

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE  
À REDAÇÃO FINAL DA TESE  
DEFENDIDA PELO ALUNO  
SÉRGIO TSUDA E APROVADO,  
PELA COMISSÃO JULGADORA.



18/03/94

---

# **Espectroscopia de femtossegundos em vidros dopados com $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ e pontos quânticos de $\text{CdTe}$**

por

**Sérgio Tsuda**

**Orientador : Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz**

**Tese de Doutorado apresentada ao  
Instituto de Física "Gleb Wataghin"  
Universidade Estadual de Campinas**

9403910117

**Fevereiro de 1994**



**Este trabalho contou com o apoio financeiro da FAPESP, CNPq,  
FINEP, Telebrás e FAEP-UNICAMP**

# **Banca examinadora**

---

**Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz - (orientador - IFGW)**

**Dr. Elia Palange - (Univ. Roma)**

**Dr. Lúcio Hora Acioli - (UFPe / PE)**

**Dr. Nilson Dias Vieira Júnior - (IPEN)**

**Dr. Carlos Lenz César - (IFGW)**

**Dr. Hugo Luís Fragnito - (IFGW)**

**Dr. Luiz Carlos Barbosa - (IFGW)**

# Agradecimentos

---

Agradeço ao Prof. Brito Cruz pela orientação, apoio, boa vontade, incentivo, críticas, sugestões e confiança depositada no meu trabalho.

Aos Professores: Elia Palange, Hugo e Kiel a minha gratidão pelas valiosas discussões, troca de idéias, conselhos e ensinamentos. Aos Profs. Barbosa e Lenz, além de tudo isso, agradeço pelo fornecimento da amostra de CdTe e também pelas discussões dos resultados que obtive com a mesma.

À Adriana e ao Mané, companheiros de alegrias e infortúnios laboratoriais (como o LVC, por exemplo) quero agradecer pela cooperação, troca de idéias, apoio e amizade. Ao Alexandre, Claudio Mazzali, Leandro, Telma e Valéria Marquezini agradeço pela amizade e companheirismo. Ao Dr. Janúncio, agradeço também o fornecimento das amostras de CdTe. Ao Dr. Rubens, que em vários momentos me ajudou a diferenciar a luz da saída do túnel da luz do trem que vinha na contra-mão, ofereço a medalha Murphy de honra ao mérito.

Agradeço ainda as seguintes pessoas: ao técnico mano-brother José Aparecido, pelo que aprendemos juntos nos serviços de laboratório e pela ajuda constante. Aos técnicos: Celso, Joãozinho, João Mendes, Maurício, Raimundo, Romano, Sancler, Silvio Randi, Valdemar e Zairo, pela valiosa ajuda em diversos momentos. À Stella, Marta, Melita, Rose Anésio e Rosemeire pela boa vontade e incontáveis serviços prestados. À Maria Ignez, Cidinha e Armando, pela simpática atenção e cuidado com que sempre trataram dos meus assuntos junto à CPG. À Simone pela atenção, paciência e também pela impagável e eficiente ajuda na resolução de muitos e muitos problemas. À Carolina e à Cleide pela ajuda com os AAP.

Finalmente, quero dizer que somente porque pude contar com a cooperação de todos vocês é que hoje chego ao fim desta tese. Muito obrigado.

**Dedico esta tese aos meus pais e irmãos, que com muito zelo e amor estão sempre presentes nas minhas realizações.**

# Resumo

---

Nesta dissertação serão apresentados os resultados das experiências de espectroscopia diferencial de transmissão resolvida no tempo em amostras de vidros dopados com semicondutor de CdSSe e CdTe. No primeiro tipo de amostras estudamos as mudanças induzidas no espectro de absorção das amostras quando elas são excitadas por um pulso óptico com duração de 60 fs na região acima e abaixo do "gap". No primeiro caso, as alterações do espectro de absorção são causadas por uma não-linearidade relacionada ao efeito de preenchimento de banda e o tempo de resposta é determinado pelo tempo de recombinação dos elétrons fotoexcitados. Para a excitação na região de transparência da amostra observamos que o efeito não-linear responsável pelas mudanças é o efeito Stark óptico e a sua resposta é instantânea, isto é, ela dura essencialmente enquanto a excitação está presente.

Para a amostra de CdTe, que apresenta efeitos de confinamento quântico sobre os portadores fotoexcitados, observamos a ocorrência da saturação da absorção de uma região do seu espectro de absorção. O efeito correspondente a esse tipo de alteração é conhecido por "hole burning". A dinâmica de relaxação dos portadores fotoexcitados, é inicialmente dominada pela relaxação dos buracos na banda de valência. Esse processo de relaxação ocorre num intervalo de tempo menor do que 100 fs. Posteriormente, a saturação da transição 1S-1S observada se recupera totalmente em menos de 500 fs, possivelmente devido à relaxação dos portadores através de estados de armadilha associados à ligações soltas ("dangling bonds") na interface vidro-semicondutor e/ou defeitos.

# Abstract

---

In this thesis the results of time resolved differential transmission spectroscopy in CdSSe and CdTe semiconductor-doped glasses are presented. In the first type of samples we have studied the induced changes in their absorption spectrum when they are excited by 60 fs optical pulses in the region below and above the gap. In the first situation, the spectral absorption changes are due to a nonlinearity related to band filling effect and the time response is determined by the photoexcited electron recombination. For excitation in the transparency region of the sample, we have observed that the nonlinear effect responsible for the changes is the optical Stark effect and its time response is instantaneous, that is, it lasts as long as the excitation is present.

For the CdTe sample, which exhibit quantum confinement effects on the photoexcited carriers, we have observed the occurrence of hole burning effects on the absorption spectrum. The relaxation dynamics of the photoexcited carriers is initially dominated by hole relaxation in the valence band. This relaxation process occurs within a time interval shorter than 100 fs. Later on, the observed bleaching of the 1S-1S transition recovers totally in less than 500 fs due to relaxation of the carriers through traps states associated to dangling bonds at the glass-semiconductor interface and/or defects.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Vidros dopados com semicondutor</b>	<b>13</b>
2.1	Introdução . . . . .	13
2.2	Características básicas dos VDS . . . . .	13
2.3	Efeitos de confinamento dielétrico e quântico . . . . .	16
2.3.1	Confinamento Dielétrico . . . . .	16
2.3.2	Confinamento Quântico . . . . .	18
2.4	Propriedades ópticas não-lineares dos VDS . . . . .	27
2.4.1	Vidros sem confinamento quântico . . . . .	28
2.4.2	Vidros com confinamento quântico . . . . .	42
2.4.3	Dinâmica de portadores fotoexcitados em VDS . . . . .	44
<b>3</b>	<b>Espectroscopia de femtossegundos</b>	<b>49</b>
3.1	Introdução . . . . .	49
3.2	Geração de “continuum” de 12 femtossegundos . . . . .	49
3.2.1	Laser CPM . . . . .	49
3.2.2	Amplificação de pulsos de femtossegundos . . . . .	51
3.2.3	Alargamento espectral e compressão temporal . . . . .	54
3.3	Técnicas experimentais . . . . .	57
3.3.1	Técnica de excitação-e-prova . . . . .	58
3.3.2	Espectroscopia resolvida no tempo . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Resultados experimentais: VDS com CdSSe</b>	<b>63</b>
4.1	Caracterização das amostras . . . . .	63
4.2	Excitação ressonante: preenchimento de banda . . . . .	65
4.2.1	Análise e interpretação dos resultados . . . . .	67
4.3	Excitação não-ressonante: efeito Stark óptico . . . . .	74
4.3.1	Análise e interpretação dos resultados . . . . .	77
4.3.2	Deslocamento rígido do espectro de absorção . . . . .	78
4.3.3	Tempo de resposta . . . . .	78
4.3.4	Dependência do deslocamento de energia x Intensidade . . . . .	82
4.3.5	Conclusão . . . . .	84



<b>5</b>	<b>Resultados experimentais: QD de CdTe</b>	<b>87</b>
5.1	Introdução . . . . .	87
5.2	Caracterização da amostra . . . . .	88
5.2.1	Espectro de absorção . . . . .	88
5.2.2	Níveis de energia para um cristalito $R_0$ . . . . .	90
5.2.3	Alargamento devido à distribuição de tamanhos . . . . .	92
5.3	Espectroscopia de femtossegundos . . . . .	97
5.4	Discussão e interpretação . . . . .	99
5.4.1	Saturação replicada . . . . .	99
5.4.2	Dinâmica de buracos . . . . .	104
5.5	Conclusão . . . . .	110
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>111</b>
	<b>Apêndice A</b>	<b>114</b>

# Lista de Figuras

1.1	Não-linearidade ótica de alguns materiais e tempos de resposta característicos [17]. . . . .	10
2.1	Cristalitos semicondutores embutidos numa matriz vítrea transparente. O diâmetro dos cristalitos varia seguindo uma distribuição de tamanhos. . . .	14
2.2	Espectro de absorção linear de VDS de CdSSe comerciais (Corning). O deslocamento do espectro ocorre devido à variação na estequiometria da liga ternária. . . . .	15
2.3	Etapas de fabricação dos VDS. . . . .	15
2.4	Esfera de constante dielétrica $\epsilon_s$ no interior de um dielétrico de constante $\epsilon_v$ submetido a um campo elétrico uniforme $E_0$ . $E_{int}$ é o campo elétrico resultante no interior da esfera. . . . .	17
2.5	O confinamento quântico altera os estados de energia que um elétron pode ocupar num material condutor. Num semicondutor “bulk”, a densidade de estados que os elétrons podem ocupar varia de um modo contínuo. Porém, quando colocamos barreiras de potenciais limitando o seu movimento, verificamos que ocorre uma discretização na densidade dos estados de energia permitidos [1]. . . . .	19
2.6	Esquema do espectro de energia de um semicondutor “bulk” (esquerda). As energias de elétrons e buracos num “quantum dot” estão representadas no lado direito da figura [2]. . . . .	23
2.7	Espectros de absorção das quatro transições de menor energia de um sistema de QD com valores diferentes de $\xi$ . Em todos os gráficos, a linha sólida representa o pico de absorção individual da transição e a linha com pontos representa a sua superposição [3]. . . . .	27
2.8	Ilustração esquemática do preenchimento de estados (“state-filling”) por excitação óptica. Apenas uma pequena fração dos estados dentro das bandas se tornam saturados [4]. . . . .	30
2.9	Ilustração esquemática do deslocamento da absorção óptica num semicondutor de gap direto devido ao “band-filling” [5]. . . . .	31
2.10	Ilustração esquemática do efeito de preenchimento de banda num semicondutor. Na parte direita do gráfico temos a probabilidade de ocupação dos portadores após a termalização [6]. . . . .	32

2.11	Esquema da estrutura das bandas de valência e de condução renormalizadas em função do momento , $k$ , para $m_e^* = m_b^*$ e na ausência de interações Coulombianas. A excitação é não ressonante, $\omega_p < E_g$ , A linha tracejada mostra a energia sem perturbação. [7] . . . . .	37
2.12	$\rho_n$ como definido pela equação 2.49 em função do detuning $\delta$ para $n=1$ e $n = \infty$ . 2D (linha sólida) e 3D (linha tracejada)[8]. . . . .	41
2.13	$\nu_n$ como definido pela equação 2.50 em função do detuning $\delta$ para $n=1$ e $n = \infty$ . 2D (linha sólida) e 3D (linha tracejada) [8]. . . . .	41
2.14	Deslocamento Stark do exciton 1s versus intensidade de bombeio no interior da amostra para $(E_p - \omega_p)/E_0 = 10$ . Dependência linear com a intensidade de bombeio (linha tracejada), não linear com a intensidade de bombeio (linha sólida)[8]. . . . .	42
2.15	Alargamento inhomogêneo da transição (1S-1S) devido à distribuição de tamanhos dos QD. A excitação óptica satura uma fração das transições desta distribuição e cria um buraco no espectro de absorção. . . . .	44
2.16	Processos de relaxação da excitação óptica de um semiconductor [9]. . . . .	46
2.17	Relaxação dos elétrons injetados na banda de condução dos cristalitos semicondutores. 1. Relaxação intra-banda, 2. Recombinação inter-bandas e 3. Relaxação via estado de impureza. . . . .	46
3.1	Diagrama de blocos da montagem experimental utilizada para medidas de espectroscopia diferencial de transmissão resolvida no tempo. O sistema é composto por um laser de corante de femtossegundos, um amplificador, um gerador de "continuum", um compressor, um sistema de excitação-e-prova e um analisador óptico multi-canal (OMA). . . . .	50
3.2	Esquema do laser CPM. . . . .	51
3.3	Esquema da montagem do amplificador com solução de corante bombeada por um LVC . . . . .	53
3.4	Sistema para alargamento espectral e compressão de pulsos ópticos. . . . .	55
3.5	Espectro do pulso na entrada e na saída da fibra . . . . .	56
3.6	Perfil de intensidade da autocorrelação do pulso comprimido. . . . .	57
3.7	Esquema do sistema de excitação-e-prova com pulsos semelhantes. . . . .	59
3.8	Esquema do sistema de excitação-e-prova com "continuum" de femtossegundos. . . . .	60
3.9	Ilustração de um caso fictício de variação da transmissão de uma amostra expressa em termos de $-\Delta\alpha$ . A curva sólida representa o coeficiente de absorção na ausência da excitação óptica e a curva tracejada representa $\alpha$ na presença da excitação. Quando $-\Delta\alpha > 0$ , a transmissão aumenta e no caso contrário, ela diminui. . . . .	62
4.1	Espectro de absorção linear das amostras de VDS da Corning estudadas. Os espectros dos pulsos de excitação e de prova também são graficados para referência. A seta indica a posição da energia do "gap" de cada amostra. . . . .	64

4.2 Variação do espectro de absorção da amostra CS-2.59 para diversas posições de atraso relativo entre o pulso de excitação e o pulso de prova. Na medida em que o atraso diminui, nota-se um aumento dinâmico da transmissão do feixe de prova pela amostra. A alteração induzida pelo pulso de excitação decai lentamente, sendo observada até em valores de atraso positivos maiores do que o limite que nós estudamos. . . . . 66

4.3 Variação do espectro de absorção nas posições de atraso iguais a - 470 fs, -70, 0, +30, + 60 e +530 fs . . . . . 68

4.4 Variação do espectro de absorção da amostra CS-2.59 após a subtração do perfil do sinal de decaimento lento observado em atrasos negativos grandes (-470 fs). . . . . 69

4.5 Ilustração do perfil de distribuição da densidade de estados ocupados pelos elétrons na banda de condução após a termalização. . . . . 73

4.6 Evolução das mudanças de absorção da amostra CS-2.59 em função do atraso em quatro regiões espectrais diferentes. . . . . 73

4.7 Variação do espectro de absorção da amostra CS-2.62 para diversas posições de atraso relativo entre o pulso de excitação e o pulso de prova. . . . . 75

4.8 Deslocamento ultra-rápido da curva de absorção da amostra CS-2.62 para a região do azul em três posições de atraso relativo entre o pulso de excitação e o pulso de prova. . . . . 76

4.9 Comparação do perfil de  $-\Delta\alpha$  no atraso zero com a derivada da curva de absorção linear da amostra CS-2.62 ( $d\alpha/dE$ ). . . . . 79

4.10 Esquema representando o deslocamento do limiar de absorção devido ao efeito de preenchimento de banda. Ao contrário do que ocorre no caso do efeito Stark óptico o deslocamento na direção do azul é acompanhado por uma deformação no perfil da curva de absorção. . . . . 80

4.11 Ilustração de um caso fictício onde a excitação induz um deslocamento rígido da curva de absorção linear. . . . . 81

4.12 Deslocamento do espectro em função do atraso relativo entre os pulsos. . . 85

4.13 Dependência do deslocamento da curva de absorção da amostra CS-2.62 em função da intensidade do pulso de excitação. Em baixas intensidades a dependência é linear. A partir de  $I_p \approx 0.3 \text{ GW/cm}^2$ , o deslocamento  $\Delta E$  apresenta uma menor dependência em relação à intensidade. . . . . 86

5.1 Espectro de absorção da amostra com QD de CdTe comparado com o espectro de absorção das amostras de VDS comerciais. . . . . 88

5.2 Estrutura de bandas de energia dos elétrons e buracos do semicondutor CdTe. 89

5.3 Níveis de energia de elétrons e buracos confinados em suas respectivas bandas para o caso de um “quantum dot” de CdTe de raio  $R_0=3.3 \text{ nm}$  a 300 K. . . . . 91

5.4 (a) Esquema das transições entre os níveis de energia de elétrons e buracos num QD de CdTe. (b) Superposição entre algumas das transições consideradas permitidas num “quantum dot” de CdTe com raio  $R_0 = 3.3 \text{ nm}$  a 300 K e o espectro medido da absorção da amostra. . . . . 93

5.5	Ajuste da curva de absorção em função do alargamento inhomogêneo das transições num QD de CdTe a 300 K. Em (a) $\xi = 0.05$ , (b) $\xi = 0.07$ , (c) $\xi = 0.1$ e (d) $\xi = 0.13$ . As linhas sólidas e segmentadas representam o alargamento de cada transição e a linha com pontos representa a soma de todas elas. . . . .	94
5.6	Cálculo do espectro de absorção alargado inhomogeneamente num QD de CdTe a 300 K incluindo a transição $1P_{HH} - 1S_e$ . O cálculo considera um desvio normalizado de tamanhos de 10 % ( $\xi = 0.1$ ). Variando a amplitude das transições encontramos um bom ajuste com a curva de absorção linear medida. . . . .	96
5.7	Espectro de absorção linear da amostra com QD de CdTe medido à temperatura ambiente. O espectro do pulso de excitação também é graficado para referência. . . . .	98
5.8	Medidas de espectroscopia de femtossegundos na amostra com “quantum dots” de CdTe. A curva apresentada em cada par de eixos corresponde às alterações do espectro de absorção da amostra na posição de atraso anotada na parte de baixo. . . . .	100
5.9	Saturação por preenchimento de estado das transições que terminam no nível $1S_e$ do elétron num QD de mesmo tamanho. . . . .	101
5.10	Buracos espectrais criados a partir da saturação das transições que terminam no estado $1S_e$ do elétron pela pulso de excitação em 1.98 eV. Os buracos possuem a mesma largura do espectro do pulso de excitação. . . .	103
5.11	Comparação da alteração inicial no espectro de absorção da amostra com QD de CdTe causada pelos buracos espectrais criados pela excitação em 1.98 eV e suas réplicas, com o sinal medido em - 60 fs. As setas indicam as posições dos picos das transições excitadas pelo pulso de bombeamento. . . .	105
5.12	Relaxação dos buracos nos cristalitos de CdTe. O pulso de excitação cria uma população de buracos em diferentes níveis de energia que correspondem aos diferentes tamanhos de cristalitos. . . . .	107
5.13	Variação da absorção da amostra com pontos quânticos de CdTe em função do atraso entre os pulsos. Cada curva corresponde a uma faixa de 40 meV do espectro de absorção. . . . .	108
.1	Analizador óptico multi-canal acoplado a um monocromador. A aquisição do espectro diferencial de transmissão é feita com a sincronização do OMA com um obturador mecânico, que bloqueia ou libera o feixe de excitação. .	115

# Lista de Tabelas

3.1	Contribuições à amplificação não-ideal de pulsos ópticos. Problemas que dificultam mais seriamente a amplificação de pulsos de femtossegundos estão marcados por asteriscos [10] . . . . .	54
4.1	Resumo de alguns dados importantes das amostras utilizadas. Os valores para o CdS e CdSe são apresentados somente para comparação[11] . . . . .	64
5.1	Energia de confinamento de elétrons e buracos em suas respectivas bandas.	90
5.2	Valores em energia de algumas transições consideradas permitidas num QD de CdTe a 300 K. . . . .	92
5.3	Buracos espectrais saturados pela excitação @ 1.98 eV e as suas respectivas réplicas . . . . .	102



# Capítulo 1

## Introdução

As pesquisas de fenômenos ópticos não-lineares em diversos materiais têm se intensificado nos últimos anos em função do potencial que eles apresentam para aplicações em dispositivos [12,13]. O progresso verificado em diversas áreas como tecnologia de crescimento de cristais semicondutores, polímeros orgânicos, tecnologia de lasers e outras, tem contribuído para o aumento do ímpeto nessas pesquisas [12]. Entre outros objetivos dessas investigações, a utilização de fenômenos ópticos não-lineares em dispositivos que possam ser operados totalmente através da óptica, tem sido amplamente considerada. Em princípio, com esses dispositivos teríamos uma alternativa para contornar as limitações encontradas atualmente em sistemas exclusivamente eletrônicos [14,15,16,17].

No que diz respeito à utilização da não-linearidade em dispositivos ópticos, os fatores mais importantes a serem considerados estão ligados ao mecanismo que explica a sua origem, a sua magnitude e o seu tempo de resposta. Fundamentalmente, o que se deseja obter é um efeito que tenha grande magnitude e que responda rapidamente, de modo que a operação do dispositivo possa ser feita com baixas intensidades de luz e numa alta taxa de repetição. No campo de materiais, a obtenção de novos compostos que apresentem essas características tem se constituído um desafio cada vez mais interessante.

Ultimamente, um tipo de material que tem atraído bastante interesse, por combinar grande não-linearidades com um tempo de resposta rápido, são os vidros dopados com semicondutores (VDS) (Figura 1.1)[17]. Classificados na categoria de materiais compostos, os VDS têm como estrutura básica partículas semicondutoras de tamanho microscópico embutidas numa matriz de vidro transparente. Nesta categoria de materiais podemos encontrar um grande número de combinações entre o material hospedeiro e o semicondutor. Na verdade, a diferença básica entre elas se concentra no tipo de semicondutor usado para dopar o vidro. Alguns exemplos de semicondutores usados na dopagem são  $CdS$ ,  $CdSe$ ,  $CdS_xSe_{1-x}$ ,  $CuCl$ ,  $CdTe$  e  $CdTe_xS_{1-x}$  [18,19,20,21,22]. Além de apresentarem uma susceptibilidade de terceira ordem ( $\chi^3$ ) entre  $10^{-8}$  e  $10^{-9}$  esu [23,24], algum desses vidros podem ser facilmente encontrados, pois são fabricados e utilizados como filtros coloridos com frequência de corte abrupta.

O tamanho médio dos cristalitos semicondutores que se formam no interior do vidro pode ser menor do que 60 angstroms[25,21,18,26]. No caso de alguns VDS, esse tamanho já é suficiente para que a presença de efeitos de confinamento quântico comece a ser obser-



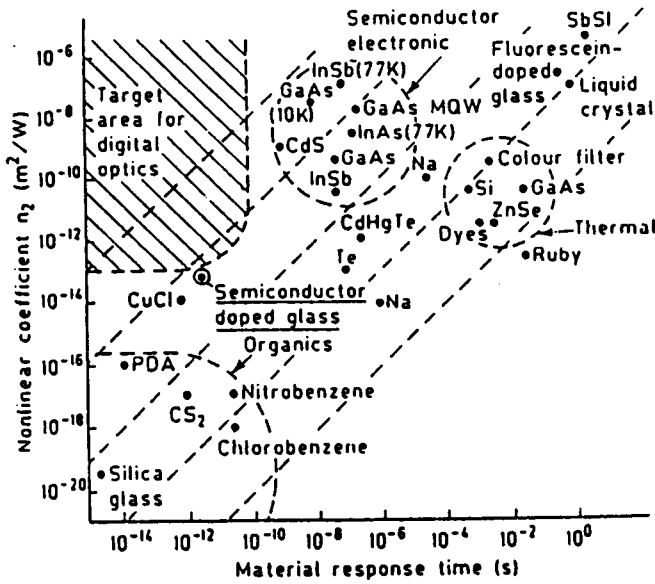


Figura 1.1: Não-linearidade ótica de alguns materiais e tempos de resposta característicos [17].

vada. A importância da presença do efeito de confinamento dimensional está relacionada à sua contribuição para o aumento da magnitude dos efeitos não-lineares que ocorrem nestas amostras[27]. Outro aspecto relevante do efeito de confinamento presente nestas amostras, é que ele ocorre em todas as direções, dando origem assim aos chamados pontos quânticos (“quantum dots”)[2]. A combinação do efeito de confinamento dimensional com o aumento das não-linearidades, confere aos VDS características incomuns que são de grande interesse, tanto do ponto de vista da física básica quanto das aplicações[13].

Embora o potencial dos VDS para aplicações em dispositivos ópticos seja um assunto bastante abordado em diversos artigos, é preciso que fique bem claro que as pesquisas ainda estão voltadas na direção de uma etapa mais primária, onde o objetivo maior é a compreensão da física envolvida neste tipo de material. Em particular, o interesse se concentra nos processos que ocorrem quando eles são excitados ópticamente. Resumindo alguns dos resultados mais importantes que foram obtidos através das experiências apresentadas nesta dissertação e de outras realizadas anteriormente[23,28,29], podemos dizer que, em primeiro lugar, as suas propriedades ópticas são estabelecidas fundamentalmente pelos cristalitos semicondutores. Em segundo lugar, as propriedades ópticas lineares e não-lineares dependem do tamanho médio dos cristalitos, pois, em alguns casos o efeito de confinamento quântico pode estar presente e isso afetaria radicalmente essas propriedades. Em terceiro lugar, as não-linearidades são tipicamente de terceira ordem e por isso são geralmente expressas em termos da sua susceptibilidade não-linear  $\chi^3$ . Em quarto lugar, os fenômenos físicos mais importantes, que determinam as não-linearidades observadas, estão relacionados ao efeito de preenchimento de estado, preenchimento de banda e ao efeito Stark óptico [30,31,32,33]. O primeiro efeito tem uma importância fundamental no caso dos VDS com confinamento quântico. No caso dos vidros onde o confinamento

não está presente, o efeito de preenchimento de banda é o responsável pela não-linearidade observada quando o material é excitado ressonantemente. No caso oposto, isto é, com uma excitação óptica na região de transparência do material, o efeito predominante é o efeito Stark óptico.

O tempo de resposta dos fenômenos físicos que ocorrem nos VDS depende fortemente das condições nas quais se realiza a experiência. No caso da excitação ressonante, por exemplo, o valor desse tempo causou uma certa controvérsia que só foi resolvida quando os mecanismos que atuavam no processo de recombinação foram identificados. Nessas medidas, o tempo de recombinação dos elétrons injetados na banda de condução do semicondutor resultaram em dois valores; um na ordem de dezenas de nanossegundos e outro de dezenas de picossegundos [34,30,35]. A diferença registrada está ligada a estados de impureza, que a partir de uma determinada intensidade ficam saturados e assim deixam de participar do processo de recombinação, tornando-o mais rápido[30,36]. No caso de excitação não-ressonante, um pequeno número de experiências demonstravam que o tempo de resposta era extremamente rápido, porém não havia nenhum resultado definitivo que apontasse qual o mecanismo responsável pela não-linearidade observada. Com os nossos resultados, pudemos demonstrar que a não-linearidade e o rápido tempo de resposta se devem à ocorrência do efeito Stark óptico. Esse efeito pode ser extremamente rápido, uma vez que ele só dura enquanto a excitação estiver presente [12,37]. Detalhes mais completos sobre a dinâmica dos pares elétron-buraco excitados ópticamente, em vidros comerciais e nos “quantum dots”, serão apresentados e discutidos posteriormente nos Capítulos 2,4 e 5.

Como veremos nos capítulos seguintes, os fenômenos ópticos não-lineares que ocorrem nos VDS apresentam, na maioria dos casos, um tempo de resposta bastante curto. Deste modo, a obtenção dos resultados que apresentamos nesta tese só foram possíveis graças à disponibilidade de um sistema de espectroscopia de femtossegundos[38,39]. A construção deste sistema envolveu uma série de detalhes importantes e por isso, dedicamos o Capítulo 3 para sua apresentação. A técnica que utilizamos para realizar os nossos estudos é normalmente conhecida como espectroscopia diferencial de transmissão resolvida no tempo. Através dela, podemos investigar as mudanças que ocorrem na transmissão das amostras no domínio espectral e temporal simultaneamente. As informações que obtemos com esta técnica nos permite fazer uma análise muito mais completa sobre as propriedades ópticas não-lineares das amostras estudadas.

Nos capítulos apresentados a seguir, descrevemos as experiências que realizamos utilizando diferentes tipos de amostras de vidros dopados com semicondutor como meio não-linear. O primeiro tipo de amostras que estudamos foi obtido a partir de filtros coloridos comerciais da Corning que são especificados pelos códigos CS-2.59 e CS-2.62. Nestes vidros, que contém inclusões semicondutoras de CdSSe, não se observa nenhum efeito de confinamento quântico e as suas propriedades ópticas apresentam um comportamento bastante semelhante ao de semicondutores em seu estado “bulk”. O outro tipo de amostra que estudamos contém inclusões semicondutoras de CdTe e foram fabricadas pelo Laboratório de Materiais Vítreos de nosso grupo na Unicamp. Nelas, podemos observar a presença de efeitos de confinamento quântico.

A descrição das experiências realizadas com os essas amostras e a análise dos resultados obtidos estão organizados da seguinte forma:

- No Capítulo 2 apresentamos as características estruturais básicas dos vidros dopados com semicondutor e como elas afetam as propriedades ópticas do material. Em seguida, fazemos uma breve revisão sobre os fenômenos físicos que são responsáveis pelas não-linearidades observadas neste tipo de material. Essa revisão será bastante útil na análise dos resultados obtidos em nossas experiências que serão apresentados nos Capítulos 4 e 5.
- No Capítulo 3 é feita uma descrição de toda a montagem experimental e também da técnica de medida empregada, que é normalmente conhecida por espectroscopia diferencial de transmissão resolvida no tempo (EDTRT). Embora o conceito da técnica seja simples, a montagem total que permite a realização das medidas apresenta uma complexidade razoável e por isso neste capítulo, alguns detalhes desta montagem serão apresentados.
- No Capítulo 4 as medidas de espectroscopia diferencial de transmissão resolvida no tempo com duas amostras de vidros dopados com CdSSe da Corning são apresentadas e analisadas. Os resultados obtidos com a amostra CS-2.59 mostram que o efeito responsável pela não-linearidade é o efeito de preenchimento de banda, enquanto na amostra CS-2.62 o efeito Stark óptico é o fenômeno físico responsável. Os resultados foram obtidos em dois regimes de excitação diferentes: no primeiro caso, a excitação é ressonante, enquanto no segundo caso, a amostra é excitada essencialmente abaixo do “gap”, ou seja, na sua região de transparência.
- No Capítulo 5 discutimos e analisamos os resultados obtidos com a amostra de “quantum dots” de CdTe. Em primeiro lugar, procuramos calcular qual seria o espectro de absorção linear da amostra em função do efeito de confinamento quântico de elétrons e buracos e da presença de uma distribuição de tamanhos dos “dots” de CdTe. Em seguida, analisamos os resultados de EDTRT e mostramos que o efeito de preenchimento de estados é o responsável pelas mudanças observadas na absorção da amostra. A excitação óptica da amostra resulta na saturação de uma série de transições e isso resulta no efeito conhecido como “spectral hole-burning”. A dinâmica dos portadores fotoexcitados é essencialmente dominada pela relaxação dos buracos na banda de valência. O tempo que eles demoram para relaxar para o estado de menor energia é menor do que 100 fs.
- Finalmente, no Capítulo 6, apresentaremos as conclusões das experiências realizadas.

# Capítulo 2

## Vidros dopados com nanocristais semicondutores

### 2.1 Introdução

Neste capítulo faremos a apresentação dos vidros dopados com semicondutor (VDS), destacando algumas de suas propriedades ópticas e estruturais e os motivos que despertam o interesse em seu estudo. Resumidamente, podemos dizer que as suas qualidades mais atrativas estão relacionadas à propriedades ópticas não-lineares e à observação da presença de efeitos de confinamento quântico nos auto-estados de energia. A combinação destas duas propriedades confere aos VDS características incomuns, que em princípio, podem ser exploradas tanto no campo da pesquisa básica quanto no de aplicações.

### 2.2 Características básicas dos VDS

As propriedades ópticas deste tipo de material estão diretamente associadas às suas propriedades estruturais e eletrônicas. Por esse motivo, antes de discutirmos as suas propriedades ópticas, apresentaremos um resumo de suas características estruturais básicas. Normalmente classificado como um meio composto, a sua estrutura é formada pela interdispersão de dois materiais diferentes. A imagem mais simples que podemos recorrer para visualizar a sua estrutura é a de pequenos cristalitos semicondutores embutidos numa matriz vítrea transparente (Ver Figura 2.1). É importante mencionar que a mistura não ocorre a nível atômico, ou seja, não estamos tratando com ligações entre os elementos químicos do semicondutor e do vidro. No meio coexistem partículas de tamanho macroscópico de cada um dos materiais. O tamanho dos nanocristalitos dispersos na matriz vítrea não é uniforme [40]. Ele varia seguindo uma distribuição que pode ser do tipo gaussiana ou então de uma outra que é denominada de Lyfshitz-Slezov []. Nos VDS de CdSSe comerciais, por exemplo, a distribuição de diâmetros tem um valor médio de 10 nm com uma largura a meia altura de 2.5 nm[18]. Em geral, a fração volumétrica ocupada por todos os nanocristalitos ( $p$ ) em relação ao volume total é muito pequena ( $< 1\%$ ).

O material semicondutor dos microcristalitos embutidos na matriz vítrea pode ser

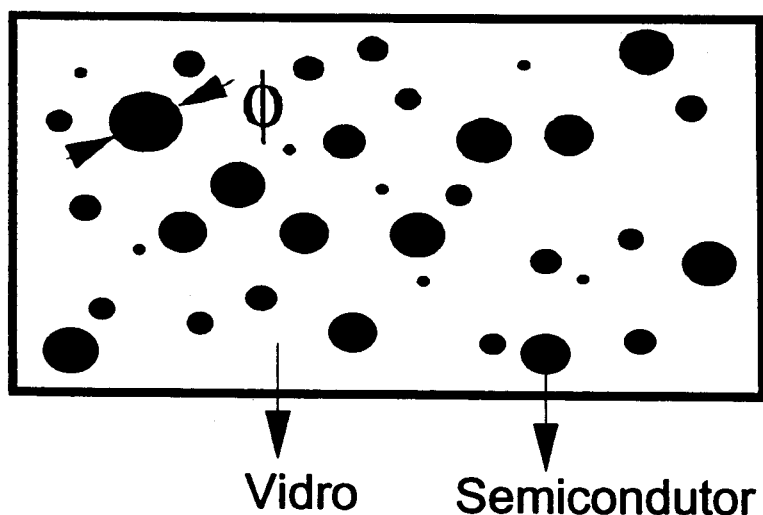


Figura 2.1: Cristalitos semicondutores embutidos numa matriz vítrea transparente. O diâmetro dos cristalitos varia seguindo uma distribuição de tamanhos.

de diferentes tipos, sendo que atualmente os mais comumente estudados são os VDS de CdS, CdSe,  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ , CdTe,  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ , CuCl e alguns outros [18,19,20,21,22,26]. Tomando o espectro de absorção linear como uma referência inicial de avaliação de suas propriedades ópticas, podemos verificar que além de sua óbvia dependência em relação ao tipo de semicondutor presente no vidro, ele depende também de outros fatores, como por exemplo, das características da distribuição de tamanhos e da variação de estequiometria - no caso de ligas ternárias como a de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ . A variação do espectro de absorção linear das amostras de VDS com  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  em função da estequiometria pode ser vista na Figura 2.2.

Para entender melhor como obter VDS com determinadas características, é interessante verificarmos qual o processo de sua fabricação [22]. Simplificadamente, a sequência básica de fabricação pode ser dividida em etapas que estão esquematicamente ilustradas na Figura 2.3. O processo se inicia com a mistura proporcional de dois grupos de substâncias. Um deles é o que contém os elementos que formarão o cristalito semicondutor e que geralmente se apresentam na forma de óxidos e o outro é aquele com os elementos que formarão a matriz vítrea. Essa mistura é colocada num forno, que eleva a sua temperatura a valores na faixa de 1100 a 1400 °C, e ali permanece até que ocorra a sua fusão total. Durante o processo de derretimento, a solução líquida que se forma é agitada para que os seus componentes se misturem homogeneamente. A etapa seguinte é o resfriamento rápido da mistura, que resulta na formação de um material sólido semi-transparente. Para eliminar tensões internas acumuladas no material, o vidro passa por uma etapa de “annealing”. Até esta etapa, o vidro ainda não apresenta nenhuma coloração e isso indica que ainda não há a formação dos cristalitos semicondutores. O processo termina com um tratamento térmico, onde ocorre a fase de formação dos nanocristais.

O tratamento térmico final da amostra é uma etapa muito importante na determinação das características dos VDS. Variando o tempo e a temperatura (entre 575 e 750 °C) de

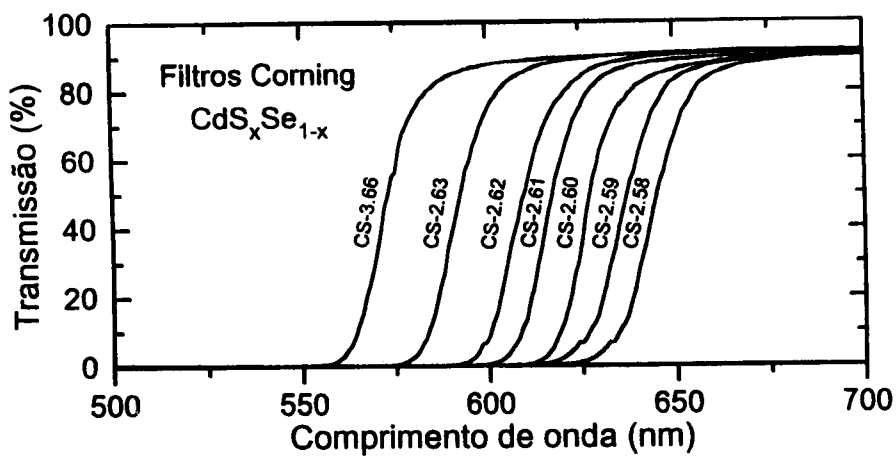


Figura 2.2: Espectro de absorção linear de VDS de CdSSe comerciais (Corning). O deslocamento do espectro ocorre devido à variação na estequiometria da liga ternária.

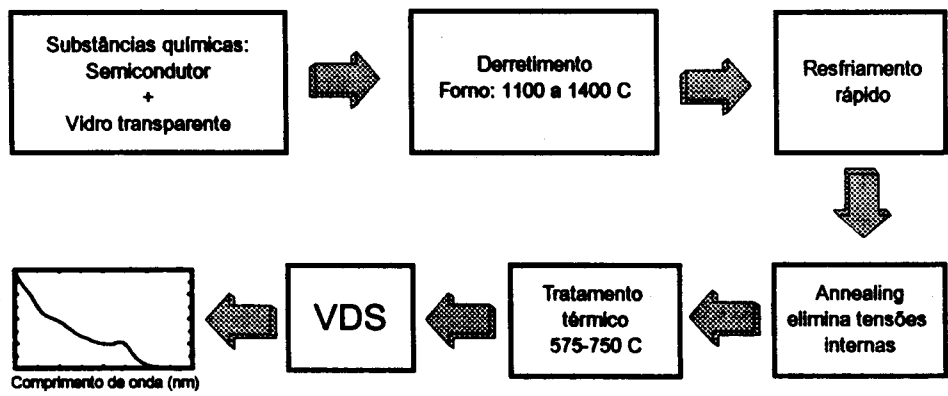


Figura 2.3: Etapas de fabricação dos VDS.

tratamento térmico, conseguimos controlar o tamanho dos cristalitos que serão formados na matriz vítrea. Grosseiramente, podemos dizer que numa determinada temperatura, quanto maior for o tempo de tratamento térmico, maior será o tamanho médio dos cristalitos formados. Se considerarmos um determinado momento do tratamento térmico, onde já temos pequenos nanocristalitos formados, ao prolongarmos ainda mais o tempo de tratamento, estaremos criando condições para que cada cristalito individualmente desenvolva um tamanho maior e também que ocorra um processo de “fusão” entre dois cristalitos diferentes (“swallowing”). O que importa observar aqui é que o controle desta etapa determina as características da distribuição de tamanho dos cristalitos [18,22,25].

Uma facilidade que encontramos no estudo destes VDS é a disponibilidade de diversos tipos de amostras, que podem ser obtidas a partir de filtros coloridos comerciais. Esses filtros apresentam um perfil de absorção espectral com variação abrupta e são normalmente utilizados em laboratórios como filtro de corte. A absorção dos VDS é essencialmente determinada pelas características do material semiconductor e o limiar de absorção ou o “gap” desses vidros cobre uma região espectral que vai desde o UV até o infravermelho próximo. Com isso, a realização de estudos com amostras de VDS não depende da disponibilidade de uma fonte de luz laser com comprimento de onda determinado. A partir do comprimento de onda do laser que estiver disponível, podemos selecionar um tipo de VDS que satisfaça as condições em que desejamos realizar a experiência [18]. Alguns fabricantes destes filtros coloridos são: Corning Glass, Hoya, Schott, etc...

## 2.3 Efeitos de confinamento dielétrico e quântico

Na análise que faremos a seguir, veremos como as características estruturais dos VDS, que discutimos na seção anterior, influenciam as suas propriedades ópticas. Basicamente, pode-se dizer que as maiores influências resultam da diferença entre as constantes dielétricas dos materiais e do tamanho do cristalito semiconductor. Esses fatores produzem dois tipos de efeitos sobre os portadores fotoexcitados: o confinamento dielétrico e o confinamento quântico [29]. A presença desses efeitos causa mudanças importantes no comportamento das propriedades ópticas do meio.

### 2.3.1 Confinamento Dielétrico

De um modo geral, o campo elétrico que efetivamente polariza a distribuição de cargas num sólido não é o mesmo que o campo aplicado externamente e que é usado nas equações de Maxwell. A distinção entre os campos resulta de médias ponderadas que envolvem um campo microscópico no interior do sólido. Eles serão idênticos somente no caso de uma densidade de cargas uniformes com dimensões infinitas; uma situação que pode ser aproximada somente no caso de metais. A presença de uma interface introduz uma distribuição não uniforme na densidade de cargas que modifica a distribuição de intensidades do campo. A modificação é tal que a distribuição de intensidades resultante não é a mesma nos dois lados da interface [41].

Considerando a Figura 2.4, quando as dimensões das partículas são bem menores do

que o comprimento de onda da radiação incidente no meio, as propriedades do composto podem ser descritas por uma constante dielétrica efetiva  $\epsilon_c$  que depende das constantes dielétricas dos constituintes e de suas respectivas frações volumétricas. Usando a teoria fenomenológica de Maxwell-Garnett [42], supomos que o material seja constituído de inclusões *esféricas* semicondutoras de constante dielétrica  $\epsilon_s$  num outro meio de constante dielétrica  $\epsilon_v$  e que a fração volumétrica ocupada pelo primeiro ( $p$ ) seja pequena ( $< 1\%$ ). Temos então a seguinte relação entre as constantes

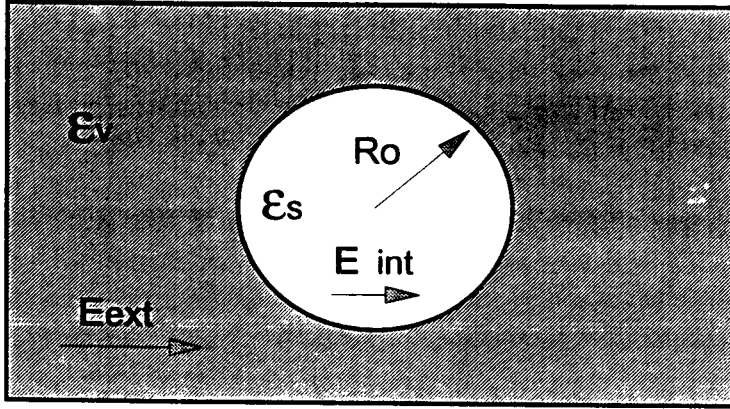


Figura 2.4: Esfera de constante dielétrica  $\epsilon_s$  no interior de um dielétrico de constante  $\epsilon_v$  submetido a um campo elétrico uniforme  $E_0$ .  $E_{int}$  é o campo elétrico resultante no interior da esfera.

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

A equação 2.1 resulta num coeficiente de absorção

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

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

Deve-se notar que o coeficiente de absorção depende da fração volumétrica ocupada pelo semicondutor e além disso, depende do fator de campo local  $f$  e da constante dielétrica  $\epsilon_s$  do semicondutor. A dependência de  $\alpha$  em relação a esses dois últimos fatores mostra que quando a constante dielétrica da partícula semicondutora difere muito da sua vizinhança, os efeitos de superfície podem se tornar relevantes. Quanto mais reduzido for o tamanho dessa partícula mais eles se farão sentir. Além disso, a existência de uma interface entre a partícula e o material ao seu redor deve conduzir a uma correção de campo local. De fato, o campo no interior da partícula,  $E_{int}$ , está relacionado ao campo externo aplicado  $E_0$ , por



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

Os efeitos de campo local nas pequenas partículas são responsáveis pelo aumento da não-linearidade apresentada pelo material composto em relação ao material semiconductor em sua forma macroscópica [33]. É preciso mencionar também que os efeitos de campo local que aparecem nos VDS são qualitativamente diferentes daqueles vistos no material do tipo “*bulk*”. O campo no interior de uma partícula, cujas dimensões são pequenas comparadas ao comprimento de onda do campo elétrico, é diferente do campo no meio que a cerca. A concentração do campo no interior da partícula pode produzir grandes mudanças na resposta óptica do material.

Numa análise simplificada da importância do efeito de confinamento dielétrico, podemos notar que para os comprimentos de onda onde o vidro é transparente,  $\epsilon_v$  é essencialmente real e independente da frequência  $\omega$  utilizada. O mesmo já não ocorre para  $\epsilon_s$ , que geralmente apresenta uma dependência bastante forte em relação a  $\omega$ . Se numa dada frequência  $\omega_0$  a condição,  $Re[\epsilon_s(\omega_0)] = -2\epsilon_v$ , é satisfeita, o campo que a partícula sente pode ser bem maior do que o campo externo aplicado e assim, é possível que algumas propriedades ópticas do meio se alterem de forma bastante acentuada. No semiconductor, para frequências próximas ao seu limiar de absorção a parte real da constante dielétrica varia pouco e com isso podemos considerar o fator de campo local como constante. No entanto, as alterações nas propriedades ópticas resultantes dos efeitos do campo local dependem de como é feita a excitação. Pode-se mostrar que quando o “detuning” ( $\omega - \omega_g$ ) do campo de excitação ( $\omega$ ) em relação ao “gap” do material ( $\omega_g$ ) for pequeno e positivo, o campo no interior dos cristalitos é bem maior do que em seu exterior [33,41] e no caso contrário, o campo é “expelido” do interior do cristalito, de modo que o campo em seu interior é menor do que em suas adjacências. A análise mais detalhada do efeito de confinamento dielétrico pode ser encontrada nas referências [33,41].

### 2.3.2 Confinamento Quântico

O estudo e a compreensão das propriedades apresentadas pelos semicondutores e por estruturas semicondutoras, como os poços quânticos, experimentaram nos últimos anos um progresso substancial, tanto na parte experimental quanto na parte teórica. Diversos mecanismos físicos relevantes já são bastante conhecidos e explorados em diversas aplicações[12,33,5]. Em termos do controle das propriedades ópticas de semicondutores através de confinamento dimensional, os resultados mais concretos são aqueles ligados aos poços quânticos. O sucesso obtido nas investigações com esse tipo de estrutura despertou um grande interesse no estudo das propriedades de estruturas semicondutoras que apresentam um grau maior de confinamento dimensional, tais como, os “quantum wires” (confinamento bidimensional) e os “quantum dots” (confinamento tridimensional) [2]. O efeito de confinamento dimensional altera o espectro dos níveis de energia e essa alteração pode ser descrita em termos da densidade de estados, que mostra o número de estados discretos permitidos de um elétron num intervalo fixo de energia [1]. A Figura 2.5 ilustra como essa densidade de estados varia em função do grau de confinamento dimensional.

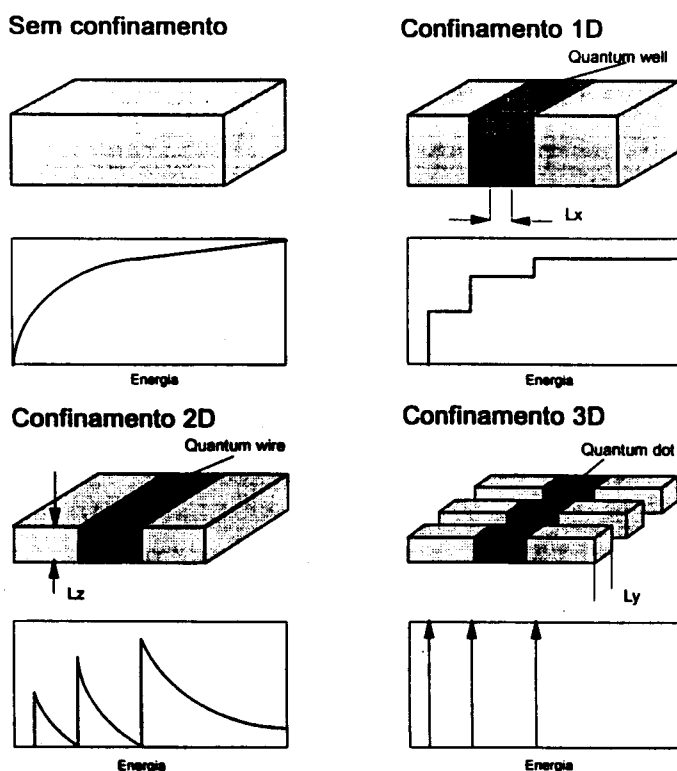


Figura 2.5: O confinamento quântico altera os estados de energia que um elétron pode ocupar num material condutor. Num semiconductor “bulk”, a densidade de estados que os elétrons podem ocupar varia de um modo contínuo. Porém, quando colocamos barreiras de potenciais limitando o seu movimento, verificamos que ocorre uma discretização na densidade dos estados de energia permitidos [1].

### Confinamento tridimensional: pontos quânticos

Em geral, quando se fala em fabricação de microestruturas com confinamento quântico, a primeira imagem que se apela é aquela que envolve sofisticadas tecnologias de crescimento de cristais. Contudo, no caso particular dos “quantum dots” (QD), o VDS é um dos poucos exemplos de materiais disponíveis com este tipo de confinamento. Apesar da relativa simplicidade de sua fabricação, nesses materiais encontramos cristalitos semicondutores com diâmetros que podem ser bem menores do que 60 angstroms [25,22,18].

Uma característica desejável num sistema ideal de QD é que todos os “dots” tenham um só tamanho, pois com isso seria possível reduzir o alargamento inhomogêneo introduzido pela distribuição de tamanhos. Outra característica importante em qualquer material semiconductor é que o cristal crescido apresente o menor número de impurezas e defeitos. Por serem fabricados com uma técnica que não permite exercer um controle muito preciso desses parâmetros, os VDS ainda não podem ser considerados como um sistema ideal de QD. Porém, é preciso salientar que atualmente ainda não dispomos de uma técnica satisfatória que nos permita obter “quantum dots” a partir de cristais semicondutores crescidos por epitaxia ou outras técnicas mais apuradas. Assim, mesmo não sendo um

sistema ideal de “quantum dots”, os VDS representam hoje uma das poucas alternativas para se avançar na compreensão das propriedades deste tipo de sistema.

Para analisar o confinamento de portadores nos VDS consideraremos que os nanocristalitos possuem a forma de uma esfera de raio  $R$  com uma constante dielétrica  $\epsilon_s$  e ficam embutidos num outro material com uma constante dielétrica de fundo  $\epsilon_v$ . Chamaremos um nanocristalito semiconductor de “quantum dot” se

$$l_c \ll R \cong a_0$$

onde  $l_c$  é o parâmetro de rede do semiconductor e  $a_0$  é o raio de Bohr dos portadores fotoexcitados. Ou seja, em comparação com uma célula unitária, um QD tem um tamanho macroscópico, mas em qualquer outra escala macroscópica ele é considerado pequeno [2]. A principal consequência da condição dada pela desigualdade é que os estados deste sistema podem ser descritos como estados de Bloch, onde as funções de onda de uma partícula simples são dadas por

$$\Psi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) \cdot u(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

onde  $\varphi(\mathbf{r})$  é a função envelope e  $u(\mathbf{r})$  é a função de Bloch - que descreve a periodicidade da rede, isto é,  $u(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = u(\mathbf{r})$  ( $\mathbf{n}$  é um vetor da rede de Bravais). Em outras palavras, essa aproximação significa que a dimensão de alguns parâmetros de rede é suficiente para que a sua estrutura seja suposta como cristalina e semelhante àquela de um semiconductor “bulk”. Ilustrativamente, temos que um nanocristalito de CdS de 30 Å de diâmetro contém aproximadamente 300 moléculas de CdS [29]. Ou seja, mesmo que os estados eletrônicos acabem sendo perturbados pelo confinamento, a extensão do nanocristalito é suficiente para que os núcleos atômicos se mantenham essencialmente nas mesmas posições da rede cristalina de um semiconductor massivo. Dessa maneira, a aproximação da massa efetiva se torna válida e o nosso problema é simplificado. Em contraste com o caso de um semiconductor “bulk”,  $\Psi(\mathbf{r})$  deve satisfazer as condições de contorno do QD. Para simplificar o problema, consideraremos o caso ideal de confinamento quântico, onde

$$\Psi(|\mathbf{r}| \geq R) = 0. \quad (2.5)$$

Para encontrarmos os auto-estados permitidos dos elétrons e buracos gerados ópticamente num QD, com suas respectivas auto-funções  $[\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)]$  e auto-energias  $[E]$ , devemos resolver o Hamiltoniano que governa a função envelope dos mesmos [2,18,40], isto é,

$$\mathbf{H}|\Psi\rangle = \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 + V(\mathbf{r}_e) + V(\mathbf{r}_h) - \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \right) |\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.6)$$

onde os índices  $e$  e  $h$  se referem as coordenadas do elétron e do buraco respectivamente.  $V(\mathbf{r}_i)$  é o potencial de confinamento imposto sobre os portadores ( $i = e, h$ ) pelo meio dielétrico ao redor da partícula semicondutora,  $m_i^*$  é a massa efetiva do elétron ou do buraco,  $\epsilon$  é a constante dielétrica a baixa frequência e o último termo representa a interação Coulombiana entre elétron e buraco. Em geral a solução desta equação só é viável através

de métodos numéricos. Entretanto, se utilizarmos um potencial com uma forma analítica simples, podemos obter uma solução que incorpora as características mais importantes do efeito de confinamento. Assim, iremos supor numa primeira aproximação que o potencial de confinamento,  $V(\mathbf{r}_i)$ , seja um poço de potencial *esférico* infinito, dado por

$$V(\mathbf{r}_{e,h}) = \begin{cases} 0 & |\mathbf{r}_{e,h}| < R, \\ \infty & |\mathbf{r}_{e,h}| > R. \end{cases} \quad (2.7)$$

A solução da equação de Schrödinger, pode ser distinta em três diferentes regimes de confinamento, que são obtidos a partir da comparação de três grandezas: o raio  $R$  do cristalito e os raios de Bohr do elétron e do buraco, dados por  $a_e = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 m_e^*}$  e  $a_b = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 m_b^*}$ , respectivamente, onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica estática [40]. Os regimes de confinamento são caracterizados pelas seguintes condições:

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

Neste caso extremo, considera-se que a energia de confinamento dos buracos e elétrons ( $\sim \hbar^2/m_i^* R^2$ ) seja dominante em relação a energia de interação Coulombiana ( $\sim e^2/\epsilon R$ ). Então, desprezando-se o termo de interação Coulombiana no Hamiltoniano dado pela equação 2.6, temos que o movimento dos dois portadores fica desacoplado e o problema se resume no tratamento do movimento isolado de cada portador num poço de potencial esférico infinito [2]. Nessas condições, as auto-funções e os auto-valores de energia do elétron são determinados pela seguinte equação de autovalores

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla^2 \varphi_e(\mathbf{r}) = (E_e - E_g) \varphi_e(\mathbf{r}). \quad (2.8)$$

onde  $E_g$  é a energia do gap do material semiconductor "bulk". De um modo similar, obtemos a equação de autovalores de um buraco, que é dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m_b^*} \nabla^2 \varphi_b(\mathbf{r}) = E_b \varphi_b(\mathbf{r}). \quad (2.9)$$

O problema fica completamente definido quando consideramos as condições de contorno

$$\varphi_e(\mathbf{r}) = \varphi_b(\mathbf{r}) = 0 \longrightarrow \text{para } |\mathbf{r}| \geq R.$$

A solução do problema resulta numa auto-função dada por

$$\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{R} \left( \frac{2}{r} \right)^{1/2} \frac{J_{l+1/2}(k_{nl}r)}{J_{l+3/2}(k_{nl}R)} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.10)$$

onde  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos,  $l$  é número quântico associado ao momento angular orbital do estado,  $m$  é a projeção de  $l$  numa determinada direção e  $J_\nu(k_{nl}r)$  é a função de Bessel esférica de ordem  $\nu$ . A condição de contorno 2.5 é satisfeita quando,

$$J_{l+1/2}(k_{nl}R) = 0. \quad (2.11)$$

onde  $-l \leq m \leq l$ ;  $l = 0, 1, 2, \dots$ ;  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Denotando as raízes de  $J_{l+1/2}$  por  $\vartheta_{n,l}$ , podemos obter  $k_{nl}$  de tal modo que,

$$k_{nl} = \frac{\vartheta_{n,l}}{R}.$$

Algumas dessas raízes são:  $\vartheta_{10} = \pi$ ,  $\vartheta_{11} = 4.4934$ ,  $\vartheta_{12} = 5.7635$ ,  $\vartheta_{20} = 2\pi$ ,  $\vartheta_{21} = 7.7253$ ,  $\vartheta_{22} = 9.0950$ ,  $\vartheta_{30} = 3\pi$ . Substituindo 2.10 em 2.8 e 2.9, obtemos as energias de confinamento dos elétrons e buracos, que serão dadas por

$$E_{n,l}^e = E_g + \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2m_e^*} = E_g + \frac{\hbar^2 \vartheta_{n,l}^2}{2m_e^* R^2} \quad (2.12)$$

$$E_{n,l}^b = \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2m_b^*} = \frac{\hbar^2 \vartheta_{n,l}^2}{2m_b^* R^2}. \quad (2.13)$$

Os autoestados  $nl$  são normalmente identificados com a seguinte notação:  $1S_i$ ,  $1P_i$ ,  $1D_i$ ,  $1F_i$ , etc. onde  $n$  é o número principal de quantização orbital,  $l$  dá a simetria angular da função envelope e  $i$  identifica se o estado é de condução ou de valência. Na Figura 2.6 os dois níveis de menor energia obtidos através das equações 2.12 e 2.13 são mostrados esquematicamente. Em termos práticos, o confinamento dos portadores faz com que o espectro dos estados de energia nas bandas de condução e de valência seja formado por uma série de linhas discretas. Além disso, como podemos observar na Figura 2.6, o efeito de confinamento quântico de elétrons e buracos faz com que a energia da transição entre os seus primeiros estados confinados ( $h, 1s-e, 1s$  na notação da figura) seja maior do que a energia do “gap” do semiconductor “bulk” (transição em  $k=0$ ). Isto significa que o espectro de absorção de um QD apresenta um limiar num valor de energia que é maior do que aquele apresentado pelo semiconductor “bulk”, isto é, ele sofre um “blue shift”. A variação em energia do limiar de absorção, devido ao efeito de confinamento quântico, depende do raio do cristalito. Isto é bastante claro se considerarmos que a energia de confinamento de elétrons e buracos varia proporcionalmente a  $1/R^2$ .

Devido à simetria das funções de onda 2.10, as transições permitidas entre os autoestados são aquelas que preservam  $n$  e  $l$ , ou seja  $\Delta n = 0$  e  $\Delta l = 0$  [40,2].

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

Neste caso, o problema se torna um pouco mais complicado do que no caso anterior, pois agora, o potencial de interação Coulombiana já não pode ser desprezado em comparação com a energia de confinamento. O confinamento do movimento eletrônico é descrito do mesmo modo que no caso anterior, porém, para os buracos a situação se altera. Como a massa efetiva do elétron é razoavelmente menor do que a massa efetiva do buraco, temos que o seu movimento é bem mais rápido do que o do buraco e assim, o potencial do elétron agindo sobre o buraco pode ser visto como uma média sobre o movimento eletrônico (aproximação adiabática).

O movimento de um elétron é descrito por uma função de onda do tipo dado pela expressão 2.10 e assim, o potencial visto pelo buraco é simetricamente esférico

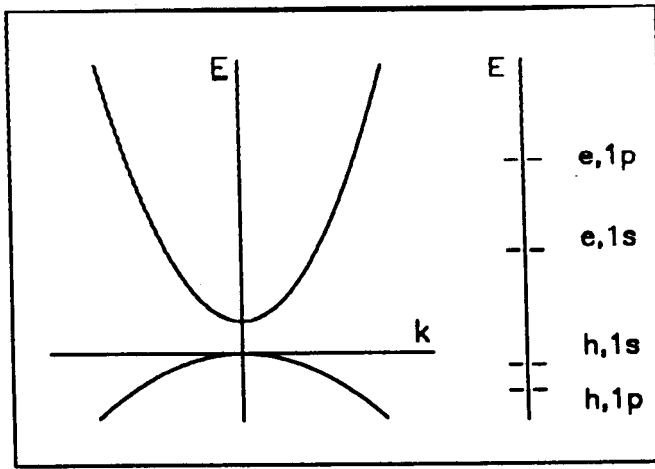


Figura 2.6: Esquema do espectro de energia de um semicondutor “bulk” (esquerda). As energias de elétrons e buracos num “quantum dot” estão representadas no lado direito da figura [2].

$$V_{nlm}(r_b) = -\frac{e^2}{\epsilon} \int \frac{|\varphi_{nlm}(\mathbf{r}_{e'})|^2}{|\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_{e'}|} d^3\mathbf{r}_{e'}. \quad (2.14)$$

O potencial apresenta um mínimo no centro da esfera e varia sobre uma distância característica da ordem de  $R$ , o que pela condição  $R \gg a_b$  torna possível expandi-lo numa série em torno de  $\mathbf{r}_b = 0$ . Essa expansão reduz o problema ao caso de um oscilador isotrópico tridimensional. Resolvendo o problema para  $l = 0$ , temos que os níveis de energia do buraco são descritos por,

$$E_{n,0,0}^{n'l'} = -\frac{e^2}{\epsilon R} \beta_n + \hbar\omega_n(2n' + l' + 3/2),$$

onde  $n$  é o número quântico associado ao elétron e  $n', l'$  são os números quânticos associados aos buracos.  $\beta_n$  e  $\hbar\omega_n$  são dados por

$$\beta_n = 2 \int_0^{n\pi} \frac{\sin^2 y}{y} dy,$$

e

$$\hbar\omega_n = \left( \frac{2}{3} \cdot \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{m_b^{*2} R^2} \cdot \frac{e^2}{\epsilon R} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Para valores de  $n$  e  $l$  grandes, o potencial eletrostático exerce pouca influência sobre a função de onda do buraco e a interação Coulombiana pode ser considerada desprezível. A característica mais importante deste caso é que, numa primeira aproximação, os níveis

de energia são determinados pela quantização do elétron e, consequentemente, pela massa do elétron.

c)  $a_b < a_e < R$  - **confinamento fraco**.

Neste caso os estados dos portadores são os mesmos do semicondutor “bulk”, não ocorrendo o confinamento dos portadores individualmente. No entanto, o movimento global pode ser afetado pela superfície e isso resultaria, para o estado de menor energia, na formação de um exciton confinado. A função de onda do exciton é representado por

$$\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_b) = \phi(\mathbf{r}) \cdot \Psi_{nlm}(\mathbf{R})$$

onde  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_b$ ;  $\mathbf{R} = (m_e^* \mathbf{r}_e + m_b^* \mathbf{r}_b) / (m_e^* + m_b^*)$ ,  $\phi(\mathbf{r})$  é a função de onda do movimento relativo correspondente ao estado fundamental ou excitado do exciton. As energias das transições são governadas pela massa total do exciton e função envelope descreve o movimento do centro de massa dentro das condições de contorno impostas pela superfície do nanocristalito.

A energia do exciton confinado é dada por

$$E_{nlm} = \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2M} - E_{ex},$$

onde  $M = m_e^* + m_b^*$  e  $E_{ex}$  é a energia de ligação do exciton no material “bulk”. Este tipo de confinamento é observado em materiais como CuCl e CuBr, onde o exciton possui uma energia de ligação razoável. No caso de semicondutores como o CdS e CdSe, onde o exciton é fracamente ligado (28 meV para o CdS e 15 meV para o CdSe), é mais provável que a superfície provoque a sua dissociação do que a ocorrência de um confinamento notável do seu movimento de translação.

## Distribuição não-uniforme de tamanhos dos QD

Até agora, nós analisamos as propriedades ópticas de um sistema de quantum dots constituído de esferas semicondutoras com um mesmo tamanho. No entanto, é preciso considerar que nos VDS o tamanho dos nanocristais não é único. Como já vimos anteriormente, os níveis eletrônicos num QD são extremamente dependentes do seu tamanho e por isso, é de se esperar que a distribuição de tamanhos também exerça uma forte influência na determinação das propriedades ópticas dos VDS. A comprovação da não-uniformidade de tamanhos dos nanocristalitos pode ser encontrada em diversos estudos que apresentam, principalmente, medidas de microscopia eletrônica de transmissão. Além disso, outro fato que caracteriza essa não uniformidade é que no espectro de absorção dessas amostras não se observa aquela estrutura constituída por uma série de picos de absorção isolados associada a um sistema ideal de QD.

Efros e Efros[40] calcularam numericamente a posição da energia e a largura do primeiro pico de absorção num sistema de QD esféricos formados durante o processo de recondensação com uma distribuição de tamanhos descrita pela função de Lifshitz-Slezov. Porém, o espectro de absorção de um QD é formado por diversas linhas de transições e o ponto de interesse em diversas aplicações não está exatamente na largura das linhas e

sim na superposição entre elas, ou seja, na resolução espectral entre linhas vizinhas. Para entender melhor esse ponto, é necessário examinar o efeito da distribuição de tamanhos sobre o espectro total de um sistema de QD.

A análise que apresentamos a seguir será importante na interpretação dos resultados que obtivemos com os QD de CdTe e que serão mostrados no capítulo 5 desta tese. Ela segue essencialmente a análise feita por Wei-Yu et al.[3] para um sistema de “quantum boxes” com uma distribuição gaussiana de tamanhos.

O problema que queremos analisar envolve o cálculo do espectro de absorção de um sistema ideal de QD esféricos com raio  $R$  e com uma distribuição gaussiana de tamanhos. O perfil da distribuição gaussiana foi escolhido pelo fato de que as amostras com QD de CdTe, com a qual realizamos nossos estudos, foi submetida a um tratamento térmico por um tempo 25 minutos a uma temperatura de 580 °C. A relevância do tempo de tratamento térmico na determinação do perfil de distribuição de tamanhos é apontada em alguns estudos onde se mostra que tratamentos realizados num intervalo de tempo curto e a temperaturas relativamente baixas, resultam numa distribuição gaussiana. No caso de tratamentos térmicos com tempo mais prolongados (horas) e/ou temperaturas mais elevadas, a distribuição resultante é aquela conhecida como de Lifshitz-Slezov, que se diferencia da gaussiana por envolver uma etapa de crescimento competitivo [25]. O modelo considera que os estados de energia de elétrons e buracos estão quanticamente confinados. Assim, temos que os autovalores de energia são obtidos a partir de 2.12 e 2.13. Neste sistema, o coeficiente de absorção óptica de um QD de raio  $R$  seria representado por uma série de linhas discretas dadas por

$$\alpha = \frac{A}{R^3} \sum_{n,l} \delta \left( \hbar\omega - E_g - \frac{\hbar^2 \vartheta_{n,l}^2}{2m_e^* R^2} - \frac{\hbar^2 \vartheta_{n,l}^2}{2m_b^* R^2} \right) \quad (2.15)$$

onde  $A = 2\pi e^2 |P_n|^2 / (m_0^2 \epsilon^{1/2} \epsilon_0 c \omega)$  e  $P_n$  é elemento de matriz de momentum. Somente as transições com  $\Delta n = 0$  e  $\Delta l = 0$  são consideradas permitidas. O espectro de absorção interbandas do QD apresenta picos em posições que correspondem a energias de fótons dadas por

$$\hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2 \vartheta_{n,l}^2}{2m_e^* R^2} + \frac{\hbar^2 \vartheta_{n,l}^2}{2m_b^* R^2}.$$

O espectro de absorção de um QD resulta da superposição da contribuição individual de cada nanocristalito. Se considerarmos que eles formam um conjunto que tem uma distribuição gaussiana de tamanhos dada por

$$P(R) = \frac{1}{D} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-(R-R_0)^2/2D^2} \quad (2.16)$$

onde  $R_0$  é o raio médio e  $D$  é o desvio padrão,  $D = \sqrt{\langle (R - R_0)^2 \rangle}$ , o espectro total de absorção em função da não-uniformidade de tamanhos será dada por



$$\alpha = \frac{A}{D} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n,l} \times \int_0^{\infty} \frac{1}{R^3} \cdot e^{-(R-R_0)^2/2D^2} \cdot \delta \left( \hbar\omega - E_g - \frac{\hbar^2 \vartheta_{n,l}^2}{2m_e^* R^2} - \frac{\hbar^2 \vartheta_{n,l}^2}{2m_b^* R^2} \right) dR. \quad (2.17)$$

Definindo dois parâmetros adimensionais: a energia de fóton reduzida

$$x = \frac{\hbar\omega - E_g}{(\hbar^2 \vartheta_{n,l}^2 / 2m_e^* R_0^2) + (\hbar^2 \vartheta_{n,l}^2 / 2m_b^* R_0^2)}, \quad (2.18)$$

e o desvio padrão relativo do raio do cristalito,

$$\xi = \frac{D}{R_0},$$

ao realizarmos a integral da Equação 2.17, nós obtemos

$$\alpha = \frac{\beta}{R_0} \sum_{n,l} \frac{1}{\xi} \cdot e^{-(1/x-1)^2/2\xi^2}, \quad (2.19)$$

onde  $\beta = (1/\sqrt{2\pi}) \cdot (A\mu/\hbar^2 \vartheta^2)$ . A Equação 2.19 representa um conjunto de picos de absorção gaussianos com um máximo em  $1/x = 1$ . Ou seja, os picos ocorrem nas energias de fótons

$$\hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2 \vartheta_{n,l}^2}{2m_e^* R_0^2} + \frac{\hbar^2 \vartheta_{n,l}^2}{2m_b^* R_0^2},$$

que são determinadas exclusivamente pelo raio médio dos nanocristalitos. A largura de linha do  $n$ -ésimo pico de absorção (definido como  $e^{-1/2}$  do valor máximo de absorção) é dada por

$$W = 4\xi \left( \frac{\hbar^2 \vartheta_{n,l}^2}{2m_e^* R_0^2} + \frac{\hbar^2 \vartheta_{n,l}^2}{2m_b^* R_0^2} \right). \quad (2.20)$$

É interessante notar que a largura, sendo proporcional ao desvio de tamanho  $\xi$ , se anula quando  $\xi \rightarrow 0$ . Outro ponto interessante é que a largura aumenta para as transições correspondentes aos níveis de energias mais elevados. A separação entre picos de absorção próximos varia com o raio médio e a resolução de cada um deles só depende de  $\xi$ . Na Figura 2.7, extraída da referência [3], todas essas características podem ser melhor visualizadas. Nela, estão ilustradas como ficaria o espectro de absorção de um sistema de QD fictício e com uma distribuição de tamanhos com  $\xi = 0.02, 0.05$  e  $0.1$ . O eixo horizontal representa a energia de fóton reduzida, como definida por 2.18.

Na figura 2.7 fica claro que, na medida em que  $\xi$  aumenta, temos também um aumento na superposição entre os picos vizinhos de absorção e uma consequente diminuição do poder de resolução individual de cada pico. Outro detalhe, é que a distribuição gaussiana de tamanhos faz com que o perfil de absorção correspondente a uma determinada transição seja assimétrico. O perfil de absorção decai mais lentamente para o lado de energia maiores, ou correspondentemente, para o lado dos nanocristalitos menores.

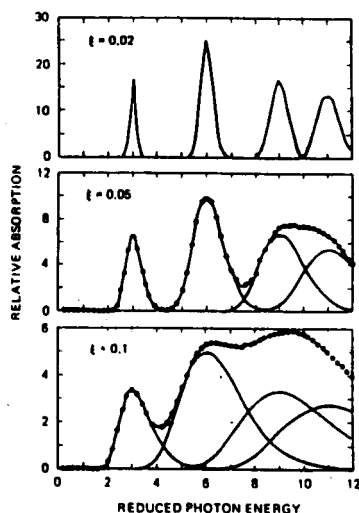


Figura 2.7: Espectros de absorção das quatro transições de menor energia de um sistema de QD com valores diferentes de  $\xi$ . Em todos os gráficos, a linha sólida representa o pico de absorção individual da transição e a linha com pontos representa a sua superposição [3].

Como último comentário desta seção, é preciso mencionar que nesta análise, não foi incluído o alargamento homogêneo das transições. Assim, o alargamento que se observa é causado exclusivamente pela distribuição de tamanhos e ele é inhomogêneo.

## 2.4 Propriedades ópticas não-lineares dos VDS

Na seção anterior, verificamos que as propriedades ópticas lineares dos VDS são alteradas quando reduzimos o grau de liberdade do par elétron-buraco fotoexcitado. Nesta seção, iremos analisar as propriedades ópticas não-lineares dos VDS em duas situações diferentes. Em primeiro lugar, consideraremos o caso dos VDS onde o efeito de confinamento quântico não está presente e dos quais já sabemos que possuem propriedades semelhantes à de um semiconductor "bulk" [29]. Em segundo lugar, veremos como as propriedades ópticas não-lineares de um "quantum dot" são afetadas pelo efeito de confinamento quântico.

No caso dos VDS sem confinamento, a criação de pares elétron-buraco pela absorção óptica interbandas modifica o espectro de absorção da seguinte forma: pelo princípio de exclusão de Pauli, os estados ocupados pelos portadores em suas respectivas bandas se tornam indisponíveis e com isso saturam a absorção da transição correspondente ("band filling") [43]. Além disso, como as interações Coulombiana e de troca são importantes, temos também uma alteração na natureza dos estados eletrônicos. Nos QD, a situação é um pouco diferente, pois a energia de confinamento domina e a interação Coulombiana tem pouca influência. Neste caso, espera-se que, como no caso de um sistema de dois níveis, a saturação da absorção da transição de menor energia seja causada essencialmente pelo efeito de preenchimento de estado ("state-filling") [43].

Fora do regime de excitação ressonante as propriedades ópticas não-lineares dos VDS têm sido pouco estudadas e por este motivo, até agora não se tinha uma informação precisa sobre quais os tipos de não-linearidade encontradas nesta situação. De um modo geral, a excitação com fótons de energia menor do que o “gap” do material resulta numa não-linearidade mais fraca se comparada àquela do caso oposto[44]. Ela é causada pelo movimento anarmônico de elétrons ligados e em contraste com o caso de injeção de portadores reais na banda de condução, que devem seguir algum processo de relaxação para o estado fundamental, espera-se que o seu tempo de resposta seja ultra-curto, isto é, o efeito se faz sentir somente enquanto a excitação estiver presente[12]. Como veremos no capítulo 4, o mecanismo físico responsável pela não-linearidade observada neste regime de excitação é o efeito Stark AC [12,37,31,2]. Os resultados que obtivemos e que estão apresentados nesta dissertação, representam a primeira demonstração experimental direta da ocorrência deste tipo de efeito em VDS.

2.4.1 Vidros sem confinamento quântico

As propriedades ópticas não-lineares dos VDS despertaram interesse a partir de resultados obtidos por Jain e Lind [23] num trabalho pioneiro em que eles mediram, através da técnica de mistura de quatro ondas degenerada, uma susceptibilidade de terceira ordem ( $\chi^3$ ) entre  $10^{-8}$  e  $10^{-9}$  esu em amostras de vidros comerciais fabricados pela Corning. Para efeito de comparação, temos que para um sólido ou líquido transparente o valor típico de  $\chi^3$  situa-se na faixa de  $10^{-13}$  a  $10^{-15}$  esu [44]. Outros resultados apresentados na referência [23] demonstram ainda, que o material tem um tempo de recuperação da ordem de subnanossegundos e que a não-linearidade é relativamente independente de processos de difusão que normalmente ocorrem no volume do cristal semiconductor puro. A origem da não-linearidade é supostamente atribuída à geração de um plasma de elétrons-buracos de curta duração.

As amostras de VDS comerciais que têm sido normalmente estudadas são do tipo que contém inclusões semicondutoras de  $CdS_xSe_{1-x}$ . Nestas amostras observa-se uma distribuição de diâmetros com um valor médio de 10 nm e largura FWHM de 2,5 nm [18]. Essa distribuição determina que não devemos esperar nenhum efeito de confinamento quântico nesses vidros e isso pode ser entendido fazendo-se uma comparação com os casos de nanocristais de CdS e CdSe. Para o CdS temos que  $m_e^* = 0,2 m_0$  e  $m_h^* = 0,7 m_0$  e para o CdSe,  $m_e^* = 0,13 m_0$  e  $m_h^* = 0,59 m_0$  [45,46], onde  $m_0$  é a massa de repouso do elétron. Assim temos que os raios de Bohr dos portadores são iguais a  $a_e = 15 \text{ \AA}$  e  $a_h = 4 \text{ \AA}$  para o CdS e  $a_e = 25 \text{ \AA}$  e  $a_h = 6 \text{ \AA}$  para o CdSe. Portanto, como as massas efetivas dos portadores nas amostras de  $CdS_xSe_{1-x}$  devem apresentar um valor intermediário às de CdS e CdSe, podemos dizer que os raios de Bohr dos portadores também estarão no intervalo ( $15 \text{ \AA} \leq a_e \leq 25 \text{ \AA}$ ) e ( $4 \text{ \AA} \leq a_h \leq 6 \text{ \AA}$ ). Ou seja, para os VDS de  $CdS_xSe_{1-x}$ , podemos dizer que na média os raios dos cristalitos devem ser predominantemente maiores do que os raios de Bohr dos portadores. Deste modo, na melhor das hipóteses, a ocorrência de efeitos de confinamento quântico nessas amostras estaria restrito ao caso de confinamento fraco. Porém, como nesses tipos de amostras a energia de ligação do exciton é pequena (exemplos: 28 meV para o CdS e 15 meV para o CdSe), é provável que antes de provocar

um confinamento notável de seu movimento de translação, a interação com a superfície do cristalito provoque a sua dissociação [29]. Portanto, as suas propriedades seriam essencialmente idênticas à do semiconductor em seu estado “bulk”. De fato, em medidas de saturação da absorção, verifica-se que esse comportamento das propriedades dos VDS comerciais realmente ocorre e por isso, daqui em diante, a referência aos VDS comerciais equivale à de vidros sem confinamento quântico.

Como foi dito na introdução desta seção, os efeitos de preenchimento de banda e o efeito Stark AC são os principais responsáveis pelas propriedades ópticas não-linear dos VDS comerciais. Por esse motivo, passaremos a discutir agora, algumas características desses efeitos.

### Preenchimento de Banda

Em geral, para calcularmos a absorção linear de um sistema, empregamos a teoria convencional de perturbação dependente do tempo supondo uma população induzida no estado excitado, que pode ser considerada desprezível. Porém, quando a população induzida ópticamente é finita, mas não desprezível, a absorção será sensivelmente alterada. A mudança causada por essa população finita é conhecida como saturação e é um processo que depende da intensidade, isto é, para um certo limite de alta intensidade o coeficiente de absorção total satura e permanece num nível específico. É importante lembrar que a mudança induzida pela saturação da absorção provoca também uma alteração no índice de refração do meio.

Num sistema de dois níveis simples e alargado homogeneamente, por exemplo, a absorção é calculada através de equações de taxa de onde se deriva um coeficiente de absorção dado por [6,43]

$$\alpha = \frac{\alpha'}{1 + I/I_s} \quad (2.21)$$

onde  $I_s = \hbar\omega/2\alpha_0\tau$  é a intensidade de saturação,  $\alpha_0$  é o coeficiente de absorção do estado fundamental,  $\tau$  é a constante de tempo com que a diferença de população induzida relaxa para o estado de equilíbrio e  $\alpha' = \alpha_0(f_1 - f_2)$  é o coeficiente de absorção para baixas intensidades ( $f_1$  e  $f_2$  são as probabilidades de ocupação dos estados 1 e 2, respectivamente). A equação 2.21 nos mostra que para uma intensidade  $I_s$ , que depende inversamente do tempo  $\tau$  no qual os elétrons são espalhados para fora do estado excitado, o coeficiente de absorção atinge um valor limite e não mais se altera.

Num semiconductor, entretanto, a situação física é bem mais complexa do que o caso de um sistema de dois níveis, pois para esse tipo de material o tratamento deve envolver bandas de energia e não mais estados discretos[12]. Isso requer que o espalhamento de elétrons de um estado de energia para outro também seja incluído e além disso, no processo de relaxação na direção do equilíbrio não podemos simplesmente considerar o conceito de um tempo constante de relaxação.

Para transições ópticas diretas entre as bandas de valência e condução, os estados acoplados ópticamente preservam o mesmo valor de  $\mathbf{k}$ , pois o “momentum” do fóton é desprezível. Até aqui, a absorção se assemelha ao caso de um conjunto de sistemas de dois

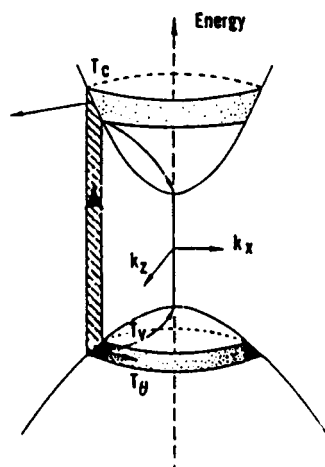


Figura 2.8: Ilustração esquemática do preenchimento de estados ("state-filling") por excitação óptica. Apenas uma pequena fração dos estados dentro das bandas se tornam saturados [4].

níveis, onde cada um tem uma energia de ressonância correspondente a um valor de  $k$  [12]. Em outras palavras, o sistema é similar a um absorvedor com alargamento inhomogêneo. A diferença deste caso com o de um sistema atômico, é que os estados que estamos considerando não correspondem a um único átomo, mas sim ao cristal como um todo. Se num sistema de átomos a não transferência da excitação é uma suposição implícita, num semiconductor existe uma série de mecanismos de transferência de excitação entre diferentes estados de  $k$  numa mesma banda. O comportamento de um semiconductor só será semelhante ao de um sistema atômico alargado inhomogeneamente quando não ocorrer nenhum processo de transferência de excitação entre os diversos estados acoplados ópticamente. Esse tipo de situação se verifica quando a relaxação dos portadores é direta (exemplo: recombinação radiativa) ou então, quando a relaxação ocorre através de outros estados não envolvidos na absorção. No primeiro processo, toda a energia transferida ao elétron pela excitação é perdida através da emissão de um fóton, ou seja, o elétron volta ao seu estado fundamental a partir do estado em que ele foi excitado inicialmente.

Antes de começarmos a análise do que acontece no semiconductor excitado por um pulso óptico, quando os processos de transferência de excitação começam a atuar, faremos uma breve descrição do que ocorre nos instantes imediatamente após a excitação. Nesta situação, os elétrons ainda não foram espalhados dos estados iniciais nos quais foram colocados e pelo princípio de exclusão de Pauli, a transição para os estados diretamente acoplados pela excitação óptica é bloqueada e a absorção sofre uma saturação (Ver Figura 2.8). Esse processo de saturação ocorre somente para uma pequena fração de estados dentro da banda de condução e por isso é conhecido como saturação por preenchimento de estado ("state filling"). Esse tipo de saturação dá origem ao efeito conhecido como "spectral hole-burning" [43,4].

Prosseguindo a nossa análise, no caso onde temos processos de transferência de ex-

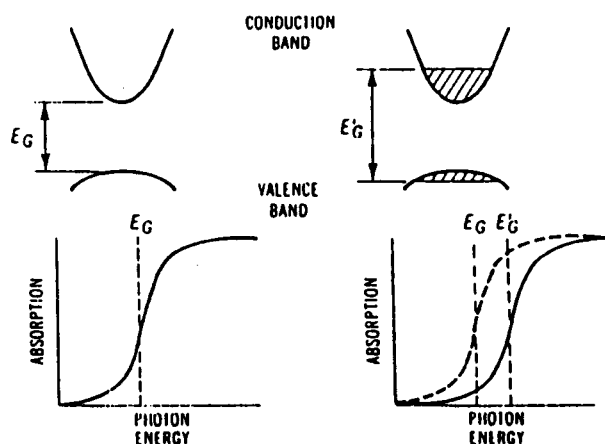


Figura 2.9: Ilustração esquemática do deslocamento da absorção óptica num semiconductor de gap direto devido ao “band-filling” [5].

citação entre os estados, o que ocorre é que ao serem espalhados dos estados em que foram colocados inicialmente, os portadores vão perdendo e/ou ganhando energia e passam a ocupar outros estados dentro da banda. Com isso, pelo princípio de exclusão de Pauli, esses estados ocupados se tornam indisponíveis e as transições correspondentes se tornam saturadas. A saturação que ocorre nesta situação é conhecida como saturação por preenchimento de banda. Se a concentração da população excitada for alta o suficiente, a distribuição térmica dos portadores que se forma têm uma energia de “quasi-Fermi” no interior da banda[29]. Quando isso acontece, o limiar de absorção óptica sofre um deslocamento na direção de energias maiores (“blue shift”), pois as transições para os estados abaixo da energia de Fermi ficam bloqueadas, uma vez que eles estão “praticamente” cheios (ver Figura 2.9). Portanto, no caso particular de altas intensidades de excitação, a saturação óptica da absorção por preenchimento de banda também é conhecida como deslocamento dinâmico de Burstein-Moss [43].

Teóricamente, o problema da absorção não-linear para uma excitação óptica próxima do gap de um semiconductor já foi abordado por diversos estudos[43,6,29]. Porém, os tratamentos considerados sempre se restringem a uma situação experimental bastante específica. Isso é bastante razoável dado a complexidade intrínseca do problema. Em nosso caso, para tentar descrever os resultados que são observados nos VDS comerciais consideraremos o modelo elaborado por Roussignol et al.[29] que trata o problema através do formalismo de matriz densidade, incluindo a termalização, e utilizam uma estatística de Fermi-Dirac para a população. O semiconductor é descrito por uma banda de valência e uma de condução, ambas são parabólicas e as suas curvaturas são determinadas pelas massas efetivas dos portadores. Cada transição entre um estado da banda de valência  $|v, k\rangle$  e um estado da banda de condução  $|c, k\rangle$  é caracterizada por um elemento de matriz do operador momento  $p_{cv}$ , um tempo de relaxação da população  $T_1$  e um tempo de relaxação de coerências  $T_2$ . As frequências das transições são dadas por

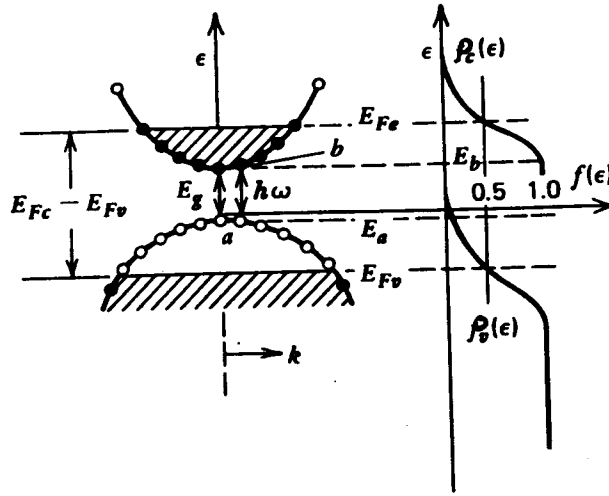


Figura 2.10: Ilustração esquemática do efeito de preenchimento de banda num semiconductor. Na parte direita do gráfico temos a probabilidade de ocupação dos portadores após a termalização [6].

$$\hbar\omega_{cv}(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{red}}$$

onde  $E_g$  é a energia do “gap” do semiconductor e  $m_{red}$  é a massa reduzida dos portadores. Para calcular a susceptibilidade numa temperatura qualquer são introduzidas as probabilidades de ocupação dos elétrons,  $\rho_v(k)$  e  $\rho_c(k)$  dos estados  $|v, k\rangle$  e  $|c, k\rangle$  respectivamente. Após a termalização  $\rho_v(k)$  e  $\rho_c(k)$  são dados pela distribuição de Fermi-Dirac (ver Figura 2.10[6]) com uma dependência em relação aos quasi-níveis de Fermi  $\phi_v(k)$  e  $\phi_c(k)$ , ou seja,

$$\rho_c(k) = \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T} \left( E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} - \phi_c \right)} + 1},$$

$$\rho_v(k) = \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T} \left( -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*} - \phi_v \right)} + 1}.$$

Assim, a susceptibilidade efetiva é escrita da seguinte forma

$$\chi(\omega, I) = \left| \frac{ep_{cv}}{m\omega} \right|^2 \frac{1}{\hbar\pi^2} \int_0^\infty \frac{\rho_v(k) - \rho_c(k)}{\omega_{cv}(k) - \omega - \frac{i}{T_2}} g(k) k^2 dk \quad (2.22)$$

A dependência de  $\chi$  com a intensidade é incluída através dos valores dos quasi-níveis de Fermi, uma vez que eles caracterizam a população criada pela excitação luminosa, que é dependente da intensidade de excitação. Para um valor arbitrário de  $\phi_c$  podemos calcular a posição relativa de  $\phi_v$  através da equação de neutralidade elétrica,

$$\int_0^{\infty} \rho_c(k) k^2 dk = \int_0^{\infty} [1 - \rho_v(k)] k^2 dk. \quad (2.23)$$

Com os valores de  $\phi_v(k)$  e  $\phi_c(k)$  obtidos, podemos calcular a susceptibilidade dada pela equação 2.22.

As integrais em 2.23 também nos dão o número  $N$  de portadores excitados. Se lembrarmos que  $N$  depende da intensidade, isto é,

$$N = \alpha(\omega) \frac{IT_1}{\hbar\omega}$$

onde  $\alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega}{nc} Im\chi(\omega, I)$  podemos obter um cálculo autoconsistente de  $\chi$  em função da intensidade. Ou seja,

$$\frac{1}{\pi^2} \int_0^{\infty} \rho_c(k) k^2 dk = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\infty} [1 - \rho_v(k)] k^2 dk = \frac{1}{2\pi^2} \frac{I}{I_s} \int_0^{\infty} \frac{\rho_v(k) - \rho_c(k)}{1 + T_2^2 [\omega_{cv}(k) - \omega]^2} g(k) k^2 dk$$

onde  $I_s = \frac{nc}{8\pi} \left| \frac{m\hbar\omega}{ep_{cv}} \right|^2 \frac{1}{T_1 T_2}$ . O comportamento da susceptibilidade calculada desta forma mostra uma dependência linear com  $I$  para baixas intensidades. Para altas intensidades,  $\chi$  satura e não depende mais do valor de  $I$ . Assim, vemos que o tratamento considerado é suficientemente razoável para reproduzir o comportamento esperado do efeito de preenchimento de banda de um semiconductor.

### Efeito Stark óptico

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

A física dos processos ópticos coerentes não-lineares que resultam da excitação de um semiconductor na região de transparência abaixo do “gap” pode ser descrita da seguinte maneira [12,44]: os elétrons de valência são mantidos em equilíbrio por fortes campos atômicos,  $\mathbf{E}_{atom}$ ; a aplicação de campos ópticos,  $\mathbf{E}$ , não desprezíveis comparados com  $\mathbf{E}_{atom}$ , induz flutuações anarmônicas na densidade de carga que por sua vez pode interagir com outros campos ópticos. O acoplamento mútuo de campos ópticos ( $\mathbf{E}$ ) através das flutuações anarmônicas na densidade de carga causa uma troca de fótons entre os campos ópticos; no processo, entretanto, não fica depositada efetivamente energia no meio. Processos ópticos coerentes não-lineares são caracterizados pelo fato que campos ópticos não ressonantes induzem somente populações virtuais de e-b, que persistem essencialmente durante o tempo em que os campos são aplicados, ou seja, a resposta do sistema segue o perfil temporal da excitação.



O “estado fundamental” do semicondutor na presença de campos ópticos é representada por uma superposição coerente de todos os estados excitados (pares e-b). O valor esperado da polarização é calculado usando-se o formalismo da matriz densidade. A dispersão espacial é sempre desprezível e somente os efeitos dipolares são mantidos. Eles são descritos por um Hamiltoniano da forma  $-\mu \cdot E$ , onde  $\mu$  é o momento dipolar elétrico. De um modo geral, nas discussões da óptica não-linear, o valor esperado da polarização óptica  $P$  é expandido numa série de potências de valores de  $E$ , os coeficientes são as susceptibilidades não-lineares não-ressonantes,  $\chi^{(3)}$ ,  $\chi^{(5)}$  e assim por diante. Finalmente, a propagação do campo e a interação entre campos são analisadas pela resolução das equações de Maxwell acopladas pela polarização não-linear [44].

O efeito causado pela excitação óptica, com altas intensidades, de um sistema material próximo as suas linhas de absorção já foi bem caracterizado em gases atômicos, como o vapor de sódio [47] e soluções de moléculas de corante orgânico [48]. Os resultados dos estudos realizados nesses sistemas mostram a ocorrência de um efeito normalmente denominado como efeito Stark ‘óptico’, ou ‘dinâmico’, ou ‘a.c.’ em analogia ao efeito induzido por um campo d.c.. A observação principal que resulta desse efeito é o deslocamento das linhas de transições observadas nas medidas de espectro de absorção e de fluorescência, usualmente conhecido como deslocamento Stark ou “Stark shift”. O deslocamento de uma linha de transição de um sistema de gases atômicos é relativamente fácil de se observar devido a estreita largura da linha espectral. Para o caso de semicondutores, no entanto, a observação desse efeito é um pouco mais difícil pois as transições envolvidas ocorrem entre estados de bandas e isso resulta num espectro de absorção contínuo e razoavelmente largo. Contudo, em estudos recentes, esse tipo de efeito foi observado no deslocamento de ressonâncias excitônicas e as características observadas resultaram na consideração imediata de algumas vantagens potenciais para aplicações em dispositivos (ex.: chaveamento óptico). Em cristais macroscópicos do tipo “bulk”, o efeito Stark já foi observado em amostras de CdS [49] e GaSe [50]. Um outro tipo de material que tem sido bastante explorado, visando-se a utilização desse efeito em dispositivos ópticos é aquele que apresenta efeito de confinamento quântico, como por exemplo os Poços-Quânticos-Múltiplos (Multiple-Quantum-Wells/MQW) [7,8,51,52].

No caso dos sistemas atômicos, que na maioria das vezes podem ser tratados como sistemas de dois níveis, o tratamento teórico do problema têm sido feito utilizando-se o formalismo do “átomo vestido”, que incorpora de um modo natural a ocorrência de outros efeitos para fótons quase ressonantes com uma transição do sistema, tais como o desdobramento de linhas atômicas induzidas ópticamente ou o aparecimento de ganho óptico sem que haja inversão de população [44]. No caso de um semicondutor, porém, este tratamento não é completo o suficiente para prever algumas sutilezas observadas no comportamento do efeito Stark óptico. Como dissemos na seção anterior, devido à complexidade intrínseca envolvida no caso de um semicondutor, a sua aproximação como um sistema composto por um conjunto de sistema de dois níveis é uma simplificação extremamente grosseira. Por esse motivo, para descrever o efeito Stark óptico num semicondutor, utilizaremos o modelo proposto por Schmitt-Rink e Chemla [12,7,2] que utilizaram uma formulação mais elaborada e que parte de primeiros princípios. Eles trataram o caso de

um semiconductor de dimensões arbitrárias, sujeito a um feixe laser monocromático de intensidade arbitrária na região de transparência abaixo da ressonância e que gera pares e-b virtuais, através da utilização de uma extensão da teoria de Hartree-Fock. A aproximação utilizada não considera (i) correlações (screening), (ii) formação de biexcitons virtuais ligados e (iii) interações que não sejam Coulombianas. O problema é tratado através da utilização da teoria de função de Green em situação de não-equilíbrio.

Num modelo simples de duas bandas, a interação do semiconductor com um campo de excitação monocromático intenso,  $E_p^* \times \exp(+i\omega_p t) + E_p \times \exp(-i\omega_p t)$  na região de transparência abaixo da ressonância, é tratada na aproximação RWA ("rotating wave approximation"), onde somente os termos ressonantes são mantidos. Os termos de alta frequência são eliminados quando trabalhamos com um referencial rotante ("rotating frame"). Esse sistema é descrito através de uma matriz da função de distribuição

$$\hat{n}_k = \begin{bmatrix} n_{ck}(t) & P_k(t) \\ P_k^*(t) & n_{vk}(t) \end{bmatrix}, \quad (2.24)$$

onde os elementos diagonais  $n_{ck}$  e  $n_{vk}$  descrevem a distribuição de não-equilíbrio dos elétrons e buracos e os elementos fora da diagonal,  $P_k$ , descreve a polarização induzida pelo campo elétrico de excitação intenso; e através de uma matriz das autoenergias do sistema dada por

$$\hat{\epsilon}_k = \begin{bmatrix} \epsilon_{ck}^0 & -\mu E_p \\ -\mu^* E_p^* & \epsilon_{vk}^0 \end{bmatrix}, \quad (2.25)$$

A distribuição de não-equilíbrio e a polarização induzidas são obtidas resolvendo-se a equação de Liouville,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{n}_k(t) = [\hat{\epsilon}_k(t), \hat{n}_k(t)].$$

A seguir, as equações acima são resolvidas na ausência e na presença de interação Coulombiana.

### Sem interação Coulombiana

Supondo que os pares elétron-buraco (e-b) formados não interagem, isto é, na ausência de interações Coulombianas, as transições interbanda com momento relativo,  $k$ , do par elétron-buraco, se desacoplam e cada transição individualmente se comporta do mesmo modo que no caso de um sistema de dois níveis. A única auto-energia presente no problema vem da interação com a radiação ( $\mu E_p$ , onde  $\mu$ , o elemento de matriz da transição dipolar interbandas, é suposto constante). O espectro de energia renormalizado no referencial rotante para as quasi-partículas é obtido igualando-se a zero o determinante da matriz dada por 2.25, o que resulta em

$$\hbar\omega_{c,vk}^0 = \frac{1}{2} \{ \epsilon_{ck}^0 + \epsilon_{vk}^0 \pm [(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk})^2 + 4|\mu E_p|^2]^{1/2} \}. \quad (2.26)$$

Deste modo, o espectro renormalizado do elétron é dado por

$$E_{c\ k}^0 = \begin{cases} \frac{1}{2}\{\epsilon_{ck}^0 + \epsilon_{vk}^0 + \hbar\omega_p + [(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk})^2 + 4|\mu E_p|^2]^{1/2}\} & , \epsilon_{ck}^0 \geq \epsilon_{vk}^0 \\ \frac{1}{2}\{\epsilon_{ck}^0 + \epsilon_{vk}^0 + \hbar\omega_p - [(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk})^2 + 4|\mu E_p|^2]^{1/2}\} & , \epsilon_{ck}^0 \leq \epsilon_{vk}^0. \end{cases} \quad (2.27)$$

e do buraco por,

$$E_{v\ k}^0 = \begin{cases} \frac{1}{2}\{\epsilon_{ck}^0 + \epsilon_{vk}^0 - \hbar\omega_p - [(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk})^2 + 4|\mu E_p|^2]^{1/2}\} & , \epsilon_{ck}^0 \geq \epsilon_{vk}^0 \\ \frac{1}{2}\{\epsilon_{ck}^0 + \epsilon_{vk}^0 - \hbar\omega_p + [(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk})^2 + 4|\mu E_p|^2]^{1/2}\} & , \epsilon_{ck}^0 \leq \epsilon_{vk}^0. \end{cases} \quad (2.28)$$

$\epsilon_{ck}^0$  e  $\epsilon_{vk}^0$ , as energias da banda de valência e condução não-perturbadas, são dadas por

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

e

$$\epsilon_{vk}^0 = -\frac{E_g - \hbar\omega_p}{2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}. \quad (2.30)$$

A figura 2.11 mostra as bandas de valência e de condução renormalizadas para  $m_e^* = m_h^*$  no caso de excitação não-ressonante. Verifica-se que quando,  $\omega_p < E_g$ , as bandas de valência e de condução sofrem um “blue-shift” e através das equações 2.27 e 2.28 observa-se que o deslocamento Stark deve diminuir com o aumento do “detuning” da frequência de bombeio.

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

$$i\hbar \frac{\partial \delta \hat{n}_k(t)}{\partial t} = [\delta \hat{\epsilon}_k(t), \hat{n}_k(t)] + [\hat{\epsilon}_k(t), \delta \hat{n}_k(t)], \quad (2.31)$$

onde  $\delta \hat{\epsilon}_k$  contém o campo de prova,  $\hat{n}_k$  e  $\hat{\epsilon}_k$  são as soluções obtidas das equações de auto-energias e de populações. O espectro de excitação, como visto pelo campo de prova, será dado por

$$\epsilon_k^0 = \hbar\omega_p + \sqrt{(\epsilon_{ck}^0 - \epsilon_{vk}^0)^2 + 4|\mu E_p|^2}. \quad (2.32)$$

No caso de excitação não-ressonante, substituindo  $\epsilon_{ck}^0$  e  $\epsilon_{vk}^0$  (Equações 2.29 e 2.30) na equação 2.32, temos que o espectro de excitação, resultante da interação entre semicondutor e os fótons do campo de excitação, no centro da banda ( $k=0$ ) é dado por

$$\underbrace{\text{minimo}}_k(\hbar\omega_k^0) = \hbar\omega_{k=0}^0 = E_{c,k=0}^0 - E_{v,k=0}^0 = \hbar\omega_p + \sqrt{(E_g - \hbar\omega_p)^2 + 4|\mu E_p|^2}. \quad (2.33)$$

No limite de pequenas intensidades,  $(E_g - \hbar\omega_p) \gg 4|\mu E_p|^2$ , o espectro de excitação será dado por

$$E_g = E_{c,k=0}^0 - E_{v,k=0}^0 = \hbar\omega_p + (E_g - \hbar\omega_p) + \frac{2|\mu E_p|^2}{E_g - \hbar\omega_p} = E_g + \frac{2|\mu E_p|^2}{E_g - \hbar\omega_p} = E_g + \Delta E_g. \quad (2.34)$$

Da Equação 2.34, vemos que na presença do campo de excitação, o “gap” sofre um deslocamento em energia que é idêntico aquele previsto para o efeito Stark óptico num sistema de dois níveis e apresenta uma dependência linear com a intensidade do campo de excitação [44].

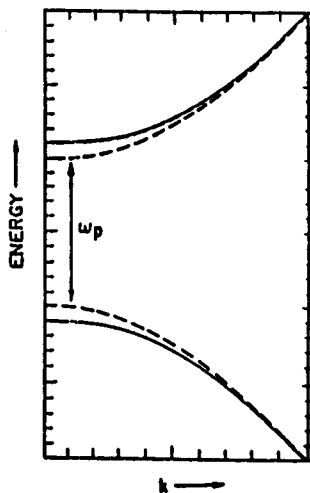


Figura 2.11: Esquema da estrutura das bandas de valência e de condução renormalizadas em função do momento ,  $k$ , para  $m_e^* = m_b^*$  e na ausência de interações Coulombianas. A excitação é não ressonante,  $\omega_p < E_g$ , A linha tracejada mostra a energia sem perturbação. [7]

### Com interação Coulombiana

Considerando agora a interação Coulombiana, iremos analisar como se comportam os resultados obtidos anteriormente. O acoplamento devido às interações Coulombianas são tratadas por uma aproximação de Hartree-Fock e o problema passa a ser descrito por uma matriz de energias dadas por

$$\epsilon_k = \begin{bmatrix} \epsilon_{ck}^0 & -\mu E_p \\ -\mu^* E_p^* & \epsilon_{vk}^0 \end{bmatrix} - \sum_{k'} V_{k,k'} n_{ik'}(t), \quad (2.35)$$

onde

$$\epsilon_{ck}^0 = \frac{E_g - \hbar\omega_p}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}, \quad (2.36)$$

e

$$\epsilon_{vk}^0 = -\frac{E_g - \hbar\omega_p}{2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_b^*} + \sum_{k'} V_{k,k'}, \quad (2.37)$$

$E_g$  é a energia do gap e  $V_{k,k'}$  é a interação Coulombiana, que para o caso bidimensional (2D) é dada por  $2\pi e^2/\epsilon_0|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$  e no caso tridimensional (3D) por  $4\pi e^2/\epsilon_0|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2$ .

A equação 2.35 mostra que interação Coulombiana modifica os resultados do par e-b livre, visto no caso anterior, de duas maneiras: (i) a repulsão Coulombiana entre e-e e b-b renormalizam as energias individuais dos elétrons e dos buracos, que passam a ser dadas por

$$\epsilon_{ik} \longrightarrow \epsilon_{ik}^0 - \sum_{k'} V_{k,k'} n_{ik'} \quad i = c, v, \quad (2.38)$$

e (ii) a atração Coulombiana e-b renormaliza a frequência de Rabi na ressonância, ou seja,

$$\mu' E_p' \longrightarrow \mu E_p + \sum_{k'} V_{k,k'} n_{ik'}(t). \quad (2.39)$$

As duas mudanças expressam o fato de que na presença de interações Coulombianas um par e-b com um dado  $\mathbf{k}$  experimenta não só o campo elétrico,  $E_p$ , mas também um campo interno significativo, o “campo molecular”, associado com os pares e-b criados em  $\mathbf{k}'$ . Para cada  $\mathbf{k}$ , os campos externos e o Coulombiano se combinam para dar um “campo local” coerente efetivo, ao qual o sistema responde.

A polarização induzida  $P_k$  e as densidades de não equilíbrio são obtidas, agora, através de

$$(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk})P_k = (n_{ck} - n_{vk})(\mu' E_p' + \sum_{k'} V_{k,k'} P_{k'}), \quad (2.40)$$

e

$$n_k = \frac{1}{2}[1 - \sqrt{1 - 4|P_k|^2}]. \quad (2.41)$$

A resposta linear deste sistema a um campo de prova fraco sintonizável é obtida, novamente, através da equação 2.31. Neste caso, entretanto, a solução não é tão trivial como no caso onde não consideramos a interação Coulombiana, uma vez que o conjunto de equações (2.35 - 2.41), em geral, só pode ser avaliado numericamente. Este trabalho foi realizado por Ell et al. [8] que analisaram o efeito Stark óptico para estruturas semicondutoras bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) no limite de pequenas intensidades de excitação. Os resultados obtidos por eles diferem substancialmente dos resultados obtidos para sistemas atômicos de dois níveis em função das interações não-lineares exciton-fóton e exciton-exciton. Estas interações são expressas em primeira ordem no campo de excitação e resultam num deslocamento da energia do exciton que é visto pelo campo de prova da seguinte forma

$$\Delta E_{nn} = \Pi_{nn} + \Delta_{nn} \quad (2.42)$$

onde

$$\Pi_{nn} = 2\mu E_p \sum_k |\Phi_{nk}|^2 P_k^* \quad (2.43)$$

é o deslocamento devido a interação anarmônica exciton-campo-de-bombeio, enquanto

$$\Delta_{nn} = 2 \sum_{k,k'} [\Phi_{nk}^* - \Phi_{nk'}^*] \Phi_{nk'} V_{k,k'} P_k [P_k^* - P_{k'}^*] \quad (2.44)$$

é o deslocamento devido a interação exciton-exciton.  $\Phi_{nk}$  são as funções de onda do exciton não perturbado no espaço  $k$ . No limite de pequenos "detuning",  $\delta = \hbar\omega_p - E_1$ , em relação ao nível  $1s$  do exciton, obtem-se das equações 2.24 e 2.25 que a polarização diverge como

$$P_k = \left[ \frac{\Phi_{1s,k}^* \Phi_{1s}(r=0)}{-\delta} \right] \mu E_p. \quad (2.45)$$

Portanto, substituindo a polarização nas equações acima temos que [2],

$$\Pi_{nn} = 2\mu E_p \sum_k |\Phi_{nk}|^2 \left[ \frac{\Phi_{1s,k}^* \Phi_{1s}(r=0)}{-\delta} \right] \mu^* E_p^* = \Phi_{1s}^*(r=0) \sum_k \Phi_{1s,k} |\Phi_{nk}|^2 \left( \frac{2|\mu E_p|^2}{\hbar\omega_p - E_1} \right), \quad (2.46)$$

e

$$\Delta_{nn} = 2 |\Phi_{1s}(r=0) \mu E_p|^2 \sum_{k,k'} \frac{V_{k,k'} \Phi_{n,k}^* [\Phi_{1s,k}^* - \Phi_{1s,k'}^*] [\Phi_{1s,k} \Phi_{n,k'} - \Phi_{1s,k'} \Phi_{n,k}]}{\hbar^2 (\omega_{1s} - \omega_p)^2}. \quad (2.47)$$

Rearranjando os termos das equações acima temos que, tanto  $\Pi_{nn}$  como  $\Delta_{nn}$  podem ser reescritos da seguinte forma

$$\Pi_{nn} = \rho_n \cdot \frac{2|\mu E_p|^2}{\hbar(\omega_{1s} - \omega_p)},$$

e

$$\Delta_{nn} = v_n \cdot \frac{2|\mu E_p|^2}{\hbar(\omega_{1s} - \omega_p)}.$$

Dessas equações, verificamos que o deslocamento Stark devido às interações exciton-fóton e exciton-exciton é igual ao deslocamento Stark previsto no caso de um sistema de dois níveis multiplicado por fatores,  $\rho_n$  e  $v_n$ , que se devem à correlação elétron-buraco. Assim, o deslocamento Stark total é reescrito como

$$\Delta E_{nn} = \Pi_{nn} + \Delta_{nn} = (\rho_n + v_n) \cdot \frac{2|\mu E_p|^2}{\hbar(\omega_{1s} - \omega_p)}, \quad (2.48)$$

onde

$$\rho_n = \Phi_{1s}^*(r=0) \sum_k \Phi_{1s,k} |\Phi_{nk}|^2, \quad (2.49)$$

e

$$v_n = \frac{E_0}{\hbar(\omega_{1s} - \omega_p)} \sum_{k,k'} V_{k,k'} \Phi_{n,k}^* [\Phi_{1s,k}^* - \Phi_{1s,k'}^*] [\Phi_{1s,k} \Phi_{n,k'} - \Phi_{1s,k'} \Phi_{n,k}]. \quad (2.50)$$

Usando as equações de onda do exciton em duas e três dimensões Ell et al.[8] calcularam os valores de  $\rho_n$  e  $v_n$  para o primeiro estado excitônico (1s) e para o “gap” ( $n = \infty$ ), no limite de pequenos “detunings” ( $\delta \rightarrow 0$ ). Os resultados obtidos são

$$\rho_{1s} = \left( \frac{16/7}{7/2} \right); \quad \rho_{\infty} = \left( \frac{4}{8} \right) \quad \text{para} \quad \left( \frac{2D}{3D} \right)$$

e

$$v_{1s} = \left( \frac{15.4}{8.66} \right); \quad v_{\infty} = \frac{E_0}{\hbar(\omega_{1s} - \omega_p)} \cdot \left( \frac{26.3}{24} \right) \quad \text{para} \quad \left( \frac{2D}{3D} \right).$$

Para outros valores de “detunings”, o valor de  $\rho_n$  e  $v_n$  foram calculados numericamente e os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 2.12 e 2.13 [8]. É importante notar que para todos os valores de “detunings”, as contribuições de  $\rho_n$  e  $v_n$  no deslocamento Stark são sempre maiores para o “gap” entre bandas do que para o estado excitônico fundamental. A interpretação desse resultado nos mostra que, além do deslocamento Stark do gap e da transição 1s do exciton para valores de maior energia (blue shift), temos também um aumento da energia de ligação do exciton. O efeito de preenchimento do espaço de fase (PEF) devido à ação do feixe de excitação resultaria numa redução da força de oscilador do exciton. Porém, essa redução não é observada nas experiências do deslocamento Stark excitônico. O que acontece é que a perda da força de oscilador devido ao PEF é “compensada” pelas interações anarmônicas exciton-exciton e exciton-fóton, que aumentam a energia de ligação do exciton e portanto a força de oscilador [12,37,2,7].

Para o “band gap”, o deslocamento Stark total que devemos esperar é dado por

$$\Delta E_g = (\rho_{\infty} + v_{\infty}) \cdot \frac{2|\mu E_p|^2}{\hbar(\omega_{1s} - \omega_p)} = \left( 8 + \frac{24E_0}{\hbar(\omega_{1s} - \omega_p)} \right) \frac{2|\mu E_p|^2}{\hbar(\omega_{1s} - \omega_p)}, \quad (2.51)$$

Pela Equação 2.51, vemos que no limite de baixas intensidades, o deslocamento em energia do “gap” entre bandas apresenta uma dependência linear com a intensidade do campo de excitação. Esse resultado não difere muito daquilo que era previsto para o caso do sistema de dois níveis. A diferença principal, aparece quando consideramos o deslocamento deste sistema para uma intensidade arbitrária. Neste caso, algumas aproximações utilizadas no regime de baixas intensidades para simplificar o problema se tornam inválidas [12].

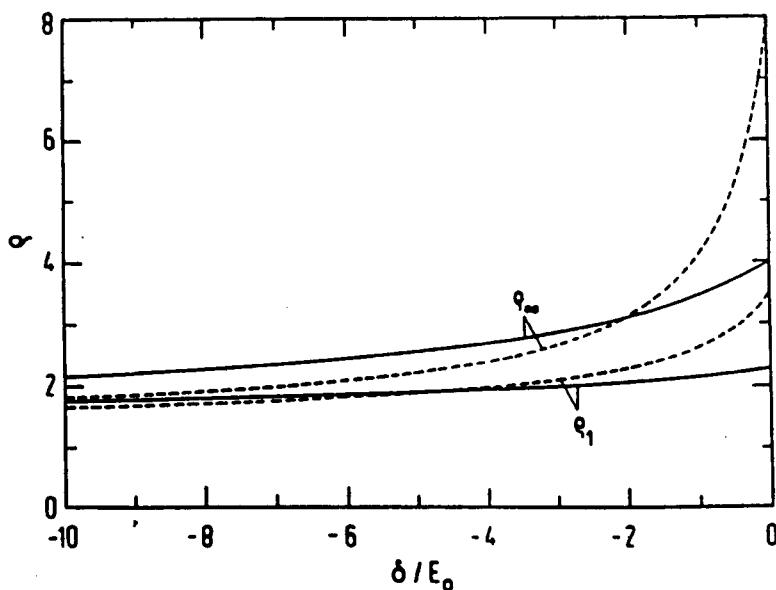


Figura 2.12:  $\rho_n$  como definido pela equação 2.49 em função do detuning  $\delta$  para  $n=1$  e  $n = \infty$ . 2D (linha sólida) e 3D (linha tracejada)[8].

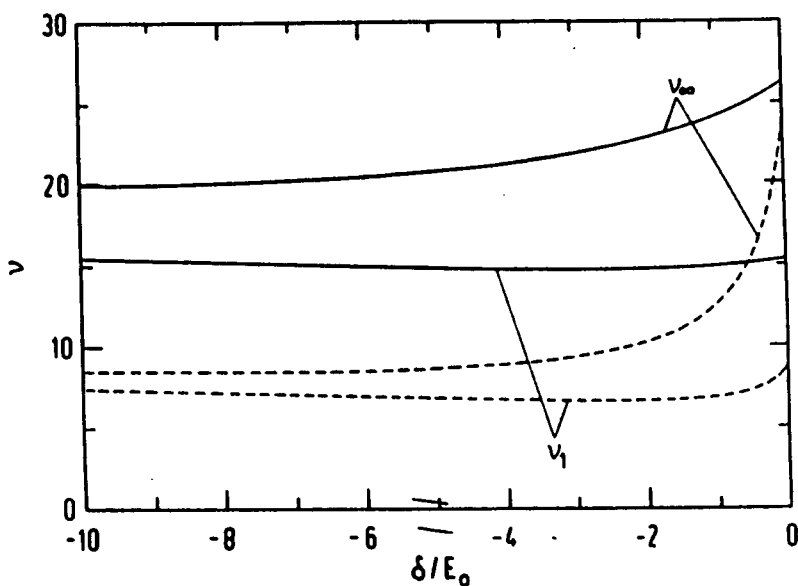


Figura 2.13:  $\nu_n$  como definido pela equação 2.50 em função do detuning  $\delta$  para  $n=1$  e  $n = \infty$ . 2D (linha sólida) e 3D (linha tracejada) [8].



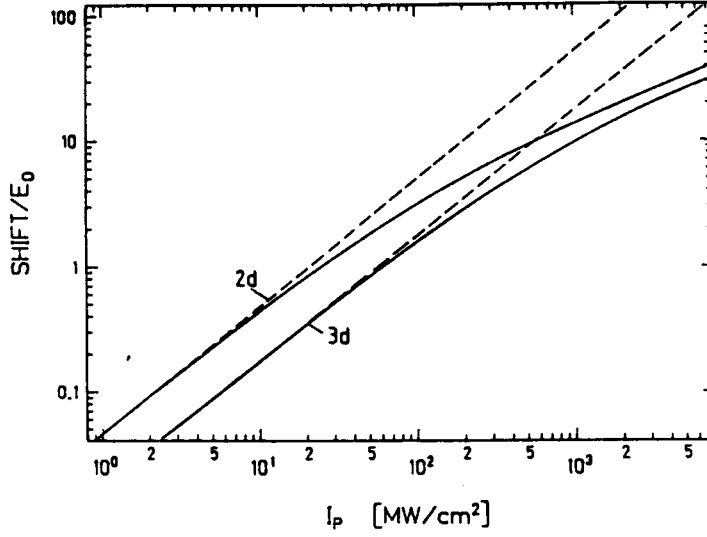


Figura 2.14: Deslocamento Stark do exciton 1s versus intensidade de bombeio no interior da amostra para  $(E_p - \omega_p)/E_0 = 10$ . Dependência linear com a intensidade de bombeio (linha tracejada), não linear com a intensidade de bombeio (linha sólida)[8].

Por exemplo, no caso dos excitons, o deslocamento do espectro de excitação em relação ao espectro na ausência de excitação visto pelo feixe de prova será dado por [7]

$$\Delta\epsilon_{1s} = \sqrt{(E_{1s}^0 - \omega_p)^2 + 4|\mu E_p|^2 \frac{|\Phi_{1s,r=0}|^2}{N_S^{PSF}}} - (E_{1s}^0 - \omega_p), \quad (2.52)$$

onde  $N_S^{PSF}$  é a densidade de saturação devido ao preenchimento do espaço de fase. No limite de baixas intensidades o termo na raiz quadrada pode ser expandido numa série de potência de  $(4|\mu E_p|^2 |\Phi_{1s,r=0}|^2 / N_S^{PSF}) / (E_{1s}^0 - \omega_p)$  e o deslocamento resultante é linearmente dependente da intensidade de excitação. Para grandes valores de intensidade, o deslocamento excitônico apresenta uma saturação. Nesta situação, no entanto, deve-se notar que para altas intensidades, a expansão em torno de estados excitônicos não perturbados não faz mais sentido e deste modo, não devemos esperar que a equação 2.52 descreva corretamente a saturação do deslocamento Stark.

Na Figura 2.14, o deslocamento Stark do exciton 1s em 2D e 3D - dado pela equação 2.52 - é graficado em função da intensidade de bombeio [8]. No regime de baixas intensidades, o deslocamento é linear à intensidade de excitação. A partir de um determinado valor da intensidade, a dependência desvia do regime linear mas não satura.

### 2.4.2 Vidros com confinamento quântico

Em relação aos QD, já verificamos que o efeito do confinamento dimensional faz com que o espectro de absorção interbanda do cristalito semiconductor seja alterado de bandas contínuas para um conjunto de linhas discretas. Como já foi demonstrado por Miller et al., nas vizinhanças da transição permitida de menor energia (1S-1S) o mecanismo

responsável pela absorção não-linear é o preenchimento de estado (“state filling”). Nessa situação, esse fenômeno pode ser facilmente entendido como sendo um caso análogo à saturação de um sistema de dois níveis. O tratamento deste problema é encontrado em diversos livros textos e a susceptibilidade,  $\chi = \chi' + i\chi''$ , calculada pelo formalismo de matriz densidade e expressa em termos da sua parte real e imaginária é dada por

$$\chi''(\omega) = \frac{\mu^2 T_2 \Delta N_0}{\epsilon_0 \hbar} \cdot \frac{1}{1 + (\omega_{1s} - \omega)^2 T_2^2 + 4\Omega_R^2 T_2 \tau},$$

$$\chi'(\omega) = \frac{\mu^2 T_2 \Delta N_0}{\epsilon_0 \hbar} \cdot \frac{(\omega_{1s} - \omega) T_2}{1 + (\omega_{1s} - \omega)^2 T_2^2 + 4\Omega_R^2 T_2 \tau},$$

onde  $T_2$  é o tempo de relaxação das coerências,  $\tau$  é a constante de tempo de relaxação das populações,  $\Delta N_0$  é a diferença de população sem o campo,  $\Omega_R = \mu E_0 / 2\hbar$  é a frequência de Rabi, e

$$\omega_{1s} = \frac{E_g}{\hbar} + \frac{\hbar \pi^2}{2m_{red} R^2}.$$

é a frequência da transição (1S-1S). O coeficiente de absorção linear da transição é dado por

$$\alpha(\omega) = \frac{k\chi''(\omega)}{2n^2} = \frac{\omega}{2nc} \cdot \frac{\mu^2 T_2 \Delta N_0}{\epsilon_0 \hbar} \cdot \frac{1}{1 + (\omega_{1s} - \omega)^2 T_2^2} \cdot \delta\left(\omega_1 - \frac{E_g}{\hbar} - \frac{\hbar \pi^2}{2m_{red} R^2}\right).$$

A saturação da absorção, expressa em termos da intensidade, é dada por

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0(\omega)}{1 + \frac{I}{I_S(\omega)}},$$

onde  $I_S = (cn\epsilon_0 \hbar^2 / \mu^2 \tau g(v)\eta)$  é a intensidade de saturação.

Os resultados acima correspondem aos QD com um determinado diâmetro. Como nos VDS os “quantum dots” seguem uma distribuição de tamanhos, do mesmo modo que na expressão 2.19, devemos fazer uma integração de  $\alpha(\omega)$  em função desta distribuição e assim, obtemos para a primeira transição o seguinte coeficiente de absorção:

$$\alpha^{1S-1S}(\omega) = \frac{\omega}{2nc} \cdot \frac{\beta}{R_0} \frac{g(n^2)}{\xi n^2} \cdot \frac{\mu^2 T_2 \Delta N}{\epsilon_0 \hbar} \cdot \frac{1}{1 + (\omega_{1s} - \omega)^2 T_2^2} \cdot \exp \left[ -\frac{\left( \frac{\hbar^2 \pi^2 / 2\mu R_0^2}{\hbar\omega - E_g} - 1 \right)^2}{2\xi^2} \right]$$

que inclui o alargamento homogêneo de cada transição e o alargamento inhomogêneo da distribuição de tamanhos. Como estamos considerando só a transição (1S-1S), se a excitação óptica tiver uma largura espectral razoavelmente menor do que o alargamento inhomogêneo da transição e intensidade suficiente para saturar as transições correspondentes, iremos criar um buraco no espectro desta transição. Esse fenômeno é conhecido como “hole-burning” e está esquematicamente ilustrado na Figura 2.15.

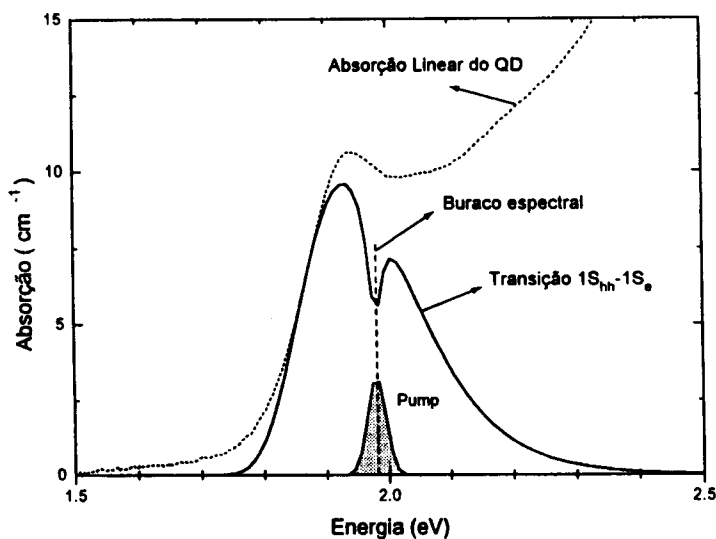


Figura 2.15: Alargamento inhomogêneo da transição ( $1S-1S$ ) devido à distribuição de tamanhos dos QD. A excitação óptica satura uma fração das transições desta distribuição e cria um buraco no espectro de absorção.

### 2.4.3 Dinâmica de portadores fotoexcitados em VDS

Um outro ponto de interesse no estudo das não-linearidades dos VDS é a dinâmica das mudanças induzidas pela excitação óptica [53,9,5]. Em termos gerais, num semiconductor, após a excitação óptica por um pulso de luz de curta duração, temos basicamente três regimes de tempo que caracterizam os processos de relaxação da excitação. O primeiro e geralmente o que tem menor duração, envolve a relaxação da polarização macroscópica estabelecida pela excitação coerente das transições (“dephasing”). Este tempo descreve quanto tempo uma transição dipolar entre dois estados de um sistema demora para perder a sua coerência de fase. O segundo apresenta um tempo característico um pouco mais longo e é imposto por processos intrabanda, que tendem a termalizar a distribuição não-térmica de portadores excitados ópticamente (relaxação espectral ou de energia). O último regime é o que apresenta tempos característicos mais longos e que são geralmente denominados de tempo de recombinação. Ele define o tempo que os portadores excitados permanecem na banda ou estados, que antes se encontravam desocupados, até voltarem ao seu estado fundamental. Apesar de poderem ser classificados em regimes de tempo característicos, é preciso lembrar que no processo de relaxação podemos ter a contribuição simultânea de diversos fenômenos. Além disso, devemos considerar que eles não são independentes um dos outros. Por exemplo, a recombinação e a relaxação espectral contribuem para o “dephasing”. Na Figura 2.16, estão representados alguns dos processos de relaxação da excitação óptica de um semiconductor e as suas classificações dentro dos três regimes de tempo descritos neste parágrafo [9].

No caso de excitação ressonante dos VDS comerciais, algumas medidas do tempo de relaxação intra-banda em vidros dopados com microcristalitos semicondutores de  $CdS_xSe_{1-x}$  foram realizadas por Nuss et al. [35] num experimento de “pump-and-probe” onde fo-

ram usados pulsos de excitação com duração de 60 fs. Nesta experiência, verificou-se um processo de relaxação que ocorria em dois tempos característicos. Logo após a excitação a absorção tinha uma recuperação parcial que ocorria numa faixa de 200 a 250 fs. Esse processo corresponde a relaxação intra-banda e é atribuído a emissão de fônons longitudinais ópticos (LO). A outra etapa ocorria em tempos mais lentos, da ordem de dezenas de picossegundos, compatíveis com o processo de recombinação direta dos portadores.

A primeira medida do tempo de recombinação direta inter-bandas em VDS de  $CdS_xSe_{1-x}$  foi reportada por Jain e Lind [23], que utilizando a técnica de mistura de quatro ondas degenerada (MQOD) verificaram um decaimento da ordem da duração do pulso de excitação (10 ns). Porém, de acordo com as suas conclusões o tempo de resposta deveria ser mais rápido ainda, na escala de subnanossegundos, pois a resolução temporal da medida poderia estar sendo limitada pela duração do pulso. Algum tempo depois, Roussignol et al. [30] repetiram essas medidas e obtiveram tempos de decaimento da ordem de nanossegundos. Quase que simultaneamente, Yao et al. [34] apresentaram medidas que mostravam um tempo de resposta da ordem de dezenas de picossegundos. Com esses valores divergentes, a questão sobre o tempo real da recombinação permaneceu uma incógnita até o momento em que um efeito de fotoenegrecimento da amostra foi detectado por Roussignol et al. [30,36].

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

A discussão sobre esse efeito em VDS de  $CdS_xSe_{1-x}$  [30,36] associa constantemente a sua origem à presença de estados de armadilhas, que atuam como estados intermediários no processo de recombinação dos portadores. Essa hipótese baseia-se no fato de que em baixas fluências de energia, o espectro de luminescência dessas amostras apresenta dois picos em comprimentos de onda distintos, enquanto que no regime de grande fluências um desses picos desaparece [30]. O pico que permanece está associado ao processo de recombinação direta dos elétrons no fundo da banda de condução com os buracos do topo da banda de valência e sua posição corresponde ao “gap” de separação entre bandas. O segundo pico relaciona-se com a recombinação dos portadores que decaem não-radiativamente do fundo da banda de condução e ficam presos nas armadilhas (processo (3) da Figura 2.17) e o seu desaparecimento do espectro de luminescência é devido a saturação desses estados, que deixam de participar do processo de recombinação [29,35].

Em relação à origem dos estados de impureza, argumenta-se que possivelmente ela estaria associada a superfície do microcristalito. Algumas das possibilidades sugeridas envolvem a indução de mudanças estruturais na superfície do microcristalito pelo laser e também ligações soltas (“dangling bonds”) dos microcristalitos de  $CdS_xSe_{1-x}$  [36]. Ape-

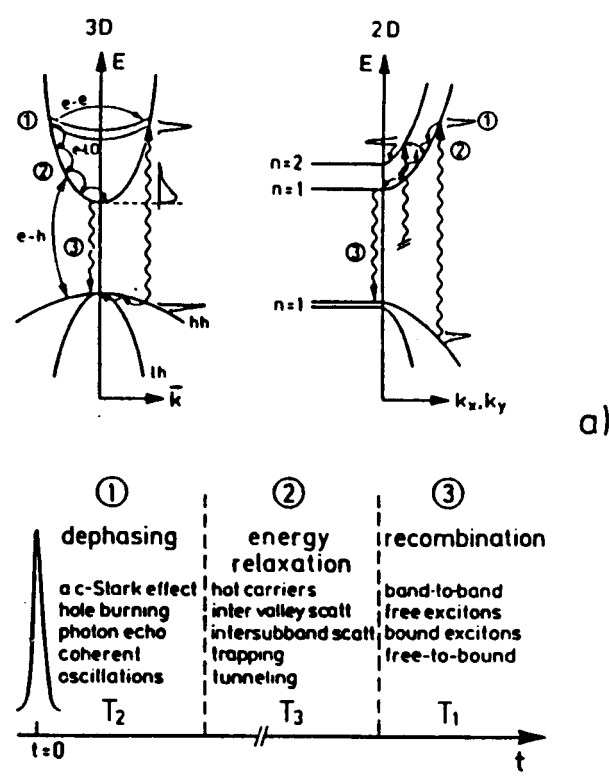


Figura 2.16: Processos de relaxação da excitação óptica de um semiconductor [9].

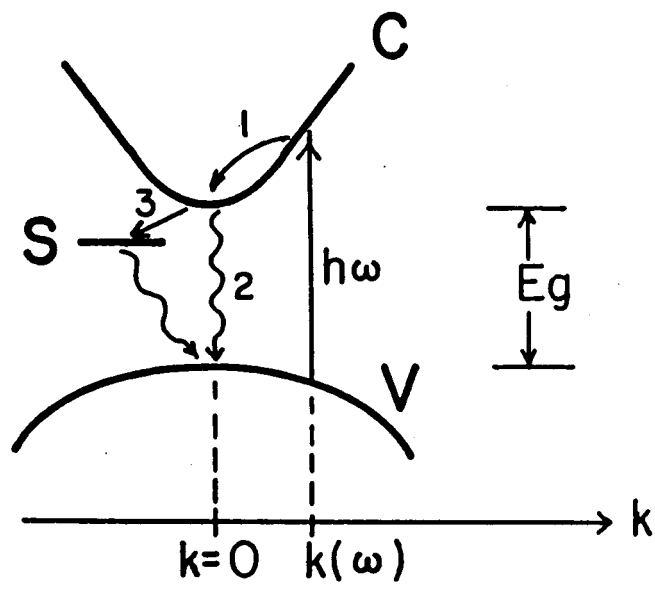


Figura 2.17: Relaxação dos elétrons injetados na banda de condução dos cristalitos semi-condutores. 1. Relaxação intra-banda, 2. Recombinação inter-bandas e 3. Relaxação via estado de impureza.

sar da existência dos estados de impureza nos VDS de  $CdS_xSe_{1-x}$  ser um fato comprovado, é preciso mencionar que a sua origem ainda não é muito bem conhecida e por enquanto, a sua discussão é restrita à formulação de hipóteses.

A discussão sobre a dinâmica de relaxação para o caso de excitação abaixo do gap dos VDS comerciais e para os QD será realizada nos Capítulos 4 e 5 desta dissertação, onde ela será mais pertinente.



# Capítulo 3

## Espectroscopia de femtossegundos

### 3.1 Introdução

O objetivo deste capítulo é apresentar o sistema de geração de pulsos ultracurtos com espectro alargado (ou “continuum” com duração de femtossegundos) e as técnicas experimentais que foram empregadas em nossos estudos com os vidros dopados com microcristalitos semicondutores (VDS). Na parte que se refere à descrição do sistema de geração de pulsos ultracurtos com espectro alargado, faremos uma abordagem sucinta dos seguintes tópicos: laser de corante de pulsos ultracurtos, amplificação óptica, geração de “continuum” espectral e compressão temporal dos pulsos ópticos para 12 femtossegundos [38,39]. Numa segunda parte, descreveremos alguns aspectos gerais sobre as técnicas experimentais de excitação-e-prova e de espectroscopia diferencial de transmissão resolvida no tempo.

O sistema de medidas que utilizamos em nossas experiências, ao mesmo tempo que apresenta uma relativa complexidade de montagem em seus diversos estágios, representa também uma ferramenta muito útil no estudo de fenômenos ultra-rápidos e propriedades ópticas não-lineares em diversos tipos de materiais. Uma visão geral do sistema experimental está esquematizada na Figura 3.1. Embora cada estágio representado nesta figura envolva uma série de conceitos interessantes ligados à instrumentação de lasers e fenômenos ópticos não-lineares, nos limitaremos a abordar somente os aspectos mais representativos de seu funcionamento. Aspectos mais específicos deste sistema podem ser encontrados em diversos artigos de revisão [17,38].

### 3.2 Geração de “continuum” de 12 femtossegundos

#### 3.2.1 Laser CPM

A fonte geradora dos pulsos ópticos de femtossegundos que utilizamos em nossa montagem, é um laser de corante do tipo “colliding-pulse mode-locking”, ou simplesmente laser CPM [54,55,56]. Historicamente, esse laser foi a primeira fonte a fornecer pulsos ópticos com duração temporal menor do que 100 femtossegundos e ele é a consequência de uma série



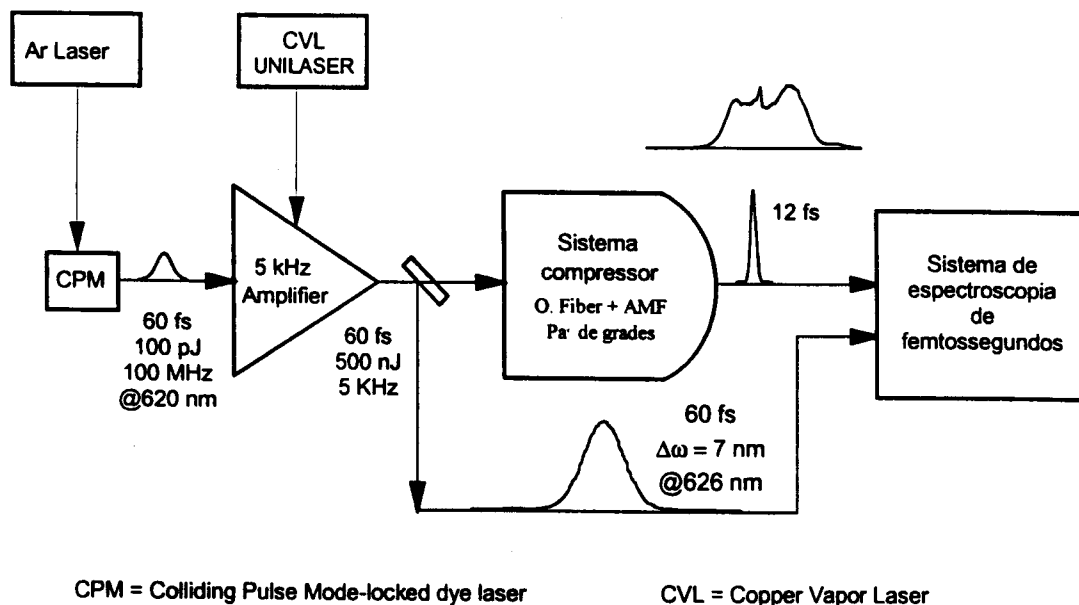


Figura 3.1: Diagrama de blocos da montagem experimental utilizada para medidas de espectroscopia diferencial de transmissão resolvida no tempo. O sistema é composto por um laser de corante de femtossegundos, um amplificador, um gerador de “continuum”, um compressor, um sistema de excitação-e-prova e um analisador óptico multi-canal (OMA).

de melhorias de outros lasers que utilizavam a técnica de acoplamento de modos. Essa técnica constitui hoje em dia a base dos sistemas geradores de pulsos ultracurtos. Os mecanismos que contribuem para a formação dos pulsos ultracurtos são basicamente a absorção e ganho saturáveis, dispersão de velocidade de grupo (DVG) e automodulação de fase (AMF). O acoplamento passivo de modos do laser ocorre quando se estabelece um equilíbrio cuidadoso entre os efeitos de cada um destes fenômenos. A estabilidade na formação dos pulsos da cavidade depende sensivelmente deste equilíbrio.

A cavidade do laser CPM pode ser vista na figura 3.2, onde nota-se três espelhos (M1, M2 e M3) formando a cavidade em anel, dois jatos de corante onde ocorrem o ganho (Rh6G) e absorção (DODCI) saturáveis; uma sequência de 4 prismas para controle da dispersão de velocidade de grupo, dois espelhos concavos (M5 e M6) com curvatura de 10 cm e dois espelhos concavos com curvatura de 5 cm para a focalização do feixe no jato de Rodamina e DODCI respectivamente. O bombeamento do meio amplificador é feito através da focalização de um laser de argônio emitindo em 514,5 nm. A potência de limiar do bombeio está situada entre os valores de 1.5 e 4.5 W, dependendo da concentração dos corantes. Os jatos do meio de ganho e de absorção são obtidos dissolvendo-se os corantes em etileno glicol e fazendo-os circular através de um sistema de bombeamento mecânico. Na saída do bombeamento encontra-se um bico achatado que faz com que as soluções

saiam em forma de jatos planos verticais com espessura de  $300\text{ }\mu\text{m}$  para a rodamina e  $80\text{ }\mu\text{m}$  para o DODCI. A orientação dos jatos em relação ao feixe do laser CPM é tal que o ângulo entre eles seja igual ao ângulo de Brewster. Na saída da cavidade do laser CPM (espelho M3 com transmitância de 3 %), temos dois feixes, cada um com uma potência média de 10 mW e pulsos de 50 femtossegundos de duração temporal a uma taxa de repetição de 100 MHz.

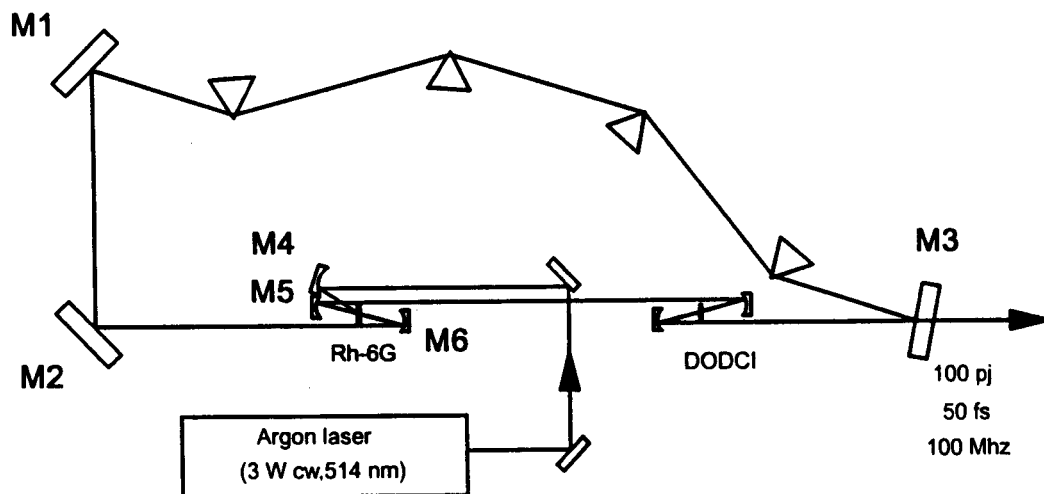


Figura 3.2: Esquema do laser CPM.

### 3.2.2 Amplificação de pulsos de femtossegundos

O laser CPM foi a fonte com a qual grande parte dos estudos no campo de fenômenos ultrarápidos foram realizados até agora [38,57]. Porém, esse laser é uma fonte essencialmente não sintonizável, pois o ganho e a absorção saturáveis têm uma largura de banda espectral limitada. Embora ela seja suficiente para a formação de pulsos com duração de 30 a 50 femtossegundos, a sua largura ainda é relativamente estreita (8 nm FWHM, centrada em torno de 620 nm). Além disso, em alguns estudos de óptica não-linear é necessário se obter valores de intensidade que muitas vezes não são possíveis de serem atingidos pelos pulsos de 60 fs de duração e 100 pJ de energia fornecidos diretamente pelo laser CPM [10]. Esses fatores limitantes, como veremos no parágrafo a seguir, não nos permitiriam utilizar este laser diretamente em nossos estudos de espectroscopia não-linear resolvida no tempo.

Para a realização de estudos de espectroscopia não-linear de femtossegundos, a fonte “ideal” que necessitamos deve apresentar em primeiro lugar, pulsos que: a) tenham a menor duração temporal possível, b) que permitam obter alta intensidade e c) cujo comprimento de onda possa ser variado. Em segundo lugar, precisamos também de um outro pulso de luz ultracurto com uma largura espectral grande o suficiente para observar o espectro “instantâneo” de absorção ou transmissão da amostra após a sua excitação. No que diz respeito a essas características, fica bastante claro que não é possível utilizar o laser CPM diretamente neste tipo de estudo. Assim, a pergunta que precisamos responder agora é como podemos obter um sistema que apresente essas características. A resposta está, numa primeira etapa, na amplificação dos pulsos do laser CPM. Se amplificamos um pulso de 60 fs até atingir alguns microjoules de energia, podemos gerar um “continuum” entre 190 e 1500 nm e utilizá-lo como um flash de 70 fs. Parte deste espectro pode ser reamplificado e comprimido obtendo assim pulsos de excitação com duração menor do que 10 fs, sintonizáveis entre 190 e 1500 nm [38].

No caso específico da nossa montagem, para a amplificação dos pulsos do laser CPM, utilizamos um amplificador cujo meio de ganho é uma solução com o corante sulforodamina 640, bombeada por um laser de vapor de cobre (LVC) [39]. O esquema deste estágio de amplificação está representado na Figura 3.3. Os pulsos do laser CPM, com energia inicial de 100 pJ, passam por 6 vezes através da cela de corante e a cada passagem sofrem um ganho de 5 a 10 vezes. Deste modo, ao sair do amplificador, a energia por pulso é da ordem de 1  $\mu$ J com uma taxa de repetição ditada pelo laser de vapor de cobre, que em nosso caso opera numa frequência de 5400 Hz.

Antes de entrarmos nos detalhes de montagem do amplificador, é preciso mencionar que a amplificação óptica de pulsos de femtossegundos está longe de ser uma tarefa simples. Idealmente, um amplificador deveria ter na saída, pulsos sem nenhuma distorção temporal ou espacial em seu perfil e o aumento em energia, dado por um fator de ganho, deveria ser constante pulso-a-pulso. Apesar da aparente simplicidade dessas exigências, o que temos na realidade é uma série de problemas que dificultam a obtenção deste amplificador “ideal”. Na Tabela 3.1, estão organizados os problemas que afetam mais seriamente a amplificação de pulsos ópticos [10,38]. Como se pode ver, é necessário tomar uma série de medidas para evitar a ocorrência desses problemas, pois existem os efeitos não-lineares que dificultam a amplificação dos pulsos.

Passaremos agora a apresentar os detalhes de construção do amplificador. À medida que formos apresentando cada componente, tentaremos discutir alguns detalhes estejam relacionados à questão de como evitar os problemas mencionados anteriormente.

A solução de corante circula continuamente através de um circuito fechado, que é constituído por uma bomba mecânica, um reservatório, um trocador de calor e uma célula óptica. A circulação e o resfriamento da solução de corante é uma forma de evitar o aquecimento e a degradação do corante. Ao circular a solução, todas as moléculas são continuamente removidas da região de excitação no intervalo entre pulsos consecutivos do LVC. A solução de sulforodamina 640 é obtida dissolvendo-se o corante em água destilada e adicionando-se detergente Amonix LO. A concentração molar do corante é de 0,15 mM. A água destilada é usada como solvente por possuir melhores propriedades

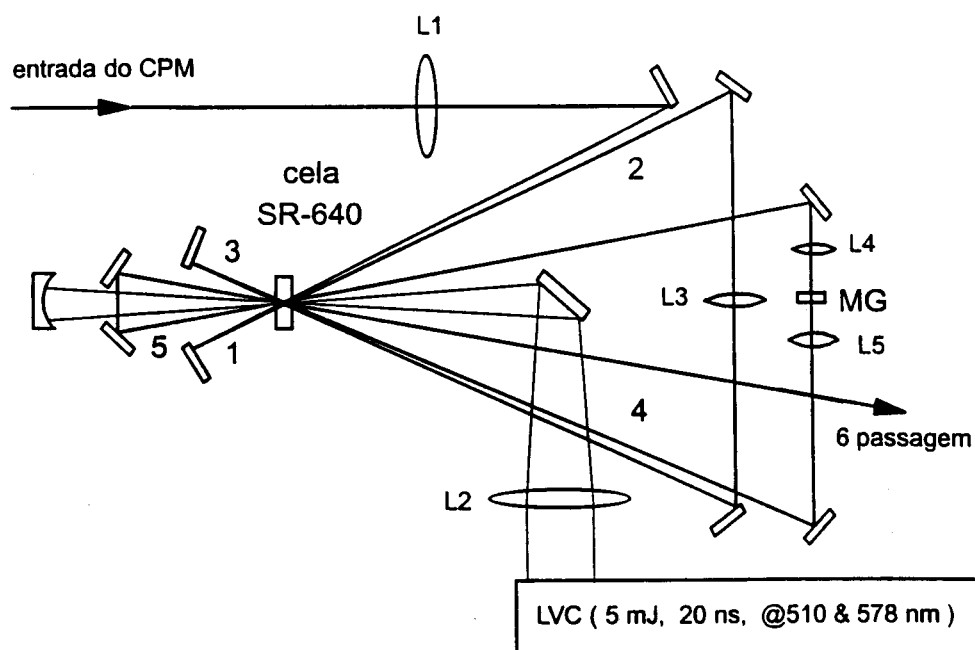


Figura 3.3: Esquema da montagem do amplificador com solução de corante bombeada por um LVC

térmicas do que o etileno glicol, que é um solvente também bastante utilizado. Porém, a água tende a favorecer a dimerização das moléculas de corante e para impedir que isso ocorra, o Amonix LO é utilizado. A cela de corante tem uma espessura de 3 mm e as suas janelas são de quartzo, com “coating” anti-refletor em suas faces para reduzir as perdas por reflexões e a realimentação da emissão espontânea amplificada. Uma vantagem de se utilizar este tipo de cela em relação aos jatos, é que as suas janelas de quartzo eliminam as distorções no perfil espacial do feixe, que são introduzidas pela interface líquido-ar dos jatos. A solução de malaquita verde circula através de um sistema de bombeamento que tem um bico de aço inox achatado numa de suas extremidades. Esse bico faz com que a solução saia na forma de um jato plano com espessura de 100  $\mu\text{m}$ . A malaquita verde funciona como um absorvedor saturável e a sua função é eliminar a emissão espontânea amplificada e os pulsos do laser CPM não amplificados.

A inversão de população do meio ativo é obtida através da excitação por pulsos do LVC que opera em duas linhas: uma em 510 nm e a outra em 578 nm. Os pulsos deste laser têm duração de 7 a 30 ns com energia de 5 mJ a uma taxa de repetição de 5400 Hz. O diâmetro do feixe é da ordem de 45 mm. Para focalizar esse feixe no interior da cela de corante usamos uma lente com distância focal de 100 cm. A focalização do LVC no meio ativo deve ser feita cuidadosamente para evitar deformações do feixe amplificado. Uma excessiva focalização pode produzir efeitos de lente térmica (“Thermal blooming”) que desfocaliza e desvia o feixe amplificado. As aberrações ópticas e o bombeio não-uniforme

Tabela 3.1: Contribuições à amplificação não-ideal de pulsos ópticos. Problemas que dificultam mais seriamente a amplificação de pulsos de femtossegundos estão marcados por asteriscos [10]

Problema	Efeito
Aberração óptica linear	Distorção do feixe
Dispersão da velocidade de grupo *	Alargamento na duração do pulso
Auto-modulação de fase *	Alargamento em frequência e auto-focalização
Saturação do ganho *	Distorção do pulso e limitação da energia
“Thermal blooming”	Distorção e desvio do feixe
Amplificação da emissão espontânea *	Ruído de fundo e redução do ganho
Não-uniformidade do feixe de bombeio	Não-uniformidade no ganho e distorção
Flutuação do bombeio	Variação no ganho
Largura de banda do ganho insuficiente	Alargamento do pulso

produzem deformações nas frentes de onda do feixe que limitam a utilidade dos pulsos amplificados. Feixes com distorções não podem ser focalizados em regiões pequenas e atingir as altas intensidades necessárias para experimentos em óptica não-linear. Deste modo, para obter uma melhor coerência transversal do feixe do LVC, a configuração de sua cavidade é geralmente do tipo instável. Além disso, para evitar a amplificação de dois pulsos adjacentes do laser CPM (separação típica de 10 ns), deve-se ajustar a duração do pulso do LVC para que ele seja menor do que 10 ns e também sincronizar a chegada do pulso do laser CPM e do pulso do LVC no meio ativo através de um circuito eletrônico externo. A duração do pulso do LVC pode ser ajustada controlado-se a pressão de neon no tubo de descarga.

No processo de amplificação, a dispersão de velocidade de grupo, introduzida no pulso do laser CPM através de lentes, espelhos e pela solução de corante, faz com que a sua duração seja aumentada para valores de até 150 fs. Para corrigir essa distorção no perfil temporal do pulso original (60 fs), utilizamos um par de prismas de quartzo com faces em ângulo de Brewster.

### 3.2.3 Alargamento espectral e compressão temporal

Com os pulsos do laser CPM amplificados, passaremos agora a discutir como obter um pulso de luz ultracurto (12 fs) com largura espectral suficiente para observar o espectro “instantâneo” de absorção ou transmissão da amostra após a sua excitação [39,58]. O sistema de alargamento espectral e de compressão que nós utilizamos está esquematicamente representado na Figura 3.4. Os pulsos amplificados são focalizados com uma objetiva de 10X/NA 0.25 (O1) numa fibra óptica monomodo (Telebrás - M788 - @630 nm - diâmetro do núcleo = 5  $\mu m$ ) de 13 mm de comprimento. Na saída da fibra, o feixe é recolimado através de outra objetiva com características idênticas à da entrada. Para facilitar o acoplamento do feixe na fibra, utilizamos um telescópio constituído por uma lente L1 com distância focal de 4 cm e por uma lente L2 com distância focal de 9 cm. Com

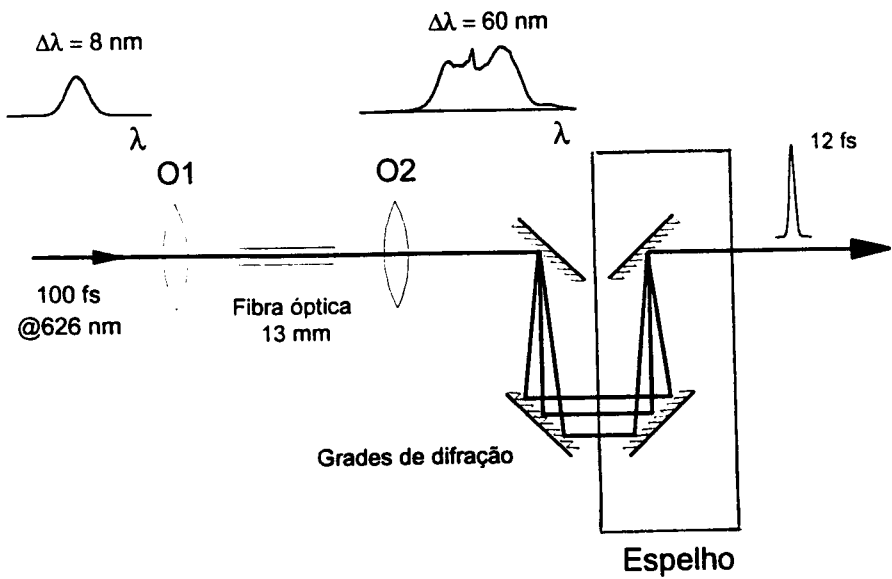


Figura 3.4: Sistema para alargamento espectral e compressão de pulsos ópticos.

a expansão do feixe de entrada, podemos obter uma melhor focalização com a objetiva O1. A eficiência de acoplamento da luz na fibra é de 25 a 30 %. O pulso na entrada da fibra tem uma largura espectral FWHM de 8 nm com centro em 626 nm, duração de 100 fs e energia de 50 nJ. O pulso que sai da fibra, após passar duas vezes por um par de grades de difração, tem uma largura espectral de 60 nm (ver Figura 3.5) e uma duração de 12 fs.

Para obter o alargamento espectral do pulso amplificado, exploramos o fenômeno da auto-modulação de fase (AMF) numa fibra óptica. A AMF está relacionada a não-linearidade do índice de refração que certos meios apresentam quando submetidos a altas intensidades; suas principais características são: o alargamento do espectro de potência e produção de varredura de frequência.

Considerando que o índice de refração da fibra seja dado por [38]

$$n = n_0 + n_2 I(t) \tag{3.1}$$

onde  $n_0$  é o índice de refração linear do meio,  $n_2$  é o coeficiente de refração não-linear e  $I(t)$  é o perfil de intensidade do pulso, pode-se mostrar que a fase e a frequência instantânea do pulso que a atravessa serão dadas por

$$\phi_{NL}(t) = \phi_L - \frac{\omega_0 Z}{c} n_2 I(t), \tag{3.2}$$

$$\omega(t) = \frac{d\phi_{NL}}{dt} = \omega_0 - \frac{\omega_0 Z}{c} n_2 \frac{dI(t)}{dt}. \tag{3.3}$$

As equações acima nos mostram que a frequência instantânea do pulso de luz que se propaga pela fibra na presença de AMF difere de  $\omega_0$  ao longo do tempo e depende também do seu perfil de intensidade. Em termos de frequências, o que devemos observar é que isto equivale a um alargamento do seu espectro de potência e a explicação para esse efeito

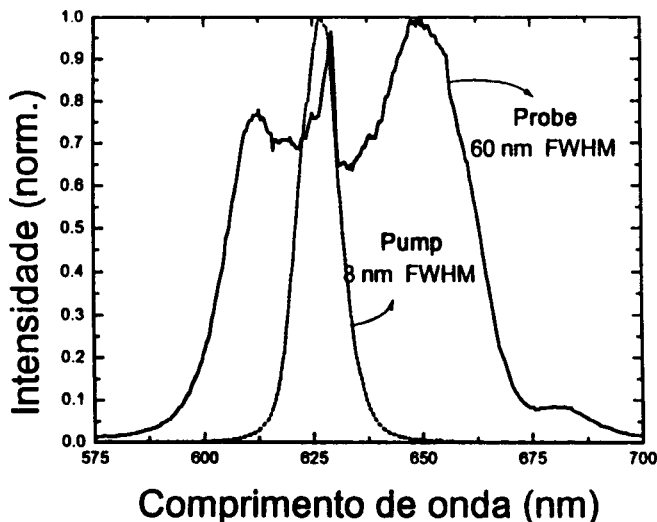


Figura 3.5: Espectro do pulso na entrada e na saída da fibra

pode ser entendida, qualitativamente, como sendo devido a uma redistribuição da energia contida em seu espectro inicial para as novas frequências. Além disso, podemos observar que somada à dispersão de velocidade de grupo (DVG), introduzida durante a propagação do pulso pela fibra, temos uma varredura de frequência devido à AMF. Essa contribuição, representada pelo termo dependente do tempo na fase (segundo termo em 3.2), junto com a DVG, resulta numa alteração do perfil da distribuição temporal de energia do pulso e num aumento indesejável de sua duração.

Uma consequência importante do aumento da largura de banda espectral do pulso está relacionada ao limite mínimo de duração ( $\Delta t$ ) a que ele pode ser comprimido. Para um pulso com uma largura de banda  $\Delta\omega$ , esse limite é dado pela igualdade:

$$\Delta\omega\Delta t = 2\pi K, \quad (3.4)$$

onde  $K$  é uma constante que depende do perfil do pulso e em nosso caso tem valor próximo de 1. Quando essa condição é satisfeita, o pulso é dito “limitado por transformada”. Fisicamente, o pulso limitado por transformada também pode ser definido como aquele que não apresenta nenhuma modulação de amplitude e/ou frequência. Na situação que estamos descrevendo, verificamos que a AMF alarga o espectro do pulso e introduz uma modulação na frequência. Com o espectro alargado, se conseguirmos eliminar a varredura de frequência do pulso que sai da fibra (360 fs,  $\Delta\lambda = 60$  nm), podemos obter um pulso limitado por transformada, com uma duração muito menor do que aquele inicialmente acoplado na sua entrada (100 fs,  $\Delta\lambda = 8$  nm,  $I = 400$  GW/cm<sup>2</sup>). Em nosso caso, utilizamos um par de grades de difração para minimizar a distorção de fase presente no pulso que sai da fibra [39,58]. A correção da distorção de fase é regulada pela distância de separação entre as grades. Variando essa separação, conseguimos comprimir a duração do pulso para um valor de 12 fs ( $\Delta\lambda = 60$  nm). Na figura 3.6 mostramos o perfil de intensidade da autocorrelação deste pulso.

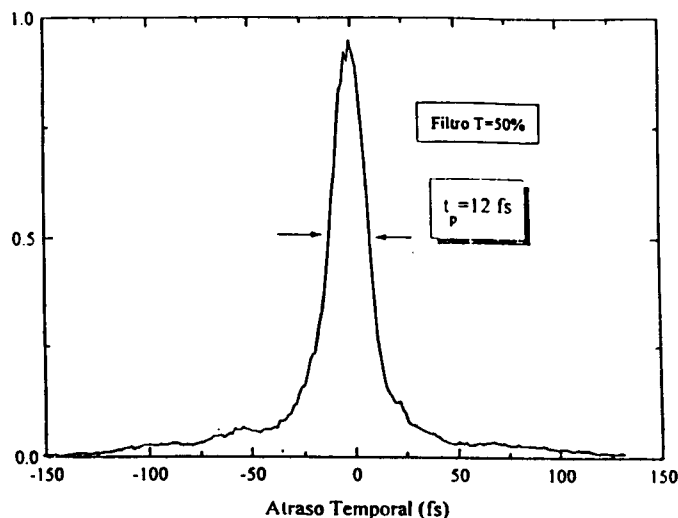


Figura 3.6: Perfil de intensidade da autocorrelação do pulso comprimido.

A duração dos pulsos ópticos comprimidos foi medida com a técnica de autocorrelação [59]. O cristal utilizado para geração de segundo harmônico é o KDP com uma espessura de 1 mm. O atraso relativo entre os dois pulsos é controlado através de um motor de passo com uma resolução de  $0,1 \mu\text{m}$  por passo. A focalização dos dois feixes sobre o cristal é feita através de uma lente com distância focal de 5 cm e o sinal de segundo harmônico é medido por uma fotomultiplicadora.

No processo de geração de “continuum” e compressão dos pulsos ópticos, devemos também tomar alguns cuidados em relação ao comprimento da fibra e a intensidade de luz nela acoplada. Nas fibras com um comprimento muito grande, termos de ordem mais alta na distorção de fase podem se tornar importantes e a correção com o par de grades pode se tornar muito mais difícil ou até mesmo impossível. Com intensidades muito altas no núcleo da fibra, podem ocorrer outros processos ópticos não-lineares, além da AMF, que também complicam a compressão do pulso. Isso tudo nos mostra que obter um pulso de luz ultracurto, com um espectro suficiente para realizar estudos de espectroscopia, requer um equacionamento entre vários parâmetros.

### 3.3 Técnicas experimentais

Na seção anterior, apresentamos uma descrição do laser CPM, do amplificador, da geração de “continuum” e da compressão de pulsos ópticos. Nesta seção nos dedicaremos à descrição das técnicas de medidas que utilizamos em nossos estudos com os VDS. De um modo mais geral, poderíamos dizer que a técnica que utilizamos é aquela normalmente conhecida como espectroscopia diferencial de transmissão resolvida no tempo (EDTRT)[38]. Entretanto, esta técnica é na verdade uma extensão de uma outra conhecida como excitação-e-prova ou “pump-and-probe” (P&P). Por esse motivo, antes de discutirmos os detalhes da primeira técnica, apresentaremos uma breve descrição da segunda.



Quando falamos em medida de propriedade óptica de um material, temos que especificar qual propriedade está sendo investigada. Entre algumas propriedades que são normalmente exploradas pelas diversas técnicas de medidas temos: (a) absorção; (b) transmissão; (c) reflexão; (d) luminescência da amostra e etc.. Em geral, o interesse maior está nas alterações dessas propriedades e por isso o que realmente se mede é a variação que elas sofrem quando a amostra é excitada. Em nosso caso particular, a propriedade que usamos para estudar os VDS é a transmissão dos pulsos de femtossegundos pela amostra. Como estamos trabalhando com pulsos de luz, podemos acessar informações sobre a evolução da dinâmica das alterações induzidas na transmissão da amostra. Além disso, o fornecimento destes pulsos ópticos numa taxa de repetição de 5 kHz permite que nós utilizemos técnicas de amostragem para medir a propriedade óptica em questão.

Para interpretar as medidas obtidas experimentalmente, quase sempre é possível tomar um modelo que relacione as mudanças observadas com algum fenômeno físico mais básico. Temos disponíveis algumas equações básicas que descrevem a interação entre pulsos de luz e matéria e que podem ser extendidas para diversas situações experimentais. A análise da interação luz-matéria é feita geralmente através do formalismo de matriz densidade e da aplicação da teoria de perturbações.

### 3.3.1 Técnica de excitação-e-prova

A idéia básica da técnica de excitação-e-prova é a seguinte: um pulso ultracurto e intenso (excitação) é usado para excitar a amostra que se deseja estudar. Esse pulso, ao interagir com a amostra em questão, induz uma alteração numa de suas propriedades ópticas, que no caso é a transmitância. Para obtermos informações de como foi alterada a transmissão pela amostra, um segundo pulso de luz ultracurto e de intensidade bem menor (prova) é lançado sobre ela. Controlando o tempo de atraso de chegada na amostra do segundo pulso em relação ao primeiro e medindo a fração de luz transmitida do pulso de prova, podemos mapear temporalmente a variação induzida na transmissão da amostra pelo pulso de excitação.

Uma montagem típica de um sistema de excitação-e-prova pode ser vista na figura 3.7. Na entrada do sistema o feixe do laser CPM é dividido em dois através de um “beam splitter” com coating anti-refletor em 620 nm. Os dois feixes se propagam em direções perpendiculares entre si e saem paralelos e não-colineares da montagem semelhante a um interferômetro. A razão das potências dos feixes ao atingirem a amostra é de 1/10. Aquele com maior potência é utilizado para excitar a amostra enquanto que o outro, bem mais fraco, é enviado com um certo atraso temporal em relação ao primeiro para sondar as mudanças induzidas no meio. O atraso relativo entre os pulsos pode ser variado através do aumento ou da diminuição do caminho óptico percorrido por um deles. Essa variação é obtida através de um estágio de translação motorizado, que é acionado por um driver controlado via microcomputador. Para cada unidade variada na posição do estágio de translação (Klinger UT50 - 0,1  $\mu\text{m}$ ) temos um atraso de 0.68 fs. O limite de resolução temporal da medida vai ser determinado essencialmente pela duração dos pulsos luminosos usados. A superposição dos dois feixes na amostra é feita usando-se uma lente com distancia focal  $f$ . O critério de escolha da distância focal varia de acordo com a

espessura da amostra e com a intensidade de excitação. Fazendo-se variar a distância focal podemos aumentar ou diminuir o “spot size” e consequentemente a intensidade e o ângulo de separação dos feixes. Além disso, a variação de  $f$  muda a profundidade de foco e portanto o comprimento de interação dos feixes na amostras.

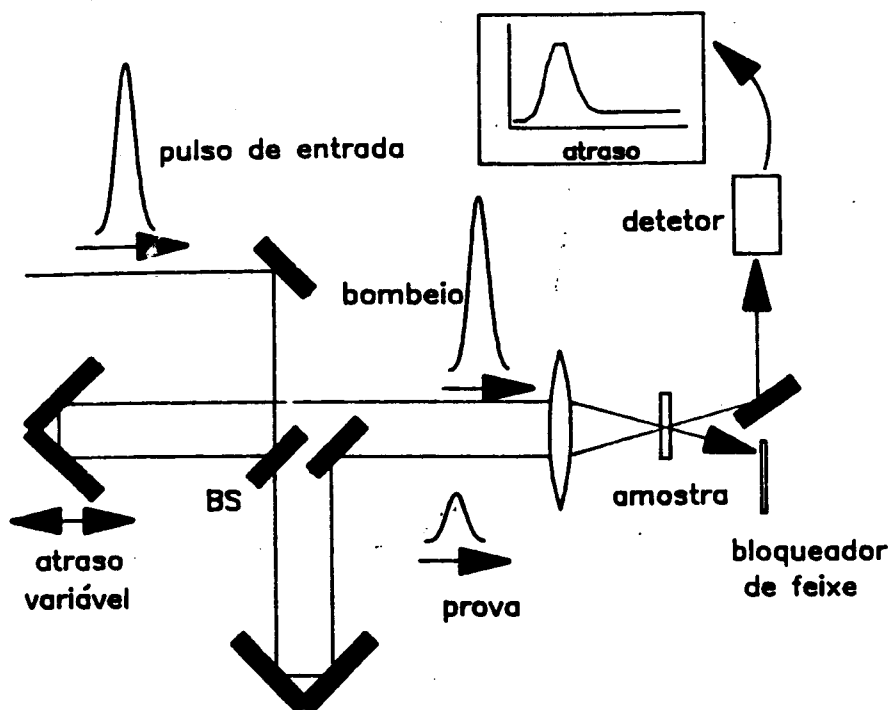


Figura 3.7: Esquema do sistema de excitação-e-prova com pulsos semelhantes.

### 3.3.2 Espectroscopia resolvida no tempo

A técnica de excitação-e-prova com pulsos quase idênticos tem sido extensivamente usada em diversos estudos de fenômenos ultra-rápidos. Contudo, as informações que podemos obter com esse sistema se limitam essencialmente a uma pequena faixa espectral, correspondente a largura de banda do pulso de prova. Um sistema com capacidade de nos fornecer informações muito mais completas, é aquele que utiliza um pulso de prova ultra-curto com espectro alargado (“femtosecond continuum”), como aquele descrito na seção anterior. Ao contrário do sistema que utiliza pulsos iguais, com este tipo de sistema temos resolução temporal e espectral ao mesmo tempo e assim podemos acompanhar a evolução temporal de todo o perfil de absorção da amostra.

Na Figura 3.8 está ilustrado o esquema de espectroscopia de excitação-e-prova de femtossegundos que nós utilizamos em nossos estudos. Como já foi discutido, a diferença básica desta montagem em relação à montagem convencional de excitação-e-prova, está nas características dos pulsos de excitação e de prova. A amostra de VDS é excitada por pulsos de 60 fs de duração com largura espectral de 8 nm FWHM centrado em 626 nm.

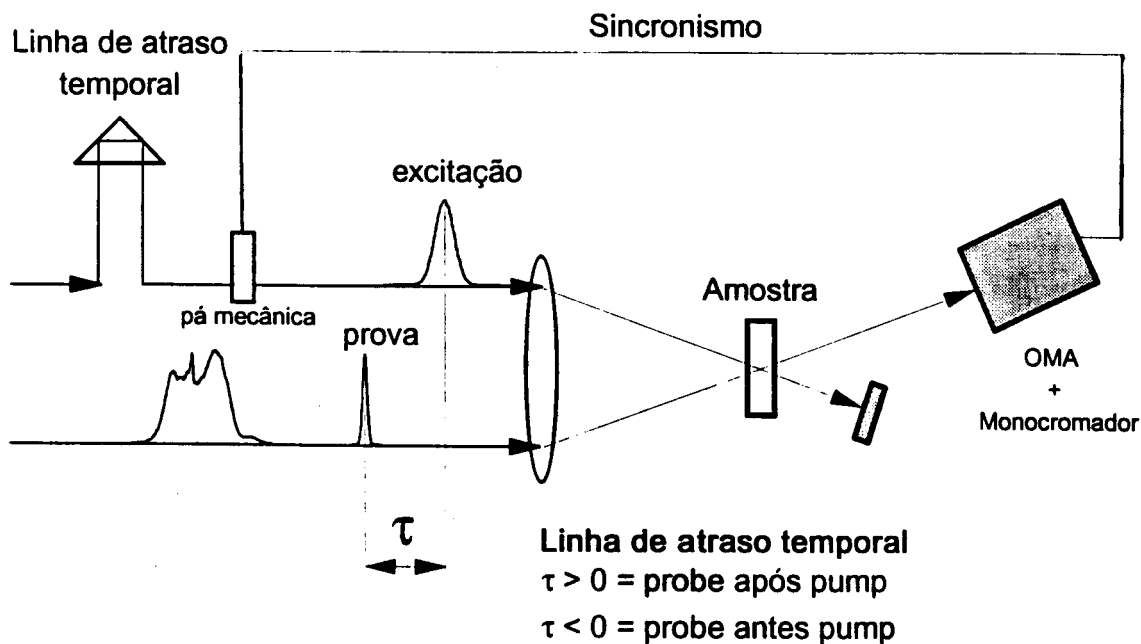


Figura 3.8: Esquema do sistema de excitação-e-prova com "continuum" de femtossegundos.

A resposta dos processos dinâmicos que ocorrem na interação do pulso de excitação com a amostra é testada por um pulso de 12 fs de duração e 60 nm de largura espectral. Os pulsos de excitação e de prova foram obtidos através da divisão do feixe amplificado do laser CPM por um divisor de feixe. A fração mais intensa do feixe, que é transmitida através do "beam splitter" é utilizada para excitar a amostra. A fração com menor energia, que resulta do feixe refletido, é acoplado numa fibra óptica, onde ocorre o alargamento do espectro dos pulsos, e em seguida passa pelo sistema de compressão temporal, tornando-se o pulso de prova. As polarizações dos feixes são ortogonais entre si e a energia do pulso de prova é 1/150 da energia do pulso de excitação. O feixe de excitação passa por uma linha de atraso temporal e o atraso entre os pulsos é variado através de um estágio de translação motorizado (Klinger UT50). A variação de um passo na posição do estágio de translação equivale a uma variação de 0.68 fs no atraso. O zero de atraso é encontrado com a introdução de um cristal gerador de segundo harmônico na posição da amostra. O sinal de segundo harmônico relativo à correlação cruzada entre os dois pulsos é detectado por uma fotomultiplicadora e o zero de atraso é determinado quando ele atinge o seu valor máximo. A transmitância do feixe de prova pela amostra excitada é monitorada por um analisador óptico multicanal ("Optical Multichannel Analyzer" ou OMA) acoplado a um monocromador com uma grade de difração de 600 linhas/mm e blaze para 510 nm. Para cada posição de atraso entre os pulsos é armazenado um espectro diferencial de *transmitância*, que resulta da diferença entre o espectro de transmissão do feixe de prova

pela amostra na presença e na ausência do feixe de excitação. Para realizar essa medida, introduzimos um obturador mecânico no caminho do feixe de excitação que atua em sincronismo com o OMA, bloqueando ou liberando a passagem do mesmo. No apêndice A deste capítulo, incluímos maiores detalhes sobre o OMA e sobre o processo de aquisição dos espectros. Definindo, respectivamente,  $T(\omega)$  e  $T_0(\omega)$  como a transmissão do feixe de prova pela amostra na presença e na ausência do feixe de excitação, o sinal armazenado é dado por  $S_{OMA}(\omega) = T(\omega) - T_0(\omega)$ . Se dividirmos  $S_{OMA}$  por  $T_0(\omega)$ , o espectro diferencial de transmissão será dado por

$$DTS = \frac{T(\omega) - T_0(\omega)}{T_0(\omega)} = e^{-(\Delta\alpha \cdot l)} - 1 \quad (3.5)$$

onde  $l$  é a espessura da amostra e  $\Delta\alpha$  resulta da diferença entre o coeficiente de absorção quando o pulso de excitação está presente e quando ele está ausente. Da medida de DTS, podemos obter o espectro diferencial de absorção, ou seja,

$$-\Delta\alpha = \frac{\ln(DTS + 1)}{l}. \quad (3.6)$$

Os resultados que apresentaremos nos capítulos seguintes serão discutidos em termos do espectro diferencial de absorção. Para facilitar a análise desses resultados, devemos notar que ao definirmos  $\Delta\alpha$  como

$$\Delta\alpha = \alpha^{\text{pump on}} - \alpha^{\text{pump off}} \quad (3.7)$$

teremos que

$$\begin{cases} -\Delta\alpha > 0 \rightarrow \alpha^{\text{pump off}} > \alpha^{\text{pump on}} \rightarrow \text{aumento da transmissão,} \\ -\Delta\alpha < 0 \rightarrow \alpha^{\text{pump off}} < \alpha^{\text{pump on}} \rightarrow \text{diminuição da transmissão.} \end{cases} \quad (3.8)$$

Para visualizar melhor como a transmissão da amostra se altera em função da grandeza  $-\Delta\alpha$ , definida por 3.7, graficamos duas curvas fictícias do coeficiente de absorção em função do comprimento de onda. A curva sólida representa o coeficiente de absorção da amostra na ausência do pulso de excitação ( $\alpha^{\text{sem pump}}$ ) e a curva tracejada representa o coeficiente de absorção da amostra quando o pulso de excitação está presente. Na mesma figura, apresentamos também a variação do coeficiente de absorção  $-\Delta\alpha$ . Como definido por 3.8, valores positivos de  $-\Delta\alpha$  indicam que a transmissão da amostra aumenta e no caso contrário, ela diminui. Para  $-\Delta\alpha = 0$ , temos que a transmissão da amostra não se altera na presença da excitação.

Nos Capítulos 4 e 5, as medidas de  $-\Delta\alpha(\lambda)$  serão apresentadas para diferentes valores de atraso de tempo relativo entre os pulsos de excitação e de prova. Nestes gráficos, atrasos negativos,  $\tau < 0$ , representam situações onde o pulso de prova precede o pulso de excitação. Quando  $\tau > 0$ , ocorre o contrário.

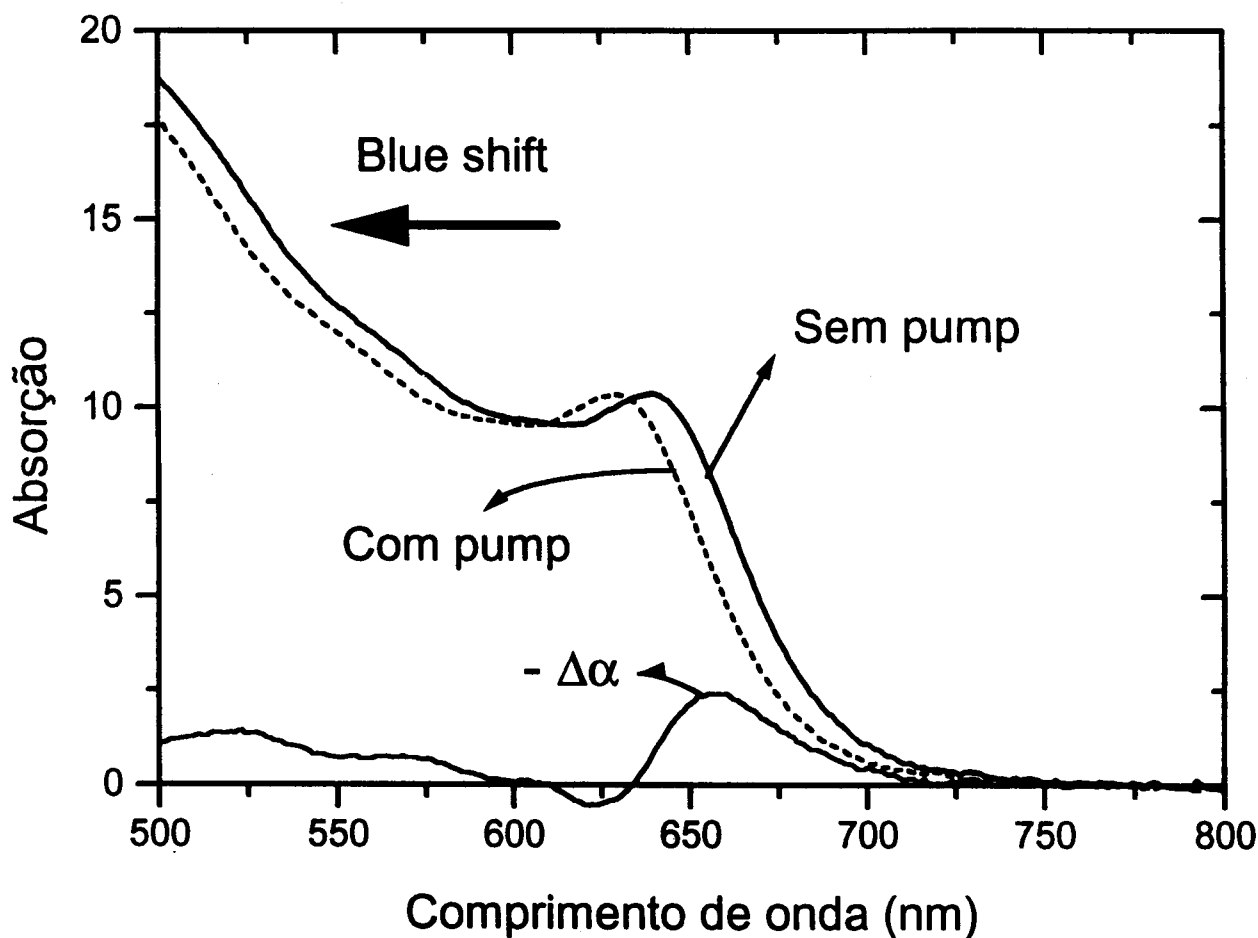


Figura 3.9: Ilustração de um caso fictício de variação da transmissão de uma amostra expressa em termos de  $-\Delta\alpha$ . A curva sólida representa o coeficiente de absorção na ausência da excitação óptica e a curva tracejada representa  $\alpha$  na presença da excitação. Quando  $-\Delta\alpha > 0$ , a transmissão aumenta e no caso contrário, ela diminui.

# Capítulo 4

## Resultados experimentais: VDS com CdSSe

Neste capítulo apresentamos os resultados das medidas de espectroscopia diferencial de transmissão resolvida no tempo realizadas com os vidros comerciais da Corning. As amostras estudadas foram aquelas com especificações CS-2.59 (# 2404) e CS-2.62 (# 2418). Ambas contêm inclusões semicondutoras de  $CdS_xSe_{1-x}$  e apresentam uma frequência de corte em torno de 630 nm, próximo ao comprimento de onda central do laser CPM.

A nossa motivação para a realização dessa experiência surgiu a partir de um outro trabalho, onde nós estudamos o chaveamento totalmente óptico de sinais usando essas amostras como elemento chaveador [31]. Os resultados que obtivemos mostravam dois comportamentos distintos de chaveamento. Quando a amostra era excitada ressonantemente, o chaveamento do sinal apresentava uma componente de recuperação mais lenta e no caso de excitação abaixo da energia do “gap” a resposta era instantânea. No primeiro caso, as evidências que encontramos, somadas à de outros resultados publicados na literatura, nos permitiram concluir que o mecanismo físico responsável pelo chaveamento era o efeito de preenchimento de banda. Já no segundo caso, os resultados que encontramos apresentavam uma grande compatibilidade com aqueles previstos na ocorrência do efeito Stark óptico, porém, eles não forneciam informações suficientemente completas para uma afirmação conclusiva[16]. Com os resultados que apresentamos neste Capítulo, mostramos e comprovamos definitivamente que o efeito de preenchimento de banda e o efeito Stark óptico contribuem para a não-linearidade observada nestas amostras.

No que segue, apresentamos inicialmente algumas características das duas amostras estudadas e situamos em quais condições as medidas foram realizadas. Em seguida, as medidas de cada amostra são apresentadas, discutidas e interpretadas separadamente.

### 4.1 Caracterização das amostras

Na Figura 4.1 graficamos as curvas de absorção das duas amostras. A diferença registrada em suas curvas de absorção se deve à proporção de enxofre e de selênio presente em cada amostra. Essas medidas foram feitas à temperatura ambiente com o auxílio de

Tabela 4.1: Resumo de alguns dados importantes das amostras utilizadas. Os valores para o CdS e CdSe são apresentados somente para comparação[11].

Amostra	CdSe	CS-2.59	CS-2.62	CdS
Fração de Selenio (1-x)	1,0	0,64	0,4	0
Band gap $\lambda_g$ (nm)	709	620	593	496
Energia do gap $E_g$ (eV)	1,75	2,0	2,09	2,5

um espectrofotômetro Lambda-9 da Perkin-Elmers em amostras que foram polidas até atingirem uma espessura de 500  $\mu\text{m}$ . Na Tabela 4.1 apresentamos o resumo de alguns dados importantes destas amostras.

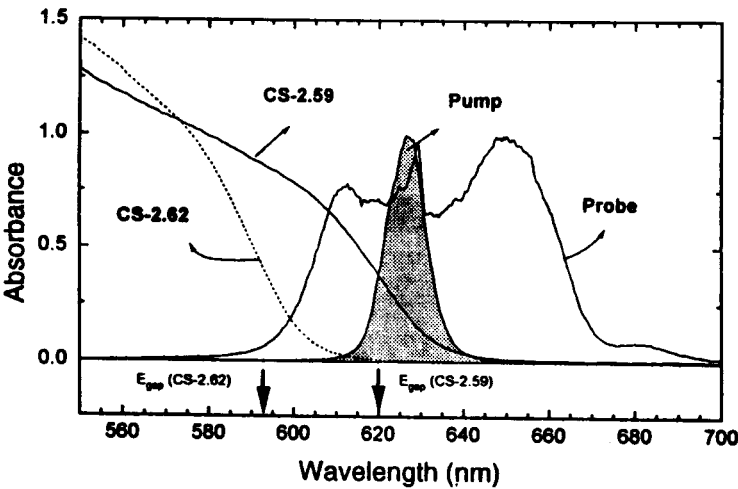


Figura 4.1: Espectro de absorção linear das amostras de VDS da Corning estudadas. Os espectros dos pulsos de excitação e de prova também são graficados para referência. A seta indica a posição da energia do “gap” de cada amostra.

A determinação da energia do “gap” destas amostras em função da estequiometria entre o enxofre e o selênio já foi apresentada em diversos artigos e a comparação das suas curvas de absorção com aquelas do semiconductor massivo nos permite obter uma boa avaliação do seu valor [29]. A razão pela qual se nota absorção na região do “gap” pode estar relacionada à uma pequena flutuação da estequiometria e também pela própria distribuição de tamanhos dos cristalitos.

De acordo com os resultados obtidos por Borrelli et al.[18,29] em medidas de microscopia eletrônica de transmissão, o efeito de confinamento quântico nestas amostras pode ser praticamente desprezado, pois a distribuição de tamanhos apresenta um valor médio de 10 nm com um desvio padrão de 2.5 nm. Como já foi argumentado no capítulo 2, essas características são completamente desfavoráveis à existência notável de qualquer efeito de confinamento quântico.

Também na Figura 4.1, estão graficados os espectros dos pulsos de excitação e de prova. É importante notar no caso da amostra CS-2.59, que a excitação é ressonante e se sobrepõe praticamente à região da curva de absorção que corresponde ao fundo da banda de condução. No caso da amostra CS-2.62, a excitação se dá quase que totalmente fora e abaixo do limiar de absorção. Se considerarmos o “detuning” como sendo a diferença de energia do “gap” menos a energia associada ao comprimento de onda central do espectro do pulso de excitação (1.98 eV), veremos que o seu valor é de + 20 meV para a amostra CS-2.59 e de + 110 meV para a amostra CS-2.62. O espectro do pulso de prova permite que acompanhamos qualquer variação no coeficiente de absorção que ocorra no intervalo que vai de 580 nm a 700 nm. Assim, se considerarmos a curva de absorção da amostra CS-2.59 entre 550 nm e 650 nm, veremos que 70 % desta região é abrangida pelo espectro do pulso de prova. No caso da amostra CS-2.62, a superposição da curva de absorção, entre 550 nm e 620 nm, e o espectro do pulso de prova é de aproximadamente 55 %.

Nas seções a seguir, apresentamos as medidas de espectroscopia diferencial de transmissão resolvida no tempo dessas duas amostras, que foram realizadas com a montagem descrita no Capítulo 3. A seção 4.2 é dedicada à apresentação e análise dos resultados obtidos com a amostra CS-2.59 e a seção 4.3 para a amostra CS-2.62. Em ambos os casos, as características dos pulsos de excitação e de prova são idênticas. O pulso de bombeio tem uma duração de 60 fs e um espectro com comprimento de onda central de 626 nm (1.98 eV) com uma largura a meia altura de 8 nm. O pulso de prova tem uma duração de 12 fs e um espectro de 60 nm de largura FWHM centrado em torno de  $\lambda = 630$  nm. Para cada amostra, fazemos um conjunto de medidas das variações sofridas pela curva do coeficiente de absorção em diversas posições de atraso relativo entre o pulso de excitação e o pulso de prova. A sobreposição espacial dos dois feixes na amostra é feita com uma lente de distância focal de 9.5 cm. A intensidade média do pulso de excitação é de 3 GW/cm<sup>2</sup>.

## 4.2 Excitação ressonante: preenchimento de banda

Com a excitação ressonante da amostra CS-2.59 vamos estudar como a população de pares elétron-buraco criados nas respectivas bandas afetam a absorção da amostra e também qual a dinâmica das mudanças observadas. Na Figura 4.2, em cada par de eixos graficamos as alterações do espectro de absorção da amostra na posição de atraso relativo que está anotada no seu lado direito. Junto com a primeira posição de atraso (- 470 fs), graficamos também os espectros dos pulsos de excitação e de prova e a curva de absorção da amostra, que serão úteis como referências. As três curvas foram normalizadas de modo que o valor máximo de cada uma fosse igual a 2, o valor máximo da escala de  $-\Delta\alpha$ .



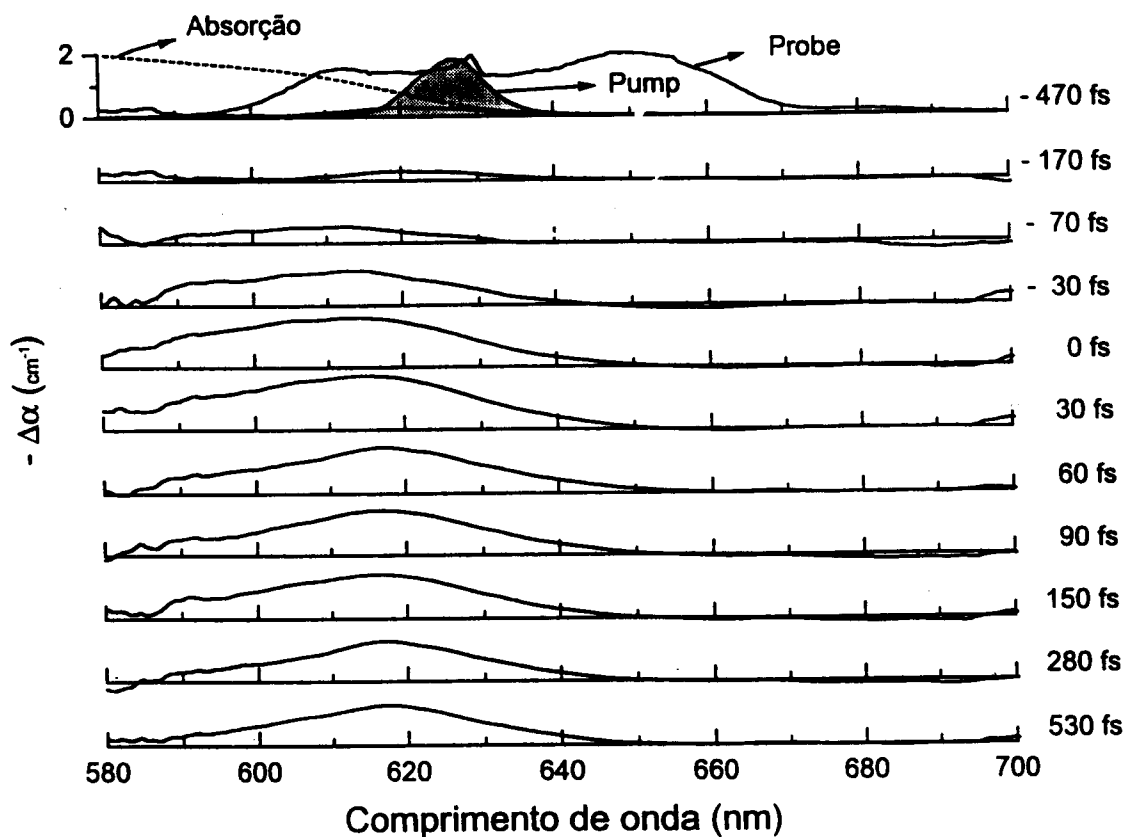


Figura 4.2: Variação do espectro de absorção da amostra CS-2.59 para diversas posições de atraso relativo entre o pulso de excitação e o pulso de prova. Na medida em que o atraso diminui, nota-se um aumento dinâmico da transmissão do feixe de prova pela amostra. A alteração induzida pelo pulso de excitação decai lentamente, sendo observada até em valores de atraso positivos maiores do que o limite que nós estudamos.

No intervalo de tempo entre as posições de atraso - 70 fs  $< t_D < + 530$  fs verificamos que a transmissão do feixe de prova pela amostra sofre um aumento ( $-\Delta\alpha > 0$ ) numa região do espectro que é bem maior do que a largura total do espectro de excitação. O aumento de transmissão começa em torno de  $\lambda = 650$  nm e se estende até  $\lambda = 590$  nm, cobrindo inclusive toda a região do espectro de excitação. Em relação às mudanças temporais, podemos notar que na medida em que o valor de atraso diminui, a amplitude do perfil de variação na transmissão aumenta até atingir o seu maior limite em  $t_D = + 30$  fs. A partir deste instante, o perfil de variação da absorção sofre uma pequena redução na sua amplitude e depois se estabiliza, isto é, se mantém sem qualquer alteração para todos os valores de atraso positivo até o valor máximo que nós investigamos ( $t_D = + 500$  fs). Para grandes valores de atraso negativo, (- 500 fs) observamos que a absorção da amostra já apresenta uma alteração, numa região do espectro que é um pouco mais larga (600 - 640 nm) do que o espectro do pulso de excitação. Como neste valor de atraso, o pulso de prova chega bem antes do pulso de excitação, essa alteração deve estar relacionada às alterações induzidas pelo pulso de excitação anterior.

Na Figura 4.3, graficamos as curvas de variação da transmissão da amostra correspondentes às posições de atraso em - 470 fs, - 70 fs, 0 fs, + 30 fs, + 60 fs e + 530 fs. Essa Figura mostra claramente que o aumento da transmissão já se inicia numa região que é muito mais larga do que o espectro do pulso de excitação e na medida que o atraso relativo vai diminuindo, a amplitude das variações do perfil vai aumentando. Após o atraso de + 30 fs, o perfil sofre uma diminuição na sua amplitude e se estabiliza. O aumento de transmissão em energias maiores do que aquelas correspondentes ao espectro de excitação se verifica desde o atraso de - 70 fs e se mantém até o atraso de + 530 fs, sofrendo apenas algumas variações em sua amplitude. É importante notar que em todas as curvas, o aumento de transmissão verificado ( $-\Delta\alpha > 0$ ), representa um deslocamento do espectro na direção de maiores energias, isto é um “blue” shift.

### 4.2.1 Análise e interpretação dos resultados

Na análise que faremos a seguir, poderemos verificar que o efeito responsável pela não-linearidade absorptiva da amostra estudada é o efeito de preenchimento de banda. O deslocamento da borda de absorção para regiões de maior energia (“blue shift”), caracterizada pelo aumento na transmissão do feixe de prova pela amostra, e o tempo de resposta observado, são bastante compatíveis com o que se espera deste efeito.

A evolução dinâmica seguida pelos pares elétron-buraco excitados ópticamente, caracterizada pelas mudanças no espectro de absorção da amostra graficadas na Figura 4.2, pode ser subdividida em duas etapas principais. Na primeira etapa, ocorrem as transições entre os estados de mesmo  $k$  da banda de valência e de condução do semiconductor que estão em ressonância com o espectro de energia da excitação. As populações de elétrons e buracos criadas localmente no espaço- $k$  dão origem a um buraco espectral, em torno da frequência central do pulso de excitação, na curva de absorção da amostra. Em seguida, as populações induzidas ficam sujeitas às interações Coulombiana e às interações com os fônons da rede. Essas duas interações dão origem a processos de espalhamento que

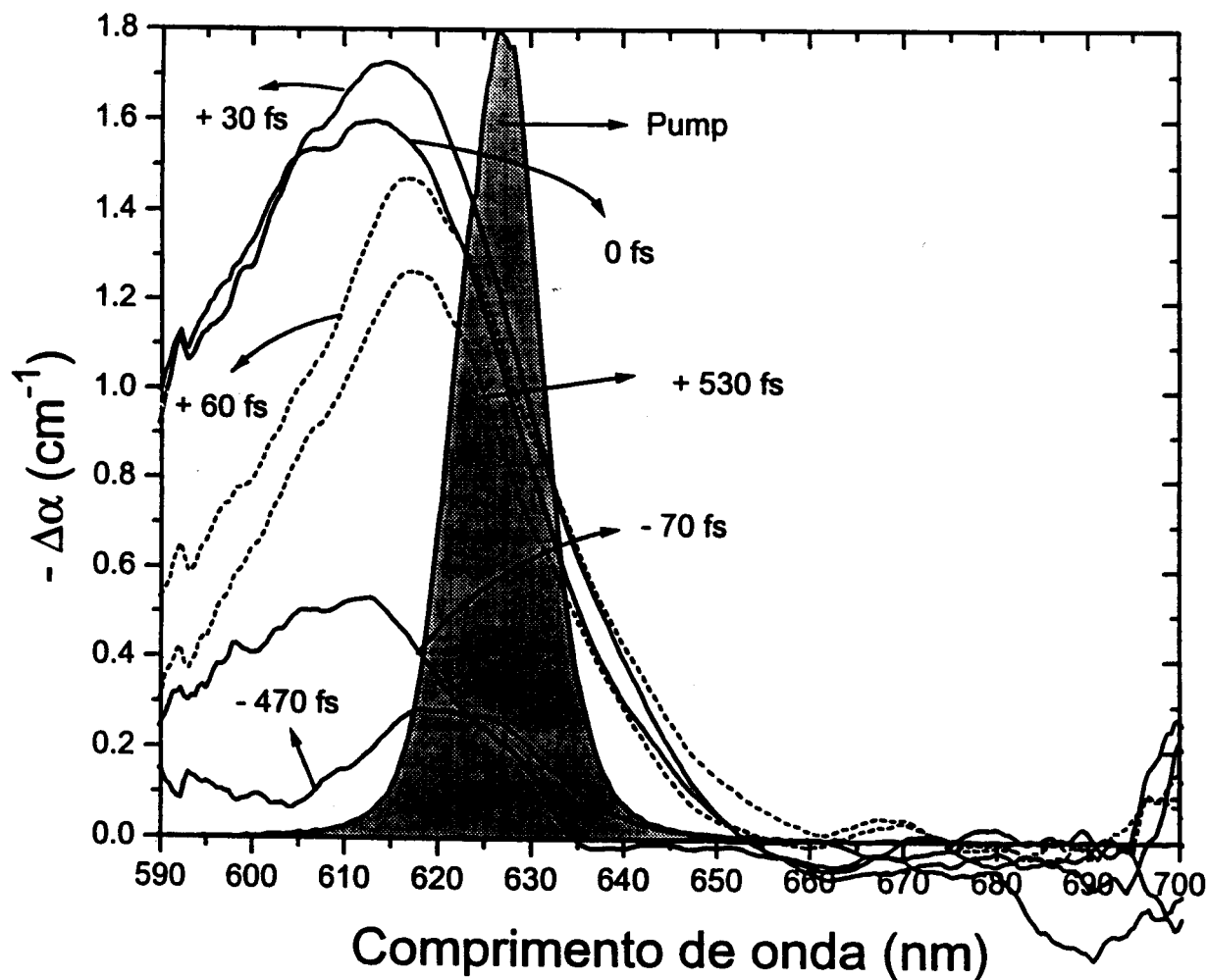


Figura 4.3: Variação do espectro de absorção nas posições de atraso iguais a - 470 fs, -70, 0, +30, + 60 e +530 fs

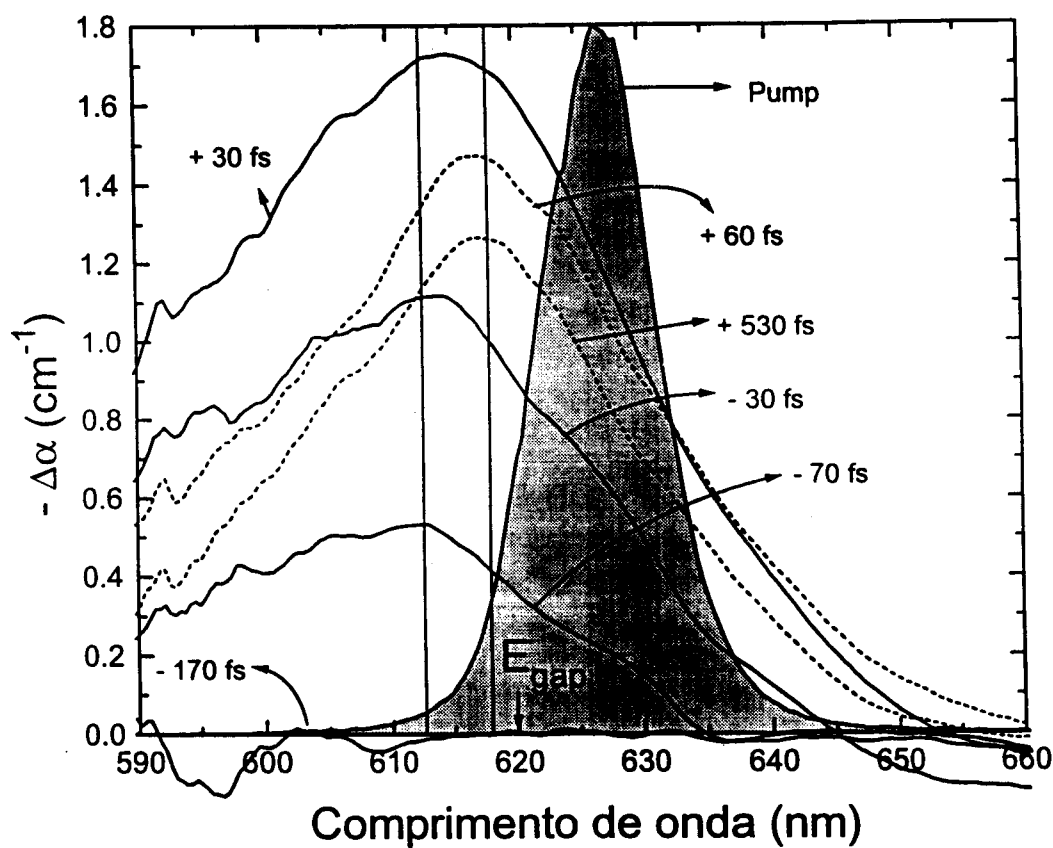


Figura 4.4: Variação do espectro de absorção da amostra CS-2.59 após a subtração do perfil do sinal de decaimento lento observado em atrasos negativos grandes (-470 fs).

redistribuem os portadores na direção dos extremos de suas respectivas bandas[35,60]. Na segunda etapa, após o término do processo de termalização dos portadores, devido a alta concentração das populações criadas, a distribuição de portadores termalizados que se forma têm uma energia de quasi-Fermi no interior da banda. Assim, devido a esse efeito de preenchimento de banda, os estados com energias abaixo do nível de Fermi ficam bloqueados e o espectro de absorção tem o seu limiar deslocado para um valor maior de energia ("blue shift"). O deslocamento do limiar de absorção é caracterizado por um aumento na transmissão, como o que se observa na Figura 4.2 no atraso de + 60 fs.

Antes de prosseguirmos a nossa análise, devemos observar na Figura 4.2, que o aumento de transmissão nas posições de atraso de - 470 fs e - 170 fs deve estar relacionado ao decaimento de algum processo de longa duração (como o aprisionamento dos elétrons em armadilhas)[29] devido ao pulso de excitação anterior, pois nestes valores de atraso o pulso de excitação ainda não está presente (lembre-se que o pulso de excitação tem duração de 60 fs). Como o decaimento deste sinal é muito lento, o seu perfil deve estar sendo somado a todas as curvas de variação da absorção, mostradas na Figura 4.2, como uma constante. Uma vez que estamos interessados somente na dinâmica dos processos que ocorrem *durante* a excitação da amostra, esse sinal será subtraído de todas as curvas. O resultado desta operação é mostrado na Figura 4.4 para algumas posições de atraso entre os pulsos de excitação e de prova.

Nas medidas apresentadas na Figura 4.4, devemos notar que o aumento da transmissão ocorre numa região que logo de início, é bem maior do que o espectro do pulso de excitação. Normalmente, a excitação da amostra por um pulso de excitação com duração ultra-curta deveria criar uma população de portadores localizadas no espaço  $k$ , que daria origem ao chamado buraco espectral. Esse buraco geralmente é caracterizado por um aumento da transmissão da amostra numa região do espectro que apresenta um máximo e uma largura que são correspondentes à do espectro do pulso de excitação.

Em nossas medidas, a presença do buraco espectral não se revela devido às condições em que elas foram realizadas. Em primeiro lugar, a excitação das populações se dá praticamente nos extremos das duas bandas, isto é, a população de elétrons é criada praticamente no fundo da banda de condução e vice-versa no caso dos buracos. Em segundo lugar, se calcularmos a densidade de elétrons criados pelo pulso de excitação, que é dada por [35]

$$N_e = \frac{W_0 \alpha}{ph\nu}, \quad (4.1)$$

( $W_0 = 1,2 \text{ mJ/cm}^2$  é a densidade de energia do pulso de excitação que utilizamos,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção da amostra,  $p = 3 \times 10^{-3}$ [35] é o fator de ocupação volumétrica dos cristalitos e  $h\nu = 1.98 \text{ eV}$  é a energia de um fóton da excitação), veremos que ela é igual a  $N_e = 1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Nesta situação, com uma densidade de portadores tão alta, os processos de espalhamento tendem a se tornar mais fortes e assim, a distribuição localizada, que caracterizaria o buraco espectral, é rapidamente destruída. Como as nossas medidas foram feitas em duas posições de atraso razoavelmente diferentes (- 170 fs e - 70 fs), é provável que a presença do buraco criado em torno do espectro de excitação deveria ser observada numa posição de atraso um pouco anterior à de - 70 fs.

A importância dos processos de espalhamento, que ocorrem logo após a excitação da amostra, pode ser percebida através do aumento da transmissão no espectro da amostra em comprimentos de onda que têm uma energia correspondente muito maior do que aquela fornecida pelo espectro de excitação ( $t_D = -70$  fs) e pela mudança posição espectral onde ocorre o máximo do perfil das variações no espectro (Figura 4.4). A ocupação dos estados disponíveis na banda de condução pelos elétrons, após o espalhamento, é determinada pela função de distribuição de Fermi-Dirac. Como podemos ver pela Figura 4.5, o perfil da distribuição apresenta um pico em torno de uma frequência que é determinada pelos parâmetros do semiconductor e pela temperatura. Na Figura 4.4 vemos que nas posições de atraso que vão de  $-70$  fs a  $+30$  fs, o perfil da variação da absorção da amostra apresenta um máximo localizado em torno de  $613$  nm ( $2.024$  eV). A partir de  $+60$  fs o pico é deslocado para um comprimento de onda igual a  $617$  nm ( $2.01$  eV) e ali permanece até o atraso de  $+530$  fs.

O deslocamento do pico do perfil de variação na absorção da amostra para um valor de menor energia, nos indica que a excitação cria uma distribuição de população na banda de condução que é diferente da distribuição de equilíbrio térmico. O deslocamento do perfil da variação de absorção para energias maiores pode estar relacionado a dois fatores: a cauda do espectro de excitação no lado de maior energia cria uma população de portadores que “puxa” a distribuição nessa direção ou então, que os elétrons devem estar sofrendo um processo de espalhamento que “esquenta” essa distribuição e a desloca para uma região de maior energia. Em termos dos mecanismos que contribuem para o espalhamento dos elétrons[38], temos que o espalhamento entre portadores de mesma natureza (elétron-elétron ou buraco-buraco) não contribui para a mudança da energia média da distribuição inicialmente criada, pois o espalhamento dos portadores ocorre nas duas direções, isto é, a energia ganha por um dos portadores é subtraída do outro e assim, se um deles se espalha na direção dos estados de maior energia dentro da banda, o outro deve ir na direção oposta. O efeito deste processo é somente de alargar a distribuição. Por outro lado, temos que a interação de elétrons com fonons LO, além de espalhar os portadores criados inicialmente também muda a energia média da distribuição inicialmente injetada. Isso ocorre porque neste processo, os portadores podem trocar energia com a rede através da absorção ou emissão de fonons.

Para situarmos a amostra com CdSSe, temos que no caso dos semicondutores de CdSe e CdS, a energia dos fonons LO ( $\Omega_{LO}$ ) é de  $26$  meV e  $38$  meV [11], respectivamente. Portanto, a ocorrência deste processo combinado de absorção e emissão de fonons é plausível se considerarmos que as medidas foram realizadas em temperatura ambiente. Para podermos avaliar se o intervalo de tempo em que o deslocamento do perfil ocorre é compatível com esse tipo de espalhamento, calcularemos a taxa de absorção e emissão de fonons para o caso do CdSe numa situação semelhante à das medidas que realizamos. A taxa de espalhamento pode ser calculada na aproximação adiabática usando-se teoria de perturbação (interação de Frölich). A expressão resultante para a emissão de fonons por portadores com momento  $k$  na aproximação de bandas parabólicas é:

$$W_{em}(k) = \Omega_{LO} e^2 \left[ \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] (N(\Omega_{LO}) + 1) \frac{2m_{e,b}}{\hbar^2 k} \ln \left[ \frac{k + k_-}{k - k_-} \right], \quad (4.2)$$

e para absorção de fonons:

$$W_{abs}(k) = \Omega_{LO} e^2 \left[ \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] N(\Omega_{LO}) \frac{2m_{e,b}}{\hbar^2 k} \ln \left[ \frac{k + k_+}{k_+ - k} \right], \quad (4.3)$$

onde  $\hbar\Omega_{LO}$  é a energia do fonon longitudinal óptico (26 meV em CdSe),  $\epsilon_{\infty}$  e  $\epsilon_0$  são as constantes dielétricas de alta e baixa frequência ( $\epsilon_{\infty} = 5.8$  e  $\epsilon_0 = 10.16$  para o CdSe),  $N(\Omega_{LO})$  é a população de fonons dada por

$$N(\Omega_{LO}) = [\exp(\hbar\Omega_{LO}/k_B T) - 1]^{-1} \quad (4.4)$$

e  $m_{e,b}$  é a massa do portador.  $k_-$  e  $k_+$  são dados por

$$k_{\pm}^2 = \frac{2m_e^*}{\hbar^2} [E(k) \pm \hbar\Omega_{LO}]. \quad (4.5)$$

Para o caso dos elétrons injetados por um pulso com energia de 1.98 eV (energia central do pulso do laser CPM amplificado) a partir da banda de buracos pesados, o excesso de energia é de 0.17 eV. Substituindo os valores do CdSe, obtemos uma taxa de emissão igual a  $65 \text{ ps}^{-1}$  e uma taxa de absorção igual a  $25 \text{ ps}^{-1}$ , que combinadas resultam numa constante de tempo de 12 fs. Pelo que podemos verificar, o processo de espalhamento ocorre num intervalo de tempo extremamente curto. Em nosso caso, o deslocamento do perfil ocorre após 30 fs e a comparação deste tempo com aquele obtido no caso do CdSe, nos faz acreditar que o espalhamento através da interação com fonons LO deve estar ocorrendo em nossas medidas.

Como já dissemos, numa segunda etapa, devido a alta concentração das populações criadas, o bloqueio dos estados ocupados pelos elétrons termalizados dá origem a um efeito de preenchimento de banda que desloca o limiar de absorção para um valor maior de energia. Em nossas medidas, a presença deste efeito é caracterizada através das mudanças do espectro de absorção verificadas em atrasos positivos maiores do que  $t_D = +60$  fs. Após atingir o equilíbrio térmico, a população de elétrons deve permanecer na banda de condução até se recombinarem. O deslocamento para o azul do espectro de absorção da amostra na posição de atraso em  $+500$  fs, indica que o processo de recombinação interbandas apresenta um tempo característico maior do que esse valor. De fato, numa experiência realizada por Peyghambarian e Koch[60] o tempo medido de recombinação interbanda é da ordem de 20 ps. Outro resultado interessante desta experiência é a observação de um “blue shift” residual do espectro de absorção, que persiste por um tempo maior do que  $+500$  ps, o maior limite investigado por esses autores. A origem deste efeito é atribuído aos portadores que ficam presos em estados de armadilhas localizados na região intermediária do “gap” de energia. Em nossas medidas, a presença de alterações no espectro de absorção em grandes valores de atrasos negativos ( $t_D = -500$  fs), aparentemente, indica que esse deslocamento residual tem um tempo de recuperação característico muito maior do que a separação entre os pulsos de excitação, que em nosso caso é de 185  $\mu\text{s}$ . Em se tratando de estados de armadilhas, esse tempo tão longo não é surpreendente [60].

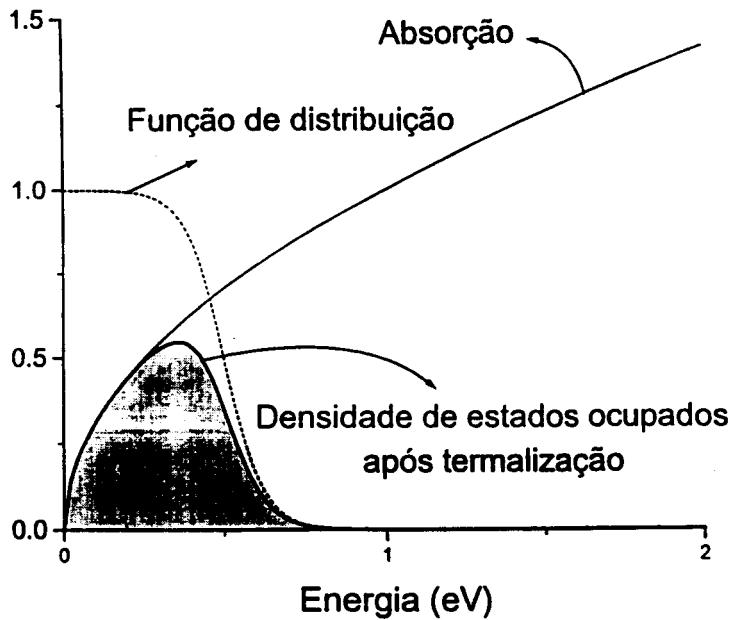


Figura 4.5: Ilustração do perfil de distribuição da densidade de estados ocupados pelos elétrons na banda de condução após a termalização.

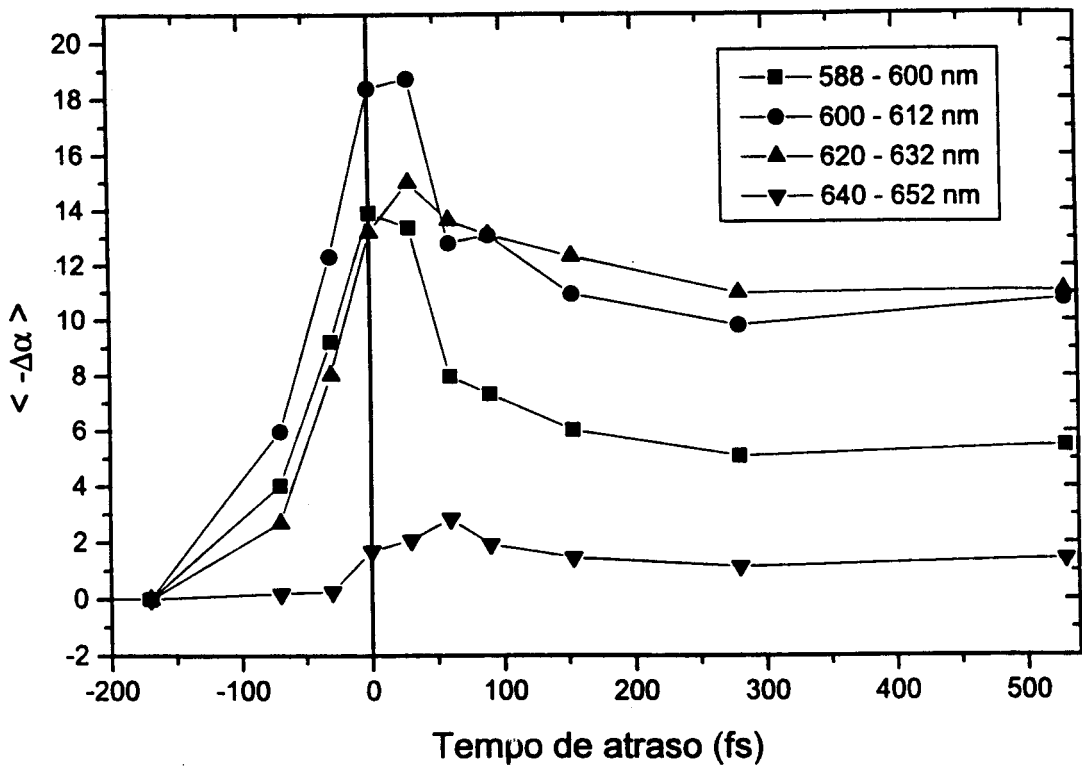


Figura 4.6: Evolução das mudanças de absorção da amostra CS-2.59 em função do atraso em quatro regiões espectrais diferentes.



Para termos uma visão mais clara da dinâmica das mudanças que discutimos acima, na Figura 4.6 graficamos uma média da variação da absorção em função do atraso relativo dos pulsos, para diversas regiões do espectro. Para obter essa “média”, selecionamos pequenas regiões nos espectros de variação da absorção da amostra (Figura 4.2), com uma largura de 12 nm, e calculamos a integral da curva nesta região. As faixas selecionadas são: I) 588 a 600 nm, II) 600 a 612 nm, III) 620 a 632 nm e IV) 640 a 652 nm. Nas faixas I, II e III podemos ver que o processo de espalhamento dos elétrons causam uma série de diferenças entre as curvas. Nas faixas I e II, em atrasos negativos, verificamos que o aumento de transmissão é maior do que nas faixa III e IV. Essa diferença se deve ao fato de que nesta região de atrasos, os elétrons são espalhados através da interação elétron-fonon LO para os estados de maior energia, que são compreendidas pelas regiões I e II. Além disso, podemos ver que em cada uma das faixas, a transmissão atinge o seu valor máximo em valores diferentes de atraso. No caso da faixa I, o máximo ocorre no atraso zero, enquanto que nas faixas II e III, ele ocorre em + 30 fs e na faixa IV em + 60 fs. A diferença é explicada da seguinte forma, na faixa I, quando o atraso é nulo, a intensidade do pulso de excitação é máxima e o espalhamento dos elétrons na direção de energias abrangidas pela faixa I também é máximo. Quando a intensidade do pulso de excitação volta a diminuir, os elétrons desta região começam a perder energia e vão ocupando os estados na banda de condução que estão abaixo do nível que eles ocupam naquele instante. Isso explica porque as curvas II e III, que cobrem energias menores, atingem o máximo no atraso de + 30 fs. Quanto a curva IV, o máximo em + 60 fs, reflete que nesta região, o processo de termalização já terminou e a distribuição atingiu o seu valor de equilíbrio térmico. Alias, nas curvas III e IV, a variação na absorção em atrasos positivos é muito pequena em relação ao valor observado no atraso de + 530 fs, onde a termalização já ocorreu. Isto indica que nessas regiões (no fundo da banda de condução), a distribuição de excitação é bem próxima da distribuição de equilíbrio térmico [35].

### 4.3 Excitação não-ressonante: efeito Stark óptico

Nestas medidas, a única alteração em relação à amostra anterior ocorre na posição relativa entre o espectro de excitação e a curva de absorção. Aqui, a excitação ocorre na região de transparência da amostra CS-2.62. Como já foi dito no capítulo de introdução, nesta seção mostraremos que o efeito Stark óptico contribui para a não-linearidade apresentada pela amostra [8,31,32,51,52,37].

Na Figura 4.7, em cada par de eixos graficamos as alterações do espectro de absorção da amostra na posição de atraso relativo que está anotada no seu lado direito. Junto com a primeira posição de atraso (- 520 fs), graficamos também os espectros do pulso de excitação e de prova e a curva de absorção da amostra, que serão úteis como referências.

Para grandes valores de atraso negativo, não se observa nenhuma mudança no espectro de absorção linear da amostra ( $-\Delta\alpha = 0$ ). Porém, na medida em que a sobreposição temporal entre os pulsos começa a ocorrer ( $-80 \text{ fs} < t_D < +80 \text{ fs}$ ), um aumento de transmissão ( $-\Delta\alpha > 0$ ) do espectro do feixe de prova é observado numa região que vai de 580 nm a 615 nm. Neste intervalo de atrasos, quando subtraímos a variação da absorção

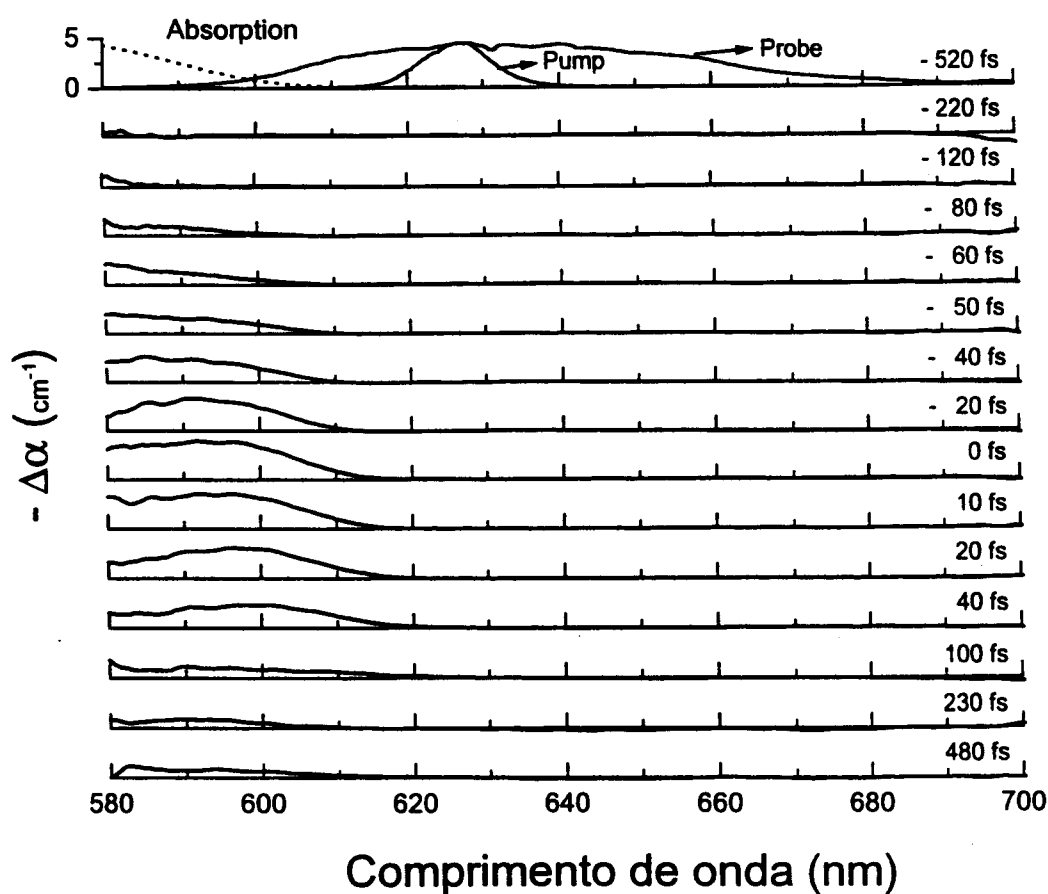


Figura 4.7: Variação do espectro de absorção da amostra CS-2.62 para diversas posições de atraso relativo entre o pulso de excitação e o pulso de prova.

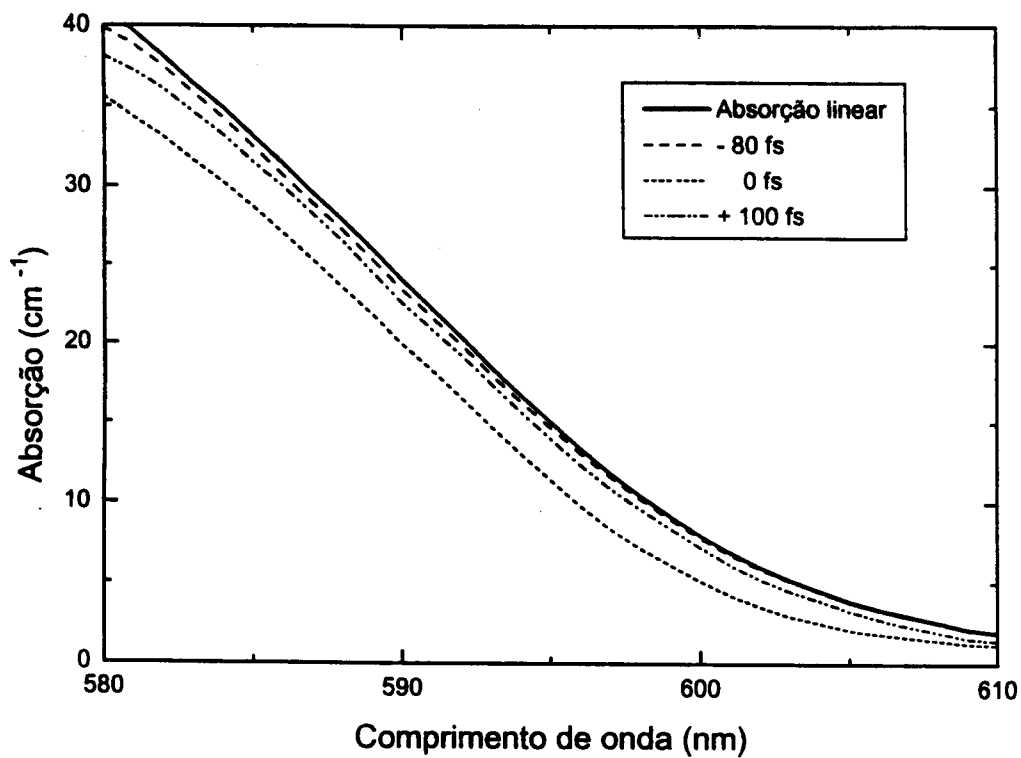


Figura 4.8: Deslocamento ultra-rápido da curva de absorção da amostra CS-2.62 para a região do azul em três posições de atraso relativo entre o pulso de excitação e o pulso de prova.

( $-\Delta\alpha$ ) do espectro de absorção linear, observamos que ele sofre um rápido deslocamento para a região de comprimentos de onda menores (“blue shift”) e depois retorna quase que totalmente para a sua posição inicial (Figura 4.8). Na verdade, a recuperação só não é total devido a um pequeno deslocamento do espectro que se observa no intervalo  $+100 \text{ fs} < t_D < +500 \text{ fs}$ . O fato de que em grande valores de atraso negativo não se observa nenhuma mudança no espectro de absorção indica que o pequeno deslocamento observado em  $t_D > +500 \text{ fs}$  deve desaparecer totalmente entre um pulso de excitação e o outro consecutivo. É importante notar que o perfil de mudanças no espectro de absorção da amostra se localiza numa região espectral totalmente diferente daquela correspondente ao espectro do pulso de excitação.

### 4.3.1 Análise e interpretação dos resultados

Antes de iniciarmos a análise dos resultados obtidos com a amostra CS-2.62, consideremos alguns pontos a respeito da dinâmica de processos ópticos não-lineares e a sua relação com diferentes mecanismos físicos microscópicos que ocorrem durante a excitação dos VDS. Como já foi comentado no Capítulo 2, a resposta da não-linearidade óptica dos semicondutores é diferente quando a excitação se dá acima ou abaixo do seu “gap” de energia [12]. No caso de excitação ressonante, verificamos que a absorção dos fótons cria uma população de portadores, que altera a absorção da amostra. Os efeitos das alterações criadas por essa população desaparecem após um intervalo de tempo, que no caso dos VDS é da ordem de algumas dezenas de picossegundos. No caso de excitação não-ressonante, não podemos atribuir as mudanças que observamos a uma população de portadores reais, pois em princípio, ela não é criada. Então, para podemos explicar as mudanças no espectro de absorção que observamos em nossas medidas, temos que procurar outros modelos mais adequados. Dentre alguns mecanismos que podem contribuir para a não-linearidade óptica apresentada pelos semicondutores quando excitados na sua região de transparência, um fenômeno que tem sido bastante estudado é o efeito Stark óptico. Nos VDS, até agora, a verificação da ocorrência deste tipo de efeito estava limitada apenas à algumas evidências indiretas que não permitiam uma conclusão definitiva. Especificamente, nos dois trabalhos que consideram esta hipótese [31,32], as evidências encontradas dizem respeito ao sinal do índice de refração não-linear, a um tempo de resposta rápido e à dependência da amplitude de um sinal chaveado em relação à intensidade de bombeio. Com as medidas que estão apresentadas na Figura 4.7, temos informações muito mais completas que as apresentadas nas referências [32] e [31] e com elas poderemos realizar uma avaliação mais conclusiva a respeito da ocorrência deste efeito nas amostras de VDS.

Para iniciar nossa análise, vamos nos relembrar quais são as principais características do efeito Stark óptico que foram discutidas no Capítulo 2. Em primeiro lugar vimos que os efeitos ópticos não-lineares associados à excitação não-ressonante e abaixo do “gap” do semicondutor devem apresentar um tempo de resposta bastante curto. No caso particular do efeito Stark óptico, ele só estará presente enquanto a excitação estiver presente. Em segundo lugar, quando a excitação ocorre na região de transparência da amostra, a curva de absorção deve se deslocar na direção do azul. Como este processo não envolve a criação de portadores reais, além do tempo de resposta rápido, o deslocamento da curva

de absorção deve acontecer de uma forma rígida. Em terceiro lugar, o deslocamento em energia da curva de absorção apresenta uma dependência característica em relação à intensidade de excitação, dada pela Equação 2.51.

A seguir, apresentamos dois resultados que foram obtidos com informações extraídas da Figura 4.7 e também um estudo da variação do espectro de absorção em função da intensidade do pulso de excitação.

### 4.3.2 Deslocamento rígido do espectro de absorção

O deslocamento da curva de absorção da amostra CS-2.62 na direção de maiores energias (“blue shift”) já foi mostrado na Figura 4.8. Porém, no caso do efeito Stark óptico, esse deslocamento deve acontecer de uma forma “rígida” [37]. Por um deslocamento rígido, nós queremos dizer que a curva de absorção linear da amostra se desloca para uma região diferente do espectro e o seu perfil não sofre nenhuma deformação. Deve-se notar que no caso da excitação ressonante, o efeito de preenchimento de banda também resulta num deslocamento da curva de absorção na direção do azul, porém neste caso, ao contrário do caso do efeito Stark óptico, o preenchimento de estados “deforma” o perfil da curva de absorção (Ver Figuras 4.10 e 4.11).

Com o auxílio da Figura 4.11, podemos ver que o deslocamento rígido da curva de absorção linear resulta numa variação em energia ( $\Delta E$ ) que é acompanhada de uma variação do coeficiente de absorção ( $\Delta\alpha$ ) e que ambas estão relacionadas através da derivada da curva de absorção linear ( $\Delta\alpha = \Delta E \cdot (d\alpha/dE)$ ). Portanto, a menos de um fator multiplicativo, o deslocamento rígido faz com que o perfil de  $\Delta\alpha$  seja idêntico ao de  $(d\alpha/dE)$ .

Na Figura 4.9, comparamos o perfil de  $-\Delta\alpha$  da amostra CS-2.62 em  $t_D = 0$  com a derivada da sua curva de absorção linear que foi apresentada na Figura 4.1. Por uma questão de conveniência, nesta figura as curvas são graficadas em função da energia, ao invés do comprimento de onda. A coincidência que se observa entre os perfis das duas curvas é quase que perfeita e deste modo, além da afirmação de que o deslocamento da curva de absorção se dá na direção do azul, podemos dizer também que ele ocorre de uma forma rígida.

### 4.3.3 Tempo de resposta

De maneira a visualizar melhor a dinâmica das mudanças induzidas pelo pulso de excitação no espectro de absorção da amostra (Figura 4.7), calculamos o deslocamento de energia sofrida pela curva de absorção em torno do ponto onde  $\Delta\alpha$  é máximo (@601 nm) e graficamos o resultado em função do atraso (quadrados na Figura 4.12). O cálculo do deslocamento em energia leva em consideração o fato de que a curva de absorção está sendo deslocada rigidamente (ver Figura 4.11). Assim,  $\Delta E$  pode ser obtido através do valor de  $\Delta\alpha$  e de  $(d\alpha/dE)$ . Da curva de absorção linear da amostra  $d\alpha(601 \text{ nm})/dE \sim 286 \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Em grandes valores de atraso negativo (- 500 fs), a absorção permanece inalterada e no extremo oposto (+ 500 fs), observamos um pequeno patamar que permanece até o

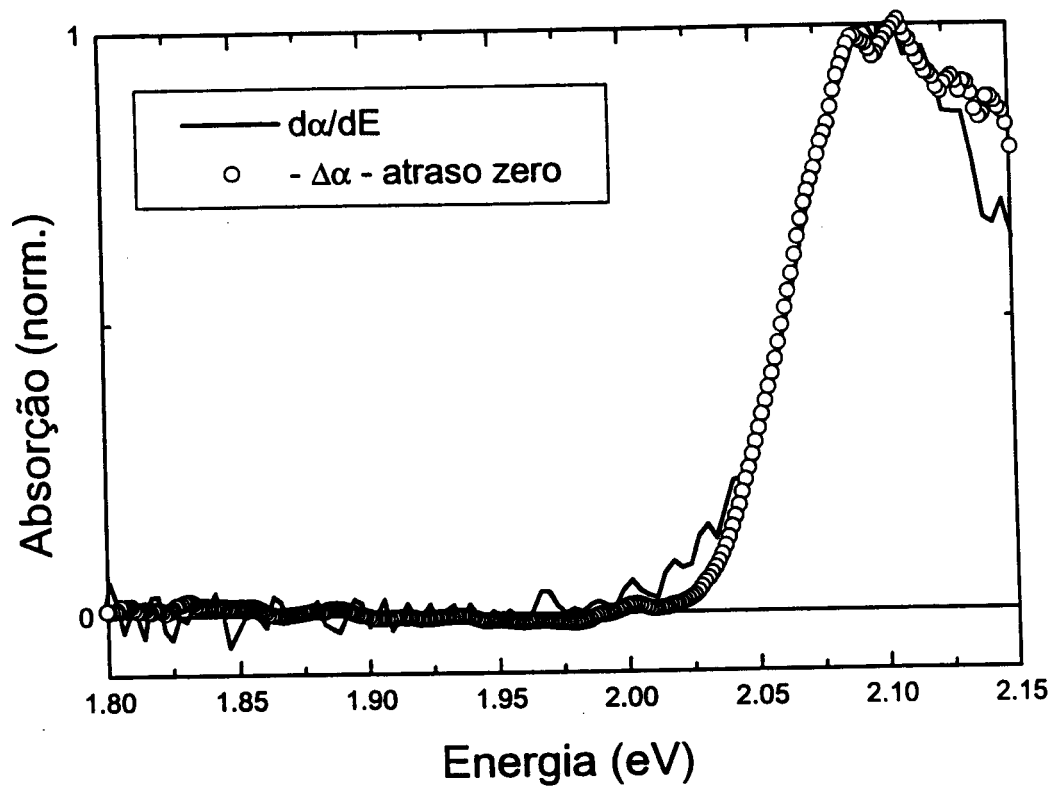


Figura 4.9: Comparação do perfil de  $-\Delta\alpha$  no atraso zero com a derivada da curva de absorção linear da amostra CS-2.62 ( $d\alpha/dE$ ).

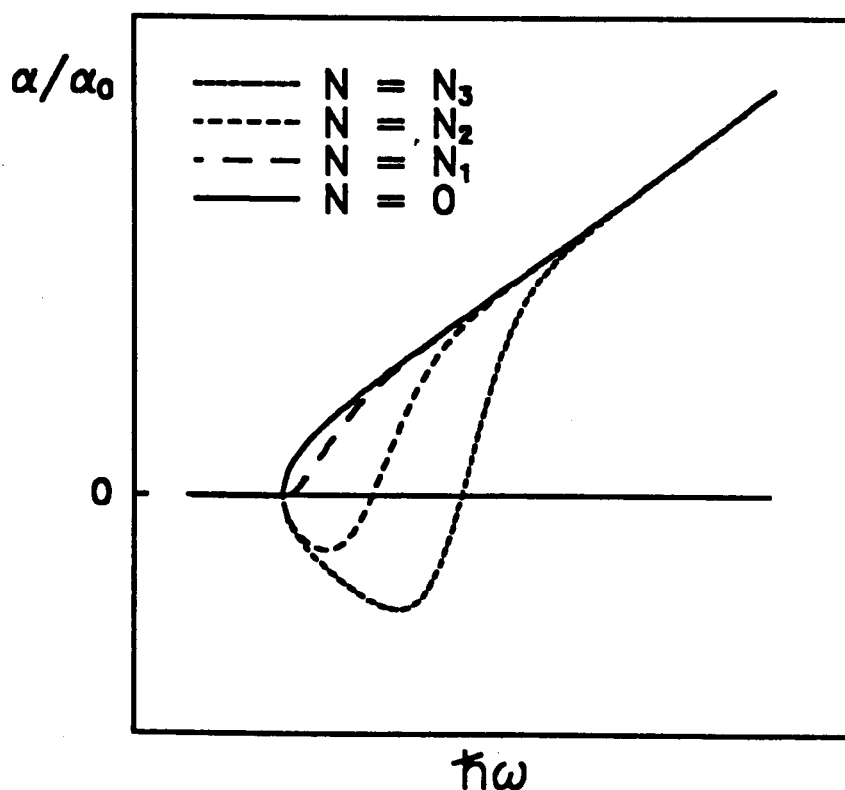


Figura 4.10: Esquema representando o deslocamento do limiar de absorção devido ao efeito de preenchimento de banda. Ao contrário do que ocorre no caso do efeito Stark óptico o deslocamento na direção do azul é acompanhado por uma deformação no perfil da curva de absorção.

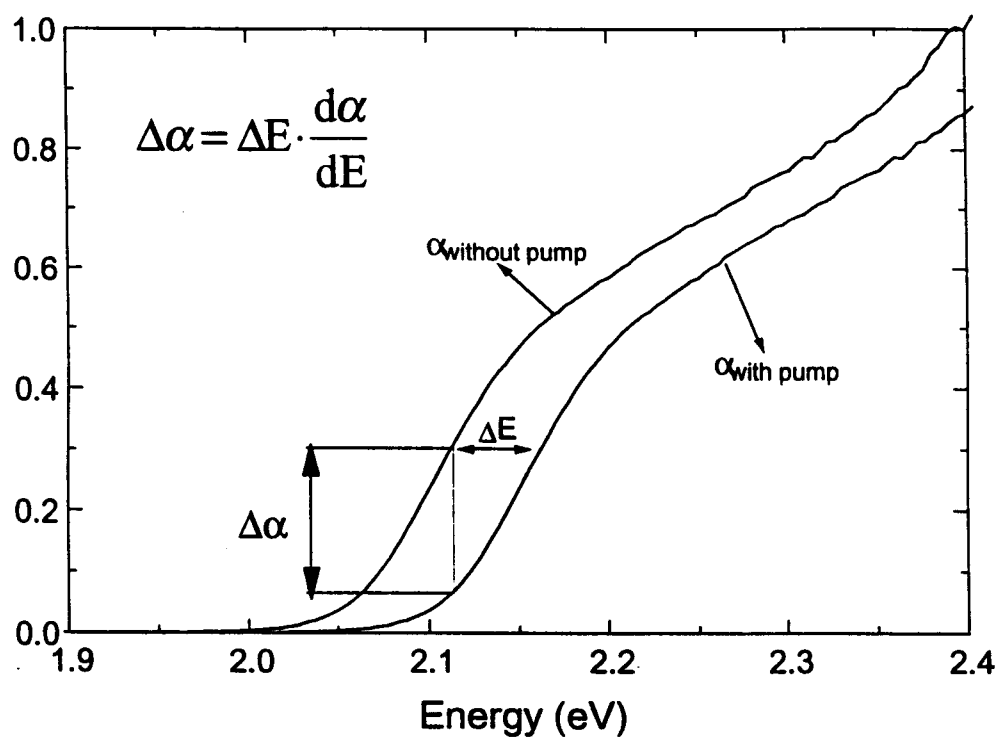


Figura 4.11: Ilustração de um caso fictício onde a excitação induz um deslocamento rígido da curva de absorção linear.



maior valor de atraso que nós investigamos. A região intermediária ( $-40 \text{ fs} < t_D < +60 \text{ fs}$ ), onde o deslocamento atinge os seus maiores valores, mostra uma variação extremamente rápida, que segue basicamente o perfil do pulso de excitação. O perfil do pulso de excitação é representado na figura pela correlação cruzada entre os pulsos de excitação e de prova. Isso só é possível porque o pulso de prova tem uma duração bem menor do que o de excitação. No intervalo ( $+100 \text{ fs} < t_D < +500 \text{ fs}$ ) devemos notar que o pulso de excitação já não está mais presente (sua duração é de  $60 \text{ fs}$ ) e a presença de um pequeno deslocamento do espectro de absorção indica que no processo de excitação da amostra, alguns portadores estão sendo criados na banda de condução. Conforme a nossa discussão anterior, a recombinação desses portadores apresenta uma constante de tempo característica que é muito mais longa do que o maior valor de atraso que nós investigamos. A presença de portadores reais no processo de excitação da amostra pode estar relacionada à pequena superposição que existe entre o espectro do pulso de excitação e a curva de absorção (Figura 4.1) ou então à ocorrência do efeito de absorção a dois fótons [37].

Com exceção do pequeno deslocamento que persiste além do atraso de  $+100 \text{ fs}$ , o tempo de resposta do efeito que causa as mudanças mais importantes no espectro de absorção da amostra CS-2.62 é bastante compatível com aquilo que se espera do efeito Stark óptico. A presença da absorção a dois fótons já foi detectada em outros estudos do efeito Stark óptico em semicondutores e o fato de dela não poder ser evitada, faz com que a vantagem de um tempo de resposta instantâneo, oferecida pelo efeito Stark óptico, seja parcialmente comprometida. Como último comentário a respeito da dinâmica dos processos que ocorrem na amostra CS-2.62, salientamos que a ausência de alterações no espectro de absorção em grande valores de atraso negativo indica que o pequeno deslocamento observado em  $t_D > +500 \text{ fs}$  desaparece totalmente entre um pulso de excitação e o outro consecutivo. Ao contrário do que verificamos com a amostra CS-2.59, onde a excitação ressonante criava uma alta densidade de portadores, a recuperação da absorção ao seu nível normal na amostra CS-2.62 é bastante razoável, pois a densidade de portadores criada é muito pequena e não deve ser suficiente para saturar os estados de armadilhas que ficam próximos ao fundo da banda de condução. Pela mesma razão, a influência dos portadores que eventualmente fiquem presos nos estados de armadilhas profundas também é desprezível.

#### 4.3.4 Dependência do deslocamento de energia com a intensidade de excitação

Na Figura 4.13, mostramos como se comporta o deslocamento do espectro de absorção em função da intensidade do pulso de excitação. O intervalo de intensidades estudado vai de  $0.1 \text{ GW/cm}^2$  a  $5.0 \text{ GW/cm}^2$ . A variação de intensidade foi feita através da introdução de um filtro de densidade neutra no caminho do feixe de excitação. No cálculo da intensidade, devemos levar em consideração a correção de campo local que foi discutida no Capítulo 2. Em nosso caso, a interface semiconductor-vidro introduz um fator de campo local  $f = 0.2$ . ( $\epsilon_v = 2.25$  e  $\epsilon_s = 10.6$ ) [35]. Além disso, temos que considerar as perdas por reflexão

na primeira face da amostra e também que o feixe de excitação ao ser amplificado, acaba sofrendo distorções que impedem a sua focalização no limite de difração. Nós medimos o diâmetro do feixe no foco da lente e o valor encontrado foi de  $\sim 200 \mu\text{m}$ .

Os eixos da Figura 4.13 são apresentados em escala logarítmica ( $\log_{10}$ ). Através desta figura, verificamos que o deslocamento em energia segue uma dependência linear com a intensidade de excitação para valores de até  $0.3 \text{ GW/cm}^2$ . Acima deste valor, a dependência do deslocamento se torna mais fraca em relação à intensidade e começa a desviar deste regime de dependência linear até atingir uma saturação.

A dependência do deslocamento em energia da curva de absorção em relação à intensidade de excitação também está de acordo com as previsões do modelo do efeito Stark óptico em semicondutores apresentada no Capítulo 2. Segundo esse modelo, no regime de baixas intensidades, a dependência deve ser linear com a intensidade de excitação e em nosso caso isso se verifica para valores de intensidade de até  $0.3 \text{ GW/cm}^2$ . Para valores maiores de intensidade, o modelo prevê um desvio do regime linear que também se verifica em nossas medidas para valores acima de  $0.3 \text{ GW/cm}^2$ .

Mais do que a concordância qualitativa no comportamento de  $\Delta E \times I_{\text{excitação}}$ , obtemos também uma concordância quantitativa com as previsões do modelo do efeito Stark óptico em semicondutores. Utilizando a expressão dada pela equação 2.51 e alguns dados retirados de nossa experiência, no regime de baixas intensidades, podemos calcular qual é o deslocamento do espectro de absorção em função da intensidade de excitação. Em primeiro lugar, reescrevemos a equação 2.51 do seguinte modo:

$$\Delta E_g = \frac{1}{15} \left( 8 + \frac{24E_0}{\Delta\Omega} \right) \frac{2|\mu_{cv}E_p|^2}{\Delta\Omega}, \quad (4.6)$$

onde  $E_0$  é a energia de ligação do exciton,  $\Delta\Omega = \hbar(\omega_{1s} - \omega_p)$  é o “detuning” em energia do do estado  $1S$  do exciton em relação à energia do fóton de excitação,  $\mu_{cv}$  é o elemento de matriz dipolar interbandas,  $\Delta E_g$  é o deslocamento do gap do semicondutor e  $E_p$  é amplitude do campo elétrico de excitação. O fator multiplicativo de  $1/15$  é introduzido em função de uma média que envolve a orientação aleatória dos cristalitos e as polarizações (cruzadas) dos campos de excitação e de prova.

Considerando que a intensidade do campo de excitação é dada por  $I_p = \frac{1}{2}cn_s\epsilon_0E_p^2$ , podemos reescrever a equação 4.6 do seguinte modo,

$$\Delta E_g = \frac{4}{15} \left( 8 + \frac{24E_0}{\Delta\Omega} \right) \frac{|\mu_{cv}|^2}{\Delta\Omega} \frac{I_p}{cn_s\epsilon_0}, \quad (4.7)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz,  $n_s$  é o índice de refração do cristalito semicondutor e  $\epsilon_0$  é a constante dielétrica. Substituindo os parâmetros desta equação por aqueles do VDS CS-2.62 e tomando a derivada em relação à intensidade de excitação, temos

$$\frac{d(\Delta E_g)}{dI_p} = \frac{3.83}{cn_s\epsilon_0} \frac{|\mu_{cv}|^2}{\Delta\Omega}. \quad (4.8)$$

Os valores dos parâmetros usados são  $E_0 \sim 23 \text{ meV}$ ,  $\hbar\omega_{1s} = E_g - E_0 = 2.09 - 0.023 = 2.067 \text{ eV}$ ,  $\omega_p = 1.98 \text{ eV}$  e  $\Delta\Omega = 0.087 \text{ eV}$ . A energia de ligação do exciton para a amostra de

$CdS_xSe_{1-x}$  (23 meV) foi obtida através de uma média dos valores de  $E_0$  para o CdS (28 meV) e CdSe (15 meV), ponderada pelos coeficientes de estequiometria  $x = 0.6$  e  $1 - x = 0.4$ , ou seja,  $E_0 = (0.4 \cdot 15 + 0.6 \cdot 28 \sim 23 \text{ meV}$ . Da Figura 4.13, fazendo um ajuste dos pontos na região de baixas intensidades, obtemos  $d(\Delta E_g)/dI_p = 1.315 \times 10^{-34} \text{ J.m}^2.\text{W}^{-1}$ . Substituindo esse valor na Equação 4.8, obtemos ( $n_s = 2.5$ )

$$\mu_{cv} = 5.5 \times 10^{-29} \text{ C.m.}$$

Para efeito de comparação fizemos uma estimativa de quais seriam os valores de  $\mu_{cv}$  para o CdS e CdSe a partir de um cálculo convencional de perturbação de primeira ordem para transições diretas entre bandas parabólicas [61,62,11]. Nesta aproximação é possível obter  $\mu_{cv}$  diretamente a partir da energia do “gap” e das massas efetivas dos portadores. Os valores obtidos são  $\mu_{cv}^{CdS} = 4.4 \times 10^{-29} \text{ C.m}$  e  $\mu_{cv}^{CdSe} = 6.1 \times 10^{-29} \text{ C.m}$ . Como podemos ver, o valor de  $\mu_{cv}$  que obtivemos para a amostra CS-2.62 a partir de nossos dados experimentais se compara bem com esses valores. Com a substituição de  $\mu_{cv}$  na Equação 4.8, obtemos podemos graficar como  $\Delta E_g$  varia com a intensidade de excitação. O resultado deste cálculo é mostrado na Figura 4.13 como uma linha sólida que se superpõe de um modo bastante razoável sobre os pontos experimentais.

Para valores acima de  $0.3 \text{ GW/cm}^2$ , o desvio da dependência linear com a intensidade e a saturação marcam o ponto de transição onde os efeitos da interação Coulombiana, que tendem a blindar as interações eletromagnéticas no material, começam a se tornar importantes e levam à renormalizações que enfraquecem essa dependência [8,7,37]. É importante observar que a Equação 4.6 só é válida para baixas intensidades e ela resulta da análise da excitação de um semiconductor por um feixe laser monocromático. Assim, para valores de intensidade muito altos é preciso considerar a expressão completa do desvio Stark em função da intensidade (no caso dos excitons, ela é dada pela Equação 2.52) e também os efeitos causados pela excitação por um espectro finito de um pulso óptico ultracurto, onde cada componente de Fourier apresenta uma amplitude e um “detuning” diferente em relação ao nível de energia do “gap” e da transição 1S do exciton.

### 4.3.5 Conclusão

Como pudemos verificar, a compatibilidade encontrada entre os resultados dos testes que nós realizamos com as previsões do modelo do efeito Stark óptico em semicondutores é suficiente para que possamos concluir que o fenômeno físico responsável pela não-linearidade óptica apresentada pela amostra, excitada não-ressonantemente na sua região de transparência, é o efeito Stark óptico. A nossa avaliação resultou numa concordância não só qualitativa, mas também quantitativa. A contribuição dada pela presença de portadores reais, que se originam de uma pequena sobreposição entre os espectros de absorção da amostra e do pulso de excitação e/ou da absorção a dois fótons, é comparativamente menor em relação aquela devida ao efeito Stark óptico. Até o momento, que seja de nosso conhecimento, os resultados da nossa experiência representam a primeira observação direta da ocorrência deste tipo de efeito nos VDS.

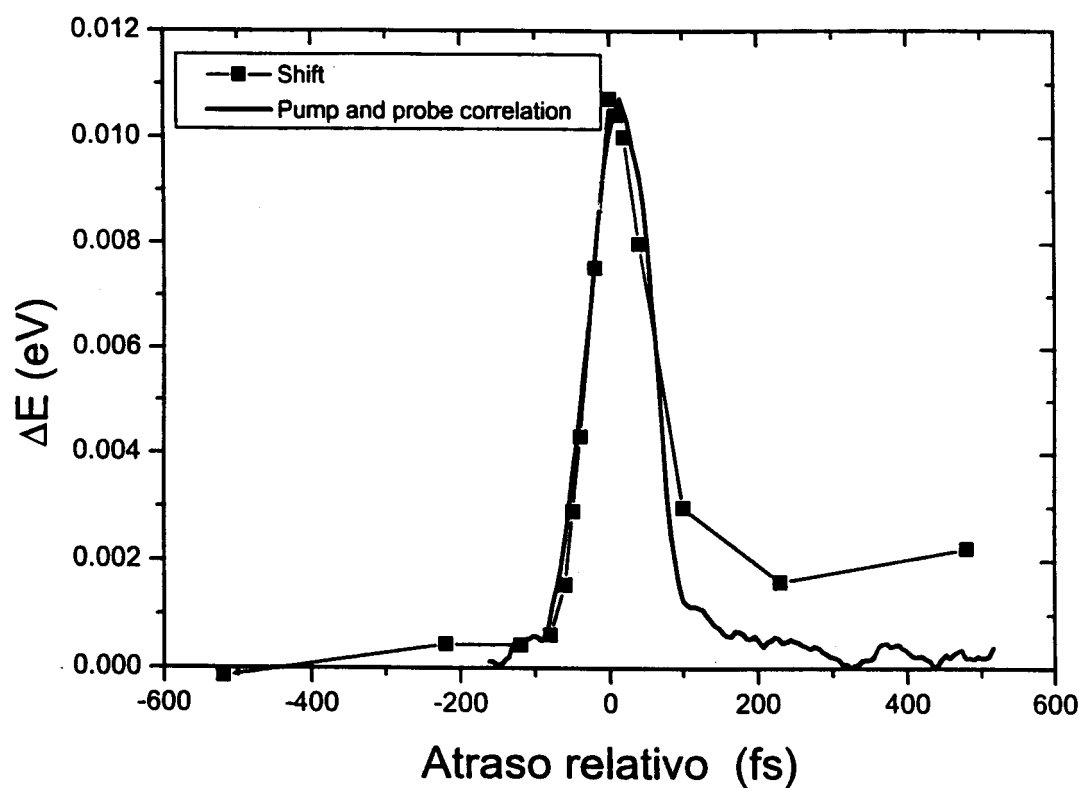


Figura 4.12: Deslocamento do espectro em função do atraso relativo entre os pulsos.

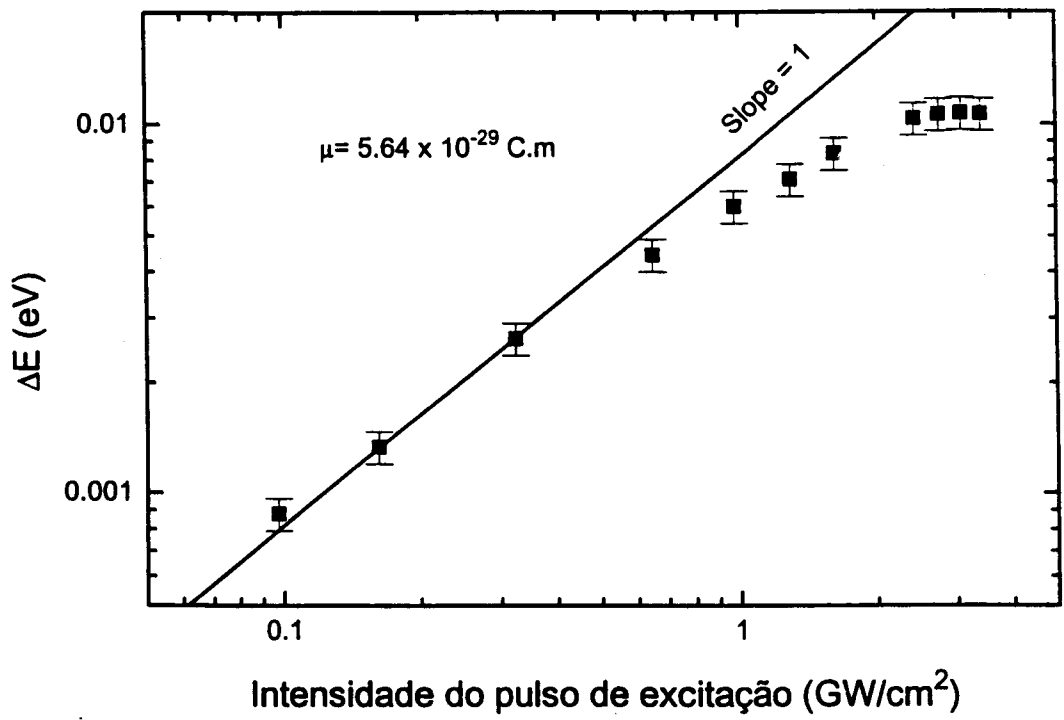


Figura 4.13: Dependência do deslocamento da curva de absorção da amostra CS-2.62 em função da intensidade do pulso de excitação. Em baixas intensidades a dependência é linear. A partir de  $I_p \approx 0.3 \text{ GW}/\text{cm}^2$ , o deslocamento  $\Delta E$  apresenta uma menor dependência em relação à intensidade.

# Capítulo 5

## Resultados experimentais: “quantum dots” de CdTe

### 5.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos os resultados das medidas de espectroscopia diferencial de transmissão resolvida no tempo realizadas com o vidro dopado com CdTe, fabricado pelo Laboratório de Materiais Vítreos do nosso grupo na Unicamp[63]. A presença de efeitos de confinamento quântico tridimensional nestas amostras altera completamente as características de suas propriedades ópticas e por isso resolvemos dedicar um capítulo à parte para os resultados obtidos com essa amostra.

A realização dessa experiência foi motivada pelo interesse que existe na determinação de como as propriedades ópticas deste tipo material se alteram na presença de efeitos de confinamento quântico tridimensional. Os resultados apresentados neste Capítulo fazem parte de uma série de estudos que o nosso grupo têm realizado no sentido de esclarecer como se processam essas mudanças [22,24,25,26].

Na primeira parte deste capítulo, considerando o confinamento de elétrons e buracos em suas respectivas bandas, fazemos uma análise do espectro de absorção linear da amostra de CdTe em função do alargamento inomogêneo introduzido pela distribuição de tamanhos dos “quantum dots”. O modelo que nós utilizamos para essa análise é bastante simples e já foi apresentado no Capítulo 2. Na segunda parte, apresentamos e analisamos os resultados das medidas de espectroscopia de femtossegundos feitas com essa amostra. Com os resultados da análise feita na primeira parte deste Capítulo, veremos que o fenômeno de saturação por preenchimento de estado é o responsável pela não-linearidade observada. Verificaremos também que, devido ao alargamento inomogeneo, o pulso de excitação acopla diversas transições que ao se tornarem saturadas, resultam no aparecimento de um “buraco” espectral na curva de absorção. Finalmente, na análise da evolução dinâmica das alterações induzidas no espectro de absorção da amostra, veremos que o fenômeno de saturação por preenchimento de estados, responsável pelas alterações observadas logo após a excitação, é seguido primeiramente por um processo de relaxação dos buracos nos níveis de valência e posteriormente por um processo de relaxação de

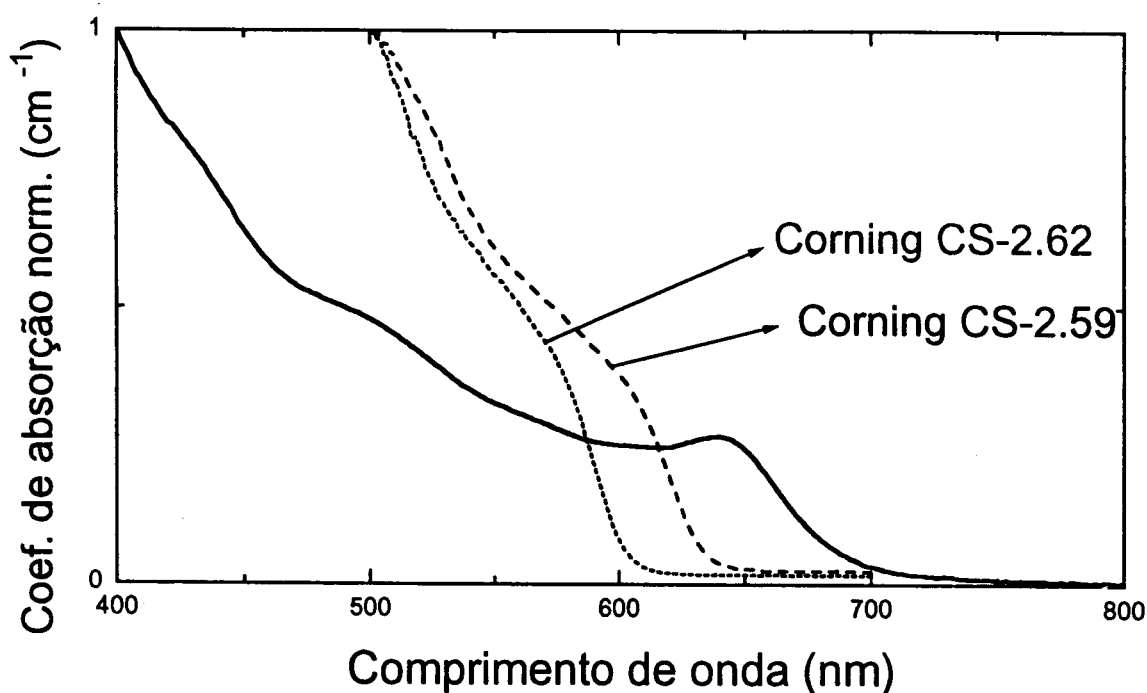


Figura 5.1: Espectro de absorção da amostra com QD de CdTe comparado com o espectro de absorção das amostras de VDS comerciais.

ambos os portadores para estados de impurezas.

## 5.2 Caracterização da amostra

### 5.2.1 Espectro de absorção

Na Figura 5.1 apresentamos o espectro de absorção linear da amostra de VDS com “quantum dots” de CdTe medido em temperatura ambiente. No processo de fabricação, a amostra foi submetida a um tratamento térmico com duração de 25 minutos a uma temperatura de 580 °C. A espessura da amostra após ter sido polida é de 600  $\mu\text{m}$ .

Se compararmos o perfil da curva de absorção linear desta amostra com aqueles dos VDS da Corning (Figura 5.1), veremos que existem algumas diferenças que são bastante marcantes. Em primeiro lugar, podemos verificar que a variação da absorção não é tão abrupta como a dos VDS comerciais e em segundo lugar, o seu perfil apresenta uma série de “saliências” que também não estão presentes nas amostras dos vidros comerciais. Além disso, considerando que a energia do “gap” do CdTe à temperatura ambiente é de 1.5 eV (@ 827 nm), podemos notar que o limiar de absorção da amostra aparece bastante deslocado da posição onde ele deveria ocorrer. Como veremos agora, todas essas diferenças podem ser explicadas pelo fato de que nas amostras de CdTe ocorre o efeito de confinamento quântico, que não está presente nas outras amostras da Corning.

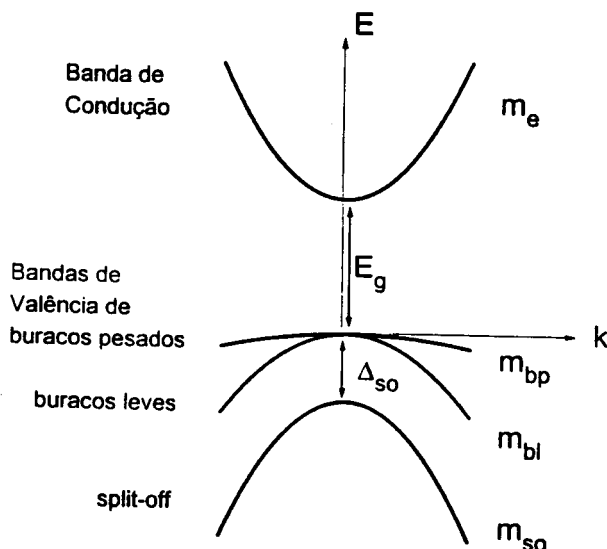


Figura 5.2: Estrutura de bandas de energia dos elétrons e buracos do semiconductor CdTe.

A presença dos efeitos de confinamento dimensional nestas amostras com CdTe é favorecida porque o raio de Bohr do exciton neste material é de  $\sim 70$  angstroms. Em contraste com a situação dos VDS de CdSSe, onde o raio de Bohr dos excitons é menor, nas amostras com CdTe os efeitos de confinamento se tornam importantes a partir de um tamanho de cristalito que é mais fácil de ser obtido pelas técnicas de fabricação deste material. Para efeito de comparação, no caso do CdS e CdSe, os raios de Bohr dos excitons são de 30 e 45 angstroms, respectivamente.

Para tentar computar a influência do efeito de confinamento quântico no espectro de absorção da amostra, calcularemos os níveis de energia de elétrons e buracos considerando que ambos estão confinados. Além disso, consideraremos que a banda de valência é degenerada e constituída por uma banda de buracos leves, uma banda de buracos pesados e uma banda de split-off (Figura 5.2). Para simplificar o cálculo, consideraremos ainda que a regra de seleção das transições entre os estados que preservam  $n$  e  $l$  é mantida. Em nosso cálculo, utilizamos as seguintes massas efetivas para elétrons e buracos:  $m_e^* = 0.096 m_0$  - massa efetiva do elétron na banda de condução,  $m_{HH}^* = 0.4 m_0$  e  $m_{LH}^* = 0.096 m_0$  - massas efetivas dos buracos na banda de buracos pesados e leves, respectivamente. O objetivo final do cálculo apresentado a seguir é descobrir qual é o espectro de energia das transições permitidas para que possamos fazer uma comparação com o espectro de absorção medido. Com o propósito de facilitar a compreensão do desenvolvimento de nossos cálculos, eles serão realizados em duas etapas: em primeiro lugar, calculamos os níveis de energia de elétrons e buracos confinados para um único tamanho de cristalito,



Tabela 5.1: Energia de confinamento de elétrons e buracos em suas respectivas bandas.

Níveis	Elétrons	Buracos pesados	Buracos leves
nS	$1S_e = 1.854 \text{ eV}$	$1S_{HH} = - 0.085 \text{ eV}$ $2S_{HH} = - 0.340 \text{ eV}$ $3S_{HH} = - 0.766 \text{ eV}$ $4S_{HH} = - 1.362 \text{ eV}$	$1S_{LH} = - 0.355 \text{ eV}$ $2S_{LH} = - 1.419 \text{ eV}$ $3S_{LH} = - 3.193 \text{ eV}$
nP	$1P_e = 2.225 \text{ eV}$	$1P_{HH} = - 0.174 \text{ eV}$ $2P_{HH} = - 0.514 \text{ eV}$ $3P_{HH} = - 1.025 \text{ eV}$	$1P_{LH} = - 0.749 \text{ eV}$

que será definido como o valor médio da distribuição de tamanhos. Em seguida, com o valor médio obtido na primeira etapa, consideramos o efeito de alargamento inhomogeneo introduzido pela distribuição de tamanhos nas transições.

### 5.2.2 Níveis de energia para um cristalito $R_0$

Lembrando que o alargamento inhomogeneo introduzido pela distribuição de tamanhos apresenta um pico numa energia que é determinada pelo seu valor médio, consideraremos na Figura 5.1 que o primeiro pico observado na curva de absorção em 640 nm (1.94 eV) corresponde à primeira transição permitida. Pelas equações (2.12) e (2.13), temos que o deslocamento em energia da primeira transição permitida é dada por

$$\Delta E_{1S-1S} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^r R_0^2} = 1.94 - 1.5 = 0.44 \text{ eV} \tag{5.1}$$

onde  $(m^r)^{-1} = (m_e^*)^{-1} + (m_{HH}^*)^{-1}$  é a massa reduzida e  $R_0$  é o raio médio da distribuição de tamanhos. Substituindo os parâmetros com seus respectivos valores, encontramos que o valor de  $R_0$  é igual a

$$R_0 = 3.323 \times 10^{-9} \text{ m} = 3.323 \text{ nm}.$$

Com o valor do raio médio, podemos calcular os níveis de energia dos elétrons e buracos confinados em cada banda através das equações (2.12) e (2.13). O resultado deste cálculo é mostrado na Tabela 5.1 e na Figura 5.3.

Pela regra de seleção, as transições possíveis são aquelas que preservam  $n$  e  $l$  e partindo desta condição, podemos calcular o espectro de transições do “quantum dot”. Na Tabela 5.2 estão registrados os valores em energia de algumas transições permitidas. Na Figura

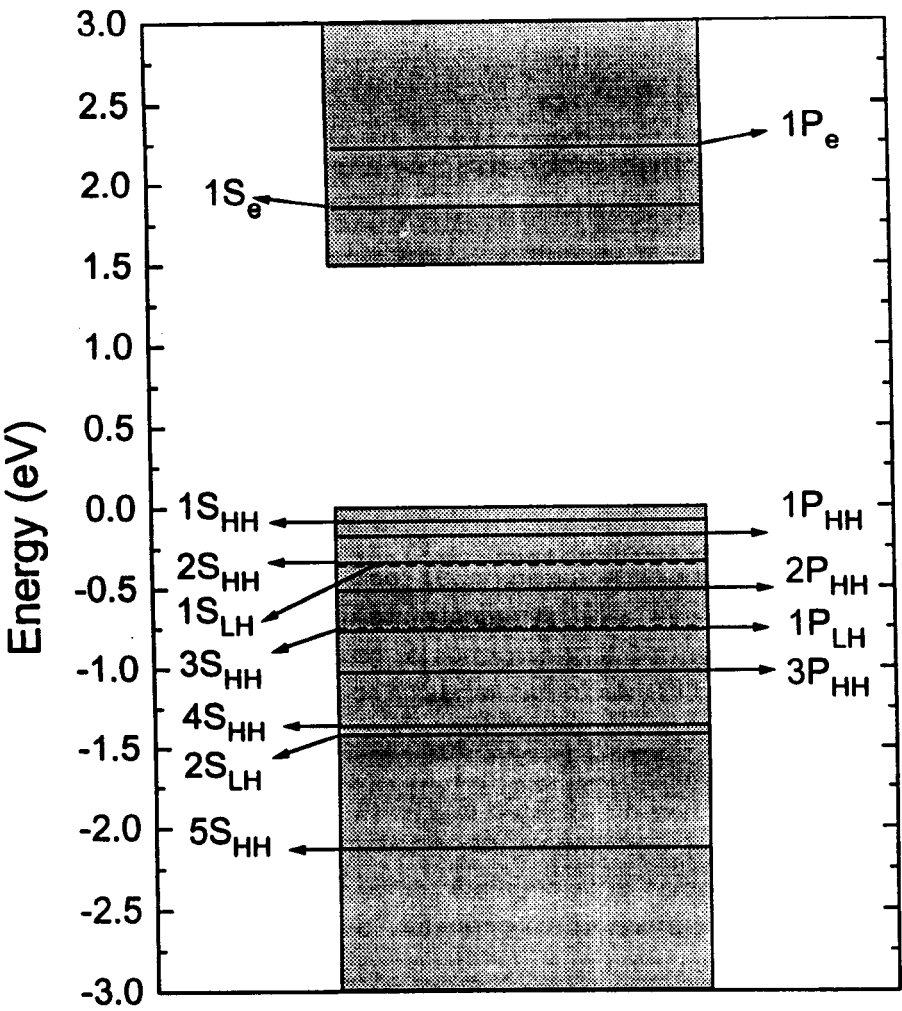


Figura 5.3: Níveis de energia de elétrons e buracos confinados em suas respectivas bandas para o caso de um “quantum dot” de CdTe de raio  $R_0=3.3$  nm a 300 K.

Tabela 5.2: Valores em energia de algumas transições consideradas permitidas num QD de CdTe a 300 K.

Transição	Energia (eV)
A - $1S_{HH} - 1S_e$	1.94
B - $1S_{LH} - 1S_e$	2.21
C - $1P_{HH} - 1P_e$	2.40
D - $1P_{LH} - 1P_e$	2.97

5.4 as transições da Tabela 5.2 aparecem superposta ao espectro de absorção medido da amostra.

5.2.3 Alargamento devido à distribuição de tamanhos

Passaremos agora a considerar o efeito da distribuição de tamanhos sobre o espectro de absorção da amostra. Para introduzir o alargamento inomogêneo das transições calculadas na etapa anterior, utilizamos a Equação (2.19) considerando alguns valores de  $\xi$  e variamos as amplitudes das transições arbitrariamente até obter o melhor ajuste com a curva de absorção medida. Na Figura 5.5, mostramos os resultados desse ajuste para valores de  $\xi$  iguais a 0.05, 0.07, 0.1 e 0.13. As linhas sólidas e segmentadas correspondem às transições alargadas inomogeneamente e a linha com pontos superpostos corresponde à soma de todas elas.

Após inúmeras tentativas de variação de  $\xi$  e das amplitudes, chegamos à conclusão de que não era possível obter um bom ajuste entre as duas curvas. Em particular, a nossa maior dificuldade era ajustar uma pequena região em torno de 2.0 eV. Os resultados do nosso ajuste sempre resultavam numa pequena “depressão” nesta região, indicando uma absorção ligeiramente menor do que aquela realmente medida. A partir daí, passamos a questionar qual seria o motivo que nos impedia de obter o ajuste desejado. A resposta para a pergunta surge quando consideramos a simplicidade das aproximações utilizadas no tratamento das transições entre os níveis de energia de elétrons e buracos confinados. Especificamente, o ponto mais crítico de nossas aproximações foi a manutenção da regra de seleção para as transições que preservam  $n$  e  $l$  num modelo de simetria esférica que considera a degenerescência da banda de valência. Neste modelo, a autofunção do buraco já não é aquela dada por (2.10) e sim uma combinação linear entre elas. Isso se deve ao acoplamento que ocorre entre o momento angular das funções de onda atômicas e as funções de onda do envelope que faz com que as verdadeiras funções de onda que descrevem o sistema sejam as autofunções do momento angular total  $\hat{F}$ . Neste caso, os estados dos buracos passam a ser caracterizados por esse momento angular total  $\hat{F}=\hat{L}+\hat{J}+\hat{S}$  que resulta da soma do operador de momento angular orbital  $\hat{L}$ , do operador de momento orbital de spin  $\hat{J}$  e de  $\hat{S}$ , que é o operador de spin 1/2. A principal consequência desta

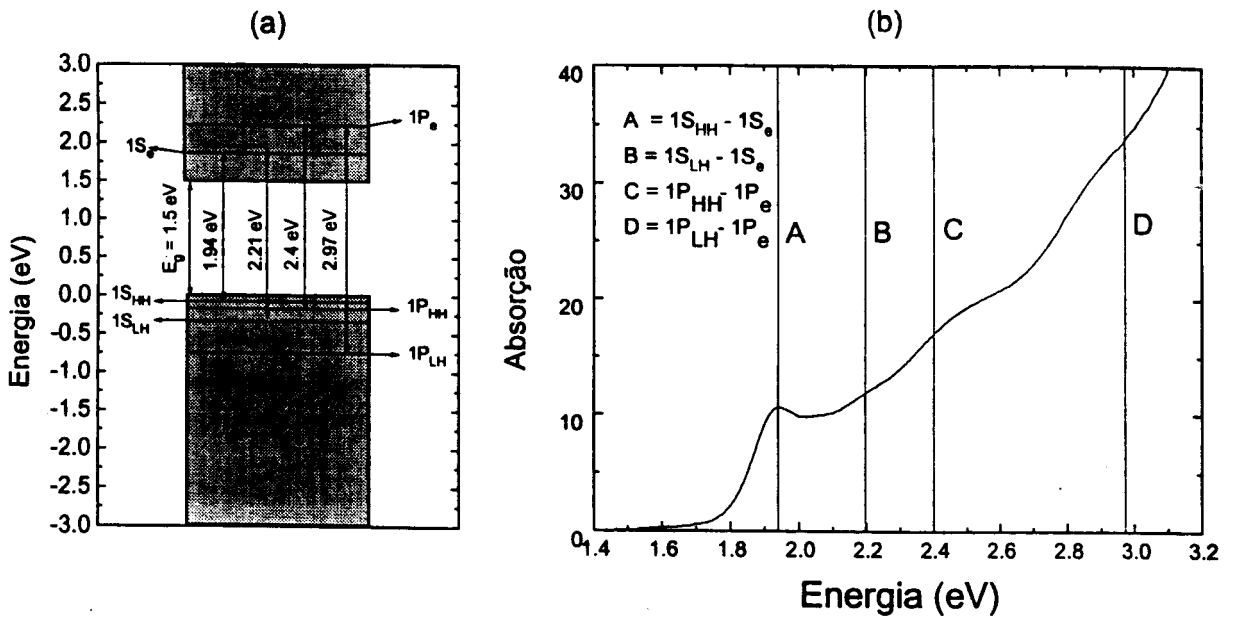


Figura 5.4: (a) Esquema das transições entre os níveis de energia de elétrons e buracos num QD de CdTe. (b) Superposição entre algumas das transições consideradas permitidas num "quantum dot" de CdTe com raio  $R_0 = 3.3$  nm a 300 K e o espectro medido da absorção da amostra.

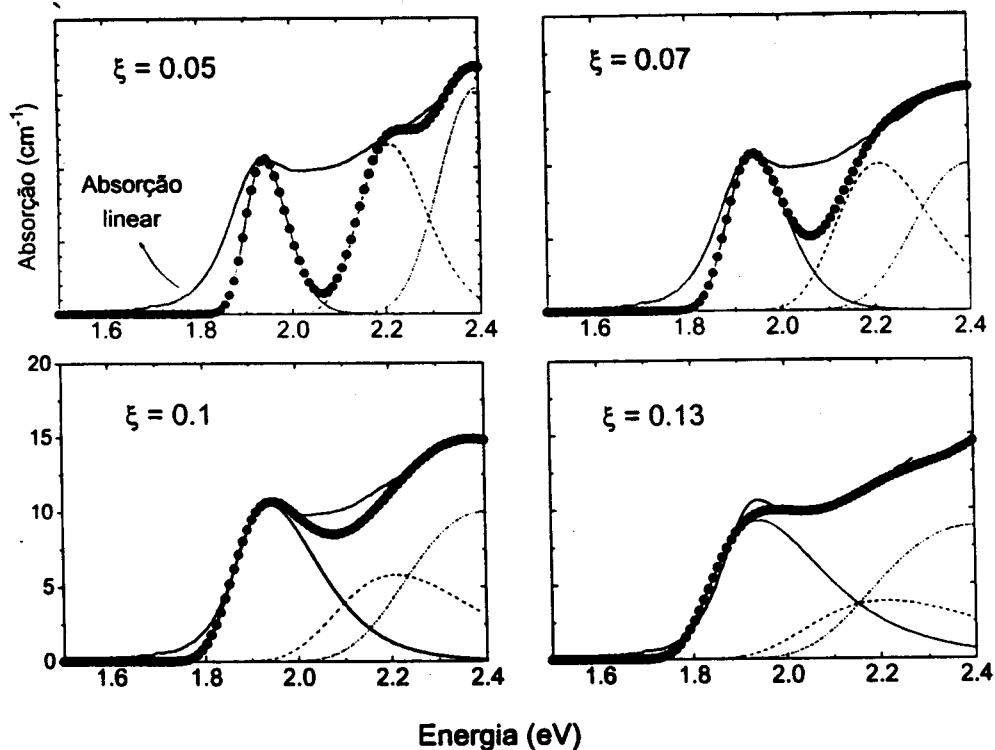


Figura 5.5: Ajuste da curva de absorção em função do alargamento inhomogêneo das transições num QD de CdTe a 300 K. Em (a)  $\xi = 0.05$ , (b)  $\xi = 0.07$ , (c)  $\xi = 0.1$  e (d)  $\xi = 0.13$ . As linhas sólidas e segmentadas representam o alargamento de cada transição e a linha com pontos representa a soma de todas elas.

nova descrição é que as simetrias das autofunções dos buracos são diferentes daquelas descritas pela equação (2.10) e com isso, as regras de seleção das transições também são alteradas. Algumas transições que antes eram consideradas proibidas agora passam a ser permitidas em função da nova simetria das autofunções dos buracos.

O problema da degenerescência da banda de valência num “quantum dots” com geometria de confinamento esférico têm sido tratado em vários artigos [64,65,66,67,68,69]. Recentemente, Ekimov et al. [69] realizaram um estudo onde eles usaram o CdSe como um “protótipo” para mostrar as implicações da degenerescência da banda de valência nas propriedades ópticas de nanocristais com confinamento quântico. Neste estudo, os níveis de energia de elétrons e buracos foram calculados considerando-se uma situação de confinamento esférico, não-parabolicidade da banda de condução e degenerescência da banda de valência. A análise comparativa que eles fazem entre os resultados destes cálculos e os dados de espectros de absorção e luminescência do CdSe mostram uma boa concordância. O aparecimento de “novas estruturas” é relacionada principalmente à quantização do espectro de energia dos buracos levando-se em conta a degenerescência da banda de valência.

Um detalhe que vale a pena ser observado sobre os resultados apresentados na referência [69] para o caso do CdSe, é que ao lado da primeira transição aparece uma outra de menor amplitude. Essa transição, identificada por  $2S_{3/2} - 1S_e$  na notação que eles utilizam, aparece em função das novas regras de seleção. A existência desta transição também se confirma em medidas de fotoluminescência de excitação (PLE) realizadas por Bawendi et al. [70] em “quantum dots” de CdSe. Em amostras de VDS com “quantum dots” de CdTe, Esch et al. observaram que essa transição também está presente [71].

Voltando ao nosso problema de um “quantum dot” de CdTe, a confirmação de que as aproximações em nosso modelo não eram suficientemente razoáveis para prever algumas transições que ocorrem nesta amostra, aparece em medidas de PLE que foram realizadas com as mesmas amostras por Oliveira et al. [72]. Nessas medidas, apesar da maioria das transições identificadas apresentarem uma concordância bastante razoável com os valores de energia calculados através do nosso modelo inicial, observa-se que ao lado da primeira transição, aparece uma outra com menor amplitude e com uma energia ligeiramente maior, que não é prevista pela regra de seleção considerada inicialmente. Em termos de energia, essa transição não identificada apresenta um valor que coincide com o da transição “proibida”  $1P_{HH} - 1S_e$  e mais do que isso, coincide exatamente com a região de energia em que tivemos dificuldade para fazer o ajuste do espectro de absorção. Com a sua inegável presença, podemos dizer que o nosso modelo inicial falha na previsão desta transição devido à questão da regra de seleção. No entanto, como as energias das outras transições apresentam uma boa concordância com os valores obtidos através do nosso cálculo inicial, manteremos a mesma notação <sup>1</sup> e incluiremos mais essa transição no cômputo geral do espectro de absorção.

Na Figura 5.6, graficamos novamente as transições alargadas inhomogeneamente e a sua soma superpostas ao espectro medido da absorção linear da amostra, incluindo a transição

<sup>1</sup> Formalmente, essa notação não é a mais adequada, pois ela não exprime a mistura que ocorre entre os auto-estados do sistema.

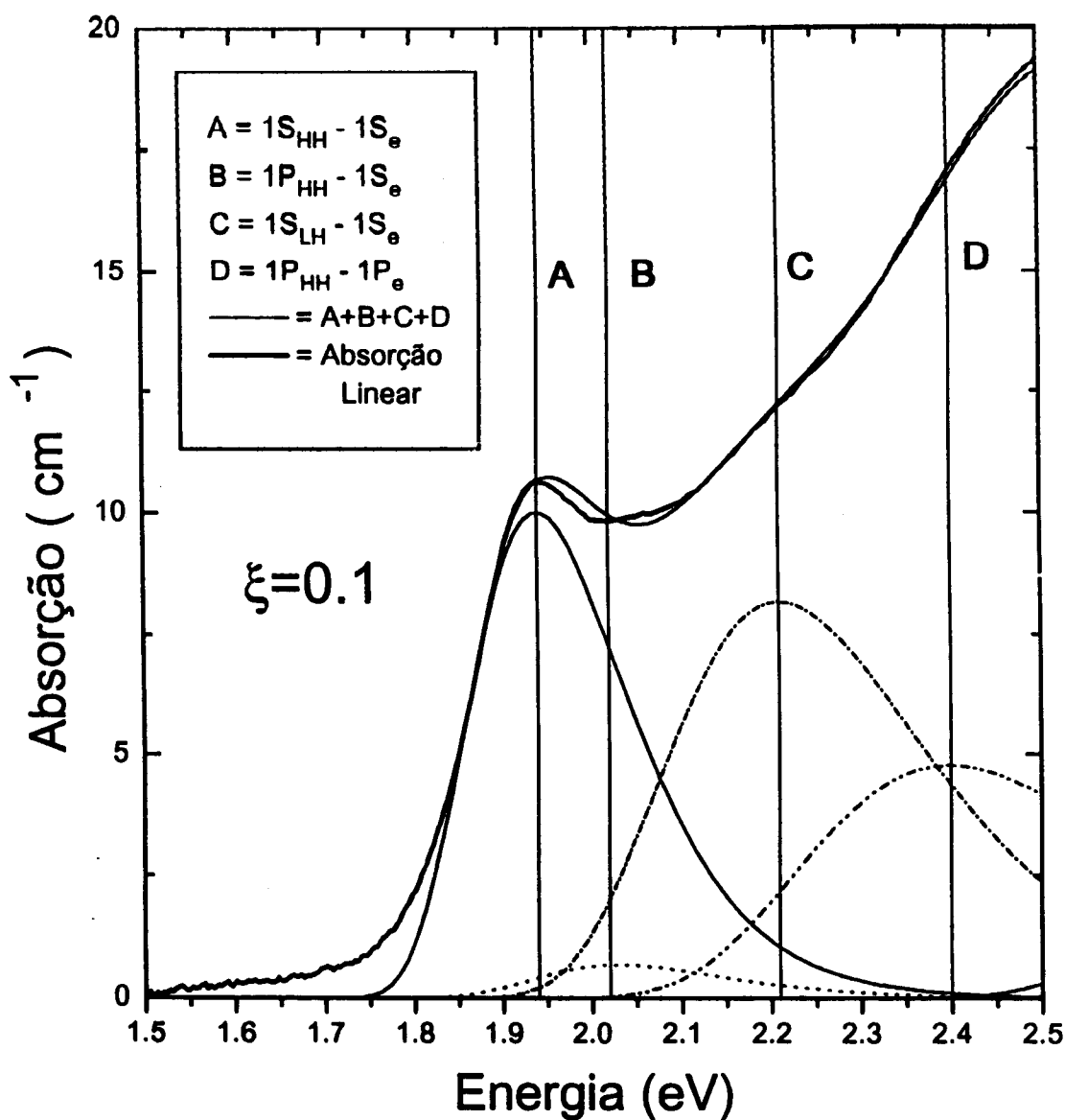


Figura 5.6: Cálculo do espectro de absorção alargado inhomogeneamente num QD de CdTe a 300 K incluindo a transição  $1P_{HH} - 1S_e$ . O cálculo considera um desvio normalizado de tamanhos de 10 % ( $\xi = 0.1$ ). Variando a amplitude das transições encontramos um bom ajuste com a curva de absorção linear medida.

$1P_{HH} - 1S_e$ . Neste novo ajuste, usamos um desvio normalizado de 10 % ( $\xi = 0.1$ ). Além de conseguirmos uma razoável concordância entre o espectro calculado e o medido, observamos também que a amplitude da transição  $1P_{HH} - 1S_e$  é pequena, ou seja, de pleno acordo com as informações extraídas das medidas de PLE [72]. A pequena discrepância que existe entre as duas curvas na região entre 1.5 e 1.85 eV, deve estar associada ao fato de que em nosso ajuste, não estamos considerando o alargamento homogêneo das transições. Segundo Roussignol et al. [73] e Peyghambarian et al. [74], as transições são alargadas por fonons e em condições de temperatura ambiente a sua presença exerce forte influência nas propriedades ópticas do material [73,74].

### 5.3 Espectroscopia de femtossegundos

Nesta seção apresentamos e analisamos os resultados de medidas de espectroscopia diferencial de transmissão resolvida no tempo realizadas com a amostra de “quantum dots” de CdTe. Na Figura 5.7 estão graficadas a curva de absorção da amostra junto com os espectros dos pulsos de excitação e de prova. Através destas curvas, podemos ver que a amostra foi excitada ressonantemente por pulsos com energia ligeiramente superior a do primeiro pico no espectro de absorção (1.94 eV). Nesta situação, a excitação acopla três transições que foram calculadas na seção anterior e são identificadas como:  $1S_{HH} - 1S_e$ ,  $1P_{HH} - 1S_e$  e  $1S_{LH} - 1S_e$ . Pela posição relativa do espectro do pulso de excitação em relação a essas transições, podemos dizer que a transição  $1S_{HH} - 1S_e$  será a maior responsável pela absorção do feixe de excitação. Além disso, devemos notar que a excitação é seletiva em relação ao tamanho dos cristalitos, ou seja, no caso da transição  $1S_{HH} - 1S_e$ , a posição do espectro de excitação abrange aquelas transições que estão associadas aos cristalitos de menor tamanho, enquanto que no caso das transições  $1P_{HH} - 1S_e$  e  $1S_{LH} - 1S_e$ , a excitação atinge cristalitos com um tamanho maior. É importante lembrar que isso ocorre porque as energias das transições variam proporcionalmente a  $1/R^2$ , onde  $R$  é o raio do cristalito. O espectro do pulso de prova (12 fs) permite que qualquer alteração no espectro de absorção da amostra, num intervalo de energia que vai de 1.9 eV a 2.1 eV, seja observada. O pulso de excitação tem duração de 60 fs e largura espectral FWHM de 8 nm. A distância focal da lente utilizada para sobrepor os dois feixes na amostra é de 50 cm. Nessa experiência, utilizamos uma lente com uma distância focal maior, de modo a manter um nível de intensidade mais baixo (algumas centenas de MW/cm<sup>2</sup>) do que aquele da experiência com os VDS da Corning (5 GW/cm<sup>2</sup>). A razão dessa troca é que nestas amostras, uma intensidade muito alta levava ao aparecimento de uma absorção induzida. Essa absorção induzida foi verificada por Peyghambarian et al [74] e o seu aparecimento foi supostamente atribuído à geração de estados de dois-pares no “quantum dot”. O processo resulta da absorção sequencial de um fóton do feixe de bombeio e outro do feixe de prova. Como não desejamos que o feixe de prova interfira no espectro de excitação do feixe de bombeio, para evitarmos o aparecimento dessa absorção induzida, trocamos a lente com distância focal de 9.5 cm por uma de 50 cm.

Na Figura 5.8, apresentamos os resultados das medidas de espectroscopia de femtossegundos nesta amostra. Em cada par de eixos graficamos as alterações do espectro de



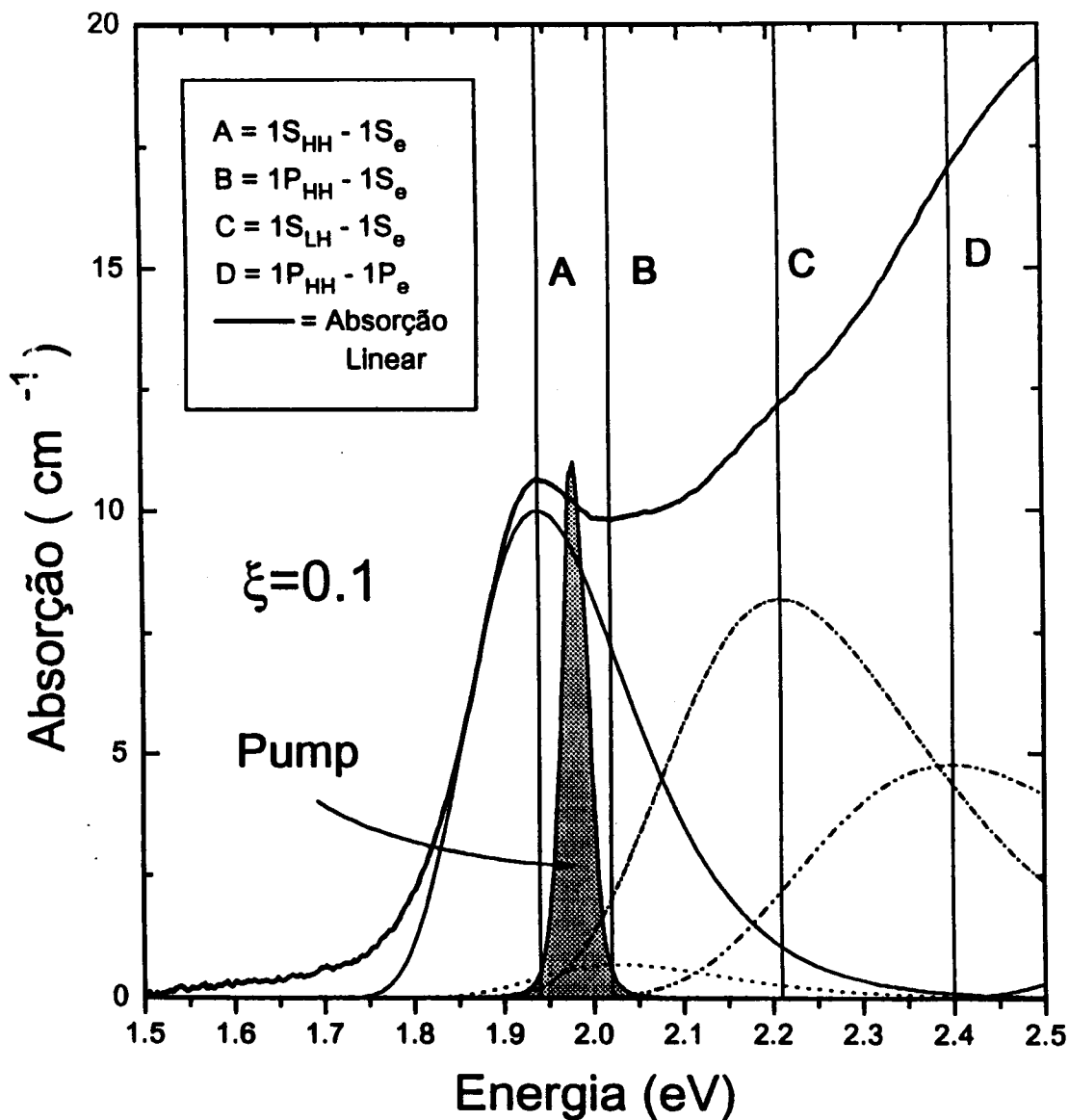


Figura 5.7: Espectro de absorção linear da amostra com QD de CdTe medido à temperatura ambiente. O espectro do pulso de excitação também é graficado para referência.

absorção da amostra na posição de atraso relativo entre os pulsos de excitação e de prova que se encontra anotada no seu lado direito. Para fins de referência, em todos os gráficos colocamos também a curva de absorção linear da amostra - a curva foi normalizada de tal modo que ela pudesse aparecer dentro dos limites da escala das medidas de  $-\Delta\alpha$  e portanto os valores da escala não devem ser utilizados para a leitura do valor do coeficiente de absorção linear.

Podemos ver que para grandes valores de atrasos negativos ( $-500$  fs), o espectro de absorção não sofre nenhuma alteração ( $-\Delta\alpha = 0$ ). Na posição de atraso igual a  $-60$  fs, notamos que ocorre um ligeiro aumento na transmissão da amostra numa região que vai de  $1.9$  eV até  $2.07$  eV ( $-\Delta\alpha > 0$ ). A evolução deste aumento de transmissão ocorre de tal forma que na posição de atraso seguinte ( $-40$  fs), toda a região coberta pelo espectro do pulso de prova apresenta um aumento de transmissão. A alteração da absorção neste atraso se caracteriza por apresentar um valor quase que constante em todos os valores de comprimento de onda. Quando o atraso é nulo ( $0$  fs), observa-se que há um aumento localizado na transmissão da amostra em torno do comprimento de onda que corresponde ao pico da primeira transição ( $1S_{HH} - 1S_e$ ). Após atingir uma variação máxima de amplitude em  $t_D \sim +20$  fs, o perfil das alterações na absorção da amostra sofre uma diminuição gradativa até desaparecer completamente em  $t_D \sim +520$  fs.

## 5.4 Discussão e interpretação

### 5.4.1 Saturação replicada

Para entender como ocorrem as mudanças do espectro de absorção, devemos observar que todas as transições acopladas pelo pulso de excitação têm como estado final o primeiro nível eletrônico de condução,  $1S_e$ . Se considerarmos essas transições no caso de cristalitos com um mesmo tamanho, veremos que a excitação de qualquer uma delas popula esse nível com elétrons, que ao preencherem todos os estados disponíveis ("state filling"), acabam impedindo que haja absorção através das outras transições. Na Figura 5.9, ilustramos essa situação. Podemos verificar que a transição  $1S_{HH} - 1S_e$ , representada pela linha sólida, satura a absorção para aquele nível eletrônico e impede que as transições  $1P_{HH} - 1S_e$  e  $1S_{LH} - 1S_e$  ocorram (linhas tracejadas). O detalhe do efeito de preenchimento de estado devido à excitação de uma das transições é que a saturação das transições que restam ocorre em energias diferentes. Ou seja, a saturação causada pela transição  $1S_{HH} - 1S_e$  em  $1.98$  eV, impede que ocorra absorção através das transições  $1P_{HH} - 1S_e$  em  $2.03$  eV e  $1S_{LH} - 1S_e$  em  $2.21$  eV e vice-versa.

Na situação em que realizamos as nossas medidas, a sobreposição do espectro do pulso de excitação com o espectro de cada transição alargada inhomogeneamente significa que apenas uma pequena fração daquelas transições está sendo saturada. No caso da transição  $1S_{HH} - 1S_e$ , a posição do espectro de excitação abrange aquelas transições que estão associadas aos cristalitos de menor tamanho, enquanto que no caso das transições  $1P_{HH} - 1S_e$  e  $1S_{LH} - 1S_e$  a excitação atinge cristalitos com um tamanho maior. Usando o mesmo raciocínio apresentado no parágrafo anterior, podemos ver que o pulso de excitação

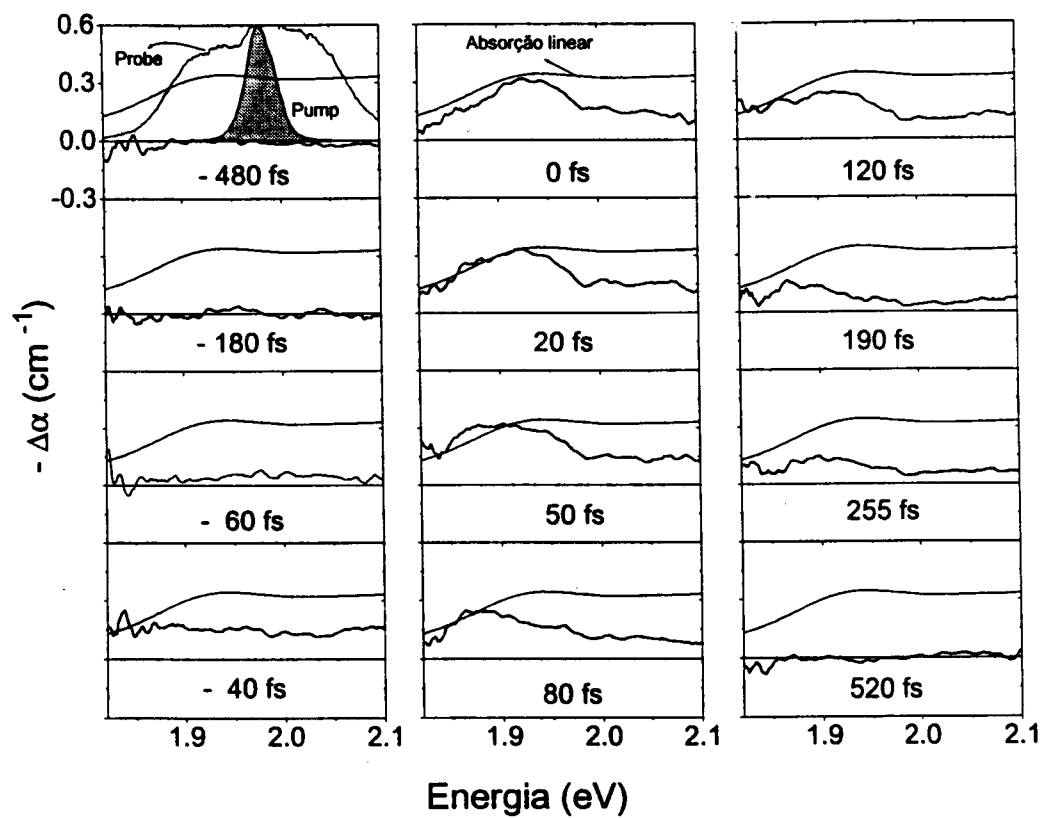


Figura 5.8: Medidas de espectroscopia de femtossegundos na amostra com “quantum dots” de CdTe. A curva apresentada em cada par de eixos corresponde às alterações do espectro de absorção da amostra na posição de atraso anotada na parte de baixo.

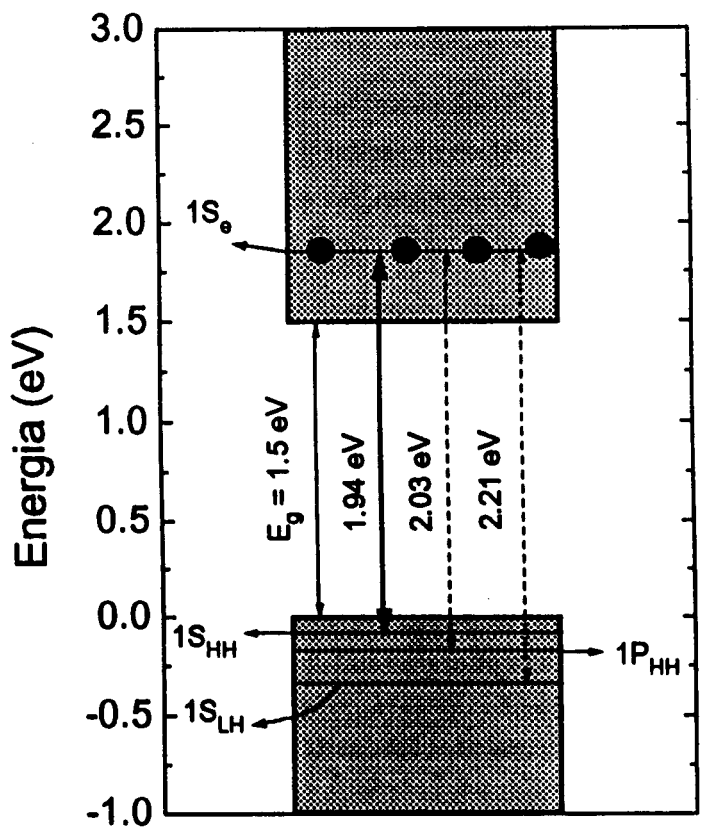


Figura 5.9: Saturação por preenchimento de estado das transições que terminam no nível  $1S_e$  do elétron num QD de mesmo tamanho.

Tabela 5.3: Buracos espectrais saturados pela excitação @ 1.98 eV e as suas respectivas réplicas

Saturação pela excitação @ 1.98 eV	Buracos réplicas (eV)
$1S_{HH} - 1S_e$	$1P_{HH} - 1S_e - 2.08 \text{ eV}$ $1S_{LH} - 1S_e - 2.27 \text{ eV}$
$1S_{LH} - 1S_e$	$1S_{HH} - 1S_e - 1.80 \text{ eV}$ $1P_{HH} - 1S_e - 1.86 \text{ eV}$
$1P_{HH} - 1S_e$	$1S_{HH} - 1S_e - 1.90 \text{ eV}$ $1S_{LH} - 1S_e - 2.14 \text{ eV}$

cria um buraco espectral no perfil das transições  $1S_{HH} - 1S_e$  em torno de sua frequência central e a saturação resultante cria buracos “réplicas” nos perfis das transições  $1P_{HH} - 1S_e$  (centrado em 2.08 eV) e  $1S_{LH} - 1S_e$  (centrado em 2.27 eV). No cálculo das posições dos buracos réplicas gerados pela saturação da transição  $1S_{HH} - 1S_e$ , usamos a Equação 5.1 para obter o valor de tamanho do cristalito correspondente à energia central do espectro do pulso de excitação. Com esse valor, usando as raízes adequadas das transições  $1P_{HH} - 1S_e$  e  $1S_{LH} - 1S_e$ , podemos calcular qual a energia relativa dos buracos criados nestas transições.

Adotando o mesmo procedimento do parágrafo anterior, calculamos as posições relativas dos buracos que resultam da saturação das transições  $1P_{HH} - 1S_e$  e  $1S_{LH} - 1S_e$  em 1.98 eV. O resultado está registrado na Tabela 5.3 e na Figura 5.10.

Na Figura 5.10 tanto os buracos espectrais criados pela excitação em 1.98 eV, quanto as suas réplicas, foram considerados como tendo uma largura idêntica à do espectro do pulso de excitação. Porém, essa aproximação só seria válida se o alargamento homogêneo de cada transição fosse razoavelmente estreito em comparação com o alargamento inhomogêneo causado pela distribuição de tamanhos e com o próprio espectro de excitação. Na verdade, o objetivo maior desta Figura é ilustrar em que posição do espectro os buracos réplicas são criados. Em estudos realizados por Peyghambarian et al.[74], a excitação de uma amostra de VDS com CdSe em duas posições diferentes do seu espectro de absorção, mostra que o alargamento homogêneo exerce um influência nas medidas de espectroscopia diferencial de absorção e portanto não pode ser desprezada. A importância deste tipo de alargamento se deve ao fato de que a saturação de uma linha homogênea apresenta um pico no seu valor central de energia, independente da posição da excitação em relação ao centro da linha. Para o caso das amostras com CdTe, utilizaremos um fator de

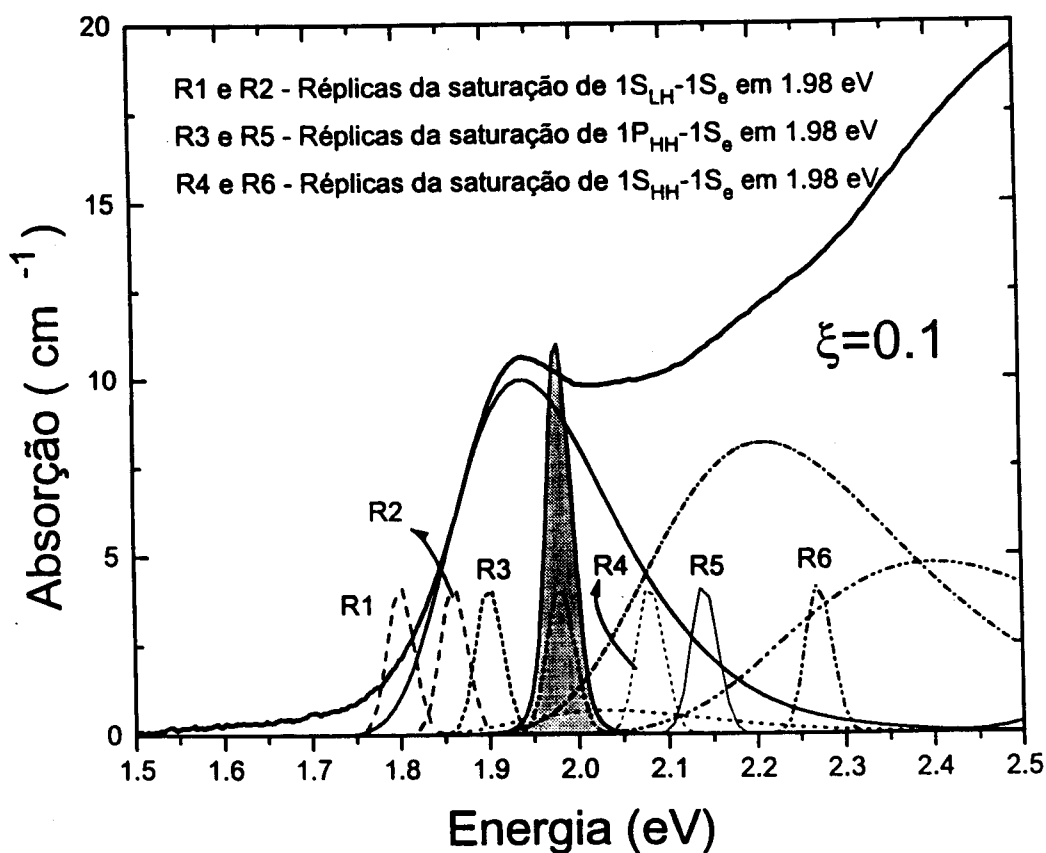


Figura 5.10: Buracos espectrais criados a partir da saturação das transições que terminam no estado  $1S_e$  do elétron pela pulso de excitação em 1.98 eV. Os buracos possuem a mesma largura do espectro do pulso de excitação.

alargamento homogêneo de 80 meV, conforme estimado por Esch et al. [71].

Considerando esse valor de alargamento homogêneo (80 meV), fizemos um cálculo simples de como os buracos espectrais criados pela excitação e as suas réplicas mudariam a absorção da amostra. Para isso, consideramos que a saturação causada pela excitação em 1.98 eV causa uma alteração de 2.5 % do valor da absorção de cada transição nesta energia. Como as réplicas aparecem em função dos buracos espectrais criados pela saturação da absorção em 1.98 eV, a variação da absorção causadas por eles é considerado como sendo a metade do buraco “principal”. Além disso, devemos levar em conta o peso relativo de cada transição saturada em 1.98 eV na mudança total do espectro de absorção da amostra. Para obter esse peso relativo, tomamos a razão entre a absorção de cada transição em 1.98 eV e o valor da absorção total nesta mesma energia. Da Figura 5.6 obtemos que o peso relativo de cada transição é igual a 86,2 % para a transição  $1S_{HH} - 1S_e$ , 5.6 % para a transição  $1P_{HH} - 1S_e$  e 8.1 % para a transição  $1S_{LH} - 1S_e$ . Em outras palavras, a saturação da transição  $1S_{HH} - 1S_e$  e das suas réplicas é responsável por 86,2 % das alterações observadas no espectro de absorção enquanto que as outras são responsáveis por uma mudança menor. Com esses valores, calculamos a amplitude de todos os buracos criados e depois de somar a contribuição de todos eles, obtemos um perfil das alterações que eles provocam no espectro de absorção. O resultado deste procedimento está mostrado na Figura 5.11, onde ele é comparado com o sinal medido da amostra de CdTe na posição de atraso de - 60 fs. Nesta Figura, graficamos também algumas curvas de  $-\Delta\alpha$  em outras posições de atraso que serão úteis na nossa discussão. Pela superposição que se observa entre as curvas do sinal medido com o calculado, podemos ver que nos instantes iniciais, o efeito dos buracos espectrais criados resulta numa alteração do espectro de absorção que é bastante compatível com o que se observa experimentalmente.

## 5.4.2 Dinâmica de buracos

Com esse panorama de como se processa a excitação da amostra, podemos agora tentar compreender quais são os mecanismos básicos que causam as alterações verificadas no espectro de absorção da amostra nas diversas posições de atraso. Na discussão que se segue, utilizaremos os dados apresentados na Figura 5.11. Em primeiro lugar, já verificamos que as mudanças causadas pela saturação das transições  $1S_{HH} - 1S_e$ ,  $1P_{HH} - 1S_e$  e  $1S_{LH} - 1S_e$  em 1.98 eV e as suas réplicas, nos instantes iniciais da excitação, apresenta uma boa concordância com o sinal que medimos na posição de atraso de - 60 fs. Isso é bastante razoável uma vez que neste atraso, o pulso de excitação realmente já está presente. Isso nos indica que já de início a presença do pulso de excitação satura todas as transições em 1.98 eV, criando simultaneamente os buracos e réplicas. As mudanças observadas no atraso seguinte, em - 40 fs, marcam o início das alterações que passam a ser determinadas pela população de buracos criadas nos níveis da banda de valência. Para entendermos porque isso ocorre, devemos notar que a excitação em 1.98 eV acopla somente as transições com estado final  $1S_e$  do elétron e os portadores aí injetados não podem relaxar para outro estado, uma vez que o nível eletrônico  $1P_e$  na banda de condução, é o que fica mais próximo deste estado e eles estão separados um do outro por um valor

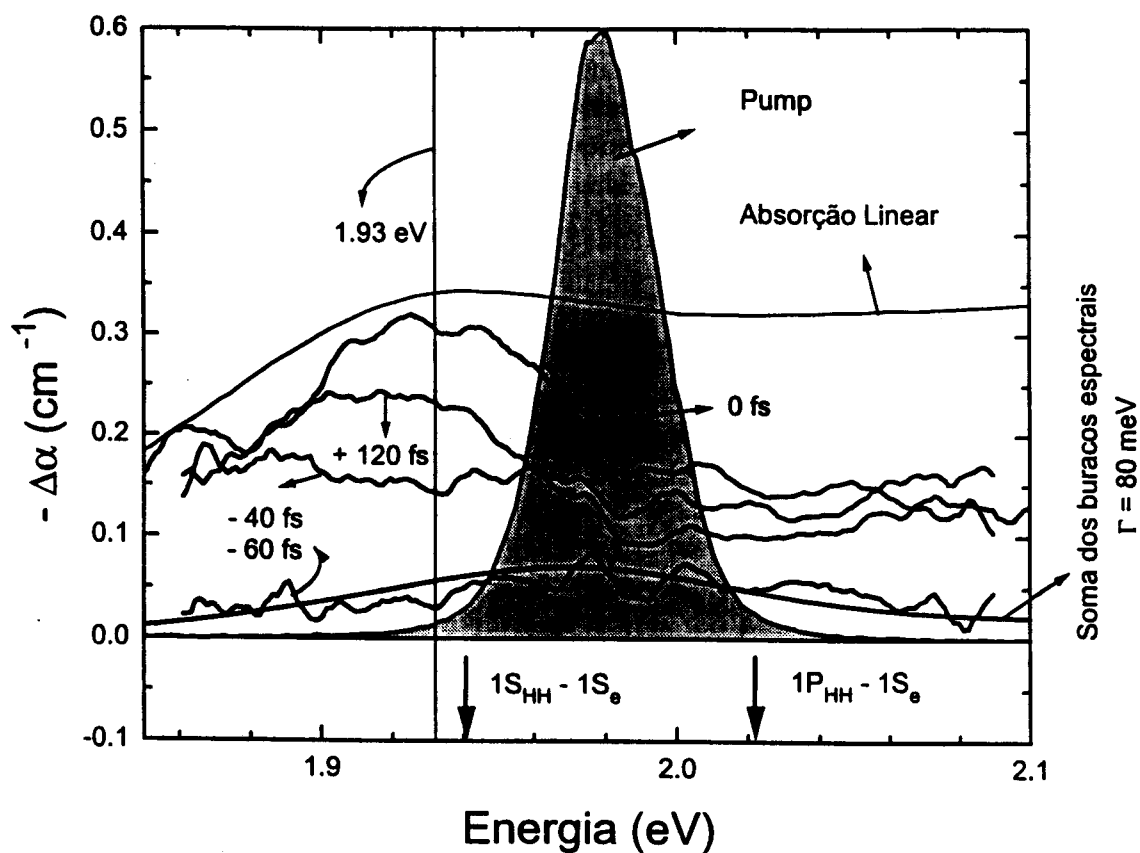


Figura 5.11: Comparação da alteração inicial no espectro de absorção da amostra com QD de CdTe causada pelos buracos espectrais criados pela excitação em 1.98 eV e suas réplicas, com o sinal medido em - 60 fs. As setas indicam as posições dos picos das transições excitadas pelo pulso de bombeamento.



de energia de 370 meV. Deste modo, como a energia de separação entre esses dois estados é muito maior do que a energia que qualquer mecanismo de transferência de energia aos elétrons (e.g.,  $k_B T \sim 25$  meV,  $\hbar\Omega_{LO} = 21$  meV - energia do fonon óptico LO)[11], os portadores criados devem permanecer no estado  $1S_e$  da banda de condução. Por outro lado, ao contrário dos elétrons, os buracos são criados em três diferentes níveis de valência que correspondem a três conjuntos de tamanho de cristalitos (ver Figura 5.12). No caso dos cristalitos onde os portadores são criados nos estados  $1P_{HH}$  e  $1S_{LH}$ , os níveis com menor energia abaixo deles estão vazios e ao relaxarem para os estados de menor energia ( $1P_{HH}$  e  $1S_{HH}$ ), eles também saturam a absorção nestas energias. Isso explica porque no atraso de - 40 fs, observamos uma saturação “plana” que se estende por todo o espectro do pulso de prova. Nos atrasos seguintes, de 0 fs em diante, observamos que o processo de termalização dos buracos acaba criando uma saturação mais localizada em torno da energia de 1.93 eV. Essa saturação é caracterizada por um pico e se localiza justamente numa região que corresponde aos estados de buracos de menor energia na banda de valência dos cristalitos excitados.

No trabalho apresentado na referência [73], medidas de espectroscopia foram realizadas numa amostra contendo “quantum dots” de CdSSe, que é excitada por pulsos de 25 ps de duração de um laser de Nd:YAG dobrado (532 nm) numa região próxima à transição  $1S-1S$ . Na análise que eles apresentam, argumenta-se que devido ao alargamento homogêneo das transições, em condições de temperatura ambiente não se deve observar o efeito de “hole burning”, pois nesta situação a transição  $1S_{HH} - 1S_e$  se comportaria como uma transição alargada homogeneamente e a sua saturação seria uniforme. De uma certa forma, esse argumento poderia ser considerado razoável se em nossas medidas, realizadas em temperatura ambiente, não observássemos um pico de aumento da transmissão em torno da transição  $1S_{HH} - 1S_e$ . A saturação plana que observamos no atraso de - 40 fs de nossas medidas, seguida por um aumento da transmissão localizado em torno de 1.93 eV não é consistente com essa hipótese. Em princípio, a evolução espectral da saturação da linha homogênea deveria se localizar desde o início em torno do centro da linha. Além disso, os resultados apresentados na referência [73] foram obtidos com pulsos com duração de 25 ps e com essa resolução temporal eles certamente não conseguiriam observar essa variação, que como vimos ocorre num intervalo de tempo menor do que 100 fs. Com a resolução temporal das nossas medidas e com a reprodução das mudanças no espectro de absorção da amostra, causadas pela saturação replicada de buracos nos instantes iniciais de excitação, podemos dizer que mesmo em condições de temperatura ambiente, o alargamento homogêneo não impede que o efeito de “hole burning” seja observado nestas amostras de QD. A diferença é que devido às características particulares deste material, a saturação não ocorre do mesmo modo que em outros sistemas, onde o buraco espectral aparece somente na posição do espectro de excitação.

Terminado o processo de relaxação dos buracos, os portadores permanecem em seus estados até se recombinarem. Pela Figura 5.8 observamos que a absorção se recupera totalmente em menos de 500 fs após a excitação. Esse tempo surpreendentemente rápido tem sido explicado como sendo devido a processos de relaxação dos portadores através de estados de armadilhas ligados à superfície do cristalito e/ou defeitos [25].

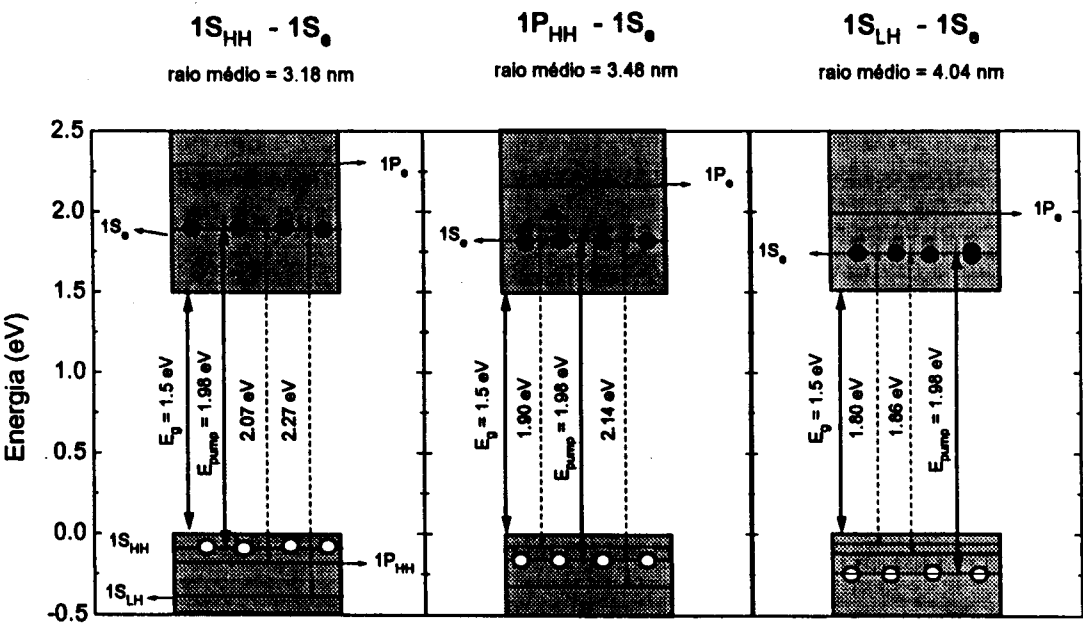


Figura 5.12: Relaxação dos buracos nos cristalitos de CdTe. O pulso de excitação cria uma população de buracos em diferentes níveis de energia que correspondem aos diferentes tamanhos de cristalitos.

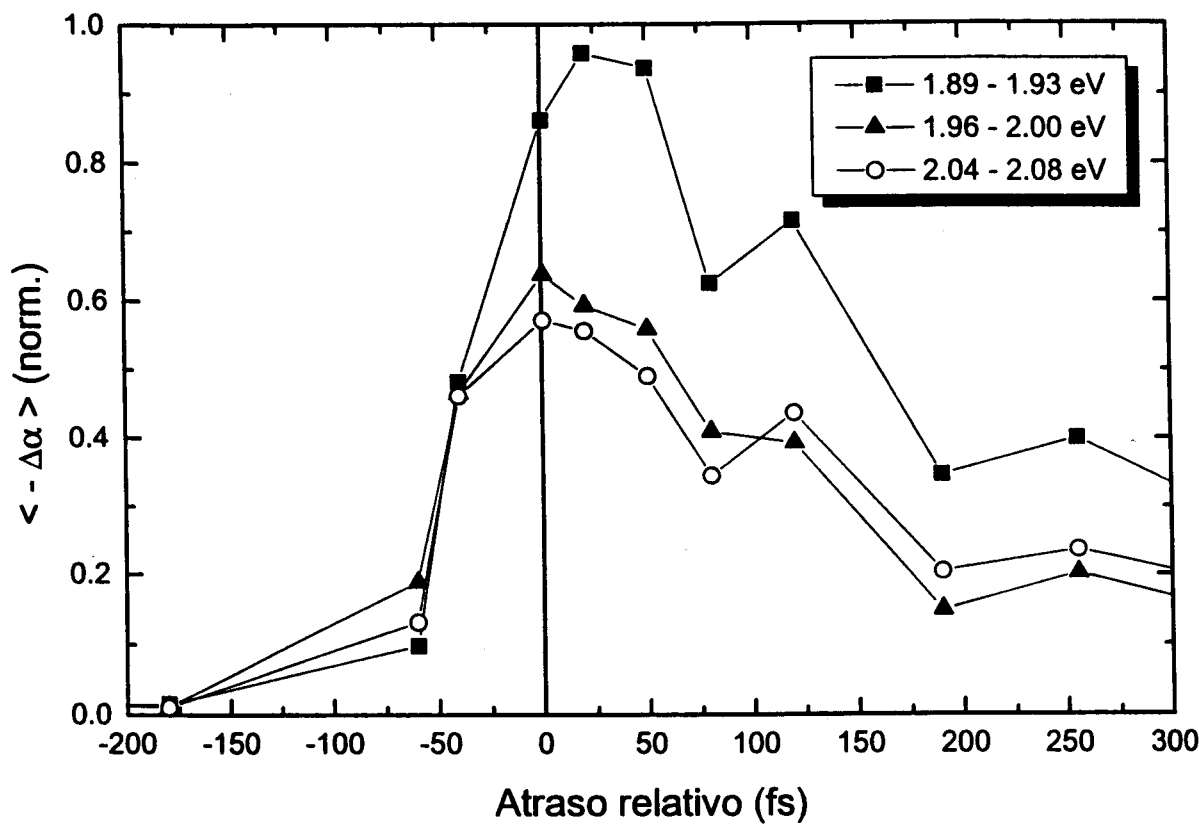


Figura 5.13: Variação da absorção da amostra com pontos quânticos de CdTe em função do atraso entre as pulsos. Os pontos de dados representam a média de 48 medições por ponto de absorção.

Na Figura 5.13 graficamos a evolução das alterações da absorção da amostra com QD de CdTe em algumas faixas do espectro em função do atraso. O procedimento para obter essas curvas é o mesmo que foi utilizado no caso da amostra CS-2.59 do Capítulo anterior. As faixas selecionadas são: I) 1.89 - 1.93 eV, II) 1.96 - 2.00 eV, e III) 2.04 - 2.08 eV. Através destas curvas, podemos ver claramente a dinâmica de relaxação dos buracos. Em primeiro lugar, podemos ver que nas três curvas a variação da absorção cresce por igual até o atraso de - 40 fs. Esse comportamento retrata a situação onde o pulso de excitação satura as inicialmente as transições  $1S_{HH} - 1S_e$ ,  $1P_{HH} - 1S_e$  e  $1S_{LH} - 1S_e$ . A partir daí, a faixa I, que cobre a região de menor energia, começa a apresentar uma variação de absorção muito maior do que as outras duas curvas. Esse aumento de  $-\Delta\alpha$  na faixa I, está relacionado ao processo de relaxação dos buracos, que decaem para os níveis de menor energia e aumentam a saturação nesta região. Além disso, verificamos que as faixas II e III, que cobrem as regiões de maior energia, atingem o máximo no atraso zero, enquanto que na faixa I esse valor só é atingido no atraso + 20 fs. Isso reflete o fato de que na faixa I estão localizados a maior parte dos níveis de energia para onde os buracos relaxam e assim, o máximo só ocorre após a relaxação dos buracos ter se completado. Para valores de atrasos maiores do que + 20 fs, verificamos que as três curvas decaem na mesma taxa até atingir o valor zero em + 530 fs. Nesse intervalo de atrasos, a termalização já ocorreu e os portadores começam a relaxar para os estados de armadilha.

A identificação da relaxação dos buracos é um resultado bastante interessante, pois em geral, nas medidas de espectroscopia diferencial de transmissão em semicondutores a dinâmica das mudanças é determinada pela evolução conjunta das populações dos elétrons e dos buracos. O que nos permite identificar esse processo nos QD é a peculiaridade do seu espectro de absorção que é formado por uma série de transições alargadas inhomogeneamente pela distribuição de tamanhos. A excitação óptica deste tipo de sistema atinge diferentes transições em diferentes cristalitos, ao contrário do que acontece num semicondutor do tipo "bulk" ou num "quantum well".

A observação da rápida termalização dos buracos indica que o mecanismo de espalhamento é bastante eficiente. Em função dessa observação, a pergunta que fazemos agora é: Qual o mecanismo que conduz o espalhamento dos buracos entre os níveis de valência? Nos parágrafos abaixo, fazemos uma discussão sobre esse assunto.

Em semicondutores polares do tipo "bulk" um dos principais mecanismos de espalhamento dos portadores ocorre através da interação com os fonons LO da rede. A taxa de espalhamento neste tipo de semicondutor é calculada na aproximação adiabática usando-se teoria de perturbação (interação de Froölich). A expressão para o cálculo das taxas de absorção e emissão de fonons é a mesma que foi utilizada no Capítulo 4. No caso do CdTe, os parâmetros são os seguintes:  $\epsilon_\infty = 7.1$ ,  $\epsilon_0 = 10.4$ ,  $\Omega_{LO} = 3.19 \times 10^{13}$  rad/s,  $m_{HH} = 0.4 m_0$  e  $\hbar\Omega_{LO} = 0.021$  eV. A excitação por um pulso com energia de 1.98 eV, resulta na criação de buracos na banda de valência com um excesso de energia de 95 meV. A taxa de emissão de fonons calculada é de  $22 \text{ ps}^{-1}$  e a taxa de absorção é de  $47 \text{ ps}^{-1}$ , o que resulta numa taxa combinada de espalhamento de  $69 \text{ ps}^{-1}$ , ou equivalentemente, numa constante de tempo de 15 fs. Apesar da taxa de espalhamento ser bastante rápida, é preciso considerar que este tempo de 15 fs, viola a aproximação adiabática utilizada no

modelo no qual está baseado este cálculo. Da frequência do fonon LO, temos que o modo de oscilação da rede ocorre num período igual a 197 fs. Além disso, devemos nos lembrar que nos QD de CdTe, os estados de energia dos buracos são constituídos por um conjunto de níveis discretos separados uns dos outros por valores de energia que variam de 3 a 6 vezes a energia do fonon LO do CdTe (21 meV). Portanto, para que os buracos relaxem para os níveis de menor energia, eles precisariam emitir vários fonons. Sob este aspecto, a dúvida que apresentamos é se num QD, esse tipo de transição é possível.

No caso que estamos considerando, o espalhamento do tipo buraco-buraco é descartado, pois nas condições em que as medidas foram realizadas, para cada cristalito temos em média, um par elétron-buraco excitado.

Uma outra possibilidade que permitiria a relaxação dos buracos seria a transição direta entre os níveis através da emissão radioativa de energia. Neste caso, através de medidas de espectroscopia deve ser possível observar a ocorrência das transição inter-subbandas.

Enfim, com as informações que possuímos, não temos condições de determinar corretamente qual o mecanismo de espalhamento dos buracos entre os níveis de valência. Para solucionar as dúvidas que apontamos, é preciso que investigações voltadas para a obtenção de informações mais específicas sejam realizadas.

## 5.5 Conclusão

Nesta experiência obtivemos resultados que nos permitiram observar a evolução dinâmica das alterações induzidas no espectro de absorção de amostras contendo “quantum dots” de CdTe através da excitação óptica. O fenômeno físico responsável pela saturação da absorção nestas amostras é o preenchimento de estados. Com um alargamento inhomogêneo causado pela existência de uma distribuição de tamanhos, vimos que o espectro do pulso de excitação cria buracos espectrais em diversas regiões do espectro de absorção da amostra. Na evolução dinâmica das alterações da absorção, a relaxação de buracos para níveis de valência de menor energia resulta no aparecimento de um pico no aumento da transmissão da amostra em torno da transição de menor energia. No cálculo do espectro de absorção linear da amostra verificamos que apesar da simplicidade do modelo que nós utilizamos, os níveis de energia das transições calculados são bastante razoáveis em comparação com os resultados obtidos por Oliveira et al. [72]. O problema que encontramos com esse modelo é que a regra de seleção não permite que algumas transições, observadas na experiência descrita na referência [72], sejam previstas.

# Capítulo 6

## Conclusões

As experiências apresentadas nesta dissertação envolveram uma série de estudos sobre as propriedades ópticas não-lineares dos vidros dopados com semicondutores. As amostras estudadas são de dois tipos distintos: o primeiro tipo apresenta inclusões semicondutoras de CdSSe com tamanhos grandes o suficiente para que as suas propriedades ópticas apresentem um comportamento semelhante ao de semicondutores “bulk”; o segundo tipo de amostra contém inclusões de CdTe e o tamanho dos cristalitos é pequeno o bastante para que efeitos de confinamento dimensional dos portadores sejam observados.

O estudo das propriedades ópticas das amostras foi realizado com a técnica de espectroscopia diferencial de transmissão resolvida no tempo. Essa técnica permite obter informações sobre as mudanças que são induzidas no espectro de transmissão da amostra, através de sua excitação óptica, no domínio temporal e espectral simultaneamente. A montagem experimental é razoavelmente complexa e a sua “construção” resultou num aprendizado bastante abrangente em termos de instrumentação de lasers de pulsos ultracurtos e a utilização de diversos fenômenos físicos (ganho e absorção saturáveis, automodulação de fase, dispersão de velocidade de grupo, amplificação óptica, etc ...) no controle das características de diversas partes do sistema. A disponibilidade deste sistema torna possível a realização de estudos bastante completos na área de fenômenos ultra-rápidos.

Em relação as propriedades ópticas não-lineares dos VDS, os resultados que obtivemos mostram que em vidros com inclusões semicondutoras, de tamanho médio muito maior que o raio de Bohr dos seus portadores (como é o caso das amostras de CdSSe estudadas), elas são dominadas por dois tipos de efeito: o de preenchimento de banda e o efeito Stark óptico. O primeiro tipo de efeito é o que domina na contribuição para a não-linearidade absorptiva da amostra enquanto que o efeito Stark óptico responde pela não-linearidade refrativa. Para estudar o efeito do preenchimento de banda utilizamos a amostra da Corning CS-2.59 que foi excitada ressonantemente no fundo da banda de condução por um pulso do laser CPM amplificado com duração de 60 fs e largura espectral FWHM de 8 nm. As mudanças induzidas pelo primeiro pulso foram testadas com um segundo pulso de prova, bem mais fraco, de 12 fs de duração e 60 nm de largura espectral (FWHM). O tempo de resposta deste efeito é bastante longo, da ordem de 20 ps, e a sua presença foi observada até a maior posição de atraso que nós investigamos. Observamos também que a excitação ressonante no fundo da banda de condução com um pulso de alta intensidade cria

uma densidade de portadores muito grande e nesta situação os processos de espalhamento se tornam muito importantes. Nas condições de nossas medidas, a absorção de com fonons LO resulta num aumento da transmissão da amostra em energias maiores do que aquela fornecida pelo espectro do pulso de excitação.

Com a amostra da Corning CS-2.62, estudamos as propriedades ópticas não-lineares dos VDS quando eles são excitados abaixo do seu limiar de absorção, isto é, na sua região de transparência. Os resultados obtidos mostram que nesta situação, a curva de absorção sofre um deslocamento instantâneo e rígido na direção de maiores energias. O deslocamento rígido, isto é, deslocamento sem nenhuma deformação do perfil espectral de absorção, só é possível porque a amostra é excitada fora da sua ressonância e neste caso não deve haver a geração de portadores reais, que tendem a deformar o formato do perfil da curva. O tempo de resposta é instantâneo no sentido de que ele segue basicamente o perfil temporal do pulso de excitação, isto é, ele basicamente dura somente enquanto a excitação está presente. Na verdade, observa-se que existe um pequeno deslocamento residual da curva de absorção que leva um tempo maior para se recuperar. Essa componente é atribuída à geração de uma pequena população de portadores na banda de condução, que pode estar ocorrendo devido a uma pequena sobreposição que existe entre a cauda da curva de absorção da amostra e o espectro do pulso de excitação ou através do efeito de absorção a dois fótons. Além disso, estudando a dependência do deslocamento em energia da curva de absorção em função da intensidade de excitação, verificamos que essa relação é linear até intensidades da ordem de  $0.3 \text{ GW/cm}^2$  e depois enfraquece e apresenta uma dependência menor até atingir uma saturação. Analisando todos esses resultados, fizemos vários testes que nos permitem afirmar que o efeito responsável por esse tipo de comportamento é o efeito Stark óptico. Esse resultado confirma a hipótese que já havíamos apresentado num trabalho anterior e representa a primeira observação direta deste tipo de efeito nos VDS.

Nas amostras de VDS com “quantum dots” de CdTe, fizemos uma análise dos níveis de energia do par elétron-buraco na presença de efeitos de confinamento quântico, partindo de um modelo simples, e encontramos uma boa concordância entre o espectro de absorção linear calculado e o medido. Verificamos que o alargamento inomogêneo introduzido pela distribuição de tamanho dos cristalitos da amostra é dominante e quando excitamos a amostra com o pulso amplificado do laser CPM ocorre uma espécie de saturação localizada que resulta no aparecimento de um buraco espectral na curva de absorção da amostra, que é peculiar no sentido de que ao contrário do efeito de “hole burning” de uma transição simples alargada inomogeneamente, no caso dos QD o espectro do pulso óptico satura várias transições alargadas inomogeneamente ao mesmo tempo. A ocorrência deste efeito de “hole burning” resulta da saturação da absorção devido ao efeito de preenchimento de estados, que representa a principal contribuição para a não-linearidade observada. A dinâmica das mudanças que ocorrem no espectro de absorção dos QD de CdTe mostra que a relaxação dos portadores fotoexcitados é dominada inicialmente pela relaxação dos buracos nos níveis de valência e posteriormente por uma relaxação de ambos os portadores para estados de armadilhas ligados à superfície e/ou defeitos e impurezas. O tempo de relaxação dos buracos observado é menor do que 50 fs e o tempo característico

do processo de recuperação da saturação, que ocorre posteriormente, é menor do que 500 fs. Esses tempos de resposta se diferenciam radicalmente daqueles apresentados pelos vidros comerciais e demonstram que a redução dos tamanhos das partículas semicondutoras altera os mecanismos de relaxação dos portadores excitados ópticamente. A identificação da relaxação dos buracos é um resultado bastante interessante, pois em geral, nas medidas de espectroscopia diferencial de transmissão em semicondutores a dinâmica das mudanças acaba sendo dominada pela população não-térmica dos elétrons que é mais lenta. O que nos permite identificar esse processo nos QD é a peculiaridade do seu espectro de absorção que é formado por uma série de transições alargadas inhomogeneamente pela distribuição de tamanhos. A excitação óptica deste tipo de sistema atinge diferentes transições em diferentes cristalitos, ao contrário do que acontece num semicondutor do tipo "bulk" ou num "quantum well". A observação da rápida termalização dos buracos está de acordo com o que se prevê na relaxação deste tipo de portador e se deve basicamente ao seu pequeno excesso de energia (devido à diferença de massas) e à maior eficiência do espalhamento buraco-buraco.

Concluindo, podemos dizer que os estudos realizados com amostras comerciais, que não apresentam efeitos de confinamento quântico e amostras preparadas especialmente onde esse tipo de efeito pode ser observado, nos permitiram obter resultados que abrangem a maior parte das propriedades ópticas de interesse neste tipo de material.



## Apêndice A

### Aquisição do espectro diferencial de transmissão da amostra com o OMA

Neste apêndice descrevemos como é realizada a aquisição do espectro diferencial de transmissão do feixe de prova pela amostra com o analisador óptico multi-canal (EG&G - mod. 1455). Como mostrado na Figura A.1, o pulso de prova, após passar pela amostra, tem o seu espectro disperso espacialmente através da grade de difração de um monocromador (FUNBEC-mod. UNICROM 100). O espectro disperso espacialmente é lançado sobre um "array" linear de 512 detetores do analisador óptico multi-canal e deste modo, conseguimos obter uma leitura do espectro em tempo real. O fator de calibração (nm/# detetores) da combinação monocromador-OMA é feita previamente utilizando-se algumas linhas de fontes de luz conhecidas (lasers de argônio @ 514.5 nm), He-Ne (@ 632.8 nm), vapor de cobre (@ 510 e 578 nm) e lâmpadas de Kr, Ne, etc...). O analisador óptico multi-canal é controlado por uma interface (EG&G - mod. 1461) que possui um módulo de memórias onde os espectros adquiridos podem ser armazenados e que pode ser acionado por um computador via GPIB.

Para medir um espectro simples, precisamos definir alguns parâmetros como o número de varreduras ( $N_{scan}$ ) que o OMA deve realizar e o tempo de cada varredura. Aumentando esses parâmetros podemos melhorar a relação sinal/ruído da medida do espectro.

Para medir o espectro diferencial de transmissão do feixe de prova pela amostra, nós utilizamos um programa de aquisição que aciona o controlador do OMA através de um microcomputador. A rotina básica seguida para realizar a aquisição é a seguinte:

1. Definimos o número de varreduras  $N_{scan}$  que será usado para realizar a aquisição de dois espectros de transmissão do feixe de prova pela amostra: um com o feixe de excitação presente,  $T(\omega)$ , e outro na sua ausência,  $T_0(\omega)$ . Definimos também o número de vezes que a operação de aquisição e subtração será realizada ( $N_{DIF}$ ). Zeramos as memórias do drive do OMA.
2. O controlador do OMA aciona o motor acoplado ao obturador mecânico, liberando o feixe de excitação, e por  $N_{scan}$  vezes, faz a aquisição do espectro  $T(\omega)$ . A cada nova varredura, o espectro obtido é somado ao conteúdo da memória M1 do drive e o resultado é armazenado novamente em M1.
3. O drive do OMA aciona o motor acoplado ao obturador mecânico, bloqueando o feixe de excitação, e por  $N_{scan}$  vezes, faz a aquisição do espectro  $T_0(\omega)$ . A cada nova varredura, o espectro obtido é somado ao conteúdo da memória M2 do drive e o resultado é armazenado novamente em M2.

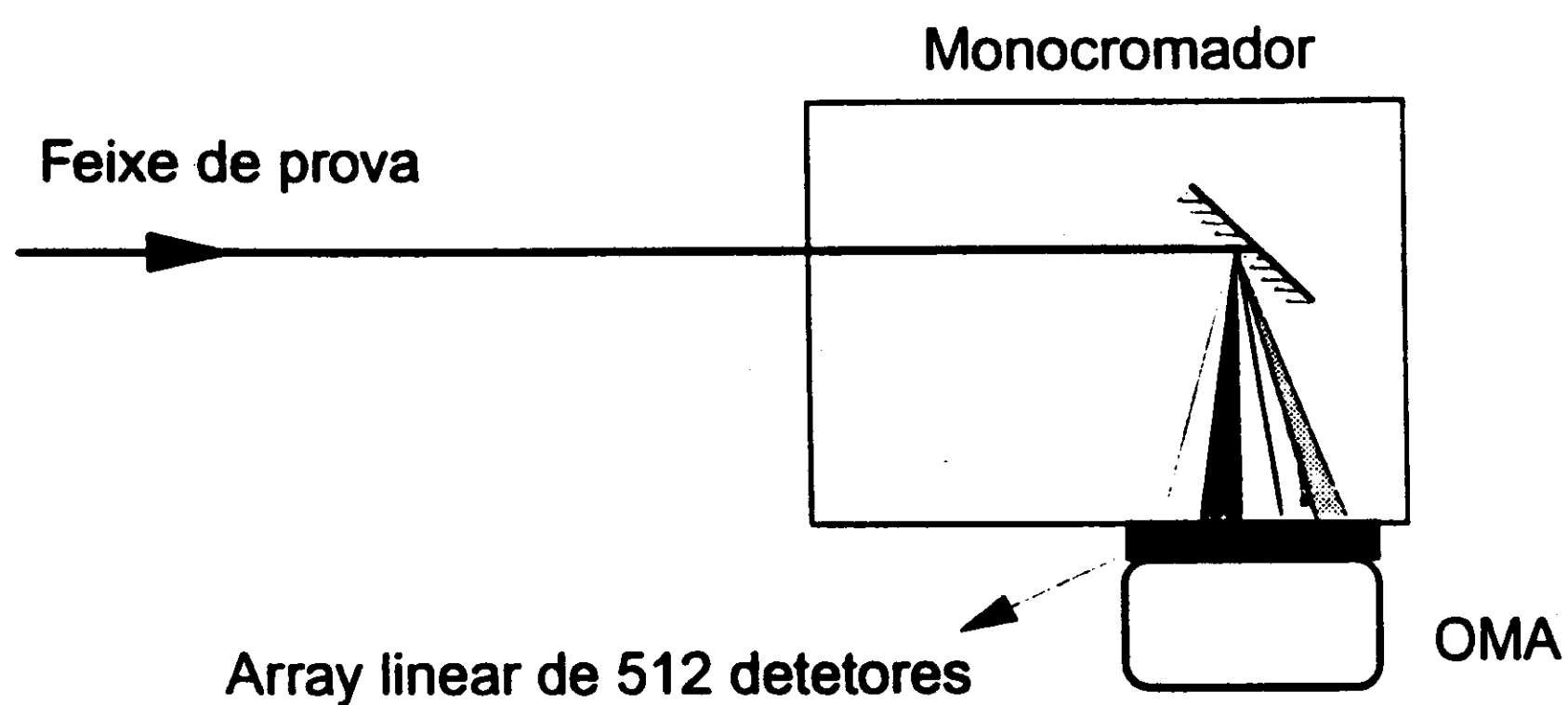


Figura .1: Analisador óptico multi-canal acoplado a um monocromador. A aquisição do espectro diferencial de transmissão é feita com a sincronização do OMA com um obturador mecânico, que bloqueia ou libera o feixe de excitação.

4. É feita a subtração dos espectros  $S_{OMA} = T(\omega) - T_0(\omega)$  internamente ao drive do OMA e o resultado é armazenado numa terceira memória M3,
5. Voltamos ao ponto 2 e o resultado da nova subtração é somado ao anterior que estava armazenado em M3. As operações 2-5 são repetidas por  $N_{DIF}$  vezes e a soma de todas as diferenças, que fica armazenada na memória M3, é enviada ao microcomputador que plota a curva em sua tela e salva os dados num arquivo.

Para obter o valor de  $DTS$  definido por

$$DTS = \frac{T(\omega) - T_0(\omega)}{T_0(\omega)},$$

fazemos uma medida exclusiva de  $T_0(\omega)$  e armazenamos os dados noutro arquivo. A divisão é feita no computador.

# Bibliografia

- [1] R. T. Bate, "The quantum-effect device: tomorrow's transistor ?," *Scientific American*, vol. , p. 78, mar 1988.
- [2] H. Haug and S. W. Koch, "*Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductor*", ch. 20. New Jersey: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1990. Semiconductor quantum dots.
- [3] W. Wu, J. N. Schulman, T. Y. Hsu, and U. Efron, "Effect of size nonuniformity on the absorption spectrum of a semiconductor quantum dot system," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, pp. 710–712, sep 1987.
- [4] T. Boggess, A.L.Smirl, and B.S.Wherrett, "Picosecond transient grating measurement of orientational effects in semiconductor," *Opt. Commun.*, vol. 43, p. 128, 1982.
- [5] D. A. B. Miller, "Dynamic nonlinear optics in semiconductors," *Laser Focus*, pp. 61–68, jul 1983.
- [6] A. Yariv, *Quantum electronics*, ch. 8, p. 155. N.Y.: 1988.
- [7] S.Schmitt-Rink, D.S.Chemla, and H.Haug, "Nonequilibrium theory of the optical Stark effect and spectral hole burning in semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 941, 1988.
- [8] C. Ell, J. Muller, K. E. Sayed, and H. Haug, "Influence of many-body interactions on the excitonic optical Stark effect," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 62, p. 304, 1989.
- [9] E. Gobel, "Ultrafast spectroscopy of semiconductors," *Optics and Photonics News*, vol. , p. 33, mai 1992.
- [10] W. H. Knox, "Femtosecond optical pulse amplification," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 24, p. 388, 1988.
- [11] Landolt-Börnstein, *New Series - Group III*, ch. 3.1. Madelung, M. Shulz and H. Weiss, 1982.
- [12] S.Schmitt-Rink, D.S.Chemla, and D.A.B.Miller, "Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells," *Advances in Physics*, vol. 38, pp. 89–188, 1989.

- [13] D.S.Chemla, "Nonlinear optics in quantum-confined structures," *Physics Today*, vol. , pp. 46–52, jun 1993.
- [14] Y. Silberberg, "Photonics switching devices," *Optics News*, vol. , p. , feb 1989.
- [15] L.H.Acioli, A.S.L.Gomes, and e C.B. de Araújo, "All-optical gate with picosend response in semiconductor-doped glasses," *Electron.Lett.*, vol. 25, p. 720, 1989.
- [16] Sérgio Tsuda, *Comutação Óptica Ultra-rápida com Vidros Dopados com Semicondutores*. Master's thesis, Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, Abril 1991.
- [17] D. Cotter, *Ultrafast Phenomena V*, : Springer-Verlag, 1986. High-contrast ultrafast phase conjugation in semiconductor-doped glasses.
- [18] N. Borrelli, D. Hall, H. Holland, and D. Smith, "Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass," *J.Appl.Phys.*, vol. 61, pp. 5399–5409, jun 1987.
- [19] B. G. Potter and J. H. Simmons, "Quantum size effects in optical properties of CdS-glass composites," *Phys.Rev.B*, vol. 37, pp. 10838–10845, jun 1988.
- [20] P.D.Persans, A. T. Y. Wu, and e M.Lewis, "Size-distribution-dependent optical properties of semiconductor microparticle composites," *J.O.S.A. B*, vol. 6, p. 818, 1989.
- [21] A. Ekimov and A. Onushchenko, "Quantum size effect in the optical spectra of semiconductor microcrystals," *Sov.Phys.Semicond.*, vol. 16, pp. 775–778, jul 1982.
- [22] J. A. de Medeiros Neto, *Desenvolvimento e Caracterização de Nanoestruturas do Tipo  $CdTe_xS_{1-x}$  em Vidros Borossilicatos*. PhD thesis, Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, Janeiro 1992.
- [23] R. Jain and R. Lind, "Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped glasses," *J.Opt.Soc.Am.*, vol. 73, pp. 647–653, may 1983.
- [24] Alexandre S. Duarte, *Desenvolvimento de um sistema de medição do índice de refração não-linear*. Master's thesis, Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, Dezembro 1992.
- [25] J. M. M. Rios, *Relaxações ultra-rápida em vidros dopados com CdTe*. PhD thesis, Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, Janeiro 1993.
- [26] M. R. X. de Barros, *Geração de Pulsos Ultracurtos e Estudo Relaxações Rápidas em Vidros Dopados com  $CdTe_{1-x}S_x$* . PhD thesis, Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, Outubro 1991.
- [27] E. Hanamura, "Very large optical nonlinearity of semiconductor microcrystallites," *Phys.Rev.B*, vol. 37, pp. 1273–1279, jan 1988.

- [28] G.R.Olbright, N.Peyghambarian, and S. e L.Banyai, "Optical nonlinearities of glasses doped with semiconductor microcrystallites," *Opt. Lett.*, vol. 12, p. 413, 1987.
- [29] P. Roussignol, *Nonlinearites optiques de microcristaux de semiconducteur CdSSe en matrice de verre. Dynamique des porteurs photoexcites et confinement quantique.* PhD thesis, Universite de Paris-SUD" - Centre D'Orsay, jun 1989.
- [30] P.Roussignol, D.Ricard, J.Lukasik, and C.Flytzanis, "New results on optical phase conjugation in semiconductor-doped glasses," *J.O.S.A. B*, vol. 4, p. 5, 1987.
- [31] S. Tsuda and C. H. B. Cruz, "Femtosecond response time in a polarization rotation switch using semiconductor-doped glasses," *Opt.Lett.*, vol. 16, pp. 1596–1598, 1991.
- [32] D. Cotter, M. Burt, and R. Manning, "Below-band-gap third-order optical nonlinearity of nanometer-size semiconductor crystallites," *Phys.Rev.Lett.*, vol. 68, pp. 1200–1203, fev 1992.
- [33] S.Schmitt-Rink, D. A. B. Miller, and D. S. Chemla, "Theory of the linear and non-linear optical properties of semiconductor microcrystallites," *Phys.Rev.B*, vol. 35, pp. 8113–8125, may 1987.
- [34] S. S. Yao, C.Karaguleff, A.Gabel, R.Fortenberry, C.T.Seaton, and G.I.Stegeman, "Ultrafast carrier and grating lifetimes in semiconductor-doped glasses," *Appl.Phys.Lett.*, vol. 46, p. 801, 1985.
- [35] M.C.Nuss, W.Zinth, and W.Kaiser, "Femtosecond carrier relaxation in semiconductor- doped glasses," *Appl.Phys.Lett.*, vol. 49, p. 1717, 1986.
- [36] M. Tomita and M. Matsuoka, "Laser-induced irreversible change of the carrier-recombination process in  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ -doped glasses," *J.O.S.A. B*, vol. 7, p. 1198, 1990.
- [37] D. S. Chemla, W. H. Knox, D. A. B. Miller, S.Schmitt-Rink, J. B. Stark, and R. Zimmermann, "The excitonic optical stark effect in semiconductor quantum wells probed with femtosecond optical pulses," *J. of Luminescence*, vol. 44, pp. 233–246, 1989.
- [38] C. H. de Brito Cruz and H. L. Fragnito, "Fenômenos ultra-rápidos: geração de pulsos laser ultracurtos e aplicações," Notas de física ifgw 3, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 1992.
- [39] Adriana L.C. Triques, *Amplificação e compressão de pulsos laser de femtossegundos.* Master's thesis, Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, Dezembro 1992.
- [40] A. Efros and A. Efros, "Interband absorption of light in a semiconductor sphere," *Sov.Phys.Semicond.*, vol. 16, no. , pp. 772–775, 1982.

- [41] C. Flytzanis and J. Hutter, *Contemporary nonlinear optics*, ch. 8, pp. 297–365. N.Y.: Academic Press, first ed., 1992.
- [42] J. Garnett, “Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions, - ii,” *Philos.Trans.R.Soc.London*, vol. 203, p. 385, 1904.
- [43] A. Miller, D. A. B. Miller, and S. Smith, “Dynamic non-linear optical processes in semiconductors,” *Advances in Physics*, vol. 30, pp. 697–800, 1981.
- [44] Y. Shen, *The principles of nonlinear optics*, ch. 22, p. 413. N.Y.: John Wiley and Sons, first ed., 1984.
- [45] H.Venghaus, S.Suga, and K.Cho, *Phys.Rev.B*, vol. 16, p. 4419, 1977.
- [46] S.Shah, *Phys.Rev.B*, vol. 9, p. 562, 1974.
- [47] R.E.Grove, F.Y.Wu, and S.Ezekiel, *Phys.Rev.A*, vol. 15, p. 227, 1977.
- [48] P. Becker, R. Fork, C. H. B. Cruz, J. Gordon, and C. V. Shank, “Optical stark effect in organic dyes probed with optical pulses of 6-fs duration,” *Phys.Rev.Lett.*, vol. 60, p. 2462, 1988.
- [49] N. Peyghambarian, S. Koch, M.Lindberg, B. Fluegel, and M. Joffre, “Dynamic stark effect of exciton and continuum states in CdS,” *Phys.Rev.Lett.*, vol. 62, p. 1185, 1989.
- [50] C.Hirlimann, J.F.Morhange, M.A.Kanehisa, A.Chevy, and C. H. B. Cruz, “Resonant excitonic optical stark effect in gase,” *Appl.Phys.Lett.*, vol. 55, p. 2307, 1989.
- [51] A. V. Lehmen, D. Chemla, J. Zucker, and J. Heritage, “Optical stark effect on excitons in gaas quantum wells,” *Opt.Lett.*, vol. 11, p. 609, 1986.
- [52] K. Tai, J. Hegarty, and W. Tsang, “Observation of optical stark effect in ingaas/inp multiple quantum wells,” *Appl.Phys.Lett.*, vol. 51, p. 152, 1987.
- [53] W.H.Knox, *Hot carriers in semiconductor nanostructures*, ch. IV.2, p. 313. N.Y.: Academic Press, first ed., 1992.
- [54] R.S.Miranda, G.R.Jacobovitz, and C. C. e M.A.F.Scarparo, “Positive and negative chirping of laser pulses shorter than 100 fsec in a saturable absorber,” *Opt.Lett.*, vol. 11, p. 224, 1986.
- [55] J.A. Valdmanis e R.L. Fork, “Design considerations for a femtosecond pulse laser balancing self phase modulation, group velocity dispersion, saturable absorption and saturable gain,” *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. QE-22, p. 112, 1986.
- [56] J.A. Valdmanis, R.L. Fork, and J. Gordon, *Opt.Lett.*, vol. 10, p. 131, 1985.



- [57] W. H. Knox, "The excitonic optical stark effect in semiconductor quantum wells probed with femtosecond optical pulses," *Optics & Photonics News*, vol. 44, pp. 233–246, 1992.
- [58] W. H. Knox, R.L.Fork, M. Downer, R. Stolen, and C. V. Shank, "Optical pulse compression to 8 fs at a 5-kHz repetition rate," *Appl.Phys.Lett.*, vol. 46, p. 1120, 1985.
- [59] E.P. Ippen and C.V. Shank, *Ultrashort light pulses*, ch. 2, p. 83. N.Y.: Springer Verlag, first ed., 1977.
- [60] N. Peyghambarian and S. Koch, "Femtosecond and coherent effects in bulk CdSe and CdSSe-doped glasses," *Revue Phys. Appl.*, vol. 22, pp. 1711–1715, dec 1987.
- [61] L. Narducci, S. Mitra, R. Shatas, P. Pfeiffer, and A. Vaidyanathan, *Phys.Rev.B*, vol. 14, p. 2508, 1976.
- [62] B. Ridley, *Quantum processes in semiconductors*, Vol. , Oxford Science publications, 1988.
- [63] J. Medeiros Neto, L. Barbosa, C. Cesar, O. Alves, and F. Galembeck, "Quantum size effects on  $CdTe_xS_{1-x}$  semiconductor-doped glass," *Appl.Phys.Lett.*, vol. 59, pp. 2715–2717, nov 1991.
- [64] A. Ekimov and A. Onushchenko, "Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal," *JETP Lett.*, vol. 40, pp. 1137–1139, oct 1984.
- [65] A. Baldereschi and N. Lipari, "Spherical model of shallow acceptor states in semiconductors," *Phys.Rev.B*, vol. 8, pp. 2697–2709, sep 1973.
- [66] A. Baldereschi and N. Lipari, "Energy levels of direct excitons in semiconductors with degenerate bands," *Phys.Rev.B*, vol. 3, pp. 439–450, jan 1971.
- [67] G. Grigoryan, E. Kazaryan, A. Éfros, and T. Yazeva, "Quantized holes and the absorption edge in spherical semiconductor microcrystals with a complex valence band structure," *Sov.Phys.solid State*, vol. 32, p. 1031, 1990.
- [68] J. Xia, "Electronic structures of zero-dimensional quantum wells," *Phys.Rev.B*, vol. 40, pp. 8500–8507, oct 1989.
- [69] A. Ekimov, F. Hache, M. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. Kudryavtsev, and T. Y. A. R. A. L. Efros, "Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions," *J.O.S.A. B*, vol. 10, p. 100, 1993.
- [70] M. Bawendi, W. Wilson, P. C. L. Rothberg, T. Jedju, M. Steigerwald, and L. Brus, "Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdSe clusters," *Phys.Rev.Lett.*, vol. 65, p. 1623, 1990.



- [71] V. Esch, B. Fluegel, G. Khitrova, H. Gibbs, X. Jiajin, K. Kang, S. Koch, L. Liu, S. Risbud, and N. Peyghambarian, "State filling, coulomb, and trapping effects in the optical nonlinearity of CdTe quantum dots in glass," *Phys.Rev. B*, vol. 42, p. 7450, 1990.
- [72] C. de Oliveira, A.M. de Paula, F. P. Filho, J. M. Neto, L.C. Barbosa, O. Alves, A. Menezes, J.M.M. Rios, H. Fragnito, C.H.B. Cruz, and C.L. Cesar, "Photoluminescence excitation spectroscopy as a probe of the quantum dot size distribution in CdTe-doped-glasses," *submetido para apresentação na conferência Quantum Electronics and Laser Science 94.*, vol. , p. , 1994.
- [73] P.Roussignol, D.Ricard, and C.Flytzanis, "Phonon broadening and spectral hole burning in very small semiconductor particles," *Phys.Rev.Lett.*, vol. 62, p. 312, 1989.
- [74] N.Peyghambarian, B.Fluegel, D. Hulin, A. Migus, M. Jofre, A. Antonetti, S. Koch, and M. Lindberg, "Femtosecond optical nonlinearities of cdse quantum dots," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 25, pp. 2516–2522, dec 1989.