

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

GABRIEL DE OLIVEIRA CAMPOS

Determinação do índice de refração não linear em vidros de  
tungstênio-chumbo-fósforo

São Carlos  
2022

GABRIEL DE OLIVEIRA CAMPOS

Determinação do índice de refração não linear em vidros de tungstênio-chumbo-fósforo

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Programa de Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Bacharel em Física.

São Carlos  
2022

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

**Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação da IFSC, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Campos, Gabriel de Oliveira

Determinação do índice de refração não linear em vidros de tungstênio-chumbo-fósforo/ Gabriel de Oliveira Campos; orientador Cleber Renato Mendonça – São Carlos, 2022.

20 p.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2022.

1. Vidros ópticos. 2. Varredura-Z. 3. Óptica não linear. I. Título. II. Mendonça, Cleber Renato, orient.

## RESUMO

O interesse em estudar vidros de tungstênio-chumbo-fósforo ( $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-WO}_3$ ) advém, dentre outros motivos, da alta resistência conferida pelas ligações entre W-O-P e da formação de nuvens eletrônicas altamente polarizáveis com unidades de tungstênio octaédrico ( $\text{WO}_6$ ), além da facilidade de otimização dos efeitos não lineares via adição de dopantes - proporcionados por matrizes vítreas em geral. Nesse âmbito, buscando avaliar o quão significativas são as não linearidades dessa matriz, o presente trabalho se aterá em realizar a determinação do índice de refração não linear ( $n_2$ ) para cinco amostras com diferentes concentrações molares de  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$  e  $\text{WO}_3$ , abordar alguns aspectos gerais sobre óptica não linear e deconvoluir os fundamentos das técnicas experimentais empregadas - com maior enfoque na técnica de Varredura-Z, responsável pela determinação do índice de refração não linear das amostras -, avaliando os resultados obtidos e buscando uma conclusão sobre a possível aplicação dos compostos em tecnologias ópticas.

**Palavras-chave:** Vidros ópticos. Varredura-Z. Óptica não linear.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	6
2	ASPECTOS TEÓRICOS:.....	6
2.1	PRINCIPIOS DE ÓPTICA NÃO LINEAR:.....	6
2.2	A TÉCNICA DE VARREDURA-Z E A DETERMINAÇÃO DE $N_2$ : .....	8
2.3	BGO E A ORIGEM DAS NÃO LINEARIDADES: .....	10
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
3.1	DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS: .....	11
3.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS: .....	12
3.2.1	ÓPTICA LINEAR: .....	12
3.2.2	ÓPTICA NÃO LINEAR: .....	12
4	RESULTADOS.....	13
4.1	CARACTERIZAÇÃO LINEAR: .....	13
4.2	CARACTERIZAÇÃO NÃO LINEAR:.....	15
5	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	19
6	REFERÊNCIAS.....	19

## 1 INTRODUÇÃO

O advento dos LASER's - do inglês "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation" – em meados de 1960, possibilitaram, dentre outras conquistas, a exploração de inúmeros efeitos ópticos em virtude de serem fontes de luz intensa, monocromática e com elevada coerência espacial [2]. Junto a tal invenção, a capacidade tangível de gerar campos eletromagnéticos de amplitudes comparáveis às do campo elétrico atômico, propiciou uma revolução na exploração de eventos não lineares de interação entre luz e matéria, além de direcionar a utilização desses efeitos na produção de novas tecnologias. Nesse ínterim, seja nas telecomunicações ou na óptica integrada, a busca por materiais com altas não linearidades tornou-se alvo direto de análise dentro dos inúmeros campos da física e, em particular, os materiais vítreos, por possuírem boa facilidade de produção e uma enorme capacidade de otimização da composição por meio da adição de dopantes, trouxeram ainda mais enfoque para esse domínio de pesquisa.

Os vidros de tungstênio-chumbo-fósforo, produzidos através do tratamento térmico entre  $\text{PbHPO}_4$  e  $\text{WO}_3$  e alvos do estudo em questão, são bons candidatos para caracterização não linear, uma vez que possuem alta resistência - conferida pelas fortes ligações entre W-O-P – e, no incremento de  $\text{WO}_3$ , nuvens eletrônicas altamente polarizáveis com unidades de tungstênio octaédrico  $\text{WO}_6$ , que corroboram com o aparecimento de não linearidades em escalas consideráveis [1]. Sendo assim, o presente texto buscará analisar as contribuições da concentração de trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) no aparecimento das não linearidades em cinco amostras de  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-WO}_3$ , apresentando os aspectos gerais envolvidos nos modelos teóricos empregados nos ajustes experimentais, bem como suas reais concordâncias junto aos dados obtidos. Concretizada a caracterização das propriedades ópticas não lineares dos compostos vítreos via Varredura-z, será analisado a efetiva possibilidade de aplicações em dispositivos ópticos.

## 2 ASPECTOS TEÓRICOS

### 2.1 PRINCÍPIOS DE ÓPTICA NÃO LINEAR

Consideremos inicialmente a incidência de luz com alta intensidade (da ordem  $10^8\text{V/m}$ ) e sobre um determinado meio. Para esta situação, a relação constitutiva do eletromagnetismo para a polarização deixa de ser puramente linear e passa a sofrer contribuições do campo elétrico em ordens superiores, de acordo com:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0\chi^{(1)}\mathbf{E} + \epsilon_0\chi^{(2)}\mathbf{E}^2 + \epsilon_0\chi^{(3)}\mathbf{E}^3 + \dots + \epsilon_0\chi^{(n)}\mathbf{E}^n \quad (1)$$

Cada um dos termos que aparecem na Eq. (1) introduz efeitos ao sistema, alguns deles amplamente úteis na produção de tecnologias ópticas. A título de exemplificação, os materiais que apresentam uma predominância do termo de  $\chi^{(2)}$ , dentre outros efeitos, conseguem produzir fótons com o dobro da frequência dos fótons incidentes - gerando uma radiação com o dobro da frequência de entrada - tal processo denomina-se geração de segundo harmônico (SHG). Outro efeito interessante está relacionado a materiais que apresentam uma polarização total composta pela soma das parcelas da susceptibilidade de terceira ordem ( $\chi^{(3)}$ ) com a de primeira ordem ( $\chi^{(1)}$ ), para esses casos, é válida a expressão:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0\mathbf{E}(\chi^{(1)} + \chi^{(3)}E^2) = \epsilon_0\chi''\mathbf{E} \quad (2)$$

Considerando a ligação direta entre a susceptibilidade e índice de refração e também usando o fato de  $E^2$  ser proporcional à intensidade da luz incidente ( $I$ ), torna-se possível obter a relação expressa na Eq. (3), com  $\tilde{n}$  complexo.

$$\tilde{n} = \sqrt{1 + \chi''} \approx 1 + 1/2 (\chi^{(1)} + \chi^{(3)}I) \quad (3)$$

Extraindo a parte real da Eq. (3), obtém-se a fórmula para o denominado Efeito Kerr Óptico, responsável por retratar a variação no índice de refração do meio pela incidência de altas intensidades de luz. Logo, para um meio com essas características, o índice de refração passa a ser escrito como uma parcela linear adicionado a uma contribuição não linear proporcional à intensidade da luz incidida, de acordo com:

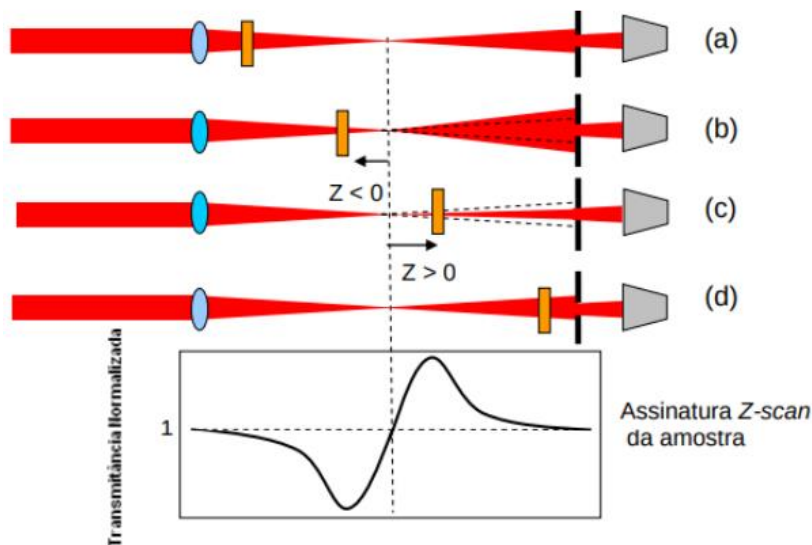
$$n = n_0 + n_2I \quad (4)$$

Nota-se então um fenômeno de auto ação, ou seja, a ação da luz sobre o meio altera sua própria propagação dentro daquele meio. Logo, materiais que apresentam altos valores de  $n_2$  se tornam excelentes candidatos para aplicações em tecnologias e dispositivos ópticos, dado que conseguem adaptar seus índices de refração mediante a ação externa de uma radiação. Os procedimentos acerca da determinação de  $n_2$  e sua teoria serão abordados na **Seção 2.2**.

## 2.2 A TÉCNICA DE VARREDURA-Z E A DETERMINAÇÃO DE $n_2$

De modo geral, a técnica de Varredura-Z consiste em variar a posição da amostra entre duas posições  $-z$  e  $+z$ , de modo que, ao percorrer um determinado caminho retilíneo, diferentes intensidades de luz incidam sobre a amostra (devido a focalização do feixe), ocasionando o aparecimento ou não de fenômenos não lineares. Como a frente de onda que transpassa a amostra não possui distribuição de intensidade homogênea, haverá a ação de uma automodulação espacial de fase e, especificando ainda mais, ocorrerá a indução de autofocalização ou autodesfocalização a depender do sinal de  $n_2$  da amostra. Visando exemplificar o processo, consideremos o caso da **Fig. 1**, que demonstra a Varredura-z (Z-Scan) para um material que exhibe efeito Kerr, com  $n_2 > 0$  e sob um feixe de distribuição de intensidade gaussiana. Observa-se a indução de uma desfocalização do feixe coletado pela íris/detector para posições inferiores a  $z = 0$  e a produção de uma focalização para posições superiores a  $z = 0$ , em virtude da dependência do índice de refração não linear com a intensidade. Buscando desconsiderar os efeitos lineares da amostra, adiciona-se uma normalização para a transmitância, dividindo a potência coletada pelo detector pela potência em regiões longe da ação não linear. O comportamento característico da Varredura-Z é denominado “Assinatura z-scan” e o ajuste da curva de transmitância normalizada fornece os valores de  $n_2$  para as amostras.

**Figura 1:** Exemplificação do processo de z-scan para uma amostra de  $n_2 > 0$  e seu respectivo sinal de transmitância normalizada em função da posição da amostra.



Fonte: [5].

Partindo para uma análise quantitativa da relação entre  $n_2$  e a curva de transmitância normalizada, iniciemos considerando um feixe com perfil espacial gaussiano e propagação na parte positiva de  $z$ . Nesse contexto o campo elétrico é descrito por:

$$E = E_0(t) \frac{\omega_0}{\omega(z)} e^{\left[ -\frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{R(z)} \right]} e^{-i\phi(z,t)} \quad (5)$$

com  $R(z)$  e  $\omega(z)$  de acordo com as relações:

$$R(z) = z \left( 1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right) \quad e \quad \omega^2(z) = \omega_0^2 \left( 1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right) \quad (6)$$

No momento que o feixe transpassa o material, surge uma diferença de fase a ser considerada expressa, na aproximação de variação lenta de envoltória, por:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \frac{\Delta\phi_0}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} e^{\frac{-r^2}{\omega^2(z)}} \quad (7)$$

Conhecidas as expressões para o campo elétrico e diferença de fase antes de entrar na amostra e ao sair, a transmitância fica determinada puramente pela aplicação da fórmula:

$$T(z, \Delta\phi_0) = \frac{|E(z, r = 0, \Delta\phi_0)|^2}{|E(z, r = 0, \Delta\phi_0 = 0)|^2} \quad (8)$$

Para amostras que possuem uma espessura tal que os efeitos de variação do diâmetro do feixe possam ser desprezados em seu interior, a expressão da transmitância pode ser consideravelmente simplificada, possibilitando a escrita de uma expressão para  $n_2$  somente em termos da diferença entre pico e vale da curva normalizada ( $\Delta T_{P-V}$ ) [5]. Portanto, sendo  $\omega_a$  o raio da cintura do feixe na abertura do detector (íris) do experimento e  $r_a$  o raio da abertura da íris, a relação direta entre a curva de transmitância normalizada e o índice de refração não linear fica expressa de acordo com seguinte relação:

$$n_2 = \frac{(\Delta T_{P-V})\lambda}{0.812 \frac{-r_a^2}{\omega_a^2(z)} e^{\frac{-r_a^2}{\omega_a^2(z)}} 0.25 LI_0} \quad (9)$$

Conseqüentemente, a determinação do valor do índice de refração não linear acontece através do levantamento das curvas de transmitância normalizada em função da posição da amostra e seus respectivos ajustes.

### 2.3 BGO E A ORIGEM DAS NÃO LINEARIDADES

De forma geral, o modelo BGO (Bolling, Glass, and Owing) - [9] - surge como uma alternativa para interpretar o espectro para  $n_2$  obtido experimentalmente. Sua estrutura consiste em assumir a matéria formada por osciladores não lineares clássicos, proporcionando a formulação de modelo para a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria através de mecânica clássica. Como hipótese, primeiramente é assumido que a frequência do laser ( $\omega$ ) é muito diferente da frequência de ressonância do material ( $\omega_0$ ), ou seja,  $\omega \gg \omega_0$  ou  $\omega \ll \omega_0$ ; a hipótese seguinte consiste em utilizar a segunda hiperpolarizabilidade proporcional ao quadrado da polarizabilidade linear. Desse modo, o valor de  $n_2$  em  $m^2/W$  pode ser determinado através de:

$$n_2 = \frac{5(gs)(n_0^2 + 2)^2(n_0^2 - 1)^2}{6n_0^2 c \omega_0 \hbar (Ns)} \quad (10)$$

Com  $g$  sendo o parâmetro de anarmonicidade,  $s$  é a força efetiva do oscilador,  $c$  a velocidade da luz,  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida,  $N$  é a densidade de íons responsável pela não linearidade do material e  $n_0$  é o índice de refração linear em um certo  $\lambda$ .

A determinação da dispersão do índice de refração linear  $n_0$ , foi fundamentada na aplicação da aproximação de Sellmeier – uma relação de caráter empírico, válida apenas para materiais transparentes e que associa a resposta do meio à incidência de radiação com o modelo de osciladores harmônicos [12]. Tomando somente os seus primeiros termos, a relação se resume na seguinte expressão:

$$n_0 \approx \sqrt{A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C}} \quad (11)$$

Sendo  $\lambda$  o comprimento de onda incidido e  $A$ ,  $B$ ,  $C$  parâmetros livres no ajuste dos dados experimentais.

Calculados os valores do índice de refração linear em função do comprimento de onda, torna-se possível encontrar as constantes  $Ns$  e  $\omega_0$  por meio da solução da equação:

$$\frac{4\pi(n_0^2 + 2)}{6(n_0^2 - 1)} = \frac{m(\omega_0^2 - \omega^2)}{e^2(Ns)} \quad (12)$$

Logo, considerando os valores de  $Ns$ ,  $\omega_0$  e  $n_0$ , o ajuste BGO dos dados experimentais obtidos com a técnica de varredura-z fornece, por meio da Eq. (10), um valor para “ $gs$ ”. Uma

maneira de estimar o valor de  $s$  consiste em analisar a razão entre a densidade de osciladores não lineares ( $N_s$ ) e a densidade de íons de oxigênio ( $N_{ox}$ ) na amostra, uma vez que o oxigênio é o elemento que mais contribui para a não linearidade óptica em vidros óxidos [8]. O valor de  $N_{ox}$  é encontrado através de:

$$N_{ox} = \frac{\rho N_A f_{ox}}{M} \quad (13)$$

definindo o valor de  $s$  para  $N \approx N_{ox}$ , sendo  $\rho$  a densidade dos vidros,  $N_A$  a constante de Avogadro,  $f_{ox}$  a fração molar de oxigênio e  $M$  a massa molar da amostra vítrea.

### 3 MATERIAIS ANALISADOS

Os tópicos que se seguem buscarão analisar os aspectos gerais sobre os exemplares utilizados, além de fundamentos básicos sobre sua produção.

#### 3.1 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

O trabalho se ateve a analisar o comportamento óptico linear e não linear de cinco amostras com composição vítrea  $Pb_2P_2O_7-WO_3$ , variando as concentrações molares de acordo com  $(100\% - X\%) Pb_2P_2O_7 - (X\%) WO_3$  - com  $X$  valendo 20, 30, 50, 60 e 70. Em síntese, as amostras são obtidas através de um tratamento térmico do sal  $PbHPO_4$  e  $WO_3$  a aproximadamente  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , dado que, em temperatura de cerca de  $310\text{ }^\circ\text{C}$  o hidrogenofosfato de chumbo passa por uma reação de desidratação resultando na produção de  $Pb_2P_2O_7$  [1].

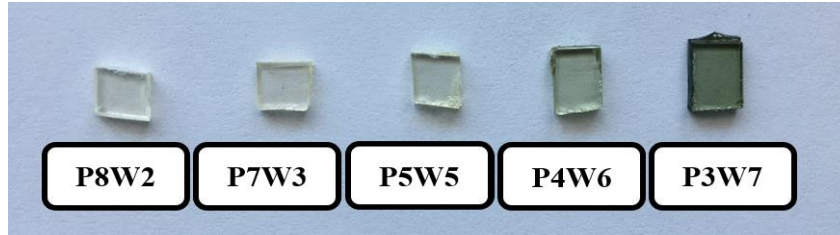
Os vidros empregados neste trabalho foram produzidos pelo Prof. Danilo Manzani (IQSC/USP) e são apresentados na **Fig. 2**, sendo suas respectivas abreviações/concentrações expostas na **Tabela 1**.

**Tabela 1:** Nomenclatura e descrição das concentrações presentes nas amostras.

[% mol]	<b>P8W2</b>	<b>P7W3</b>	<b>P5W5</b>	<b>P4W6</b>	<b>P3W7</b>
<b>Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	80	70	50	40	30
<b>WO<sub>3</sub></b>	20	30	50	60	70

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

**Figura 2:** Imagem das amostras de vidro analisadas ao longo do presente trabalho e respectivas abreviações. A ordem exposição considera o aumento da concentração de  $WO_3$ .



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

## 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS:

### 4.1.1 ÓPTICA LINEAR:

A determinação do comportamento dos vidros frente ao regime linear da luz se deu pela elaboração das curvas de absorção e transmitância pelo uso de um espectrômetro UV-Vis varrendo a região entre 300 nm e 1100 nm, possibilitando estimar os valores de GAP das amostras via: extensão da região de engrandecimento da absorção e através do método Tauc [13] – sendo o último fundamentado na plotagem de  $(\alpha hv)^{1/2}$  versus a  $hv$  (energia) - onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção do material - e analisar o ponto de interseção com o eixo x. O valor de  $\alpha$  segue da lei de Beer-Lambert (com  $l$  a espessura do material), dada por

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} \therefore \alpha = l^{-1} \ln (I_0/I) \quad (14)$$

Os dados coletados através do espectrômetro também foram base a para a determinação do índice de refração linear dos materias - via equação de Sellmeier (11) e relações de Fresnel para incidência normal, relacionando o índice de refração linear e a transmissividade de acordo com

$$T = \frac{4n_1n_0}{(n_1 + n_0)^2} \therefore T = \frac{(4 - 2T) + (16 - 16T)^{0.5}}{2T} \quad (15)$$

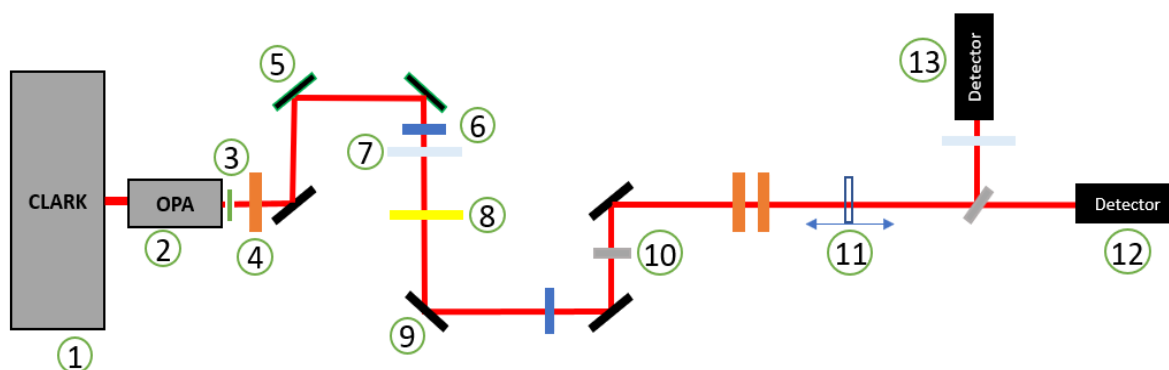
Essa análise forneceu os dados necessários para a aplicação do ajuste Bolling, Glass, and Owing (BGO) [9].

### 4.1.2 ÓPTICA NÃO LINEAR:

Em linhas gerais, a determinação do índice de refração não linear teve sua realização dada por meio do esquema experimental ilustrado na **Fig. 3**, sendo ele formado por: um laser

de Ti:Safira de pulsos ultracurtos (150 fs, 750 nm e taxa de repetição de 1 KHz) - (1), um amplificador óptico paramétrico (OPA) - (2), responsável por gerar os diferentes comprimentos de onda via efeitos não lineares, um conjunto de cristais p/ indução dos efeitos não lineares - (3), polarizador - (4), um conjunto de espelhos dielétricos - (5), íris - (6), lente colimadora - (7), rede de difração - (8), espelho - (9), divisor de feixes - (10), sistema mecânico para translação das amostras controlado por *software* - (11), detector para índice de refração não-linear - (12), detector para absorção multifotônica - (13). Além de demonstrar os componentes experimentais, a **Fig. 3** também busca ilustrar o caminho óptico percorrido pela luz, partindo do laser (1) e encerrando nos fotodetectores (12,13).

**Figura 3:** Ilustração da montagem experimental de Z-Scan utilizada. As numerações indicadas na figura seguem a discussão do parágrafo acima.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após o posicionamento das amostras no sistema mecânico - (11) e o alinhamento sistema óptico, o experimento teve como fundamento variar a posição dos materiais em passos de 165  $\mu\text{m}$ , de modo que as amostras fossem sujeitas a diferentes intensidades luminosas e produzissem variações na intensidade de luz captada no fotodetector - (12); vide **seção 2.2** para detalhes da teoria. O intervalo de coleta dos pontos se restringiu ao regime de 500 nm à 700 nm, em saltos de 10 nm até 650 nm e 20 nm para comprimentos de onda superiores.

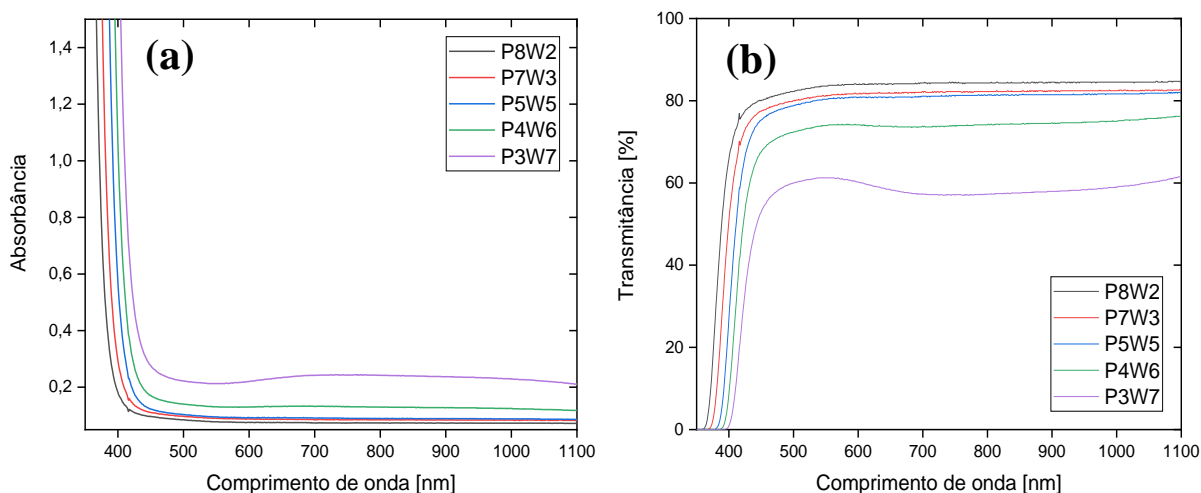
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO LINEAR

Na **Fig. 4(a)** encontra-se o gráfico de transmitância e na **Fig. 4(b)** o gráfico da absorbância. Analisando os resultados, torna-se perceptível a dependência entre a concentração de  $\text{WO}_3$  e o deslocamento para o vermelho das curvas de absorbância. Sendo assim, compostos com maior teor de  $\text{WO}_3$  irão apresentar menores energias de GAP. Vale ressaltar também o

aparecimento de uma pequena banda absorção centrada em 800 nm para P3W7 e P4W6, impossibilitando a aplicação do ajuste de Sellmeier e BGO para estas amostras. Esta banda está associada, segundo [10, 11], à transição eletrônica d-d das espécies de  $W^{5+}$  reduzido presente nas amostras, bem como a transição de elétrons entre espécies de  $W^{5+}$  reduzido e  $W^{6+}$  oxidado.

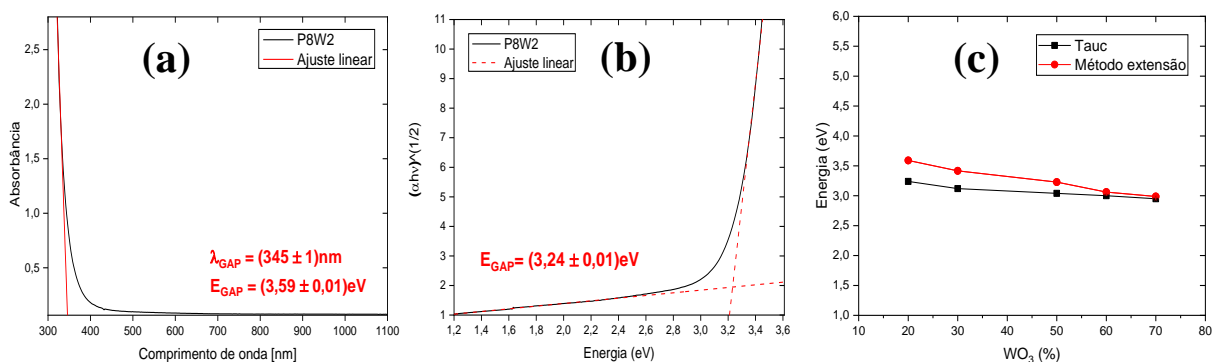
**Figura 4:** Gráficos de transmitância (a) e absorbância (b) para as 5 amostras vítreas.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

A estimativa para o GAP dos materiais prosseguiu-se da mesma forma que havia sido discutido na seção 3.2.1. Os gráficos na **Fig. 5** representam os resultados obtidos para P8W2 via método da extensão da região de engrandecimento (**Fig. 5(a)**) e via método de Tauc (**Fig. 5(b)**). Os resultados para todas as amostras em função da concentração molar de trióxido de tungstênio se encontram na **Fig. 5(c)**, evidenciando que são baixas as divergências entre os dois métodos.

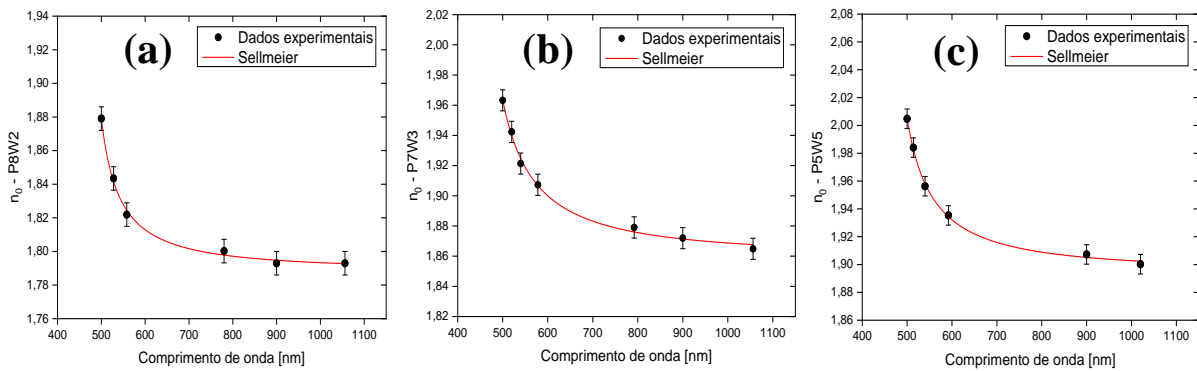
**Figura 5:** Determinação da energia de gap através da curva de absorbância (a) e pelo método de Tauc (b) para a amostra de P7W3. O gráfico em (c) mostra a comparação entre as energias de GAP obtidas pelos dois métodos



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Finalmente, para o término da análise linear das amostras, o trabalho se concentrou em determinar os valores de índice de refração linear através das relações de Fresnel e da aproximação de Sellmeier. Considerando novamente as discussões das seções 3.2.1 e 2.3, as dispersões de  $n_0$  obtidas para P8W2, P7W3 e P5W5 foram ajustadas segundo a Eq. (11) - e resultaram nos gráficos apresentados na Fig. 6, bem como os coeficientes de Sellmeier dispostos na Tabela 2.

**Figura 6:** Dados experimentais do índice de refração obtidos via relações de Fresnel (círculos sólidos). A linha vermelha corresponde ao ajuste via equação de Sellmeier.



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Tabela 2:** Valores dos coeficientes advindos do ajuste de Sellmeier para a dispersão do índice de refração.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C [nm<sup>2</sup>]</b>
<b>P8W2</b>	$3,14 \pm 0,01$	$0,061 \pm 0,009$	$211000 \pm 5000$
<b>P7W3</b>	$3,31 \pm 0,03$	$0,15 \pm 0,03$	$182000 \pm 8000$
<b>P5W5</b>	$3,47 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,01$	$196000 \pm 5000$

Fonte: Elaborado pelo autor.

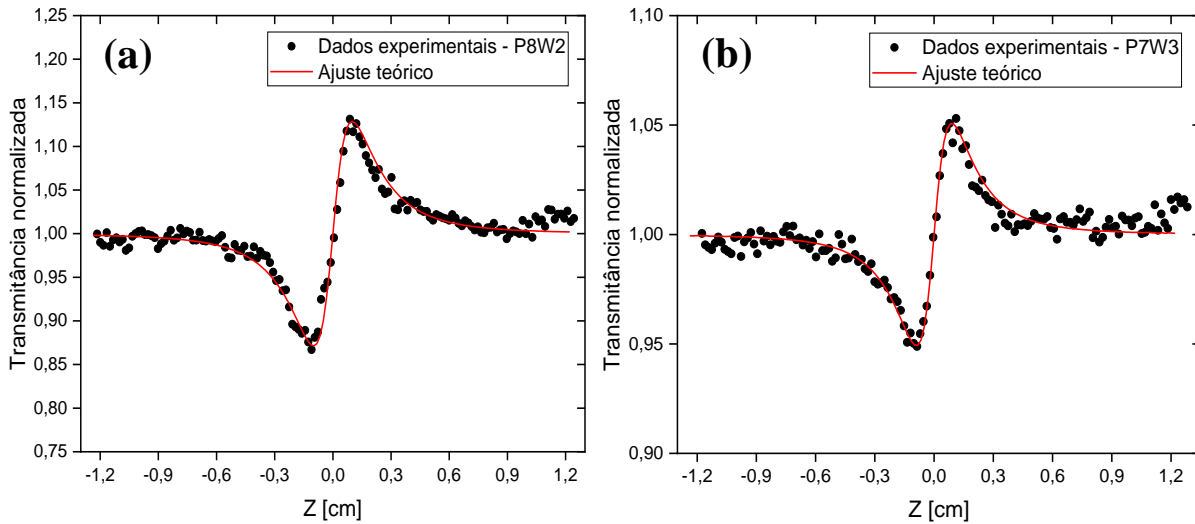
Abstrai-se dos gráficos o decréscimo do índice de refração linear ( $n_0$ ) à medida que o comprimento de onda se aproxima do vermelho. É possível notar também uma dependência do índice de  $n_0$  com a concentração de  $WO_3$  – aumento de  $n_0$  com o aumento de [%mol]  $WO_3$  -, valendo ressaltar que os resultados concordam com os valores de literatura [1].

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO NÃO LINEAR:

Tendo em vista a discussão teórica sobre o experimento de z-scan e a determinação de  $n_2$  apresentada na seção 2.2, os gráficos da Fig. 7 exemplificam a assinatura e os ajustes aplicados para dois dos conjuntos de dados obtidos, sendo a Fig. 7(a) - para P8W2 em  $\lambda = 595$

nm – e a **Fig. 7(b)** - para P7W3 em  $\lambda = 575$  nm. Vale salientar que o mesmo procedimento foi realizado para todos os comprimentos de onda coletados entre o intervalo de 500 nm e 700 nm e não houve grandes divergências entre os resultados coletados e o ajuste.

**Figura 7:** Exemplificação dos resultados obtidos para a Varredura-z e seus respectivos ajustes teóricos para as amostras P8W2(a) e P7W3(b).



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

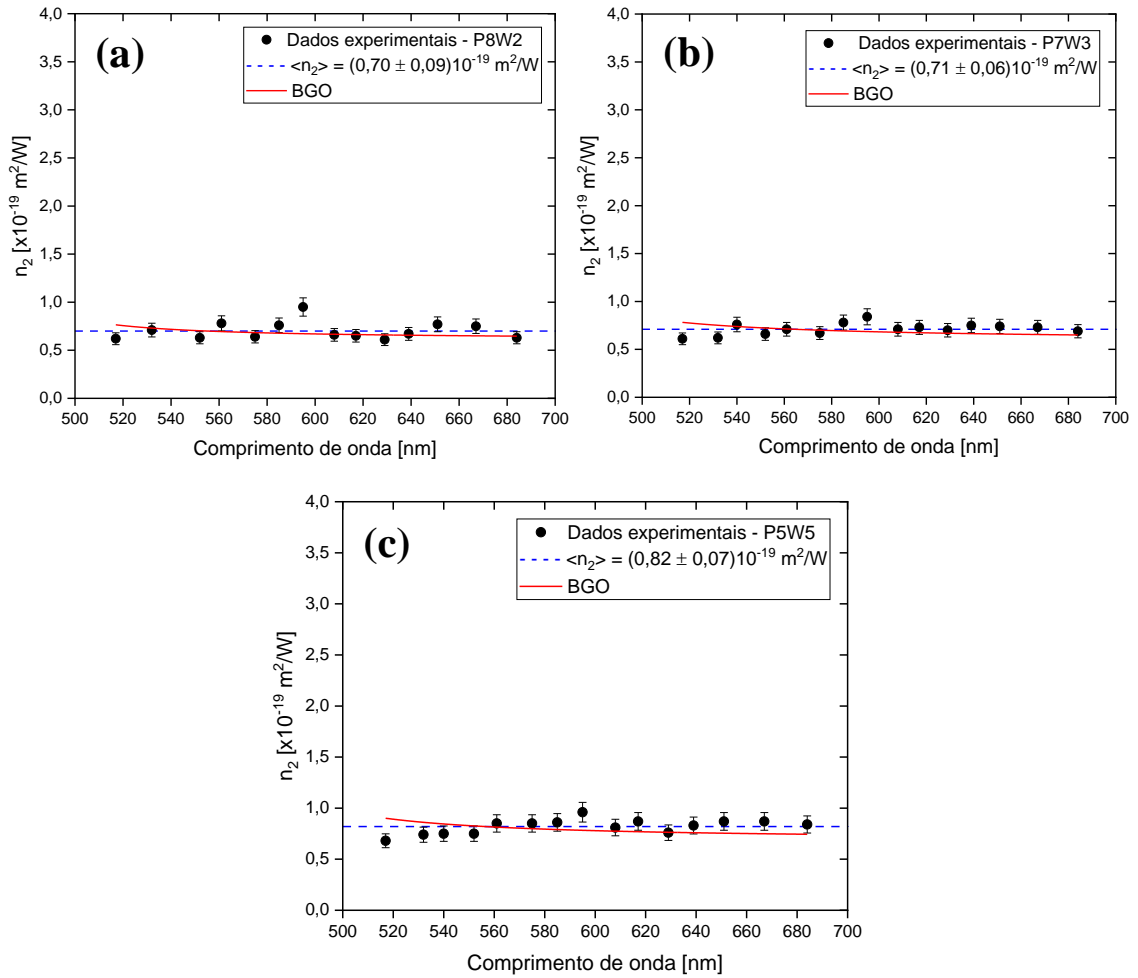
Com a aplicação dos ajustes para as curvas experimentais, foram obtidos os valores de  $n_2$  em função do comprimento de onda analisado, bem como seus valores médios e os respectivos desvios. Os resultados para as amostras P8W2, P7W3, P5W5 e o ajuste BGO encontram-se na **Fig. 8**. Os dados base para o modelo BGO, calculados via Eq. (12), localizam-se na **Tabela 3**. Visando a minimização dos erros associados ao processo de determinação de  $N_s$  e  $\omega_0^2$  – que poderia ser determinado puramente através da resolução de um sistema para dois valores de  $n_0$  e  $\omega$ , optou-se pela utilização de inúmeros valores de índice de refração  $n_0$  e a realização de uma regressão linear para gráficos de  $\omega^2 \times \frac{4\pi e^2(n_0^2+2)}{6m(n_0^2-1)}$ .

**Tabela 3:** Valores de  $N_s$  e frequência de ressonância das amostras.

	<b>P8W2</b>	<b>P7W3</b>	<b>P5W5</b>
<b><math>N_s</math> [íons/cm<sup>3</sup>]</b>	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^{23}$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{23}$	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^{23}$
<b><math>\omega_0^2</math> [rad<sup>2</sup>.s<sup>-2</sup>]</b>	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{32}$	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{32}$	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{32}$

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

**Figura 8:** Espectro do índice de refração não linear das amostras P8W2 (a), P7W3 (b) e P5W5 (c).



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Os valores encontrados através ajuste BGO para a constante  $G_s$  das três amostras sem absorção linear estão dispostos na **Tabela 4**. Submetendo as amostras vítreas a uma medição de densidade através do experimento de Arquimedes, surge a possibilidade encontrar o valor da força do oscilador ( $s$ ) através da Eq. (13) e da condição  $N_{oxi} = N$  - uma vez que são os átomos de oxigênio os responsáveis pelo aparecimento das não linearidades em vidros óxidos. Como o valor de  $N_s$  já é conhecido da Eq. (12), surgem como resultados para  $s$  os valores também colocados na **Tabela 4**, além de seus respectivos erros.

**Tabela 4:** Resultados para os coeficientes do modelo BGO.

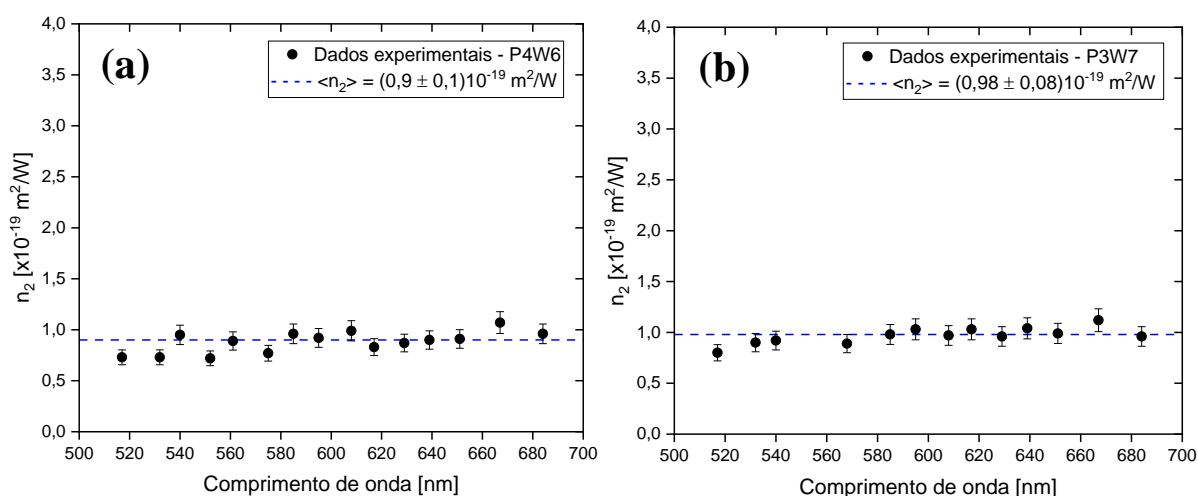
	<b><math>G_s</math></b>	<b><math>s</math></b>	<b><math>G</math></b>
<b>P8W2</b>	$0,237 \pm 0,009$	2,59	$0,092 \pm 0,003$
<b>P7W3</b>	$0,181 \pm 0,006$	2,90	$0,062 \pm 0,002$
<b>P5W5</b>	$0,187 \pm 0,007$	2,95	$0,063 \pm 0,002$

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Conclui-se, via análise da **Tabela 4**, que as não linearidades das amostras são em grande parte decorrentes dos íons de oxigênio, uma vez que, tipicamente, para vidros óxidos, o valor da força do oscilador (s) é de aproximadamente 3 [8]. Tal fato pode ser ainda mais sustentando ao lembrarmos dos agregados de tungstênio octaédrico, incorporando à estrutura uma maior polarizabilidade e, conseqüentemente, consideráveis não linearidades.

Para as amostras P4W6 e P3W7, em consequência da banda de absorção linear centrada em 800nm, foram efetuados somente os gráficos dos dados, da média e do desvio associado ao conjunto de dados experimentais. Os resultados obtidos estão expostos na **Fig. 9**.

**Figura 9:** Espectro do índice de refração não linear para as amostras P4W6 (a) e P3W7 (b).

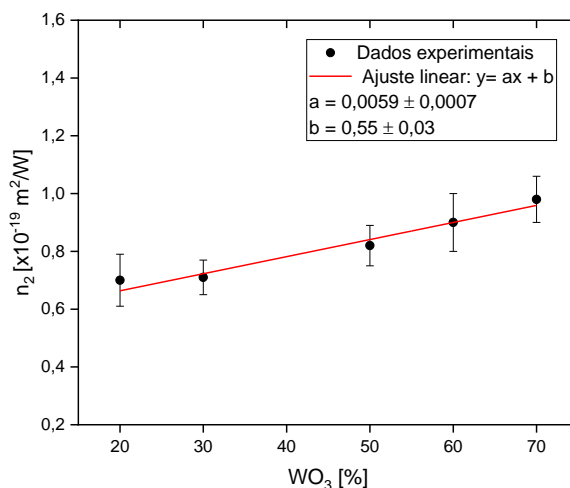


**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Considerando os resultados (**Figs. 8 e 9**) obtidos, nota-se uma relação direta entre o índice de refração não linear e o incremento de  $\text{WO}_3$ . Partindo a análise do valor de  $n_2$  da sílica ( $0,21 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$ ) [7], pode-se concluir que todas as amostras possuem consideráveis índices de refração não lineares na região espectral analisada, sendo aptos para possíveis em dispositivos ópticos.

Visando ainda avaliar a dependência retratada no parágrafo anterior, os dados coletados para as médias do índice de refração não linear para cada uma das amostras foram graficados em função das respectivas concentrações de  $\text{WO}_3$ . Avaliando esses resultados, expostos na **Fig. 10**, infere-se que, dentro da margem de erro, os dados conseguem ser relacionados através de uma regressão linear, evidenciando a boa correlação entre os dados (coeficiente angular e o coeficiente linear do ajuste se encontram na legenda do mesmo gráfico).

**Figura 10:** Gráfico relacionando o índice de refração não linear -  $n_2$  – com a concentração de  $\text{WO}_3$  das amostras.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

## 6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em âmbito geral, a realização do estudo permitiu a familiarização com inúmeros conceitos de óptica não linear e tratamento de dados, além de introduzir o ambiente de pesquisa na área da física experimental. Dentre as principais conclusões, podem ser citadas: a obtenção da dispersão do índice de refração linear das amostras – evidenciando a dependência da concentração de  $\text{WO}_3$  com  $n_0$ ; a determinação do índice de refração não linear para as cinco amostras via varredura-z, demonstrando o aumento de  $n_2$  em virtude do aumento da concentração de  $\text{WO}_3$  e, por fim, o ajuste dos resultados experimentais para  $n_2$  através do método BGO, relacionando o aparecimento das consideráveis não linearidades com os oxigênios presentes nas amostras.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] - Manzani, D. et al. Thermal, structural and optical properties of new tungsten lead-pyrophosphate glasses - Opt. Mater. 33. 2011.
- [2] - ABEGÃO, Luis Miguel Gomes. **Propriedades ópticas não lineares de compostos orgânicos: chalconas e corantes de oxazóis**. 2017. 151 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2017.

- [3] - PELOSI, André Gasparotto. Caracterização do índice de refração não linear em vidros teluretos. 2019. 20 f. TCC (Graduação) - Curso de Física, IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.
- [4] - SILVA, Kleber José Rosario da. Medidas de Não-Linearidades Utilizando a Técnica de Varredura-Z Aplicada a Mistura Ácido Oleico e Beta-Caroteno. 2011. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.
- [5] - BARBANO, E. C. Técnica de varredura-Z com pulsos de femtossegundo e geração de terceiro harmônico. 2012. 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- [6] - MALAGÓN, Luis Arturo Gómez. ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NÃO LINEAR DE VIDROS ESPECIAIS E COLÓIDES. 2008. 131 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Departamento de Física – Ccen, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.
- [7] - MILAM, D, Review and assessment of measured values of the nonlinear refractive-index coefficient of fused silica. Appl Opt. 1998 Jan;(37):546-550.
- [8] - BOLING, N.L., A.J. Glass, A. Owyong, Empirical Relationships for Predicting Nonlinear Refractive Index Changes in Optical Solids, IEEE J. Quantum Electron. (1978). <https://doi.org/10.1109/JQE.1978.1069847>.
- [9] - BOLING, N. L., Alexander J. Glass. IEEE journal of quantum electronics. 1970; (14):601.
- [10] - Y.F. Lu, H. Qiu, J. Appl. Phys. 88 (2000) 1082.
- [11] - G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, A. Siokou, Thin Solid Films 384 (2001) 298.
- [12] - Sellmeier, W. (1872). "Ueber die durch die Aetherschwingungen erregten Mitschwingungen der Körpertheilchen und deren Rückwirkung auf die ersteren, besonders zur Erklärung der Dispersion und ihrer Anomalien (II. Theil)". Annalen der Physik und Chemie. 223 (11): 386–403.
- [13] - J. Phys. Chem. Lett. 2018, 9, 6814–6817.