de bombeio igual ao primeiro. A Fig. 4-2 resume esta montagem experimental.

Controlando o atraso entre os dois bombeios, busca-se que a excitação da amostra causada por cada um dos bombeios seja independente, ou seja, busca o atraso relativo no qual quando o segundo bombeio atinja a amostra esta já esteja totalmente recomposta da excitação pelo primeiro bombeio. O atraso em que isto ocorre define o tempo entre os pulsos de sinal, τ , e a taxa de repetição em que o sistema pode operar, $1/\tau$.

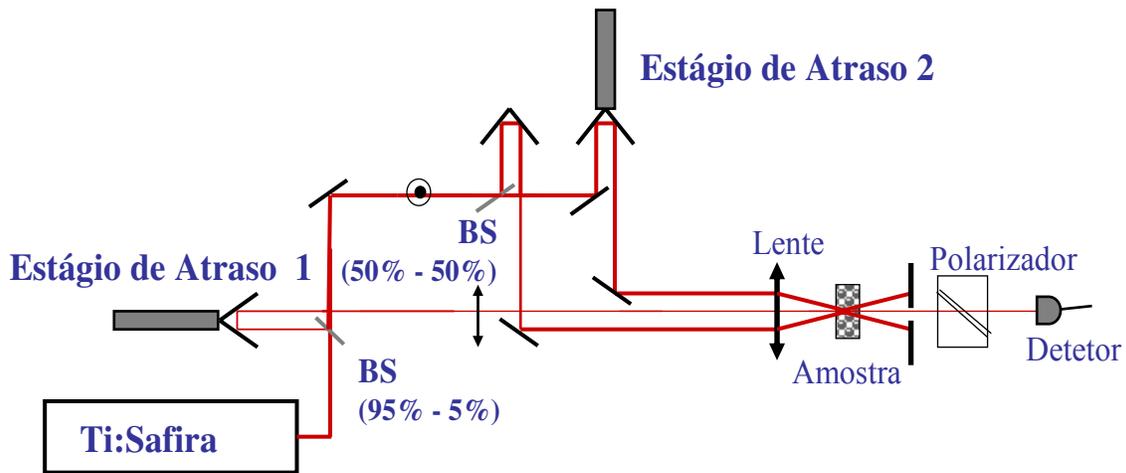


FIG. 4- 14 Experimento de bombeio e prova com dois pulsos de bombeio para o estudo de princípio de chaveamento óptico

A Fig. 4-3 mostra o resultado para o experimento de bombeio e prova com dois braços de bombeio para 5 diferentes atrasos entre os dois bombeios. Observa-se que para tempos maiores que 1ps cada um dos feixes de bombeio altera a transmissão do feixe de prova sem um influenciar no outro. Quando τ é 500 fs, a população de portadores fotoexcitados ainda não

relaxou completamente para o estado fundamental e o pico de transmissão devido ao segundo bombeio é maior que o devido ao primeiro, indicando que o efeito é devido aos dois bombeios, como era de se esperar, pois a recombinação não havia sido completada. Dessa forma, se houvesse um terceiro feixe atrasado de 500 fs em relação ao segundo, o sinal devido a ele seria ainda maior e assim sucessivamente até que o estado de equilíbrio fosse alcançado. No entanto, para atrasos maiores que 1ps, não há esse problema.

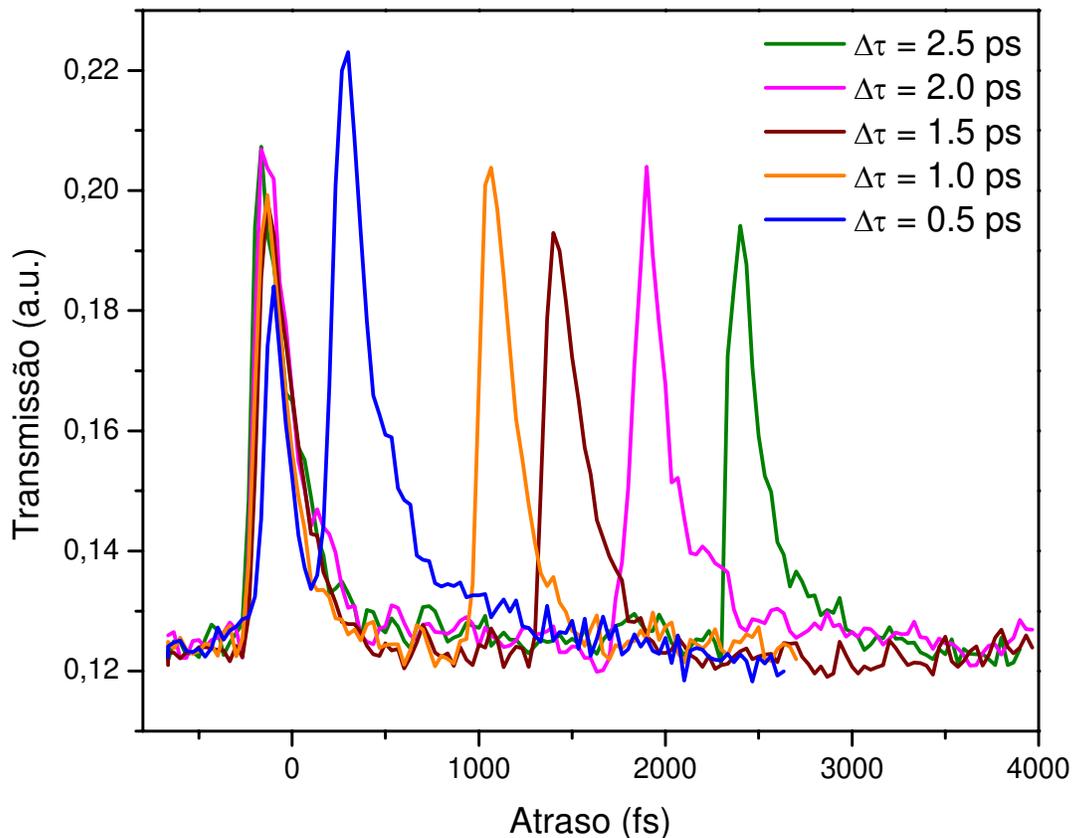


FIG. 4- 15 Bombeio e prova com dois pulsos de bombeio. O transiente na transmissão do pulso de prova é independente para cada um dos pulsos de excitação quando o atraso entre eles é maior que 1 ps.

Apesar de que para atrasos maiores que 1ps cada pulso de bombeio excita separadamente a amostra, um problema observado nos gráficos da Fig. 4-3 é que a transmissão não começa do zero. Na verdade, existe um patamar (*baseline*) inicial que é maior que a variação que ocorre na transmissão, ou seja, o patamar inicial é de 12mV enquanto que a variação na transmissão é da

ordem de 10mV. A presença deste *baseline* é um aspecto negativo que, em princípio, impossibilitaria a aplicação desse material em chaves ópticas, uma vez que foi observado que ele se torna maior quando os dois feixes de bombeio incidem sobre a amostra, independentemente do atraso entre eles. A variação na transmissão gerada pelo bombeio é a mesma com um ou mais bombeios, se estes estão separados por 1ps ou mais, entretanto, o *baseline* dobra de valor quando o segundo bombeio é incluído no experimento. A Fig. 4-4 mostra a diferença no *baseline* do sinal medido com um só bombeio e com dois bombeios quando esses estavam atrasados de 2.5ps.

Com esse comportamento da transmissão, a presença de muitos pulsos de bombeio elevaria o valor do *baseline* de forma que, após alguns instantes, a variação na transmissão seria muito menor que a transmissão inicial, $\Delta T \ll T_0$, e isso tornaria muito difícil definir qual seria o sinal correspondente ao 1 (presença de bombeio) e ao 0 (ausência de bombeio) no sistema binário de transmissão de dados.

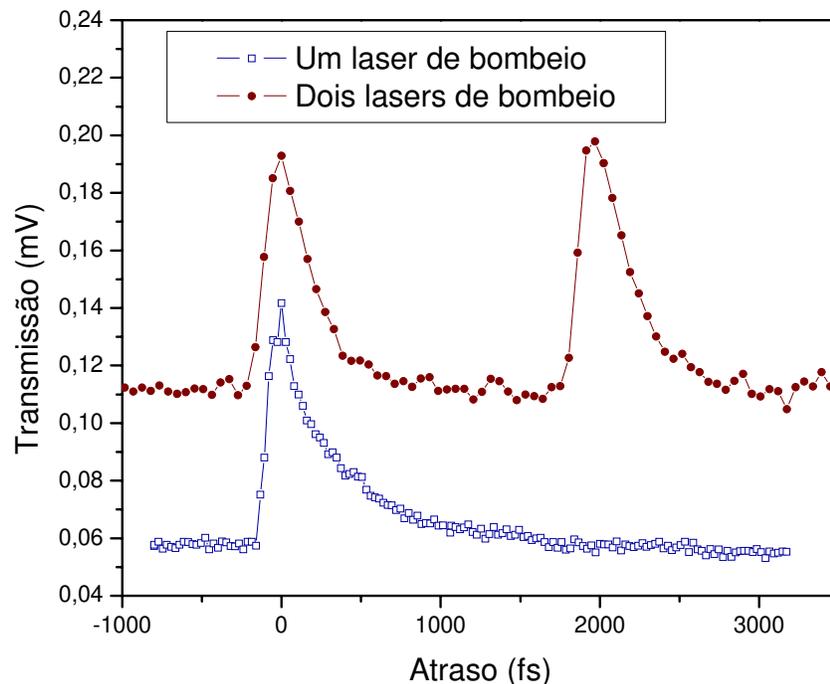


FIG. 4- 16 Efeito de um segundo feixe de bombeio sobre a transmissão da amostra. Além de gerar um segundo pico na transmissão, o baseline da transmissão também aumenta. Medida feita a 580Hz de modulação.

IV-2. Estudo do *Baseline*

Com problema da presença do baseline em mãos existe a necessidade de estudar com maior cuidado qual o efeito que é o principal responsável pela presença desse baseline, e tentar eliminá-lo. Como foi descrito no capítulo III, o baseline foi primeiramente creditado à presença de portadores em estados de armadilhas profundas que estariam presentes na amostra (como mostrou o gráfico de fotoluminescência com um banda larga na região do infra-vermelho), entretanto, nessa seção será feito um estudo mais completo para o entendimento do efeito que causa o baseline.

Serão investigados dois possíveis efeitos causadores do baseline, o acúmulo de populações em estados excitados e efeito térmico devido ao aquecimento da amostra pelo laser de bombeio. Caso o primeiro efeito seja o principal responsável pelo baseline, a sua presença comprometeria o emprego do material em chave óptica, já, se o maior causador foi efeitos térmicos, esses podem ser mais facilmente eliminados, e o material ainda continua sendo bom candidato para este tipo de aplicação. pois os estados também são distintos.

IV – 2.1 – Influência do Acúmulo de Portadores em Estados Excitados.

Para investigar a influência de acúmulo de população em estados fotoexcitados no baseline, o experimento proposto foi um bombeio e prova similar ao usado para o estudo da chave óptica (Fig. 4-2), mas o segundo bombeio de femtosegundos, é substituído por um bombeio contínuo, cw, de um laser de argônio (a 514nm) com potência de 600mW (Fig. 4-5).

É esperado que a presença do bombeio CW altere o baseline caso este seja devido à influência de acúmulo de população em estados de recombinação lenta.

A densidade óptica da amostra em 514nm é cerca de 3 vezes maior que a densidade óptica na região de bombeio de femtosegundos, 750nm. Desta forma, considerando que cada fóton absorvido gera um par elétron-buraco, o laser de Argônio excita aproximadamente 10^{21} portadores/cm³.s enquanto que cada pulso do laser de Ti:safira excita apenas 10^{14} portadores/cm³. Estados como os de armadilhas profundas têm tempos de respostas da ordem de

1 μ s, enquanto que os estados de armadilhas rasas, ou estados de superfície, têm tempos de resposta de alguns picossegundos.

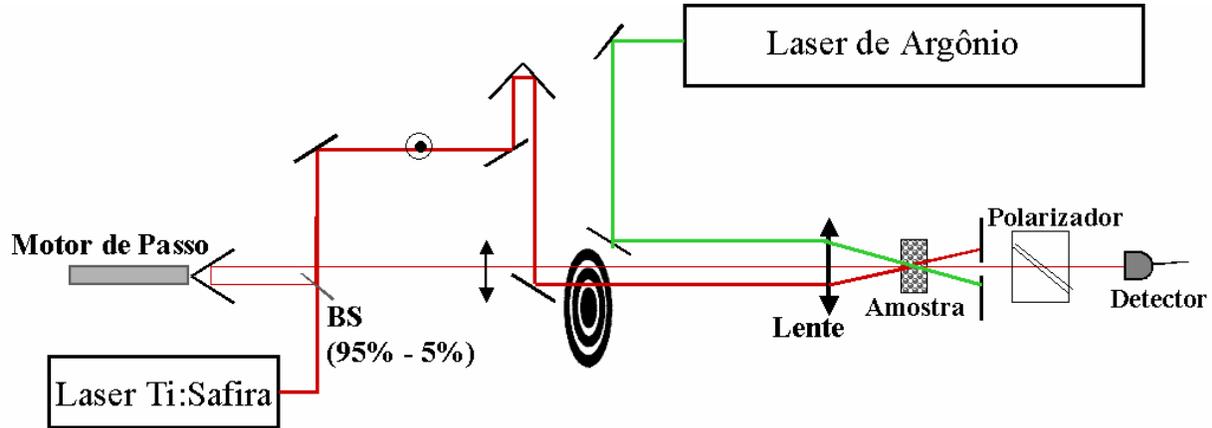


FIG. 4- 17 Bombeio e prova com bombeios de femtosegundos e CW

Pelas equações de taxa para os estados de armadilhas profundas e rasas apresentados no capítulo III, no estado estacionário, a presença de uma excitação por um laser *CW* causaria em um determinado estado, um acúmulo de população dado por

$$n_{est.} = \frac{dn_{Arm}}{dt} \tau_{Arm} \quad (4.1)$$

onde $n_{est.}$ é a população do estado na condição de estado estacionário, $\frac{dn_{Arm}}{dt}$ é a taxa com que o laser *CW* popula os estados de armadilha e τ_{Arm} é o tempo de recombinação a partir destes estados.

O bombeio com um laser de Argônio, gerando uma excitação de 10^{21} portadores/cm³.s, causaria uma população estacionária de 10^{15} portadores/cm³ em estados com tempos de recombinação de microssegundos. Por outro lado, se não houver estados de armadilhas profundas a população estacionária gerada pela excitação *CW* em estados de armadilhas rasas, cujos tempos de resposta são da ordem de picossegundos, é de apenas 10^9 portadores/cm³.

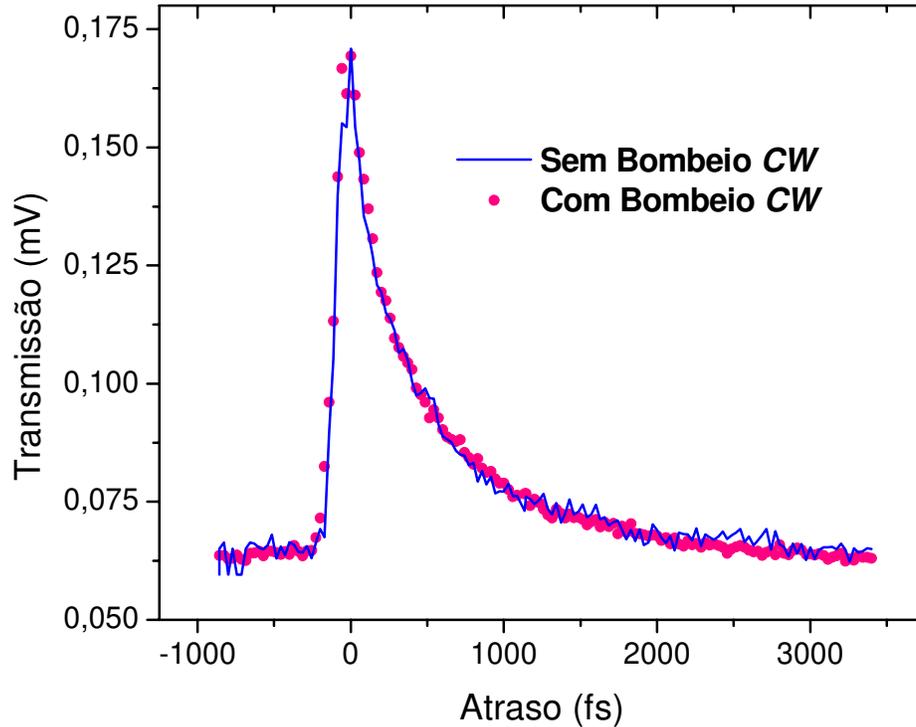


FIG. 4- 18 Resultados de bombeio e prova com e sem a presença do bombeio *CW*

Como a população estacionária gerada pelo laser de Argônio em estados de armadilhas profundas deve ser uma ordem de grandeza maior que a população gerada pelo pulso de Ti:safira, espera-se que a presença do laser *CW* venha, se não anular o *baseline*, ao menos diminuí-lo, pois esta excitação seria capaz de saturar os estados com longos tempos de resposta, não sendo mais possível acessá-lo com a excitação de femtossegundos.

Entretanto, o que se observa na Fig. 4-6, que mostra transientes de transmissão com e sem o bombeio do laser de Argônio, é que a presença do bombeio *CW* não causa mudanças significativas no transiente de transmissão. Resultado este que fortemente sugere que o *baseline* não se deve principalmente ao efeito da presença de estados com tempos de recombinação lentos.

IV – 2.2 – Influência do Efeito Térmico.

O espectro de absorção dos pontos quânticos sofre alterações decorrentes de alterações na temperatura da amostra [32, 43] de modo que pode ser escrito como

$$\alpha(\theta) \cong \alpha(\theta_0) + \left. \frac{d\alpha}{d\theta} \right|_{\theta_0} \Delta\theta + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\alpha}{d\theta^2} \right|_{\theta_0} (\Delta\theta)^2 + \dots \quad (4.2)$$

onde θ_0 é a temperatura inicial da amostra e $\Delta\theta = \theta - \theta_0$.

A incidência de um feixe laser com intensidade I_0 sobre a amostra causa um aumento da temperatura da mesma. Esse aquecimento pode ser descrito de forma simplificada por

$$\Delta\theta = \frac{I_0 V_S}{c_S m_S} \Delta t \quad (4.3)$$

onde V_S , m_S e c_S são o volume, a massa e o calor específico da amostra e Δt é o tempo em que o laser está incidindo sobre a amostra. Entretanto, na equação (4.3) o tempo Δt (que é o tempo do pulso) é muito menor que o tempo de difusão térmica na amostra.

Numa análise mais realista da influência da temperatura deve-se considerar a equação de difusão térmica e o tempo de incidência do laser deve ser considerado não o tempo do pulso e nem a taxa de repetição do laser (80MHz) mas sim o inverso da frequência do *chopper* utilizado para modular o sinal no experimento de bombeio e prova. Dessa forma, a excitação é uma seqüência de pulsos definida pela frequência do *chopper*. Uma vez que os tempos de relaxação para a temperatura são bastante longos em comparação com o tempo de repetição do laser, (10ns), pode-se desconsiderar a taxa de repetição do mesmo, considerando-o como um contínuo modulado pelo *chopper*.

Se uma seqüência periódica de pulsos de calor é gerada num certo ponto da amostra, a temperatura em seu interior sofre variações de mesmo período, com uma componente *AC* superposta a uma componente *DC* que apenas contribui para uma elevação da temperatura da amostra de forma geral, não influenciando nas medidas de bombeio e prova pois o *Lock in* detecta apenas alterações da transmissão que ocorrem na frequência do *chopper*.

Desta forma, é importante entender como a componente *AC* da temperatura se comporta como função da potência de bombeio e da frequência do *chopper*. Para isso, é necessário estudar a equação de difusão térmica da amostra. A Fig. 4-7 mostra o comportamento esperado da

componente *AC* com a variação da frequência de modulação, considerando tempos de difusão térmica de ms.

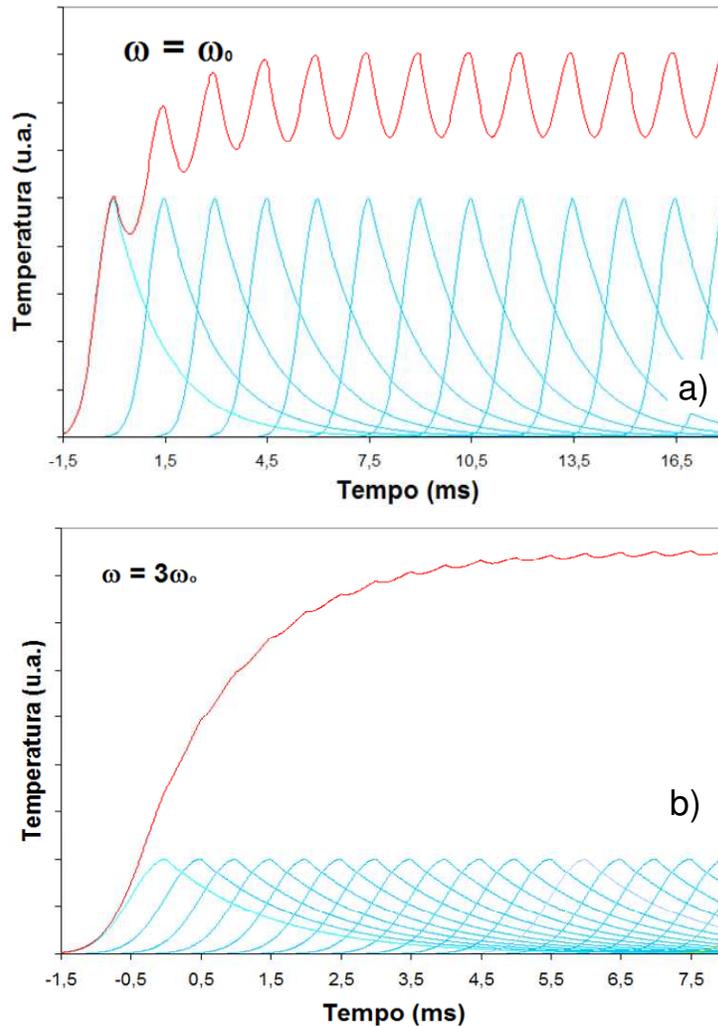


FIG. 4- 19 Quando a frequência é ω_0 no estado estacionário a temperatura média aumenta e existe também uma componente *AC* que oscila na mesma frequência da modulação do pulso. Quando a frequência de modulação é triplicada, a componente *DC* torna-se maior do que para ω_0 , mas a parte *AC* tende a zero.

A Fig. 4-7 mostra que apesar da componente *DC* aumentar quando a frequência de modulação aumenta, a amplitude da componente *AC* diminui, tendendo a zero, indicando que, em

princípio, modulando com frequências mais altas, pode-se eliminar o componente AC e o *baseline*, se este for devido a efeitos térmicos.

Para o cálculo da variação da temperatura são levados em conta os seguintes argumentos:

1. As dimensões laterais da amostra são muito maiores que sua espessura, de forma que pode-se tratá-la como um plano infinito e, por simetria cilíndrica, a temperatura dependerá apenas de r (distância de qualquer ponto da amostra ao ponto de incidência).
2. Enquanto as dimensões da amostra são de aproximadamente 1 cm, o feixe está focalizado em um disco de diâmetro menor que $10\mu\text{m}$, desse modo, pode-se considerar a fonte de calor como sendo espacialmente pontual, isto é, uma delta de Dirac em $\vec{r} = \vec{r}_0$.
3. Como a amostra está em contato com o ar, considera-se que as perdas de calor são mais importantes por difusão dentro da própria amostra, considerando como sendo zero o fluxo de calor na direção z .

A Fig. 4-8 resume as condições impostas acima.

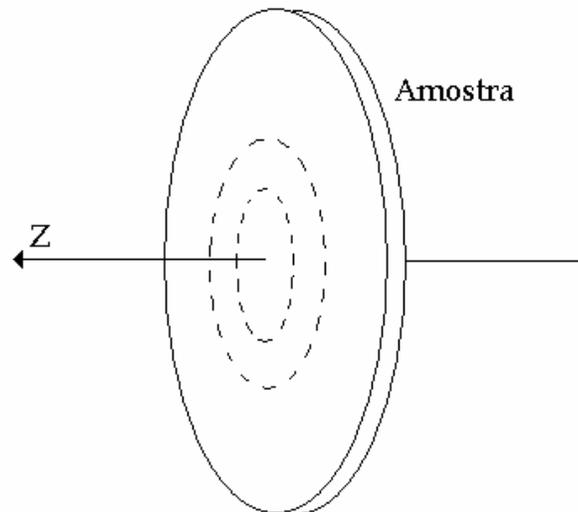


FIG. 4- 20 O laser incide no centro da amostra vindo da direção Z. As linhas tracejadas indicam as regiões da amostra com mesma temperatura.

Considerando K_S , ρ_S e c_S como sendo a condutividade térmica, a densidade e o calor específico da amostra, a equação da continuidade para o fluxo de calor \vec{J} e para uma fonte de calor F é escrita como [80]

$$\nabla \cdot \vec{J} - \rho_S c_S \frac{\partial \theta}{\partial t} - F = 0 \quad (4.4)$$

Sabendo que $\vec{J} = \vec{\nabla} \theta$, e assumindo que a fonte de calor é pontual em \vec{r}_0 e oscila com uma frequência ω , a equação da difusão térmica é dada por

$$\nabla^2 \theta - \frac{1}{\alpha_S} \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{P_0}{K_S} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) e^{-i\omega t} \quad (4.5)$$

onde α_S é a difusividade térmica e P_0 a potência do laser de bombeio. A solução para equações como a equação (4.5) pode ser escrita separadamente em \vec{r} e em t , $\theta(\vec{r}, t) = \Theta(\vec{r}) e^{-i\omega t}$ de forma que a equação acima torna-se

$$\nabla^2 \Theta + \frac{i\omega}{\alpha_S} \Theta = \frac{P_0}{K_S} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (4.6)$$

desta forma, $\Theta(\vec{r})$ pode ser encontrada a partir da solução da equação de Green $G(\vec{r}, \vec{r}_0)$ que satisfaz a equação de Helmholtz

$$\nabla^2 G + \sigma^2 G = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (4.7)$$

com $\sigma^2 = \frac{i\omega}{\alpha_S}$.

Com as condições impostas com relação às dimensões da amostra, e sobre as condições de contorno, Braga [80] mostrou que a função de Green no plano da amostra é

$$G(z_0) = \frac{1}{K_S \sigma^2 l} \quad (4.8)$$

onde l é a espessura da amostra.

Desta forma, uma vez que os feixes de bombeio e prova estão incidindo num mesmo ponto da amostra, é importante conhecer as alterações na temperatura neste dado ponto. Neste ponto a função $\Theta(\vec{r})$ torna-se

$$\Theta(\vec{r}_0) = \frac{P_0 \alpha_s}{K_s l \omega} \quad (4.9)$$

Conclui-se que, para uma excitação periódica, com frequência ω , e potencia P_0 , a variação AC da temperatura é proporcional à potência e inversamente proporcional à frequência de modulação. Isto confirma o esperado pela Fig. 4-7, e sugere que quando a frequência de modulação é muito alta, a componente AC torna-se zero.

Considerando que o *baseline* apresentado nos gráficos do transiente de transmissão seja devido a efeitos térmicos, o sinal medido no transiente de transmissão para T_0 é dado segundo a equação (4.9), seria

$$T_0 = \kappa \frac{P_0}{\omega} \quad (4.10)$$

onde κ é uma constante.

Com base nesses resultados, o passo seguinte para o entendimento do *baseline* foi estudá-lo como função tanto da potência de bombeio quanto da frequência de modulação.

Mantendo o laser de bombeio em sua máxima potência média, 21 mW, a frequência de modulação é variada de 500 Hz até 3 kHz para verificar o comportamento do *baseline* com a frequência. Os resultados experimentais mostrados na Fig. 4-9 indicam uma redução no *baseline* com o aumento da frequência de modulação, chegando a um limite inferior. Pode-se considerar o limite inferior tendendo a zero pois o limite inferior medido pode ser subtraído uma vez que ele é observado no *Lock-in* mesmo quando não há laser de bombeio incidente. A Fig. 4-9b) mostra o *baseline* como função do inverso da frequência de modulação e os resultados experimentais são ajustados por uma reta com erro da ordem de 1%, confirmando a previsão da dependência do

baseline linear com o inverso da frequência. Do ajuste linear dos resultados tem-se que o coeficiente angular da reta que melhor ajusta os dados é $33.61 \mu V/s$, considerando a potência de bombeio 21 mW, tem-se que a constante $\kappa = 1.6 mV/J$. A constante somada na expressão do *baseline* proporcional ao inverso da frequência indica o limite inferior diferente de zero devido ao *Lock-in*.

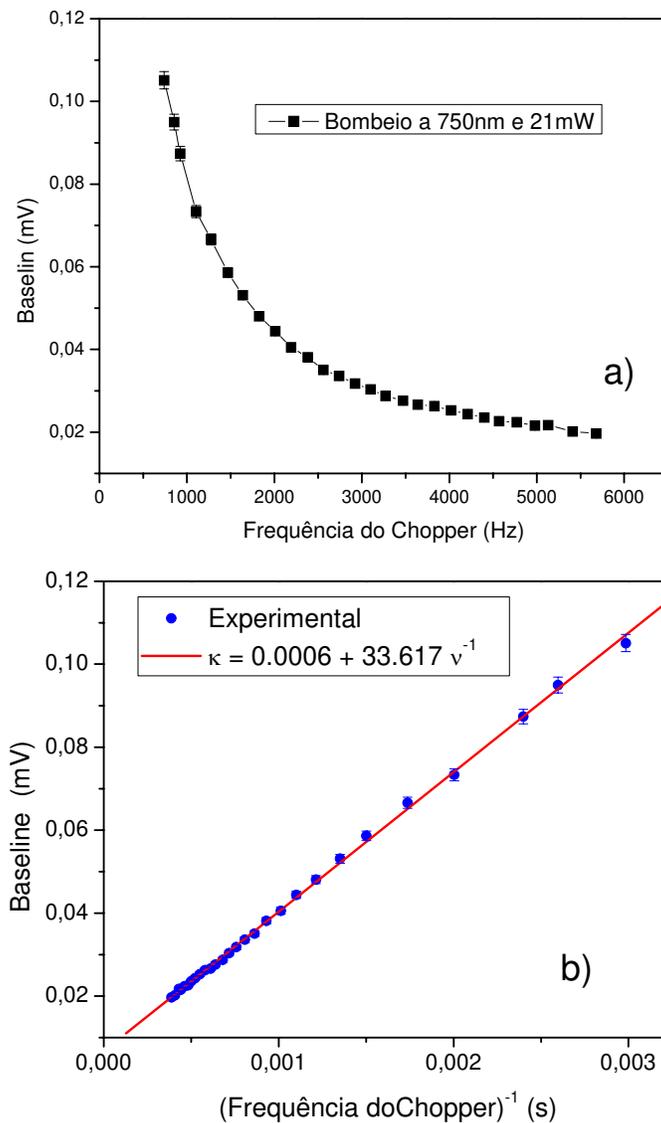


FIG. 4- 21 a) Queda no valor do baseline com o aumento da frequência. Para frequências maiores que 2.5kHz o baseline chega a um limite inferior. b) A equação (4.10) ajusta os dados experimentais com erro menor que 1%.

Para altas frequências de modulação o efeito térmico desaparece e, em princípio, o *baseline* não mais causa influências sobre o sinal medido.

A dependência com a frequência sugere que o *baseline* do transiente de transmissão é devido principalmente a efeitos térmicos. O próximo passo para verificar esta possível conclusão foi investigar como T_0 varia com a potência do laser de bombeio.

O experimento foi feito em duas diferentes frequências de modulação, uma a 500Hz (região onde o *baseline* é importante) e outra a 3100Hz (quando o *baseline* já chegou próximo ao seu limite inferior). No primeiro caso (Fig. 4-10) observa-se que, como previsto pela equação (4.10), o *baseline* aumenta linearmente com a potência do laser. Já para altas frequências, o *baseline* praticamente não depende da potência. Isso é um forte indicativo de que nessas frequências de modulação a componente *AC* da temperatura torna-se zero e não mais influencia no resultado da transmissão.

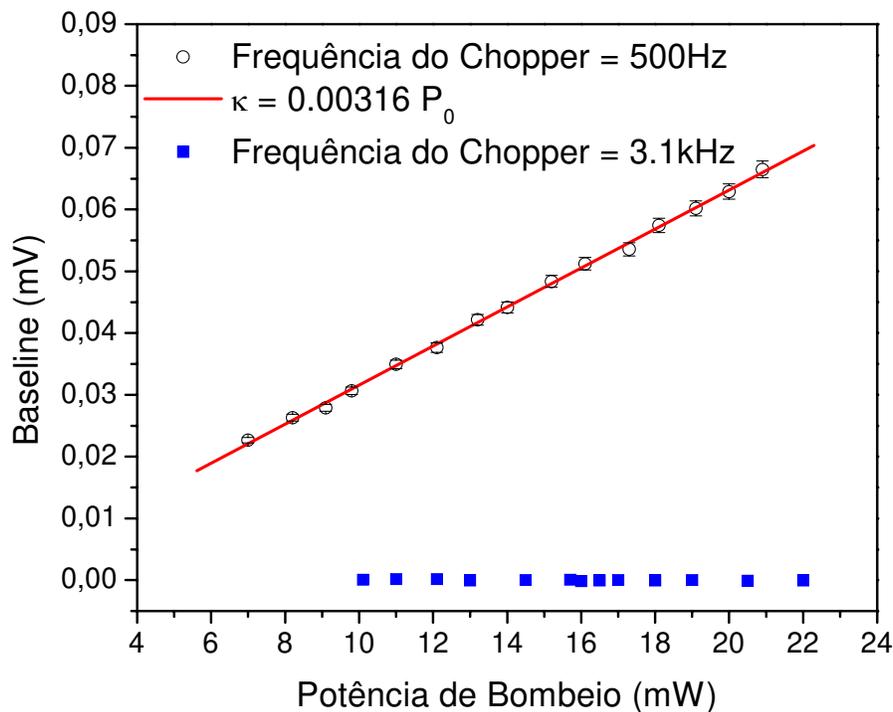


FIG. 4- 22 Dependência do *baseline* com a potência de bombeio. A baixas frequências, 500Hz, o *baseline* aumenta linearmente, mas para altas frequências, 3100Hz, o *baseline* é praticamente constante.

O ajuste pela equação (4.10) dos resultados experimentais mostrados na Fig. 4-10 indica que o coeficiente angular da reta que melhor ajusta os resultados é 0.00316 mV/W, considerando a frequência do *chopper*, 500Hz, tem-se que $\kappa = 1.57 \text{ mV/J}$.

A proximidade dos valores da constante κ calculadas pelos gráficos das Figs. 4-9 e 4-10 indica que o ajuste dos resultados pela equação (4.10) é válido e o *baseline* é devido basicamente a efeito térmico e pode ser eliminado na demonstração de chave totalmente óptica modulando as medidas com frequências mais altas.

IV – 2.3 – Resultados Finais – Altas Frequências de Modulação.

A Fig. 4-11 mostra os resultados para o transiente de transmissão quando o sinal é modulado por uma frequência de 3.1kHz.

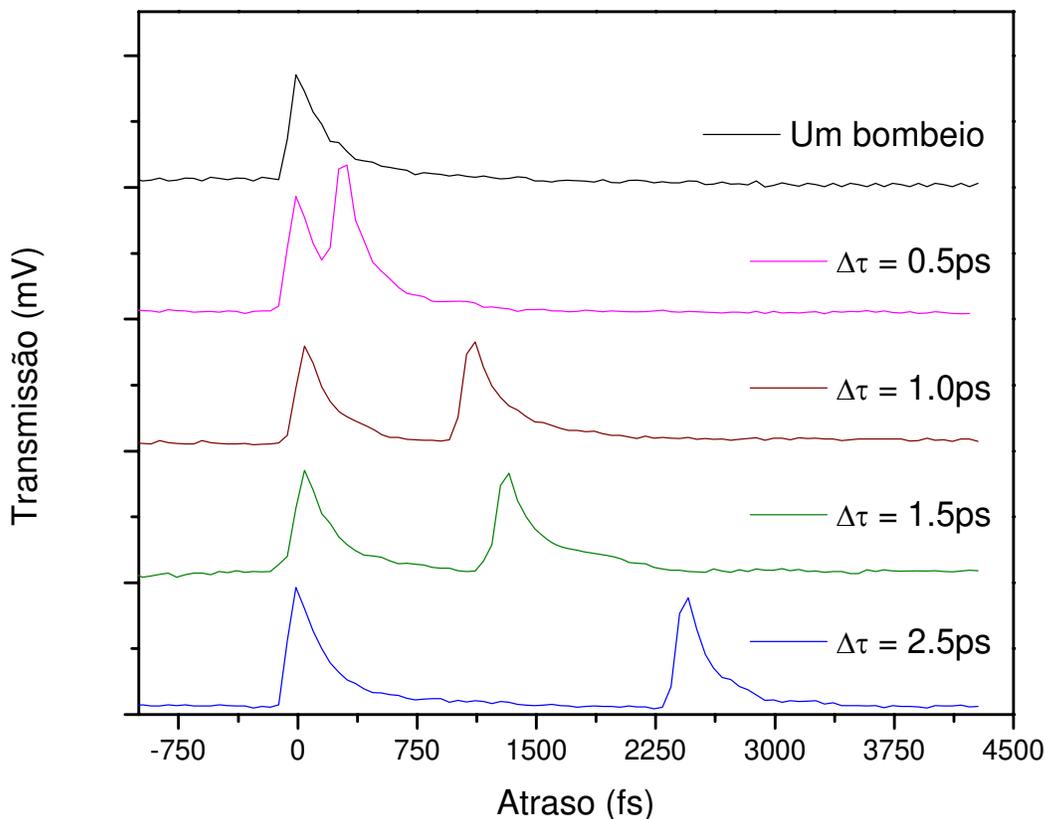


FIG. 4- 23 Resultados para chave óptica a altas frequências de modulação. Não há diferença entre o *baseline* com um só pulso e com dois pulsos de bombeio. Cada curva está verticalmente deslocada para maior clareza na observação dos resultados.

Em comparação com os resultados da Fig. 4-3, vê-se que além do *baseline* ser desprezível se comparado com o pico de transmissão, o ruído experimental também diminui pois as integrações são feitas sobre um número 6 vezes maior que o medido a 500Hz. No capítulo III foi mostrado que existem diferentes processos de relaxação para os portadores fotoexcitados em pontos quânticos, e cada processo age com um tempo característico de relaxação. Contudo, para fins de entender o funcionamento da chave óptica, pode-se admitir que todos os processos possam ser descritos como uma relaxação apenas, cujo tempo de resposta seria um tempo médio, $\bar{\tau}$, calculado por uma aproximação de exponencial simples dos resultados experimentais de bombeio e prova.

Confirmando o que havia sido observado na Fig. 4-10, a inclusão de um segundo bombeio não altera o *baseline*, mostrando que ele torna-se independente da potência de bombeio quando o efeito térmico é eliminado. É importante observar na Fig. 4-11 que a mudança na modulação modifica apenas o *baseline*, os resultados observados para esta figura e a Fig. 4-3 são os mesmos se levado em conta apenas o comportamento dos dois bombeios com relação ao atraso entre eles, isto é, para atraso menores que 1ps um pulso de bombeio passa a influenciar a variação na transmissão do pulso de prova pelo segundo bombeio, mas para tempos maiores, essa interferência desaparece, indicando que a relaxação total da amostra ocorre em tempos da ordem de 1ps. Desta forma, a equação de taxa que governaria a transmissão através da amostra seria dada por

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{n}{\bar{\tau}} + Pump(t) \quad (4.11)$$

onde $Pump(t)$ é a sequência de pulsos de bombeio. Uma vez que o tempo de pulso é da ordem de 100 fs e o tempo médio de vida dos portadores fotoexcitados é de 300fs, considera-se a excitação em forma de deltas, isto é:

$$Pump(t) = I_0 \sum_{n=0}^{\infty} \delta(t - n\Delta) \quad (4.12)$$

onde Δ é a atraso entre dois pulsos subsequentes e I_0 é a intensidade de bombeio. Isto pode ser feito uma vez que $e^{-300/100} \ll 1$. Com estas considerações e assumindo que a transmissão pode ser escrita em função das populações, como na equação (3.24), a transmissão como função do tempo torna-se

$$T(t) = T_{m\acute{a}x} \sum_{m=0} \Theta(t - m\Delta) \times \text{Exp}\left(-\frac{(t - m\Delta)}{\bar{\tau}}\right) \quad (4.13)$$

A Fig. 4-12 mostra o ajuste teórico da equação (4.13) com o resultado para a chave operando à 1 Tbit/s, ou seja, com separação entre os bombeios de 1ps. O valor de $\bar{\tau}$ foi calculado ser 300 fs.

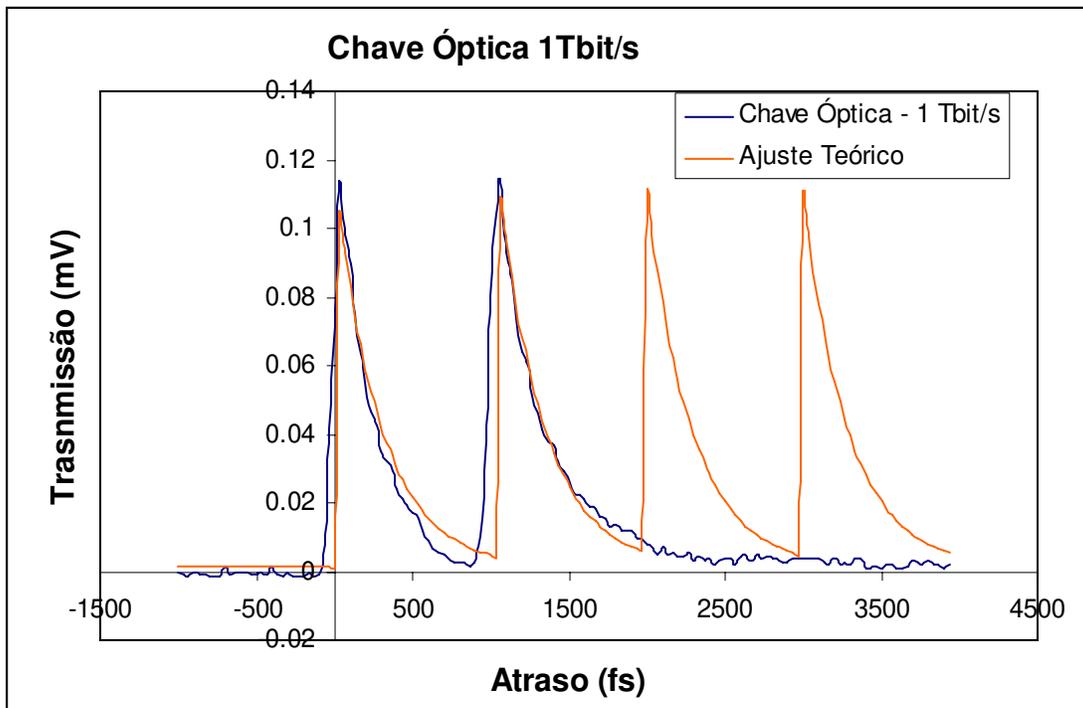


FIG. 4- 24 Ajuste teórico para o resultado de uma chave operando a taxa de 1Tbit/s. Observamos que para essa taxa, um pulso irá causar uma pequena interferência apenas no pulso seguinte e não nos próximos.

Em conclusão, os capítulos III e IV mostraram um estudo sobre os tempos de relaxação em pontos quânticos de CdTe e os processos envolvidos. A verificação de tempos de resposta bastante rápidos possibilitou a análise do material como um candidato à aplicações em dispositivos como chave totalmente óptica. Um estudo detalhado do *baseline* primeiramente verificado nas medidas de transietne de transmissão possibilitou sua eliminação por completo e uma proposta de aplicação destes materiais como chaves ópticas.

Além de rápido tempo de resposta, o entendimento e o controle das propriedade ópticas não lineares, principalmente aquelas de terceira ordem, é de grande interesse para a possibilidade de aplicações de determinados materiais não apenas em dispositivos como chaves totalmente ópticas, mas também em outras áreas como em imageamento em 3-dimensões. Assim, os próximos capítulos serão dedicados ao estudo dessas propriedades em pontos quânticos de CdTe. Este estudo será extendido também a pontos quânticos de CdSe para que seja possível um melhor entendimento do efeito do confinamento quântico nesses materiais.

Capítulo V

Absorção de Dois Fótons em Pontos Quânticos: Casos Degenerado e Não-degenerado

*“A mente que se abre a uma nova idéia jamais
voltará ao seu tamanho original”*
Albert Einstein

O estudo de propriedades óticas não-lineares de terceira ordem em novos materiais é muito importante tanto para o entendimento das propriedades físicas desses materiais quanto para o julgamento da aplicabilidade dos mesmos em dispositivos ópticos.

Apesar dos processos lineares serem bem entendidos nos pontos quânticos semicondutores, processos como a absorção de dois fótons ainda vêm sendo estudados. Diversos autores vêm estudando esses processos desde o começo da década de 1990 e até os dias de hoje existem muitos resultados divergentes, Cotter et. al. [8] mostrou resultados que indicam que

tanto a absorção de dois fótons quanto o índice de refração não-linear são dependentes do tamanho dos pontos quânticos, enquanto Banfi et.al. [7] sugere que, considerando a fração de preenchimento de pontos quânticos na amostra, essas grandezas seguem a mesma dispersão que para os semicondutores *bulk*, tendo inclusive os mesmos valores.

O coeficiente de absorção de dois fótons, β , e o índice de refração não linear (*Efeito Kerr Óptico*), n_2 , podem ser diretamente relacionados através das transformadas de Kramers-Kronig [81], uma vez que são relacionadas diretamente as partes imaginária e real de uma mesma susceptibilidade, a susceptibilidade de terceira ordem, $\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)}$, onde $\chi_I^{(3)} = \frac{n_0^2 \varepsilon_0 c^2}{\omega} \beta$ e $\chi_R^{(3)} = 2n_0^2 \varepsilon_0 c n_2$, n_0 é o índice de refração linear para a frequência ω , e ε_0 é a constante dielétrica do ar [82].

Diferentes aplicações requerem diferentes figuras de mérito que dependem dessas propriedades ópticas não-lineares. Por exemplo, aplicação de pontos quânticos em dispositivos para chaveamento óptico requer alto valor do índice de refração não-linear com rápido tempo de resposta, mas baixo valor para a absorção de dois fótons [82]. Já, se o intuito de aplicação destes nanocristais é o imageamento em três dimensões de organismos (3-D imaging *in vivo*), o que é necessário é alto valor da absorção de dois fótons [16].

Nos próximos dois capítulos, esta Tese estará focalizada na compreensão dos processos ópticos não lineares de terceira ordem em pontos quânticos de CdSe e CdTe, que são semicondutores de *band-gap* direto. O processo de absorção de dois fótons será discutido neste capítulo.

A presente discussão iniciar-se-á com a apresentação de dois modelos teóricos para a descrição da absorção de dois fótons, degenerados ou não-degenerados em pontos quânticos semicondutores de *band-gap* direto. Os modelos serão desenvolvidos a partir das teorias apresentadas no capítulo I para a descrição da estrutura eletrônica nos nanocristais semicondutores. Após os modelos teóricos, serão apresentados os experimentos realizados para a caracterização da absorção de dois fótons: Z-scan e fotoluminescência de dois-fótons para a caracterização da absorção de dois-fótons degenerados e o bombeio e prova com luz branca para

o estudo do caso não-degenerado. Por fim, os resultados experimentais serão apresentados e discutidos com base nos modelos propostos.

V - 1. Absorção de Dois-Fótons

A taxa de transição de dois fótons em qualquer material, a partir da excitação causada por um fóton com energia $\hbar\omega_1$ e outro com energia $\hbar\omega_2$, simultaneamente, pode ser representada por teoria de perturbação de segunda ordem com respeito ao potencial H de interação entre o fóton e o par elétron-buraco [36, 83]:

$$W^{(2)}_{nd} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} |M^{nd}_{f,i}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega_2 - \hbar\omega_1) \quad (5.1)$$

$$M^{nd}_{f,i} = \sum_a \frac{H_{2f,a}H_{1a,i}}{E_a - E_i - \hbar\omega_1 - i\hbar\gamma} + \frac{H_{1f,a}H_{2a,i}}{E_a - E_i - \hbar\omega_2 - i\hbar\gamma} \quad (5.2)$$

onde E_i , E_a e E_f são as energias dos estados inicial, intermediário e final do elétron, e γ é o inverso do tempo de vida no estado intermediário. As interações entre o fóton e o ponto quântico são dadas por $H_j = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}$, $H_{j f,i} = \langle \Psi_f | H_j | \Psi_i \rangle$, onde $\vec{A} = A\vec{e}$ é o vetor potencial com amplitude A e polarização \vec{e} . O índice nd das equações (5.1) e (5.2) indica que a transição de dois fótons está escrita para o caso não-degenerado, pois pode ocorrer a absorção de dois fótons diferentes. O caso degenerado, no qual os dois fótons tem a mesma energia, pode ser extraído das equações acima fazendo $\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 = \hbar\omega$.

Na equação (5.2), os dois termos são idênticos com os subíndices 1 e 2 permutados. Isso indica que no caso da absorção de dois fótons não é possível distinguir qual fóton foi primeiro absorvido. Na verdade o que ocorre é que ambos fótons são absorvidos juntos, o que distingue a absorção de dois fótons de processos como absorção linear seguida de absorção de elétron livre (*Free Carrier Absorption, FCA*) [84]. Essa diferença é claramente vista em experimentos temporalmente resolvidos pois a absorção de dois fótons é um processo instantâneo enquanto

que o segundo processo tem tempo de recombinação de picossegundos em pontos quânticos [12,63].

As diferentes teorias para descrever a absorção de dois fótons em pontos quânticos semicondutores partem das mesmas equações para as transições de dois fótons mas apresentam formas distintas de calcular as energias dos estados e os termos $H_{j,f,i} = \langle \Psi_f | H_j | \Psi_i \rangle$, pois os estados também são diferentes.

V – 1.1 – Modelo da Massa Efetiva

O problema de absorção de dois fótons degenerados baseado no modelo da massa efetiva foi primeiramente proposto por Fedorov et. al. em 1996 [36]. Nesta seção será apresentada a teoria proposta por Fedorov et.al., generalizando para o caso em que os dois fótons são diferentes.

Assumindo um sistema de quatro bandas parabólicas, os níveis de energias são dados pelas eq. (1.14) e os auto estados pela função (1.13) multiplicada pelos vetores de base das bandas em $\vec{k} = 0$. Desta forma, o termo $H_{j,f,i} = \langle \Psi_f | H_j | \Psi_i \rangle$ é dado por:

$$\langle u_f \varphi_{nlm} | \vec{A}_j \cdot \vec{p} | u_i \varphi_{n'l'm'} \rangle = \langle \varphi_{nlm} | \varphi_{n'l'm'} \rangle \langle u_f | \vec{A}_j \cdot \vec{p} | u_i \rangle + \langle u_f | u_i \rangle \langle \varphi_{nlm} | \vec{A}_j \cdot \vec{p} | \varphi_{n'l'm'} \rangle \quad (5.3)$$

O primeiro termo da equação (5.3) corresponde a uma transição interbanda, enquanto que o segundo termo corresponde a transições intrabanda devido a ortogonalidade dos vetores de base, $\langle u_f | u_i \rangle = 1$ se $i = j$ e $\langle u_f | u_i \rangle = 0$ se $i \neq j$.

Como os estados intermediários do somatório em (5.2) devem ser diferentes dos estados inicial e final, as regras de seleção impostas por $\langle \varphi_{nlm} | \varphi_{n'l'm'} \rangle$ devido à ortogononalidade das funções esféricas de Bessel e dos harmônicos esféricos [41],

$$\int_0^a j_l \left(k_{nl} \frac{r}{a} \right) j_l \left(k_{n'l} \frac{r}{a} \right) r^2 dr = \frac{2\pi a^2}{k_{nl}^2} \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \quad (5.4)$$

e

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_l^{m*}(\theta, \phi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \sin\theta d\phi d\theta = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad (5.5)$$

implicam que a transição de dois fótons se dê por uma transição interbanda com conservação dos números quânticos n , l e m ($\Delta n = \Delta l = \Delta m = 0$). Como todos estados podem ser descritos em termos de funções esféricas de Bessel e harmônicos esféricos, os resultados do Apêndice II requerem que na transição intrabanda as seguintes regras de seleção sejam obedecidas: $\Delta n = 0$ e $\Delta l = \pm 1$; o número quântico m pode variar como $\Delta m = 0, \pm 1$.

Assim, o somatório da equação (5.2) resulta que a transição de dois fótons ocorre entre estados de bandas distintas e cada termo do somatório é composto de uma transição interbanda e uma intrabanda de modo que os estados inicial e final devem obedecer as regras de seleção imposta.

O cálculo do termo de transição interbanda, $u_{inicial} \neq u_{final}$, considerando os resultados para $\vec{p}|u_i\rangle$ apresentados no Apêndice I, resulta em

$$\langle \varphi_{nlm} u_{cond} | H_j | \varphi_{n'l'm'} u_{valência} \rangle = i \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{PeA_j}{\sqrt{3}\hbar c} \begin{pmatrix} \sqrt{3}e_+ & 0 & \sqrt{2}e_0 & e_- & -e_0 & -\sqrt{2}e_- \\ 0 & \sqrt{3}e_- & e_+ & \sqrt{2}e_0 & \sqrt{2}e_+ & e_0 \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

onde $e_{\pm} = \mp \frac{e_x \pm ie_y}{\sqrt{2}}$, $e_0 = e_z$ e e_j 's são as componentes cartesianas do vetor polarização da luz incidente, e as linhas da matriz dizem respeito aos estados da banda de condução $u_{el}\uparrow$ e $u_{el}\downarrow$ e as colunas correspondem às bandas da banda de valência, respectivamente, condução $u_{hh}\uparrow$, $u_{hh}\downarrow$, $u_{lh}\uparrow$, $u_{lh}\downarrow$, $u_{so}\uparrow$ e $u_{so}\downarrow$.

Para resolver o termo correspondente a transição intrabanda é necessário recorrer aos resultados da aplicação do operador momento sobre as funções envelope, $\vec{p}|\varphi_{nlm}\rangle$, que estão mostrados no Apêndice II. Com esses resultados e devido à ortogonalidade das autofunções das bandas, o termo intrabanda é dado por [36]

$$\langle \varphi_{nlm} u_q | H_j | \varphi_{n'l'm'} u_q \rangle = -i \frac{e\hbar A_j}{m_q^* c} \frac{E_{nl}^q}{|E_{nl}^q|} \sum_{p=0,\pm 1} (-1)^p e_p V_{nl,n'l'}^{(p)} \quad (5.7)$$

com

$$V_{nl,n'l'}^{(p)} = -\frac{2}{a} \frac{\xi_{n'l'} \xi_{nl} D_{nl,n'l'}^{(p)}}{(\xi_{n'l'}^2 - \xi_{nl}^2) \sqrt{(2l+1)(2l'+1)}} \quad (5.8)$$

onde ξ_{nl} é o n -ésimo zero da função $j_l(kr)$, e

$$D_{nl,n'l'}^{(\pm 1)} = -\frac{\delta_{m',m\pm 1}}{\sqrt{2}} \left[\delta_{l',l+1} \sqrt{(l'\pm m)(l\pm m+2)} - \delta_{l',l-1} \sqrt{(l'\mp m)(l\mp m)} \right] \quad (5.9)$$

$$D_{nl,n'l'}^{(0)} = -\delta_{m',m} \left(\delta_{l',l+1} \sqrt{(l'^2-m^2)} - \delta_{l',l-1} \sqrt{(l'^2-m^2)} \right) \quad (5.10)$$

A taxa de transição de dois fótons não-degenerados, equação (5.1), é calculada após a substituição das equações (5.6) e (5.7) no somatório da equação (5.2).

Resolvendo a eq. (5.2), a taxa de transição de dois fótons é dada por

$$W^{(2)}_{nd} = \frac{16\pi P^2}{9\hbar} \left(\frac{e^2 A_1 A_2}{c^2} \right)^2 \left[\frac{3}{2} (1-e_z^2) F_{el,hh} + \frac{1}{2} (1+3e_z^2) F_{el,hh} + F_{el,so} \right] \quad (5.11)$$

onde

$$F_{el,hj} = \frac{1}{a^2} \sum_{i,f} T_{i,f}^{el,hj,nd} \left(l_f \delta_{l_f,l_i+1} + l_i \delta_{l_f,l_i-1} \right) \frac{\xi_f^2 \xi_i^2}{(\xi_f^2 - \xi_i^2)^2} \delta(E_f^{el} - E_i^{h_j} - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2) \quad (5.12)$$

e

$$T_{i,f}^{el,hj,nd} = \frac{1}{E_g^2} \left| \frac{1}{m_{el}^*} \frac{E_g}{E_i^{el} - E_f^{el} + \hbar\omega_1 - i\hbar\gamma} + \frac{1}{m_{el}^*} \frac{E_g}{E_i^{el} - E_f^{el} + \hbar\omega_2 - i\hbar\gamma} + \frac{1}{m_{h_j}^*} \frac{E_g}{E_i^{h_j} - E_f^{h_j} + \hbar\omega_1 + i\hbar\gamma} + \frac{1}{m_{h_j}^*} \frac{E_g}{E_i^{h_j} - E_f^{h_j} + \hbar\omega_2 + i\hbar\gamma} \right|^2 \quad (5.13)$$

Os sistemas estudados são compostos por muitos pontos quânticos dispersos em um meio dielétrico e a orientação dos pontos quânticos é aleatória de modo que a orientação da amostra com relação à polarização da luz não é mais importante e a expressão (5.11) se reduz a

$$W^{(2)}_{nd} = \frac{16\pi P^2}{9\hbar} \left(\frac{e^2 A_1 A_2}{c^2} \right)^2 \sum_{j=1}^3 F_{c,hj} \quad (5.14)$$

A soma em j é a soma sobre as três sub-bandas na banda de valência, buracos leves, buracos pesados e *split-off*. Em semicondutores centro-simétricos esse é o único *canal* responsável pela absorção de dois fótons.

V – 1.1.1 – Análise da Não-centrossimetria

Para o caso de semicondutores não-centro-simétricos, como o CdTe e o CdSe com estrutura *zinc blend* (estrutura cúbica tipo T_d), a diferença entre os momentos de dipolo interbandas permite outras transições para a absorção de dois fótons, assim como ocorre com a absorção de dois fótons em moléculas orgânicas não-simétricas [85]. Neste caso, transições de dois fótons que conservariam todos os números quânticos, como as transições de um fóton, seriam permitidas. Fedorov et. al. [36] resolveu as expressões para esse segundo *canal* no caso degenerado e mostrou que as transições possíveis são as mesmas que as permitidas por absorção de um fóton, isto é, com $\Delta n = \Delta m = \Delta l = 0$.

A taxa de transição de dois fótons permitida pela não centrossimetria do semiconductor é dada por [36]

$$W^{(2)}_{nd,Td} = \frac{4\pi Q^2}{15\hbar} \left(\frac{e^2 A_1 A_2}{c^2 \hbar^2} \right)^2 \sum_{j=1}^3 \Phi_{el,hj} \quad (5.15)$$

$$\Phi_{el,hj} = \sum_i (2l_i + 1) \delta(E_i^{el} - E_i^{hj} - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2) \quad (5.16)$$

onde Q é a força de oscilação da transição.

Para pontos quânticos de semicondutores não-centro-simétricos o coeficiente de absorção de dois fótons resulta da combinação dos dois *canais* acima.

Num sistema real, os nanocristais apresentam uma certa dispersão de tamanho que pode ser aproximada por uma gaussiana. Considerando a distribuição de tamanhos, a concentração de pontos quânticos na amostra, N , e a correção de campo local de Maxwell-Garnett no ponto quântico, ρ , o coeficiente de absorção de dois fótons não-degenerado é escrito como

$$\beta_{nd} = \frac{N\rho}{x_1 x_2^2} \left(\frac{p^2}{E_g^5} \langle F_{nd}^{(2)} \rangle + \frac{q^2}{E_g^3} \langle \Phi_{nd}^{(2)} \rangle \right) \quad (5.17)$$

As constantes p ($p \propto P$) e q ($q \propto Q$) são responsáveis por determinar qual o mecanismo dominante para o processo de dois fótons, $x_j = \hbar\omega_j/E_g$, com E_g sendo a energia do *band-gap* da amostra de pontos quânticos. Os termos $\langle F_{nd}^{(2)} \rangle$ e $\langle \Phi_{nd}^{(2)} \rangle$ são as médias das taxas de transição sobre a distribuição de tamanho dos pontos quânticos dado por $\langle F_{nd}^{(2)} \rangle = \int_0^\infty f(r) \sum_{j=1}^3 F_{el,hj} dr$ e $\langle \Phi_{nd}^{(2)} \rangle = \int_0^\infty f(r) \sum_{j=1}^3 \Phi_{el,hj} dr$, com $f(r)$ sendo a função de distribuição de tamanhos, assumida como gaussiana.

As equações (5.14) e (5.15) se reduzem às propostas por Fedorov et.al. [36] para o caso degenerado quando $x_1 = x_2$. Dessa forma, ela pode ser usada para prever o comportamento da absorção de dois fótons, tanto degenerados quanto não-degenerados. Também, as constantes k e q não devem depender do tamanho dos pontos quânticos, e nem do processo de absorção (degenerado ou não-degenerado) mas apenas do semiconductor do qual os nanocristais são crescidos. Com isso, para um mesmo tipo de semiconductor, por exemplo o CdTe, deve-se usar os mesmos valores de k e q para ajustar o espectro de absorção para diferentes tamanhos de pontos quânticos e para os processos degenerados e não degenerados.

Observando as equações (5.12) e (5.16) vê-se que o termo $\langle F_{nd}^{(2)} \rangle$ tem uma dependência mais acentuada que $\langle \Phi_{nd}^{(2)} \rangle$ com relação ao tamanho dos nanocristais. Dessa forma, a partir do ajuste de espectros de absorção de dois fótons para diferentes tamanhos de pontos quânticos de um mesmo semiconductor pode-se extrair os valores das constantes p e q para esse material.

Esta teoria, apesar de ser mais simples e ter uma expressão analítica razoavelmente simples para a absorção de dois fótons degenerados e não-degenerados, como poderá ser visto mais adiante, ajusta bem os resultados experimentais para energias de até $0.7E_g$ especialmente para pontos quânticos de tamanhos não muito reduzidos ($a_B/2 < a < a_B$).

V – 1.2 – Modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane

A teoria previamente apresentada é baseada em um modelo simples de massas efetivas que, assim como já fora discutido no capítulo I, considera quatro bandas parabólicas com massas efetivas constantes. É bem sabido que em semicondutores ocorre a mistura das bandas dos buracos leve e pesado na banda de valência, quebrando a parabolicidade do modelo e também, que as massas efetivas não são constantes e sim, dependentes da energia. Dessa forma, para uma descrição mais completa do processo de absorção de dois fótons em pontos quânticos deve-se considerar o modelo mais preciso para a estrutura das bandas.

Ao contrário do modelo usando a teoria de massa efetiva, quando a não-parabolicidade e a mistura de bandas são consideradas, não é possível obter-se um resultado analítico para a absorção de dois fótons.

De forma geral, a taxa de transição de dois fótons ainda é descrita pela equações (5.1) e (5.2), entretanto, os auto estados são dados pelas equações (1.17) e (1.18) de modo que os termos $H_{j_f,i} = \langle \Psi_f | H_j | \Psi_i \rangle$ da equação (5.2) não é mais simplesmente escrito como a equação (5.3), mas sim como somatórios sobre as componentes da expansão dos auto-estados na base dos auto-estados de $\vec{k} = 0$.

Por este modelo, a transição de dois fótons é ainda descrita por uma transição interbanda e uma intrabanda, mas nesse caso, a intrabanda pode misturar as bandas de buracos leves e pesados. Desta forma, o termo $H_{j_f,i} = \langle \Psi_f | H_j | \Psi_i \rangle$ para a transição interbanda é dado por

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{FM\pm}^{el} | \vec{A}_j \cdot \vec{p} | \varphi_{F'M'\pm}^{h_j} \rangle &= \sum_{\mu} \sum_{\mu'} \sum_{l'} A_{\mu m M}^* A_{\mu' m' M'} \left(\langle j_l(k_{nl}^{el} r) Y_l^m(\theta, \phi) | R_{l'}(k_{n'l'}^{h_j} r) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \rangle \langle u_{el,\mu} | \vec{A}_j \cdot \vec{p} | u_{h_j,\mu'} \rangle \right) + \\ &+ \langle u_{el,\mu} | u_{h_j,\mu'} \rangle \left(\langle j_l(k_{nl}^{el} r) Y_l^m(\theta, \phi) | \vec{A}_j \cdot \vec{p} | R_{l'}(k_{n'l'}^{h_j} r) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \rangle \right) \end{aligned} \quad (5.18)$$

onde os valores para k_{nl}^{el} e k_{nl}^{hj} são determinados pelas igualdades da tabela 1-I e o segundo termo do somatório se anula pois as bandas são distintas. Para a transição intrabanda a forma de escrever é a mesma, a única diferença é que o segundo termo do somatório não é mais zero, mas sim o primeiro termo, pois $\langle u_{f,\mu} | \vec{A}_j \cdot \vec{p} | u_{i,\mu'} \rangle$ é nulo se u_f não pertence à banda de condução ou u_i não pertence à bandas de valência.

Além da expansão acima citada, a dificuldade deste modelo está no cálculo das transições para estados intermediários. No caso da massa efetiva, devido à ortogonalidade das funções esféricas de Bessel, haviam poucos estados intermediários para cada transição e em uma transição da banda de buraco pesado para a eletrônica, por exemplo, os estados intermediários podiam estar apenas em uma dessas duas bandas pois a ortogonalidade das funções $|u\rangle$ impede a mistura de bandas nas transições. No modelo atual, a quebra na simetria das auto-funções devido à mistura das bandas, e a expansão da base das bandas faz com que o número de possíveis estados intermediários seja infinito para as bandas de mistura de buracos leve e pesado e para as bandas puras de buraco leve, já para transições das bandas de *split-off*, o número de estados intermediários ainda é reduzido pois no modelo aqui proposto a mistura das bandas de buraco com a de *split-off* é desprezada.

Por outro lado, em uma transição do primeiro estado de mistura de bandas de buracos com paridade positiva para o primeiro estado eletrônico com paridade positiva (o operador de absorção de dois fótons tem paridade par, a transição pode ocorrer apenas entre estados final e inicial com a mesma paridade, ao contrário da transição de um fóton que é permitida apenas para estados com paridades distintas), $1P_{3/2} \rightarrow 1S_{EL}$, apenas os primeiro e segundo estados de paridades negativas dessas bandas e da banda de buraco leve ($F=1/2$) devem ser considerados, os demais, apesar de permitidos, têm energias ou muito menor que $1P_{3/2}$ ou muito maior que $1S_{EL}$ de modo que a chance de ocorrer absorção de dois fótons, $1P_{3/2} \rightarrow 1S_{EL}$, tendo como estados intermediários estes estados com mais altas energias, é muito menor, podendo ser desprezados.

O cálculo por este modelo é muito mais complicado que pelo modelo da massa efetiva, até mesmo por que não existe uma solução analítica. A estratégia utilizada para a solução deste

problema foi primeiro descrever os autoestados para os subespaços $F= 1/2$ e $3/2$ (Apêndice III) e, a partir das soluções das equações da tabela 1-I, encontrar as raízes k_{nl} 's que definem as autoenergias para os estados nas diferentes bandas.

Encontradas as energias dos estados, verifica-se quais transições de dois fótons são permitidas na região de interesse ($E_g < \Delta E < 2E_g$) e, para cada transição possível, verifica-se quais os possíveis estados intermediários a partir das limitações impostas pela paridade, pela ortogonalidade das funções de base e pelas condições impostas na aplicação do operador momento nas funções esféricas de Bessel e nos harmônicos esféricos. Apesar do número de estados intermediários ser infinito em muitos casos, os cálculos são truncados até o primeiro estado com paridade diferente do estado final ou inicial, que tenha energia mais alta dentro da banda que os estados inicial e final, por exemplo, para uma transição $3P_{3/2} \rightarrow 1S_{EL}$ os possíveis estados intermediários seriam $1S_{3/2}$, $2S_{3/2}$, $3S_{3/2}$, e $1P_{EL}$.

Dada uma transição, resolve-se a equação (5.18) duas vezes para cada estado intermediário, de modo que o primeiro termo da equação (5.2) torna-se

$$H_{2f,a} H_{1a,i} = \sum_{\mu} \sum_{\mu'} \sum_{l'} A_{\mu m M}^* A_{\mu' m' M'} \left(\left\langle j_l(k_{nl}^{el} r) Y_l^m(\theta, \phi) \middle| R_{l'}(k_{n'l'}^{h_j} r) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \right\rangle \left\langle u_{el,\mu} \middle| \vec{A}_1 \cdot \vec{p} \middle| u_{h_j,\mu'} \right\rangle \right) \\ \sum_{\mu''} \sum_{\mu'''} \sum_{l''} A_{\mu' m' M'}^* A_{\mu'' m'' M''} \left(\left\langle u_{h_j,\mu'} \middle| u_{h_j,\mu''} \right\rangle \left\langle R_{l'}(k_{n'l'}^{h_j} r) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \middle| \vec{A}_2 \cdot \vec{p} \middle| R_{l''}(k_{n''l''}^{h_j} r) Y_{l''}^{m''}(\theta, \phi) \right\rangle \right) \quad (5.19)$$

no caso do estado intermediário pertencer à banda de valência. No caso deste estado estar na banda de condução deve-se permutar os termos, ou seja, o primeiro termo passa a ser intrabanda e o segundo interbanda. Para o segundo termo da equação (5.2) os resultados são idênticos apenas permuta-se os índices 1 e 2.

Por fim, resolve-se equações idênticas à (5.19) para os diferentes estados intermediários e substitui-se os resultados na equação (5.2) de modo que através do somatório de todas as contribuições tem-se a força daquela transição de dois fótons. Este procedimento é repetido para todas as possíveis transições de dois fótons dentro da faixa espectral de interesse. A distribuição de tamanhos dos pontos quânticos é introduzido no problema substituindo a função

$\delta(E_f - E_i - \hbar\omega_2 - \hbar\omega_1)$ da equação (5.1) por uma gaussiana que representa essa distribuição de tamanho.

Para cada transição, o termo $M_{f,i}$ é calculado pelo programa *MathCAD 13*. Todas as transições para estado intermediário foram calculadas, para uma dada transição de dois fótons, como função dos parâmetros de Luttinger, energia do *band-gap*, parâmetro de Kane e tamanho médio dos pontos quânticos, de modo que, uma vez escrito os programas, a força de oscilador de cada transição pode ser calculada para qualquer tamanho de ponto quântico de qualquer semiconductor de *band-gap* direto, como CdTe, CdSe ou CdS.

Calculados os termos, o espectro de absorção de dois fótons é dado por uma equação similar à (5.17). Também é necessário multiplicar o espectro por uma constante, k' , para que se possa ajustar aos valores medidos. Entretanto, como no caso da aproximação das bandas parabólicas, este modelo também requer que a constante k' seja a mesma para qualquer tamanho de pontos quânticos e para qualquer tipo de processo, degenerado ou não-degenerado.

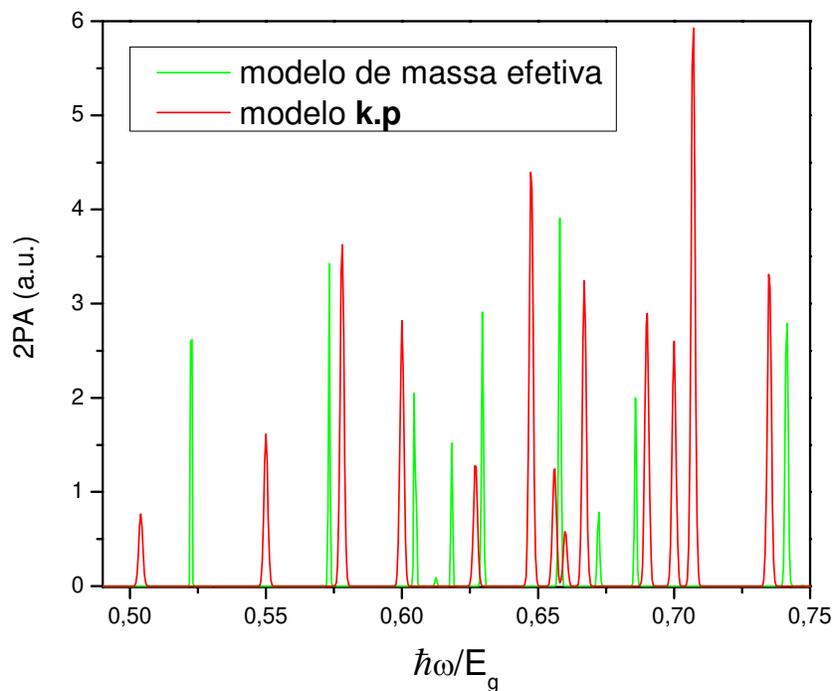


FIG. 5 - 28 Comparação entre as transições e suas forças de oscilador calculadas pelos modelos de massa efetiva e $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane

A Fig. 5-1 compara as primeiras transições de dois fótons permitidas e as respectivas forças de oscilador (em unidades arbitrárias) calculadas pelos dois modelos aqui propostos, para pontos quânticos de CdSe com 2.1 nm de raio.

Devido à quebra da simetria das funções esféricas de Bessel, o modelo mais completo, permite transições que antes eram proibidas pelo modelo de massas efetivas. Também percebe-se que transição a mais altas energias são mais prováveis de acontecer pelo modelo de Kane pois permite que haja um maior número de transições intermediárias. Maiores discussões sobre os dois modelos serão feitas mais adiante quando esses forem usados para ajustar os resultados experimentais.

V - 2. Montagens Experimentais

O estudo de absorção de dois fótons se desenvolveu a partir de três diferentes experimentos: *white light continuum pump and probe* [86], Z-scan [87], e fotoluminescência de dois fótons [88]. O primeiro é usado para o estudo do caso de absorção de dois fótons não-degenerados enquanto que os dois últimos são usados para o estudo do caso degenerado.

V – 2.1 – Bombeio e prova com luz branca (*White light pump and probe*)

O bombeio e prova com luz branca foi usado para o estudo dos espectros de absorção de dois fótons não degenerados nas amostras de pontos quânticos de CdTe e CdSe. Esta técnica segue a mesma idéia dos experimentos de bombeio e prova típicos como o descrito no capítulo III para o estudo dos processos de recombinação em pontos quânticos.

No caso em questão, o bombeio é um pulso de 140 fs gerado por um OPA (Light Conversion TOPAS descrito no capítulo II) cujo comprimento de onda pode ser ajustado desde 500nm até 2300 nm com energia média por pulso de mais de 30 μ J. O bombeio é feito a altas intensidades e é selecionado num comprimento de onda tal que a energia do fóton é menor que $0.5E_g$ de forma que não haja absorção de dois fótons degenerados do bombeio. O bombeio é focalizado na amostra através de uma lente de 30cm de distância focal e o raio do feixe na amostra, é de aproximadamente 600 μ m *HWI/eM*.

O feixe de prova é gerado pelo segundo TOPAS idêntico ao primeiro, usado como bombeio. Entretanto, o comprimento de onda do segundo OPA é fixo em 1300nm e é focalizado em um cristal de CaF₂ que gera luz branca com alta estabilidade mas com baixa intensidade numa faixa que abrange todo o visível e o IR próximo. A luz branca gerada pelo cristal de CaF₂ é usada como prova e sua intensidade é baixa o suficiente para que não haja absorção de dois fótons degenerados ou não degenerados gerada apenas pelo feixe de prova.

O processo de absorção de dois fótons é um processo instantâneo, ou seja, os dois fótons são absorvidos ao mesmo tempo. Dessa forma, só existe sinal da absorção de dois fótons no momento em que os pulsos de bombeio e de prova estão sobrepostos espacial e temporalmente na amostra. Medindo a transmissão da luz branca de prova com e sem o feixe de bombeio tem-se a variação da absorção devido ao processo de dois fótons e, pela diferença entre os dois espectros, medidos em um espectrometro, tem-se o espectro da absorção de dois fótons não-degenerados. A Fig. 5-2 resume este experimento.

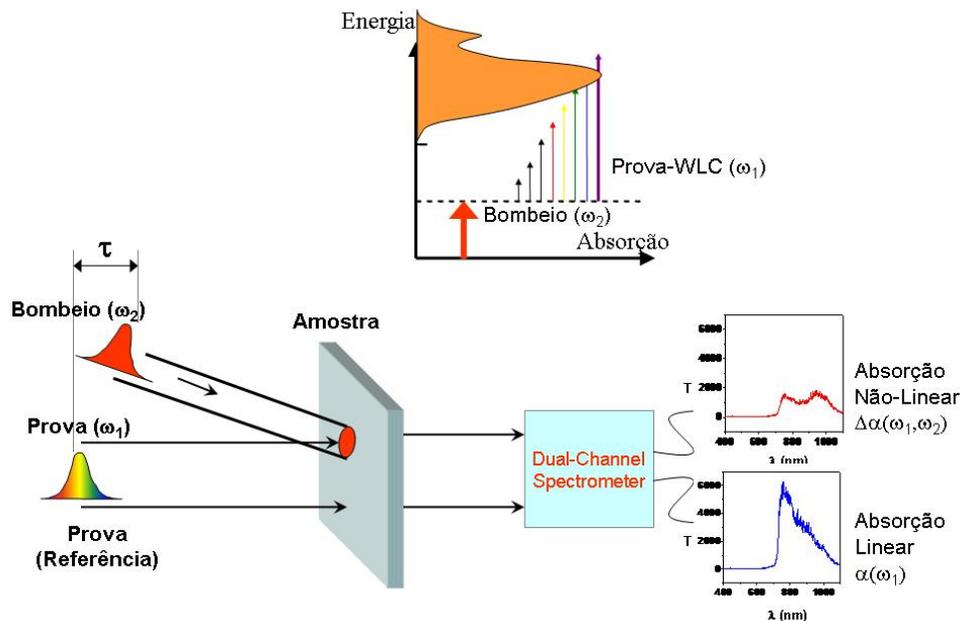


FIG. 5 - 29 Montagem experimental para o experimento de bombeio e prova com luz branca (white light continuum pump and probe)

No caso das medidas com pontos quânticos, o sinal medido é muito baixo (da ordem de 2% da transmissão normalizada) de forma que não é possível usar o espectrometro para detectá-lo nesta experiência. Assim, o procedimento é usar filtros espectrais com largura de 10nm e detectores de Si. Colocando os filtros na entrada dos detectores, seleciona-se o comprimento de onda do feixe de prova. Repetindo o mesmo procedimento para diversos filtros diferentes tem-se o espectro completo.

O contínuo de luz branca sofre alargamento temporal de seus componentes espectrais devido à dispersão positiva de velocidade de grupo nos elementos ópticos usados na montagem, inclusive o próprio cristal gerador do contínuo. Assim, a superposição temporal entre os pulsos de bombeio e prova na amostra não ocorre no mesmo instante para todos os comprimentos de onda do contínuo de femtosegundos. Também, a velocidade de grupo de cada pulso no interior da amostra é diferente, com a mudança do comprimento de onda, devido à dispersão do material, alterando a interação entre os pulsos.

No experimento com pontos quânticos a luz branca é subdividida em bandas de 10nm, de forma que a dispersão de velocidade de grupo para o feixe de prova na amostra pode ser desprezada; no entanto, a diferença na dispersão de velocidade de grupo entre os feixes de bombeio e de prova na amostra pode reduzir muito o sinal medido para a absorção de dois fótons, de forma que, nas medidas de bombeio e prova, é necessário considerar o efeito da diferença na dispersão dos pulsos de bombeio e prova e o *walk-off* da luz branca gerada pelos elementos ópticos [86].

No limite em que a amostra tem apenas alguns milímetros, o pulso é da ordem de 100fs e a dispersão de velocidade de grupo do feixe de prova pode ser desprezada, a transmissão do feixe de prova através da amostra é dada por [86]

$$T(\sigma, \tau_d, W, \rho, \Gamma) = \frac{e^{-\alpha L}}{W\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ - \left(\frac{\tau - \tau_d - \rho}{W} \right)^2 - \frac{\Gamma\sqrt{\pi}}{\rho} [\text{erf}(\tau) - \text{erf}(\tau - \rho)] \right\} d\tau \quad (5.20)$$

onde $\sigma = \alpha L$ (α = coeficiente de absorção linear),

$$\rho = \frac{L}{\omega_p c} \left(n - n_p + \lambda_p \left. \frac{dn}{d\lambda} \right|_{\lambda_p} - \lambda \left. \frac{dn}{d\lambda} \right|_{\lambda} \right) \quad (5.21)$$

é o parametro de *walk-off* temporal (ω_p é o largura temporal do beixe de bombeio e n é o índice de refração da amostra para λ), τ_d é a razão entre o atraso entre os pulsos de bombeio e prova e a largura temporal do pulso de bombeio, e $\Gamma = L \frac{n}{n_p} I_p^0 \beta$ descreve a não-linearidade (β é o coeficiente de absorção de dois fótons)

Para poder calcular a equação (5.21) é importante conhecer a dispersão do meio no qual os pontos quânticos estão dispersos, a dispersão do próprio ponto quântico pode ser desprezada, uma vez que a concentração desses nanocristais é da ordem de 1%.

O *walk-off* temporal devido à dispersão do solvente é calculado a partir de medidas de *Optical Kerr Effect* (OKE) [86]. Esse experimento é basicamente um experimento de bombeio e prova no qual o feixe de prova é polarizado à 45° em relação ao bombeio. Devido ao efeito Kerr óptico, isso é, devido ao índice de refração não linear, do solvente, quando os feixes de bombeio e prova atingem a amostra (solvente) no mesmo instante o pulso de prova sentirá a birrefringência na amostra induzida pelo feixe de bombeio, e isto causa uma mudança na polarização do feixe de prova. Colocando um polarizador após a amostra permitindo a transmissão apenas da componente do feixe de prova de saída perpendicular ao feixe de prova de entrada, só haverá sinal no detector quando os feixes de bombeio e prova estiverem atingindo a amostra num mesmo instante. Assim, pode-se medir o instante em que os feixes de bombeio e prova estão sobrepostos na amostra e finalmente calcular o *walk-off* temporal do feixe de prova induzido pela dispersão do solvente. Dentre as amostras estudadas nesta tese, os pontos quânticos de CdTe estavam dispersos em matriz vítrea borossilicato cuja dispersão é conhecida [89], já os pontos quânticos de CdSe estavam dispersos em Octadeceno e Metanol, cuja curva de dispersão não foi encontrada em nenhum *Handbook*. Assim, o cálculo da dispersão foi feito usando a técnica de *OKE* de forma relativa, através da análise de uma amostra já conhecida, neste caso foi usado como padrão o CS₂. Primeiro, mediu-se apenas o CS₂ usando a técnica *OKE* e depois o metanol ou o octadeceno com uma célula de 1mm cheia de CS₂ no caminho do feixe

de prova. A Fig. 5-3 mostra o *walk-off* temporal introduzido pelo metanol e pelo octadeceno quando o bombeio está em 1200nm e a prova é variada de 450nm à 1.0 μ m. Os resultados destas curvas são usados na equação (5.21) para o cálculo de ρ . Espectros iguais aos da Fig. 5-3 foram medidos para excitação a 1400nm uma vez que foram esses dois comprimentos de onda usados para bombear as amostras de CdSe no experimento de bombeio e prova.

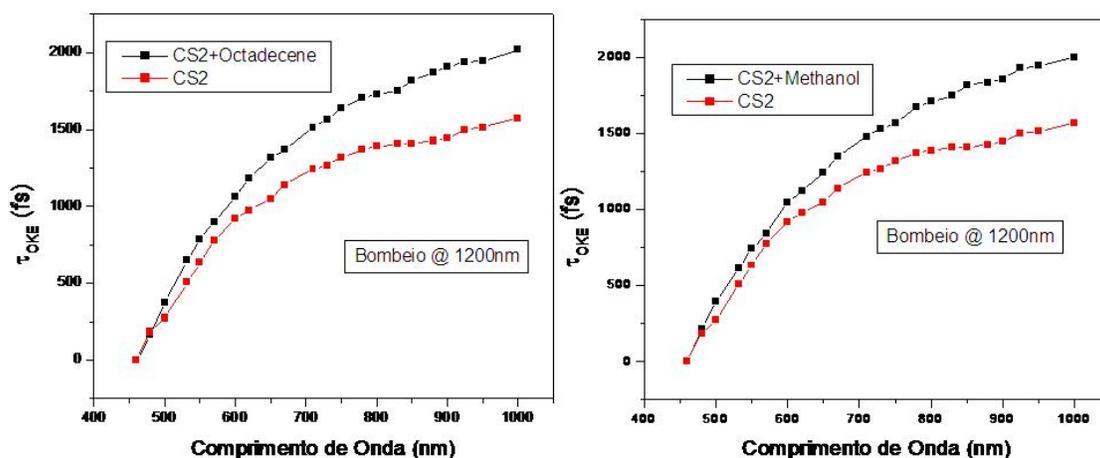


FIG. 5 - 30 *Walk-off* temporal para o octadeceno e para o metanol medidos por OKE

Conhecendo a dispersão do índice de refração linear para os solventes das amostras estudadas, calcula-se ρ e $\Gamma(\beta)$ que são parâmetros necessários no cálculo da equação (5.20). O ajuste teórico é feito pelo programa *Mathematica*.

V- 2.2 – Z-Scan

O experimento Z-scan [87] foi criado em 1990 pelo grupo do prof. Eric Van Stryland no qual parte da pesquisa desta tese fora desenvolvida. Esse experimento possibilita uma análise rápida da absorção de dois fótons degenerada e do índice de refração não-linear nos mais diferentes materiais. Nos experimentos de Z-scan feitos nas amostras de pontos quânticos a fonte laser utilizada é gerada também pelo mesmo OPA de 140 fs ajustável de 500nm até 2300nm, usado como a fonte do bombeio para o experimento de bombeio e prova de luz branca. Para cobrir todo o espectro da absorção de dois fótons basta ajustar, via computador, o comprimento

de onda do OPA, realinhar o sistema para o determinado comprimento de onda e caracterizar o feixe.

O Z-scan com “íris aberta” mede a variação da absorção como função da intensidade do feixe que atinge a amostra. Usando uma lente convergente de ~ 20 cm de distância focal o laser é focalizado e a amostra é deslocada numa distância de aproximadamente 2 cm antes e depois da foco de modo que, pela varredura em Z , a amostra passa por regiões de alta e baixa intensidade. Pelo gráfico da transmissão através da amostra como função da posição em Z pode-se extrair os valores do coeficiente de absorção de dois fótons (íris “aberta”) e o índice de refração linear (íris “fechada”). A Fig. 5-4 mostra o esquema para o experimento de Z-scan com íris “aberta”. A placa de meia onda e o polarizador são colocados para que se possa controlar a intensidade do feixe que excita a amostra.

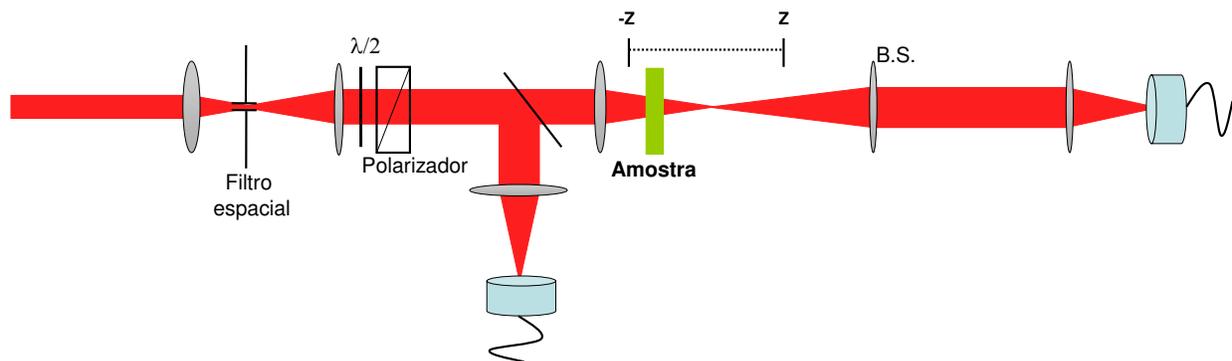


FIG. 5 - 31 Esquema do experimento de Z-scan com íris "aberta" para a medida do coeficiente de absorção de dois fótons.

A absorção de um meio que apresenta susceptibilidade de terceira ordem pode ser escrito como [87]

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (5.22)$$

onde α_0 é a absorção linear e I a intensidade de excitação.

Considerando a amostra colocada numa linha de Z-scan, o ponto $z = 0$ corresponde ao foco da lente, a intensidade do feixe de excitação na saída da amostra como função de sua posição z é dada por

$$I_f(z, r, t) = \frac{I_i(z, r, t)e^{-\alpha L_{eff}}}{1 + q(z, r, t)} \quad (5.23)$$

onde $I_i(z, r, t)$ é a intensidade incidente na amostra, L_{eff} é o comprimento efetivo da amostra e $q(z, r, t) = \beta I_i(z, r, t)L_{eff}$.

Integrando espacialmente a equação (5.23), considerando uma distribuição gaussiana para a intensidade em r , tem-se que a potência total transmitida pela amostra, quando o experimento é feito sem colocar alguma íris na saída da amostra (Z-scan de íris “aberta”), é

$$P(z, t) = P_i(t)e^{-\alpha L_{eff}} \frac{\ln(1 + q_0(z, t))}{q_0(z, t)} \quad (5.24)$$

onde $q_0(z, t) = \beta I_0(t)L_{eff}(1 + z^2/z_0^2)$, com $I_0(t) = I(0, 0, t)$, $z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$, ω_0 é o raio do feixe no foco, e $P_i(t) = \pi\omega_0^2 I_0(t)/2$.

O sinal medido pelo Z-scan é a energia total transmitida normalizada (divide-se por $e^{-\alpha L_{eff}}$), para calculá-la é necessário integrar temporalmente a equação (5.24), considerando pulsos gaussianos,

$$T(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln(1 + q_0(z, 0)e^{\tau^2}) d\tau \quad (5.25)$$

Uma vez que o laser está caracterizado, sabendo-se a largura temporal do pulso, ω_0 , o índice de refração linear e a espessura efetiva da amostra, através do ajuste das curvas experimentais de Z-scan com íris “aberta” pela equação (5.25), é possível extrair o valor de $q_0(z, t)$ e conseqüentemente, do coeficiente de absorção de dois fótons, β .

Toda a teoria apresentada acima é baseada em pulso e feixe gaussianos, para garantir que o sinal medido realmente corresponde à absorção de dois fótons, diversos cuidados são tomados.

Primeiro a largura temporal do pulso e seu formato gaussiano é observado em um FROG, e, com uma câmera, observa-se a distribuição espacial do feixe. Usando telescópios com aberturas, e filtros espaciais, pode-se conseguir feixes muito próximos de gaussianos, como desejado pela teoria do Z-scan. A Fig. 5-5 mostra imagens do feixe na saída do laser (*far field*) antes e depois de ser filtrado espacialmente.

Para garantir que os parâmetros medidos estão corretos, dentro de erros de aproximadamente 5%, usa-se amostras de semicondutor *bulk* como referência no alinhamento do Z-scan. Também, para uma mesma amostra em um certo comprimento de onda de bombeio, são medidas curvas de Z-scan para pelo menos 3 diferentes intensidades de excitação de forma a garantir que o aumento medido na absorção é devido apenas à absorção de dois fótons.

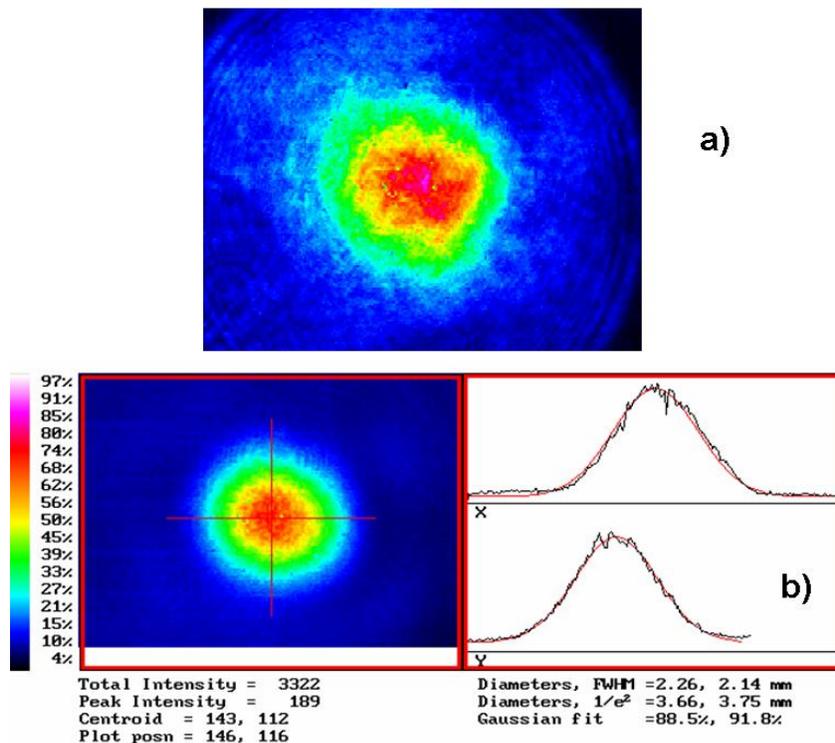


FIG. 5 - 32 Perfil espacial do feixe usado no experimento de Z-scan com e sem filtro espacial. É importante manter o pulso o mais próximo possível de uma gaussiana para garantir a confiabilidade dos resultados experimentais.

A Fig. 5-6 mostra curvas de Z-scan para amostra de ZnSe medidas em um mesmo comprimento de onda e o ajuste teórico para a extração do valor do coeficiente de absorção de dois fótons, usando a equação (5.25). Os valores medidos para os semicondutores *bulk* são comparados com valores teóricos seguindo o modelo proposto por Van Stryland et.al. [90] e com valores previamente medidos pelo grupo.

O ruído experimental típico para a montagem utilizada é de aproximadamente 0.7%, de modo que, se a amostra estudada apresenta concentração de pontos quânticos menor que 0.1%, não é recomendado o uso deste experimento. Pois para que seja possível observar a absorção de dois fótons seria necessário usar intensidades muito altas que podem tanto danificar a amostra como excitar processos não lineares de ordem mais altas como absorção de dois fótons seguida por absorção de estado excitado. Desta forma, o experimento de Z-scan foi usado para a análise da absorção de dois fótons degenerados apenas nas amostras vítreas de pontos quânticos de CdTe, que apresentam concentrações de ~1%. As amostras de pontos quânticos de CdSe coloidais, com concentrações de 10^{-3} foram estudadas através do experimento de fotoluminescência de dois fótons.

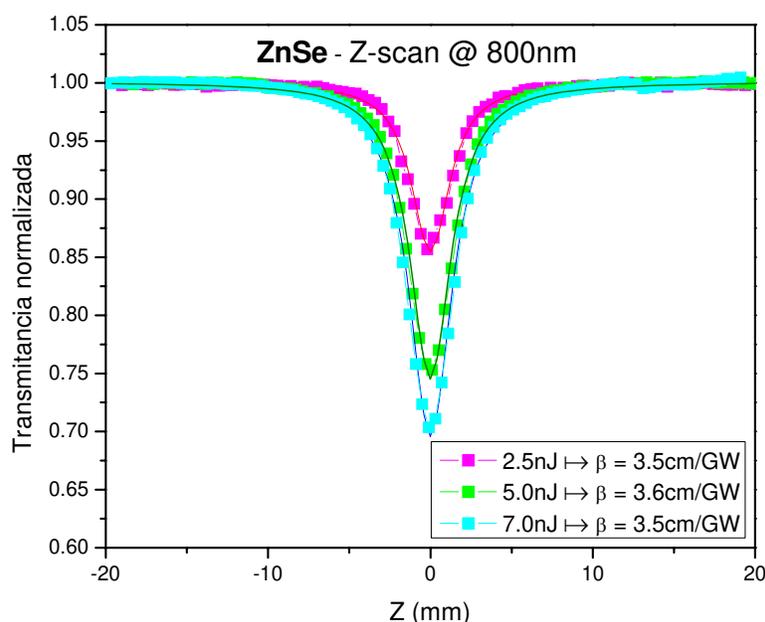


FIG. 5 - 33 Z-scan feito com três diferentes energias de bombeio. O ajuste pela equação (5.25) resulta no mesmo valor de β para as três energias, indicando que o sistema está alinhado e que só a absorção de dois fótons está sendo medida.

V- 2.3 – Fotoluminescência de dois-fótons (2PF)

Nesse experimento a absorção de dois fótons é medida de forma indireta através do sinal de fotoluminescência da amostra. Quando excitado por um ou mais fótons, o elétron passa a ocupar um nível mais energético e posteriormente retorna ao estado fundamental. No processo de recombinação fótons são emitidos em número proporcional ao número de absorvidos, e essa constante de proporcionalidade é chamada “coeficiente quântico” (*quantum yield*). O *quantum yield* é calculado a partir de medidas de fotoluminescência de um fóton e da absorção linear. Para a maioria das amostras ele independe do comprimento de onda de excitação.

O experimento de fotoluminescência de dois fótons foi usado para medir a absorção de dois fótons em amostras de pontos quânticos de CdSe em forma coloidal, dispersos em diferentes solventes, metanol e octadeceno. O sinal de fotoluminescência é medido por um fluorímetro. A fonte laser usada para excitar a amostra é o mesmo OPA usado no Z-scan. O feixe, entretanto, é atenuado para energias entre 10-150nJ e o feixe colimado passa através da amostra que é colocada em uma célula de quartzo de 1 cm de espessura. A posição da amostra é escolhida de tal forma que o feixe colimado passe próximo ao limite da célula, minimizando o efeito de reabsorção da emissão uma vez que, devido à largura de linha dos níveis de energia, a cauda da gaussiana de fotoluminescência está dentro da banda de absorção, podendo ser reabsorvida. Outra forma de evitar, ou ao menos minimizar o efeito de reabsorção é diluir a amostra até que a densidade óptica do primeiro pico de absorção seja menor que 0.1.

O sinal de fotoluminescência de um fóton é muito mais forte que o de dois fótons, então, para que os resultados possam ser totalmente confiáveis, toma-se o cuidado de excitar a amostra em comprimentos de onda nos quais a absorção de um fóton seja desprezível. Para cada comprimento de onda a fotoluminescência é medida para diferentes intensidades de bombeio e observa-se a dependência quadrática do sinal. Para o caso da fotoluminescência por um fóton, o sinal deve ser linearmente proporcional à intensidade. Para controlar a intensidade de bombeio, usa-se um polarizador com uma placa de meia onda, assim como no Z-scan. Um telescópio é montado com a finalidade de expandir o feixe para que se possa, através de um *pin-hole*, selecionar apenas a parte central do feixe e garantir menor erro na energia medida por pulso. O esquema do experimento de 2PF é mostrado na Fig. 5-7.

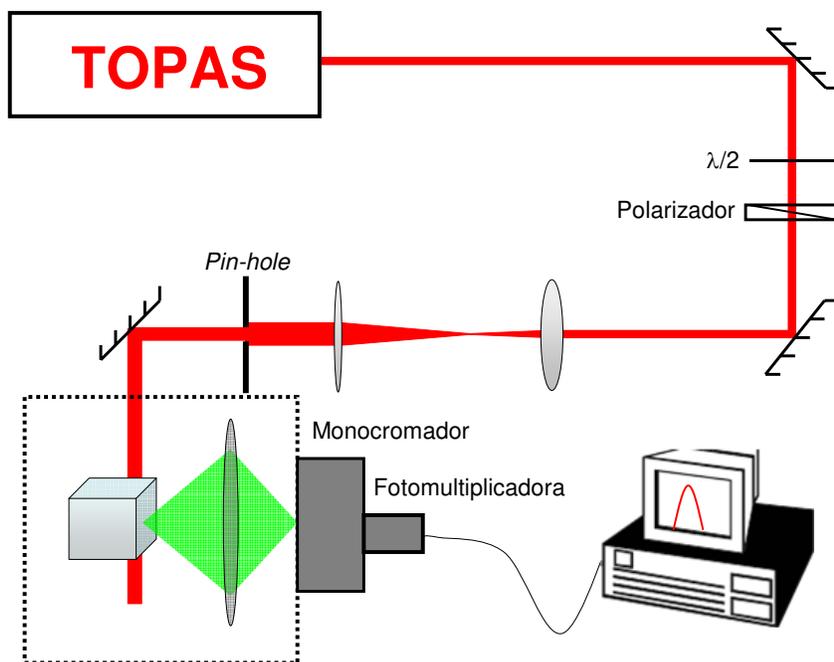


FIG. 5 - 34 Esquema experimental para as medidas de 2PF.

Os resultados das medidas de 2PF não é obtido de forma direta como o do Z-scan, mas sim através da comparação dos sinais da amostra estudada com algumas amostras que são padrões, cujos espectros de 2PA já são conhecidos, como por exemplo a Rodamina. No mesmo momento que as amostras de interesse são medidas, mede-se também o espectro da Rodamina para se ter certeza da calibração do sistema [88].

O espectro de fotoluminescência é capturado por um fluorímetro. O coeficiente de absorção de dois fótons para o dado comprimento de onda de excitação é calculado pela integração sob a área do espectro de fotoluminescência (geralmente uma gaussiana devido à distribuição de tamanho dos pontos quânticos).

V - 3. Absorção de Dois-Fótons Degenerados

Os espectros de absorção de dois fótons degenerados foram medidos através do Z-scan com íris “aberta” para as amostras de CdTe em vidro e por 2PF nas amostras de CdSe coloidais.

O experimento de 2PF apesar de não medir a absorção de dois fótons degenerados de forma direta, mostrou-se mais preciso que o Z-scan para as amostras de QDs que apresentaram sinais bastante baixos, devido à precisão do fluorímetro utilizado.

Entretanto, para que se possa usar o 2PF são necessários valores de *quantum yield* relativamente altos e que a absorção linear não apresente cauda na região de menores energias, características que não foram observadas nas amostras de CdTe.

V- 3.1 – Amostras de CdTe

As amostras de pontos quânticos de CdTe foram polidas antes de serem usadas nos experimentos de Z-scan para que fosse possível obter superfícies planas e paralelas. Também, foi tomado o cuidado de que a espessura da amostra não fosse maior que z_0 , isso é, maior que $\sim 1.5\text{mm}$, para que os resultados obtidos sejam mais confiáveis.

Mesmo após polidas, as amostras ainda apresentavam algumas irregularidades na superfície de forma que nas medidas de Z-scan houve presença constante de algum sinal de fundo (*background*). Para eliminar tal efeito, as medidas eram feitas sempre sobre a mesma posição da amostra (para garantir que o sinal era real, repetia-se o experimento em pelo menos duas outras posições e buscava-se obter os mesmos resultados) e um sinal a baixa intensidade era obtido de forma que todos os demais sinais eram resultados da divisão dos sinais a altas intensidades pelo de baixa. Uma vez que o *background* é devido à imperfeições da superfície, a divisão de sinais à baixa energia é válida pois deve ser um efeito que não depende da intensidade de bombeio.

A Fig. 5-8 mostra resultados típicos de Z-scan para medida de absorção de dois fótons na amostra CdTe-750 após a divisão pelo sinal de *background*. Para garantir que o efeito observado é realmente devido à absorção de dois fótons o experimento foi feito em pelo menos três diferentes intensidades de bombeio e o ajuste teórico foi feito usando a equação (5.25).

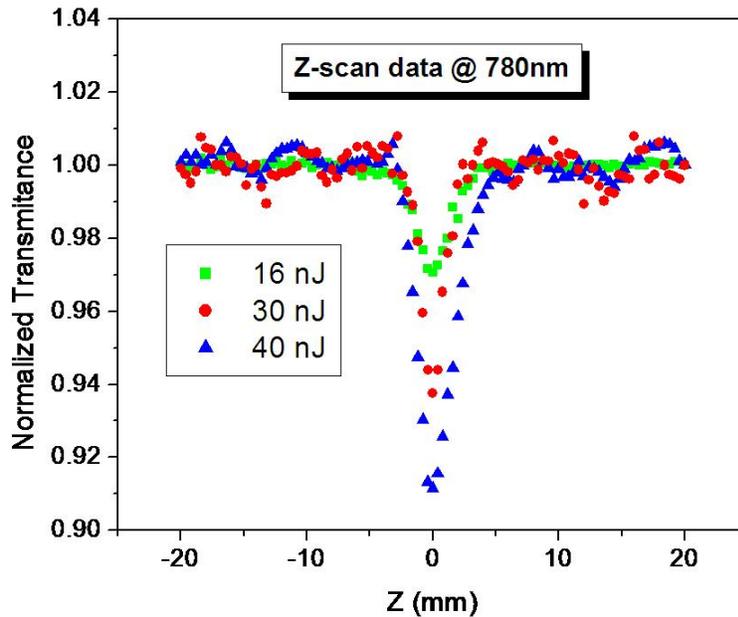


FIG. 5 - 35 Gráfico de Z-scan para medida da absorção de dois fótons.

O espectro completo de absorção de dois fótons, ou seja, de $\frac{1}{2}E_g$ até E_g , foi obtido repetindo-se o procedimento acima para diversos comprimentos de ondas compreendidos na região de interesse. Devido às imperfeições na superfície da amostra, a obtenção de um espectro completo requer muito trabalho, para que os resultados sejam confiáveis, é necessário que para cada comprimento de onda estudado, o feixe seja caracterizado (diâmetro do feixe, largura temporal, etc), também, o Z-scan deve ser feito em no mínimo 3 diferentes energias e 3 diferentes posições da amostra de modo a garantir que o resultado é reproduzível. Além disso, para cada energia em cada posição da amostra, são tomadas no mínimo 4 curvas e o resultado final é a média entre elas para que se tenha uma melhor relação sinal-suído. Isso significa que para cada valor de β foram medidos no mínimo 36 curvas de Z-scan.

A Fig. 5-9 mostra os espectros de absorção de dois fótons degenerados medidos para as amostras CdTe-750, CdTe-600 e também para uma amostra de CdTe *bulk*. Nesta mesma figura é mostrado o espectro teórico para a absorção de dois fótons em semicondutores *bulk* calculado a partir da equação [90],

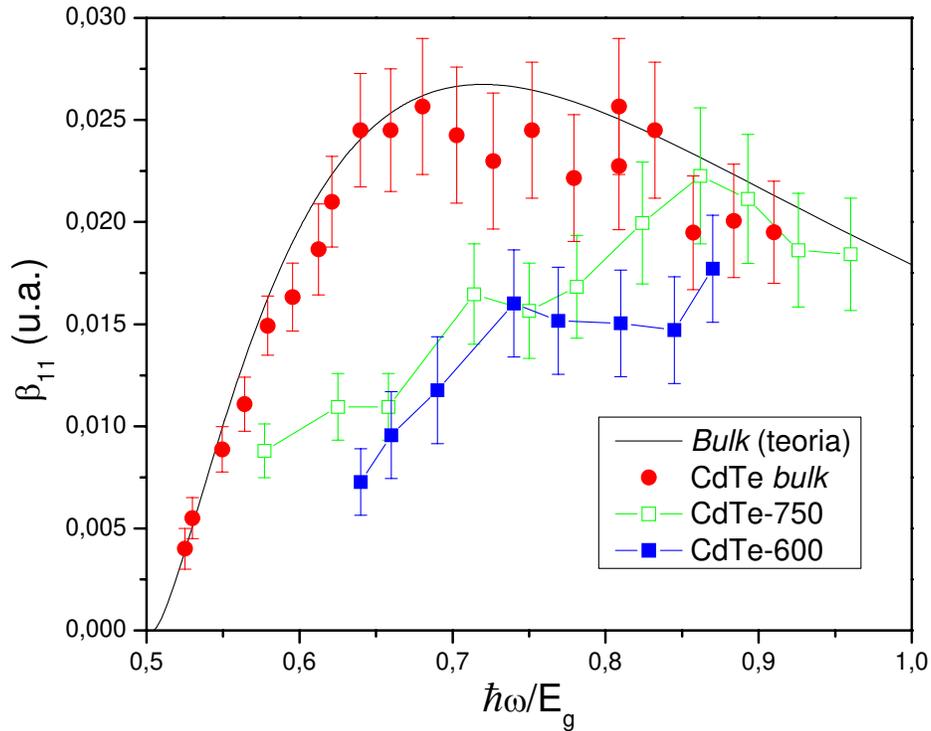


FIG. 5 - 36 Absorção de dois fótons degenerados para as amostra CdTe-750, CdTe-600 e CdTe *bulk* . Comparando com a teoria e resultados para semicondutores *bulk* vê-se a diferença introduzida pelo confinamento quântico.

$$\beta_{11}(\omega) = K \frac{\sqrt{E_p}}{n(\omega)^2 E_g^3} F_2\left(\frac{2\hbar\omega}{E_g}\right) \quad (5.26)$$

com

$$F_2(2x) = \frac{(2x-1)^{3/2}}{(2x)^5} \rightarrow 2x > 1 \quad (5.27)$$

K é um parâmetro que independe do material e o índice 11 no coeficiente de absorção de dois fótons na equação (5.26) refere-se ao caso degenerado. K foi primeiramente calculado teoricamente e o valor encontrado foi $K = 1900$ para E_p dado em eV e β em cm/GW [91]. Entretanto, Van Stryland et.al. [90] mediram essa constante como sendo $K = 3100$, para o melhor ajuste dos resultados experimentais para o CdTe *bulk*, foi usado $K = 2550$. Na Fig. 5-9 β_{11} é

mostrado em unidades arbitrárias e a energia do fóton de excitação é apresentada em unidades de energia do *band-gap* de cada amostra apenas para comparação do comportamento dos espectros.

Dos resultados experimentais mostrados pela Fig. 5-9 fica clara a necessidade de uma teoria que considere o confinamento quântico para descrever a absorção de dois fótons em pontos quânticos semicondutores, uma vez que para ambas amostras, CdTe-750 e CdTe-600, o comportamento dos espectros são diferentes do previsto e medido para semicondutores *bulk*. Por exemplo, nos pontos quânticos observa-se uma queda monótona no valor de β_{11} , diferentemente do semicondutor *bulk* que apresenta um máximo quando a energia do fóton é $\sim 0.7E_{gBulk}$.

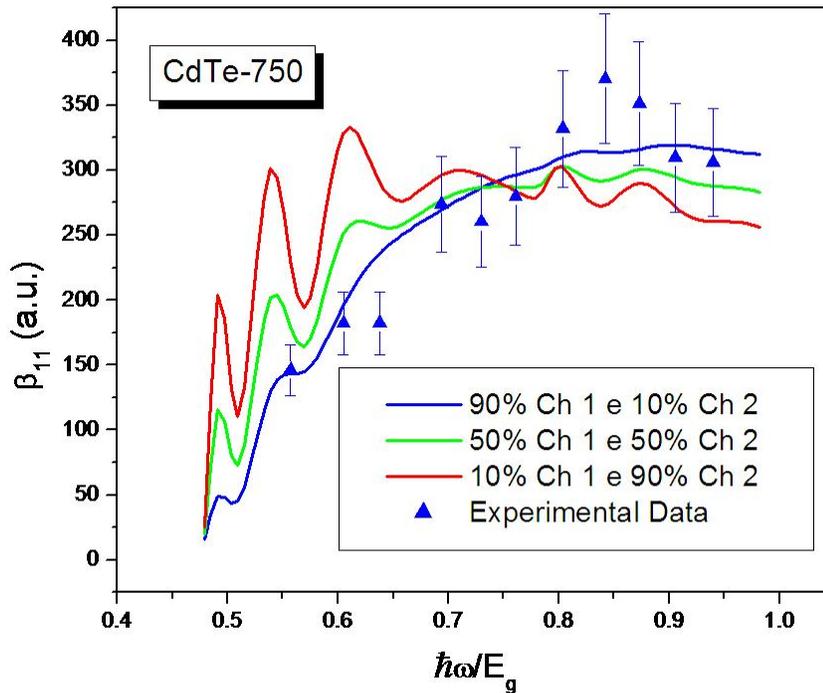


FIG. 5 - 37 Cada *canal* apresenta resultado diferente para o espectro de 2PA. Pelo ajuste dos resultados experimentais verifica-se qual *canal* é o dominante no processo.

O primeiro ajuste teórico foi feito através do modelo de massa efetiva usando um programa escrito em *MathCAD 13* que resolve as equações de $\langle F_{nd}^{(2)} \rangle$, $\langle \Phi_{nd}^{(2)} \rangle$ e β dado por (5.17). O comportamento de cada um dos canais para transições de dois fótons, transição

intrabanda/interbanda (Ch1) e transição por diferença de momento de dipolo (Ch2), é bastante distinto, assim, pelo ajuste dos resultados para as duas amostras de pontos quânticos de CdTe pode-se extrair qual dos canais é mais importante. Procurando o melhor ajuste para a absorção de dois fótons degenerados para o CdTe-750, variando as constantes p e q encontrou-se que a não-centrossimetria não contribui fortemente para a absorção de dois fótons. A Fig. 5-10 mostra como cada canal influencia na dispersão de β_{II} para a amostra CdTe-750.

Os valores de p e q que melhor ajustam os resultados experimentais para esta amostra são $p = 0.135 \pm 0.027$ and $q = 0.141 \pm 0.028$, o que significa que a diferença de momento de dipolo influencia em menos que 10% do sinal total. O erro experimental é da ordem de 15% de forma que para análises futuras o termo correspondente à diferença de dipolo será desprezado frente ao termo de transição interbanda/intrabanda.

O mesmo procedimento foi feito para o ajuste teórico para a amostra CdTe-600. No caso dessa amostra não foi possível medir nenhum valor de β_{II} na região próxima ao limiar do espectro de absorção de dois fótons, isto é, para energias do fóton próxima a metade da energia do *band-gap* da amostra, pois o sinal medido foi muito baixo não sendo possível extraí-los com confiabilidade por causa da baixa relação sinal-ruído. O ajuste experimental foi feito usando $p = 0.128 \pm 0.024$ and $q = 0.134 \pm 0.025$. Esses valores são bastante próximos dos usados para ajustar os dados do CdTe-750, estando a diferença dentro do erro experimental gerado também pela incerteza no valor da concentração de pontos quânticos na amostra. A Fig. 5-11 mostra o espectro das amostras CdTe-750 e CdTe-600 juntos e o ajuste teórico pelo modelo de massa efetiva para as duas amostras. Neste gráfico o valor de β_{II} mostrado é o resultado do sinal medido dividido pela concentração de pontos quânticos na amostra, estimado pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (Figs. 1-5 e 1-8).

Um efeito importante observado em todas as amostras em matriz vítreas, e principalmente na CdTe-600, foi o efeito de *photo-darkening* [92,93]. A incidência de um feixe laser muito intenso sobre a amostra causa mudanças permanentes nela. Essas mudanças não são observadas de forma muito clara no espectro de absorção linear entretanto, já foi mostrado que o *photo-darkening* induz um aumento em β_{II} e muda também os valores do índice de refração não-linear, podendo até mesmo mudar o sinal desta quantidade [93]. Os pontos em vermelho na Fig.

5-11 são medidas de β_{11} feitas com altas intensidades de bombeio e o valor do β_{11} medido é mais alto do que o medido para baixas intensidades. Para verificar que a mudança ocorrida na amostra era permanente, o mesmo experimento foi refeito a baixas intensidades (após incidência de bombeio a alta intensidade) na mesma posição da amostra e o valor de β_{11} observado continuava mais alto que o medido anteriormente com baixa energia, indicando que o *photo-darkening* é um efeito permanente ou tem tempo de vida mais longo que algumas horas.

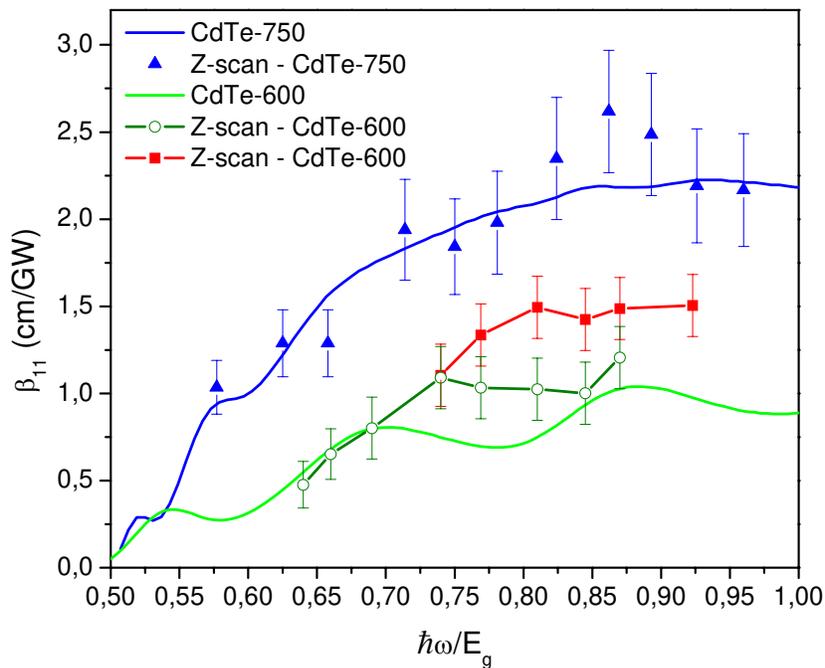


FIG. 5 - 38 Espectros de absorção de dois fótons degenerados para pontos de CdTe ajustados pelo modelo de bandas parabólicas. Os dados em vermelho são devido ao efeito de *photo-darkening*.

Dos espectros mostrados na Fig. 5-11 conclui-se que o confinamento quântico causa uma diminuição no valor máximo de β_{11} . O valor máximo medido para a amostra CdTe-750 é aproximadamente 2.1 vezes maior que o valor máximo medido para a amostra CdTe-600. no entanto, observa-se que o primeiro pico previsto teoricamente é da mesma altura para as duas amostras. Pelas equações da absorção de dois fótons para semicondutores bulk vê-se que β_{11} é dependente da energia de *band-gap*, sendo inversamente proporcional à E_g^3 . Para fins de comparação, pode-se normalizar o resultado da Fig. 5-11 por E_g^3 . Fazendo isto, encontra-se que

$E_{gCdTe-600}^3 / E_{gCdTe-750}^3 = 1.9$ e então, os valores de β_{11} na região da banda de altas energias são aproximadamente os mesmos dentro do erro experimental considerado. Entretanto, o primeiro pico previsto é cerca de 2 vezes maior para a amostra com menores pontos quânticos.

O confinamento quântico faz com que as transições fiquem confinadas em pequenas regiões espectrais. A equação (5-12) mostra que $\langle F_{nd}^{(2)} \rangle$ é inversamente proporcional ao raio do ponto quântico, de forma que quanto maior o confinamento, maior é a força de oscilador de cada transição. Entretanto, nas regiões da banda de altas energias, onde muitas transições se somam, os pontos quânticos com menores raios apresentam menos transições possíveis e a soma final sobre a contribuição de cada transição resulta em menores taxas de transição de dois fótons. Outros pontos importantes são que, o confinamento quântico aumenta a energia do *band-gap* e pelas equações (5-17) e (5-26) a absorção de dois fótons deve diminuir quando o *band-gap* é aumentado, também, como $\Delta E \propto 1/a^2$, na região de interesse (de $1/2E_g$ até E_g), para pontos quânticos maiores, transições de estados mais internos são permitidas, o que não ocorre nos pontos quânticos menores. Essas transições de estados mais profundos geralmente apresentam forças de oscilador maiores pois a energia dos dois fótons está mais próxima de uma transição “real”.

A Fig. 5-11 mostra também que a teoria baseada no modelo de bandas parabólicas ajusta melhor os resultados para a amostra que apresenta maiores pontos quânticos. Para a amostra CdTe-600 cujos nanocristais têm raios médios menores que a metade do raio de Bohr dos excitons no semiconductor *bulk* ($a_B = 7.5\text{nm}$) os resultados mostram a necessidade de se usar uma teoria mais precisa, no caso, usando o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane, para melhor descrever o processo de absorção de dois fótons.

V- 3.2 – Amostras de CdSe

Para as amostras de CdSe os espectros de β_{11} foram obtidos através da medida de 2PF. O primeiro passo nessa medida é calcular o *quantum yield* de cada amostra. Para isso mede-se a fotoluminescência pela excitação por um fóton, e compara-a com a densidade óptica, o *quantum yield* é a relação entre quantos fótons são emitidos para cada fóton absorvido.

A Fig. 5-12 mostra a absorção linear e a fotoluminescência das amostras CdSe-534, CdSe-555, CdSe-572 e CdSe-590 juntamente com o valor do *quantum yield* (η) calculado para cada uma delas.

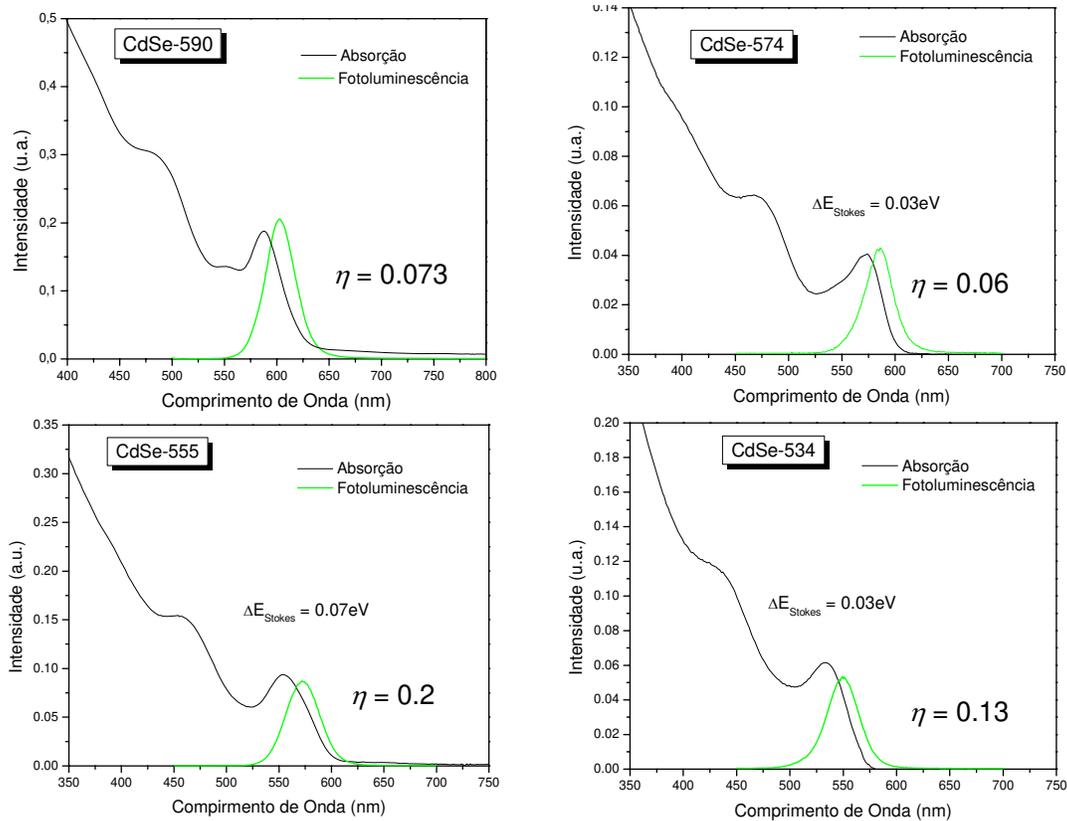


FIG. 5 - 39 Absorção linear e fotoluminescência por absorção de um fóton para diferentes comprimentos de onda de excitação para o cálculo do *quantum yield* das quatro amostras de CdSe estudadas.

Para garantir que não haja influência da absorção linear no sinal de fotoluminescência, os espectros de absorção de dois fótons para as amostras foram medidos apenas até energias de aproximadamente $0.8E_g$.

Na Fig. 5-13 são apresentados os espectros de absorção de dois fótons degenerados para as quatro amostras de CdSe estudadas. Nesta figura os valores apresentados para cada amostra estão normalizados pela concentração de pontos quânticos em cada amostra, dada na tabela 1-II. Da mesma forma que ocorre com os pontos quânticos de CdTe, para as amostras de CdSe

também observa-se a redução do valor máximo da absorção de dois fótons com a diminuição do tamanho dos nanocristais. A explicação para o decrescimo nos valores de β_{11} é o fato de que apesar da força de oscilador para cada transição aumentar, o número de possíveis transições por unidade de energia diminui e a energia do *band-gap* aumenta.

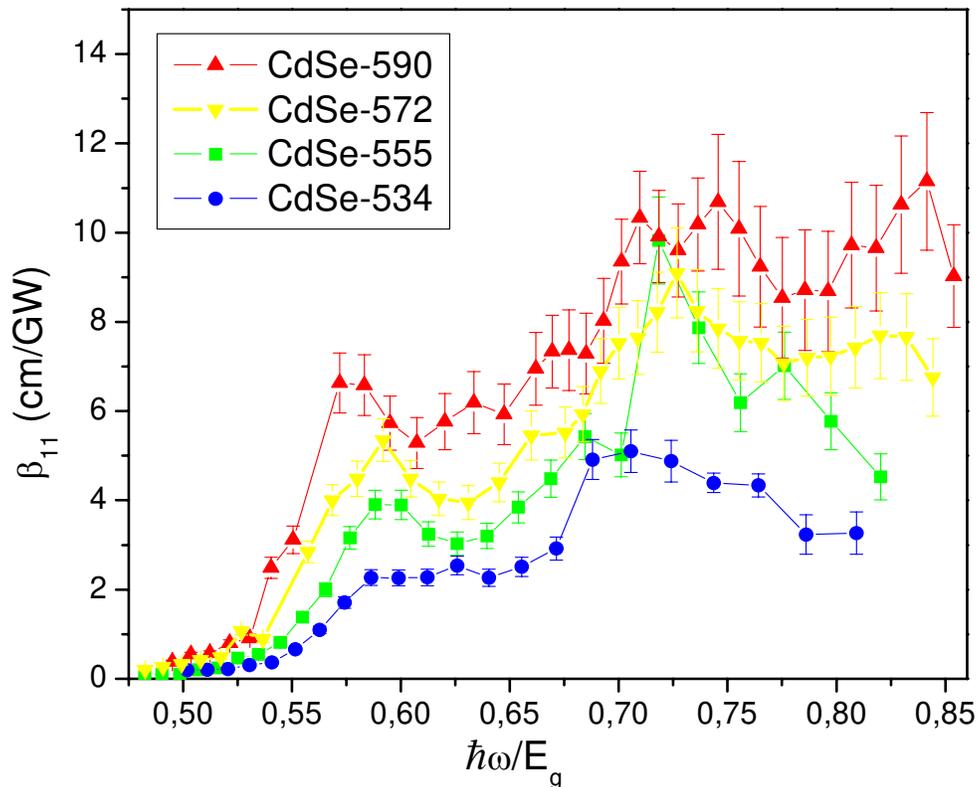


FIG. 5 - 40 Espectros de absorção de dois fótons para as 4 amostras de CdSe estudadas.

Ao contrário do que ocorreu com as medidas de *Z-scan* para as amostras de CdTe, nas medidas de 2PF foi possível medir β_{11} até a região próxima ao limiar de absorção de dois fótons. A Fig. 5-14 mostra o espectro de absorção de dois fótons para as amostras CdSe-590 e CdSe-572 juntamente com o ajuste teórico pelos dois modelos propostos. Vê-se que o modelo de bandas parabólicas prevê forte transição de dois fótons próximo ao limiar deste espectro, $\hbar\omega \sim \frac{1}{2}E_g$, enquanto que para a região de energias mais altas os valores previstos são menores que os medidos. Os resultados experimentais mostram claramente que o primeiro pico não é tão destacado quanto o previsto pelo modelo de bandas parabólicas. O ajuste feito considerando a

mistura de bandas de buracos resolve parcialmente esse problemas e aproxima os valores previstos na teoria aos valores medidos experimentalmente.

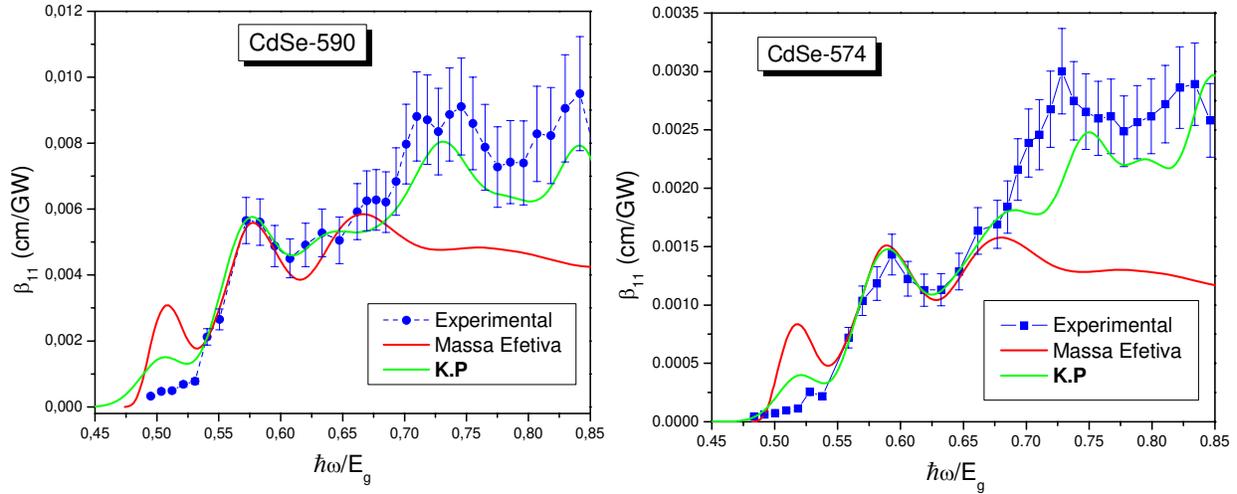


FIG. 5 - 41 Ajuste teórico para o espectro de absorção de dois fótons para as amostras CdSe-590 e CdSe-574. Os ajustes mostram a influência da mistura das bandas.

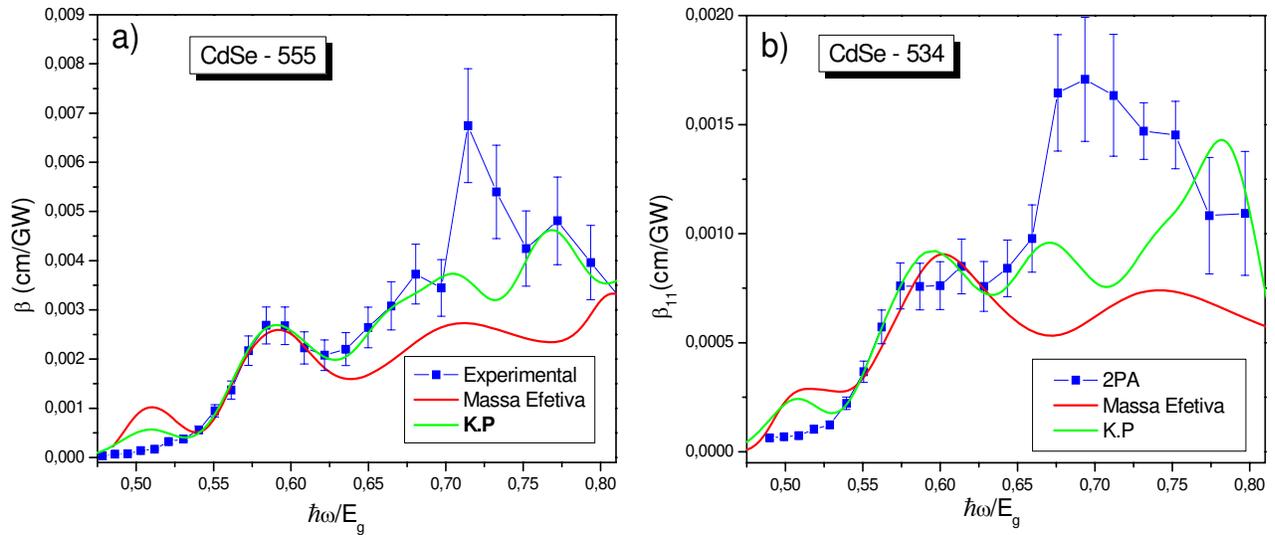


FIG. 5 - 42 O mesmo que a Fig. 5-14 mas para as amostras CdSe-555 (a) e CdSe-534 (b).

O mesmo comportamento dos modelos teóricos é observado no ajuste das amostras com menores pontos quânticos, CdSe-555 e CdSe534 (Fig. 5-15), a teoria que considera a mistura de bandas dos buracos ajusta melhor os resultados experimentais. Por outro lado, pode-se afirmar

também que, mesmo quando considerada a mistura das bandas de buracos leves e pesados, o ajuste teórico reproduz com menor fidelidade os resultados medidos para os pontos quânticos menores.

O ajuste pela teoria de massas efetivas foi feito considerando as constantes da equação (5.17) como sendo $K = 0.21$ para as amostras CdSe-590, CdSe-572, $p = 0.2$ para CdSe-555, e $p = 1.6$ para a amostra CdSe-534, e $q = 0.6$ para CdSe-590 e CdSe-572, $q = 0.5$ para CdSe-555 e $q = 0.2$ para CdSe-534. Assim como no caso do CdTe, o valor da constante p é aproximadamente o mesmo para o ajuste teórico de todas as amostras. Já a constante q , decresce para as amostras menores. No entanto, os valores de q correspondem a menos que 5% do sinal total de absorção de dois fótons, de forma que considerar $q \rightarrow 0$ é uma aproximação válida para essas amostras. Pelo modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane as constantes usadas para o ajuste ao modelo experimental foram $k' = 0.42$ para a amostra CdSe-590, $k' = 0.38$ para as amostras CdSe-572 e CdSe-555, e $k' = 0.31$ para a amostra CdSe-534. Quando a mistura das bandas é levada em conta, a diminuição da absorção de dois fótons é prevista, no entanto, pelo modelo de massa efetiva a diminuição prevista é mais acentuada. A proximidade dos valores das constantes utilizadas, especialmente para as três maiores amostras é uma indicação de que as teorias são razoáveis para a predição do valor da absorção de dois fótons degenerados, ao menos nas regiões mais próximas a $\vec{k} = 0$.

Comparando os dois modelos teóricos, o modelo de massas efetivas considera 4 bandas parabólicas com massas constantes e o confinamento quântico. Já o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane quebra a parabolicidade das bandas, misturando as mesmas, e descrevendo as massas efetivas como funções da energia. A quebra na parabolicidade das bandas faz com que simetrias das funções esféricas de Bessel sejam quebradas de modo que transições que antes eram proibidas pelo modelo das massas efetivas agora passam a ser permitidas.

Para uma transição do tipo $nP_{3/2} \rightarrow n'S_{EL}$ qualquer estado de paridade ímpar pode ser estado intermediário, no entanto, apenas aqueles com energias maiores que a energia do estado inicial e menores que a do estado final são importantes. Assim, quanto mais alta é a energia da transição, maior é o número de possíveis estados intermediários o que aumenta a taxa de transição. No modelo de massa efetiva, o aumento da taxa de transição para estados nas regiões

de mais altas energias também é observado, mas, devido às regras de seleção das funções esféricas de Bessel, esse aumento é menor que o previsto pelo modelo de Kane.

No entanto, o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane não ajusta perfeitamente os resultados experimentais pois ainda é uma aproximação e contém algumas falhas: ele considera ainda o potencial infinito e a mistura de bandas é considerada apenas entre as bandas de buraco. Para que fosse desprezada a mistura das bandas de buraco com a banda de *split-off* foi considerado que a diferença entre as energias dos estados, ΔE , era menor que a energia de *split-off*, Δ_{SO} . Pelos modelos apresentados no capítulo I, $\Delta E \propto 1/a^2$ de modo que para pontos quânticos menores, a desigualdade $\Delta E \ll \Delta_{SO}$ deixa de ser verdade e para uma descrição mais completa seria necessário a inclusão da mistura desta terceira banda.

Em adição às considerações acima, é preciso lembrar que o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane é ainda uma aproximação para regiões onde $\vec{k} \rightarrow 0$, ou seja, é de se esperar que ela falhe na região de absorção de mais altas energias, onde a aproximação $\vec{k} \rightarrow 0$ não é mais suficientemente boa.

V - 4. Absorção de Dois-Fótons Não-Degenerados

Os espectros de absorção de dois fótons não-degenerados foram medidos através do experimento de bombeio e prova com luz branca para todas as amostras de CdTe e de CdSe. Tipicamente, as amostras estudadas apresentaram sinais menores que 3%, entretanto, o bom alinhamento do sistema de bombeio e prova e a estabilidade conseguida com a luz branca gerada pelo cristal de CaF_2 possibilitou medidas com ruídos de até 0.1% para algumas amostras.

Neste experimento, devido à baixa intensidade do pulso de prova, não ocorre absorção de dois fótons com ambos fótons provenientes deste pulso. Assim, quando os pulsos de bombeio e prova atingem a amostra no mesmo instante, pode haver absorção de dois fótons com um fóton sendo proveniente do pulso de bombeio e outro do de prova.

Como o processo de absorção de dois fótons é instantâneo, o sinal medido tem a largura temporal da correlação entre os dois pulsos, e a profundidade dada pelo coeficiente de absorção de dois fótons não degenerados, β_{12} .

A Fig. 5-16 mostra uma típica curva de bombeio e prova com o ajuste teórico feito para encontrar o valor de β_{12} usando as equações (5.20) e (5.21).

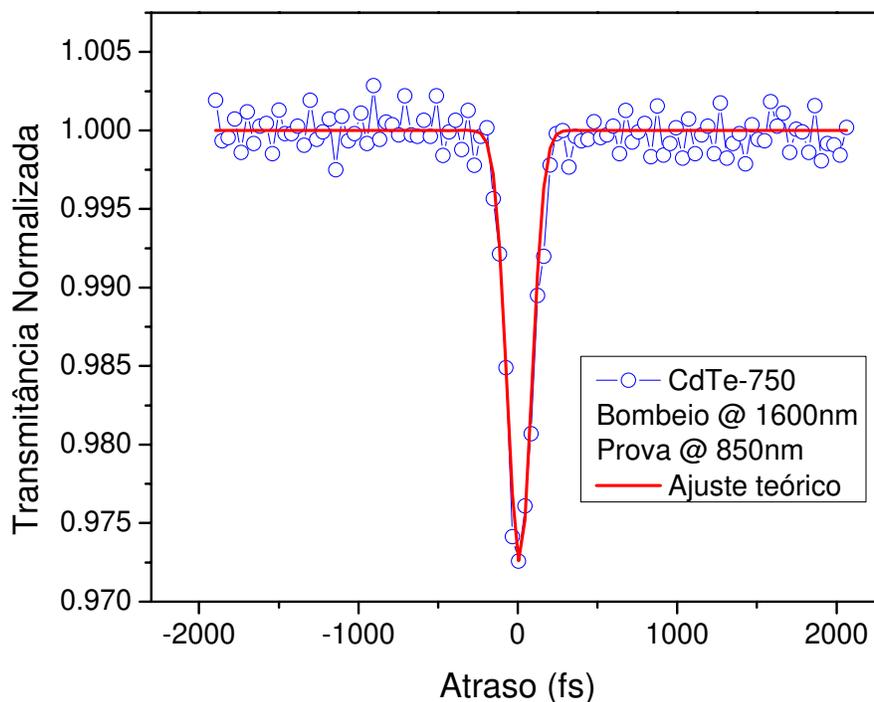


FIG. 5 - 43 Curva típica de bombeio e prova para o estudo de absorção de dois fótons não degenerados

Fixando o comprimento de onda do fóton de bombeio e usando o contínuo de femtosegundos como prova, foram obtidos diversos espectros de absorção de dois fótons não-degenerados para as 3 amostras de CdTe e duas amostras de CdSe. A Fig. 5-17 mostra o espectro de β_{12} para três diferentes comprimentos de onda de bombeio para as amostras CdTe-750 e CdTe-600. Os espectros estão todos como função da energia média dos fótons ($\hbar\omega = (\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2)/2$) dividida pela energia do *band-gap* da amostra. Os ajustes teóricos são feitos pelo modelo de massa efetiva para as duas amostras, vê-se claramente que o modelo ajusta melhor os

resultados para os pontos quânticos maiores, especialmente próximo ao limiar do espectro. As constantes usadas para o ajuste teórico são iguais as que melhor ajustaram às curvas do processo degenerado.

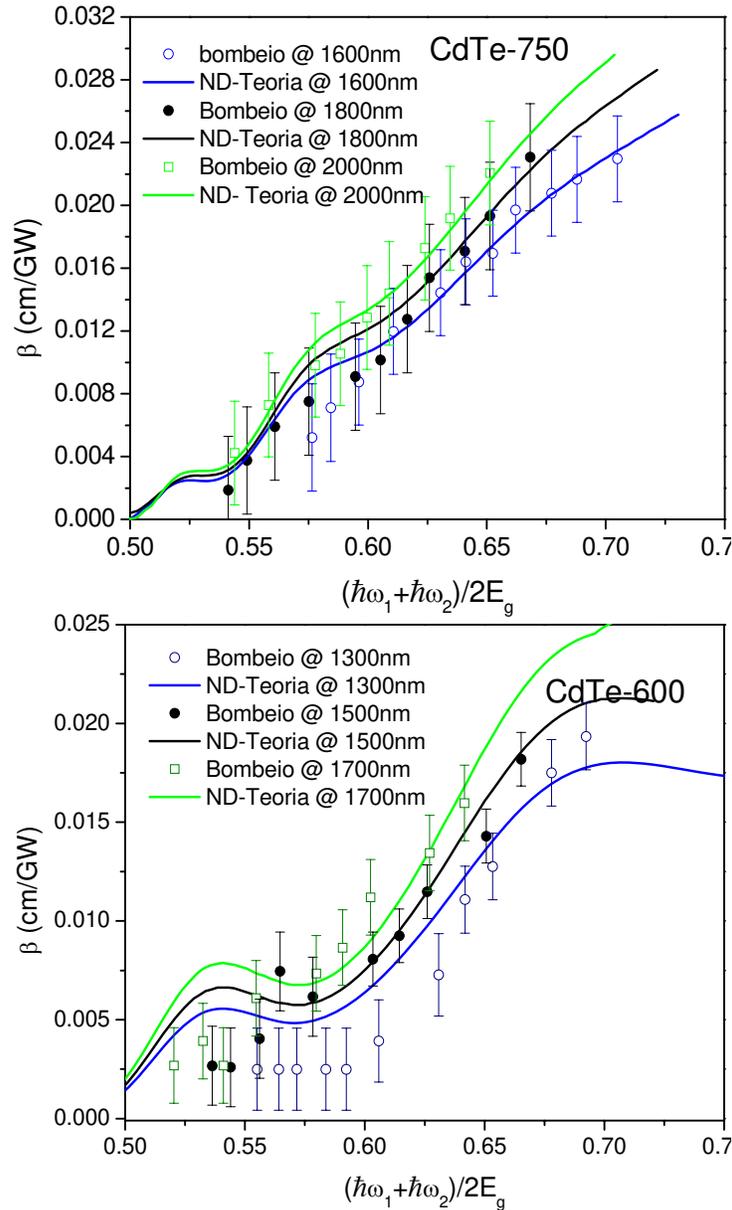


FIG. 5 - 44 Absorção de dois fótons não degenerados para as amostras CdTe-750 e CdTe-600.

A amostra de CdTe com menores pontos quânticos, CdTe-600 foi ajustada também pelo modelo de Kane, como é mostrado na Fig. 5-18. Os resultados mostram que para o CdTe, assim como para o CdSe (ver Fig. 5-15), deve-se considerar a mistura de bandas de valência para uma descrição mais completa dos processos de dois fótons especialmente para os pontos quânticos com raios menores.

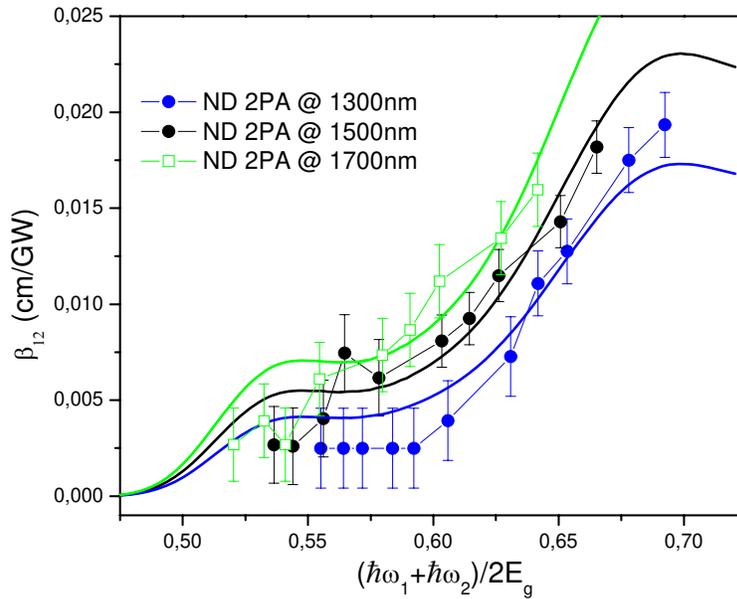


FIG. 5 - 45 Ajuste teórico pelo modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane para a absorção de dois fótons não-degenerados na amostra CdTe-600.

Uma terceira amostra de CdTe foi estudada pela técnica de bombeio e prova. Essa amostra apresentou sinais muito fracos de modo que foi possível obter apenas alguns pontos experimentais. Apesar da baixa relação sinal ruído para essa amostra, foi encontrado que o máximo valor de β_{12} é 0.0022 cm/GW. Usando a teoria de massa efetiva, k e q foram feitos como a média dos valores usados para as duas amostras de CdTe já medidas, isto é, usando $k = 0.129$ and $q = 0.135$, encontra-se que o máximo valor previsto pela teoria é de 0.002 cm/GW para a mesma região espectral, concordando com o baixo valor medido.

A Fig. 5-19 compara os espectros de absorção de dois fótons não-degenerados para as três amostras de CdTe. Assim como no caso degenerado, vê-se a diminuição do valor máximo do

coeficiente quando o tamanho do ponto quântico é reduzido. As curvas teóricas para a Fig. 5-19 são calculadas pelo modelo de bandas parabólicas.

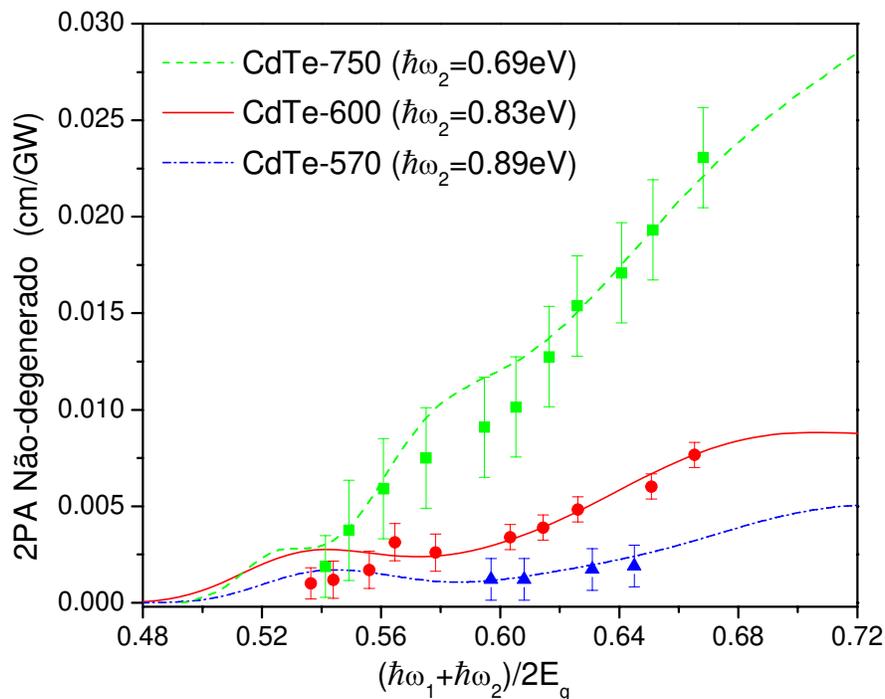


FIG. 5 - 46 Comparação entre os valores medidos para a absorção de dois fótons não-degenerados para três amostras de CdTe.

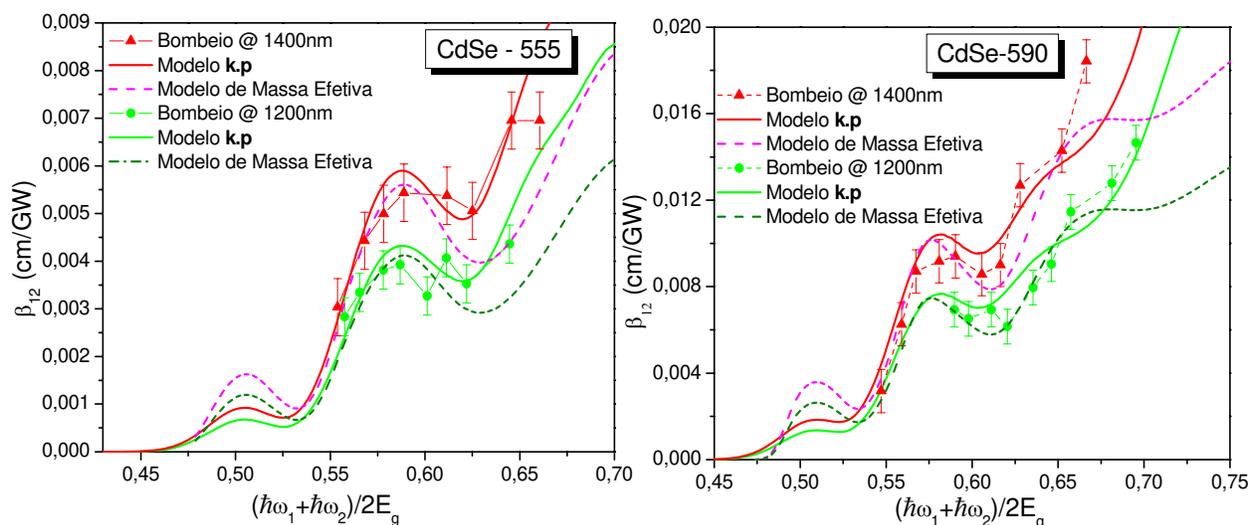


FIG. 5 - 47 Absorção de dois fótons não-degenerados para amostras de CdSe para dois diferentes comprimentos de onda de bombeio.

Assim como para as amostras de CdTe, para duas amostras de CdSe foram medidos espectros de β_{12} com dois diferentes comprimentos de onda de bombeio, 1200nm e 1400nm para ambas as amostras. A Fig. 5-20 mostra os espectros medidos para as duas amostras e o ajuste teórico feito novamente pelo dois modelos, o de massas efetivas e o que considera a mistura de bandas. Observa-se o melhor ajuste dos resultados experimentais pelo modelo de Kane. Importante salientar aqui que todos os ajustes teóricos feitos para as amostras de CdSe, assim como as de CdTe, foram usando os mesmos valores das constantes k , q e k' , para todos os ajustes de processo degenerado e não-degenerado. A boa concordância entre os valores preditos pelos modelos e os valores medidos experimentalmente sugerem que os modelos propostos são adequados para a descrição dos processos de dois fótons em pontos quânticos.

As amostras coloidais de CdSe apresentaram forte contribuição de efeito de modulação de fase cruzadas (*Cross-Phase Modulation*) no experimento de bombeio e prova quando o comprimento de onda de bombeio se aproximava do de prova, desta forma, não foi possível obter dados experimentais próximos ao primeiro pico de absorção. Como a energia do fóton de bombeio tem que ser feita menor que $\frac{1}{2} E_g$, a máxima energia média dos fótons será $0.75 E_g$. Nesta região a teoria baseada na mistura de bandas ajusta bem os resultados uma vez que está mais próximo de $\vec{k} \rightarrow 0$.

Todos os espectros de absorção de dois fótons não-degenerados mostram que para uma mesma energia de dois fótons, quanto mais distante do band-gap um dos fótons está, ou seja, quanto maior a diferença entre a energia dos dois fótons, maior é o valor de β_{12} . A Fig. 5-21 mostra a comparação entre os espectros não degenerados e os espectros degenerados para as quatro amostras estudadas.

Observa-se que o caso degenerado, que é o limite quando a diferença entre a energia dos fótons é nula, apresenta menores valores para o coeficiente de absorção de dois fótons do que qualquer combinação de dois fótons diferentes que venham a ter a mesma energia média do caso degenerado. Este aumento do coeficiente de absorção de dois fótons, que é previsto pelas duas teorias propostas, é também observado em semicondutores *bulk* [83] e em outros materiais como muitas moléculas orgânicas [94] e deve-se ao fenômeno chamado *Resonant Enhancement*. O que ocorre é que pelo fato de um fóton ter energia muito abaixo da energia do *band-gap*, o outro

fóton tem energia mais próxima a do *band-gap* e esta proximidade da energia de uns dos fótons com relação ao *band-gap* favorece a transição interbanda que está envolvida no processo de absorção de dois fótons.

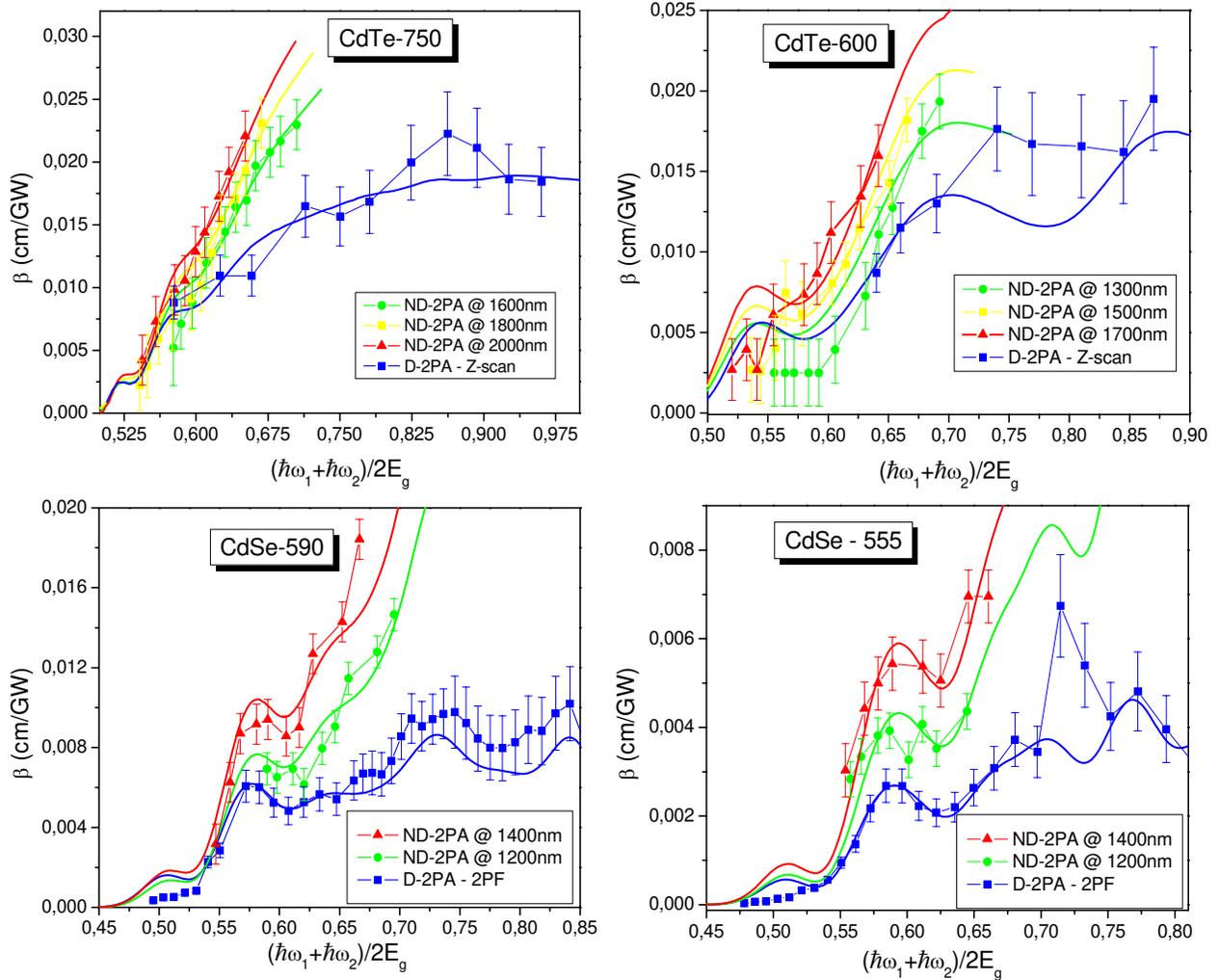


FIG. 5 - 48 Comparação entre os espectros de absorção de dois fótons degenerados e não-degenerados para 4 amostras. Vê-se o aumento do coeficiente devido ao *Resonant Enhancement*.

De forma geral, todos os resultados mostraram que para pontos quânticos da família II-VI a absorção de dois fótons decresce com a diminuição do tamanho dos pontos quânticos, seja ela degenerada ou não degenerada. Em parte, este decrescimento ocorre por causa do aumento do *band-gap* induzido no semiconductor pelo confinamento quântico. Outro fator que contribui é a

diminuição das possíveis transições devido à menor densidade de estados por unidade de energia para os pontos quânticos menores.

V - 5. Seção de Choque de Absorção de Dois-Fótons

Quando se busca entender se um determinado material é um bom candidato para aplicações que dependam de forte absorção de dois fótons, muito autores preferem considerar a seção de choque de absorção de dois fótons $\delta(\omega)$ ao seu coeficiente. Para pontos quânticos, essa seção de choque mede a capacidade de cada nanocristal absorver dois fótons com uma determinada energia média por fóton. Essa seção de choque é definida a partir da energia do fóton, do coeficiente de absorção de dois fótons e da concentração de pontos quânticos na amostra:

$$\delta(\omega) = \frac{\hbar\omega\beta(\omega)}{N} \quad (5.28)$$

Na equação (5.28), o caso não-degenerado é resolvido usando-se $\omega = (\omega_1 + \omega_2)/2$. A concentração de pontos quânticos, N , na amostra é dada pelo inverso do volume de cada ponto quântico multiplicado pelo *filling factor*. $\delta(\omega)$ é dado em cm^4s , no entanto, os valores encontrados são sempre da ordem de $10^{-46} cm^4s$ a $10^{-50} cm^4s$, desta forma, é preferível utilizar uma nova unidade chamada Goeppert-Meyer, GM , que é definido como $10^{-50} cm^4s$ [95].

Dos resultados medidos para a absorção de dois fótons pode-se extrair os espectros da seção de choque. A Fig. 5-22 mostra os espectros de $\delta(\omega)$ para as duas amostras de CdTe mais estudadas. Observa-se que o valor máximo medido para a amostra CdTe-750 é de $\sim 90.000GM$ enquanto que para a amostra com menores nanocristais esse valor se reduz para apenas $\sim 8.000GM$. No entanto, se observar os valores medidos próximos à $\frac{1}{2} E_g$, vê-se que ambas amostras apresentam valores semelhantes para a seção de choque de dois fótons.

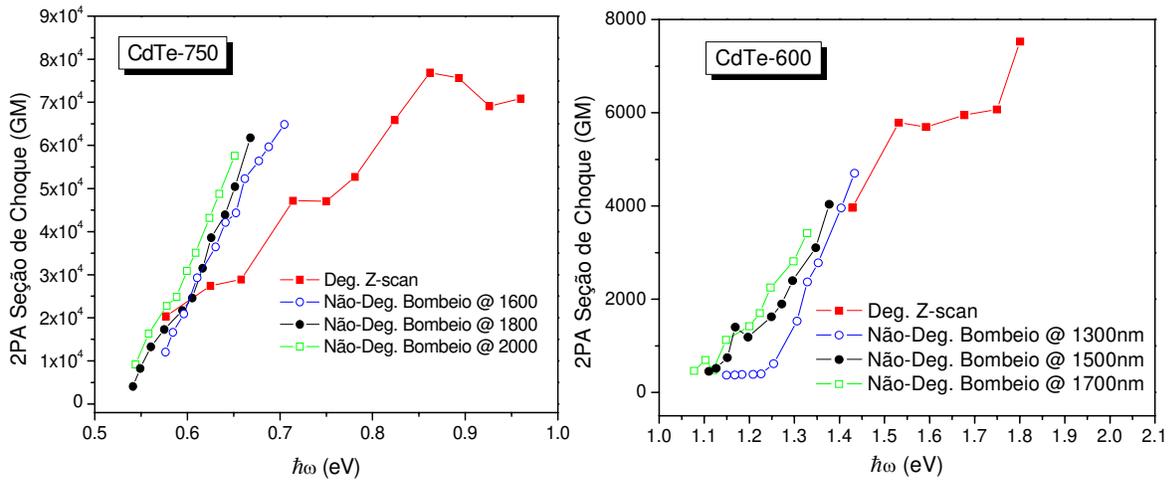


FIG. 5 - 49 Comparação entre as seções de choque para os diferentes tamanhos de pontos quânticos de CdTe.

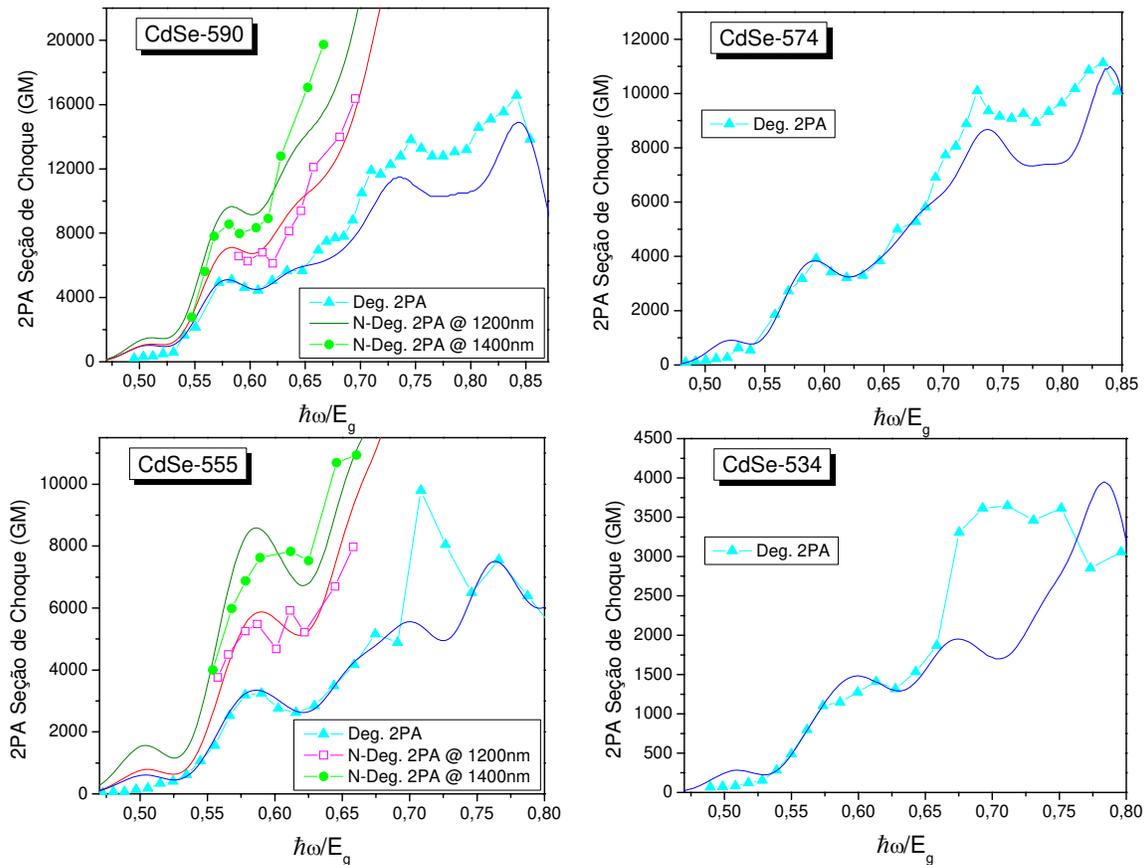


FIG. 5 - 50 Seção de choque para as quatro diferente amostras de pontos quânticos de CdSe. O ajuste teórico é pelo modelo de Kane.

Os resultados mostrados na Fig. 5-22 se repetem quando as seções de choque são comparadas para as amostras de CdSe. Vê-se o decréscimo do valor máximo da seção de choque de dois fótons com a diminuição do raio dos nanocristais (Fig. 5-23). Este comportamento é esperado pois quando menor o ponto quântico, menor deve ser a sua capacidade de absorver dois fótons, de modo que, como preve a equação (5-28), a seção de choque deve ser inversamente proporcional ao volume do ponto quântico.

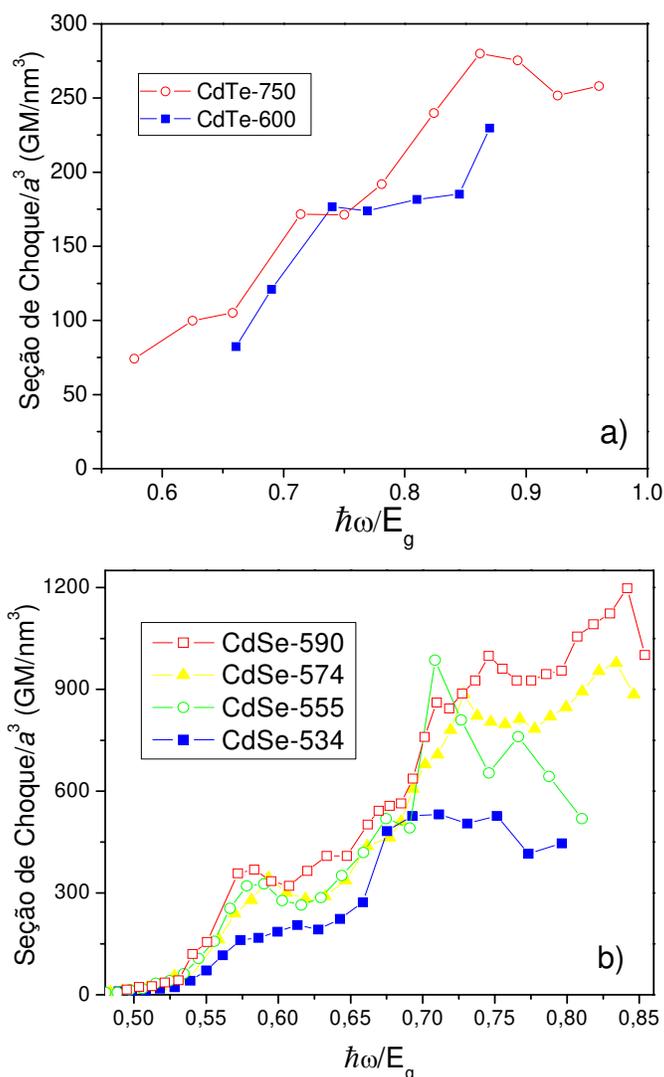


FIG. 5 - 51 Comparação das seções de choque para as amostras de CdTe (a) e CdSe (b) normalizada pelo tamanho dos nanocristais.

Por outro lado, vê-se que, tanto para as amostras de CdTe quanto para as de CdSe, o valor máximo das seções de choque diminuem mesmo quando são normalizadas pelo tamanho do

ponto quântico. A Fig. 5-24 compara as seções de choque de absorção de dois fótons degenerados normalizadas pelo tamanho dos pontos quânticos.

Essa redução adicional no valor das seções de choque é resultado da diminuição no coeficiente de absorção de dois fótons introduzido pelo confinamento quântico. O mesmo comportamento já foi observado por Larson et. al. também em pontos quânticos de CdSe [16].

Apesar do decréscimo no valor da seção de choque para absorção de dois fótons em pontos quânticos menores, devido ao *Resonant Enhancement*, verifica-se que pode-se obter seções de choque tão grandes quanto 20.000GM com pontos quânticos de CdSe com raio de 2.4nm e de até 12.000GM para raios de 2.1nm. Em ambos os casos, para energia média dos fótons menores que $0.7E_g$.

Os valores medidos podem ser ainda mais altos, especialmente com relação ao primeiro pico de absorção medido, caso a diferença entre a energia dos dois fótons seja feita ainda maior.

Aplicações como imageamento por dois fótons requerem altos valores de seção de choque. Também, é preferível que esses alto valores sejam alcançados longe da região de absorção linear para que se diminua as chances de danificar o material estudado. O aumento na seção de choque devido à diferença entre a energia dos dois fótons pode ser um resultado desejável do ponto de vista destas aplicações, pois seria possível imageamento por dois fótons onde um dos fótons vem de uma excitação fraca próxima ao *band-gap* (que apesar de próxima do *band-gap*, não causaria danos à amostra pois teria baixa intensidade) e outro de uma excitação forte, porém longe do *band-gap*, reduzindo a chance de causar danos ao material investigado.

Para poder classificar os pontos quânticos como bons candidatos ou não para aplicações que requerem altos valores de seção de choque de dois fótons, vale comparar os resultados obtidos para essas amostras aos obtidos para diferentes materiais, como algumas moléculas orgânicas. Recentes resultados têm mostrados que moléculas orgânicas com estrutura central do tipo *Squaraine* apresentam seções de choques de dois fótons maiores que 30.000GM para moléculas com comprimentos de alguns nanômetros [96]. A Fig. 5-25 mostra os espectros de seção de choque de absorção de dois fótons degenerados para a amostra CdSe-590 comparado com uma amostra de molécula orgânica, nomeada TOR-I-103, cuja estrutura é mostrada no

destaque da Fig. 5-25. Esta molécula apresenta um dos maiores valores de absorção de dois fótons já reportados para moléculas orgânicas.

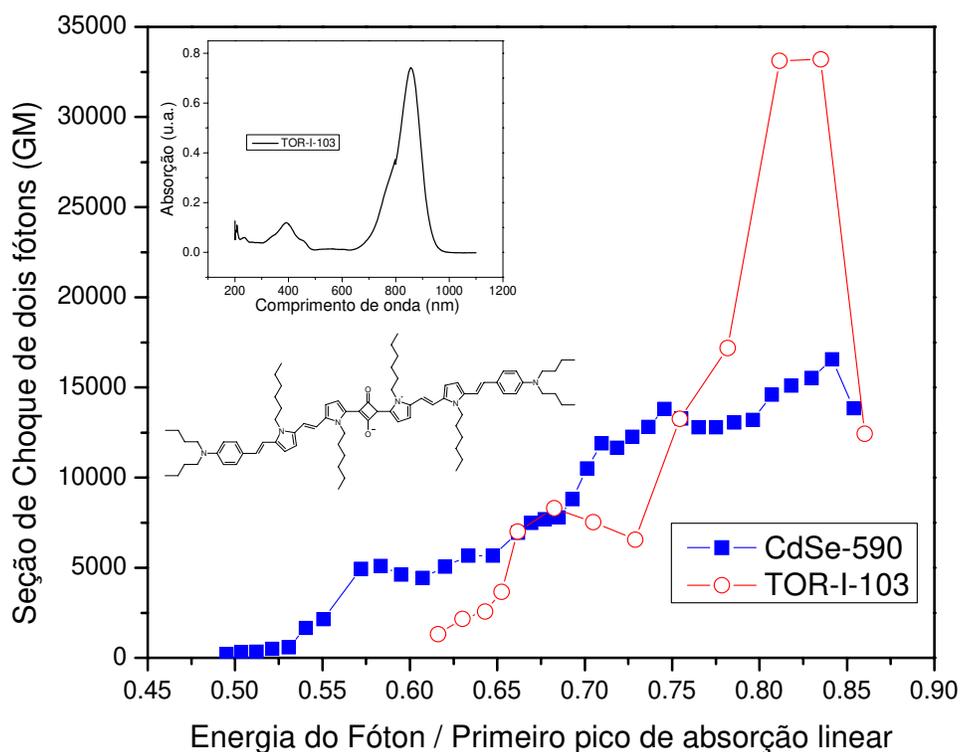


FIG. 5 - 52 Comparação entre o espectro de seção de choque de dois fótons para a amostra CdSe-590 e uma das moléculas orgânicas com maior seção de choque já reportada, TOR-I-103, cuja estrutura é mostrada juntamente com o espectro de absorção linear. Vê-se que enquanto a molécula apresenta um pico mais alto, os pontos quânticos apresentam espectros mais largos, deixando clara a influência da distribuição de tamanhos.

Observa-se que a amostra TOR-I-103 apresenta pico maior que o valor máximo medido para a amostra CdSe-590. Por outro lado, os pontos quânticos apresentam espectros bastante largos com valores de δ próximos à 17.000GM enquanto a molécula orgânica apresenta apenas um pico próximo a 30.000GM com largura de apenas 70nm. Reduzindo a dispersão de tamanho nos pontos quânticos, é esperado resultados semelhantes ao da molécula orgânica.

V- 5.1 – Influência da distribuição de Tamanhos

Quando se discute a influência do tamanho dos pontos quânticos na seção de choque de dois fótons, deve-se levar em conta não apenas o raio médio dos pontos quânticos, mas também a sua distribuição de tamanhos. Uma larga dispersão de tamanhos dos pontos quânticos em uma amostra tende a diminuir o valor dos picos de transição de dois fótons da mesma.

Os modelos teóricos aqui propostos preveem que uma redução na distribuição de tamanhos aumentaria significativamente a seção de choque para alguns comprimentos de onda. De uma forma simplificada, a redução da dispersão pela metade pode dobrar o valor dos picos de absorção de dois fótons.

Uma forma de investigar a influência da distribuição de tamanhos na seção de choque de dois fótons é filtrar o espectro de luminescência para certos comprimentos de onda de forma que apenas a luminescência proveniente de certos tamanhos de pontos quânticos seja detectada.

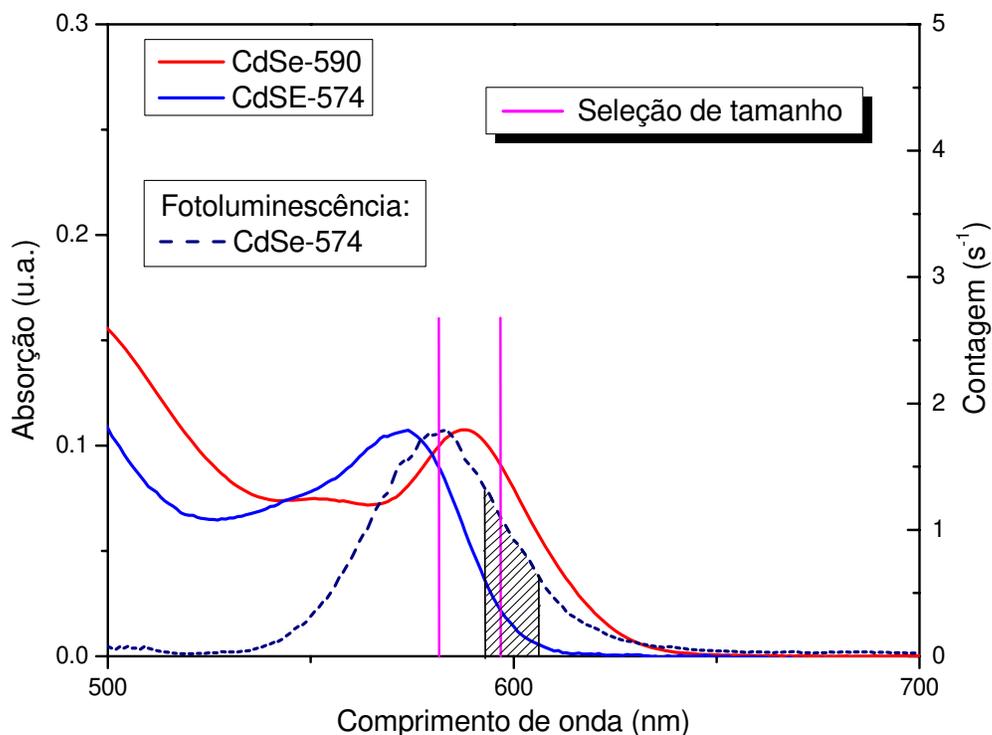


FIG. 5 - 26 Esquema para estudo da influência da dispersão de tamanhos na absorção de dois fótons em pontos quânticos.

O espectro de luminescência é dado por uma gaussiana que reproduz a distribuição de tamanho dos nanocristais na amostra.

Por exemplo, a amostra CdSe-574 apresenta o primeiro pico de absorção linear com energia logo acima do primeiro pico da amostra CdSe-590. Devido à distribuição de tamanhos das amostras, de aproximadamente 8%, na amostra CdSe-574 existem pontos quânticos com raios de 2.4 nm, o mesmo tamanho médio dos nanocristais da amostra CdSe-590. Tomando uma pequena faixa do espectro de fotoluminescência da amostra CdSe-574, em torno de 590 nm e com uma distribuição de tamanhos de 3%, pode-se comparar com o espectro de absorção de dois fótons da amostra CdTe-590 que tem o pico na mesma posição mas distribuição de tamanhos de ~8%. A Fig. 5-26 resume este procedimento. A parte hachurada representa a região do espectro de fotoluminescência da amostra CdSe-574 usada para simular uma amostra com tamanho médio de 2.4 nm com distribuição de tamanhos de ~3%.

A Fig. 5-27 mostra os espectros de absorção de dois fótons degenerados calculados pelo modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane para amostras de CdSe com raio médio de 2.4nm com primeiro pico centrado em 590nm, mas com diferentes distribuições de tamanho. A mudança no espectro da seção de choque é claramente observado. A seção de choque aumenta para alguns comprimentos de onda, mas diminui para outros.

Juntamente com a previsão teórica, na Fig. 5-27 são mostrados os espectros da amostra CdSe-590, e da amostra CdSe-574 com um filtro espectral em torno de 590 nm. Comparando ambas amostras com raio médio de 2.4 nm e distribuição de tamanho de 8% (CdSe-590) e 3% (CdSe-574 “filtrado”) vê-se que, como previsto teoricamente, a amostra com distribuição mais estreita de tamanhos apresenta um espectro mais discretizado, apresentados picos e vales.

Todavia, o modelo teórico não ajusta bem o resultado experimental para a distribuição de 3% como no caso de uma distribuição de tamanhos mais larga. O número reduzidos de pontos experimentais impossibilita uma imagem melhor do espectro no caso de tão estreita distribuição. Também, a “filragem” espectral introduz mais erros experimentais nos resultados, além do que a distribuição de tamanho no espectro filtrado não se assemelha mais a uma gaussiana (ver Fig 5-26).

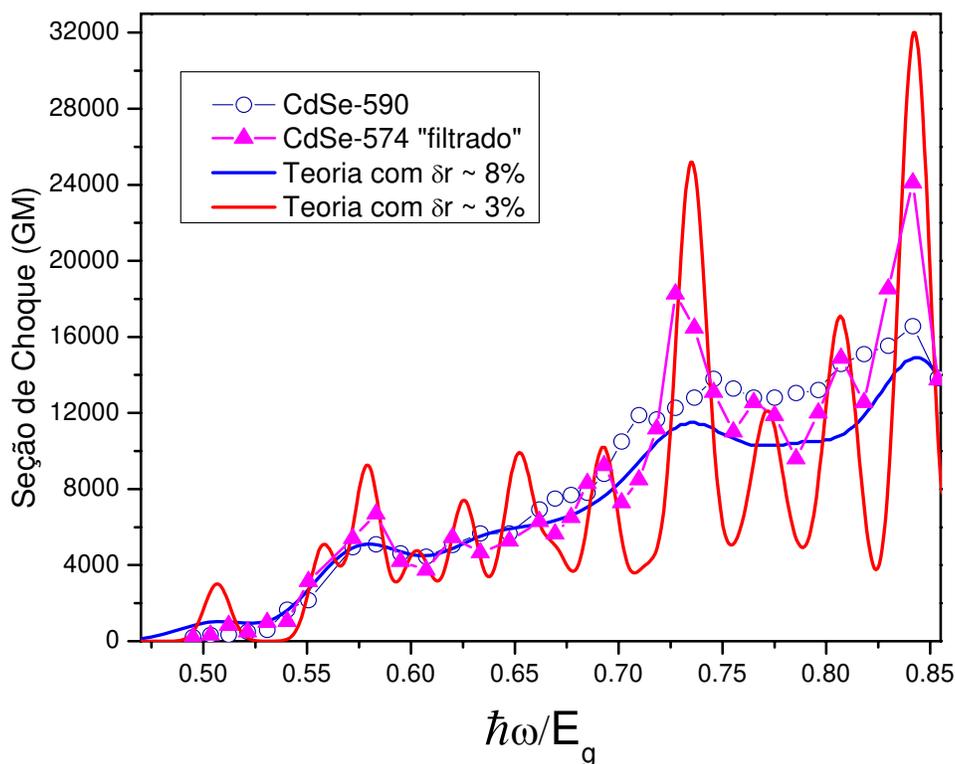


FIG. 5 - 537 Comparação teórica entre as seções de choque para amostras com o mesmo raio médio mas com diferente distribuição de tamanho.

Para determinadas aplicações como imageamento tri-dimensional por absorção de dois fótons é preferível que haja picos de alta intensidades que banda larga com baixa intensidade pois sempre é possível controlar a posição do pico da seção de choque pelo controle do tamanho do ponto quântico, ajustando estes picos a qualquer possível fonte de excitação.

Os resultados aqui mostrados indicam que a diminuição na distribuição de tamanhos dos pontos quânticos e a excitação com dois fótons de diferentes energias são importantes características para se possa obter altos valores para a seção de choque de absorção de dois fótons e torná-los bons candidatos para esses tipos de aplicações.

Capítulo VI

Índice de Refração Não-Linear – Chave Óptica por Controle de Polarização

*“As idéias geniais são aquelas que nós
espantamos de não ter tido antes”*

Noel Claraso

O capítulo V foi dedicado ao estudo da absorção de dois fótons em pontos quânticos semicondutores. Continuando os estudos das propriedades óticas não-lineares de terceira ordem desses nanocristais, este capítulo será focado na compreensão da parte real da susceptibilidade de terceira ordem, ou seja, do índice de refração não-linear, que é de fundamental interesse em aplicações como chaves ópticas.

A presente discussão iniciar-se-á com a apresentação do experimento de Z-scan com íris “fechada” que é a técnica usada para a medida direta do índice de refração não-linear. Será

mostrado como é possível obter o valor de n_2 a partir dos gráficos de Z-scan e como separar a influência da absorção de dois fótons deste resultado. O Z-scan foi usado para caracterizar n_2 para três diferentes amostras de CdSe e para a amostra CdTe-750. Para a amostra CdTe-750, a amostra com pontos quânticos de maiores raios, o valor de n_2 também foi medido através da técnica de *OKE*, que será explicada em detalhes mais adiante.

No capítulo IV foi demonstrado um princípio de operação de uma chave óptica por saturação de absorção linear para a amostra CdTe-750. No final deste capítulo, será demonstrado um segundo tipo de chave totalmente óptica com a mesma amostra, baseado no controle da polarização do pulso de prova pela sequência de pulsos de bombeio.

VI - 1. Índice de Refração Não-linear – Medidas de Z-scan

Como foi descrito no capítulo V, o experimento Z-scan é uma ferramenta útil para caracterizar a absorção de dois fótons (íris “aberta”) e o índice de refração não-linear (íris “fechada”). Naquele capítulo foi descrito, com detalhes, o experimento para a caracterização do coeficiente de absorção de dois fótons, aqui será discutido o experimento para a medida de n_2 , o índice de refração não-linear.

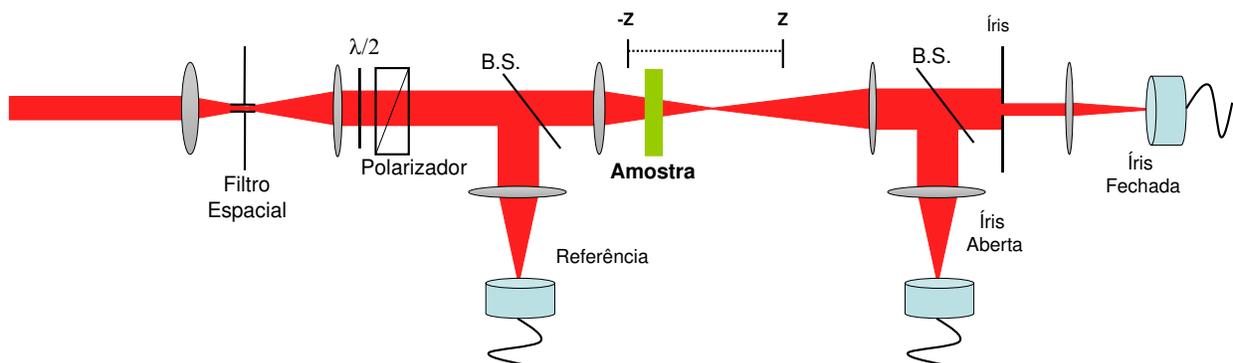


FIG. 6- 14 Esquema do experimento de Z-scan com íris "fechada" para a medida do índice de refração não-linear

O esquema experimental é basicamente o mesmo que o mostrado no capítulo V, a diferença é que no caso atual uma abertura circular é colocada no caminho do feixe logo após a saída da amostra (Fig. 6-1). [87]

O índice de refração em um meio que apresenta susceptibilidade de terceira ordem pode ser escrito como [87]

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad (6.1)$$

Desta forma, ao varrer a amostra através do foco do laser, o índice de refração não-linear modifica a fase radial do feixe tornando-o mais focalizado ou desfocalizado (*Kerr lensing*) de forma que a intensidade que passa pela íris aumenta ou diminui, dependendo do sinal de n_2 e da posição da amostra. Aqui a amostra é considerada fina suficiente para que as mudanças no diâmetro do feixe dentro da amostra devido à difração ou refração não-linear possam ser desprezadas.

Considerando que não haja mudança na intensidade devido à absorção não-linear, a única mudança que ocorre é na fase do feixe e esta é dada por:

$$\frac{d\phi(I)}{dz} = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n(I) \quad (6.2)$$

onde $\Delta n(I) = n_2 I$.

A equação (6.2) é resolvida para um dado deslocamento de fase $\Delta\phi$ na superfície de saída da amostra o qual simplesmente segue a variação radial da radiação incidente numa dada posição z da amostra:

$$\Delta\phi(r, z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + z^2/z_0^2} \exp\left[-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right] \quad (6.3)$$

com

$$\Delta\Phi_0(t) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n_0(t) \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (6.4)$$

onde $\Delta n_0(t) = n_2 I_0(t)$, onde $I_0(t)$ é a irradiância no eixo de propagação na posição focal, $z = 0$.

O campo elétrico na saída da amostra, z_L , é dado por:

$$E_s(r, z_1, t) = E_s(r, z_1, t) e^{-\alpha L/2} e^{i\Delta\phi(r, z_1, t)} \quad (6.5)$$

Usando o princípio de Huygens pode-se obter o formato do feixe em campo distante, $E_a(r, z, t)$, no plano da íris através de uma transformação de Hankel de ordem-zero [98]. Sheik-Bahae et.al. resolveram este problema usando uma simplificação numérica com o método de decomposição Gaussiana [99].

Considerando o eixo da íris na posição central do feixe, a transmissão através desta abertura será

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta\Phi_0(t)) dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt} \quad (6.6)$$

onde S é a transmitância pela íris no regime linear, e r_a é o raio da abertura,

$$P_T(\Delta\Phi_0(t)) = c \varepsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |E_a(r, z, t)|^2 r dr \quad (6.7)$$

e $P_i(t)$ é o mesmo dado no capítulo V.

No caso da íris estar totalmente aberta, $S = I$, nenhuma influência da mudança na fase do feixe é observada, como ocorre no caso de Z-scan com íris “aberta” para a medida da absorção de dois fótons.

Os cuidados com a caracterização do feixe para este experimento são os mesmos descritos no capítulo V. Somado àqueles cuidados, o feixe deve ser alinhado de forma que fique centrado na íris.

O alinhamento do sistema é feito primeiro usando uma amostra de semiconductor, como descrito no capítulo anterior, para verificar se o Z-scan de íris “aberta” está alinhado.

Conseguindo um bom alinhamento com o semiconductor significa que a linha de z-scan está alinhada restando alinhar apenas a íris na saída da amostra. O alinhamento neste caso é verificado com CS₂ que apresenta alto valor para a refração não-linear. Nesta molécula o índice de refração não-linear é devido à reorientação molecular que ocorre na escala de picosegundos, nesta escala de tempo o valor medido para n_2 é de aproximadamente $3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$. Usando lasers na escala de femtosegundos o valor medido para essa amostra é aproximadamente uma ordem de magnitude menor pois não há tempo suficiente para a orientação das moléculas da amostra e o valor efetivo de n_2 diminui. Os valores típicos medidos para qualquer comprimento de onda no visível e infravermelho próximo são de aproximadamente $3\text{-}4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$.

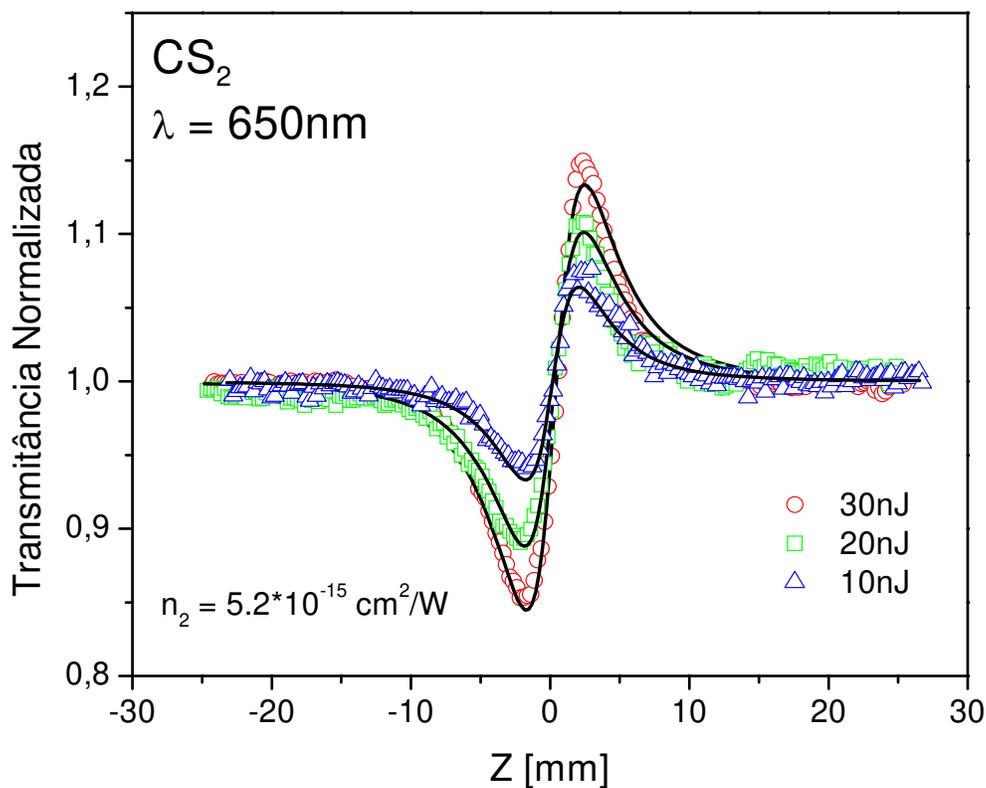


FIG. 6- 15 Z-scan com íris "fechada". Medidas para a amostra referência, CS₂, a 650nm. O sinal tipo vale-pico é característica de n_2 positivo.

O cálculo de n_2 é feito pelo ajuste da equação (6.6) ao resultado experimental usando o programa *MathCAD 13.0*. A Fig. 6-2 mostra o ajuste teórico para resultados a 3 diferentes

energias de bombeio para o CS₂. As medidas feitas a diferentes intensidades são para melhor verificar o valor de n_2 e também se ele é constante com a intensidade para sinais menores que 30%. O formato vale-pico é a indicação de índice de refração não-linear positivo. No caso de n_2 negativo o gráfico tem o formato pico-vale. Para íris com aberturas pequenas, $S \rightarrow 0$, o valor de n_2 pode ser estimado simplesmente pela diferença entre a transmitância no pico e no vale

$$\Delta T_{p-v} \cong 0.406 |\Delta \Phi_0| \quad (6.8)$$

As análises dos resultados experimentais têm mostrado que os melhores resultados são obtidos com a abertura $S \sim 0.3$, com isto, o cálculo de n_2 é feito pelo ajuste da equação (6.6) e não pela simplificação da equação (6.8).

VI- 1.1 – Influência da Absorção de Dois Fótons

Para os comprimentos de onda estudados, no caso das medidas com CS₂, não existe influência da absorção não-linear pois os coeficientes de absorção de multi-fótons são desprezíveis neste material. Em grande parte dos materiais, principalmente semicondutores, a mudança no índice de refração ocorre devido às diferentes interações dos elétrons excitados por absorção de um fóton (caso ressonante – fótons com energia maior que o band-gap) ou multi fótons. Quando existe absorção de dois fótons, a intensidade do feixe que passa pela amostra depende da intensidade e varia com a posição z da amostra. Esta é a variação observada no experimento Z-scan com íris “aberta”, mas também influencia os resultados da íris “fechada”. Por outro lado, a mudança na fase não altera o sinal medido no experimento com íris “aberta”.

A absorção de dois fótons apenas modifica a intensidade transmitida enquanto o índice de refração não-linear altera apenas a fase do feixe. Com isto, para extrair o sinal de índice de refração não-linear do sinal que contém também a influência da absorção não-linear basta dividir o sinal de íris “fechada” pelo de íris “aberta” [87]. A Fig. 6-3 mostra como se obtém n_2 e β para uma amostra de semicondutor, ZnSe, extraíndo a influência da absorção. Após a divisão, o ajuste teórico segue o mesmo modelo da equação (6.6) que despreza a absorção não-linear.

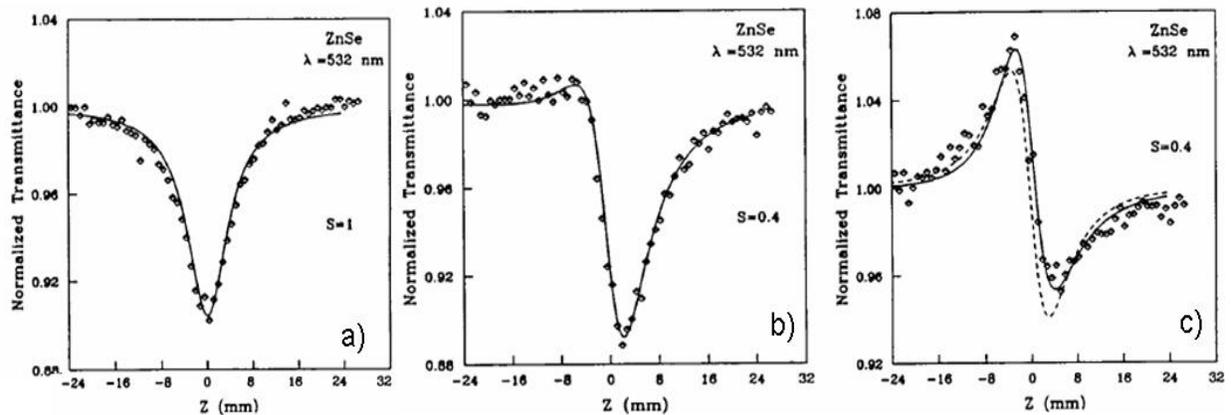


FIG. 6- 16 Influência da absorção de fótons no gráfico do índice de refração não-linear. c) é a divisão da curva em b) pela curva em a). O ajuste é feito considerando absorção não-linear nula [87].

VI - 2. Resultados Experimentais

Dentre todas as amostras estudadas nesta tese, apenas algumas delas, três de CdSe e uma de CdTe apresentaram concentração suficiente e boa qualidade de superfície para que fosse possível obter bons resultados para o índice de refração não linear. Imperfeições na superfície da amostra interferem muito mais no experimento de Z-scan com íris “fechada” do que com a íris “aberta”. Neste último, toda a luz que passa pela amostra é focalizada no detector pela lente coletora. No caso do experimento para a medida de n_2 , qualquer mudança na direção de propagação do feixe por imperfeições da superfície altera a intensidade transmitida pela íris, e consequentemente, compromete os resultados.

A Fig. 6-4a mostra curvas de Z-scan com íris “fechada” medidas para a amostra CdTe-750 a 780nm. Foi possível medir apenas alguns valores de n_2 próximos ao limiar de absorção linear. Para comprimentos de onda maiores, seria necessário a utilização do segundo harmônico do *Idler* do TOPAS e este segundo harmônico mostrou-se muito ruidoso e instável para a medida de n_2 para comprimentos de onda maiores que 850nm A Fig. 6-4b mostra curvas nos três comprimentos de ondas medidos para esta amostra. Verifica-se a diminuição do valor de n_2 à medida que a razão entre a energia do fóton de excitação e a energia do *band-gap* diminui.

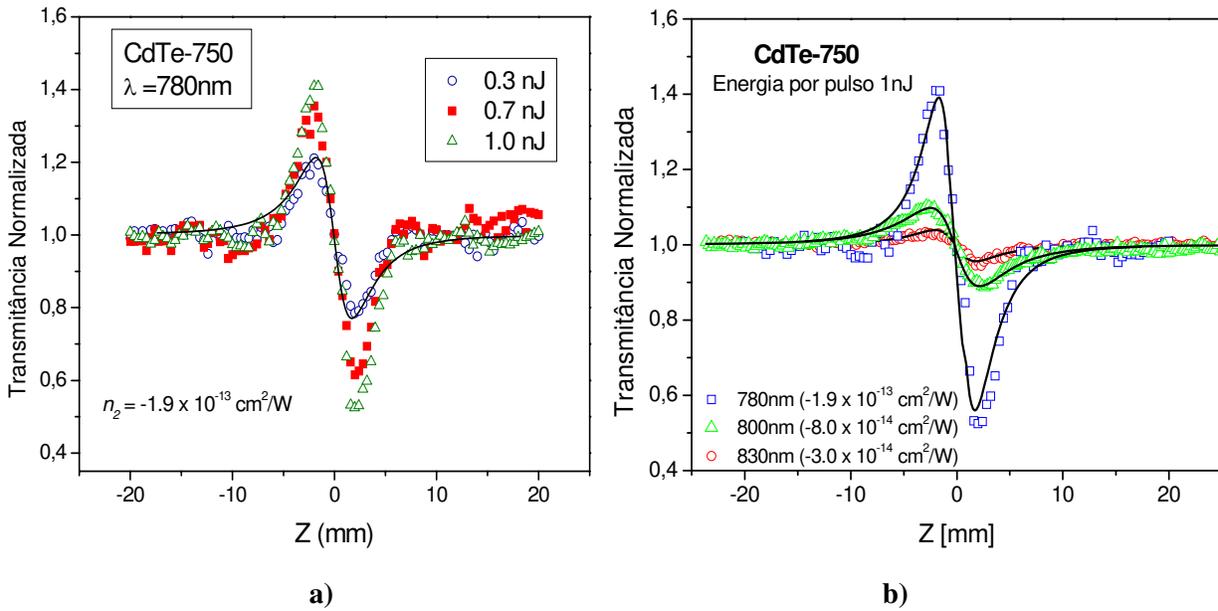


FIG. 6- 17 Z-scan com íris "fechada" para a amostra CdTe-750. Em a) é mostrada a dependência do sinal com a intensidade de bombeio, em b) vê-se que o valor de n_2 diminui com a diminuição da energia do fóton.

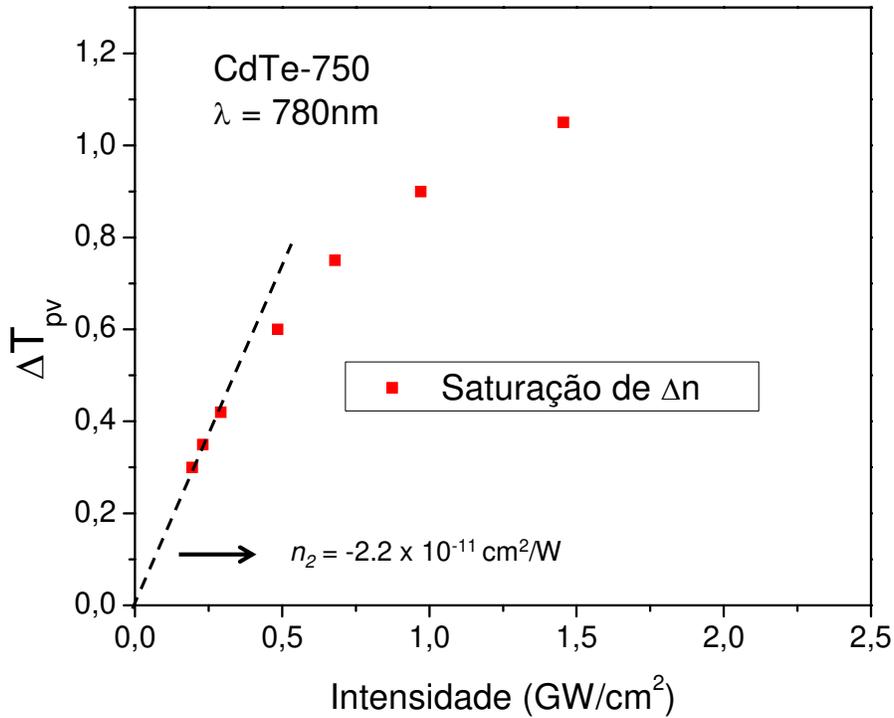


FIG. 6- 18 Saturação de Δn observada na amostra. $\Delta n_{MAX} = 3 \times 10^{-4}$.

Os valores mostrados na Fig. 6-4 não estão corrigidos pela concentração de pontos quânticos na amostra, fazendo tal correção os valores encontrados são $n_2(780\text{nm}) = -2.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$, $n_2(800\text{nm}) = -9.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$, e $n_2(830\text{nm}) = -3.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$. Para o bombeio a 780nm, observa-se sinal de mais que 30% para pulsos com energia de 1nJ e aumentando a intensidade do bombeio, observa-se um decréscimo no valor de n_2 de forma que a variação no índice de refração, $\Delta n = n_2 I$, atinge um valor máximo, Δn_{MAX} . A saturação do sinal de n_2 é mostrada na Fig. 6-5.

Para os pontos quânticos de CdSe foram medidas as amostras CdSe-574, CdSe-610 e CdSe-555. Todas essas amostras apresentam concentrações da ordem de 0.1% de modo que o sinal medido para n_2 do solvente é comparável ou mesmo maior que o sinal medido para o ponto quântico. Neste caso foi necessário realizar o experimento de Z-scan para as amostras e seus respectivos solventes puros e subtrair os resultados tanto para a íris “aberta” quanto para a “fechada”.

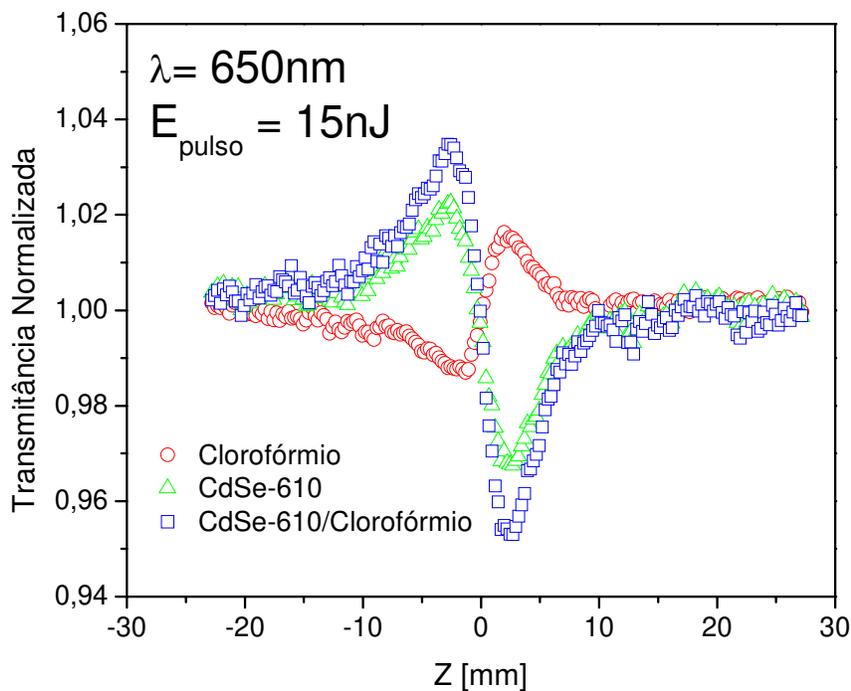


FIG. 6- 19 Medida do índice de refração não-linear para a amostra CdSe-610. o valor de n_2 para esse comprimento de onda, já considerando a concentração dos pontos quânticos é $-2.25 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$.

A Fig. 6-6 mostra o resultado do Z-scan de íris “fechada” já dividido pelo de íris “aberta” para a amostra CdSe-610 e para seu solvente a 650nm e 15nJ. Esta figura mostra também o resultado da divisão da curva de íris “fechada” da amostra pela do solvente para obter-se o valor de n_2 dos pontos quânticos. Com esta correção, e levando em consideração a concentração da tabela 1-I, para 650nm $n_2 = -2.25 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{W}$. O mesmo procedimento foi repetido para outros três comprimentos de onda próximos à absorção linear até que não fosse mais possível observar nenhuma diferença entre o resultado medido na amostra e no solvente puro, indicando valores imensuráveis de n_2 . Para os demais comprimentos de onda medidos os valores obtidos foram: $n_2(660\text{nm}) = -1.0 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{W}$, $n_2(671\text{nm}) = -0.5 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{W}$ e $n_2(700\text{nm}) = -0.3 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{W}$.

Para as outras duas amostras o procedimento foi o mesmo e também o comportamento espectral de n_2 foi similar ao observado para as amostras de CdTe e CdSe-610. As curvas de Z-scan com íris “fechada” para as amostras CdSe-574 e CdSe-555 e seus respectivos solventes são mostradas nas Figs. 6-7 e 6-8.

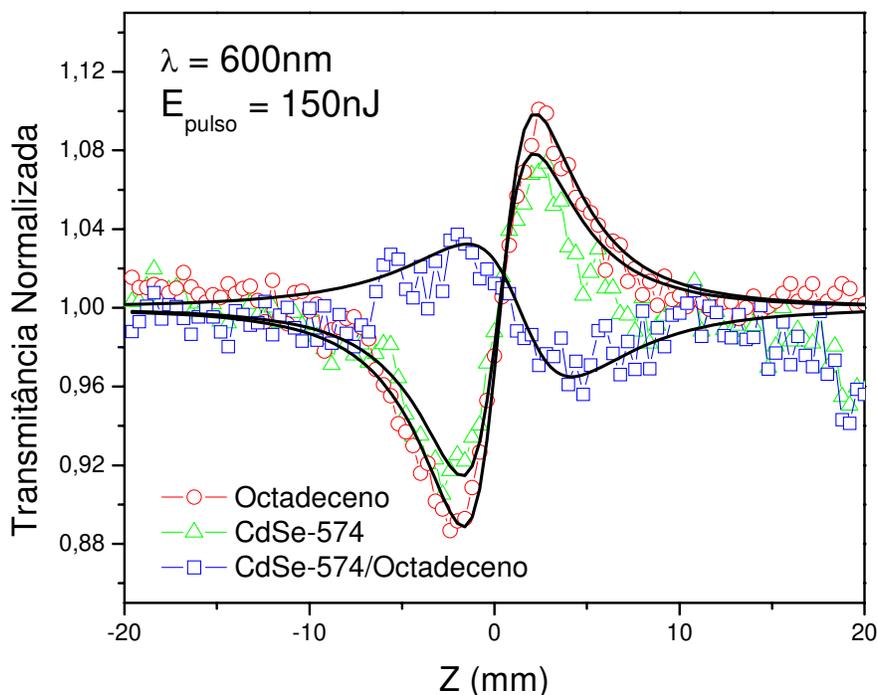


FIG. 6- 20 O mesmo que a Fig. 6-6 mas para a amostra CdSe-574. O valor de $n_2(600) = -18 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{W}$

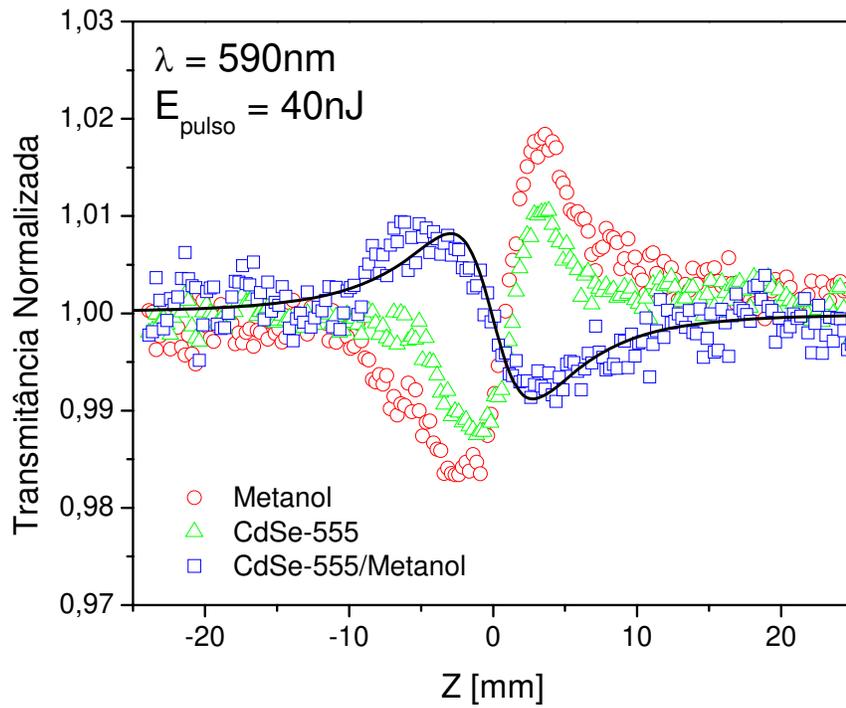


FIG. 6- 21 O mesmo que a Fig. 6-6 mas para a amostra CdSe-555. O valor de $n_2(590) = -3.0 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{W}$

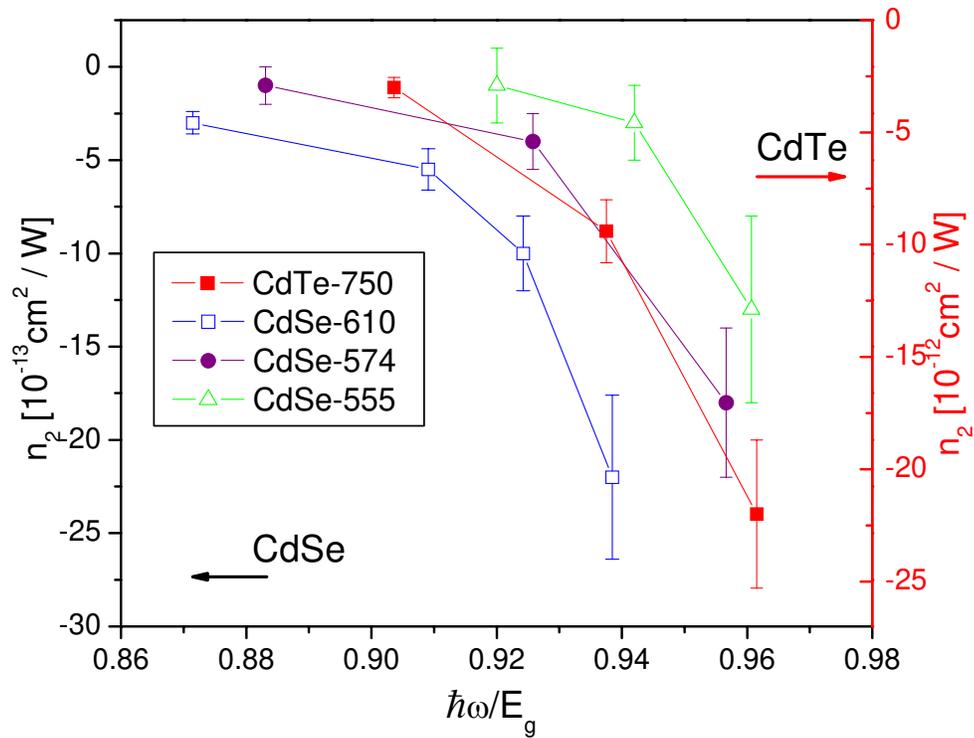


FIG. 6- 22 Espectro de n_2 para as 4 amostras estudadas.

Para a amostra CdSe-574 foi possível medir apenas dois outros comprimentos de onda, 620nm, no qual $n_2 = -3.6 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{W}$, e $n_2 = -1.0 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{W}$ para 650nm já para a amostra CdSe-555 além do comprimento de onda mostrado na Fig. 6-8, foram medidos $n_2 = -13 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{W}$ para 580nm e $n_2 = -1.0 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{W}$ para 600 nm.

O espectro de n_2 para as três amostras de CdSe e para a amostra de CdTe são mostradas na Fig. 6-9.

Sheik-Bahae et.al. [82] propuseram um modelo para descrever o índice de refração não-linear em sólidos. Por este modelo, é esperado que, próximo ao limiar de absorção linear, o índice de refração não-linear seja negativo e o seu valor absoluto aumente a medida que se aproxima do *band-gap* devido ao aumento da probabilidade da excitação de um elétron por absorção de um fóton. Segundo este modelo, em sólidos, o índice de refração não-linear é causado principalmente pela absorção de dois fótons na região transparente e recebe grande contribuição do efeito Stark Quadrático (*QSE*) quando se aproxima do limiar de absorção linear. Desta forma, para semicondutores *bulk* o comportamento espectral de n_2 pode ser descrito simplifcadamente por [82]:

$$n_2(\omega) = K \frac{\hbar c \sqrt{E_p}}{n_0(\omega)^2 E_g^4} \left[G_2^{2PA} \left(\frac{\hbar \omega}{E_g} \right) + G_2^{QSE} \left(\frac{\hbar \omega}{E_g} \right) \right] \quad (6.9)$$

onde

$$G_2^{2PA}(x) = \frac{1}{(2x)^6} \left[-\frac{3}{8} x^2 (1-x)^{-1/2} + 3x(1-x)^{-1/2} - 2(1-x)^{-3/2} + 2\Theta(1-2x)(1-2x)^{-3/2} \right] \quad (6.10)$$

e

$$G_2^{QSE}(x) = \frac{1}{(4x)^5} \left[(1-x)^{-1/2} - (1+x)^{-1/2} - \frac{x}{2} (1-x)^{-1/2} - \frac{x}{2} (1+x)^{-1/2} \right] \quad (6.11)$$

onde Θ é a função degrau.

A Fig. 6-10 mostra o espectro de n_2 para a amostra CdSe-610 ajustado pelo modelo proposto para semicondutores *bulk* [82].

Observa-se na Fig. 6-10 que é possível ajustar os resultados para o espectro de n_2 na região estudada, usando a teoria para sólidos em geral, apenas considerando como *band-gap* não a posição do primeiro pico mas sim, alguma energia logo abaixo dessa, na cauda do primeiro pico (Fig. 6-10).

Pela equação (6.9), o valor de n_2 deve diminuir com o aumento de E_g e os resultados obtidos indicam que, ao menos na região próxima à absorção linear, assim como ocorre com a absorção de dois fótons, o índice de refração não-linear também decresce com a diminuição do tamanho dos nanocristais semicondutores.

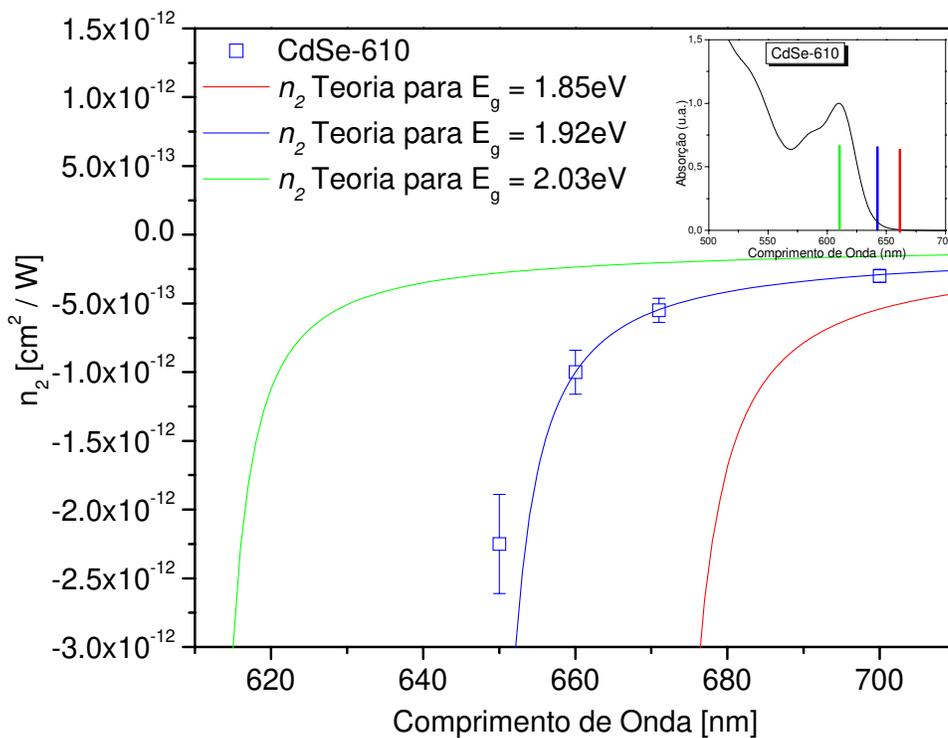


FIG. 6- 23 Ajuste teórico para os resultados para a amostra CdSe-610. A curva que melhor ajusta é aquela considerando o *band-gap* como sendo no começo do primeiro pico e não na sua posição central.

No caso de sólidos, a equação (6.9) prediz que o índice de refração não-linear muda de sinal, tornando-se positivos para fótons cujas energias são menores que $0.7E_g$. Muitos autores reportaram que o confinamento quântico faz com que não haja mudança no sinal desde índice, de modo que ele é negativo para a faixa de energias de interesse ($\frac{1}{2} E_g < \hbar\omega < E_g$) [8,93]. Entretanto, com as amostras estudadas não foi possível verificar se ocorre ou não a mudança de sinal no índice de refração não-linear pois, para energias menores que $0.85 E_g$, não foi possível obter sinal.

Apesar de não ter sido possível responder a essa questão, os resultados de Z-scan mostraram que, assim como ocorre nos semicondutores *bulk*, para energias de excitação logo abaixo da energia do band-gap, o valor absoluto de n_2 aumenta quando a energia de excitação se aproxima de E_g . Também foi mostrado que este índice diminui com a redução do tamanho dos nanocristais, sendo coerente com o resultado esperado pelo modelo proposto por Cotter et.al. [8].

VI - 3. Chave Óptica por Controle de Polarização

Os resultados prévios sugerem que os pontos quânticos com maiores raios apresentam maiores valores para o índice de refração não-linear, ao menos na região próxima ao *band-gap*. Para a amostra CdTe-750 o resultado obtido a 780nm, $n_2 \sim 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$, torna essa amostra promissora para aplicações em dispositivos ópticos como chaves totalmente ópticas ultra-rápidas. No entanto, por estar próximo da região de absorção linear, o valor de n_2 medido pode ser também devido ao efeito de lente térmica (se houver alguma absorção da amostra esta pode aquecer e atuar como uma lente), o que seria indesejável para aplicações ultra-rápidas como chaves ópticas.

Uma maneira de verificar o tempo de resposta de n_2 é através do experimento de *Optical Kerr Effect Gate*, *OKE* (também usado para verificar a dispersão dos solventes usados no capítulo V). Este experimento foi realizado com o laser Ti:safira a 80MHz a 780nm, mesmo comprimento de onda que foi medido o mais alto valor de n_2 para a amostra CdTe-750.

O experimento *OKE* estuda a mudança na polarização do feixe de prova devido à birrefringência gerada na amostra pela excitação com o pulso de bombeio. Ele segue a mesma

idéia do experimento de bombeio e prova descrito no capítulo III para o estudo do tempo de resposta dos portadores fotoexcitados na amostra CdTe-750 (Fig. 3-8).

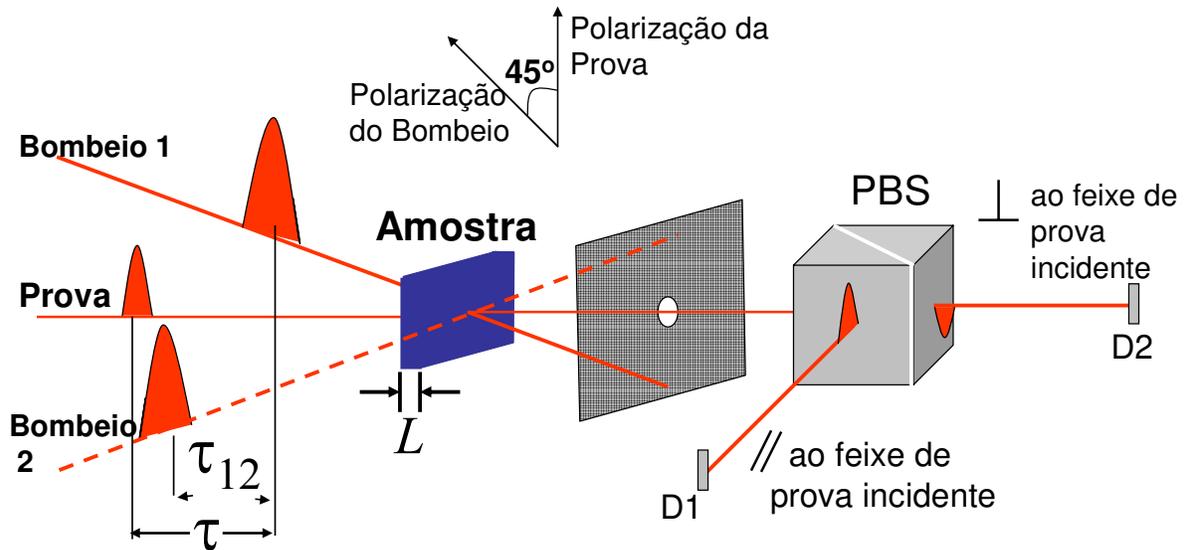


FIG. 6- 24 Esquema experimental para a medida de n_2 pelo modo OKE

Na montagem atual, a polarização dos dois feixes fazem um ângulo de 45° e após a amostra é colocado um *Polarizer Beam Splitter Cube* que separa o sinal de prova na saída da amostra com polarização paralela e perpendicular à do feixe de prova na entrada da amostra de forma que pode-se medir de quanto foi girada a polarização deste feixe. São medidas ambas polarizações do feixe de saída com detectores de Si e o sinal é capturado através do mesmo programa em LabView usado nos capítulos III e IV. Ao contrário do experimento feito no capítulo III, neste o *trigger* do *Lock in* é escolhido como sendo apenas a frequência de modulação do feixe de prova (o feixe de bombeio não é modulado), garantindo que apenas o feixe de prova é detectado pelos dois detectores, não havendo contribuição direta do pulso de bombeio no resultado. Filtros espaciais são também usados para minimizar o efeito do bombeio nos detectores. A Fig. 6-11 explica melhor este experimento.

Considerando que a amostra estudada apresenta não linearidade óptica, a presença do feixe de bombeio pode excitá-la, mudando o índice de refração na direção da polarização de excitação, gerando birrefringência na amostra, que por sua vez irá mudar a polarização do feixe

de prova se este incidir sobre a amostra em tempos menores que tempo de relaxação desta birrefringência. Sendo n_2 o índice de refração não-linear na amostra, I_e a intensidade do feixe de bombeio, λ o comprimento de onda e L a espessura da amostra, o atraso de fase do pulso de prova na polarização paralela ao bombeio é dado por (considerando que a influência da parte real de χ^3 é muito maior que da parte imaginária – experimentos de Z-scan mostraram que a consideração é consistente) [100]:

$$\frac{\Delta\varphi}{2} = \left(\frac{\pi L}{\lambda}\right) n_2 I_e \quad (6.12)$$

A razão entre as intensidades das duas polarizações do feixe de prova transmitido é dada por $\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \tan^2\left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right)$. Para pequenos atrasos $\Delta\varphi$, a equação (6.12) pode ser simplificada de modo que o índice de refração não-linear é extraído de

$$\left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right)^2 = \left[\left(\frac{\pi L}{\lambda}\right) n_2 I_e\right]^2 = \frac{I_{P\perp}}{I_{P\parallel}} \quad (6.13)$$

Assim, além de ser capaz de medir a evolução temporal do índice de refração não-linear, os resultados deste experimento informam o valor absoluto de n_2 (não é possível obter o sinal desta grandeza) e são usados para confirmar o valor medido através de Z-scan.

A Fig. 6-12 mostra o gráfico da razão das intensidades como função do atraso entre os pulsos de bombeio e prova. Observa-se que, para a excitação a 780nm o sinal medido é similar ao sinal de auto-correlação dos pulsos de bombeio e prova, indicando que o tempo de relaxação é mais rápido que o tempo do pulso, $\sim 60fs$ $HW1/eM$. Esse tempo de resposta rápido indica que o valor de n_2 medido é devido à fenômenos eletrônicos e não térmicos, descartando a hipótese do sinal medido por Z-scan ser devido a lente térmica. O degrau mostrado na Fig. 6-12 indica que não há influência direta da detecção do feixe de bombeio no sinal medido.

O sinal máximo medido foi de aproximadamente 4% na mudança de polarização do pulso de prova (razão das intensidades ~ 0.04) para uma excitação de $200MW/cm^2$. Considerando a espessura da amostra como sendo 1.5mm, da equação (6.13) encontra-se que o valor absoluto de

n_2 é de $|n_2| = 1.8 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$, ou seja, dentro dos erros experimentais, pode-se concluir que o valor medido para n_2 pelos dois experimentos são iguais, confirmando mais uma vez a sua natureza eletrônica e não térmica.

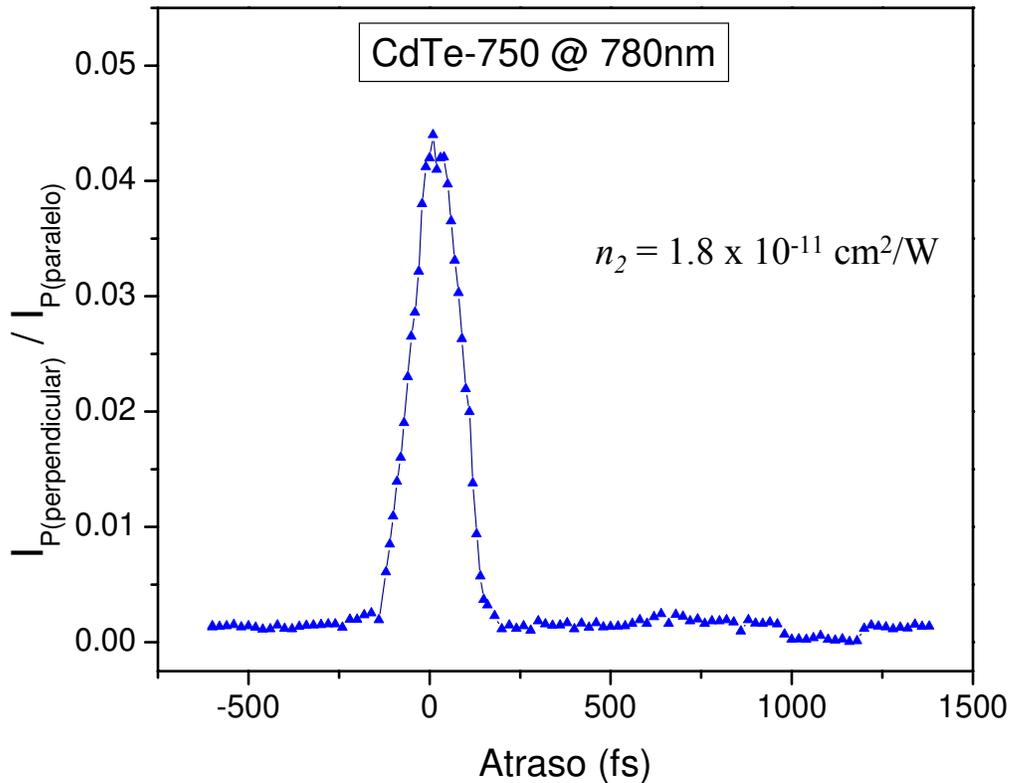


FIG. 6- 25 OKE para a amostra CdTe-750. O valor de n_2 é calculado pela mudança na polarização

O alto valor de n_2 medido pelos dois experimentos somado ao rápido tempo de resposta observado no experimento de *OKE*, sugere que uma chave óptica por controle de polarização poderia ser proposta para esta amostra com tempo de resposta mais rápido e com maior eficiência que aquela demonstrada por saturação de absorção no capítulo IV.

Para tal demonstração foi inserido um segundo pulso de bombeio sob uma linha de retardo, assim como fora descrito no capítulo IV, e verificou o atraso relativo entre os pulsos na qual cada pulso excita a amostra independentemente.

A Fig. 6-13 mostra que, para atrasos maiores que 500fs, cada pulso de bombeio, que faz o papel de controle, altera a polarização do pulso de prova, que seria o sinal, independentemente.

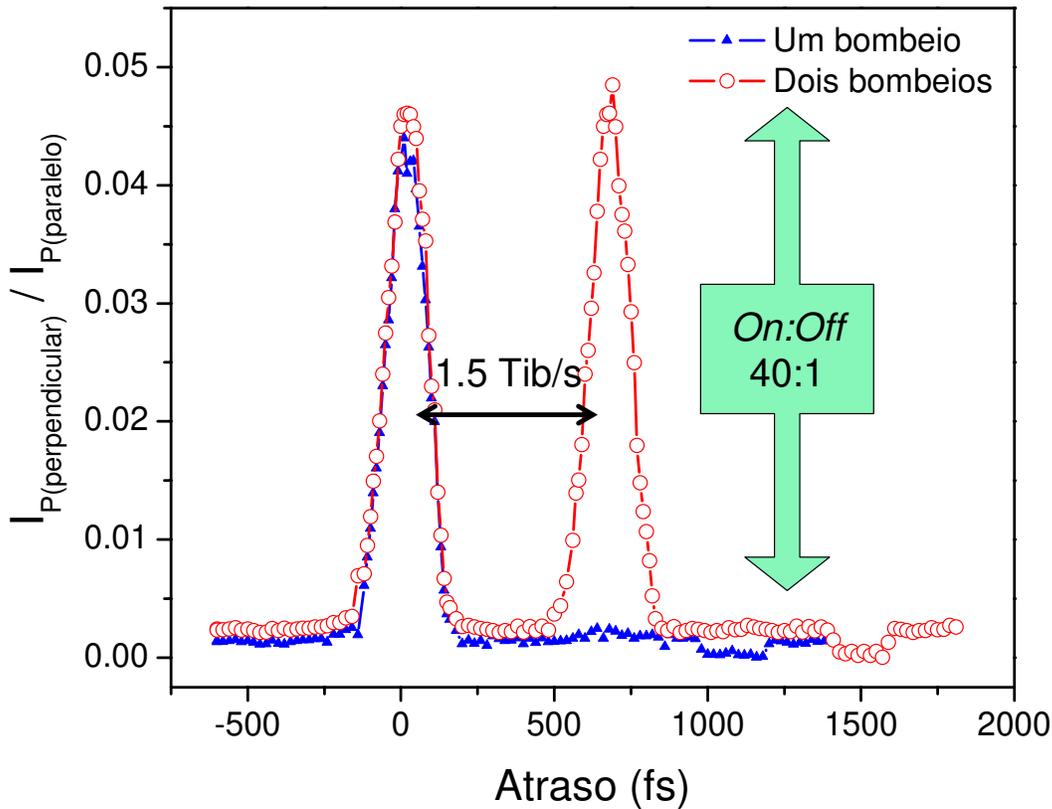


FIG. 6- 26 Demonstração do princípio de operação de chave óptica por rotação de polarização para a amostra CdTe-750.

A razão entre o pico e a base do gráfico na Fig. 6-13 é de aproximadamente 40:1 e esta representa a razão *on:off* de operação da chave, ou seja, a razão entre o valor lido referente ao sinal 1 (*on*) e ao sinal 0 (*off*). Concluí-se com isso que, operando na região não ressonante, através de rotação de polarização uma chave óptica com a amostra CdTe-750 teria uma razão *on:off* de ~40:1 e taxa de repetição de até 2 Tbit/s, o dobro daquela alcançada na chave ressonante do capítulo IV.

Diversas figuras de mérito são consideradas quando se busca novos materiais para aplicações em geral. Para o caso de aplicação em chaves ópticas ultra-rápidas baseada na influência de n_2 é necessário que este índice não-linear seja grande o suficiente para chavear o

sinal amostras com espessuras comparáveis aos seus comprimentos de absorção de um ou multi-fótons.

Duas figuras de mérito importantes consideram o princípio acima. A primeira considera um meio com absorção linear e é escrita como $W = \Delta n_{MAX}/\lambda\alpha$ [101], a outra refere-se à região onde não há absorção linear e onde apenas a absorção de dois fótons é importante, esta é dada por $T = n_2/2\beta\lambda$ [101]. Para aplicações em chaves ópticas do tipo acoplador não-linear é necessário que W seja maior que 2 enquanto que T não pode ser menor que 1 [102], já para sistemas tipo Fabri-Perot, enquanto W deve exceder 0.27, o valor mínimo de T não muda [101].

Tabela 6-I Comparação entre diferentes materiais para aplicações em chaves ópticas

Material	$T = \frac{n_2}{2\beta\lambda}$	$W = \frac{\Delta n_{MAX}}{\alpha\lambda}$
CdTe-750	60	3.5
NaNbO3 nanocristais	3.3	2
Silício	5.7	-----
poly(methylmethacrylate)-TiO ₂	8.6	1.2

Com os resultados obtidos para a amostra CdTe-750, encontra-se que as figuras de mérito para esta amostra a 780nm são $W = 3.5$ e $T = 60$. Comparando esses resultados com outros materiais recentemente estudados para este tipo de aplicação verifica-se que os pontos quânticos apresentam grande potência, tendo uma das maiores figuras de mérito. A tabela 6-I coloca lado a lado as figuras de mérito aqui calculadas com as reportadas na literatura para nanocristais de NaNbO₃ [101], Silício [103], e polímeros [104].

Conclusões

"E sem saber que era impossível, ele foi lá e fez"

Jean Cocteau

Nesta tese foram estudadas propriedades ópticas lineares e não-lineares de diferentes amostras de pontos quânticos de CdTe em matrix vítrea e de CdSe coloidal. A caracterização destas amostras começou por análises de suas propriedades lineares como seu espectro de absorção linear, fotoluminescência e microscopia eletrônica de transmissão, TEM, e partiu para estudos mais detalhados dos processos de recombinação dos portadores fotoexcitados nas amostras de CdTe e da susceptibilidade de terceira ordem nos pontos quânticos de CdTe e CdSe.

Ainda no primeiro capítulo, juntamente com a apresentação das amostras estudadas, foi feito uma breve explanação sobre os modelos teóricos usados para descrever a estrutura eletrônica do CdTe e do CdSe em sistemas confinados. Primeiro foi mostrado a aproximação de ordem zero em $\vec{k} \rightarrow 0$, o modelo de massas efetivas e bandas parabólicas. Mais tarde esse

modelo foi feito mais complexo considerando a mistura das bandas de buracos pesados e leves e também a dependência das massas efetivas com a energia do estado.

No capítulo II todos os sistemas lasers usados para o estudo das amostras apresentadas no capítulo I foram descritos com detalhe. Primeiro o sistema de laser de Ti:safira de 80MHz sintonizável de 740nm-870nm usado no Laboratório de Fenômenos Ultrarápidos da Unicamp, e depois o sistema de Ti:safira amplificado a 1kHz sintonizável de 500nm – 2.300nm usado nos laboratórios do grupo de Óptica Não-Linear (NLO Group) do CREOL&FPCE onde parte desta tese foi desenvolvida. Ainda neste capítulo foi apresentada uma explicação detalhada da montagem e alinhamento de sistemas de autocorrelador, fundamental para estudos de fenômenos que ocorrem na escala de femtosegundos.

No terceiro capítulo iniciou-se a discussão das propriedades ópticas não-lineares. O capítulo III apresentou um estudo teórico e experimental dos processos envolvidos na relaxação de portadores fotoexcitados em pontos quânticos de CdTe. Um modelo de equações de taxa considerando 4 níveis de energia, fundamental (banda de valência), excitado (banda de condução) e estados de armadilhas rasas e profundas, considerando a recombinação Auger foi proposto para explicar a variação do tempo médio de resposta como função da intensidade de excitação. Foi mostrado que altas intensidades de bombeio favorecem a ocorrência do efeito Auger que, por sua vez, acelera o processo de recombinação fazendo com que o tempo médio de recombinação possa ser tão curto quanto $300fs$. Concluiu-se também que a recombinação Auger ocorre entre elétrons aprisionados nos estados de armadilhas rasas, também chamados de estados de superfície, devido ao rápido tempo de aprisionamento devido a interação elétron-fônon.

Baseado nos resultados do capítulo III e numa proposta de Tsunetomo et. al. [13] de chave óptica por saturação de absorção, o capítulo IV mostrou um princípio de operação de uma chave totalmente óptica. Inicialmente, a presença de um forte *baseline*, nos gráficos de transiente de transmissão da amostra CdTe-750, indicou que poderia haver contribuição de recombinação de estados com tempos de respostas maiores que algumas dezenas de nanosegundos. Estudando a equação de difusão térmica para um sistema bi-dimensional foi possível verificar, através de três diferentes experimentos, que o *baseline*, é devido principalmente a efeitos térmicos, e não a acúmulo de população, podendo ser eliminado. Por fim, este capítulo foi concluído mostrando

que em princípio é possível propor uma chave óptica ultra-rápida operando a taxas de 1Tbit/s com a amostra estudada, por saturação da absorção linear.

No quinto capítulo, iniciou-se o estudo da susceptibilidade de terceira ordem e também de amostras de CdSe. Este capítulo V começou com descrições teóricas da absorção de dois fótons, parte imaginária de $\chi^{(3)}$. Toda a teoria proposta neste capítulo baseou-se nos modelos discutidos no primeiro capítulo para a estrutura eletrônica nos pontos quânticos. Um estudo experimental sistemático foi feito tanto para o caso de dois fótons degenerados quanto não-degenerados. A comparação entre os espectros medidos para as amostras de CdTe e CdSe mostraram que há um decréscimo no valor máximo alcançado pela absorção de dois fótons quando o tamanho dos nanocristais é diminuído, para amostras com distribuição de tamanhos aproximadamente iguais. No entanto, comparando com outros materiais recentemente estudados para aplicações que envolvem absorção de dois fótons, foi visto que apesar da seção de choque de dois fótons diminuir significativamente para os pontos quânticos menores, pode-se alcançar valores de $\sim 20.000 \text{GM}$ para bandas de até 250nm em pontos quânticos de $\sim 2.4 \text{nm}$, enquanto que a banda apresentada por moléculas orgânicas, por exemplo, é de no máximo 70nm. No caso de aplicações que requerem altos valores de absorção de dois fótons mas não requerem bandas largas, foi mostrado também neste capítulo, que isso é possível de ser alcançado com pontos quânticos, reduzindo a dispersão de tamanho dos mesmos.

A comparação entre os resultados experimentais com os previstos teoricamente mostrou que os modelos propostos, apesar de serem aproximações simples, são capazes de descrever com perfeição ao menos 70% do espectro total de absorção de dois fótons para qualquer ponto quântico de semicondutores de *band-gap* direto. A proximidade dos valores das constantes que são usadas para ajustar as curvas teóricas para as diferentes amostras de um mesmo tipo de semicondutor mostrou a validade do modelo no cálculo das forças de oscilador como função do tamanho do ponto quântico.

O capítulo VI foi dedicado à compreensão da parte real de $\chi^{(3)}$, o índice de refração não-linear. Devido a limitações das amostras, não foi possível obter conclusões definitivas sobre a influência do tamanho dos pontos quânticos no valor de n_2 e sobre a questão da inversão de sinal do índice como é observado nos demais sólidos, como os semicondutores *bulk*. Para todas as

amostras estudadas foi observado n_2 negativo, e o decréscimo no seu valor absoluto com a diminuição no tamanho dos nanocristais. Entretanto, se considerar a região espectral estudada e o fato de que o confinamento quântico gera um *blue-shift* no espectro de absorção dos semicondutores, pode-se afirmar que o espectro de n_2 . Pode ser descrito pelo mesmo modelo proposto para sólidos em geral. No entanto, como foi observado no capítulo V para a absorção de dois fótons, a influência do confinamento quântico deve ser visto com maior clareza longe da região de absorção linear, e certamente foi pela limitação da região de estudo que não foi possível obter nenhum resultado conclusivo para a parte real de $\chi^{(3)}$.

Ainda neste capítulo, os altos valores para n_2 medidos para a amostra com maiores pontos quânticos, CdTe-750, levou a um estudo do tempo de resposta desse efeito pelo método de *Optical Kerr Gate*. Foi verificado que o tempo de resposta da birrefringência gerada pela excitação de n_2 é rápida o suficiente para que se possa propor um segundo modelo de chave óptica, este operando por controle de polarização, para esta amostra. A chave operando no regime não-linear se mostrou ao menos 2 vezes mais rápida que a primeira mostrada no capítulo IV e com eficiência *on:off* de $\sim 40:1$.

Por fim, esta tese mostrou uma combinação de estudos teóricos e experimentais de propriedades ópticas dos pontos quânticos com verificações de possíveis aplicações dos mesmos. Foi mostrada a importância dos nanocristais no cenário tecnológico atual para desenvolvimento de novos dispositivos tanto para aplicações em chaveamento óptico quanto imageamento em 3-D. Foi mostrado que o caminho para se obter bons pontos quânticos para aplicações em sistemas que requerem altos picos de absorção de dois fótons é não apenas reduzir o tamanho dos cristais, mas sim, principalmente, a sua distribuição de tamanhos.

O rápido tempo de resposta, devido principalmente à contribuição efetiva dos estados de armadilhas rasas, contribui enormemente para a aplicabilidade desses materiais em dispositivos ultra-rápidos, como chaves ópticas. Este mesmo comentário aplica-se para o caso de n_2 , devido aos altos valores medidos próximo ao *band-gap* e ao rápido tempo de resposta medido.

Como perspectiva para futuros trabalhos, surge primeiramente o entendimento completo do comportamento de n_2 nas estruturas confinadas. Também, o estudo tanto teórico quanto experimental da absorção de dois fótons abriu caminho para o entendimento dos processos de

absorção intrabanda que, juntamente com os espectros de absorção linear e não-linear, pode responder questões sobre a disposição dos níveis de energia em pontos quânticos com maior precisão, especialmente se os experimentos forem realizados a baixa temperatura.

Apêndice I

Autofunções para os Estados de Bloch e Aplicação do Operador Momentum

Os semicondutores estudados nesta Tese, CdTe e CdSe, são de *band-gap* direto e apresentam os extremos das bandas, o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência, no ponto Γ onde $\vec{k} = 0$. Não considerando o spin, a parte periódica da função de Bloch no mínimo da banda de condução é descrita como uma função do tipo s similar àquela que descreve o nível atômico $|s\rangle$ [105,106], apresentando a simetria de um sistema com momento angular $L = 0$. Já no máximo da banda de valência, as funções de Bloch tem propriedades das funções atômicas p com simetrias de momento angular $L = 1$ e são descritas pelos autovetores $|x\rangle$, $|y\rangle$ e $|z\rangle$ [105,106].

Considerando a interação *spin-órbita*, precisa-se encontrar encontrar uma nova base escrita em termos do momento angular total, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, que comuta com o hamiltoniano total que considera essa interação, na qual os auto estados sejam ortogonais em $\vec{k} = 0$. Essa nova base, é escrita como combinação linear das funções $|s \uparrow\rangle$, $|s \downarrow\rangle$, $|x \uparrow\rangle$, $|y \uparrow\rangle$, $|z \uparrow\rangle$, $|x \downarrow\rangle$, $|y \downarrow\rangle$ e $|z \downarrow\rangle$ usando os coeficientes de Glebsh-Gordan para relacionar os momentos angular de *spin* e orbital [28,107]. Desta forma, as autofunções de Bloch para os extremos das bandas são dadas por:

$$u_{el} = \begin{cases} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = |s \uparrow\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = |s \downarrow\rangle \end{cases} \quad (\text{I-1})$$

$$u_{lh} = \begin{cases} \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{1}{\sqrt{6}}(|x \downarrow\rangle + i|y \downarrow\rangle) + \frac{2}{3}|z \uparrow\rangle \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|x \uparrow\rangle - i|y \uparrow\rangle) + \frac{2}{3}|z \downarrow\rangle \end{cases} \quad (\text{I-2})$$

$$u_{hh} = \begin{cases} \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(|x \uparrow\rangle + i|y \uparrow\rangle) \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|x \downarrow\rangle - i|y \downarrow\rangle) \end{cases} \quad (\text{I-3})$$

$$u_{so} = \begin{cases} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{so} = -\frac{1}{\sqrt{3}}(|x \downarrow\rangle + i|y \downarrow\rangle + |z \uparrow\rangle) \\ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{so} = \frac{1}{\sqrt{3}}(-|x \uparrow\rangle + i|y \uparrow\rangle + |z \downarrow\rangle) \end{cases} \quad (\text{I-4})$$

Os auto-estados para os pontos quânticos são expandidas em termos das auto-funções de Bloch dadas acima.

Em muitos problemas estudados nesta Tese foi necessário aplicar o operador momento sobre as auto funções dos pontos quânticos. Esse operador é então aplicado também às funções de Bloch dadas acima.

O operador momentum não aplica sobre as funções de spin, mas apenas nas orbitais, $|s\rangle$, $|x\rangle$, $|y\rangle$ e $|z\rangle$ de forma que [27,28]

$$\langle s|p_i|j\rangle = 0 \text{ para } i \neq j \quad (\text{I-5})$$

$$\langle s|p_i|s\rangle = \langle l|p_i|j\rangle = 0 \quad (i,j,l = x,y,z) \quad (\text{I-6})$$

$$P \equiv \frac{\hbar}{im_{eff}} \langle s|p_x|x\rangle = \frac{\hbar}{im_{eff}} \langle s|p_y|y\rangle = \frac{\hbar}{im_{eff}} \langle s|p_z|z\rangle \quad (\text{I-7})$$

onde P é um parâmetro muito usado nos modelos do Capítulo V.

Desta forma, a aplicação do operador momentum às autofunções de Bloch para o cálculo das forças de oscilador para as transições de um ou dois fótons, é nula se o estado inicial não pertence à banda de valência e o estado final à banda de condução ou seja, $\langle u_f|\vec{p}|u_i\rangle = 0$ se $|u_i\rangle \in$ banda de condução ou $|u_f\rangle \in$ banda de valência.

Apêndice II

Aplicação do Operador Momentum nas Funções Esféricas de Bessel e nos Harmônicos Esféricos

As transições de dois fótons discutidas no Capítulo V envolvem processos interbandas, nos quais o operador momentum é aplicado apenas nas funções de Bloch, e transições intrabanda, de forma que o operador momento é aplicado também nas autofunções dos estados que dependem das funções de Bessel esféricas e dos harmônicos esféricos. Desta forma, este Apêndice mostrará como este operador modifica essas funções.

A interação entre a luz e o ponto quântico é dada da mesma forma que no Capítulo V, $H = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}$ com $\vec{A} = A\vec{e}$, então, sendo A uma amplitude constante, assim como as demais constantes e , m e c , o operador que deve ser aplicado para descrever a interação luz-matéria para os processos interbanda ou intrabanda é apenas $\vec{e} \cdot \vec{p}$.

O vetor polarização \vec{e} pode ser escrito em suas coordenadas retangulares, (e_x, e_y, e_z) . As funções de onda do elétron nos pontos quânticos seguem simetrias esféricas de modo que é melhor considerar o operador momento em coordenadas esféricas. O operador momentum é dado por $\vec{p} = -\frac{i\hbar}{m_0}\vec{\nabla}$ e o operador derivada dado em coordenadas esféricas obtém-se [41]

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x} &= \left[\text{sen}\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r} \frac{\text{sen}\phi}{\text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \left[\text{sen}\theta \text{sen}\phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos\theta \text{sen}\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r} \frac{\cos\phi}{\text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \left[\cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \text{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right]\end{aligned}\quad (\text{II-1})$$

A equação (II-1) tem o mesmo formato dos operadores de momento angular \vec{L} de modo que o hamiltoniano de interação luz-matéria pode ser escrito como função das coordenadas deste operador.

Considerando os operadores redução e adição de momento angular, L_- e L_+ , respectivamente como sendo [41]

$$\begin{aligned}L_+ &= \hbar e^{i\phi} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\ L_- &= \hbar e^{-i\phi} \left[-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right]\end{aligned}\quad (\text{II-2})$$

pode se escrever, $\vec{e} \cdot \vec{p}$ na base formada por $e_{\pm} = \mp \frac{e_x \pm ie_y}{\sqrt{2}}$, $e_0 = e_z$ apresentados no Capítulo V,

$$\begin{aligned}
 \vec{e} \cdot \vec{p} = & \left[\cos \theta \frac{d}{dr} + \frac{\text{sen} \theta}{2r} (e^{i\phi} L_- - e^{-i\phi} L_+) \right] e_0 + \\
 & - \left[\text{sen} \theta e^{-i\phi} \frac{d}{dr} + \frac{1}{r} (\text{sen} \theta e^{-i\phi} L_z - \cos \theta L_-) \right] \frac{e_+}{\sqrt{2}} + \\
 & + \left[\text{sen} \theta e^{i\phi} \frac{d}{dr} + \frac{1}{r} (-\text{sen} \theta e^{i\phi} L_z + \cos \theta L_+) \right] \frac{e_-}{\sqrt{2}}
 \end{aligned} \tag{II-3}$$

Na equação (II-3) as derivadas em r são feitas como derivadas totais e não mais parciais, pois ela se aplica apenas nas funções esféricas de Bessel que dependem apenas de r . A aplicação dos operadores L_j juntamente com os termos $e^{\pm i\phi}$ nos harmônicos esféricos modificam o valor de m e os operadores $\text{sen} \theta$ e $\cos \theta$ alteram o índice l , gerando as regras de seleção para as transições intrabanda que contribuem para a absorção de dois fótons.

Independente da aproximação usada para descrever a estrutura eletrônica e conseqüentemente o processo de absorção de dois fótons, sempre é necessário resolver uma equação do tipo

$$\begin{aligned}
 \left\langle j_l \left(k_{nl} \frac{r}{a} \right) Y_l^m(\theta, \phi) u_f \left| \vec{e} \cdot \vec{p} \right| j_{l'} \left(k_{n'l'} \frac{r}{a} \right) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) u_i \right\rangle = & \left\langle j_l \left(k_{nl} \frac{r}{a} \right) Y_l^m(\theta, \phi) \left| j_{l'} \left(k_{n'l'} \frac{r}{a} \right) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \right\rangle \langle u_f | \vec{e} \cdot \vec{p} | u_i \rangle + \\
 & + \left\langle j_l \left(k_{nl} \frac{r}{a} \right) Y_l^m(\theta, \phi) \left| \vec{e} \cdot \vec{p} \right| j_{l'} \left(k_{n'l'} \frac{r}{a} \right) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \right\rangle \langle u_f | u_i \rangle
 \end{aligned} \tag{II-4}$$

Devido à ortogonalidade das funções esféricas de Bessel, dos harmônicos esféricos e das funções de Bloch, a equação (II-4) torna-se

$$\begin{aligned}
 \left\langle j_l \left(k_{nl} \frac{r}{a} \right) Y_l^m(\theta, \phi) u_f \left| \vec{e} \cdot \vec{p} \right| j_{l'} \left(k_{n'l'} \frac{r}{a} \right) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) u_i \right\rangle = & \left\langle j_l \left(k_{nl} \frac{r}{a} \right) \left| j_{l'} \left(k_{n'l'} \frac{r}{a} \right) \right\rangle \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \langle u_f | \vec{e} \cdot \vec{p} | u_i \rangle + \\
 & + \left\langle j_l \left(k_{nl} \frac{r}{a} \right) Y_l^m(\theta, \phi) \left| \vec{e} \cdot \vec{p} \right| j_{l'} \left(k_{n'l'} \frac{r}{a} \right) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \right\rangle \delta_{i,f}
 \end{aligned} \tag{II-5}$$

onde no primeiro termo à direita, o resultado para as funções esféricas de Bessel será tipo $\delta_{n,n'}$ somente se n e n' corresponderem à zeros das funções esféricas de Bessel, como no modelo de massas efetivas e não de combinações daquelas funções como no modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane.

O primeiro termo à direita corresponde a uma transição entre estados de bandas diferentes, como o que ocorre na absorção de um fóton e nesse caso, a dificuldade está apenas no cálculo da aplicação do operador momentum nas funções de Bloch que fora descrito no Apêndice I. Já o segundo termo dá conta de uma transição intrabanda e para calcular essa taxa de transição é necessário aplicar o operador da equação (II-3) nos harmônicos esféricos e nas funções esféricas de Bessel.

De forma geral o segundo termo da equação (II-5) é resolvido por

$$\begin{aligned} & \left\langle j_l \left(k_{nl} \frac{r}{a} \right) Y_l^m(\theta, \phi) \left| \vec{e} \cdot \vec{p} \right| j_{l'} \left(k_{n'l'} \frac{r}{a} \right) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \right\rangle = \\ & = \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} j_l \left(k_{nl} \frac{r}{a} \right) Y_l^m(\theta, \phi) \vec{e} \cdot \vec{p} \left[j_{l'} \left(k_{n'l'} \frac{r}{a} \right) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \right] r^2 \sin \theta d\phi d\theta dr \end{aligned} \quad (\text{II-6})$$

A integração no termo radial envolve ou uma derivada ou um termo proporcional a r^{-l} , e de agora em diante será adotada a seguinte notação:

$$\begin{aligned} J'_{l,l'}_{n,n'} &= \int_0^a r^2 j_l \left(k_{nl} \frac{r}{a} \right) \frac{d}{dr} \left[j_{l'} \left(k_{n'l'} \frac{r}{a} \right) \right] dr \\ J_{l,l'}_{n,n'} &= \int_0^a r^2 j_l \left(k_{nl} \frac{r}{a} \right) \frac{1}{r} j_{l'} \left(k_{n'l'} \frac{r}{a} \right) dr \end{aligned} \quad (\text{II-7})$$

Desta forma, a equação (II-6) pode ser resolvida para as três diferentes direções de polarização. Os termos podem ser divididos nas seguintes direções:

- \hat{e}_0

$$\begin{aligned}
 & \left\langle j_l \left(k_{nl} \frac{r}{a} \right) Y_l^m(\theta, \phi) \middle| \vec{e} \cdot \vec{p} \middle| j_{l'} \left(k_{n'l'} \frac{r}{a} \right) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \right\rangle_{e_0} = \\
 & \left\{ J'_{n,n'}{}^{l,l'} \left[\left(\frac{(l-m)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)} \right)^{1/2} \delta_{m,m'}^{l,l'+1} + \left(\frac{(l-m+1)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)} \right)^{1/2} \delta_{m,m'}^{l,l'-1} \right] + \right. \\
 & \left. + J_{n,n'}{}^{l,l'} \left[\left(\frac{(l^2-m^2)(l+m-1)^2}{(2l-1)(2l+1)} \right)^{1/2} \delta_{m,m'}^{l,l'+1} + \left(\frac{((l+1)^2-m^2)(l-m+2)^2}{(2l-1)(2l+1)} \right)^{1/2} \delta_{m,m'}^{l,l'-1} \right] \right\} e_0
 \end{aligned} \tag{II-8}$$

- \hat{e}_+

$$\begin{aligned}
 & \left\langle j_l \left(k_{nl} \frac{r}{a} \right) Y_l^m(\theta, \phi) \middle| \vec{e} \cdot \vec{p} \middle| j_{l'} \left(k_{n'l'} \frac{r}{a} \right) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \right\rangle_{e_+} = \\
 & \left\{ J'_{n,n'}{}^{l,l'} \left[\left(\frac{(l-m-1)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)} \right)^{1/2} \delta_{m,m'-1}^{l,l'+1} - \left(\frac{(l-m+1)(l+m)}{(2l+3)(2l+1)} \right)^{1/2} \delta_{m,m'-1}^{l,l'-1} \right] + \right. \\
 & \left. + J_{n,n'}{}^{l,l'} (m+1) \left[\left(\frac{(l-m)(l+m-1)}{(2l-1)(2l+1)} \right)^{1/2} \delta_{m,m'-1}^{l,l'+1} - \left(\frac{(l+1+m)(l+m+2)}{(2l+3)(2l+1)} \right)^{1/2} \delta_{m,m'-1}^{l,l'-1} \right] + \right. \\
 & \left. + J_{n,n'}{}^{l,l'} \left[\left(\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l-1)(2l+1)} \right)^{1/2} (l+m) \delta_{m,m'+1}^{l,l'+1} + \left(\frac{(l+1+m)(l+m+2)}{(2l+3)(2l+1)} \right)^{1/2} (l-m+1) \delta_{m,m'+1}^{l,l'-1} \right] \right\} \left(-\frac{e_+}{\sqrt{2}} \right)
 \end{aligned} \tag{II-9}$$

- \hat{e}_-

$$\begin{aligned}
 & \left\langle j_l \left(k_{nl} \frac{r}{a} \right) Y_l^m(\theta, \phi) \middle| \vec{e} \cdot \vec{p} \middle| j_{l'} \left(k_{n'l'} \frac{r}{a} \right) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \right\rangle_{e_-} = \\
 & \left\{ J'_{n,n'}{}^{l,l'} \left[-\left(\frac{(l+m-1)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)} \right)^{1/2} \delta_{m,m'+1}^{l,l'+1} + \left(\frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+3)(2l+1)} \right)^{1/2} \delta_{m,m'+1}^{l,l'-1} \right] + \right. \\
 & \left. + J_{n,n'}{}^{l,l'} (m-1) \left[\left(\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l-1)(2l+1)} \right)^{1/2} \delta_{m,m'+1}^{l,l'+1} - \left(\frac{(l+1-m)(l-m+2)}{(2l+3)(2l+1)} \right)^{1/2} \delta_{m,m'+1}^{l,l'-1} \right] + \right. \\
 & \left. + J_{n,n'}{}^{l,l'} \left[\left(\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l-1)(2l+1)} \right)^{1/2} (l-m) \delta_{m,m'-1}^{l,l'+1} + \left(\frac{(l+1-m)(l-m+2)}{(2l+3)(2l+1)} \right)^{1/2} (l+m+1) \delta_{m,m'-1}^{l,l'-1} \right] \right\} \left(\frac{e_-}{\sqrt{2}} \right)
 \end{aligned} \tag{II-10}$$

As equações acima mostram que as transições intrabanda, segundo termo da equação (II-4), ocorrem entre estados que contenham $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta m = 0, \pm 1$.

Para o modelo de massa efetiva, onde cada estado é definido por apenas uma função esférica de Bessel e por um harmônico esférico, as equações (II-8) a (II-10) determinam de forma direta as regras de seleção. Já para o modelo de Kane, a regra de seleção deve ser aplicada a cada um dos termos que constituem a função de onda completa dada no capítulo V.

De forma geral, toda a teoria desenvolvida para a absorção de dois fótons em pontos quânticos semicondutores considera que a distribuição dos nanocristais na amostra segue orientações arbitrárias, de modo que pode se considerar a luz não polarizada, ou seja, cada polarização tem a mesma contribuição: $e_x = e_y = e_z = \frac{1}{\sqrt{3}}$.

Apêndice III

Auto-Funções do Modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane

Os modelos apresentados nos Capítulos I e V, seguem ou a aproximação de ordem zero em $\vec{k} = 0$, no caso da massa efetiva ou de ordem um no caso do modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane. Para o primeiro modelo as funções de onda dos elétrons são descritas simplesmente pela multiplicação de uma função esférica de Bessel por um harmônico esférico, enquanto que na aproximação mais precisa, usa-se uma combinação linear daquelas funções.

Neste apêndice serão mostrados as auto-funções para os subespaços de $F = 3/2$ e $1/2$, no modelo de Kane, levando em conta as considerações feitas no Capítulo I, de que as bandas eletrônica e de *split-off* não se misturam entre si e também com as bandas de buraco, e que a função de onda é nula na superfície do ponto quântico.

A notação aqui usada será a mesma encontrada na literatura, o número quântico l é denominado por S, P, D , etc. Quando a função de onda do estado for composta por mais de uma

função j_l , será considerado o menor valor de l para a nomenclatura. Os estados serão descritos pelas funções esféricas de Bessel, harmônicos esféricos e os autovetores das bandas, dados no Apêndice I. Os coeficientes que multiplicam cada um dos termos são os coeficientes de Gleblish-Gordon calculados para a transformação do espaço de \vec{J} e \vec{L} para o de \vec{F} .

- $\vec{F} = 1/2, F_z = 1/2$

- Elétron:

$$\left| nEL^+_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nS^{(EL)}_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = j_0(k_{n,0} r/a) Y_0^0(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\left| nEL^-_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nP^{(EL)}_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} j_1(k_{n,1} r/a) \left(Y_1^0(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{2} Y_1^1(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

- Buraco Leve:

$$\left| nLH^+_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nP^{(LH)}_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = j_1(k_{n,1} r/a) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} Y_1^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} Y_1^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} Y_1^1(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

$$\left| nLH^-_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nD^{(EL)}_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}} j_2(k_{n,2} r/a) \left(Y_2^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle - \sqrt{2} Y_2^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + 2Y_2^1(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - 2Y_2^2(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \right)$$

- Split-Off:

$$\left| nSO^+_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nP^{(SO)}_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} j_1(k_{n,1} r/a) \left(Y_1^0(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{so} - \sqrt{2} Y_1^1(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{so} \right)$$

$$\left| nSO^-_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nS^{(SO)}_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = j_0(k_{n,0} r/a) Y_0^0(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{so}$$

- $\vec{F} = 1/2, F_z = -1/2$

- Elétron:

$$\left| nEL^+_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nS^{(EL)}_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = j_0(k_{n,0} r/a) Y_0^0(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\left| nEL^-_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nP^{(EL)}_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} j_1(k_{n,1} r/a) \left(-Y_1^0(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{2} Y_1^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

- Buraco Leve:

$$\left| nLH^+_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nP^{(LH)}_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = j_1(k_{n,1} r/a) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} Y_1^1(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} Y_1^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} Y_1^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

$$\left| nLH^-_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nD^{(EL)}_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}} j_2(k_{n,2} r/a) \left(-Y_2^1(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle + \sqrt{2} Y_2^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \right. \\ \left. -\sqrt{3} Y_2^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + 2Y_2^{-2}(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \right)$$

- Split-Off:

$$\left| nSO^+_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nP^{(SO)}_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} j_1(k_{n,1} r/a) \left(-Y_1^0(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{so} + \sqrt{2} Y_1^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{so} \right)$$

$$\left| nSO^-_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nS^{(SO)}_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = j_0(k_{n,0} r/a) Y_0^0(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{so}$$

- $\vec{F} = 3/2, F_z = 3/2$

- Elétron:

$$\left| nEL^+_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} \right\rangle = \left| nD^{(EL)}_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} j_2(k_{n,2} r/a) \left(Y_2^1(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - 2Y_2^2(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

$$\left| nEL^-_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} \right\rangle = \left| nP^{(EL)}_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} \right\rangle = j_1(k_{n,1} r/a) Y_1^1(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

- Mistura de Buracos (os termos nK_{F, F_z}^\pm são constantes que normalizam as funções de onda:

$$\begin{aligned} \left| nM^+_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} \right\rangle = \left| nP^{(M)}_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} \right\rangle = \left(nK^+_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} \right) & \left\{ \left[9 \frac{j_3(k_{n,LH})}{j_3(k_{n,HH})} j_1(k_{n,HH} r/a) + j_1(k_{n,LH} r/a) \right] \left[\sqrt{\frac{3}{5}} Y_1^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}} Y_1^1(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right] + \right. \\ & \left[3 \frac{j_3(k_{n,LH})}{j_3(k_{n,HH})} j_3(k_{n,HH} r/a) - 3j_3(k_{n,LH} r/a) \right] \left[\frac{1}{\sqrt{35}} Y_3^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle - \frac{2}{\sqrt{35}} Y_3^1(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \right. \\ & \left. \left. + \sqrt{\frac{10}{35}} Y_3^2(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{20}{35}} Y_3^3(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left| nM^-_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} \right\rangle = \left| nS^{(M)}_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} \right\rangle = \left(nK^-_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} \right) & \left\{ \left[\frac{j_2(k_{n,LH})}{j_2(k_{n,HH})} j_0(k_{n,HH} r/a) + j_0(k_{n,LH} r/a) \right] \left[Y_0^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \right] + \right. \\ & \left. \left[\frac{j_3(k_{n,LH})}{j_3(k_{n,HH})} j_2(k_{n,HH} r/a) - j_2(k_{n,LH} r/a) \right] \left[\frac{1}{\sqrt{5}} Y_2^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}} Y_2^1(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}} Y_2^2(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right] \right\} \end{aligned}$$

- Split-Off:

$$\left| nSO^+_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} \right\rangle = \left| nP^{(SO)}_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} \right\rangle = j_1(k_{n,1} r/a) Y_1^1(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{SO}$$

$$\left| nSO^-_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} \right\rangle = \left| nD^{(SO)}_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} j_2(k_{n,2} r/a) \left(Y_2^1(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{SO} - 2Y_2^2(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{SO} \right)$$

- $\vec{F} = 3/2, F_z = 1/2$

- Elétron:

$$\left| nEL^+_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nD^{(EL)}_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} j_2(k_{n,2} r/a) \left(\sqrt{2} Y_2^0(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{3} Y_2^1(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

$$\left| nEL^-_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nP^{(EL)}_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} j_1(k_{n,1} r/a) \left(\sqrt{2} Y_1^0(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + Y_1^1(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

- Mistura de Buracos:

$$\begin{aligned} \left| nM^+_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nP^{(M)}_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = (nK^+_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}) & \left\{ \left[9 \frac{j_3(k_{n,LH})}{j_3(k_{n,HH})} j_1(k_{n,HH} r/a) + j_1(k_{n,LH} r/a) \right] \left(-\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{15}} Y_1^1(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{\sqrt{15}} Y_1^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}} Y_1^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \right) + \left[3 \frac{j_3(k_{n,LH})}{j_3(k_{n,HH})} j_3(k_{n,HH} r/a) - 3 j_3(k_{n,LH} r/a) \right] \left(\frac{2}{\sqrt{35}} Y_3^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle + \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{3}{\sqrt{35}} Y_3^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{12}{35}} Y_3^1(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{10}{35}} Y_3^2(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left| nM^-_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nS^{(M)}_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = (nK^-_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}) & \left\{ \left[\frac{j_2(k_{n,LH})}{j_2(k_{n,HH})} j_0(k_{n,HH} r/a) + j_0(k_{n,LH} r/a) \right] \left(Y_0^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right) + \right. \\ & \left. \left[\frac{j_3(k_{n,LH})}{j_3(k_{n,HH})} j_2(k_{n,HH} r/a) - j_2(k_{n,LH} r/a) \right] \left(\sqrt{\frac{2}{5}} Y_2^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle - \frac{1}{\sqrt{5}} Y_2^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}} Y_2^2(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \right) \right\} \end{aligned}$$

- Split-Off:

$$\left| nSO^+_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nP^{(SO)}_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} j_1(k_{n,1} r/a) \left(\sqrt{2} Y_1^0(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{SO} + Y_1^1(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{SO} \right)$$

$$\left| nSO^-_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nD^{(SO)}_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} j_2(k_{n,2} r/a) \left(\sqrt{2} Y_2^0(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{SO} - \sqrt{3} Y_2^1(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{SO} \right)$$

- $\bar{F} = 3/2, F_z = -1/2$

- Elétron:

$$\left| nEL^+_{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nD^{(EL)}_{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} j_2(k_{n,2} r/a) \left(\sqrt{3} Y_2^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{2} Y_2^0(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

$$\left| nEL^-_{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nP^{(EL)}_{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} j_1(k_{n,1} r/a) \left(Y_1^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{2} Y_1^0(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

- Mistura de Buracos:

$$\begin{aligned} \left| nM^+_{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nP^{(M)}_{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = & \left(nK^+_{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}} \right) \left\{ \left[9 \frac{j_3(k_{n,LH})}{j_3(k_{n,HH})} j_1(k_{n,HH} r/a) + j_1(k_{n,LH} r/a) \right] \left(-\frac{1}{\sqrt{15}} Y_1^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \right. \right. \\ & + \frac{4}{\sqrt{30}} Y_1^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}} Y_1^1(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \right) + \left[3 \frac{j_3(k_{n,LH})}{j_3(k_{n,HH})} j_3(k_{n,HH} r/a) - 3 j_3(k_{n,LH} r/a) \right] \left(\sqrt{\frac{10}{35}} Y_3^{-2}(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle + \right. \\ & \left. \left. - \sqrt{\frac{12}{35}} Y_3^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{3}{\sqrt{35}} Y_3^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \frac{2}{\sqrt{35}} Y_3^1(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left| nM^-_{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nS^{(M)}_{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = & \left(nK^-_{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}} \right) \left\{ \left[\frac{j_2(k_{n,LH})}{j_2(k_{n,HH})} j_0(k_{n,HH} r/a) + j_0(k_{n,LH} r/a) \right] \left(Y_0^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right) + \right. \\ & \left. \left[\frac{j_3(k_{n,LH})}{j_3(k_{n,HH})} j_2(k_{n,HH} r/a) - j_2(k_{n,LH} r/a) \right] \left(\sqrt{\frac{2}{5}} Y_2^{-2}(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle - \frac{1}{\sqrt{5}} Y_2^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}} Y_2^1(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \right) \right\} \end{aligned}$$

- Split-Off:

$$\left| nSO^+_{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nP^{(SO)}_{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} j_1(k_{n,1} r/a) \left(Y_1^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{so} + \sqrt{2} Y_1^0(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{so} \right)$$

$$\left| nSO^-_{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \left| nD^{(SO)}_{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} j_2(k_{n,2} r/a) \left(\sqrt{3} Y_2^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{so} - \sqrt{2} Y_2^0(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{so} \right)$$

- $\vec{F} = 3/2, F_z = -3/2$

- Elétron:

$$\left| nEL^+_{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} \right\rangle = \left| nD^{(EL)}_{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} j_2(k_{n,2} r/a) \left(2Y_2^{-2}(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - Y_2^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

$$\left| nEL^-_{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} \right\rangle = \left| nP^{(EL)}_{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} \right\rangle = j_1(k_{n,1} r/a) Y_1^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

- Mistura de Buracos:

$$\begin{aligned} \left| nM^+_{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} \right\rangle = \left| nP^{(M)}_{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} \right\rangle = & \left(nK^+_{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} \right) \left\{ \left[9 \frac{j_3(k_{n,LH})}{j_3(k_{n,HH})} j_1(k_{n,HH} r/a) + j_1(k_{n,LH} r/a) \right] \left[\sqrt{\frac{2}{5}} Y_1^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{3}{5}} Y_1^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right] + \right. \\ & \left[3 \frac{j_3(k_{n,LH})}{j_3(k_{n,HH})} j_3(k_{n,HH} r/a) - 3 j_3(k_{n,LH} r/a) \right] \left[\sqrt{\frac{20}{35}} Y_3^{-3}(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{10}{35}} Y_3^{-2}(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \right. \\ & \left. \left. + \frac{2}{\sqrt{35}} Y_3^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \frac{1}{\sqrt{35}} Y_3^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left| nM^-_{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} \right\rangle = \left| nS^{(M)}_{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} \right\rangle = & \left(nK^-_{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} \right) \left\{ \left[\frac{j_2(k_{n,LH})}{j_2(k_{n,HH})} j_0(k_{n,HH} r/a) + j_0(k_{n,LH} r/a) \right] \left[Y_0^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \right] + \right. \\ & \left. \left[\frac{j_3(k_{n,LH})}{j_3(k_{n,HH})} j_2(k_{n,HH} r/a) - j_2(k_{n,LH} r/a) \right] \left[\sqrt{\frac{2}{5}} Y_2^{-2}(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{5}} Y_2^0(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{2}{5}} Y_2^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right] \right\} \end{aligned}$$

- Split-Off:

$$\left| nSO^+_{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} \right\rangle = \left| nP^{(SO)}_{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} \right\rangle = j_1(k_{n,1} r/a) Y_1^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{SO}$$

$$\left| nSO^-_{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} \right\rangle = \left| nD^{(SO)}_{\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} j_2(k_{n,2} r/a) \left(2Y_2^{-2}(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_{SO} - Y_2^{-1}(\theta, \phi) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_{SO} \right)$$

Os estados acima descritos são usados para calcular as taxas de transição de dois-fótons pelo modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane usando as equações do Apêndice II para as regras de seleção. Essas regras aplicam-se a cada termo de uma das 36 auto-funções acima expostas.

As auto-funções de *split-off* não tem termos de buracos leves ou pesados pois essa banda foi considerada como sendo remota em relação as dos buracos. Essa consideração deve ser quebrada quando se trata de pontos quânticos.

Referências Bibliográficas

- [1] C.R. Berry, “*Structure and optical absorption of AgI microcrystals*”, Phys. Rev. **161**, 848 (1967).
- [2] C.R. Berry, “*Effects of crystal surface on optical absorption edge of AgBr*”, Phys. Rev. **153**, 989 (1967).
- [3] A.L. Efros e A.L. Efros, “*Interband absorption of light in a semiconductor sphere*,” Sov. Semicond. **16**, 772 (1982).
- [4] F.F. Fang e W.E. Howard, “*Negative field-effect mobility on (100) Si surfaces*”, Phys. Rev. Lett. **16**, 787 (1966).
- [5] S.V. Kershaw, M.T. Harrison e M.G. Burt, “*Putting nanocrystals to work: from solutions to devices*”, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **361**, 331 (2003).
- [6] E. Garmire, “*Nonlinear optics in semiconductors*”, Physics Today **47**, 42 (1994).
- [7] G. P. Banfi, V. Degiorgio e D. Ricard, “*Nonlinear optical properties of semiconductor nanocrystals*”, Adv. Phys. **47**, 447 (1998).

- [8] D. Cotter, M. G. Burt, R. J. Manning, "Below-band-gap third-order optical nonlinearity of nanometer-size semiconductor crystallites," *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1200 (1992).
- [9] B. Yu, C. Zhu, e F. Gan, "Nonlinear optical absorption and refraction by CdTe microcrystals doped in glass", *J. Appl. Phys.* **87**, 1759 (2000).
- [10] H.L. Fragnito, J.M.M. Rios, A.S. Duarte, E. Palange, J.A.M. Neto, C.L. Cesar, L.C. Barbosa, O.L. Alves, C.H.B. Cruz, "Nonlinear-optical properties and femtosecond dynamics of CdTe quantum dots", *J. Phys. Cond. Matt.* **5**, Suppl. 33A (1993).
- [11] S. Tsuda e C.H.B. Cruz, "Femtosecond response time in a polarization-rotation switch using semiconductor-doped glasses", *Opt. Lett.* **16**, 1596 (1991);
- [12] L. A. Padilha, A. A. R. Neves, C.L. Cesar, L. C. Barbosa, and C. H. B. Cruz, "Recombination processes in CdTe quantum-dot-doped glasses", *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3256 (2004).
- [13] K. Tsunetomo, S. Ohtsuka, T. Koyama, S. Tanaka, F. Sasaki, and S. Kobayashi, "Ultrafast nonlinear optical resonanse of CdTe microcrystallite-doped glasses fabricated by laser evaporation", *Nonlinear Opt.* **13**, 109 (1995).
- [14] X. Peng, M.C. Schlamp, A.V. Kadavanich e A.P. Alivisatos, "Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility", *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7019 (1997).
- [15] J. Fu, O.V. Przhonska, L.A. Padilha, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, M.V. Bondar, Y.L. Slominsky, A.D. Kachkovski, "Two-photon absorption studies of polymethine and squaraine dyes with analogical structures", in *CLEO/QELS 2006*, Long Beach, CA (2006).
- [16] D.R. Larson, W.R. Zipfel, R.M. Williams, S.W. Clark, M.P. Bruchez, F.W. Wise, and W.W. Webb, "Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo", *Science* **30**, 1434 (2003).
- [17] A.J. Nozik, "Quantum dot solar cells", *Phys. E* **14**, 115 (2002).

- [18] R.D. Schaller, V.M. Agranovich, V.I. Klimov, “*High-efficiency carrier multiplication through direct photogeneration of multi-excitons via virtual single-exciton states*”, *Nature Phys.* **1**, 189 (2005).
- [19] C. Day, “*Semiconductors quantum dots take first steps toward spin-based quantum computation*”, *Phys. Today* **59** (3), 16 (2006).
- [20] D. Loss, D.P. DiVicenzo, “*Quantum computation with quantum dots*”, *Phys. Rev. A* **57**, 120 (1998).
- [21] J.A. Medeiros-Neto, “*Desenvolvimento e caracterização de nanoestruturas do tipo $CdTe_xS_{1-x}$ em vidros borosilicatos*”, Tese de Doutorado, IFGW (1992).
- [22] V.C.R. Solano, “*Estudo do controle do crescimento de nanoestruturas semicondutoras do tipo $CdTe$ e $CdTeS$ em matrizes vitreas borosilicatos*”, Tese de Doutorado, IFGW (1996).
- [23] R.F.C. Rojas, “*Fabricação e caracterização de vidros dopados com quantum dots de $PbTe$* ”, Tese de Doutorado, IFGW (1998).
- [24] A.A.R. Neves, “*Nanocristais coloidais de semicondutores II-VI e IV-VI*”, Tese de Mestrado, IFGW (2002).
- [25] W.L. Moreira, “*Síntese e estabilização de pontos quânticos coloidais de semicondutores II-VI e V-VI*”, Tese de Mestrado, IFGW (2005).
- [26] S. Tsuda, “*Espectroscopia de femtosegundos em vidros dopados com CdS_xSe_{1-x} e pontos quânticos de $CdTe$* ”, Tese de Doutorado, IFGW (1994).
- [27] C.R.M. Oliveira, “*Estudo de confinamento quântico em semicondutores II-VI*”, Tese de Doutorado, IFGW (1995).
- [28] P. C. Sercel and K. J. Vahala, “*Analytical formalism for determining quantum-wire and quantum-dot band structure in the multiband envelope-function approximation*”, *Phys. Rev. B* **42**, 3690 (1990).
- [29] A.I. Ekimov, F. Hache, M.C. Schanne-Klein, D. Richard, C. Flytzanis, I.A. Kudryavtsev, T.V. Yazeva, A.V. Rodina, and A.L. Efros, “*Absorption and intensity-dependent*

- photoluminescence measurements on CdSe quantum-dots: assignment of the first electronic transitions*”, J. Opt. Soc. Am. B **10**, 100 (1993).
- [30] R.E.M. Priero, “*Dinâmica de Femtossegundos em Pontos Quânticos de CdTe*”, Tese de Doutorado, IFGW (1998).
- [31] M.L. Redígolo, “*Fotoluminescência resolvida do tempo em pontos quânticos de CdTe*”, Tese de Mestrado, IFGW (1998).
- [32] M.L. Redígolo, “*Caracterização óptica de pontos quânticos de CdTe em matriz vítrea*”, Tese de Doutorado, IFGW (2002).
- [33] E. Rodriguez, “*Fabricação de multicamadas de quantum dots de PbTe por Laser Ablation*”, Tese de Doutorado, IFGW (2004).
- [34] G.J. Jacob, “*Produção e caracterização de fibras ópticas feitas de vidros teluritos dopados com pontos quânticos de PbTe*”, Tese de Mestrado, IFGW (2005).
- [35] E. Rodriguez, E. Jimenez, L.A. Padilha, C.B. de Araújo, C.L. Cesar, L.C. Barbosa, “*PbTe quantum dots: SiO₂ multilayers for optical devices*”, Proc. of SPIE **5734**, 116 (2005);
- [36] A. V. Fedorov, A. V. Barany, and K. Inoue, “*Two-photon transitions in systems with semiconductor quantum dots*”, Phys. Rev. B **54**, 8627 (1996).
- [37] E.O. Kane, *Semiconductors & Semimetals*, v.1, Cap. 3
- [38] C. Kittel, “*Introduction to Solid State Physics*”, John Wiley & Sons, Inc., 6a Ed. Toronto (1986);
- [39] E. Merzbacher, “*Quantum Mechanics*”, John Wiley & Sons, Inc., Tóquio (1961);
- [40] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu. et al., “*Quantum Mechanics*”, John Wiley & Sons, (1977);
- [41] G. Arfken, “*Mathematical Methods for Physicists*”, New York: Academic (1970);
- [42] T. Richard, P. Lefebvre, H. Mathieu, and J. Allègre, “*Effects of finite spin-orbit splitting on optical properties of spherical semiconductor quantum dots*” Phys. Rev. B **53** (11), 7287 (1996);

- [43] M.L. Redígolo, W.A. Arellano, L.C. Barbosa, C.H. Brito Cruz, C.L. Cesar, and A.M. de Paula, “*Temperature dependence of the absorption spectra in CdTe-doped glasses*” *Semicond. Sci. Tech.* **14** (1), 58 (1999);
- [44] P. Lawaetz, “*Valence band parameters in cubic semiconductors*”, *Phys. Rev. B* **4**, 4 (1971).
- [45] J.A. Medeiros-Neto, “*Desenvolvimento e caracterização de nanoestruturas do tipo CdTe_xS_{1-x} em vidros borossilicatos*”, Tese de Doutorado, IFGW (1992),
- [46] W. William Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, “*Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals*”, *Chem. Mater.* **15**, 2854 (2003).
- [47] W. William Yu, X. Peng, “*Formation of High-quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in non-coordinating solvents: tunable reactivity of monomers*”, *Angew. Chem. Ed.* **41**, 2368 (2002).
- [48] S.D. Bunge, K.M. Krueger, T.J. Boyle, M.A. Rodriguez, T.J. Headley, and V.L. Colvin, “*Growth and morphology of cadmium chalcogenides: the synthesis of nanorods, tetrapods, and spheres from CdO and Cd(O₂CCH₃)₂*,” *J. Mater. Chem.* **13**, 1705 (2003).
- [49] L. Qu, X. Peng, “*Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth*”, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 2049 (2002).
- [50] C.H. Brito Cruz e H.L. Fragnito, “*Fenômenos Ultrarápidos: Geração de Pulsos Laseres Ultracurtos e Suas Aplicações*”, UNICAMP (2000);
- [51] D.J. Bradley e G.H.C. New, “*Ultrashort Pulse Measurements*”, *Proc. IEEE* **62**, 314 (1974);
- [52] J.A. Armstrnag, “*Measurement of Picosecond Laser Pulsewidths*”, *Appl. Phys. Lett.*, **10**, 16 (1967);
- [53] K.L. Sala, G.A. Kenney-Wallace e G.E. Hall, “*CW Autocorrelation measurements of Picosecond Laser Pulse*”, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-16**, 990 (1980);
- [54] E.P. Ippen e C.V. Shank, “*Techniques of Measurement*”, *Ultrashort Laser Pulses*, 1978, **83**, Berlin, Springer Verlag (2000);
- [55] B.E.A. Saleh e M.C. Teich, “*Fundamentals of Photonics*”, Cap. 19, John Wiley & Sons, Inc, Toronto (1991);

- [56] V.I. Klimov and D.W. McBranch, “*Auger-process-induced charge separation in semiconductor nanocrystals*”, Phys. Rev. B **55**, 13173 (1997);
- [57] C.R.M. de Oliveira, A.M. de Paula, F.O. Plentz Filho, J.A. Medeiros Neto, L.C. Barbosa, O.L. Alves, E.A. Menezes, J.M.M. Rios, H.L. Fragnito, C.H.B. Cruz, and C.L. César, “*Probing the quantum-dot size distribution in CdTe-doped glasses by photoluminescence excitation spectroscopy*”, Appl. Phys. Lett. **66**, 439 (1995).
- [58] V. Klimov, P.Haring Bolivar, and H. Kurtz, “*Ultrafast carrier dynamics in semiconductor quantum dots*”, Phys. Rev. B **53**, 1463 (1995);
- [59] M.G. Bawendi, P.J. Carroll, W.L. Wilson, and L.E. Brus, “*Luminescence properties of CdSe quantum crystallites – resonance between interior and surface localized states*”, J. Chem. Phys. **96**, 946 (1992);
- [60] Y. Wang and N. Herron, “*Photoluminescence and relaxation dynamics of CdS superclusters zeolites*”, J. Phys. Chem. **92**, 4988 (1988);
- [61] U. Uhrig, L. Banyani, S. Gaponenko, A. Wörner, N. Neuroth, and, C. Klingshirn, “*Linear and nonlinear optical studies of CdS_{1-x}Se_x quantum dots*”, Phys. D. **20**, 345 (1991);
- [62] Y. Liu, V.C.S. Reynoso, L.C. Barbosa, R.F. Rojas, H.L. Fragnito, C.L. Cesar, and O.L. Alves, “*Trap elimination in CdTe quantum dots in glasses*”, J. Mat. Sci. Lett. **14**, 635 (1995);
- [63] X. Ai, R. Jin, C. Ge, J. Wang, Y. Zou, X. Zhou, and X. Xiao, “*Femtosecond investigation of charge carrier dynamics in CdSe nanocluster films*”, J. Chem Phys, **106**, 3387 (1997);
- [64] N.F. Borrelli, D.W. Hall, H.J. Holland, and D.W. Smith, “*Quantum confinement effects of semiconducting microcrystalitres in glass*”, J. Appl. Phys. **51**, 5399 (1987);
- [65] U. Woggon, “*Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*”, Ed. Springer, Berlin (1997);
- [66] A.M. de Paula, L.C. Barbosa, C.H.B. Cruz, O.L. Alves, J.A. Sanjurjo, and C.L. Cesar, “*Size effects on the phonon spectra of quantum dots in CdTe-doped glasses*”, Appl. Phys. Lett. **69**, 357 (1996);

- [67] M.C. Klein, F. Hache, D. Ricard, and C. Flytzanis, “*Size dependence of the electron-phonon coupling in semiconductor nanospheres – the case of CdSe*”, Phys. Rev. B **42**, 11123 (1990);
- [68] E. Hanamura, “*Very large optical nonlinearity of semiconductor microcrystallites*”, Phys. Rev. B **37**, 1273 (1988);
- [69] U. Bockelmann, “*Exciton relaxation and radiative recombination in semiconductor quantum dots*”, Phys Rev. B **48**, 17637 (1993);
- [70] L. A. Padilha, C.L. Cesar, L. C. Barbosa, and C. H. B. Cruz, “*Measurement of the response time in CdTe quantum dots*”, Proceedings of XXVII ENFMC, Poços de Caldas-MG (2004);
- [71] C. Burda, S. Link, M.B. Mohamed, and M. El-Sayed, “*The pump power dependence of the femtosecond relaxation of CdSe nanoparticles observed in the spectral range from visible to infrared*”, J. Chem. Phys. **116**, 3828 (2002);
- [72] M. Ghanassi, M.C. Schanne-Klein, F. Hache, A.I. Ekimov, Richard D., and C. Flytzanis, “*Time resolved measurements of carrier recombination in experimental semiconductor doped glasses – confirmation of the role of the Auger recombination*”, Appl. Phys, Lett. **62**, 78 (1993).
- [73] K.W. DeLong, A. Gabel, C.T. Seaton, and G.I. Stegeman, “*Nonlinear transmission, 4-wave mixing, photo-darkening, and the effects of the carrier density dependent nonlinearities in semiconductor doped glasses*”, J. Opt. Soc. Am. B. **6**, 1306 (1989).
- [74] C.H.B. Cruz, C.L. Cesar, L.C. Barbosa, A.M. de Paula, S. Tsuda, “*Ultrafast processes in semiconductor doped glasses*”, App. Surf. Sci. **110**, 30 (1997)
- [75] F.X. Wu, J.W. Lewis, D.S. Klinger, and J.Z. Zhang, “*Unusual excitation intensity dependence of fluorescence of CdTe nanoparticles*”, J. Chem. Phys. **118**, 12 (2003);
- [76] J.S. Aitchison, A. Villeneuve, and G.I. Stegeman, “*All-optical switching in 2 casascaded nonlinear directional-coupler*” Opt. Lett. **4**, 698 (1995).
- [77] P. Millar, J.S. Aitchison, J.U. Kang, G.I. Stegeman, A. Villeneuve, G.T. Kennedy, and W. Sibbett, “*Nonlinear waveguides in AlGaAs*”, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 3224 (1997);
- [78] P.W. Smith, “*Optical switching in glass-fiber - experiment*”, Jour. Physique **49**, C2-23 (1988);

- [79] K. Al-hemyari, A. Villeneuve, J.U. Kang, J.S. Aitchison, C.N. Ironside, and G.I. Stegeman, “Ultrafast all-optical switching in GaAlAs directional couplers at $1.55\mu\text{m}$ without multiphoton absorption”, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3562 (1993);
- [80] A.J.P. Braga, “Medidas de Difusidade Térmica em $\text{TBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (supercondutor de alto T_c) com Técnicas Fotoacústicas”, Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP (1988);
- [81] D.C. Hutchings, M. Sheik-Bahae, D.J. Hagan, and E.W. Van Stryland, “Kramers-Kronig relations in non-linear optics”, *Opt. Quantum Electron.* **24**, 1 (1992);
- [82] M. Sheik-Bahae, D.C. Hutchings, D.J. Hagan, and E.W. Van Stryland, “Dispersion of the bound electronic nonlinear refraction in solids”, *IEEE J. Quantum Electron.* **27**, 1296 (1991);
- [83] D.C. Hutchings and E. W. Van Stryland, “Nondegenerate two-photon absorption in zinc blende semiconductors,” *J. Opt. Soc. Am. B* **9**, 2065 (1992).
- [84] Y. Tomita, M. Shibata, and J. Bergquist, “Effects of free-carrier absorption on time-resolved pump-probe 2-photon absorption in semiinsulating semiconductors”, *J. Appl. Phys.* **72**, 1075 (1992).
- [85] J. Fu, L.A. Padilha, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, M.V. bondar, Y.L. Slominsky, and A.D. Kachkovski, “Experimental and theoretical approaches to understanding two-photon absorption in polymethine and squaraine molecules”, *J. Opt. Soc. B* **24**, 67 (2007).
- [86] R.A. Negres, J.M. Hales, A. Kobayakov, D.J. Hagan, and E.W. Van Stryland, “Experiment and analysis of two-photon spectroscopy using a white-light continuum probe”, *IEEE J. Quantum Electron.* **38**, 1205 (2002).
- [87] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan, and E.W. Van Stryland, “Sensitive measurements of optical nonlinearities using single beam”, *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760-769 (1990).
- [88] J.M. Hales, D.J. Hagan., E.W. Van Stryland, K.J. Schafer, A.R. Morales, K.D. Belfield, P. Pacher, O. Kwon, E. Zojer, and J.L. Bredas, “Resonant enhancement of two-photon absorption in substituted fluorene molecules”, *J. Chem. Phys.* **121**, 3152 (2004).
- [89] P. Klocek, *Handbook of Infrared Optical Materials*.

- [90] E. W. Van Stryland, M. A. Woodall, H. Vanherzeele, and M. J. Soileau, “*Energy band-gap dependence of two-photon absorption*”, Opt. Lett. **10**, 490 (1985).
- [91] B.S. Wherrett, “*Scaling rules for multifoton interband absorption in semiconductors*”, J. Opt. Soc. B **1**, 67 (1984).
- [92] C. Flytzanis, D. Ricard, and M.C. Schanne-Klein, “” J. of Lumin. **70**, pp. 212 (1996).
- [93] A.S. Duarte, H. L. Fragnito, and E. Palange, “*Light induced permanent modifications of the nonlinear optical properties in semiconductor doped glasses*” Solid State Commun. **100**, 463 (1996).
- [94] C. Xu and W.W. Webb, “*Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm*”, J. Opt. Soc. Am. B **13**, 481 (1996).
- [95] M. Göppert-Mayer, “*Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen,*” Ann. Phys. **9**, 273 (1931).
- [96] S.J. Chung, S. Zheng, T. Odani, L. Beverina, J. Fu, L.A. Padilha, A. Biesso, et.al., “*Extended Squaraine Dyes with large two-photon cross-section*”, J. Am Chem. Soc. **128**, 14444 (2006).
- [97] M.E. Schmidt, S.A. Blaton, M.A. Hines, and P. Guyot-Sionnest, “*Size-dependent two-photons excitation spectroscopy of CdSe nanocrystals*”, Phys. Rev. B **53**, 12629 (1996).
- [98] J.D. Gaskill, “*Linear Systems, Fourier Transforms, and Optics*”, New York: Wiley (1978).
- [99] D. Wearie, B.S. Wherrett, D.A.B. Miller, and S.D. Smith, “*Effect of low-power nonlinear refraction on laser beam propagation in InSb*”, Opt. Lett. **4**, 331 (1974).
- [100] S. Tsuda, “*Comutação óptica ultra-rápida com vidros dopados com semicondutores*”, Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP (1991)
- [101] E.L. Falcão-Filho, C.A.C. Bosco, G.S. Maciel, L.H. Acioli, C.B. de Araújo, A.A. Lipoviskii, and D.K. Tagantsev, “*Third-order optical nonlinearity of a transparent glass ceramic containing sodium niobate nanocrystals*”, Phys. Rev. B **69**, 134204 (2004).

- [102] R. De Salvo, A.A. Said, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, and M. Sheik-Bahae, “*Infrared to ultraviolet measurements of two-photon absorption and $n(2)$ in wide bandgap solids*”, IEEE J. Quantum Electron **QE-32**, 1324 (1996).
- [103] M. Dinu, F. Quochi, and H. Garcia, “*Third order nonlinearities in silicon at telecom wavelengths*”, Appl. Phys. Lett. **82**, 2954 (2003).
- [104] H. I. Elim, W. Ji, A. H. Yuwono, J. M. Xue, and J. Wang, “*Ultrafast optical nonlinearity in poly(methylmethacrylate)-TiO₂ nanocomposites*”, Appl. Phys. Lett. **82**, 2691 (2003).
- [105] R.H. Parmenter, “*Symmetry properties of the energy bands for zincblend structure*”, Phys. Rev. **100**, 573 (1955).
- [106] G. Dresselhaus, “*Spin-orbits coupling effects in zincblende structure*”, Phys. Rev. **100**, 580 (1955).
- [107] E.O. Kane, “*Band structure of indium antimonide*”, J. Phys. Chem. Solids **1**, 249 (1957).