

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

INSTITUTO DE FÍSICA

ANTONIO CARLOS BRANDÃO SILVA

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS NÃO LINEARES DOS  
NANOTUBOS DE CARBONO DE ÚNICA PAREDE SEMICONDUTORES E  
METÁLICOS

MACEIÓ  
2013

ANTONIO CARLOS BRANDÃO SILVA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS NÃO LINEARES DOS NANOTUBOS DE  
CARBONO DE ÚNICA PAREDE SEMICONDUTORES E METÁLICOS

Dissertação apresentada ao Departamento de  
Física da Universidade Federal de Alagoas,  
como parte dos requisitos para obtenção do  
Título de Mestre em Ciências.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Eduardo Jorge da  
Silva Fonseca

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Márcio A. R.  
C. Alencar

MACEIÓ  
2013

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

**Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos**

- S586e Silva, Antonio Carlos Brandão.  
Estudo e caracterização das propriedades óticas não lineares dos nanotubos de carbono de única parede semicondutores e metálicos / Antonio Carlos Brandão Silva. – 2013.  
87 f. ; il.
- Orientador: Eduardo Jorge da Silva Fonseca.  
Coorientador: Márcio A. R. C. Alencar.  
Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2013.
- Bibliografia: f. 83-86.  
Apêndices: f. 87-88.
1. Nanotubos de carbono. 2. Varredura Z. 3. Ótica não linear.  
4. Índice de refração. I. Título.

CDU: 535.32



**Universidade Federal de Alagoas**  
**Instituto de Física**

Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões  
Cidade Universitária  
Tabuleiro dos Martins  
57072-970 Maceió - AL, Brasil  
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE**  
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

*“Estudo das Propriedades Óticas não Lineares dos  
Nanotubos de Carbono Semicondutores e Metálicos”.*

por

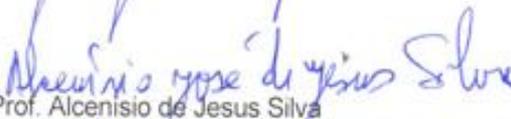
Antônio Carlos Brandão Silva

A Banca Examinadora composta pelos professores Eduardo Jorge da Silva Fonseca (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, José Joatan Rodrigues Júnior, do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, e Alcenisio de Jesus Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas consideram o candidato aprovado com grau "A".

Maceió, 02 de agosto de 2013

  
Prof. Eduardo Jorge da Silva Fonseca

  
Prof. José Joatan Rodrigues Júnior

  
Prof. Alcenisio de Jesus Silva

*A toda a minha família.*

## AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Deus por estar sempre presente em minha vida e iluminar o meu caminho.
- Aos meus pais, por sempre terem me apoiado, pelos os ensinamentos, por caminhar sempre ao meu lado mesmo estando distante, por estarem sempre de braços abertos, pelo grande exemplo de luta e coragem e por acreditarem em mim. Amo vocês.
- A minha querida irmã Cleo por todo apoio e carinho.
- Ao professor Eduardo Fonseca, pela orientação e os grandes ensinamentos.
- Ao professor Marcio A. R. C. Alencar, pela co-orientação e os grandes ensinamentos.
- Ao professor Cristiano Fantini da UFMG.
- A toda a minha família, pelo carinho.
- A minha querida Silvana por todo apoio e carinho.
- Aos meus grandes amigos, Manasses, Marcão, Rudson e o sempre alucinado Leonardo, os quais tiveram um papel importante ao longo da trajetória.
- Aos meus queridos colegas do grupo OPTMA, em especial a Ana e a Patrícia pela grande ajuda no laboratório.
- Aos amigos Geraldo, Fábio, Elpidio.
- Ao grande Danilo, pela ajuda no laboratório e pela amizade. Obrigado meu amigo.
- Ao meu grande amigo Marlon, pelas longas conversas, apoio e os grandes ensinamentos de como lavar uma cubeta.
- Ao grande Alcenisio, pelo companheirismo e os momentos de idéias alucinadas no laboratório.
- Aos colegas da batecaverna, Beliato, Robenilson, Cleberson pelas grandes conversas, as quais me fazia lembrar a minha linda Bahia.
- A todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram para realização deste trabalho.
- A Capes, por ter concedido as condições necessárias para que eu pudesse realizar este trabalho.

*“Neste caminho aleatório da vida, observo e vivo em tantas paisagens diferentes, tendo a certeza que não voltarei a vê-las, pois elas mudaram e o meu olhar também”.*

**Antonio Carlos Brandão**

## RESUMO

Neste trabalho, caracterizamos as propriedades óticas não lineares de amostras contendo nanotubos de carbono de única parede (SWNTs) separados por suas propriedades eletrônicas, ou seja, nanotubos de carbono semicondutores e metálicos. Para a realização deste trabalho, foi utilizado a técnica de Varredura Z com um laser de alta taxa de repetição. A técnica de varredura Z foi empregada utilizando como fonte de luz um laser pulsado de Titânio Safira, com pulsos aproximadamente de 200 fs, linearmente polarizado, com taxa de repetição de 76MHz e sintonizado nos comprimentos de onda 755nm, 775nm, 785nm, 800nm, 815nm e 825nm. A exposição da amostra foi controlada por um chopper com frequência de 14Hz. A luz transmitida foi medida por um fotodetector em função da posição da amostra. Através das medidas realizadas foi possível obter o valor do índice de refração não linear eletrônico ( $n_2$ ) para as amostras contendo SWNTs semicondutores e metálicos, para os comprimentos de onda especificados anteriormente. Foi observada uma variação do valor eletrônico de  $n_2$  para cada amostra e para cada comprimento de onda. Observamos também que toda não linearidade apresentada se deve pela presença dos SWNTs semicondutores e metálicos nas amostras. Também foi obtida a dispersão das curvas de  $n_2$ , onde observamos uma forte ressonância em torno de 800 nm para ambas as amostras, além de observarmos uma grande semelhança entre os SWNTs semicondutores e metálicos para faixa de comprimento de onda em que foi trabalhado. Mostramos também que tanto os nanotubos semicondutores quanto os nanotubos metálicos não apresentaram absorção não linear nas condições experimentais utilizadas. Foi avaliada a figura de mérito  $W = \Delta n_{\max} / \lambda \alpha_0$ , sendo que a condição  $W > 0,27$  foi satisfeita tanto para os SWNTs semicondutores quanto para os SWNTs metálicos. Os resultados indicam que tanto os SWNTs semicondutores quanto os metálicos são materiais promissores para aplicações óticas não lineares ultrarrápidas.

Palavras – Chave: Nanotubos de carbono. Varredura Z. Ótica não linear. Índice de refração.

## ABSTRACT

In this work, we characterized the nonlinear optical properties of the samples containing Single-wall carbon nanotubes (SWNTs) separated by its electronic properties, i. e., semiconducting and metallic carbon nanotubes. For this work, we used the Z-scan technique with laser high repetition rate. To perform the Z-scan technique, we use as a light source a Ti:Sapphire laser pulsed, linearly polarized, delivering pulses of approximately 200 fs, at 76 MHz repetition rate, and tuned at 755nm, 775nm, 785nm, 800nm, 815nm and 825nm. The sample exposure was controlled by a chopper with a frequency of 14Hz. The transmitted light was measured by a photodetector as a function of sample position. The measurements allowed us to obtain the value of the electronic nonlinear refractive index ( $n_2$ ) for samples containing semiconducting and metallic SWNTs, using the wavelengths specified above. We observed a variation in the value of the electronic nonlinear refractive index ( $n_2$ ) for each sample and for each wavelength. we also note the nonlinear response can be attributed only to the SWNTs presence in the colloids. The  $n_2$  dispersion curves were obtained and a strong resonance was observed around 800 nm for both samples, in addition to observe a great similarity between the semiconducting and metallic SWNTs wavelength range in which it was processed. We also show that both the semiconducting carbon nanotubes and the metallic carbon nanotubes doesn't show nonlinear absorption in the experimental conditions used. Evaluate the figure of merit  $W = \Delta n_{\max} / \lambda \alpha_0$  and condition  $W > 0,27$  was satisfied for both semiconducting and metallic SWNTs. Our results indicate that both semiconducting and metallic SWNTs are promising materials for ultra-fast nonlinear optical applications

**Keywords:** Carbon nanotubes. Z-scan. Nonlinear optical. Refraction index

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	10
<b>2</b>	<b>NANOTUBOS DE CARBONO</b>	12
<b>2.1</b>	<b>Carbono</b>	12
<b>2.2</b>	<b>Estrutura dos Nanotubos de Carbono</b>	14
2.2.1	Estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono	22
2.2.1	Propriedades óticas	28
<b>2.3</b>	<b>Espectroscopia Raman</b>	29
2.3.1	Espalhamento Raman em nanotubos de carbono	31
<b>2.4</b>	<b>Síntese de nanotubos de carbono</b>	35
<b>3</b>	<b>ÓTICA NÃO LINEAR</b>	36
<b>3.1</b>	<b>Introdução à ótica não linear</b>	36
<b>3.2</b>	<b>Conceitos Básicos de ótica não linear</b>	36
<b>3.3</b>	<b>Propriedades óticas não lineares de terceira ordem</b>	41
3.3.1	Refração não linear	42
3.3.2	Autofocalização e autodesfocalização	44
3.3.3	Absorção não linear	46
<b>3.4</b>	<b>A técnica de varredura Z</b>	48
3.4.1	Técnica de varredura Z fenda fechada	49
3.4.2	Técnica de varredura Z fenda aberta	54
3.4.3	Técnica de varredura Z (Não linearidades devido aos efeitos térmicos)	56
<b>4</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS NÃO LINEARES DOS SWNTs SEMICONDUTORES E METÁLICOS</b>	64
<b>4.1</b>	<b>Preparação das amostras</b>	65
4.2	Medidas de espectroscopia dos SWNTs Semicondutores e metálicos por UV-VIS	65
<b>4.3</b>	<b>Medidas para obtenção dos mapas Raman</b>	67
<b>4.4</b>	<b>Medidas das propriedades óticas não lineares de terceira ordem dos SWNTs semicondutores e metálicos</b>	68
4.4.2	Medidas do índice de refração não linear $n_2$ para as amostras contendo SWNTs semicondutores e metálicos	71
4.4.2.1	Medidas do índice de refração não linear $n_2$ para as amostras contendo SWNTs semicondutores	72

4.4.2.2	Medidas do índice de refração não linear $n_2$ para as amostras contendo SWNTs metálicos.....	76
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>81</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>82</b>
	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>86</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, diversas pesquisas sobre nanotubos de carbono foram desenvolvidas, mostrando que estes apresentam um grande potencial para serem utilizados em nanotecnologia. Diversos trabalhos demonstram que os nanotubos de carbono de única parede (SWNTs) apresentam um grande potencial, principalmente, para o desenvolvimento de nanoeletrônicos [1], biosensores [2] e dispositivos óticos não lineares [3].

Nos dias de hoje, devido ao desenvolvimento de métodos eficientes, é possível separar os nanotubos de carbono de única parede de acordo com sua natureza elétrica, semicondutores e metálicos [4, 5, 6]. Desta forma, passou a ser possível identificar a influência direta da natureza dos SWNTs sobre suas propriedades físicas e explorar o tipo adequado de nanotubo de carbono para o desenvolvimento de aplicações específicas.

Devido às suas excelentes propriedades elétricas e mecânicas, os SWNTs semicondutores são considerados os candidatos mais promissores para o desenvolvimento de vários dispositivos eletrônicos, como por exemplo, os transistores [7,8]. Os SWNTs metálicos, por sua vez, por causa das suas excepcionais propriedades condutoras, podem ser explorados para outras finalidades, como na fabricação de fios, eletrodos [9], etc.

Dentro dessa variedade de aplicações, os SWNTs apresentam uma nanoestrutura única, o que pode contribuir para geração de novos dispositivos óticos não lineares. Por exemplo, os SWNTs podem ser usados como um eficiente limitador ótico [10-14]. Além disso, devido às suas propriedades químicas, os SWNTs são materiais adequados para a funcionalização, permitindo que seja usado como um limitador ótico versátil [3].

Outra aplicação óptica importante para os nanotubos de carbono é o desenvolvimento de dispositivos de chaveamento ultra-rápidos, devido à sua grande não-linearidade de terceira ordem, de resposta ultra-rápida, que é uma consequência da existência de elétrons- $\pi$  delocalizados ao longo do tubo [15-17]. Apesar desse grande potencial, até o presente momento, poucos trabalhos experimentais foram realizados, evidenciando e elucidando de forma completa a resposta óptica não linear de compósitos de SWNTs de diferentes naturezas elétricas.

O estudo das propriedades óticas dos nanotubos de carbono é uma excelente ferramenta de alta sensibilidade para obtermos informações sobre as suas propriedades semicondutoras e metálicas. Este trabalho tem como objetivo caracterizar as propriedades

ópticas não lineares de terceira ordem de origem eletrônica das amostras contendo nanotubos de carbono de única parede (SWNTs) separados por metalicidades, ou seja, nanotubos de carbono semicondutores e metálicos. Esta é uma área que vem despontando como promissora nos estudos da não linearidade de sistemas coloidais contendo nanotubos de carbono.

No capítulo 2 faremos uma breve introdução teórica sobre os nanotubos de carbono. Apresentaremos alguns conceitos básicos relacionados às suas estruturas e suas propriedades eletrônicas. Abordaremos também sobre alguns processos de sínteses e faremos uma pequena abordagem sobre espectroscopia Raman.

No capítulo 3 apresentaremos uma breve introdução teórica sobre óptica não linear. Faremos a descrição de alguns fenômenos ópticos não lineares de terceira ordem e também abordamos sobre a técnica de varredura Z utilizada neste trabalho para a caracterização das propriedades ópticas não lineares dos SWNTs semicondutores e metálicos.

No capítulo 4 apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos através das medidas de caracterização das propriedades ópticas não lineares dos SWNTs semicondutores e metálicos. Por fim, no capítulo 5 apresentaremos as conclusões gerais e as perspectivas deste trabalho.

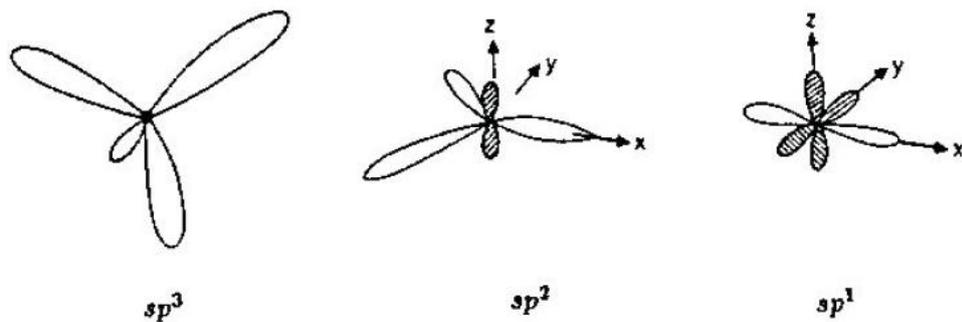
## 2 NANOTUBOS DE CARBONO

Neste capítulo apresentaremos uma breve discussão trazendo de uma forma geral o aspecto teórico sobre o carbono e seus alótropos. Abordaremos com maior abrangência os aspectos teóricos sobre os nanotubos de carbono, evidenciando a sua estrutura, as suas propriedades óticas e eletrônicas, alguns dos métodos utilizados para síntese de nanotubos, e também faremos uma breve discussão sobre espectroscopia Raman.

### 2.1 Carbono

O carbono é um dos elementos químicos mais abundantes e importantes da natureza. Devido a sua configuração eletrônica  $1s^2, 2s^2, 2p^2$ , ele pode realizar três hibridizações distintas  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ , como pode ser visto na figura 2.1. A hibridização no carbono ocorre quando acontece uma mistura entre os orbitais atômicos  $2s$  e  $2p$ , resultando em orbitais hibridizados. Desta forma o carbono pode assumir uma grande variedade de formas alotrópicas, tais como diamante, grafite, os fullerenos e os nanotubos de carbono [18].

**Figura 2. 1 – Representação esquemática das possíveis hibridizações do átomo de carbono.**



Fonte: (Fantini [19], 2001)

A hibridização  $sp^3$  ocorre a partir da combinação do orbital  $2s$  com três orbitais  $2p$  do átomo de carbono, dando origem a quatro orbitais hibridizados [18]. Um exemplo desse tipo de hibridização é o diamante, onde cada átomo de carbono estão ligados covalentemente a

outros quatro átomos de carbono, assim formando um tetraedro regular e resultando em uma estrutura cúbica para o diamante, como está representado esquematicamente na figura 2.2 (a).

Na hibridização  $sp^2$  ocorre a combinação do orbital 2s com dois orbitais 2p do átomo de carbono, dando origem a três orbitais hibridizados [18]. O grafite é um exemplo da hibridização  $sp^2$ , onde ocorrem três ligações covalentes  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$ . Desta forma, dando uma estrutura em forma de camadas ao grafite, onde cada camada tem uma estrutura parecida a uma colmeia de abelha, como está mostrado na figura 2.2 (b). Através do grafite pode ser obtido o grafeno que é outro alótropo do carbono.

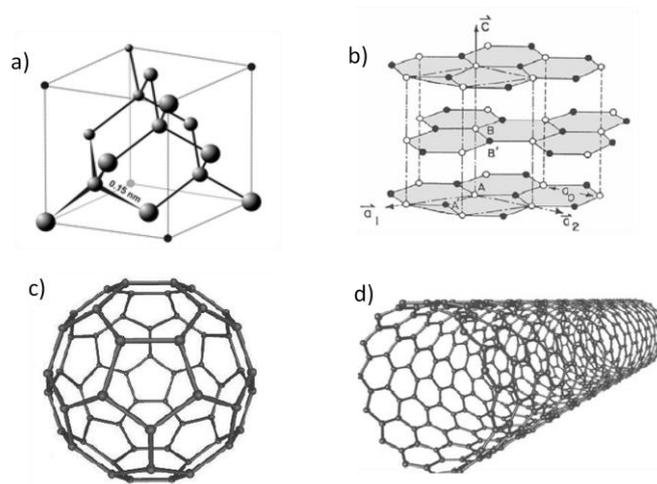
A hibridização  $sp$  resulta da combinação do orbital 2s com um orbital 2p do átomo de carbono, gerando dois orbitais atômicos hibridizados [18]. Os orbitais híbridos  $sp$  apresentam uma geometria molecular linear.

Utilizando a folha de grafeno pode ser possível obter os fullerenos e os nanotubos de carbono, que também são alótropos do carbono. A molécula de fullereno ( $C_{60}$ ) foi observada experimentalmente em 1985 por Kroto *et. al.*, [20]. O fullereno ( $C_{60}$ ) apresenta uma estrutura formada por 12 pentágonos e 20 hexágonos e possui estrutura de icosaedro [21], semelhante à de uma bola de futebol, como pode ser visto na figura 2.2 (c). A descoberta dos fullerenos rendeu em 1996 o prêmio Nobel de Química para Kroto, Smalley e Curl.

Os nanotubos de carbono foram descobertos em 1991 por Iijima [22] na forma de múltiplas paredes (multi wall nanotubes - MWNT). Alguns anos após, foi descoberto em 1993 os nanotubos de carbono de uma única parede (single wall nanotubes - SWNT) [23], como pode ser visto na figura 2.2(d). Estas descobertas vêm manifestando um grande interesse da comunidade científica, e assim muitos trabalhos experimentais e teóricos vêm sendo desenvolvido.

A razão do grande interesse da comunidade científica pelos os nanotubos de carbono é devido as suas propriedades físicas. Os nanotubos de carbono podem ser utilizados em um grande número de aplicações em nanotecnologia, como por exemplo, na produção de diodos, transistores, e também podem aumentar a resistência mecânica dos polímeros e cerâmicas [21].

**Figura 2.2 – Representação esquemática das estruturas dos diferentes materiais de carbono: a) diamante, b) grafite, c) fullereno, d) nanotubos.**



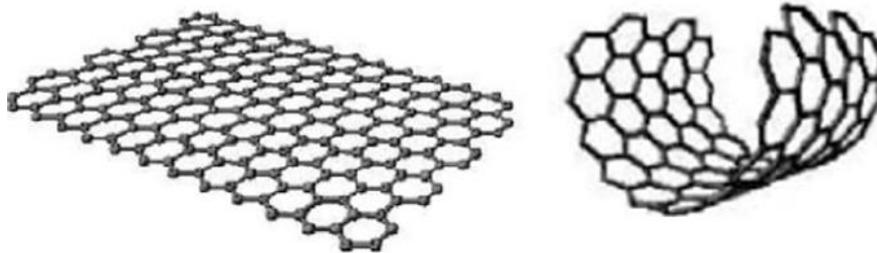
Fonte: (Castro [24], 2009)

## 2.2 Estrutura dos Nanotubos de Carbono

Existem dois tipos de nanotubos de carbono: Os nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT), e os nanotubos de carbono de parede múltiplas (MWNT). Aqui neste trabalho abordaremos apenas sobre os nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT).

A partir das propriedades do grafeno poderão ser definidas as propriedades dos nanotubos de carbono. O nanotubo de carbono de parede simples (SWNT) pode ser representado por uma folha de grafeno enrolada em forma cilíndrica, onde a sua estrutura pode ser considerada unidimensional e com simetria axial, apresentando uma configuração chamada de quiralidade [18]. De uma forma geral os SWNT têm o diâmetro nanométrico e comprimento na ordem de micrômetros ou centímetros. A figura 2.3 mostra a construção dos nanotubos de carbono de parede simples, através de uma folha de grafeno.

**Figura 2.3 – Representação esquemática mostrando a construção dos nanotubos de carbono de parede simples, através do enrolamento de uma folha de grafeno.**



Fonte: Autor, 2013.

A estrutura de uma folha de grafeno é bi-dimensional (2D), como pode ser visto na figura 2.4, onde A e B são átomos de carbono. Esse dois átomos faz parte da célula unitária, que pode ser representada através dos vetores unitários da rede no espaço real  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  mostrado na figura 1.4(a), e pelos vetores da rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  mostrado na figura 2.4(b).

Os vetores unitário da rede no espaço real  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  podem ser representados através das seguinte expressões:

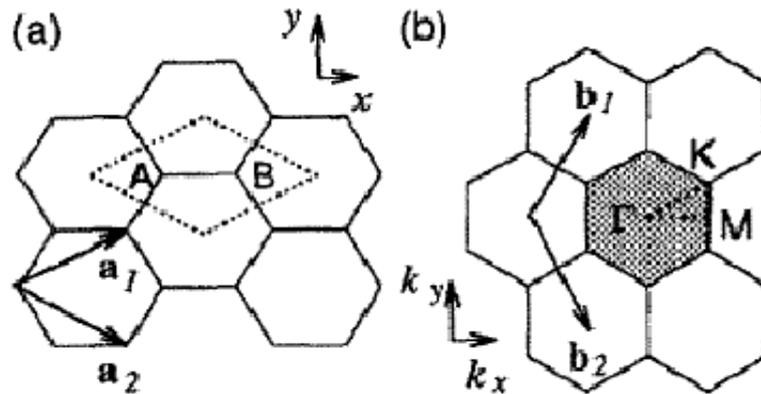
$$\vec{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a, -\frac{a}{2} \right), \quad (2.1)$$

onde  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_{C-C}\sqrt{3}$ , sendo que  $a_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$  é a distância carbono-carbono entre os primeiros vizinhos.

Os vetores da rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são representados através das seguintes expressões:

$$\vec{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \vec{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (2.2)$$

**Figura 2.4 – Representação esquemática mostrando a estrutura do grafeno: a) rede no espaço real, b) rede no espaço recíproco. Tanto losango pontilhado em (a) quanto o hexágono sombreado em (b) define a zona de Brillouin.**



Fonte: (Dresselhaus [18], 1998)

A figura 2.4(a) mostra uma rede de grafeno no espaço real onde a zona de Brillouin é definida pelo losango pontilhado, e a figura 2.4(b) mostra uma rede de grafeno no espaço recíproco, onde a zona de Brillouin é definida pelo hexágono sombreado. Onde também podemos ver os pontos de alta simetria  $\Gamma$ , K e M da zona de Brillouin, distribuídos no centro, no vértice e no centro da aresta do hexágono sombreado respectivamente.

Os nanotubos de carbono são formados através do enrolamento de uma folha de grafeno. A direção em que a folha de grafeno será enrolada é representado por um vetor, que é chamado de vetor quiral  $\vec{C}_h$ .

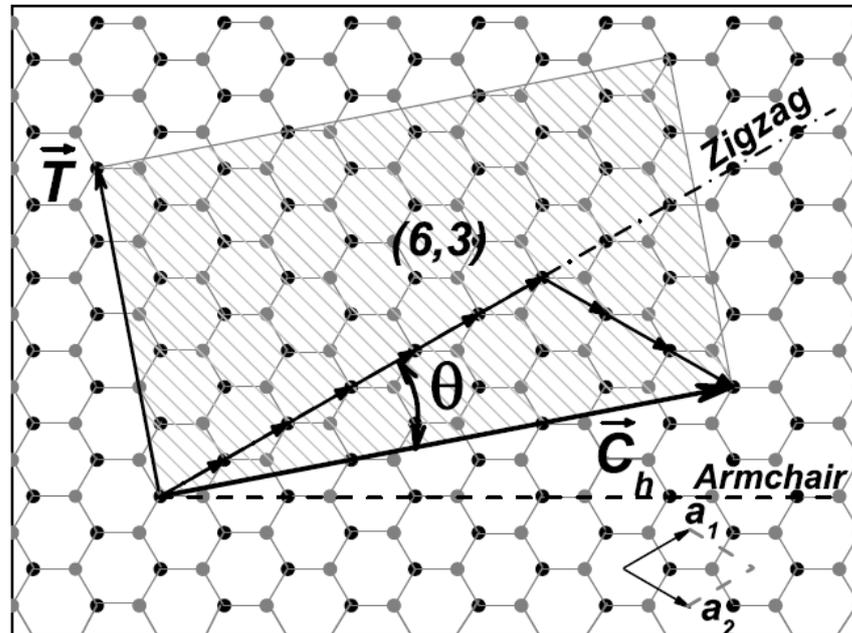
A célula unitária de um nanotubo de carbono pode ser definida utilizando o vetor quiral  $\vec{C}_h$ , como pode ser visto na figura 2.5.

O vetor quiral  $\vec{C}_h$  pode ser definido pela seguinte expressão:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (2.3)$$

sendo que  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são vetores bases da rede hexagonal bi-dimensional do grafeno, e  $n$  e  $m$  são inteiros. Desta forma os nanotubos de carbono são definidos por pares de inteiros  $(n, m)$ .

Figura 2.5 – Representação esquemática de uma célula unitária de um nanotubo de carbono (6,3), definida pelo retângulo hachurado. Os pontos em preto e em cinza na figura representam os átomos A e B, localizados em sítios cristalográficos distintos.



Fonte: (Fantini [19], 2001)

A forma como a folha de grafeno é enrolada, ou seja, a direção em que a folha de grafeno é enrolada permitirá que os SWNT sejam classificados em três tipos diferentes, sendo estes chamados de armchair, zigzag e quiral.

O nanotubo de carbono é chamado de armchair quando  $n = m$ , logo o vetor quiral é dado por  $\vec{C}_h = (n, n)$ . A estrutura geométrica dos nanotubos do tipo armchair é mostrada na figura 2.6.

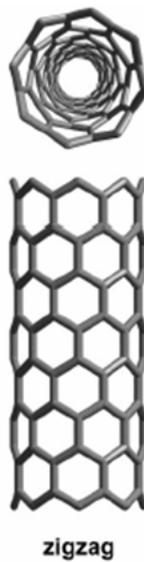
**Figura 2.6 – Estrutura geométrica do nanotubo de carbono de parede simples do tipo armchair.**



Fonte: (Dresselhaus [25], 1995)

O nanotubo de carbono é denominado Zigzag quando  $m = 0$ , logo o vetor quiral é dado por  $\vec{C}_h = (n, 0)$ . A estrutura geométrica dos nanotubos do tipo zigzag é mostrada na figura 2.7

**Figura 1.7 – Estrutura geométrica do nanotubo de carbono de parede simples do tipo zigzag.**



Fonte: (Dresselhaus [25], 1995)

O nanotubo de carbono é chamado quiral, quando  $n \neq m$  e  $m \neq 0$ , assim o vetor quiral pode ser representado por  $\vec{C}_h = (n, m)$ . A estrutura geométrica dos nanotubos do tipo quiral é mostrada na figura 2.8.

**Figura 2.8 – Estrutura geométrica do nanotubo de carbono de parede simples do tipo quiral.**



Fonte: (Dresselhaus [25], 1995)

Além do vetor quiral  $\vec{C}_h$ , outros parâmetros são de grande importância para definição da estrutura dos nanotubos, como por exemplo, o diâmetro do nanotubo  $d_t$  e o ângulo quiral  $\theta$ .

O diâmetro do nanotubo pode ser determinado a partir do vetor quiral, logo o diâmetro é representado pela seguinte expressão:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (2.4)$$

O ângulo formado entre os vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$ , como pode ser visto na figura 2.5 é chamado de ângulo quiral  $\theta$ . O ângulo quiral pode ser obtido pela seguinte expressão:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 = |\vec{C}_h| |\vec{a}_1| \cos \theta \Rightarrow \theta = \cos^{-1} \left( \frac{n + \frac{m}{2}}{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \right) \quad (2.5)$$

Através do ângulo quiral também é possível especificar o tipo de nanotubo. Assim se  $\theta = 30^\circ$  o nanotubo é do tipo armchair, se  $\theta = 0^\circ$  o nanotubo é do tipo zigzag, e para os outros valores de  $\theta$  os nanotubos são quirais.

Outro parâmetro que está sendo utilizado juntamente com o vetor quiral para definir a célula unitária é o vetor translação ( $\vec{T}$ ), que pode ser visto na figura 2.5. O vetor translação  $T$  é paralelo ao eixo do nanotubo e é perpendicular ao vetor  $\vec{C}_h$ .

O vetor translação pode ser representado em termos de vetores bases  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , assim pode ser escrito da seguinte forma:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (2.5)$$

Considerando que  $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ , é possível definir os valores de  $t_1$  e  $t_2$  em função de  $n$  e  $m$ , como está sendo mostrado nas equações 2.6:

$$t_1 = \frac{2n+m}{d_R} \quad \text{e} \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}, \quad (2.6)$$

sendo que  $d_R$  é o máximo divisor comum de  $(2m + n)$  e  $(2n + m)$ .

Já foi mostrado anteriormente na figura 2.5 que retângulo rachurado define a célula unitária do nanotubo de carbono, ou seja, área da célula unitária do nanotubo de carbono é definida pelos vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$ . No entanto área da célula unitária do grafeno é definida pelos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . Desta forma o número de hexágono da célula unitária do nanotubo é obtido realizando a divisão da área da célula unitária pela área de um hexágono, logo o número de hexágonos é dado pela seguinte expressão

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R} \quad (2.7)$$

Como cada célula unitária do grafeno bi-dimensional possui dois átomos, logo a célula do nanotubo possui  $2N$  átomos de carbono.

Vimos que no espaço real a célula unitária para um nanotubo de carbono é definida pelos vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$ . No espaço recíproco a célula unitária para um nanotubo de carbono é determinada pelos vetores  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$ , que são obtidos através da relação  $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , onde  $\vec{R}_i$  são vetores de rede do espaço real e  $\vec{K}_j$  são vetores de rede no espaço recíproco. Desta forma temos que  $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = 2\pi$ ,  $\vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0$ ,  $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = 0$  e  $\vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi$ . Assim, os vetores  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$ , podem ser escritos pelas seguintes expressões:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) \quad (2.8)$$

$$\vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2), \quad (2.9)$$

onde  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são vetores base da rede recíproca do grafeno.

A figura 2.9 é um esquema de uma célula unitária no espaço recíproco para um nanotubo de carbono. Através da relação  $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi$  podemos encontrar os módulos dos vetores  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$ , que é dado pelas equações abaixo.

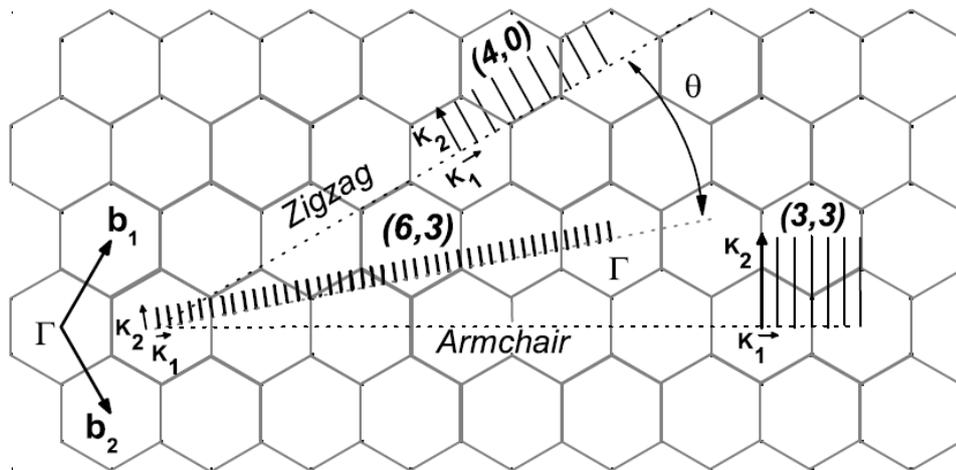
$$|\vec{K}_1| = \frac{2}{d_t} \quad (2.10)$$

$$|\vec{K}_2| = \frac{2\pi}{\vec{T}} \quad (2.11)$$

É observado nos nanotubos de carbono, que na direção circunferencial  $\vec{K}_1$  ocorre a quantização do vetor de onda  $\vec{K}$ . Desta forma, os valores permitidos de  $\vec{K}$  na zona de Brillouin formam as linhas discretas, que são chamadas de linhas de corte, como pode ser visto na figura 2.9. A separação entre as linhas de corte ( $|\vec{K}_1|$ ) aumenta com a diminuição do diâmetro do nanotubo. Quando o diâmetro do nanotubo é muito grande, a separação das linhas de corte é muito pequena, logo o efeito de quantização da zona de Brillouin praticamente não existe.

Quando os nanotubos é infinitamente longo ( $L \gg d_t$ ) os vetores de onda na direção  $\vec{K}_2$  assumem valores contínuos [21].

**Figura 2.9** – Representação esquemática de uma célula unitária no espaço recíproco para um nanotubo de carbono, evidenciando os vetores  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$  e as linhas de corte que formam a zona de Brillouin.



Fonte: (Kroto [21], 1985)

### 2.2.1 Estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono

Para entendimento da estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono é importante abordar o modelo de elétrons fortemente ligado (*Tight binding model*), pois este fornece informações relevantes para a compreensão da estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono. Iremos descrever o calculo Tight binding (TB) considerando apenas elétrons  $\pi$  e os primeiros vizinhos da célula unitária do grafeno.

Para descrevermos o calculo TB utilizaremos as funções de Bloch da seguinte forma:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}), (j = A, B) \quad (2.12)$$

onde  $\vec{R}$  é o vetor que define a posição do átomo na rede 2D e  $\varphi_j(\vec{r}-\vec{R})$  é autofunção atômica no sitio  $j$ . Estas autofunções podem ser expressas como uma combinação linear das funções de Bloch  $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ :

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'}^N C_{j,j'} \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}). \quad (2.13)$$

onde  $C_{j,j'}$  são coeficientes a ser determinado. Desta forma podemos encontrar os autovalores de energia solucionando a seguinte equação:

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_j | H | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle} = \frac{\sum_{j,j'} C_{ij}^* C_{ij'} H_{j,j'}(\vec{k})}{\sum_{j,j'} C_{ij}^* C_{ij'} S_{j,j'}(\vec{k})} \quad (2.14)$$

Sendo que,

$$H_{j,j'}(\vec{k}) = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle \quad (2.15)$$

$$S_{j,j'}(\vec{k}) = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle \quad (2.16)$$

Através da equação 2.14 encontramos a equação secular  $\det(H - ES) = 0$ , onde o H é chamado de matriz transferência e S de matriz overlap. Para determinar os valores dos elementos de matriz dos operadores H e S primeiro temos:

Os elementos da diagonal principal que é dado por:

$$H_{AA} = \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle = H_{BB} = \langle \Phi_B | H | \Phi_B \rangle = \epsilon_{2p}, \quad (2.17)$$

onde  $\epsilon_{2p}$ , uma constante que mede a energia de ligação dos elétrons no nível  $2p$ . Em relação aos elementos fora da diagonal, será considerada apenas a interação de cada átomo com os três vizinhos mais próximos, descritos pelos vetores  $\vec{R}_1, \vec{R}_2$  e  $\vec{R}_3$ , da seguinte maneira:

$$H_{AB} = \gamma_0 (e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_3}) = \gamma_0 f(\vec{k}) \quad (2.18)$$

sendo que  $\gamma_0 = \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle$  é a intergral de transferência ou seja é um parâmetro que está relacionado com a probabilidade do elétron do átomo  $A$  ser encontrado no átomo  $B$  ou o elétrons do átomo  $B$  ser encontrado no átomo  $A$ .

A função  $f(\vec{k})$  pode ser determinada em termos de  $k_x$  e  $k_y$ , e é representada por:

$$f(\vec{k}) = \exp\left(\frac{ik_x a}{\sqrt{3}}\right) + 2 \exp\left(\frac{-ik_x a}{2\sqrt{3}}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \quad (2.19)$$

Para determinarmos  $H$  e  $S$  podemos escrever  $H_{AB} = H_{BA}^*$ , pois o Hamiltoniano é um operador hermitiano. Assim temos  $H$  e  $S$  escritos da seguinte forma:

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & \gamma_0 f(k) \\ \gamma_0 f(k)^* & \epsilon_{2p} \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k)^* & 1 \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

onde o parâmetro  $s = \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle$  é determinado como a integral sobreposição, mais um parâmetro de ajuste do modelo TB.

Solucionando a equação secular, obtemos os autovalores de energia que são representados por:

$$E_{g2D}(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\vec{k})}{1 \pm s\omega(\vec{k})} \quad (2.21)$$

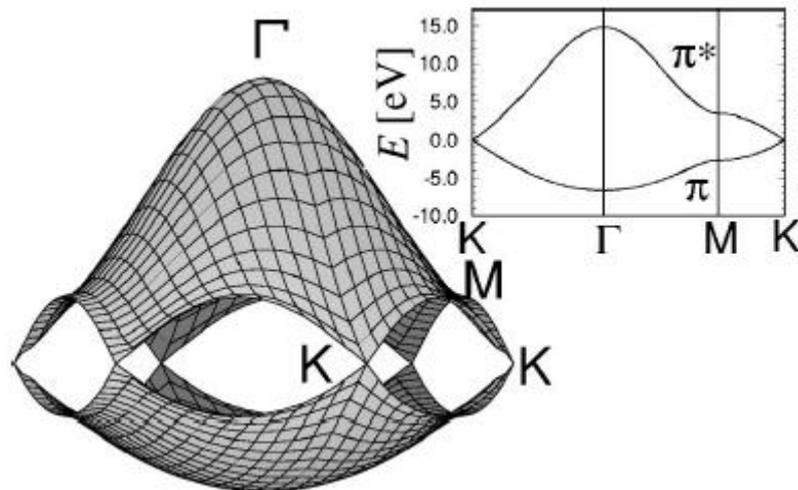
onde a função  $\omega(\vec{k})$  é dada por:

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{|f(\vec{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (2.22)$$

Através dos resultados acima é possível analisar o comportamento da energia para os elétrons  $\pi$  para o grafeno. Na figura 2.10 mostra a relação dispersão de energia 2D dos

elétrons (+ na Eq. 2.21) e (- na Eq. 2.21) na primeira zona de Brillouin do grafite onde foram usados  $\gamma_0 = 3,03eV$  e  $s = 0,129$ . Onde o eixo vertical mostra a energia e o plano horizontal mostra o espaço de Brillouin, é possível observar também na figura 2.10 que as bandas de valência ( $\pi$ ) e de condução ( $\pi^*$ ) se tocam nos pontos K (vértices dos hexágonos) da zona de Brillouin, onde está nível de Fermi. [21].

**Figura 2.10 – Representação esquemática mostrando a relação de dispersão de energia para o grafite bi-dimensional em toda região da primeira zona de Brillouin.**



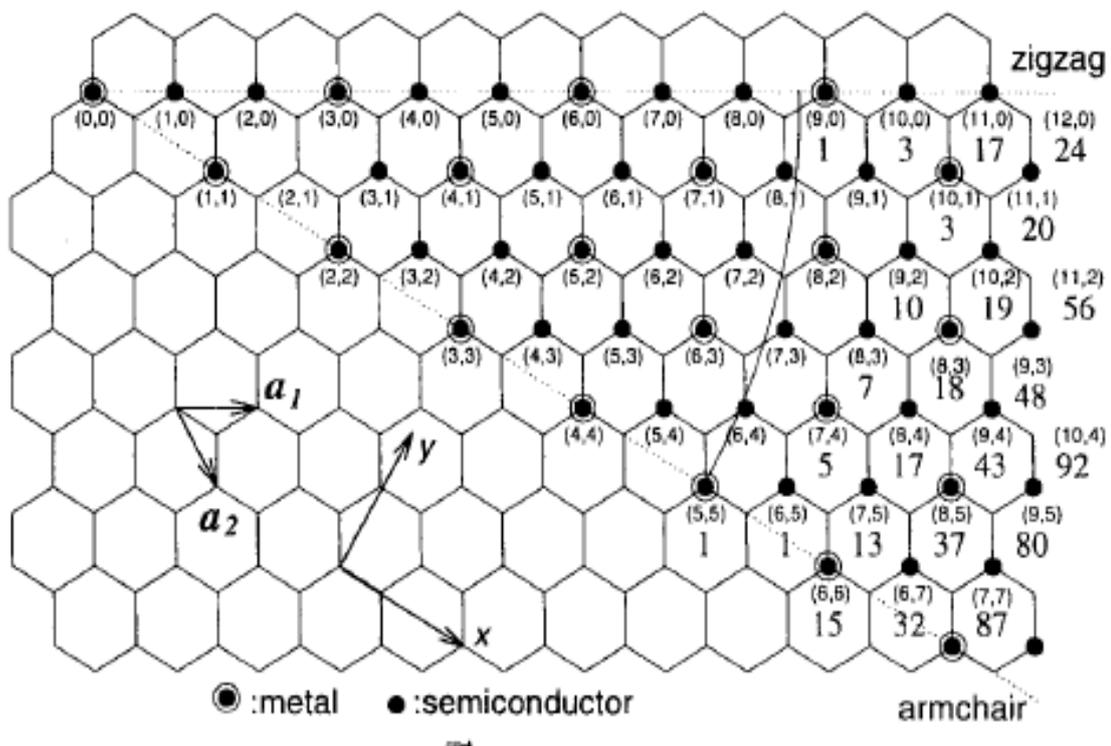
Fonte: (Dresselhaus [26], 2000)

A partir dos diagramas de dispersão de energia do grafite bi-dimensional mostrado na figura 2.10, podemos estudar os nanotubos de carbono.

Os nanotubos de carbono de única parede podem ser semicondutores ou metálicos, dependendo da simetria e do diâmetro. Através dos cálculos de estrutura eletrônica é possível mostrar que 2/3 dos nanotubos de carbono são semicondutores e 1/3 são metálicos [18]. As condições estabelecidas para a metalicidade dos nanotubos de carbono de única parede obedecem as seguintes relações:

Se  $n - m = 3p$  ou equivalente  $2n+m = 3p$ , onde  $p$  é um inteiro, os nanotubos são metálicos, para todas as outras relações os nanotubos são semicondutores. Assim, obedecendo estas relações todos os nanotubos armchair  $(n, n)$  são metálicos e os nanotubos zigzag  $(n, 0)$  são metálicos sempre que  $n$  for múltiplo de 3. Os nanotubos quirais podem ser semicondutores ou metálicos. É importante ressaltar que para os nanotubos de diâmetros pequenos ( $d_t < 1,2nm$ ), efeitos de curvaturas causam mudanças nessa estrutura. Desta forma os resultados que foram abordados, só são exatos para nanotubos de diâmetros grandes. Na figura 2.11 são evidenciados os tipos e a metalicidade dos nanotubos de carbono de única parede, de acordo com os resultados discutidos anteriormente.

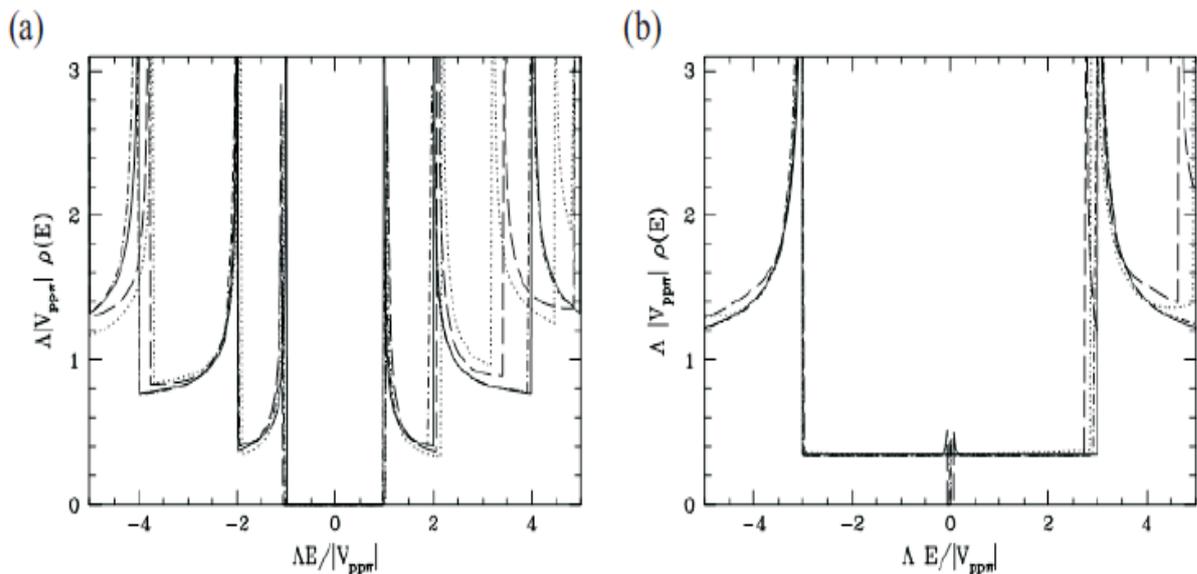
**Figura 2.11 – Representação esquemática especificando os tipos de nanotubos e evidenciando sua metalicidade de acordo com os resultados discutidos anteriormente.**



Já vimos que a metalicidade é uma propriedade muito importante para o estudo e aplicações dos nanotubos, outra propriedade de grande importância é a densidade de estados eletrônicos.

A densidade de estados eletrônicos dos nanotubos de carbono corresponde ao número de estados eletrônicos em um dado intervalo de energia, por unidade de comprimento. Esta possui as chamadas singularidades de Van Hove. Sendo que estas singularidades surgem devido à quantização dos estados eletrônicos ao longo da circunferência do tubo e apresenta picos que representam uma alta densidade de estados. Alterações nessa densidade provocam mudanças nas propriedades óticas do tubo [27]. A figura 2.12 (a) mostra a densidade de estados eletrônicos de um nanotubo semicondutor e 2.12(b) mostra a densidade de estados eletrônicos de um nanotubo metálico [28].

**Figura 2.12 – Representação esquemática mostrando em (a) a densidade de estados eletrônicos de um nanotubo semicondutor e em (b) a densidade de estados eletrônicos de um nanotubo metálico.**

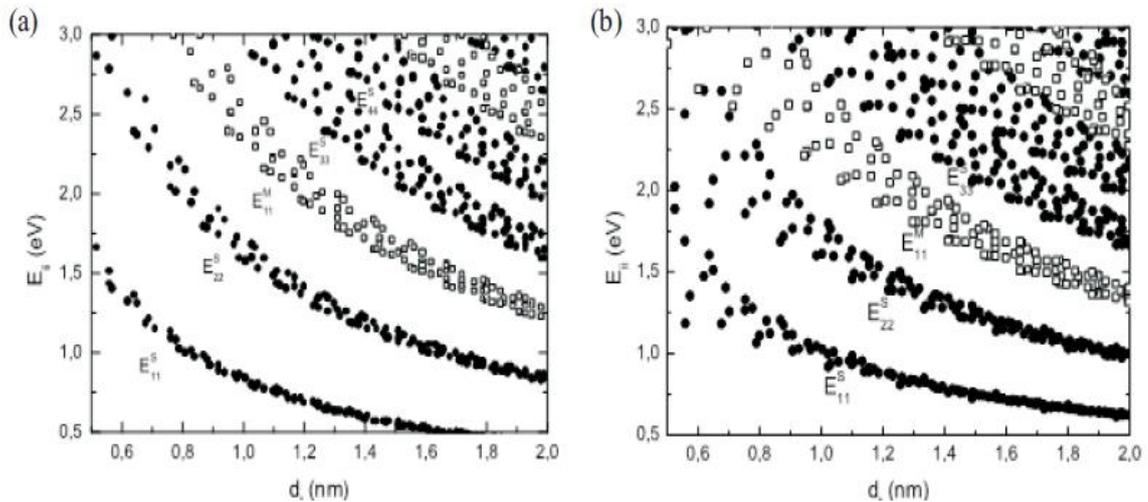


Na figura 2.12(a) é possível observar através das curvas de densidade de estados, que para os nanotubos semicondutores a densidade de estado é zero no nível de Fermi, apresentando um gap de energia entre as bandas de valência e de condução, e na figura 2.12(b) para nanotubos metálicos a densidade de estados é constante no nível de Fermi [21].

### 2.2.2 Propriedades óticas

Como já foi abordado anteriormente os nanotubos de carbono de única parede por apresentar uma característica unidimensional, apresenta também as singularidades de Van Hove na densidade de estados eletrônicos. As singularidades provocam varias modificações nas propriedades físicas dos nanotubos de carbono, como por exemplo, os processos de transporte, absorção ótica e interação elétron-fonon [27]. Quando a energia do fóton é igual a uma transição  $E_i$  entre as singularidades de Van Hove na banda de valência e de condução a absorção ótica aumenta fortemente [29]. Isto acontece tanto para nanotubos semicondutores quanto para os nanotubos metálicos. Assim através de técnicas óticas podemos ter informações importantes sobre a estrutura unidimensional dos nanotubos de carbono. A figura 2.13 mostra em (a) o gráfico evidenciando a relação entre as energias de transições óticas e o diâmetro dos nanotubos de carbono. Essa relação foi obtida pela primeira através do método *tight-binding* de primeiros vizinhos, por Kataura [30]. A figura 2.13 mostra em (b) o gráfico evidenciando a relação entre as energias de transições óticas e o diâmetro dos nanotubos de carbono, esta relação foi obtida utilizando método *tight-binding* estendido [21].

Figura 2.13 – gráfico mostra em a) a relação entre as energias de transições óticas e o diâmetro dos nanotubos de carbono obtido através do método *tight-binding* de primeiros vizinhos e em b) a relação entre as energias de transições óticas e o diâmetro dos nanotubos de carbono, obtido através do método *tight-binding* estendido.



Fonte: (Fantini [21], 2008)

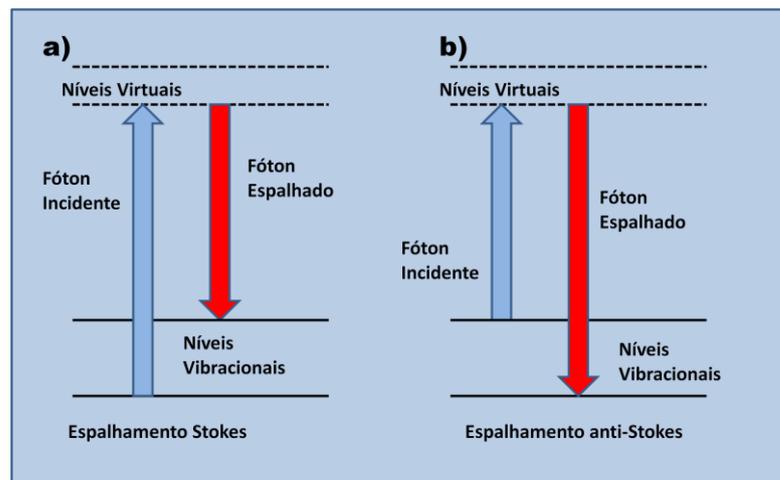
### 2.3 Espectroscopia Ramam

Quando a luz interage com um determinado material, pode ocorrer o espalhamento elástico ou inelástico. No espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh, o fóton espalhado tem a mesma frequência do fóton incidente. Já no espalhamento inelástico o fóton espalhado tem a frequência diferente da frequência fóton incidente. Desta forma, o fóton espalhado pode apresentar energia maior ou menor que a do fóton incidente. O espalhamento Raman consiste no espalhamento inelástico.

O efeito Raman foi observado experimentalmente pela primeira vez em 1928 por C. V. Raman [31], inicialmente ele realizou experimentos utilizando a luz do sol para excitar o material estudado e uma rede de difração para selecionar a fonte de excitação monocromática. Pela realização deste trabalho experimental C. V. Raman ganhou o prêmio Nobel de Física em 1930. Na realização do experimento, Raman observou que a frequência da radiação incidente era diferente da espalhada e também verificou que ela correspondia exatamente à frequência vibracional dos átomos do material.

As diferenças de energias entre o fóton espalhado e o fóton incidente é especificado da seguinte forma: quando o fóton espalhado tem uma energia menor que a do fóton incidente, ocorre o processo Stokes, mostrado esquematicamente na figura 2.14(a). Quando o fóton espalhado tem uma energia maior que a do fóton incidente, ocorre o processo anti-Stokes, mostrado na figura 2.14(b).

**Figura 2.14 – Representação esquemática mostrando em a) o processo de espalhamento Raman Stokes e em b) o processo de espalhamento Raman anti-Stokes.**



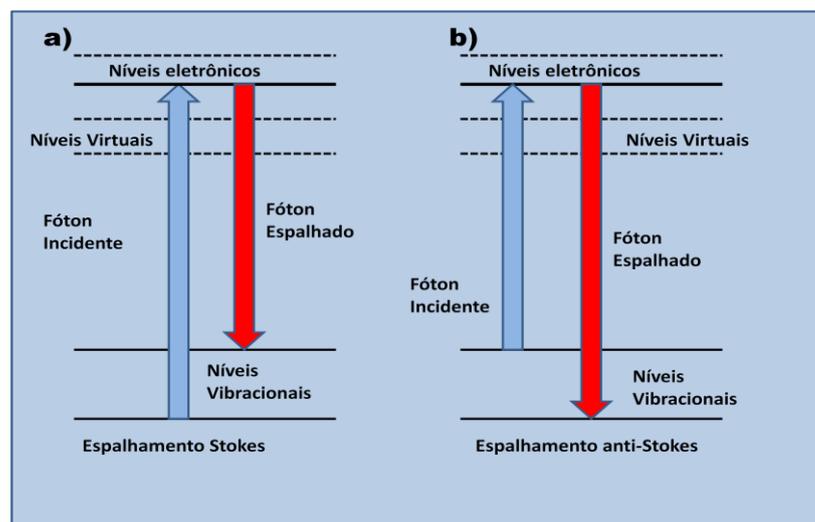
Fonte: Autor, 2013.

No espalhamento Raman ocorre o processo de excitação para um nível virtual, onde só pode permanecer por um instante de tempo muito curto, desta forma a probabilidade do espalhamento Raman ocorrer é muito pequena ( $\approx 1$  em  $10^7$  fótons).

O fenômeno mostrado na figura 2.14(a) pode ser explicado da seguinte forma: Inicialmente um fóton com energia  $h\nu_i$ , incide no material, assim a molécula muda do nível fundamental  $n=0$  para o estado excitado  $n=1$  transitando temporariamente pelo nível virtual. Durante essa etapa o fóton incidente tem a energia maior do que o fóton espalhado (processo Stokes). Na figura 2.14(b) inicialmente um fóton com energia  $h\nu_i$ , incide no material, assim a molécula muda do nível vibracional excitado  $n=1$  para o nível fundamental, transitando temporariamente pelo nível virtual. Durante essa etapa o fóton incidente tem a energia menor do que o fóton espalhado (processo anti-Stokes). A técnica de espectroscopia Raman permite analisar as propriedades vibracionais de uma molécula, assim possibilitando o estudo de vários materiais.

No efeito Raman ressonante as transições ocorrem entre os níveis vibracionais e os níveis eletrônicos como podem ser visto na figura 2.15. Neste efeito a energia do fóton incidente atinge a diferença de energia entre um estado na banda de valência e outro na banda de condução, desta forma aumenta em  $10^3$  vezes a probabilidade de o espalhamento Raman ocorrer. Por meio do efeito Raman ressonante é possível obter tanto informações importantes sobre os fônons como também informações sobre a estrutura eletrônica do material estudado.

**Figura 2.15 – Representação esquemática mostrando o efeito Raman ressonante: a) o processo de espalhamento Raman Stokes; b) o processo de espalhamento Raman anti-Stokes.**



Fonte: Autor, 2013.

### 2.3.1 Espalhamento Raman em nanotubos de carbono

A Espectroscopia Raman é uma das técnicas que vem sendo muito utilizado para caracterização dos nanotubos de carbono de única parede. Através dessa técnica é possível obter informações importantes para o estudo das propriedades eletrônicas e vibracionais dos nanotubos de carbono [32].

Nos nanotubos de carbono ocorre o efeito Raman ressonante, devido as suas características especiais que foram abordados anteriormente. Por causa deste efeito os nanotubos de carbono de única parede tem uma seção de choque tão grande que possibilita estudar individualmente os seus modos vibracionais. É importante ressaltar que a eficiência

do espalhamento Raman aumenta consideravelmente quando a energia do laser de excitação coincide com uma das transições eletrônicas opticamente permitidas.

O espectro Raman dos nanotubos é constituído pelos seguinte modos vibracionais

### O modo de respiração radial

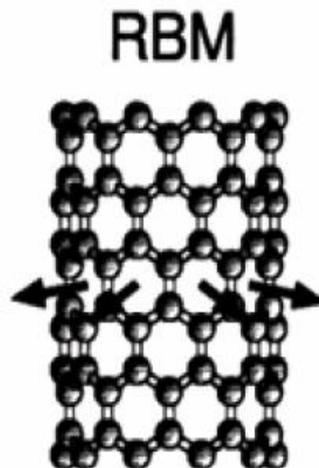
O modo de respiração radial (RBM – *Radial Breathing Mode*), mostrado na figura 2.16, pode ser definido como uma impressão digital dos nanotubos de carbono. Neste modo os átomos de carbono estão vibrando radialmente em relação ao eixo do nanotubo, e depende apenas do diâmetro do nanotubo.

A frequência RBM é inversamente proporcional ao diâmetro do nanotubo [33], e pode ser representada pela seguinte expressão.

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \quad (2.23)$$

onde A e B são constantes a serem determinadas, dependem supostamente das condições do tipo de ambiente onde se encontram os nanotubos.

**Figura 2.16 – Representação esquemática mostrando o modo de respiração radial.**



Fonte: (Saito [34], 2004)

Com o aumento do diâmetro do nanotubo a seção de choque para o espalhamento Raman diminui. Assim a intensidade do RBM é muito fraca para nanotubos de diâmetro grande [19].

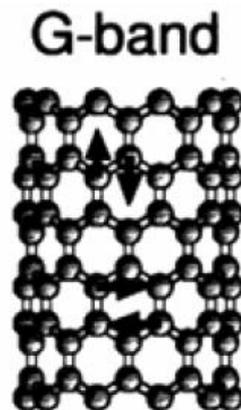
Os valores típicos de frequência para banda RBM compreende entre 100 a 350 $\text{cm}^{-1}$ , como está representado na figura 2.18.

### **Banda G**

A banda G é caracterizada como um dos modos vibracionais tangenciais. Esses modos vibracionais se dividem em duas bandas, chamadas de banda  $G^+$  e  $G^-$ . A banda  $G^+$  está relacionada com as vibrações atômicas ao longo do eixo do nanotubo. A banda  $G^-$  está relacionada com as vibrações ao longo da circunferência do nanotubo [34].

A banda G é formada por seis picos, embora normalmente, por questão de simplicidade, apenas os dois picos que apresenta uma intensidade maior são analisados. Observando estas bandas dentro de certas condições é possível distinguir entre os nanotubos semicondutores e metálicos, pois ambos apresentam as linhas Raman diferentes. É importante ressaltar que quanto maior for o diâmetro dos nanotubos maior será a dificuldade para identifica-los entre semicondutores e metálicos. A banda G está sendo mostrada na figura 2.17.

**Figura 2.17 – Representação esquemática mostrando a banda G, ou seja, as vibrações longitudinais e transversais do átomo de carbono.**



Fonte: (Saito [34], 2004)

A banda G é observada entre os seguintes valores de frequências 1500 e 1600 $\text{cm}^{-1}$ , como está sendo mostrada na figura 2.18.

### Banda D

A banda D está relacionada com a desordem estrutural ou a perda de simetria translacional do cristal, ou seja, está presente em nanotubos de carbono que apresenta defeitos.

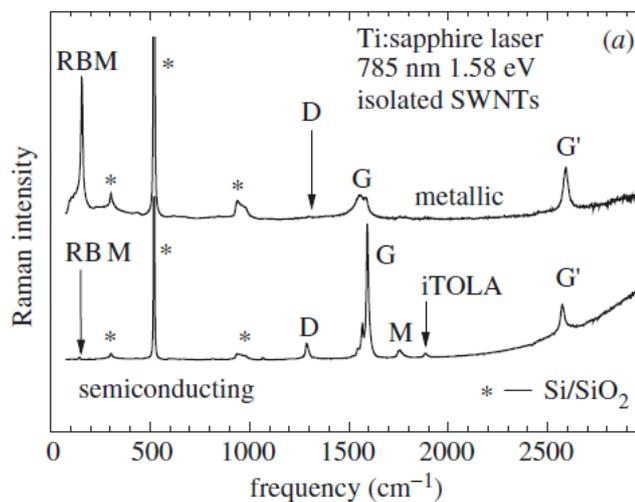
A intensidade da banda D é de grande importância para análise das mudanças estruturais e eletrônicas dos nanotubos de carbono quando estes interagem com diferentes ambientes químicos.

A banda D é observada para os valores de frequência entre 1200 e 1400  $\text{cm}^{-1}$ , como pode ser visto na figura 2.18.

### Banda G'

Tanto a banda G quanto a banda G' surgem devidos aos processos Raman de dupla ressonância. Estudo realizados tem mostrado que essas bandas sofrem dispersão com a mudança do comprimento de onda da excitação laser [35]. A banda G' pode ser vista na figura 2.18.

**Figura 2.18 – Mostra o espectro Raman para os SWNTs semicondutores e metálicos, depositados em substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . O espectro foi obtido utilizando um laser de Ti: sapphire sintonizado no comprimento de onda de 785 nm.**



Fonte: (Saito [34], 2004)

## 2.4 Síntese de nanotubos de carbono

Atualmente vários métodos são utilizados para síntese de nanotubos de carbono. Como por exemplo, CoMoCat [38], ablação por laser [18], deposição química de vapor [18], descarga por arco elétrico [39], HiPco [37-40].

As amostras contendo os nanotubos de carbono de única parede, que foram utilizadas neste trabalho foram produzidas através do método HiPco, desta forma abordaremos nessa dissertação apenas este método.

No processo HiPco ocorre uma mistura do gás CO (monóxido de carbono) e uma pequena quantidade de ferroceno  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Neste processo é utilizado um reator operando em altas pressões e temperaturas, desta forma ocorre a decomposição térmica do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e a separação e reagrupamento dos átomos de ferro na forma de *clusters*. Durante este processo é gerado o carbono sólido, devido à desproporcionamento do CO, como pode se visto na reação  $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C}_{(s)} + \text{CO}_2$  [37-40]. Os *clusters* são utilizados como núcleo para o crescimento dos SWNTs.

O processo HiPco produz nanotubo de carbono com uma distribuição de diâmetro bem controlado em torno de 0.7 nm, o mesmo da molécula  $\text{C}_{60}$ . Através desse processo é possível produzir grandes quantidades SWNTs de alta qualidade. Para ocorrer o crescimento dos SWNTs é necessário aderir às condições de alta pressão de CO (até 10 atm) com temperaturas variando entre 800°C a 1200°C [37].

### 3 ÓTICA NÃO LINEAR

Neste capítulo faremos uma introdução sobre a ótica não linear e também abordaremos algumas técnicas de medidas das propriedades óticas não lineares de terceira ordem e termo-óticas, utilizadas para o estudo e caracterização das amostras contendo nanotubos de carbono semicondutor e metálico.

#### 3.1 Introdução à ótica não linear

A descoberta do laser em 1960 [41] por Theodor H. Maiman possibilitou os estudos dos fenômenos óticos não lineares. Assim em 1961 [42] Franken e colaboradores descobriram o fenômeno ótico não linear da geração de segundo harmônico. Na realização do experimento, Franken e colaboradores utilizaram um feixe de luz de alta intensidade gerado por um laser de Rubi (694,2 nm) em um cristal de quartzo, e então eles observaram que havia a emissão de luz ultravioleta (347,1 nm). Depois da realização desta experiência muitos fenômenos óticos não lineares foram observados em diversos materiais.

A ótica não linear estuda os fenômenos óticos não lineares que surge devido às modificações das propriedades óticas da matéria. Os fenômenos óticos não lineares são observados quando uma fonte de luz de alta intensidade incide em um material, obtendo como resposta a esta incidência efeitos não lineares. Com os estudos da ótica não linear foi possível adquirir um maior conhecimento dos fenômenos originados da interação da luz com a matéria e desenvolver novas técnicas de caracterização de materiais. Estas técnicas possibilitou o desenvolvimento de dispositivos óticos não lineares de grande importância para varias áreas da ciência e engenharias.

#### 3.2 Conceitos Básicos de ótica não linear

Na interação da luz com um meio material, o campo elétrico  $\mathbf{E}$  induz uma polarização elétrica  $\mathbf{P}$ . O meio material, do ponto de vista microscópico pode ser descrito como um sistema formado por partículas carregadas com cargas positivas e negativas, que são os núcleos iônicos e elétrons respectivamente. O surgimento desta polarização está relacionada com os momentos de dipolos elétricos provocados pelas partículas carregadas. Assim ocorre um deslocamento relativo entre as partículas, sendo que as cargas positivas deslocam-se na direção do campo elétrico aplicado, enquanto as cargas negativas deslocam-se na direção oposta. A polarização elétrica induzida  $\mathbf{P}$  é definida como a média dos momentos de dipolos por unidade de volume [43-44].

Quando a radiação ótica é de baixa intensidade, a polarização induzida varia de forma linear com o campo elétrico aplicado. Desta forma, esta relação pode ser escrita pela seguinte expressão:

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(t) \quad (3.1)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo e  $\chi^{(1)}$  é a susceptibilidade elétrica do material.

Quando a luz incidente no meio apresenta alta intensidade, como por exemplo, aquela emitida por um laser, a resposta observada apresenta uma forma não-linear com o campo elétrico aplicado. Desta forma a expressão para a polarização pode ser escrita como uma expansão em serie de potência do campo elétrico da seguinte forma:

$$P(t) = \varepsilon_0 \left[ \chi^{(1)}(t) E(t) + \chi^{(2)}(t) E(t)^2 + \chi^{(3)}(t) E(t)^3 + \dots \right], \quad (3.2)$$

onde as quantidades  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  são chamadas susceptibilidades não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente, que representa não-linearidades de ordens superiores na resposta do meio material. Por questão de simplicidade consideraremos aqui que  $P(t)$  e  $E(t)$  são grandezas escalares.

A equação 3.2 descreve somente as interações não lineares que ocorrem em um meio material sem perda e sem dispersão, sendo que  $\chi^{(n)}(t)$  ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ) são grandezas reais, escalares e constantes.

Agora abordaremos uma descrição mais geral, desta forma consideraremos um meio com perdas e/ou dispersão e também será admitida a natureza vetorial dos campos. Assim, as susceptibilidades do material, são grandezas tensoriais, logo dependem da natureza dos átomos constituinte do meio. As suas componentes são quantidades complexas que dependem das frequências dos campos elétricos incidentes. Desta forma o vetor de campo elétrico  $E$  de uma onda ótica será representado como uma soma discreta de campos com frequências distintas.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{E}_n(\vec{r}) e^{(-i\omega_n t)} + cc, \quad (3.3)$$

, onde  $\vec{E}_n(\vec{r}) = \vec{A}_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  é o vetor amplitude do campo elétrico, e  $\vec{A}_n$  é a parte que varia lentamente no espaço. O somatório é aplicado sobre as componentes de frequências positivas. Utilizando  $\vec{E}_n = \vec{E}(\omega_n)$  e  $\vec{A}_n = \vec{A}(\omega_n)$ , que são as componentes para uma dada frequência, a equação 3.3 pode ser representada pela seguinte forma:

$$\vec{E}_n(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{E}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} + cc. \quad (3.4)$$

como  $\vec{E}(\omega_n) = \vec{A}(\omega_n) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  a equação 3.4 pode ser reescrita como :

$$\vec{E}_n(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{A}(\omega_n) e^{[i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_n t)]} \quad (3.5)$$

Desta forma, o vetor polarização pode ser representado pela seguinte expressão:

$$\vec{P}(r, t) = \sum_n P(r, \omega_n) e^{[i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_n t)]} + cc = \vec{P}^{(L)} + \vec{P}^{NL}, \quad (3.6)$$

onde  $\vec{P}^{(L)} = P^{(1)}$  e  $\vec{P}^{(NL)} = P^{(2)} + P^{(3)} + \dots$ , são as contribuições lineares e não lineares da polarização, respectivamente. Por meio desta representação é possível conferir que a polarização depende das frequências dos campos elétricos envolvidos. Desta forma é possível obter uma expressão mais geral para representar a polarização, no domínio da frequência, semelhante à série dada pela equação (3.2).

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left[ \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \right], \quad (3.7)$$

sendo que  $\chi^{(n)}$ , com  $n=1, 2, 3, \dots$ , são chamados de tensores de n-ésima ordem e também representam as susceptibilidades óticas lineares e não lineares do meio material no domínio das frequências e  $\vec{E}$  são os vetores de campos da radiação ótica aplicada.

Através da teoria eletromagnética da luz, desenvolvida por Maxwell, é possível entender a propagação da luz no vácuo ou em meios materiais. Desta forma como todos os fenômenos eletromagnéticos a propagação da luz também pode ser descrita pelas quatro leis fundamentais que são as equações de Maxwell [45].

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_f \quad (3.8)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.9)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.10)$$

$$\nabla \times \vec{H} = -\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j}_f \quad (3.11)$$

Nas equações de Maxwell representadas acima,  $\vec{E}$  e  $\vec{H}$  são os vetores campo elétrico e magnético, respectivamente,  $\vec{D}$  é o vetor deslocamento elétrico,  $\vec{B}$  é o vetor densidade de fluxo magnético,  $\vec{j}_f$  é a densidade de corrente livre e  $\rho_f$  é a densidade de carga livre.

A equação (3.8) é conhecida como a Lei de Gauss, e define a origem do vetor deslocamento elétrico devido à presença de cargas livres. A equação (3.9) descreve a Lei da Indução de Faraday (Esta quantifica a indução eletromagnética). A equação (3.10) representa a ausência de monopolos magnéticos. A equação (3.11) representa o surgimento do campo magnético por correntes e pela variação temporal do campo elétrico, e é denominada Lei de Ampère.

A relação entre o vetor campo elétrico  $\vec{E}$  e o vetor deslocamento  $\vec{D}$  é representado pela seguinte expressão:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.12)$$

A relação entre os vetores  $\vec{H}$  e  $\vec{B}$  é dada por:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}, \quad (3.13)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo,  $\vec{P}$  e  $\vec{M}$  são as polarizações elétricas e magnéticas induzidas, respectivamente [46].

Por questão de simplicidade, será considerado um meio material que não apresenta densidade de carga, densidade de corrente e magnetização, ou seja, um meio material com  $\rho_f = 0$ ,  $\vec{j}_f = 0$  e  $\vec{M} = 0$ . Desta forma a polarização será separada em duas contribuições, sendo esta linear e não linear. Logo a polarização e o vetor deslocamento elétrico pode ser descrito pelas seguintes equações:

$$P = P^L + P^{NL} \quad (3.14)$$

$$D = D^L + P^{NL}, \quad (3.15)$$

sendo que  $D^L = \varepsilon \vec{E}$  é a parte linear do vetor deslocamento elétrico, com  $\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi^l)$ , que é chamado de tensor permissividade linear do meio.

Aplicando o rotacional na equação (3.9), e alterando a ordem das derivadas espacial e temporal e utilizando as equações (3.11) e (3.13), encontramos a seguinte equação:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) + \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = 0 \quad (3.16)$$

Utilizando a propriedade vetorial  $(\nabla \times \vec{E}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$  e substituindo a equação (3.15) na equação (3.16) e lembrando que  $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}}$ , a equação (3.16) pode ser rescrita da seguinte forma:

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}^L}{\partial t^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{(NL)}}{\partial t^2} \quad (3.17)$$

Para um meio não linear sem perdas e sem dispersão e isotrópico, a equação (3.17) pode ser representada pela seguinte expressão [44].

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{(NL)}}{\partial t^2} \quad (3.18)$$

### 3.3 Propriedades óticas não lineares de terceira ordem.

Há vários efeitos óticos não lineares, como por exemplo, geração terceiros harmônicos, misturas de quatro ondas, refração não linear, absorção não linear e vários outros estão ligados às contribuições não lineares de terceira ordem. Neste trabalho serão abordados os efeitos óticos não lineares de terceira ordem relacionados ao índice de refração e absorção. Para os materiais que admite simetria de inversão, ou seja, os materiais centrossimétricos, tais como: líquidos, gases e sólidos amorfos, a susceptibilidade de segunda ordem será nula  $\chi^2 = 0$  [44]. Desta forma o termo mais importante será o termo que representa a susceptibilidade de terceira ordem  $\chi^3$ , como pode visto na equação (3.2).

A refração não linear está relacionada com a parte real da susceptibilidade de terceira ordem  $\chi^3$ . Ela está inserida em uma classe de fenômenos óticos não lineares cuja condição de casamento de fase é intrínseca ao processo de geração. A absorção não linear está associada à parte imaginária da  $\chi^3$ .

Considerando o caso mais simples, em que uma onda monocromática de frequência  $\omega$  e linearmente polarizada se propagando em um meio não linear, o campo elétrico pode ser representado por:

$$E(t) = Ee^{-i\omega t} + cc. \quad (3.19)$$

Utilizando apenas os termos de primeira e terceira ordem, é possível representar as componentes da polarização induzida nesse sistema oscilando na mesma frequência e direção que o campo, da seguinte forma:

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \left[ \chi^1(\omega) + 3\chi^3(\omega; \omega, -\omega, \omega) |E|^2 \right] E \quad (3.20)$$

Substituindo a equação (3.20) na equação (3.12), obtemos a seguinte expressão:

$$D = \varepsilon_0 E \left[ 1 + \chi^1(\omega) + 3\chi^3(\omega; \omega, -\omega, \omega) |E|^2 \right] \quad (3.21)$$

Na equação (3.21) a parte que está entre os colchetes representa a constante dielétrica, logo esta pode ser definida pela seguinte equação:

$$\varepsilon_T(\omega) = 1 + \chi^1(\omega) + 3\chi^3(\omega; \omega, -\omega, \omega) |E|^2 \quad (3.22)$$

Através da constante dielétrica é possível obter os índices de refração e absorção utilizando a seguinte equação [46]:

$$\varepsilon_T(\omega) = \left( n + \frac{i\alpha c}{2\omega} \right)^2, \quad (3.23)$$

sendo que  $n$  é o índice de refração e  $\alpha$  é absorção, onde estes representa a parte real e imaginária de  $\varepsilon_T$ , respectivamente. Nas seções seguintes serão evidenciados com mais abrangências os efeitos de refração e absorção não linear.

### 3.3.1 Refração não linear

Na interação de um meio material com uma luz de alta intensidade, como por exemplo, feixe de lasers, ocorre uma mudança momentânea do índice de refração do material. Esta mudança no índice de refração do material é chamada de refração não linear. Existem varias possibilidades para a origem deste efeito, tais como polarização eletrônica, reorientação molecular, redistribuição da população, efeito térmico, etc.

Iremos abordar apenas sobre a polarização eletrônica e o efeito térmico, pois estes deram origem às não linearidades observadas nos materiais caracterizados neste trabalho.

#### **Polarização Eletrônica**

A alteração do índice de refração devido à polarização eletrônica acontece quando a frequência da onda incidente está fora da ressonância do material (dielétrico transparente), porém apresenta uma amplitude grande o suficiente para distorcer a distribuição eletrônica do material [43]. A mudança do índice de refração ocorre de maneira instantânea, com um tempo de resposta de  $10^{-15}$  s [44]. Desta forma, a origem do índice de refração não linear está na redistribuição espacial da nuvem eletrônica.

Utilizando as equações (3.22) e (3.23) podemos obter a expressão que representa o índice de refração do material igualando suas partes reais, desta forma temos:

$$n = \sqrt{\text{Re}(\varepsilon_T)}, \quad (3.24)$$

Logo temos,

$$\sqrt{1 + \text{Re}(\chi^{(1)}) + 3\text{Re}(\chi^{(3)})|E|^2}. \quad (3.25)$$

Considerando  $n_0^2 = 1 + \text{Re}(\chi^1)$  e substituindo na equação (3.25) e depois fazendo uma manipulação matemática temos a seguinte expressão:

$$n = n_0 \sqrt{1 + \frac{3 \text{Re}(\chi^{(3)}) |E|^2}{n_0^2}}. \quad (3.26)$$

Admitindo que o termo não linear seja menor que o linear, é possível fazer uma expansão binominal, desta forma o índice de refração total pode ser representado pela seguinte equação:

$$n = n_0 + \frac{3 \text{Re}(\chi^{(3)}) I}{4 n_0^2 \epsilon_0 c}. \quad (3.27)$$

onde  $I = 2 n_0 \epsilon_0 c |E|^2$  é a intensidade da onda incidente,  $n_0$  é o índice de refração linear. A alteração do índice de refração é proporcional à intensidade ótica. Assim, o índice de refração total é definido como uma função linear da intensidade, sendo representado pela seguinte equação:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (3.27)$$

sendo que  $n_2 I = \Delta n$  representa a mudança do índice de refração induzido pelo feixe ótico,  $n_2$  é o índice de refração não linear e pode ser definido pela seguinte expressão:

$$n_2 = \frac{3 \text{Re}(\chi^{(3)})}{4 n_0^2 \epsilon_0 c} \quad (3.27)$$

A variação do índice de refração é proporcional à intensidade do feixe incidente, é chamado de efeito Kerr ótico, por causa da sua similaridade com o efeito Kerr eletro-ótico, onde o índice de refração de um material muda por um valor que é proporcional ao quadrado da amplitude de um campo elétrico estático aplicado. O efeito Kerr ótico é um efeito auto induzido onde a velocidade de fase da onda depende da própria intensidade da onda [47].

### **Efeito térmico**

A mudança do índice de refração não linear de um material por efeito térmico ocorre devido um aquecimento no local em que a amostra absorve a luz. Este aquecimento acontece quando o material é submetido a um laser de alta potência, onde uma fração da energia de radiação do laser é absorvida pelo material. Desta forma a temperatura da região iluminada

aumenta provocando mudança no índice de refração do material [44]. Como as mudanças de temperaturas no material pode ser longas (da ordem de segundos) o efeito térmico depende do tempo.

Desta forma a mudança do índice de refração com a temperatura pode ser representada pela seguinte expressão:

$$n = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (3.28)$$

,sendo que  $\frac{dn}{dT}$  é um parâmetro característico do meio que descreve a dependência do índice de refração com a temperatura, onde é conhecido como coeficiente termo ótico. O termo  $\Delta T(r, t)$  significa a mudança de temperatura do material provocado pelo feixe do laser. Geralmente a mudança de temperatura obedece à equação de transporte de calor, logo temos:

$$\rho_0 C \frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial t} - \kappa \nabla^2 \Delta T(r, t) = \partial I(r, t), \quad (3.29)$$

sendo que  $\rho_0$  é a densidade,  $C$  é o calor específico,  $\kappa$  é a condutividade térmica,  $\partial$  é o coeficiente de absorção do meio e  $I(r, t)$  é o perfil de intensidade do feixe o laser. O termo  $\kappa \nabla^2 \Delta T(r, t)$  representa o processo de difusão de calor e a quantidade  $\partial I(r, t)$  representa o termo de fonte de energia térmica dado ao meio pelo feixe do laser. A equação (3.29) pode ser solucionada como um problema de condição de contorno para alguma circunstancia física, levando em consideração a distribuição de temperatura. Desta forma, é possível obter o valor do índice de refração em qualquer ponto do material utilizando a equação (3.28). Como consequência do processo de condução de calor a refração não linear de origem térmica é não local [44].

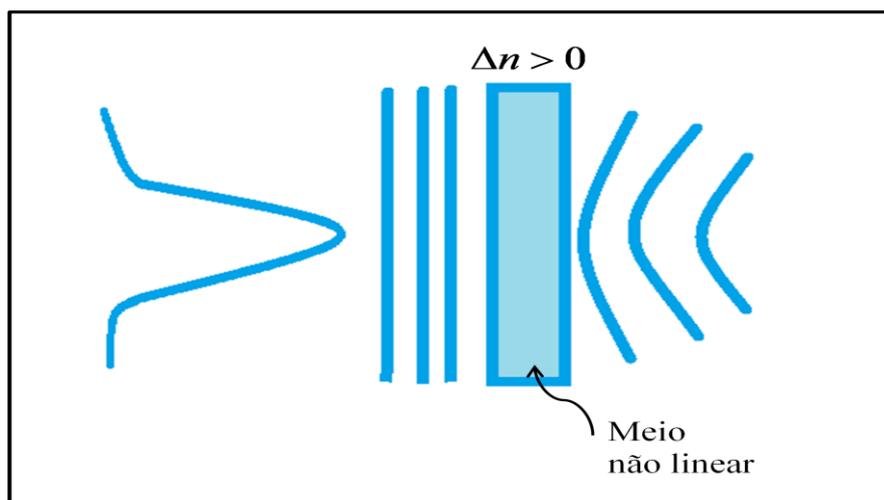
### 3.3.2 Autofocalização e autodesfocalização

A mudança do índice de refração dos materiais quando submetido a uma radiação eletromagnética induz um processo ótico não linear chamado de autofocalização da luz. O efeito de autofocalização é considerado um efeito de lente induzida, pois causa o confinamento do feixe e o focaliza em um ponto pequeno, dentro ou fora do material. A

autofocalização é consequência da distorção da frente de onda do feixe provocada pelo mesmo durante a sua propagação no material [48].

Uma forma simples para entendermos esse fenômeno, é considerar um feixe gaussiano de perfil transversal propagando em um meio no qual o índice de refração  $n$  é representado por  $n = n_0 + \Delta n$ , sendo que  $\Delta n$  é a mudança no índice de refração provocado pelo feixe óptico, como já foi mostrado anteriormente. Quando  $\Delta n$  é positivo a região central do feixe tem maior intensidade e apresentará um maior índice de refração que as bordas, e desta forma viaja com menor velocidade. Assim, como o feixe viaja em um meio, a frente de onda original do feixe fica progressivamente mais distorcida, como pode ser visto na figura 3.1. Para este caso o meio se comporta com uma lente convergente.

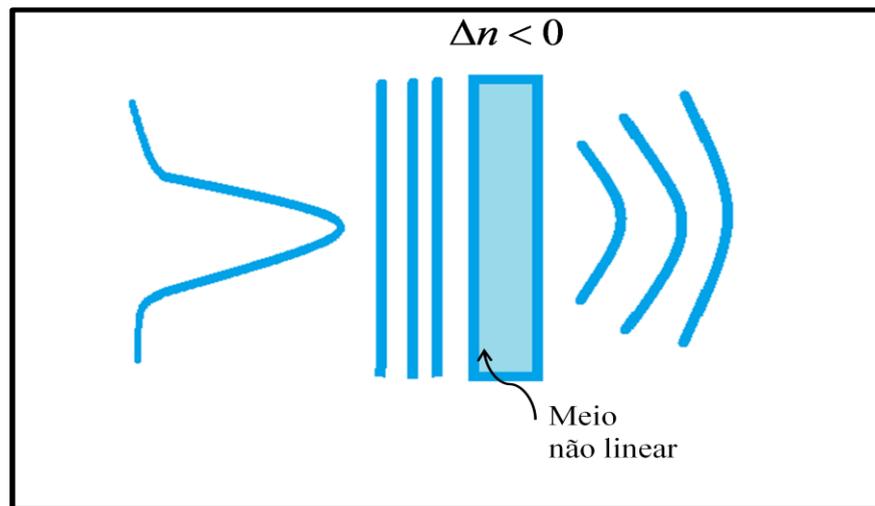
**Figura 3.1 – Distorção da frente de onda de um feixe gaussiano provocado pelo efeito de autofocalização.**



Fonte: Autor, 2013.

Quando  $\Delta n$  é negativo a distorção na frente de onda do feixe é oposta aquela causada pelo autofocalização, e o feixe diverge. Neste caso o meio se comporta como uma lente divergente, este efeito é chamado de autodesfocalização, como pode ser visto na figura 3.2 [44,49].

**Figura 3.2 – Representação esquemática do efeito de autodesfocalização de um feixe gaussiano.**



Fonte: Autor, 2013.

O efeito de autofocalização normalmente causa danos óticos nos materiais [50]. Quando a refração não linear é originada pelo efeito Kerr ótico, a lente induzida é chamada de lente tipo Kerr, mais quando a refração não linear é originada pelo efeito térmico, a lente induzida é chamada de lente térmica.

Os efeitos de autofocalização e autodesfocalização são utilizados na técnica de varredura-Z para medir o índice de refração não linear do material com a intensidade.

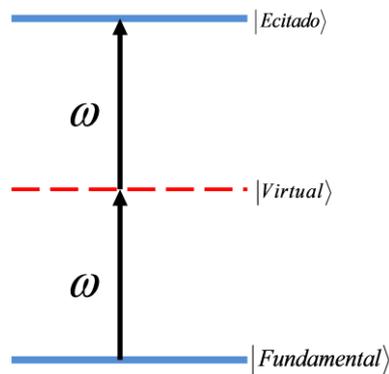
### 3.3.3 Absorção não linear

Vimos que a interação do feixe laser como um meio não linear provoca mudanças no índice de refração, outro processo resultante desta interação é absorção não linear. Diversos mecanismos físicos de natureza distintas podem estar relacionados com a origem da absorção não linear, como exemplo a absorção de dois fótons e a absorção de estados excitados (absorção saturável ou absorção saturável reversa). Neste trabalho abordaremos apenas sobre a absorção de dois fótons.

A absorção de dois fótons foi observada experimentalmente pela primeira vez em 1961 por Kaiser e Garret [44]. No processo de absorção de dois fótons ocorre a transição do estado fundamental de um sistema para um estado excitado, que acontece através da absorção

simultânea de dois fótons provocado pela radiação de um campo incidente, como pode ser visto na figura 3.3 [52].

**Figura 3.3 – Representação esquemática do diagrama de energia para o processo de absorção de dois fótons, onde as linhas contínuas representa os níveis de energias reais e a linha tracejada representa os nível de energia virtual.**



Fonte: Autor, 2013.

O processo de absorção de dois fótons é evidenciado através do diagrama de energias representado pela figura 3.3, onde a absorção de um fóton do campo incidente promove um elétron do seu estado fundamental para um estado virtual intermediário, seguida pela absorção simultânea de um segundo fóton que leva o elétron para o estado excitado. O estado intermediário não é real, ou seja, não envolve um estado estacionário real do sistema.

Para a realização de um processo eficiente de absorção de dois fótons, é necessário que os fótons sejam fornecidos numa taxa suficientemente alta para que exista uma probabilidade razoável de que os dois fótons estejam presentes durante o curto tempo de vida do estado virtual. O processo de absorção não linear está associado com a parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem. Utilizando o mesmo procedimento usado para obter o cálculo da refração não linear e as partes imaginárias das equações 3.22 e 3.23, obtemos a expressão que representa o coeficiente de absorção total da seguinte forma:

$$\alpha = \frac{\omega}{nc} \text{Im}(\chi^{(1)}) + \frac{3\omega}{nc} \text{Im}(\chi^{(3)}) |E|^2 \quad (3.30)$$

Admitindo que  $n \approx n_0$  e que  $I = 2n_0\varepsilon_0c|E|^2$  [50], desta forma temos que a equação 3.30 pode ser representada pela seguinte expressão:

$$\alpha = \frac{\omega}{n_0c} \text{Im}(\chi^{(1)}) + \frac{3\omega}{n_0^2c^2\varepsilon_0} \text{Im}(\chi^{(3)})I, \quad (3.31)$$

que também pode ser expressada da seguinte forma:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I \quad (3.32)$$

onde  $\alpha_0 = \frac{\omega}{n_0c} \text{Im}(\chi^{(1)})$  é o coeficiente de absorção linear e  $\alpha_2$  é o coeficiente de absorção não linear que é dado pela seguinte equação:

$$\alpha_2 = \frac{3\omega}{n_0^2c^2\varepsilon_0} \text{Im}(\chi^{(3)}) \quad (3.32)$$

### 3.4 A técnica de varredura Z

Para medir as propriedades óticas não lineares de terceira ordem diversas técnicas vêm sendo utilizadas, como por exemplo, interferometria não linear, mistura degenerada de quatro ondas [53], mistura de duas ondas quase degeneradas [54], medidas de distorção de feixe [55] e várias outras. As maiorias destas técnicas apresentam uma alta sensibilidade, mais é necessário um aparato experimental muito complexo.

Em 1989 foi desenvolvida por Sheik-Bahae et al. [56] a técnica de varredura Z ou simplesmente Z-scan. Esta técnica apresenta uma alta sensibilidade e um aparato experimental relativamente simples. Através da técnica Z-scan é possível determinar a magnitude do índice de refração  $n_2$  e do coeficiente de absorção não linear  $\alpha_2$ . Devido a estas características, a técnica de varredura Z se tornou um grande mecanismo para os pesquisadores estudarem os fenômenos óticos não lineares.

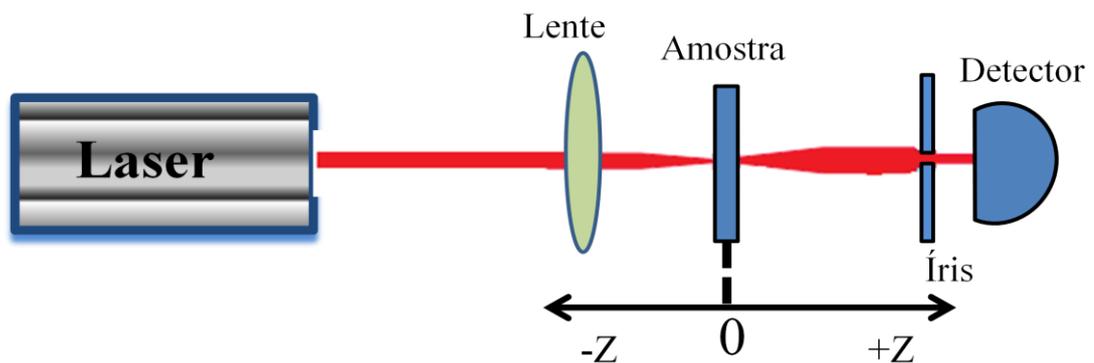
A técnica de varredura Z explora os efeitos de autofocalização e autodesfocalização de um feixe luminoso intenso, propagando em um meio não linear. Uma das suas principais características é a possibilidade de medir o índice de refração não linear  $n_2$  de um

determinado material, para isso utiliza relações simples entre a distorção de fase induzida e a variação da transmitância observada. A técnica Z-scan pode ter uma configuração fenda fechada ou fenda aberta. Se a ideia é medir o índice de refração não linear  $n_2$  usar-se a técnica Z-scan fenda fechada, mais quando objetivo é medir o coeficiente de absorção não linear  $\alpha_2$  usar-se a técnica Z-scan fenda aberta. Nas próximas seções faremos uma descrição dos princípios e funcionamento da técnica de varredura Z.

#### 3.4.1 Técnica de varredura Z fenda fechada

A ideia principal da técnica Z-scan consiste em propagar um feixe gaussiano através de uma amostra que translada ao longo da direção de propagação do feixe (eixo z). Na configuração fenda fechada medimos a luz transmitida pela amostra através de uma abertura circular parcialmente fechada colocada em um campo distante. Como pode ser visto na figura 3.4. À medida que amostra translada ao longo do eixo z, observamos as modificações da transmitância em função da posição da amostra. Desta forma a transmitância é determinada em função da posição (z) medida com relação ao plano focal da lente ( $z = 0$ ).

**Figura 3.4 – Representação esquemática do arranjo experimental para varredura Z configuração fenda fechada.**



Fonte: Autor, 2013.

Através da técnica de varredura Z medimos a transmitância normalizada, que é dada pela razão entre as potências transmitidas quando o meio apresenta ou não efeitos não lineares. A transmitância normalizada pode ser representada pela seguinte expressão:

$$T(z) = \frac{P(z)}{P(\infty)}, \quad (3.33)$$

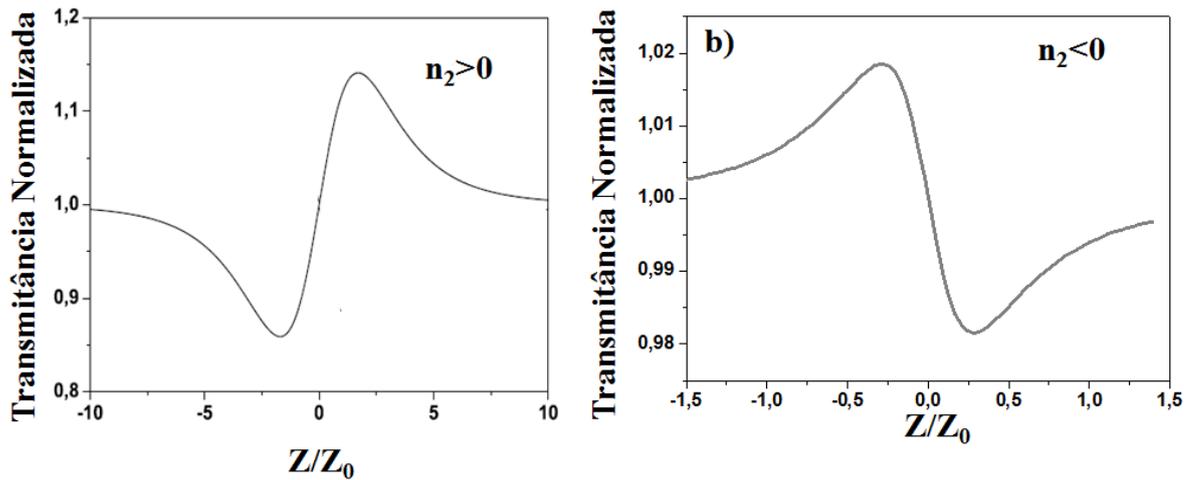
,onde  $P(z)$  é a intensidade de luz transmitida pela amostra numa dada posição Z, e  $P(\infty)$  é intensidade de luz transmitida quando a amostra está na posição muito distante do foco, onde os efeitos não lineares podem ser desprezados.

Para compreendermos os princípios de funcionamento da técnica de varredura Z, iremos considerar um meio material que apresenta um índice de refração não linear positivo ( $n_2 > 0$ ). No início o material está longe do foco, na posição  $Z < 0$ , nesta posição a intensidade do feixe é baixa, logo a refração não linear pode ser desprezada e a transmitância é praticamente constante. Quando movimentamos a amostra para uma posição próxima ao foco, a intensidade do feixe aumenta por causa da lente, provocando um aumento do efeito não linear de autofocalização. Desta forma a refração não linear positiva moverá ponto focal efetivo para mais perto da amostra provocando uma grande divergência do feixe no campo distante. Assim, ocorre uma redução da luz detectada após a abertura. Quando a amostra está exatamente em  $Z = 0$ , se comporta como uma lente fina, desta forma ocorre uma mínima mudança no feixe inicial observado no campo distante [43]. Para a situação em que a amostra se encontra no lado direito do foco ( $Z > 0$ ), o feixe é colimado pela autofocalização causando um aumento da intensidade da luz detectada através da abertura. Para finalizar o processo de varredura, a amostra é movimentada para uma posição bem longe do foco, portanto a intensidade do feixe é baixa novamente e conseqüentemente a transmitância retorna ao seu valor inicial.

Uma das características importante da técnica Z-scan, é a possibilidade de identificar o sinal da não linearidade de forma imediata, através da observação visual da curva característica do Z-scan. A figura 3.5(a) representa a curva típica de varredura Z para o caso em que a amostra apresenta uma refração não linear positiva  $n_2 > 0$ . A característica da curva apresentada na figura 3.5(a), na qual esta tem uma formação de um vale seguido por um pico é a informação que a amostra apresenta uma refração não linear positiva. A figura 3.5(b) representa a curva típica de varredura Z para o caso em que a amostra apresenta uma refração

não linear negativa  $n_2 < 0$ . Neste caso a curva apresenta uma formação de um pico seguido de um vale.

**Figura 3.5: Representação esquemática da curva característica da técnica Z-scan. Evidenciando em (a) para material que apresenta  $n_2 > 0$  e em (b) para o material que apresenta  $n_2 < 0$ .**



Fonte: Autor, 2013.

O desenvolvimento analítico da técnica de varredura Z que será abordado neste trabalho é de acordo com o trabalho desenvolvido por Sheik-Bahae e colaboradores [56]. Admitindo um feixe com perfil espacial gaussiano agindo no modo fundamental  $TEM_{00}$  e propagando na direção  $+Z$ . O campo elétrico pode ser representado por:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left[ -\frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right] e^{-\phi(z,t)}, \quad (3.34)$$

sendo que  $\omega^2(z) = \omega_0^2 \left( 1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right)$  é o raio do feixe,  $\omega_0$  é o raio na cintura do feixe,

$R(z) = z \left( 1 - \frac{z_0^2}{z^2} \right)$  é o raio da curvatura da frente de onda em  $z$ ,  $z_0 = \frac{k\omega_0^2}{2}$  é conhecido como

parâmetro Rayleigh ou o comprimento de difração do feixe,  $K = \frac{2\pi}{\lambda}$  é módulo do vetor de onda e  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser no espaço livre.  $E_0(t)$  representa a radiação do campo elétrico no foco e comporta o envelope temporal do pulso do laser. Todas as variações de fase radialmente uniforme estão contidas no termo  $e^{-i\phi(z,t)}$ . Para este caso apenas a variação de fase radial  $\Delta\phi(r)$  é de interesse, desta forma todas as outras mudanças de fase que são uniformes em  $r$  são desprezadas. Neste caso está sendo aplicada a variação do envelope que varia lentamente (SVEA – slowly varying envelope approximation). Quando a amostra tem uma espessura  $L$  pequena o suficiente para que as mudanças no diâmetro do feixe dentro da amostra por difração ou refração não linear sejam desprezadas, a amostra é considerada um meio fino. No caso da difração linear é definido que  $L \ll z_0$ , já para o caso de refração não linear  $L \ll \frac{z_0}{\Delta\phi(0)}$ . Desde o que a variação da fase seja pequena o segundo critério é atendido automaticamente. Desta forma temos a amplitude e a fase do campo elétrico como função  $z'$  e são governada pela SVEA por um par de simples equações representadas da seguinte forma:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k, \quad (3.35)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I, \quad (3.36)$$

sendo que  $z'$  representa a profundidade de propagação da amostra,  $\alpha(I)$  em geral contém o termo de absorção linear e não linear e  $\Delta n(I)$  é definido como variação do índice de refração.

Resolvendo as equações (3.35) e (3.36), obtemos a mudança de fase na superfície de saída da amostra que é descrito pela seguinte expressão:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, t) \exp\left[-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right], \quad (3.37)$$

sendo que  $\Delta\phi_0(z, t)$  é representado por:

$$\Delta\phi_0(z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}, \quad (3.38)$$

onde  $\Delta\Phi_0(t)$  é definido como a mudança de fase no foco, que é dado pela seguinte equação:

$$\Delta\Phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{eff} , \quad (3.39)$$

onde  $\Delta n_0 = n_2 I_0$  é a mudança do índice de refração e  $L_{eff}$  é o comprimento efetivo da amostra e está relacionado com o coeficiente de absorção linear  $\alpha_0$  através da seguinte expressão:

$$L_{eff} = \frac{(1 - e^{-\alpha_0 L})}{\alpha_0} , \quad (3.40)$$

onde  $L$  é a espessura da amostra.

No campo elétrico complexo na saída da amostra  $E_s$ , está presente a distorção de fase não linear. Sendo que o campo elétrico é dado por:

$$E_s = (z, r, t) = E(z, r, t) e^{\frac{-\alpha L}{2}} e^{i\Delta\phi(z, r, t)} \quad (3.41)$$

Sheik-Bahae e colaboradores [56], no desenvolvimento de seu trabalho utilizou método decomposição Gaussiana [57] por ser mais adequado quando a distorção de fase é pequena ( $\Delta\phi \ll 1$ ). Desta forma foi desenvolvida a seguinte expressão para a transmitância normalizada:

$$T(x) = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} , \quad (2.42)$$

onde  $x = z/z_0$  é chamado de coordenada de posição normalizada.

Para determinarmos o valor de  $n_2$  de um meio material utilizando a técnica de varredura Z, realizamos um ajuste da curva obtida experimentalmente utilizando a equação (3.42) e também usando  $\Delta\Phi_0$  como parâmetro de ajuste. Sheik-Bahae e colaboradores [56] também criaram uma relação entre a variação de fase não linear  $\Delta\Phi_0$  e a diferença de valores no pico e no vale da curva de transmitância normalizada  $\Delta T_{pv}$  que é dada por:

$$\Delta T_{pv} = 0,406(1 - S)^{0,25} |\Delta\phi_0| \quad (3.43)$$

Substituindo a equação (3.43) na equação (3.42) obtemos a expressão para o  $n_2$  que é representada por:

$$n_2 = \frac{\sqrt{2}\Delta T_{pv}}{0,406(1-S)^{0,25} kL_{eff} I_0}, \quad (3.44)$$

sendo que  $I_0$  é a intensidade do feixe em  $z=0$ ,  $\sqrt{2}$  é o fator obtido da média temporal da variação do índice de refração não linear, admitindo um laser pulsado com pulsos de perfil temporal gaussiano [43],  $S$  é a transmitância da abertura e pode ser representado pela seguinte equação:

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{2r_a^2}{w_a^2}\right), \quad (3.45)$$

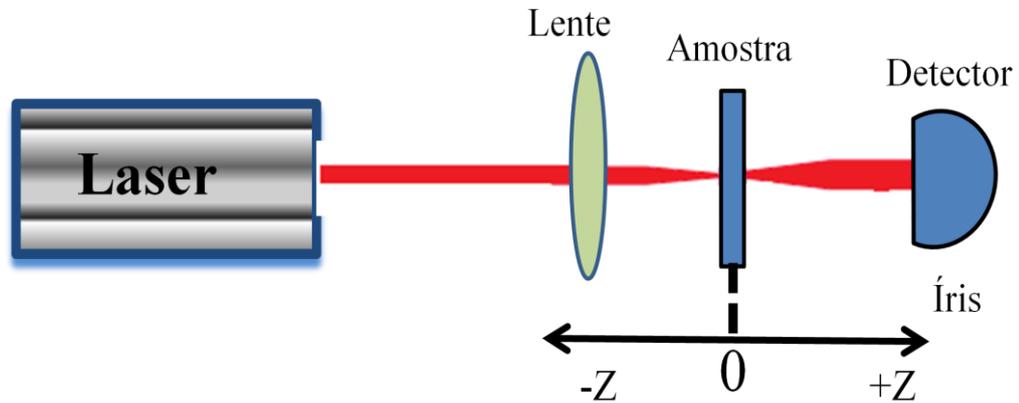
onde  $w_a$  é a cintura do feixe no plano da abertura no regime linear e  $r_a$  é o raio da abertura.

Através da curva de transmitância normalizada de uma medida de varredura  $Z$ , podemos obter mais outro parâmetro útil que é a distância entre o pico e o vale  $\Delta Z_{pv}$ . Este parâmetro permite uma medida direta do comprimento de Rayleigh para um feixe incidente para uma determinada não linearidade. Para um caso específico de um feixe de laser gaussiano e uma não linearidade de terceira ordem de origem eletrônica tem que  $\Delta Z_{pv} \cong 1,7z_0$  [56].

### 3.4.2 Técnica de varredura $Z$ fenda aberta

Através da técnica de varredura  $Z$  com configuração fenda aberta é possível efetuarmos medidas de absorção não linear [56]. Para isso é preciso que a abertura seja removida para que o detector receba toda luz transmitida pela amostra, como pode ser visto na figura 3.6.

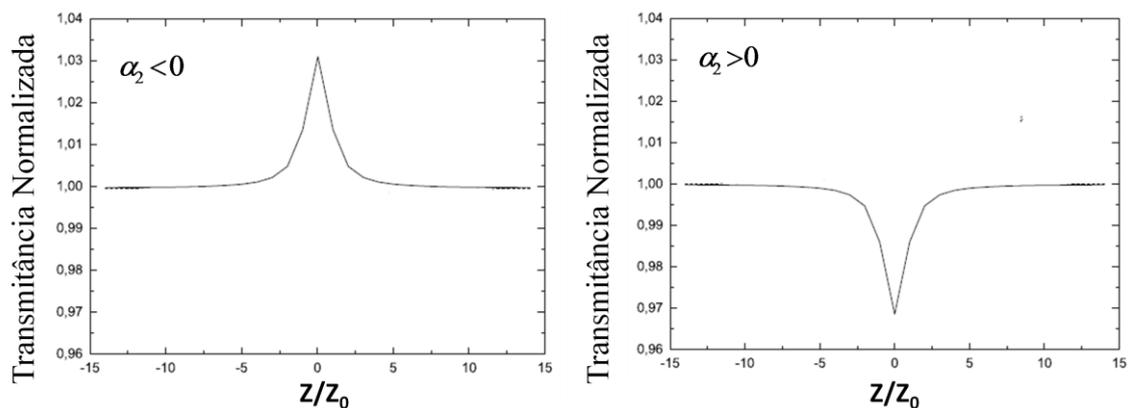
**Figura 3.6 – Representação esquemática do arranjo experimental para varredura Z na configuração fenda aberta.**



Fonte: Autor, 2013.

A curva obtida está associada com processos de absorção não lineares, como por exemplo, absorção de dois fótons, absorção saturada e etc. Esta curva pode ser vista na figura 3.7.

**Figura: 3.7 – Representação esquemática da curva de transmitância característica. Sendo em a) para absorção não linear negativa e em b) para absorção não linear positiva.**



Fonte: Autor, 2013.

A figura 3.7 apresenta a curva de transmitância característica obtida realizando uma medida de varredura Z configuração fenda aberta. Sendo que em (a) possui uma transmitância máxima (caso em que ocorre absorção saturada) e em (b) possui uma transmitância mínima (caso em que ocorre absorção e vários fótons). Através desta curva é possível obter o coeficiente de absorção não linear  $\alpha_2$  fazendo um ajuste teórico utilizando a seguinte equação [56]:

$$T(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(q_0)^m}{(m+1)^{3/2} (x^2 + 1)^m} \quad (3.46)$$

Sendo que  $q_0 = \alpha_2 I_0 L_{eff}$  é um parâmetro de ajuste onde a informação da absorção não linear está presente.

Através da técnica de varredura Z também é possível determinar o valor de  $n_2$  em meios materiais que apresenta ambas não linearidades de terceira ordem (refração e absorção não lineares). Desta forma, é preciso que às medidas de varredura Z sejam realizadas tanto na configuração fenda fechada, quanto na configuração fenda aberta. Assim obteremos uma curva de transmitância normalizada referente à varredura Z configuração fenda fechada e outra na configuração fenda aberta. Depois realizamos uma divisão entre as respectivas curvas e obtemos uma curva transmitância normalizada que apresenta apenas informações da refração não linear.

### 3.4.3 Técnica de varredura Z (Não linearidades devido aos efeitos térmicos)

Na interação de um meio material com a energia do laser, resulta no aquecimento do material. Devido a este aquecimento ocorrem modificações no índice de refração, formando assim uma lente térmica por causa do aquecimento acumulado na amostra. Para que a formação da lente térmica aconteça é necessário que o aquecimento ocorra por um determinado tempo, que é chamado de tempo de subida da lente térmica. O tempo de subida da lente térmica é determinado pelo tempo de trânsito de uma onda acústica através da cintura do feixe  $t_a = w_0^2 / v_s$ , sendo que  $v_s$  é a velocidade do som no meio [57].

Toda vez que o intervalo de tempo entre pulsos de laser for menor que a constante de tempo térmica característica  $t_c = w_0^2 / 4D$ , ocorre o aumento dos efeitos térmicos, onde  $D$  é a difusividade térmica do material e  $w_0$  é a cintura do feixe na posição da amostra, logo a lente

térmica induzida será do tipo Kerr (lente local), ou seja, segue o perfil do feixe incidente. No caso de pulsos de laser que apresenta uma duração igual ou maior a  $t_c$ , a difusão de calor produzirá uma lente térmica não Kerr (não local), ou seja, não seguirá o perfil do feixe [43].

Utilizando lasers pulsados operando a alta taxa de repetição, onde o intervalo de tempo entre os pulsos do feixe incidente é menor ou igual  $t_c$  uma lente térmica será formada devido ao acúmulo de aquecimento no material. Desta forma as medidas de varredura Z apresentam efeitos de não linearidades termo-ópticas. Portanto as medidas realizadas podem apresentar um valor para  $n_2$  que tem contribuições térmicas e eletrônicas. A mistura desses efeitos é um grande obstáculo que impede de obtermos de forma separada o valor destas contribuições.

É de extrema importância uma técnica que possa separar os efeitos não lineares de origem térmica e eletrônica. Esse processo de separação dos efeitos pode ser feito através da técnica de varredura Z com gerenciamento térmico [57,58], que utiliza lasers de alta taxa de repetição.

O aparato experimental da técnica de varredura Z com laser de alta taxa de repetição é formada por uma montagem típica de varredura Z utilizando um laser de alta taxa de repetição modulado por um “chopper”. Diferente da técnica de varredura Z convencional onde podemos obter a curva de transmitância em função da posição da amostra, através dessa técnica é possível obter sua evolução temporal.

Falconieri [57] realizou o desenvolvimento teórico desta técnica. Em seu trabalho ele obteve a seguinte expressão para variação da intensidade (transmitância normalizada) no centro do feixe no campo distante.

$$T(x,t) = \frac{I(x,t)}{I(x,0)} = 1 + \frac{\theta(q)}{q} \frac{1}{(1+x^2)^{q-1}} \tan^{-1} \left( \frac{2qx}{[(2q+1)^2 + x^2](1+x^2) \frac{1}{2qr} + 2q + 1 + x^2} \right) \quad (3.47)$$

sendo que  $I(x,t)$  é a intensidade do sinal medida no instante  $t$  com a amostra posicionada na distancia  $x = \frac{z}{z_0}$  do plano focal,  $I(x,0)$  é a intensidade medida quando  $t$  ou  $\theta(q)$  for zero

(não há formação de lente térmica),  $q$  é a ordem do processo de absorção,  $r = t/t_c$  é o tempo

de observação normalizado, sendo que  $t_c = w_0^2/4D$  é a constante de tempo característica da formação da lente térmica, onde  $w_0$  é o raio mínimo do feixe na posição da amostra no plano focal e  $D$  é a difusividade térmica do material.

A equação 3.47 foi descrita levando em consideração a formação da lente térmica com algum processo de absorção com  $q$  fótons. Agora será admitido um caso específico em que a lente térmica é formada por meio do processo de absorção linear ( $q = 1$ ), logo a equação 3.47 poderá ser escrita da seguinte forma:

$$T(x,t) = \frac{I(x,t)}{I(x,0)} = 1 + \theta \tan^{-1} \left( \frac{2x}{(9+x^2)(1+x^2) \frac{1}{2r} + (3+x^2)} \right) \quad (3.48)$$

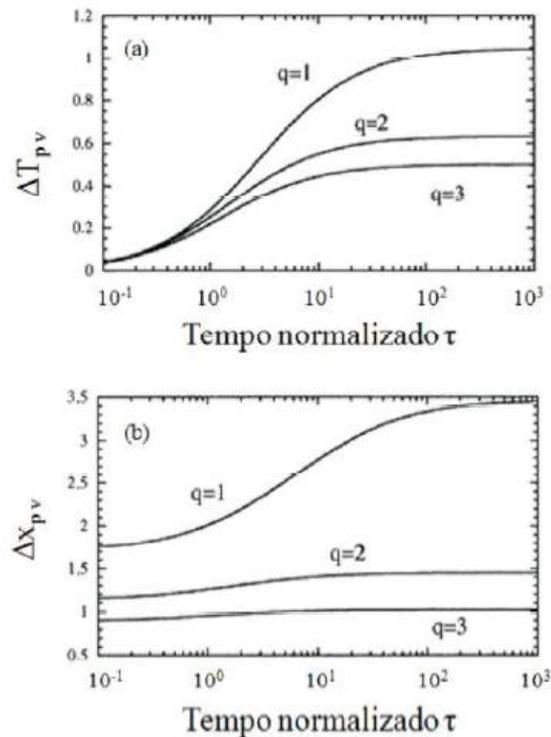
sendo que  $\theta$  é definido como a intensidade da lente térmica e representa aproximadamente, a diferença de fase do feixe induzida pela lente térmica entre o centro e a borda do feixe. Esta grandeza pode ser representada pela seguinte expressão:

$$\theta = \frac{P\alpha_0 L_{eff}}{\lambda\kappa} \frac{dn}{dT}, \quad (3.49)$$

onde  $\kappa = \rho CD$  é definido como condutividade térmica, sendo que  $\rho$  é a densidade,  $D$  é a difusividade térmica e  $C$  é o calor específico da amostra;  $\frac{dn}{dT}$  é a taxa de variação do índice de refração com a temperatura,  $\alpha_0$  é o coeficiente de absorção linear no comprimento de onda de excitação,  $P$  é a potência média do laser e  $L_{eff}$  é o comprimento efetivo da amostra.

Os efeitos termo-óticos são dependentes do tempo, como pode ser observado nas equações (3.47) e (3.48). Falconieri [57] apresentou um estudo da dinâmica temporal das curvas de varredura  $Z$ , geradas por efeitos termo-óticos dependentes do tempo, para mostrar a dependência temporal. Em função dos parâmetros  $\Delta T_{pv}$  e  $\Delta x_{pv}$ , Falconieri [57] discutiu as características das curvas de varredura  $Z$ , como pode ser visto na figura 3.8.

**Figura 3.8 – Diferença de transmitância normalizada entre o pico e o vale  $\Delta T_{pv}$ , e b) Distância entre o pico e o vale normalizada  $\Delta x_{pv}$ , como função do tempo normalizado  $\tau = t/t_{c0}$ , para  $q = 1, 2$  e  $3$ .**



Fonte: (Falconieri [57], 1999)

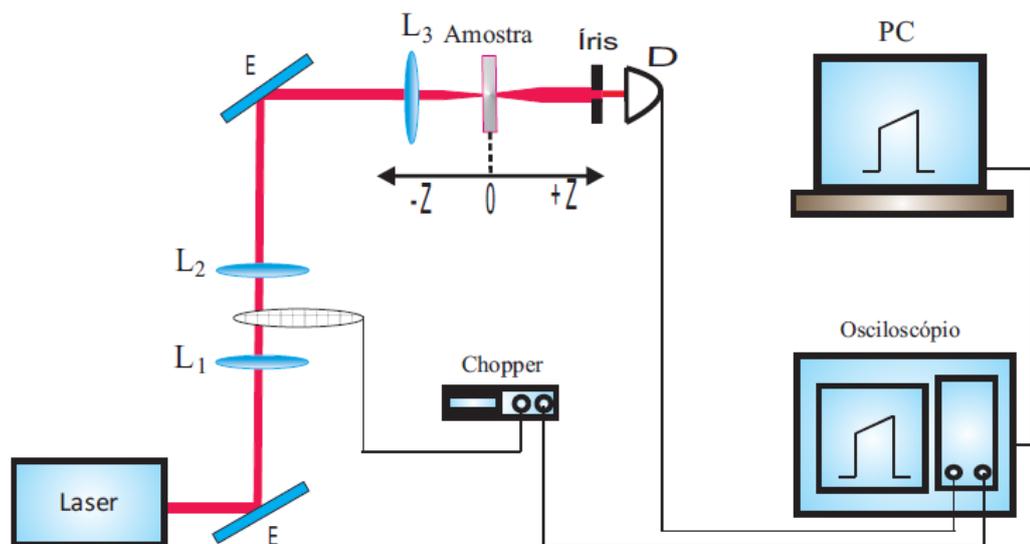
Falconieri observou, de acordo a figura 3.8 (a) que a diferença da transmitância normalizada entre o pico e o vale cresce com o tempo de observação e que para um tempo de 10 vezes maior que a constante térmica característica  $t_c$ , a não linearidade térmica em sua maior parte já está desenvolvida, embora o tempo suficiente para atingir um determinado percentual do valor de  $\Delta T_{pv}$  no estado estacionário ( $t \gg t_c$ ) depende da ordem do processo de absorção  $q$ . Na figura 3.8 (b) mostra a distancia normalizada  $\Delta x_{pv}$  é uma função monoatômica do tempo, que diminui quando aumenta a ordem do processo de absorção  $q$ .

Para a interpretação dos resultados do experimento, dois valores limites destes parâmetros que podem contribuir, são aqueles para tempos de observação muito curtos e muito longos. Sendo que para tempo muito curtos  $\Delta T_{pv}$  vai à zero, mais  $\Delta x_{pv}$  tende para um

valor que depende do processo de absorção. Por exemplo, para  $q=1$  (absorção linear)  $\Delta x_{pv} = 1,7$  o que revela uma contribuição de origem eletrônica para a refração não linear [556]. Para o caso de tempos longos tanto  $\Delta T_{pv}$  quanto  $\Delta x_{pv}$  chegam a seus valores máximos, assim correspondendo ao perfil de distribuição de temperatura estacionário, sendo  $\Delta x_{pv} = 3,4$  para o caso em  $q=1$  [57].

O aparato experimental para técnica de varredura Z com laser de alta taxa de repetição que permite realizar a separação entre os efeitos térmicos e eletrônicos pode ser visto na figura 3.9.

**Figura 3.9 – Representação esquemática do aparato experimental de varredura Z utilizando lasers de alta taxa de repetição.**

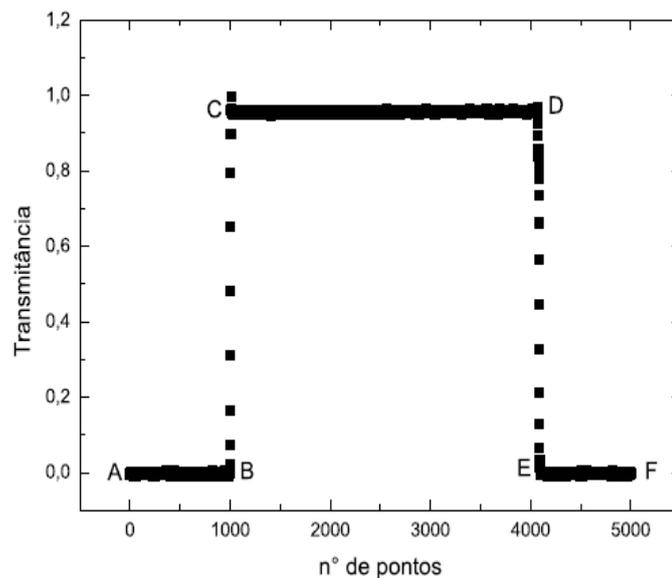


Fonte: (Quados [48], 2012)

A figura 3.9 apresenta o aparato experimental para técnica de varredura Z com lasers de alta taxa de repetição, que foi utilizado para realização deste trabalho. No aparato experimental utilizado a luz passa através de um conjunto de lentes  $L_1$  e  $L_2$  na configuração de um telescópio. Sendo que a distancia entre as lentes  $L_1$  e  $L_2$  é a soma de seus

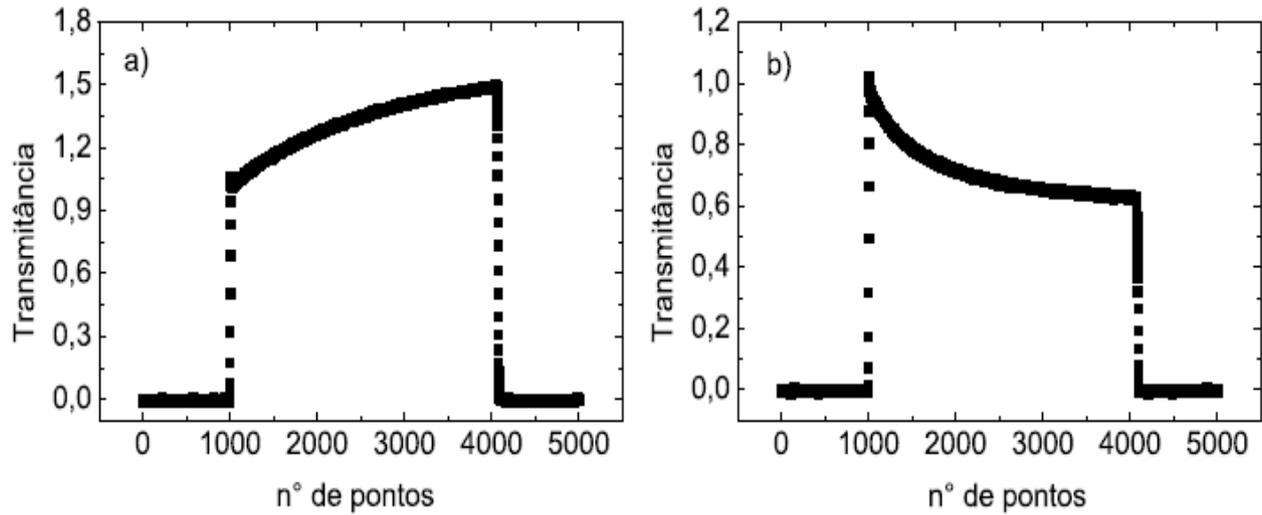
comprimentos focais. Entre  $L_1$  e  $L_2$  é colocado um chopper que permite controlar o tempo de subida do envelope (rise time). A figura 3.10 mostra um gráfico de uma curva obtida pelo osciloscópio da medida de varredura Z em certa posição ao longo do deslocamento da amostra, onde o efeito não linear é irrelevante. A curva ilustrada evidencia o efeito de modulação do feixe de laser pelo *chopper*. Sendo que está curva apresenta 5000 pontos, com a distancia de  $2\mu s$  entre cada ponto. No tempo entre  $A-B$  e  $E-F$  a amostra não está exposta ao feixe de laser. Para o tempo entre os pontos  $B-C$  o feixe começa a incidir na amostra, porém ainda tem o seu perfil transversal cortado pelo chopper. Esse tempo é conhecido como tempo de subida do envelope (rise time). Já para o tempo entre os pontos  $C-D$  o feixe de laser incide por completo na amostra. Portanto podemos definir o duty cycle que é a razão entre o tempo de exposição da amostra e o tempo de bloqueio do feixe de laser. Na figura 3.11 pode ser visto em a) o sinal adquirido pelo osciloscópio antes foco, e em b) o sinal adquirido pelo osciloscópio depois do foco. Nitidamente é observado uma forte distorção devido ao efeito de auto-ação. Alente  $L_3$  é responsável por focalizar o feixe na amostra [59].

**Figura 3.10 – Gráfico da curva obtida pelo osciloscópio em um determinado ponto ao longo do deslocamento da amostra.**



Fonte: (Quadros [48], 2012)

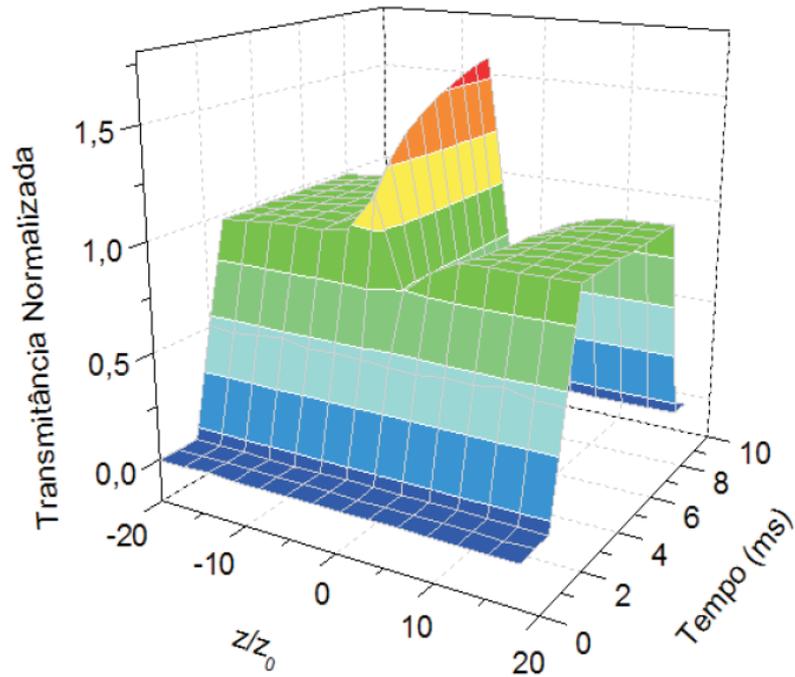
Figura 3.11 – Gráficos das curvas obtidas pelo osciloscópio em um determinado ponto, em (a) antes e em (b) depois do foco.



Fonte: (Quadros [48], 2012)

A figura 3.12 mostra a variação da curva Z em função do tempo, que é conhecida como a curva tridimensional, sendo que esta é obtida do sinal detectado para cada posição da amostra. O eixo z representa a transmitância normalizada, o eixo x representa a evolução temporal e o eixo y representa a posição normalizada da amostra entorno no ponto focal da lente.

Figura 3.12: – Curva de varredura z mostrando a evolução temporal.



Fonte: (Quadros [48], 2012)

É possível gerar uma curva da variação pico-vale em função do tempo de exposição da amostra e sabendo a evolução temporal do sinal extrapolar a curva para  $t=0$  e separar as contribuições térmicas das não térmicas. Este método resulta em uma grande melhoria, pois as medidas temporais obtidas em algumas dezenas de  $\mu s$  são consideradas representativas da não linearidade eletrônica [59].

#### **4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS NÃO LINEARES DOS SWNTs SEMICONDUTORES E METÁLICOS**

Nas últimas décadas, diversas pesquisas sobre nanotubos de carbono foram desenvolvidas, mostrando que estes apresentam um grande potencial para serem utilizados em nanotecnologia. Diversos trabalhos demonstram que os nanotubos de carbono de única parede (SWNTs) apresentam um grande potencial, principalmente, para o desenvolvimento de nanoeletrônicos [1], biosensores [2] e dispositivos óticos não lineares [3]. Nos dias de hoje, devido ao desenvolvimento de métodos eficientes, é possível separar os nanotubos de carbono de única parede de acordo com sua natureza elétrica, semicondutores e metálicos [4, 5,6]. Desta forma, passou a ser possível identificar a influência direta da natureza dos SWNTs sobre suas propriedades físicas e explorar o tipo adequado de nanotubo de carbono para o desenvolvimento de aplicações específicas

Devido às suas excelentes propriedades elétricas e mecânicas, os SWNTs semicondutores são considerados os candidatos mais promissores para o desenvolvimento de vários dispositivos eletrônicos, como por exemplo, os transistores [7, 8]. Os SWNTs metálicos, por sua vez, por causa das suas excepcionais propriedades condutoras, podem ser explorados para outras finalidades, como na fabricação de fios, eletrodos [9], etc.

Dentro dessa variedade de aplicações, os SWNTs apresentam uma nanoestrutura única, o que pode contribuir para geração de novos dispositivos óticos não lineares. Por exemplo, os SWNTs podem ser usados como um eficiente limitador ótico [10-14]. Além disso, devido às suas propriedades químicas, os SWNTs são materiais adequados para a funcionalização, permitindo que seja usado como um limitador ótico versátil [3].

Outra aplicação ótica importante para os nanotubos de carbono é o desenvolvimento de dispositivos de chaveamento ultra-rápidos, devido à sua grande não-linearidade de terceira ordem, de resposta ultra-rápida, que é uma consequência da existência de elétrons- $\pi$  delocalizados ao longo do tubo [15-17]. Apesar desse grande potencial, até o presente momento, poucos trabalhos experimentais foram realizados, evidenciando e elucidando de forma completa a resposta ótica não linear de compósitos de SWNTs de diferentes naturezas elétricas. Neste trabalho foi possível explorar o efeito do caráter eletrônico da resposta ótica não linear dos nanotubos de carbono de única parede semicondutores e metálicos.

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos experimentalmente das medidas de caracterização das propriedades óticas lineares e não lineares dos SWNTs semicondutores e metálicos. Através das medidas de espectroscopia UV-VIS-NIR foi possível caracterizar as propriedades óticas lineares. A caracterização das propriedades óticas não lineares foi obtida utilizando a técnica de varredura Z com um laser de alta taxa de repetição. O laser utilizado foi o Titâneo de safira no regime de femtosegundos, sintonizado nos comprimentos de onda de 755nm, 775nm, 785nm, 800nm, 815nm e 825nm.

#### **4.1 Preparação das amostras**

Neste trabalho utilizamos as amostras de nanotubos de carbono de parede únicas (SWNTs), separados de acordo com suas propriedades elétricas, ou seja, SWNTs semicondutores e metálicos. As amostras foram produzidas nos laboratórios da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), através do método HiPco [37-40].

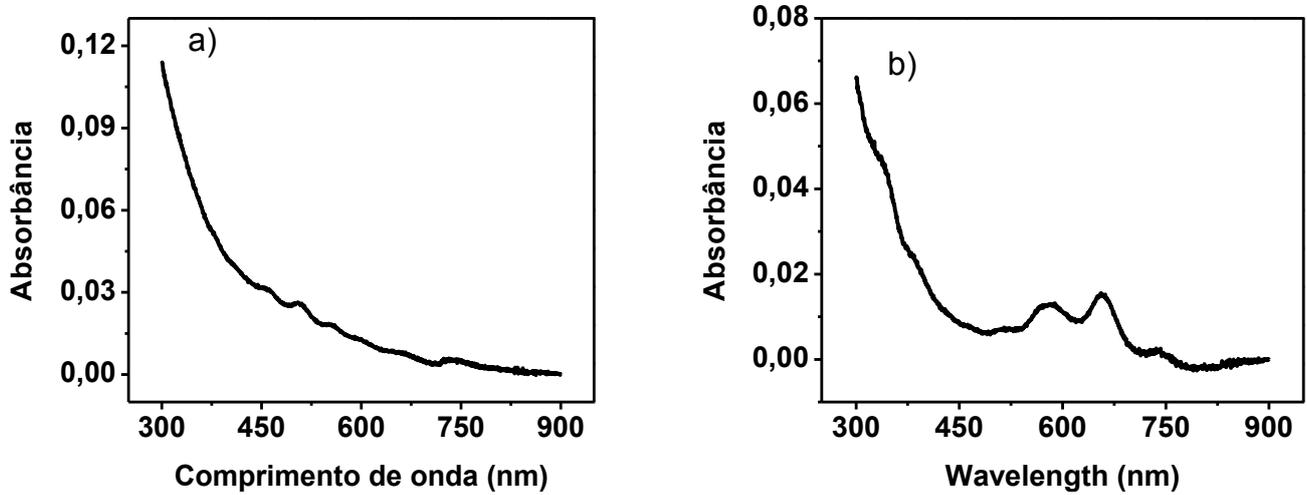
As amostras de SWNTs semicondutores e metálicos estavam dispersas em uma solução constituída de água e o surfactante SDS (Sodium dodecyl sulfate), sendo que o surfactante representava 2% da solução.

Os SWNTs foram separados pelo método gel chromatography [63], sendo que os SWNTs Semicondutores tinham o diâmetro de 0,89- 1,18 nm e os SWNTs metálicos apresentavam um diâmetro de 0,67-0,83nm. Os valores para as concentrações dos SWNTs semicondutores e metálicos foram  $8,53 \times 10^{-3}$  mg/ml e  $7.85 \times 10^{-3}$  mg/ml, respectivamente.

#### **4.2 Medidas de espectroscopia dos SWNTs Semicondutores e metálicos por UV-VIS**

O estudo das propriedades óticas lineares das amostras contendo nanotubos de carbonos foi realizado através das medidas de espectroscopia utilizando um espectrômetro Shimadzu UV-VIS-NIR 3600. Para a realização das medidas, as amostras foram colocadas em cubertas de quartzo, de 1mm de espessura, no intervalo entre 300 a 900nm.

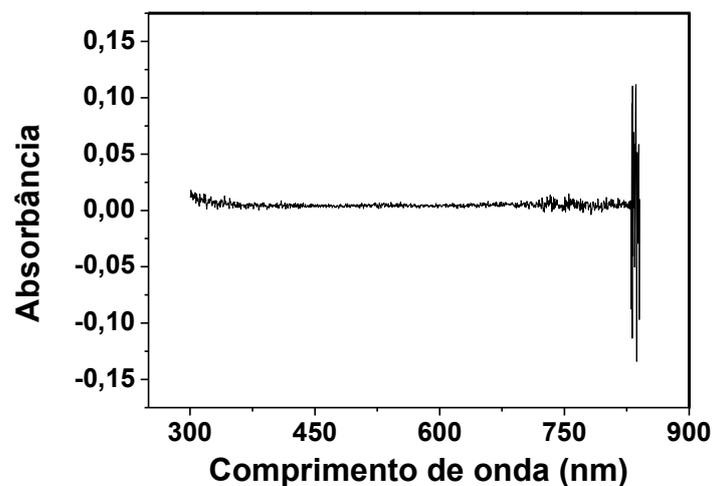
**Figura 4.1:** – Espectro de absorção linear para as amostras contendo em a) SWNTs metálicos e em b) SWNTs semicondutores.



Fonte: Autor, 2013.

A figura 4.1 mostra o espectro de absorção linear das amostras contendo em a) SWNTs metálicos e em b) SWNTs semicondutores. Através destas medidas podemos observar que os SWNTs semicondutores apresenta uma forte banda de absorção entre 650 e 700 nm, enquanto o espectro dos SWNTs metálicos não apresenta.

**Figura 4.2:** Espectro de absorção linear para o surfactante SDS (Sodium dodecyl sulfate).



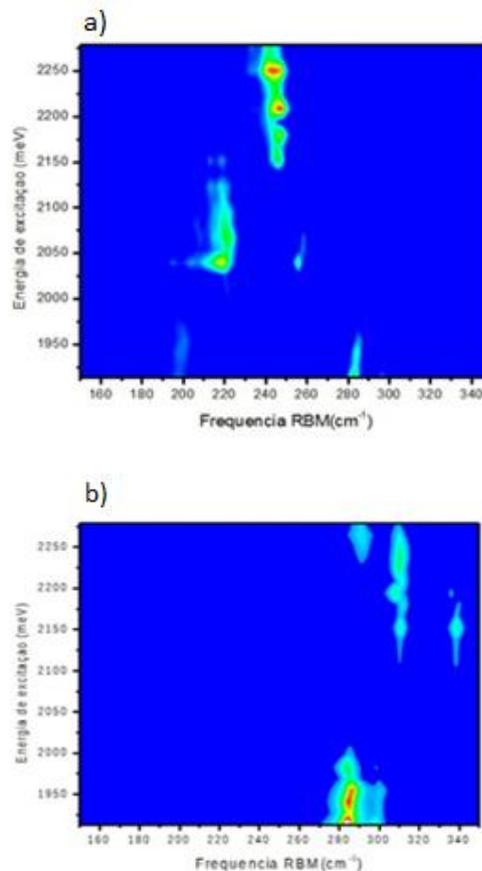
Fonte: Autor, 2013.

A figura 4.2 mostra o espectro de absorção linear para o surfactante SDS (Sodium dodecyl sulfate). Não foi observada nenhuma banda de absorção significativa que representasse alguma influência nos resultados obtidos.

### 4.3 Medidas para obtenção dos mapas Raman

As medidas para obtenção dos mapas Raman para amostras estudadas foram feitas e cedidas pelo professor Cristiano Fantini da Universidade Federal de Minas Gerais. A figura 4.4 mostra os mapas Raman para os nanotubos de carbono de única parede semicondutores e metálicos.

**Figura 4.4 – Mostra os mapas Raman em a) para os SWNTs metálicos e em b) para os SWNTs semicondutores**



#### **4.4 Medidas das propriedades óticas não lineares de terceira ordem dos SWNTs semicondutores e metálicos**

As medidas utilizadas para a caracterização das propriedades óticas não lineares de terceira ordem dos SWNTs semicondutores e metálicos foram realizadas através da técnica de varredura Z descrita no capítulo 2 desta dissertação. A caracterização foi feita realizando medidas do índice de refração não linear  $n_2$  e medidas do coeficiente de absorção não linear  $\alpha_2$ .

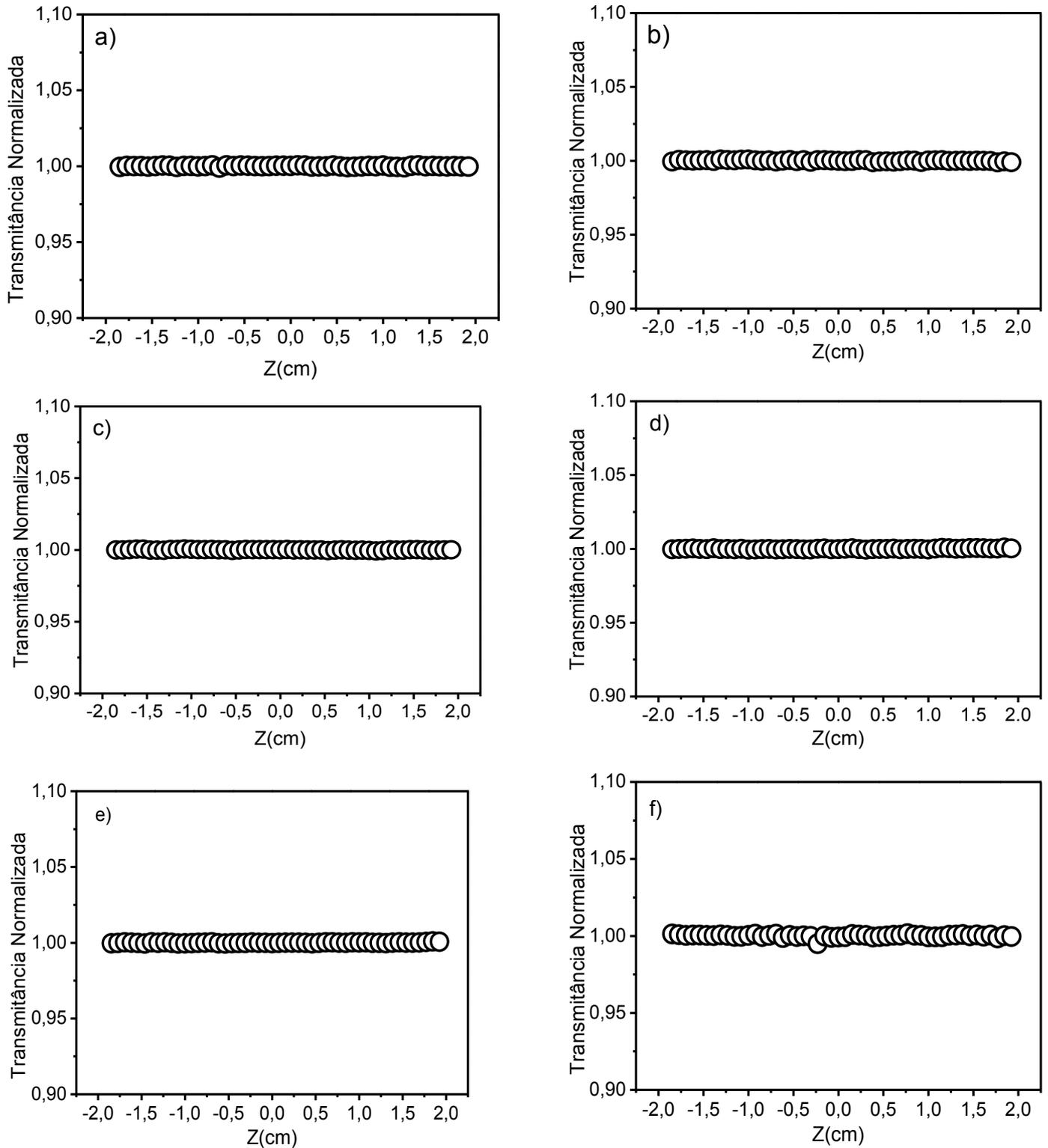
##### **4.4.1 Medidas do coeficiente de absorção não linear $\alpha_2$ para as amostras contendo SWNTs semicondutores e metálicos**

As medidas do coeficiente de absorção não linear  $\alpha_2$  foram realizadas utilizando a técnica de varredura Z na configuração “fenda aberta”. Na configuração do arranjo experimental utilizamos um laser de Titâneo de Safira linearmente polarizado, operando no regime “mode-locked”, em alta taxa de repetição  $76\text{ MHz}$ , com pulsos de aproximadamente 200 fs de duração. O laser foi sintonizado nos comprimentos de onda de 755nm, 775nm, 785nm, 800nm, 815nm e 825nm. As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo de 1 mm de espessura, que se movia em torno do ponto focal ,devido a um motor de passo controlado por um computador. A luz transmitida pela amostra foi medida por um fotodetector. O arranjo experimental com pequenas modificações, ou seja, utilizando a “fenda aberta” pode ser visto na figura 4.5.

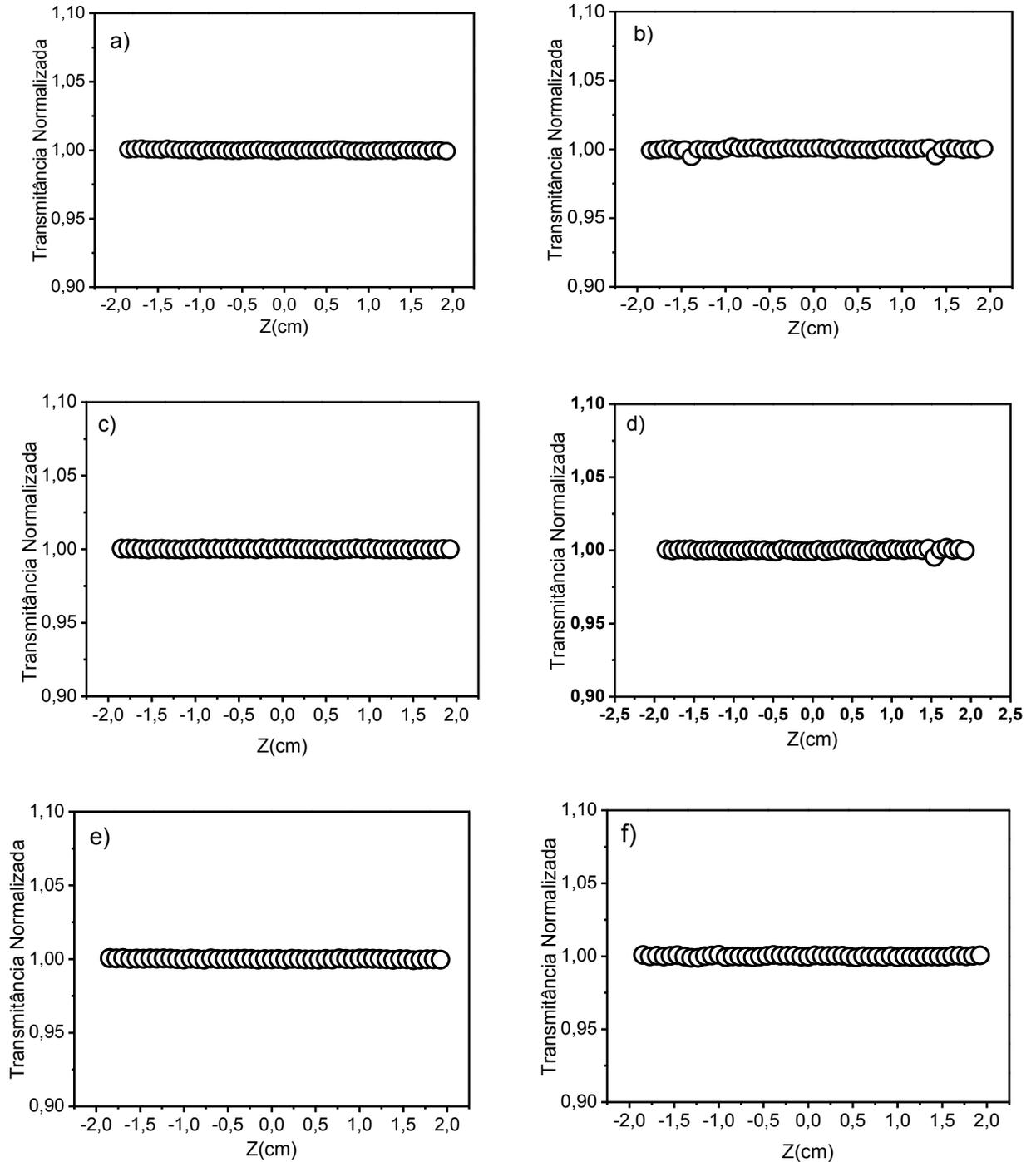
Nas figuras 4.3 e 4.4 mostram os resultados das medidas do coeficiente de absorção não linear  $\alpha_2$  para as amostras contendo SWNTs semicondutores e metálicos, respectivamente.

As amostras contendo os SWNTs semicondutores e metálico estudadas neste trabalho não apresentaram absorção não linear nas condições experimentais estabelecidas.

**Figura 4.3** – Curvas experimentais de varredura Z “fenda aberta” para as amostras contendo SWNTs semicondutores, nos comprimentos da onda a) 755nm, b) 775nm, c) 785nm, d) 800nm, e) 815nm e f) 825nm.



**Figura 4.4 –** Curvas experimentais de varredura Z “fenda aberta” para as amostras contendo SWNTs metálicos, nos comprimentos do onda a) 755nm, b) 775nm, c) 785nm, d) 800nm, e) 815nm e f) 825nm.



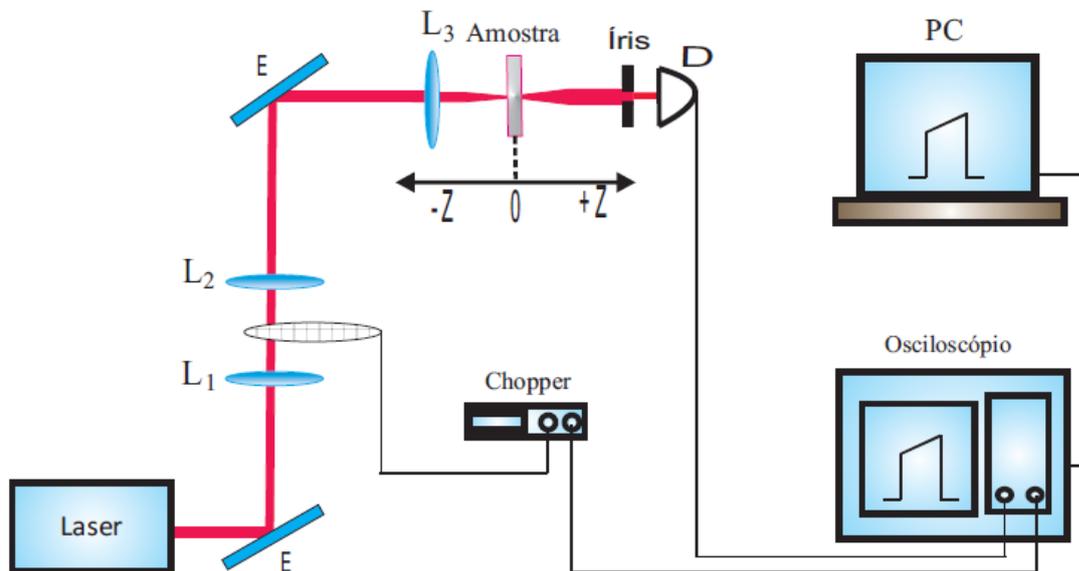
Fonte: Autor, 2013.

#### 4.4.2 Medidas do índice de refração não linear $n_2$ para as amostras contendo SWNTs semicondutores e metálicos

As medidas do índice de refração não linear  $n_2$  foram realizadas utilizando a técnica de varredura Z na configuração fenda fechada. Na configuração do arranjo experimental utilizamos um laser de Titâneo de Safira linearmente polarizado, operando no regime “mode-locked”, em alta taxa de repetição  $76\text{ MHz}$ , com pulsos de aproximadamente 200 fs de duração. O laser foi sintonizado nos comprimentos de onda de 755nm, 775nm, 785nm, 800nm, 815nm e 825nm. As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo de 1 mm de espessura, que se movia em torno do ponto focal devido a um motor de passo controlado por um computador.

Um fotodetector colocado em uma região de campo distante em função da posição da amostra coletava a luz transmitida pela amostra. Utilizando um osciloscópio digital para analisar a resposta temporal do sinal detectado, realizando 20 médias para cada curva temporal adquirida. Em seguida os dados eram enviados e armazenados em um computador. Detectando o sinal para cada posição da amostra obteremos a variação da curva em função do tempo. Através da curva que relaciona a variação de transmitância pico-vale e o tempo é possível encontrar a evolução temporal do sinal e extrapolar a curva para  $t=0$ , assim separando as contribuições térmicas das eletrônicas. O controle de todo esse sistema de medidas foi realizado por programa elaborado em linguagem LabView. O arranjo experimental utilizado para obtermos os valores de  $n_2$  pode ser visto na figura 4.5

**Figura 4.5 – Representação esquemática do arranjo experimental da técnica de varredura Z dependente do tempo utilizada nas medidas das propriedades óticas não lineares.**



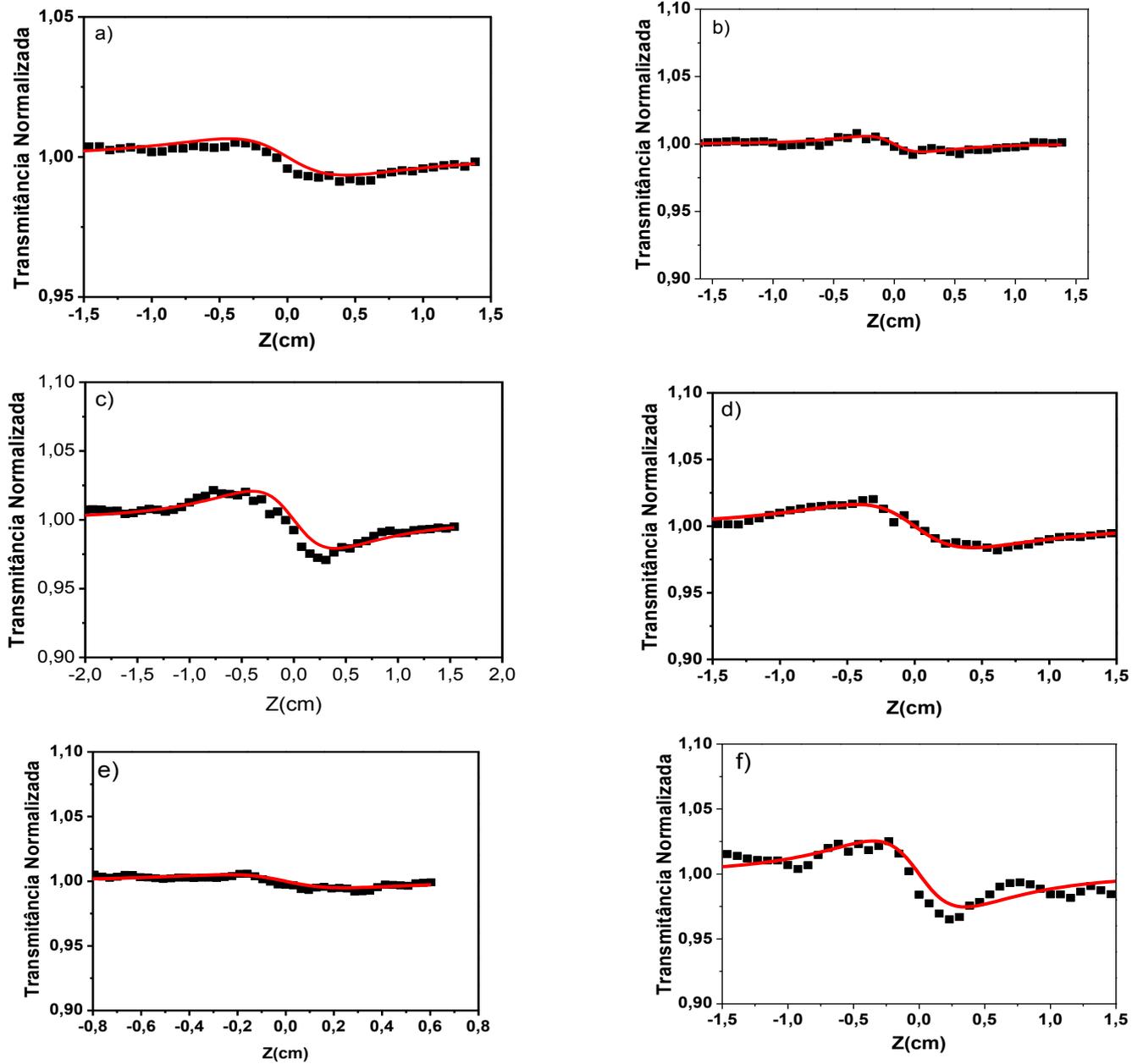
Fonte: (Quadros [48], 2012)

Para determinarmos as contribuições eletrônicas para o índice de refração das amostras estudadas utilizamos o método proposto por Gnoli e colaboradores [64].

#### 4.4.2.1 Medidas do índice de refração não linear $n_2$ para as amostras contendo SWNTs semicondutores

Na figura 4.6 apresentamos as curvas típicas de varredura Z com a configuração “fenda fechada” das amostras contendo os SWNTs semicondutores, com o laser sintonizado nos comprimentos onda de 755nm, 775nm, 785nm, 800nm, 815nm e 825nm. Nas curvas de transmitância de varredura Z apresentadas, os pontos em pretos são os pontos experimentais e a curva solida em vermelho é curva de ajuste teórico. A configuração pico-vale apresentada por estas curvas, indica que os SWNTs semicondutores exibem uma intensa não linearidade de origem eletrônica negativa, ou seja, auto desfocalizadora ( $n_2 < 0$ ).

Figura 4.6 – Curvas experimentais de varredura Z “fenda fechada” para as amostras de SWNTs semicondutores, nos comprimentos do onda a) 755nm, b) 775nm, c) 785nm, d) 800nm, e) 815nm e f) 825nm.



Fonte: Autor, 2013.

A partir das curvas obtidas foi possível medir as contribuições eletrônicas, e desta forma obtermos os valores para o índice de refração não linear para os SWNTs semicondutores, como pode ser visto na tabela 4.1.

**Tabela 4.1 – Propriedades óticas não lineares estudadas para amostras contendo SWNTs semicondutores.**

$\lambda(nm)$	Duração do pulso (fs)	$ n_2 (10^{-14} cm^2 / W)$	$\alpha_2 cm / GW$	W
755	286	1,3	< 0,8	23
775	231	0,6	< 0,8	28
785	231	3,1	< 0,8	143
800	227	4,2	< 0,8	190
815	151	0,4	< 0,8	18
825	145	0,3	< 0,8	13,2

Fonte: Autor, 2013.

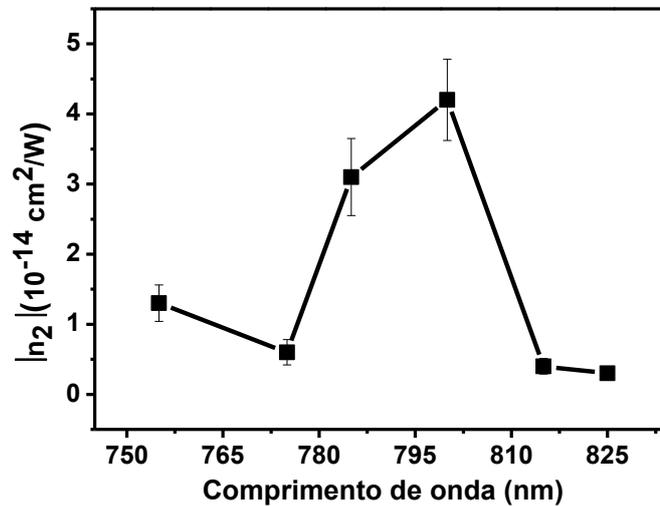
A partir das medidas realizadas, também investigamos o potencial apresentado pelos SWNTs semicondutores para serem utilizados em aplicações no desenvolvimento de dispositivos ultrarrápidos para chaveamento totalmente ótico. Para realizarmos esta investigação, foi necessário avaliarmos a figuras de mérito  $W = \Delta n_{\max} / \lambda \alpha_0$  e  $T = 2\alpha_2 \lambda / n_2$ , onde  $\Delta n_{\max}$  é a máxima mudança do índice de refração não linear, limitada pela saturação

[66]. Um material que apresenta um grande potencial para ser utilizado em aplicações de um para o chaveamento totalmente ótico, utilizando a configuração Fabry-Pérot não linear, é necessário que satisfaça a condição  $W > 0,27$  e  $T < 1$ . Os materiais que possui um grande potencial para tais aplicações, é preciso que tenha um índice de refração não linear suficientemente grande para obter um chaveamento na espessura da amostra comparável ao comprimento de absorção. Para obtermos os valores de  $W$  os cálculos foram realizados para valores de  $\Delta n_{\max}$  correspondendo a mudança no índice de refração não linear para a intensidade do laser igual a  $8,33 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ . Não foi possível avaliar a figura de mérito  $T$ , devido ao fato do coeficiente de absorção não linear das amostras contendo SWNTs semicondutores, estudadas neste trabalho serem muito menores que a resolução do nosso sistema ( $\alpha_2 < 0,8 \text{ cm/GW}$ ) [66].

Os resultado obtidos mostrados na tabela 4.1, evidenciam que os SWNTs semicondutores satisfazem as condições para figura de mérito  $W$  em todos os comprimentos de onda trabalhados. Desta forma os resultados indicam que este material tem um grande potencial para o desenvolvimento e aplicações em chaveamento no regime de femtosegundos.

Na figura 4.7 mostramos as medidas dos valores  $n_2$  em módulo, em função da excitação do comprimento de onda para as amostras contendo SWNTs semicondutores. Podemos observar que este coloide apresenta um valor máximo para o valor do índice de refração não linear, em módulo, por volta de 800nm.

**Figura 47 – Gráfico mostrando a variação do índice de refração não linear  $n_2$  em módulo, em função do comprimento de onda do laser, para as amostras contendo SWNTs semicondutores.**

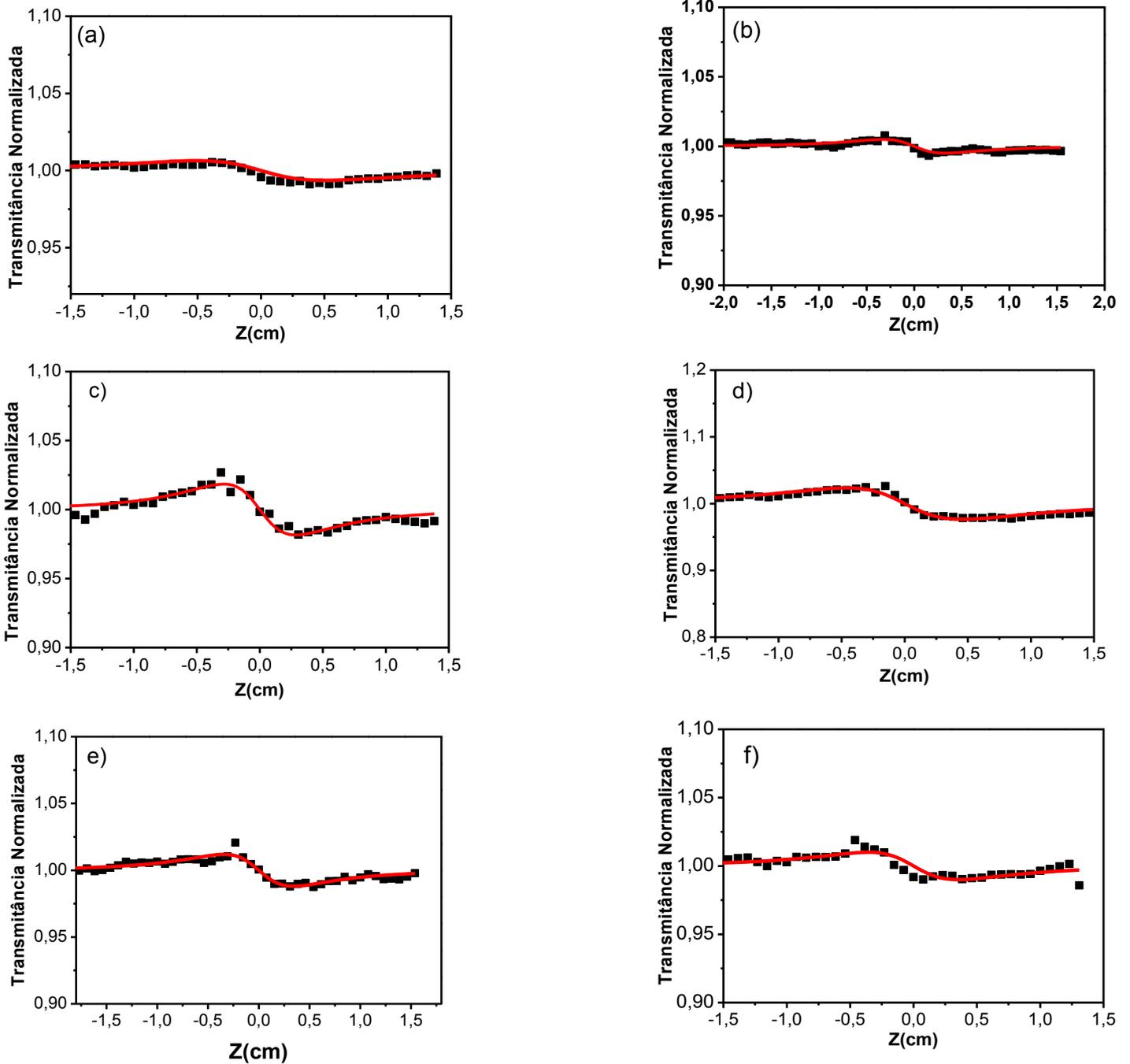


Fonte: Autor, 2013.

#### 4.4.2.2 Medidas do índice de refração não linear $n_2$ para as amostras contendo SWNTs metálicos

Na figura 4.8 apresentamos as curvas típicas de varredura Z com a configuração “fenda fechada” das amostras contendo os SWNTs metálicos, com o laser sintonizado nos comprimentos onda de 755nm, 775nm, 785nm, 800nm, 815nm e 825nm. Nas curvas de transmitância de varredura Z apresentadas, os pontos em pretos são os pontos experimentais e a curva solida em vermelho é curva de ajuste teórico. A configuração pico-vale apresentada por estas curvas, indica que os SWNTs metálicos exibem uma intensa não linearidade de origem eletrônica negativa, ou seja, auto desfocalizadora ( $n_2 < 0$ ).

**Figura 4.8 –** Curvas experimentais de varredura Z “fenda fechada” para as amostras de SWNTs metálicos, nos comprimentos do onda a) 755nm, b) 775nm, c) 785nm, d) 800nm, e) 815nm e f) 825nm.



Fonte: Autor, 2013.

A partir das curvas obtidas foi possível medir as contribuições eletrônicas, e desta forma obtemos os valores para o índice de refração não linear para os SWNTs metálicos, como pode ser visto na tabela 4.2.

**Tabela 4.2 – Propriedades óticas não lineares estudadas para amostras contendo SWNTs metálicos**

$\lambda(nm)$	Duração do pulso (fs)	$ n_2 (10^{-14} cm^2 / W)$	$\alpha_2 cm / GW$	W
755	286	1,4	< 0,8	1,6
775	231	0,5	< 0,8	0,62
785	231	1,5	< 0,8	3
800	227	5,5	< 0,8	6,2
815	151	1,0	< 0,8	2,3
825	145	0,9	< 0,8	2,5

Fonte: Autor, 2013.

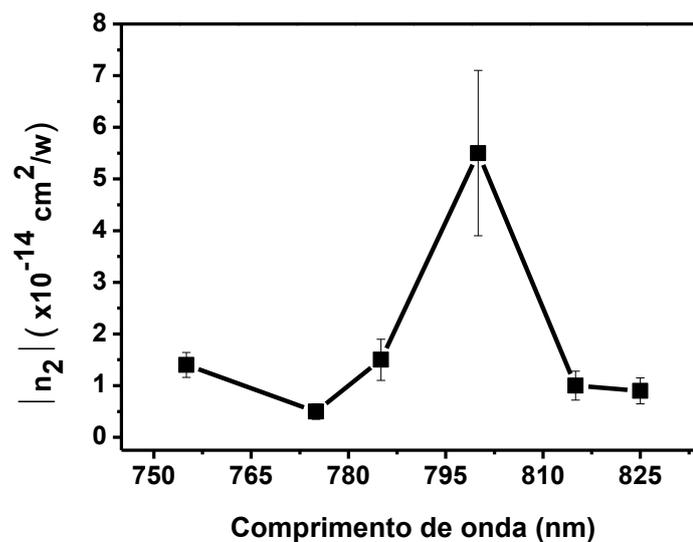
A partir das medidas realizadas, também investigamos o potencial apresentado pelos SWNTs metálicos para serem utilizados em aplicações no desenvolvimento de dispositivos ultrarrápidos para chaveamento totalmente ótico. Para realizarmos esta investigação, foi necessário avaliarmos a figuras de mérito  $W = \Delta n_{\max} / \lambda \alpha_0$  e  $T = 2\alpha_2 \lambda / n_2$ , onde  $\Delta n_{\max}$  é a máxima mudança do índice de refração não linear, limitada pela saturação [65]. Um material que apresenta um grande potencial para ser utilizado em aplicações de um dispositivo para o chaveamento totalmente ótico, utilizando a configuração Fabry-Pérot não linear, é necessário que satisfaça a condição  $W > 0,27$  e  $T < 1$ . Os materiais que possui um grande potencial

para tais aplicações, é preciso que tenha um índice de refração não linear suficientemente grande para obter um chaveamento na espessura da amostra comparável ao comprimento de absorção. Para obtermos os valores de  $W$  os cálculos foram realizados para valores de  $\Delta n_{\max}$  correspondendo a mudança no índice de refração na linear para a intensidade do laser igual a  $8,33 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ . Não foi possível avaliar a figura de mérito  $T$ , devido ao fato do coeficiente de absorção não linear das amostras contendo SWNTs metálicos, estudadas neste trabalho serem muito menores que a resolução do nosso sistema ( $\alpha_2 < 0,8 \text{ cm/GW}$ ) [66].

Os resultado obtidos mostrados na tabela 4.2, evidenciam que os SWNTs metálicos satisfazem as condições para figura de mérito  $W$  em todos os comprimentos de onda trabalhados. Desta forma os resultados indicam que este material tem um grande potencial para o desenvolvimento e aplicações em chaveamento no regime de femtosegundos.

Na figura 4.9 mostramos as medidas dos valores  $n_2$  em módulo, em função da excitação do comprimento de onda para as amostras contendo SWNTs metálicos. Podemos observar que este coloide apresenta um valor máximo para o valor do índice de refração não linear, em módulo, por volta de 800nm.

**Figura 4.9 – Gráfico mostrando a variação do índice de refração não linear  $n_2$  em módulo, em função do comprimento de onda do laser, para as amostras contendo SWNTs metálicos.**



Fonte: Autor, 2013.

Neste capítulo investigamos as propriedades óticas não lineares de sistemas coloidais contendo SWNTs semicondutores e metálicos. Para realizar este processo de caracterização, foi utilizado a técnica de varredura Z com um laser sintonizado no comprimento de onda que variava de 755 a 825 nm. Observamos que ambos os coloides apresentaram índice de refração não linear de intensa negatividade ( $n_2 < 0$ ) e não apresentaram absorção não linear, nas condições experimentais utilizadas. Também foi obtido a dispersão das curvas de  $n_2$ , onde observamos uma forte ressonância em torno de 800 nm para ambas as amostras. Foi avaliada a figura de mérito  $W = \Delta n_{\max} / \lambda \alpha_0$ , sendo que a condição  $W > 0,27$  foi satisfeita tanto para os SWNTs semicondutores quanto para os SWNTs metálicos. Os resultados indicam que tanto os SWNTs semicondutores quanto os metálicos são materiais promissores para aplicações óticas não lineares ultrarrápidas.

## 5 CONCLUSÕES

Nesta dissertação realizamos o estudo e a caracterização das propriedades óticas não lineares de amostras contendo nanotubos de carbono de única parede semicondutores e metálicos. Para realizarmos estes objetivos, fizemos medidas para obter o índice de refração e o coeficiente de absorção não linear, utilizando a técnica de varredura Z com gerenciamento de efeito térmico. As medidas foram realizadas variando o comprimento de onda do laser, desta forma, sintonizamos o laser nos comprimentos de onda de 755nm, 775nm, 785nm, 800nm, 815nm e 825nm.

Através das medidas realizadas observamos que as amostras estudadas não apresentaram absorção não linear nas condições experimentais investigadas. No entanto apresentaram uma refração não linear negativa de origem eletrônica ( $n_2 < 0$ ). Foi observado também que toda não linearidade apresentada é atribuída à presença dos nanotubos de carbono nos sistemas coloidais.

Também foi obtida a dispersão das curvas de  $n_2$ , onde observamos uma forte ressonância em torno de 800 nm para ambas as amostras, além de observarmos uma grande semelhança entre os SWNTs semicondutores e metálicos para faixa de comprimento de onda que foi trabalhado.

Foi avaliada a figura de mérito  $W = \Delta n_{\max} / \lambda \alpha_0$ , sendo que a condição  $W > 0,27$  foi satisfeita tanto para os SWNTs semicondutores quanto para os SWNTs metálicos.

Os resultados indicam que tanto os SWNTs semicondutores quanto os metálicos são materiais promissores para aplicações óticas não lineares ultrarrápidas.

## REFERÊNCIAS

- [1] MISEWICH, J. et al. Electrically induced optical emission from a carbon nanotube. **Science**, v. 300, p. 783–786, 2003.
- [2] BALASUBRAMANIAN, K; BURGHARD, M. Biosensors based on carbon nanotubes. **Anal. Bioanal. Chem**, v. 385, n. 3, p. 452–468, 2006.
- [3] WANG, J.; CHEN, Y.; BLAU, W. J. Carbon nanotubes and nanotube composites for nonlinear optical devices. **J. Mater. Chem**, v. 19, n. 40, p. 7425–7443, 2009.
- [4] KRUPKE, R. et al. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. **Science**, v. 301, p. 344-347, 2003.
- [5] HARUTYUNYAN, A. R. et al. Nanotubes to order. **Science**, v. 326, p. 116, 2009.
- [6] GOMEZ, L. M. et al. Scalable light-induced metal to semiconductor conversion of carbon nanotubes. **Nano Lett**, v. 9, n. 10, p. 3592, 2009.
- [7] NOUGARET, L. et al. 80 GHz field-effect transistors produced using high purity semiconducting single-walled carbon nanotubes. **Appl. Phys. Lett.**, v. 94, n. 24, p. 243-505, 2009.
- [8] HUANG, H. et al. Preferential destruction of metallic single-walled carbon nanotubes by laser irradiation. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, n. 14, p.7316-7320, 2006.
- [9] LEE, H. W. Selective dispersion of high purity semiconducting single-walled carbon nanotubes with regioregular poly(3-alkylthiophene)s. **Nature communications**, v. 2, 2011.
- [10] MULLER, O. et al. Optical limiting behavior of carbon nanotubes exposed to infrared laser irradiations studied by the Z-scan technique. **Appl. Opt.**, v. 49, n. 7, p. 1097, 2010.
- [11] VIVIEN, L. et al. Nonlinear scattering origin in carbon nanotube suspensions. **J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.**, v. 9, n. 3, p. 297, 2000.
- [12] VIVIEN, L. et al. Carbon nanotubes for optical limiting. **Carbon**, v. 40, n. 10, p. 1789, 2002.
- [13] VIVIEN, L. et al. Optical limiting properties of singlewall carbon nanotubes. **Opt. Commun**, v. 174, n. 1-4, p. 271, 2000.
- [14] WANG, J. et al. Control for optical limiting of carbon nanotubes dispersions by changing solvents parameters. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 14, p. 6148, 2010.
- [15] MARGULIS, V. A.; SIZIKOVA, T. A. Theoretical study of third-order nonlinear optical response of semiconductor carbon nanotubes. **Physica B**, v. 245, n. 2, p. 173–189 1998.
- [16] WAN, X. G.; DONG, J. M.; XING, D. Y. Optical properties of carbon nanotubes. **Phys. Rev. B**, v. 58, p. 6756–6759, 1998.

- [17] XIE, R. H.; JIANG, J. Large third-order optical nonlinearities of C-60-derived nanotubes in infrared. **Chem. Phys. Lett.**, v. 280, n. 1-2, p. 66–72, 1997.
- [18] SAITO, R.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. **Physical properties of carbon nanotubes**. Imperial college press, Londres, 1998.
- [19] FANTINI, C. L. **Investigação micro-Raman de nanotubos alinhados**. 2001. 80 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2001.
- [20] KROTO, H. W, et al. C<sub>60</sub> Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6, p. 162-163, 1985.
- [21] FANTINI, C. L. **Estudo de elétrons e fônons em nanotubos de carbono por espalhamento raman ressonante**. 2005. 113 f. Tese (Doutorado em Física) -Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
- [22] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56, 1991.
- [23] IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, p.603, 1993.
- [24] CASTRO, E. G. **Nanopartículas de platina e seus nanocompósitos com nanotubos e outras formas de carbono: Preparação, Caracterização e Propriedades**. 2009. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- [25] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. **Academic Press**, New York, 1995.
- [26] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Trigonal warping effect of carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 61, n. 4, p. 2981, 2000.
- [27] SAMSONIDZE, Ge. G. et al. The concept of cutting lines in carbon nanotube. **Science. J. Nanosci. Nanotech.**, v. 3, n. 6, p. 431, 2003.
- [28] MINTMIRE, J.W.; WHITE, C. T. Universal density of states for carbon nanotubes. **Phys. Rev. Lett.**, v. 81, n. 12, p. 2506, 1998.
- [29] CARVALHO, E. J. F. **Separação de nanotubos por dispersão em solução de surfactantes: Um estudo teórico**. 2009. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [30] KATAURA, H. et al. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. **Synthetic Metals**, v. 103, n. 1-3, p. 2555, 1999.
- [31] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, n. 2, p. 501, 1928.
- [32] DRESSELHAUS, M. S. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, n.2, p. 47, 2005.

- [33] KURTI, J.; KRESSE, G.; KUZMANY, H. **Physical Review B**, v. 58, n. 14, R8869, 1998.
- [34] JORIO, A.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S. Determination of nanotubes properties by Raman spectroscopy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 362, p. 15, 2004.
- [35] LOBO, A. O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Ver. Bras. De Aplic. de Vác.**, v. 24, p. 98, 2005.
- [36] JORIO, A. et al. Characterizing carbon nanotube sample with resonance Raman scattering. **New J. of Phys.**, v. 5, n. 5, p. 139, 2003.
- [37] NIKOLAEV, P. et al. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. **Chem. Phys. Lett.**, v. 313, n. 1-2, p. 91, 1999.
- [38] KITTYANAN, B. et al. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co—Mo catalysts. **Chem. Phys. Lett.**, v. 317, n. 3-5, p. 497, 2000.
- [39] JOURNET, C.; BERNIER, P. Production of carbon nanotubes. **Appl. Phys. A**, v. 67, n. 1, p. 1, 1998.
- [40] CHIANG, I. W. et al. Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process). **J. Phys. Chem. B**, v. 105, n. 3, p. 8297-8301, 2001.
- [41] MAIMAN, T. H. Optical and microwave-optical experiments in ruby. **Nature**, v. 4, n. 11, p. 564-566, 1960.
- [42] FRANKEN, P. A. et al. Generation of optical harmonics. **Phys. Rev. Lett.**, v. 7, n. 4, p.118, 1961.
- [43] SOUZA, R. F. **Caracterização das propriedades óticas não lineares de vidros teluretos, líquidos orgânicos e colóides de nanopartículas de ouro**. 2008. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2008.
- [44] BOYD, R. W. **Nonlinear Optics**. 2 ed. Academic Press. Nova York, 2003.
- [45] JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**. 3 ed. John Wiley & Sons, Nova York, 1999.
- [46] AGRAWAL, G. P. **Nonlinear Fiber Optics**. 3 ed. Academic Press, New York, 2001.
- [47] SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. **Fundamentals of photonics**. John Wiley & Sons, New Jersey, 1991.
- [48] QUADROS, M. I. V. **Síntese e caracterização das propriedades óticas não lineares de nanopartículas de ouro e prata em óleo de buriti**. 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2012.

- [49] BANERJEE, P. P.; POON, T. C. **Principles of applied optics**. Aksen associates, Boston, 1991.
- [50] SHEN, Y. R. **The principles of nonlinear optics**. John Wiley & Sons, Nova York, 1984.
- [51] YARIV, A. **Optical electronics**, 4. ed. Saunders HBJ, London , 1991.
- [52] BASS, M. et al. **Handbook Ofoptics**, 2. ed. McGraw-Hill, Nova York, 1995.
- [53]. FRIBERG, S. R.; SMITH, P. W. Nonlinear optical-glasses for ultrafast optical switches, **IEEE J. Quantum Electronics**, v. 23, p.2089-2094, 1987.
- [54] AIDAR, R.; CHASE, L. L.; PAYNE, S.A. **J. Optics. Soc. Am B**, v. 4, p.875, 1978.
- [55] WILLIAMS, W. E.; SOILEAU, M. J.; STRYLAND, E. W. V. Optical switching and N2 measurements in Cs2. **Opt. Commun**, v. 50, n. 4, p. 256, 1984.
- [56] SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. **IEEE J. Quantum Electronics**, v. 26, n. 4, p. 760, 1990.
- [57] FALCONIERI, M. Thermo-optical effects in Z-scan measurements using high-repetitionrate lasers. **J. Opt. A: Pure Appl. Opt.**, v. 1, n. 6, p. 662, 1999.
- [58] FALCONIERI, M.; SALVETTI, G. Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laser pulses: applicationto CS2. **Appl. Phys. B**, v. 69, n. 2, p. 133, 1999.
- [59] VALADÃO, D. R. B. **Estudo de propriedades não lineares de compósitos com nanotubos de carbono**. 2011. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011.
- [60] MARGULIS, V. A.; SIZIKOVA, T. A. Theoretical study of third-order nonlinear optical response of semiconductor carbon nanotubes. **Physica B**, v. 245, n. 2 p.173–189 1998.
- [61] WAN, X. G.; DONG, J. M.; XING, D. Y. Optical properties of carbon nanotubes. **Phys. Rev. B**, v. 58, n. 11, p. 6756–6759, 1998.
- [62] XIE, R. H.; JIANG, J. Large third-order optical nonlinearities of C-60-derived nanotubes in infrared. **Chem. Phys. Lett.**, v. 280, n. 1-2, p.66–72, 1997.
- [63] LIU, H. et al. Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography. **Nature Communications**, v. 2, p.309, 2011.
- [64] GNOLI, A.; RAZZARI, L.; RIGHINI, M. Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects. **Optic Express**, v. 13, n. 20, p. 7976, 2005.
- [65] STEGEMAN, G. **Nonlinear optics of organic molecules and polymers**, edited by H. S.Nalva and S. Miyata CRC, Boca Raton, FL, p. 799, 1997

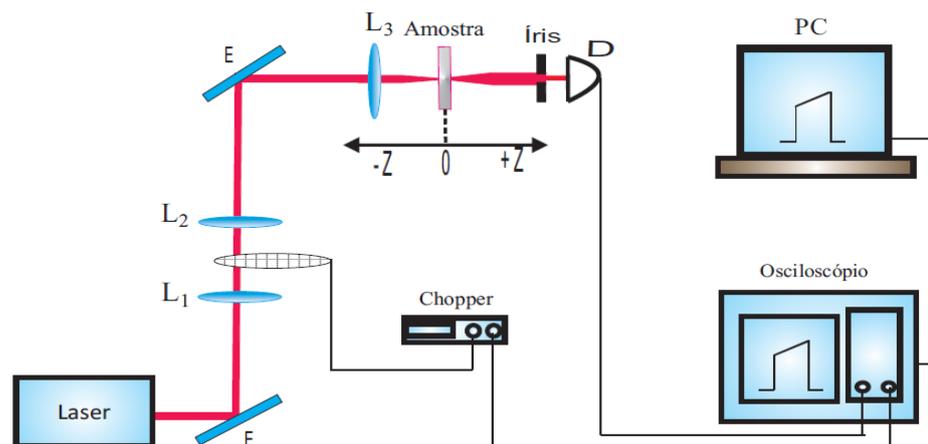
[66] SOUZA, R. F. et al. Femtosecond nonlinear optical properties of tellurite glasses. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 17, 2006.

## APENDICE A

### Procedimento para reconstrução da curva característica de varredura Z

O procedimento para análise dos dados e reconstrução da curva característica de varredura Z foi realizado seguindo o método proposto por A. Gnoli e colaboradores [65]. O aparato experimental utilizado para realização da técnica de varredura Z, pode ser visto na figura A1.

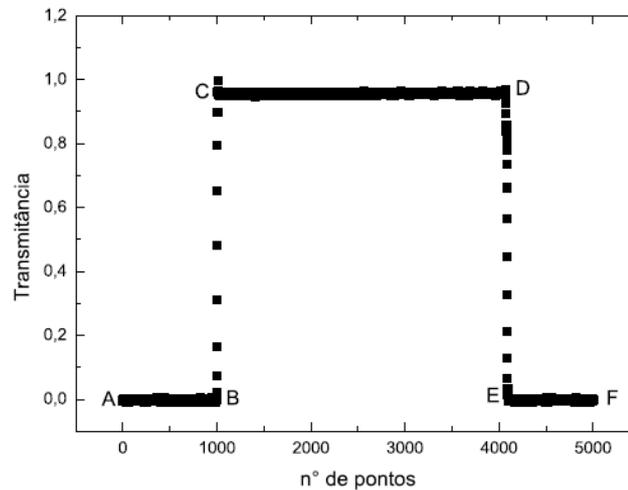
**Figura A1 – Aparato experimental da técnica de varredura Z utilizando um laser de alta taxa de repetição**



Fonte: (Quadros [48], 2012)

Através do chopper é possível realizar um controle do tempo de exposição da amostra ao feixe do laser, como pode ser visto na figura A2.

**Figura A2 – Gráfico da curva obtida pelo osciloscópio em um determinado ponto ao longo do deslocamento da amostra.**



Fonte: (Quadros [48], 2012)

A curva ilustrada evidencia o efeito de modulação do feixe de laser pelo chopper. Sendo que esta curva apresenta 5000 pontos, com a distância de entre cada ponto. No tempo entre *A* e *B* a amostra não está exposta ao feixe de laser. Para o tempo entre os pontos *B* e *C* o feixe começa a incidir na amostra, porém ainda tem o seu perfil transversal cortado pelo chopper. Esse tempo é conhecido como tempo de subida do envelope (rise time). Já para o tempo entre os pontos *C* e *D* o feixe de laser incide por completo na amostra.

Utilizando o origin selecionamos só a parte a qual a amostra interage completamente com o feixe do laser. Depois aplicamos a seguinte função exponencial extrapolando para  $t = 0$ , utilizando o próprio origin.

$$y = y_0 + Ae^{-x/t} \quad (A1)$$

Assim reconstruímos a curva característica de varredura Z. Depois da curva reconstruída realizamos o fitting utilizando a opção fitting - Nonlinear Curve Fit do origin.

$$y = 1 + (4 * \text{fi} * (x/z_0)) / (((x*x)/(z_0*z_0)) + 9) * (((x*x)/(z_0*z_0)) + 1) \quad (A2)$$