



Gleice Conceição Mendonça Germano

**Materiais Nanoestruturados: Não Linearidade Óptica e
Aplicações**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física, do Departamento de Física da PUC-Rio..

Orientadora: Prof. ^a Isabel Cristina dos Santos Carvalho

Rio de Janeiro,
junho de 2022



Gleice Conceição Mendonça Germano

Materiais Nanoestruturados: Não Linearidade Óptica e Aplicações

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:.

Prof^a Isabel Cristina dos Santos Carvalho
Orientadora
Departamento de Física - PUC-Rio

Prof. Victor Carôzo Gois de Oliveira
Departamento de Física - PUC-Rio

Prof^a. Maria Jose Valenzuela Bell
UFJF

Prof. Lauro June Queiroz Maia
UFG

Prof. Glauco Santos Maciel
UFF

Rio de Janeiro, 27 de junho de 2022

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Gleice Conceição Mendonça Germano

Graduou-se em Física na Universidade Federal Fluminense UFF em 2015. Obteve Mestrado em Física na PUC-Rio em 2018. Participou de diversos Congressos nacionais e internacionais

Ficha Catalográfica

Germano, Gleice Conceição Mendonça

Materiais Nanoestruturados: Não Linearidade Óptica e Aplicações / Gleice Conceição Mendonça Germano; orientador: Isabel Cristina dos Santos Carvalho. – Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Física, 2022.

v., 100 f.: il.color ; 30 cm

1. Tese (Doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2020.

Inclui bibliografia.

1. Física – Teses. 2. Óptica não linear. 3. materiais nanoestruturados. 4. Dicalcogenetos de metais de transição. 5. Laser aleatório. 6. Celulose nanocristalina. I. Carvalho, Isabel Cristina dos Santos. II Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

Agradecimentos

Primeiramente agradeço aos meus pais Vanda Leila Conceição Mendonça Germano e Luiz Carlos Germano, pela vida e todo o incentivo para continuar na vida acadêmica, ao meu irmão Van Carlos e minha família pelo amor e acolhimento em todos os momentos.

Agradeço à professora Isabel, minha orientadora de Doutorado, por todo o incentivo e por acreditar e me apoiar mesmo quando eu duvidei da minha capacidade, além de toda a oportunidade para trabalhar e colaborar com professores dentro e fora do País. Muito obrigada também por todo o suporte durante a pandemia em que por vezes achei que não ia ter tempo de finalizar o trabalho, e sempre pude contar com palavras de apoio e incentivo para continuar a devolver este trabalho.

Aos professores que tive pelo suporte na vida acadêmica, por serem sempre solícitos a tirar dúvidas nas disciplinas e apoio na carreira, em especial ao professor Alexandre Camara pelo auxílio no Laboratório. Aos técnicos Fredy e Sérgio pelo suporte no laboratório e auxílio com a operação do Laser, que deu bastante “TRABALHO”, e também aos funcionários Giza, Eduardo, Marcia, Julinho pelo suporte e lembrança dos prazos.

Aos meus amigos e colaboradores do LOPEL, por todas as discussões e auxílio na realização das medidas e apoio durante a pesquisa. Em especial aos meus amigos Leonardo Araujo e Manoel Leonardo, com quem tive o prazer de trabalhar, pelas longas discussões sobre os experimentos realizados neste trabalho bem como a teoria para explicá-los. Um agradecimento especial para o Yan Dalton e Wanessa Afonso pelas conversas e pelos cafés quando o cansaço batia.

Agradeço às colaborações nacionais e internacionais, que aqui menciono: UFPE, UNESP, MACKENZIE, AFRL – USA, e UFAL. Um agradecimento especial ao professor Anderson Gomes da UFPE por toda a colaboração com o LOPEL, laboratório que eu faço parte, e ao André Moura por toda a ajuda com as medidas e discussões na reta final do doutorado.

Um agradecimento especial aos meus amigos da “República do Piaustão” que chegaram quase no final do doutorado, mas que conquistaram um espaço no meu coração, pelas saídas e conversas após longos períodos de trabalho, em especial ao Caíque por suas “caiquirinhas”, Lívio e a Lanna por me abrigarem por muitas vezes.

Agradeço ao CNPq, ONRG-EUA e AFOSR-EUA por todo o apoio financeiro investido nos meus estudos e nesse projeto.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Fica aqui meu muito obrigado a todos.

Resumo

Germano, Gleice Conceição Mendonça, Isabel Cristina dos Santos Carvalho (orientadora) **Materiais Nanoestruturados: Não Linearidade Óptica e Aplicações**. Rio de Janeiro, 2022. 100p. Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Materiais nanoestruturados tem um espaço proeminente nos avanços tecnológicos devido a suas propriedades físicas e químicas que podem ser bem diferentes das encontradas no mesmo material em forma de bulk. Na primeira parte desta tese foram investigados, como centros espalhadores em laser aleatório (RL) materiais nanoestruturados naturais, como exemplo disso são o quartzito e a celulose. Nesse contexto, usamos celulose e o quartzito como centros espalhadores de lasers aleatórios, em suspensão com etileno glicol, com o intuito de caracterizar esses sistemas como lasers aleatórios, definindo-se o limiar laser e a variação da largura a meia altura do espectro de emissão laser. São apresentadas também outras configurações do laser aleatório como o filme espesso de celulose e onda guiada com suspensão de quartzito.

Uma outra área de pesquisa com grande impulso, após a descoberta do grafeno, é aquela associada aos materiais 2D, tais como os Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs). Na segunda parte desta tese está relacionada com a caracterização de propriedades ópticas não lineares (ONL) que tem uma enorme importância para aplicações de materiais 2D em dispositivos optoeletrônicos e em nanofotônica. Já na segunda parte dessa tese foram caracterizadas as propriedades de ONL térmica e eletrônica de materiais do tipo TMDs, para a determinação dos valores do índice de refração não linear e o coeficiente de absorção não linear desses materiais, usando a técnica de varredura Z (Z-Scan)

Palavras-chave

Óptica não linear, materiais nanoestruturados, dicalcogenetos de metais de transição, laser aleatório.

Abstract

Germano, Gleice Conceição Mendonça, Isabel Cristina dos Santos Carvalho (Advisor) **Nanostructured Materials: Optical nonlinearities and Applications.** Rio de Janeiro, 2022. 100p. Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Nanostructured materials have a prominent place in technological advances due to their physical and chemical properties that can be quite different from those found in the same material in bulk form. In the first part of this thesis, random laser scattering centers (RL) were investigated. natural nanostructured materials such as quartzite and cellulose. In this context, we used cellulose and quartzite as scattering centers for random lasers, suspended with ethylene glycol, to characterize these systems defining the laser threshold and full width half maximum (FWHM) of these random lasers. Other random laser configurations are also presented, such as thick cellulose film and guided wave with quartzite suspension.

Another area of research with great impetus, after the discovery of graphene, is that associated with 2D materials, such as Transition Metal Dichalcogenides (TMDs). The second part of this thesis is related to the characterization of nonlinear optical properties (NLO) which is of enormous importance for applications of 2D materials in optoelectronic devices and in nanophotonics. In the second part of this thesis, the thermal and electronic NLO properties of TMD-type materials were characterized, to determine the values of the nonlinear refractive index and the nonlinear absorption coefficient of these materials, using the Z- scan technique.

Keywords

Nonlinear optics, nanostructured materials, transition metal dichalcogenides, random laser.

Sumário

1 Introdução.	17
2 Laser aleatório em Celulose e Quartzito.	21
2.1. Teoria do Laser Aleatório	21
2.2. Desempenho e Características dos Lasers Aleatórios	25
2.2.1. Energia de Limiar Laser	25
2.2.2. Coerência Temporal e Espacial	25
2.3. Aplicações.	26
3 Materiais e Métodos Usados No Desenvolvimento de RLs.	28
3.1. Celulose Nanocristalina.	28
3.2. Quartzito	29
3.3. Métodos	31
3.3.1. Caracterização do Laser Aleatório	31
3.3.2. Laser Aleatório em Nanocelulose	32
3.3.3. Laser Aleatório em Quartzito	33
4 Resultados do Laser Aleatório.	35
4.1.1. Suspensão CNC+Rh6G	35
4.1.2. HPC+CNC+Rh6G	36
4.1.3. Laser Aleatório de Nanocelulose em Guia de Onda.	40
4.1.4. Laser Aleatório em Quartzito	42
5 Óptica Não Linear e Técnicas em Óptica Não Linear	46
5.1. Origem Clássica da Não Linearidade Óptica	47
5.2. Efeitos Autoinduzidos: Autofocalização e Autodesfocalização	49
5.3. Absorção Não Linear	50
5.3.1. Absorção Saturada	50
5.3.2. Absorção de Dois Fótons	50
5.4. Efeito Térmico	52

5.4.1. Auto Focalização Térmica.	52
5.5. Técnica Z-Scan	55
5.5.1. Teoria da Técnica Z-Scan.	57
6 Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs)	61
6.1. Propriedades dos TMDs	61
6.1.1. Propriedades Ópticas Não Lineares.	64
6.1.2. Síntese dos TMDs.	66
7 Caracterização Não Linear dos TMDs	68
7.1. Resultados Z-Scan: Caracterização Térmica.	68
7.1.1. Medidas Térmicas MoS ₂ .	71
7.1.2. Medidas Térmicas NbS ₂ .	72
8 Perspectivas Futuras Relacionadas à Caracterização do Índice de Refração e Absorção Não Linear.	80
8.1. Manejo Térmico: Seletor de Pulso	80
8.1.1. Resultados Preliminares: Seletor de Pulso.	81
8.2. Manejo Térmico: Z-Scan Resolvido no Tempo.	84
9 Conclusões e Trabalhos Futuros	86
10 Referências Bibliográficas.	90
11 Apêndice	99
11.1. Produção Acadêmica	99
11.1.1. Trabalhos Publicados	99
11.1.2. Resumos Publicados em Conferências	99
11.1.3. Visitas Técnicas	100

Lista de Figuras

Figura 2.1: Número de publicações e citações (inset) sobre laser aleatório em função do ano. Fonte: “Web of science”	22
Figura 2.2: Seção de choque de uma partícula em função do parâmetro de tamanho ($\pi \times$ tamanho da partícula) dividido por 2π , mostrando os diferentes regimes de espalhamento óptico da luz. Sendo σ a seção de choque, r o raio da partícula, λ o comprimento de onda e x o parâmetro de tamanho. Adaptada [26].	23
Figura 3.1: Imagem de microscopia de celulose: (a) SEM-FEG, mostrando os aglomerados cristalinos de celulose, (b) SEM-FIB, mostrando os <i>nanonedles</i>	29
Figura 3.2: Imagem de microscopia SEM-FEG de celulose mostrando os nanocristais de celulose (a) <i>nanonedles</i> ; (b) <i>nanonedles</i> empilhadas; (c) seção transversal <i>nanonedles</i>	29
Figura 3.3: Imagens de microscopia de quartzito por SEM-FEG.	30
Figura 3.4: Espectroscopia de raio X por dispersão de energia referente ao quartzito triturado. Na legenda, os elementos do porta amostras e da fita adesiva usados para realizar a medida foram omitidos para evidenciar a composição da amostra.	31
Figura 3.5: Configuração experimental da caracterização de laser aleatório.	32
Figura 3.6: Fórmula molecular hidroxipropilcelulose.	32
Figura 3.7: Sonicador.	33
Figura 4.1: FWHM da emissão laser das suspensões EG+CNC+Rh6G em função da energia de excitação, para amostras com diferentes concentrações de CNCs. O gráfico do inset ilustra o estreitamento do espectro de emissão para a suspensão com 5mg/ml de celulose em uma energia abaixo do limiar (curva azul) e em uma energia acima da energia de limiar (curva rosa).	35
Figura 4.2: Intensidade emitida pelo laser aleatório em função da energia de excitação para várias concentrações de CNC.	36

Figura 4.3: Variação do FWHM em função do aumento da energia de excitação para a suspensão CNC+Rh6G (círculos pretos) e para a película HPC+CNC+Rh6G (círculos vermelhos). Inset: Imagem película flexível HPC+CNC+Rh6G	37
Figura 4.4: Comparação da variação da intensidade emitida em função do aumento da energia de excitação para a suspensão CNC+Rh6G (círculos pretos) e para uma película HPC+CNC+Rh6G (círculos vermelhos).....	38
Figura 4.5: Efeito da degradação da película HPC+Rh6G+CNC por exposição prolongada ao laser de bombeio em função do número de pulsos, considerando o FWHM (pontos vermelhos) e a intensidade de emissão (pontos pretos).....	40
Figura 4.6: Montagem do laser aleatório em suspensão HPC+CNC+Rh6G na configuração de guia onda.	40
Figura 4.7: Comparação da emissão laser das suspensões EG+CNC+Rh6G (curva vermelha) e EG+Rh6G (curva azul) na configuração de guia de onda. O bombeio consiste de um laser de $\lambda=532\text{nm}$ com pulsos de 0,24mJ. A concentração de CNC na suspensão EG+CNC+Rh6G é 5mg/mL.....	41
Figura 4.8: Medida da intensidade emitida em função da energia de excitação no laser aleatório baseado em suspensão Quartzito (EG+Rh6G+Quartzito) para diferentes concentrações de quartzito triturado: 0,1mg/mL (esfera vermelha); 0,5mg/mL (esfera azul); 5,0mg/mL (esfera marrom).....	42
Figura 4.9: Gráfico da medidas da largura a meia altura no RL de suspensão de quartzito (EG+Rh6G+Quartzito) em função da energia de bombeio do laser de Nd:YAG para diferentes concentrações de quartzito triturados: 0,1mg/mL (esfera vermelha); 0,5mg/mL (esfera azul); 5,0mg/mL (esfera marrom).....	43
Figura 4.10: Espectro de emissão do laser aleatório (EG+Rh6G+Quartzito) em função do comprimento de onda para as concentrações de 0,1mg/mL (curva vermelha); 0,5mg/mL (curva azul); 5,0mg/mL (curva marrom).....	44
Figura 5.1: Esquema da distorção causada pela autodesfocalização (a) e autofocalização (b) do feixe ao passar por um material com índice de refração não-linear negativo (a) e positivo (b).	49

Figura 5.2: Diagrama de níveis de energia para absorção de dois fótons.	51
Figura 5.3: Ilustração do esquema experimental da varredura-z (Z-Scan), na qual a amostra se desloca ao longo da direção de propagação do feixe (eixo z). Adaptado de [40].	55
Figura 5.4: Assinaturas típicas da transmitância em função da posição Z da amostra em uma para experiência de Z-Scan com íris fechada para amostras com (a) n_2 positivo ou (b) n_2 negativo.	56
Figura 5.5 Assinaturas típicas da transmitância em função da posição Z da amostra em uma experiência de Z-Scan com íris aberta para amostras com (a) β_2 positivo e (b) β_2 negativo.	57
Figura 5.6: Perfil longitudinal de um feixe Gaussiano focalizado..	58
Figura 5.7: Esquema de montagem experimental Z-Scan.	60
Figura 6.1 Tabela periódica mostrando os elementos mais usados para a síntese dos dicalcogenetos de metais de transição. Adaptada de [68].	61
Figura 6.2: Esquema da estrutura de rede de TMDs em Bulk e monocamada. (a) Vista superior do cristal TMD monocamada; (b) Esquema da estrutura MX ₂ volumétrica onde a interação entre camadas é dada pela interação de Van Der Waals. Adaptada de [69].	62
Figura 6.3: Estruturas de banda eletrônica, em função do vetor de onda \mathbf{k} , do MoS ₂ dependente da quantidade de camadas. As linhas vermelhas e azuis representam a banda de condução e a valência do MoS ₂ , respectivamente. A seta sólida representa as transições de mais baixa energia, para o caso de monocamada a transição é direta (linha vertical). A seta pontilhada indica no caso de monocamada refere-se a uma transição indireta. Adaptado de [70].	63
Figura 6.4: Espectro de absorção MoS ₂ em função do comprimento de onda, onde os excitons estão representados nos picos A, B e C.	64
Figura 6.5 Diagrama de síntese de redução esfoliada (redox exfoliation) para TMDs. Adaptado de [85].	67
Figura 7.1: Variação da transmitância normalizada em função da posição para uma amostra de etanol medida através da técnica Z-Scan. A linha vermelha representa o ajuste teórico. Laser Nd:YAG, mode-locked, duração de pulso de 100ps e taxa de repetição de 100MHz.	69

Figura 7.2 Variação da transmitância normalizada em função da posição para uma amostra de ACN, medida através da técnica Z-Scan. A linha vermelha representa o ajuste teórico. Laser Nd:YAG, mode-locked, duração de pulso de 100ps e taxa de repetição de 100MHz.	70
Figura 7.3: Variação do delta T por I em função da intensidade para a ACN.	70
Figura 7.4: Variação da transmitância normalizada do sinal de Z-Scan no experimento de íris fechada para a amostra MoS ₂ , para as intensidades: (a) 352W/cm ² e (b) 756 W/cm ² . (c)Variação Delta T/I da amostra de MoS ₂ . A linha vermelha representa o ajuste teórico. Laser Nd:YAG, mode-locked, duração de pulso 100ps e taxa de repetição 100MHz.	71
Figura 7.5: Espectro de absorção em função do comprimento de ondas das amostras de NbS ₂ com 1L (linha azul), 2-10L (linha vermelha) e +10L (linha laranja).	72
Figura 7.6: Estruturas de bandas do NbS ₂ em função do vetor de onda (a) em monocamada e (b) em volumétrico. A seta vermelha apresenta a transição de 1 fóton e a seta verde representa a transição de 2 fótons de 1064nm. Adaptada de [60].	73
Figura 7.7: Variação da transmitância normalizada para uma amostra de NbS ₂ monocamada através do Z-Scan em diferentes intensidades: (a)120, (b)150, (c)200 W/cm ² . O laser de sondagem foi um Nd:YAG com emissão em 1064nm, mode-locked, com pulsos de 100ps de duração e taxa de repetição de 100MHz. A linha vermelha representa o ajuste teórico.	73
Figura 7.8: Variação do delta T por I em função da intensidade de NbS ₂ monocamada.....	74
Figura 7.9: Variação da transmitância normalizada para uma amostra do NbS ₂ (2-10L) através do Z-Scan nas intensidades de 135, 148, 200 W/cm ² , respectivamente. O laser de prova foi um Nd:YAG com emissão em 1064nm, mode-locked, com pulsos de 100ps de duração e taxa de repetição de 100MHz. A linha vermelha representa o ajuste teórico.	75
Figura 7.10: Variação do delta T por I em função da intensidade da NbS ₂ 2-10L.....	76
Figura 7.11: Variação da transmitância normalizada para uma amostra do NbS ₂ com muitas camadas (+10 layers) através do Z-Scan nas	

intensidades 80 e 120 W/cm ² , respectivamente. O laser de excitação foi um Nd:YAG, com emissão em 1064nm, mode-locked, com pulsos de 100ps de duração e taxa de repetição de 100MHz. A linha vermelha apresenta ajuste teórico.....	76
Figura 7.12: Variação do delta T por I em função da intensidade da NbS2 +10L.	77
Figura 7.13: Variação da transmitância normalizada para uma amostra de NbS2 com muitas camadas (+10 layers) através do Z-Scan no experimento de íris aberta, nas intensidades de (a) 50, (b) 80, (c) 120 W/cm ² . Para esta medida foi utilizado um laser de Nd:YAG, com emissão em 1064nm, mode-locked, com pulsos de 100ps de duração e taxa de repetição de 100MHz. A linha vermelha apresenta ajuste teórico.....	78
Figura 7.14 Variação do delta T por I função da intensidade I para a amostra NbS2 +10L no experimento Z-Scan com íris aberta.....	78
Figura 8.1: Esquema de um modulador eletro-óptico.....	80
Figura 8.2: Perfil ilustrativo do trem de pulsos do laser antes (esquerda) e após (direita) o selector de pulso.	81
Figura 8.3: Perfil do pulso após passagem pelo seletor de pulso com largura temporal de 94ps.....	82
Figura 8.4: Variação da transmitância normalizada para uma amostra do CS2 medida através da técnica Z-Scan. A linha vermelha representa o ajuste teórico. Laser da mongagem operando em 94ps; 10Hz	83
Figura 8.5: Variação do delta T por I em função da intensidade da CS2 .	83
Figura 8.6 Esquema da montagem Z-Scan resolvido no tempo.....	84
Figura 8.7: Representação das posições pré e pós focal de uma amostra. Adaptado de[87].	84
Figura 8.8: Gráficos ilustrativos da variação da transmitância normalizada em função do tempo com amostra nas posições de extremo pré e pós focal, quando esta apresenta (a) sinal unicamente elétrico, (b) sinal térmico+elétrico, (c) sinal unicamente térmico.	85

Lista de Tabelas.

Tabela 4.1: Resultados relacionados ao estudo de lasers aleatórios a base de celulose.	39
Tabela 6.1: Resumo dos materiais e propriedades de TMDs [68].....	63
Tabela 6.2: Índice de refração não linear e coeficiente de absorção não linear dos TMDs.	66
Tabela 7.2: : Resumo dos valores de n_2 e β_2 obtidos para os TMDs	79

“A atenção é a forma mais rara e pura de generosidade”.

Simone Weil

1

Introdução.

Uma importante área estudada neste trabalho foi o uso de novos materiais para a aplicação em laser aleatórios (*Random Laser -RL*). Os lasers são uma fonte de luz importante para o desenvolvimento da fotônica, nanotecnologia, comunicação, medicina e entretenimento, sendo imprescindível a pesquisa e o desenvolvimento de novos tipos de fontes de luz, novos materiais para o meio de ganho, além de dispositivos lasers com cavidade compacta entre outros [1].

Nas últimas décadas, grandes pesquisas e avanços têm sido feitos na área de laser aleatório (*RL*), que são lasers que funcionam tendo os modos *lasing* definidos pelos espalhamentos no meio de ganho e não pela cavidade laser [2]. A possibilidade de usar materiais biocompatíveis na produção de laser aleatórios faz com que este tenha várias aplicações na área biológicas e em diagnósticos médicos [3].

A primeira demonstração de um laser aleatório foi em um sistema coloidal de partículas de dióxido de titânio em rodamina 640 [4]. Desde então várias nanoestruturas foram fabricadas e testadas para promover o espalhamento e o ganho para o sistema de RL, como por exemplo cristais fotônicos [2], matrizes poliméricas [5], vidros de fosfatos dopados com terra rara [6], pontos quânticos [7], semicondutores [8] e tecidos biológicos [9].

Este trabalho apresenta resultados de RL com partículas de celulose nanocristalina (CNCs) em três configurações: uma suspensão em uma cubeta de quartzo, outra em película auto suportada - esse trabalho publicado no *Journal of the Optical Society of America B (JOSAB)* [19], e a terceira foi na configuração de onda guiada em uma fibra polimérica (PMMA) ($\varnothing_{ext} = 1\text{mm}$; $\varnothing_{int} = 0.8\text{mm}$; length = 300mm), este trabalho foi aceito em um Congresso Internacional de Cristal Líquido (ILCC2022). Ainda no tema de lasers aleatórios foi montado um esquema de RL usando como centro espalhador o quartzito, que por ser um mineral nanoestruturado apresenta um baixo custo de produção pois não necessita nenhum

processamento além da trituração, este trabalho foi submetido e aceito para apresentação o *Latin American Optics and Photonics Conference* (LAOP2022).

A caracterização de materiais nanoestruturados visando aplicações tecnológicas é uma área que tem atraído bastante atenção da comunidade científica, o que se deve em especial por esses materiais apresentarem propriedades químicas e eletrônicas ajustáveis. Com os avanços da tecnologia, novos materiais têm sido sintetizados de maneira controlada e com isso várias técnicas de caracterização têm sido aplicadas para estudos das propriedades dos mesmos [10].

Após a descoberta do grafeno, vários avanços tecnológicos foram possibilitados [11]. Isso se deve às propriedades mecânicas, estruturais e alta mobilidade eletrônica desse material. Por outro lado, devido ao fato do grafeno ser um semicondutor de *gap* de energia zero (intervalo de energia entre a banda de valência e condução nulo), este tem a sua aplicabilidade em dispositivos eletrônicos e fotônicos mais limitada, pois não permite transições eletrônicas [12]. Isso propiciou a pesquisa de novos materiais 2D para além do grafeno [11],[13].

Dentre esses materiais 2D, os dicalcogenetos de metais de transição (*Transition Metal Dichalcogenides* -TMD) apresentam uma excelente alternativa, pois dependendo da sua composição química, estrutural e da sua configuração atômica, podem ser categorizados como materiais metálicos, semimetálicos, semicondutores, isolantes ou supercondutores [11],[13].

Além disso, os semicondutores 2D TMDs apresentam propriedades únicas, como, por exemplo, alta fotoluminescência, alta energia de ligação excitônica, onde éxcitons são quase-partículas formadas por um par elétron buraco. Estas propriedades fazem com que estes materiais possam ser aplicados em vários dispositivos optoeletrônicos como por exemplo células solares e fotodetectores [12],[15].

O interesse da resposta óptica Não Linear (ONL) dos materiais bidimensionais tem crescido muito e isso se deve aos grandes coeficientes não lineares desses novos materiais, que facilitam uma vasta gama de aplicações [16]. A ONL é responsável por vários mecanismos, como por exemplo, geração de segundo e terceiro harmônico, efeito Kerr, geração de soma e diferença das frequências, etc, que encontram aplicações na comunicação óptica e detecção biomolecular [16], [17].

Os TMDs apresentam vários desses efeitos de ONL, tanto em monocamada como quando estruturados em poucas camadas, ou seja, estruturas com duas, três camadas. Além de serem excelentes candidatos para limitadores ópticos [18], pois podem exibir fenômenos não lineares como absorção não linear [19],[20] espalhamento não linear [11], entre outros.

Neste trabalho investigou-se a não linearidade óptica de TMDs, particularmente o NbS_2 , sendo avaliada a influência do aumento das camadas no material NbS_2 em 1L, 2-10L, +10L, onde L é a abreviação para camadas (*Layer*), na refração não linear térmica e absorção não linear. Essa parte do trabalho contou com a colaboração com grupo coordenado pelo Dr: Richard Vaia do laboratório da Força Aérea Americana (AFRL, Air Force Research Laboratory), que disponibilizou esses materiais, para caracterização com o intuito de investigar os melhores candidatos para limitadores ópticos. A técnica usada para esta caracterização foi a varredura Z (Z-Scan), com um laser no regime de picossegundos, no qual observou-se a presença forte de efeitos térmicos.

Com o intuito de caracterizar a resposta eletrônica da não linearidade foi usado um sistema com seletor de pulso, em colaboração com o grupo do Prof André Moura da Universidade de Alagoas iniciou-se a medida da refração não linear do CS_2 de maneira a conseguir caracterizar o sistema e a seguir foi iniciada a investigação das propriedades ópticas não lineares de amostras de TMDs, como por exemplo, NbS_2 . Além disso, montamos um sistema usando chopper com a intenção de medir Z-Scan resolvido no tempo. Foi observada ainda uma forte degradação das amostras o que prejudicou a obtenção da caracterização dos coeficientes eletrônicos dessas amostras, e assim tanto as medidas com o seletor de pulso quanto às medidas resolvidas no tempo estão em andamento.

Essa tese foi dividida da seguinte forma, no Capítulo 2 será abordado teoria relacionada a laser aleatório, seguida pelo Capítulo 3 onde serão discutidos os materiais e métodos usados para a obtenção do laser aleatório, bem como as motivações para a escolha dos mesmos e no Capítulo 4 serão discutidos os resultados relacionados aos lasers aleatórios, logo após, no Capítulo 5 serão conceituados os fenômenos que envolvem óptica não linear, no Capítulo 6 serão apresentadas as características relacionadas aos TMDs caracterizados nesta tese, no Capítulo 7 será introduzida a caracterização de óptica não linear dos TMDs, já no Capítulo 8 serão expostas as conclusões e no Capítulo 9 perspectivas futuras, o

Capítulo 10 contém as referências usadas neste trabalho, e no Capítulo 11 refere-se a um resumo da minha produção acadêmica durante esses 4 anos.

2

Laser aleatório em Celulose e Quartzito.**2.1. Teoria do Laser Aleatório**

Laser é um anacronismo para “*light amplification by stimulated emission of radiation*” que significa amplificação da luz por emissão de radiação estimulada que explica, basicamente, como é o funcionamento do mesmo. Um laser convencional consiste de três elementos básicos: bombeio, meio de ganho e uma cavidade óptica de Fabry-Pérot ilustrada na (Fig. 2.1) [21].

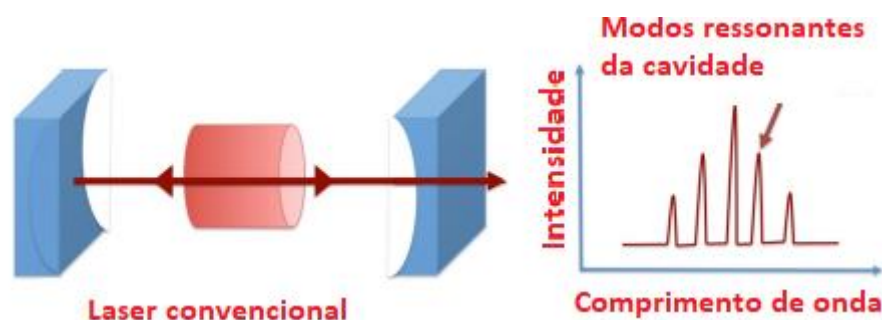


Figura 2.1: Cavidade convencional do laser. Adaptado de [22].

A fonte de bombeio é responsável por excitar os átomos no meio de ganho e gerar uma inversão de população dos elétrons. No entanto, a amplificação não é suficiente, para o processo de laser ocorrer, é necessária a oscilação, que é fornecida pela cavidade óptica, formada tipicamente por dois espelhos paralelos, um com reflexão de 100% e outro parcialmente refletor. Em um laser aleatório a cavidade Fabry-Pérot é substituída por uma suspensão de partículas que fornece o feedback óptico por meio de múltiplos espalhamentos. Nesse caso o meio ativo pode ser tanto o meio de suspensão das partículas quanto as próprias partículas luminescentes, assim, a emissão laser se baseia na combinação de uma estrutura de espalhamento desordenado com o meio de ganho adequadamente excitado por uma fonte de bombeio (Fig. 2.2). Neste trabalho usamos para meio de suspensão o corante rodamina 6G, como meio ativo.

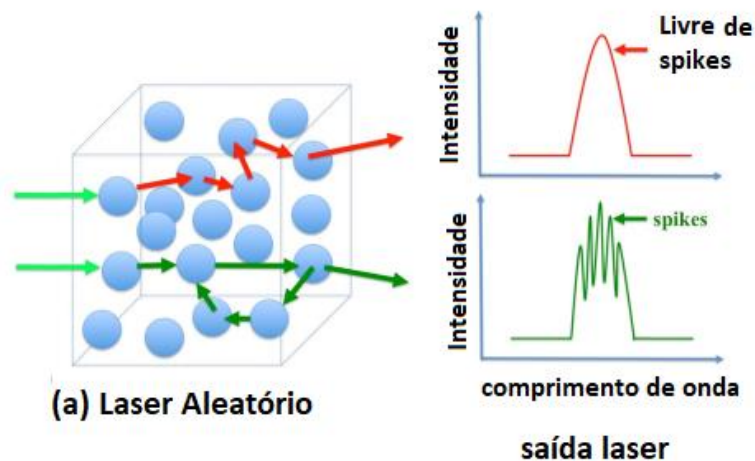


Figura 2.2: Laser aleatório: (b) padrão sem feedback; (c) padrão com feedback. Adaptado de [22].

Os lasers aleatórios têm sido alvo de muitas pesquisas desde a sua primeira demonstração experimental em 1994 por Lawandy *et al.* [23], cerca de 26 anos após a sua previsão teórica realizada pelo Letokhov [24]. Ao pesquisar sobre lasers aleatórios no Web of Science é possível perceber um aumento crescente em publicações e em citações como mostrado na (Fig. 2.3).

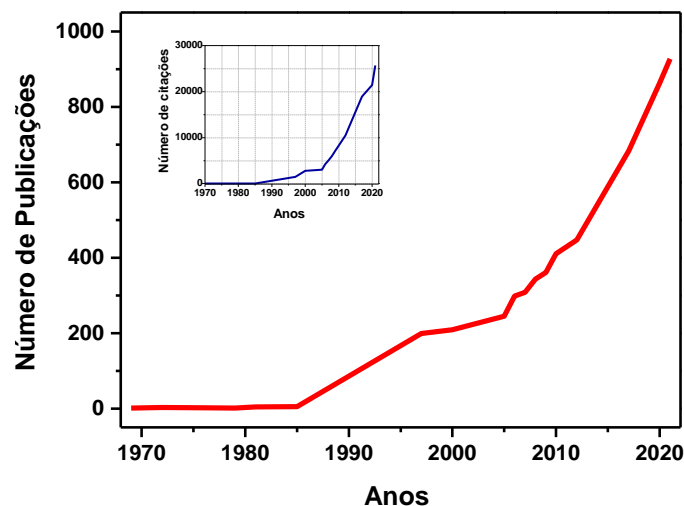


Figura 2.3: Número de publicações e citações (inset) sobre laser aleatório em função do ano.

Fonte: “Web of science”.

O espalhamento acontece quando a luz é forçada a mudar de direção de propagação devido à heterogeneidade do meio. Essa mudança de direção de propagação no contexto do laser aleatório ocorre devido aos múltiplos espalhamentos elásticos, que são os responsáveis pelo feedback do

sistema. Quando adicionamos ao meio ativo nanoestruturas aleatórias, a luz emitida é espalhada e amplificada antes escapar do meio de ganho [22], [25].

No estudo do espalhamento em um laser aleatório, leva-se em consideração que os espalhamentos dependem do tamanho e densidade (concentração) das partículas espalhadoras. Define-se dois tipos principais de espalhamento; o primeiro quando o tamanho da partícula é muito menor que o comprimento de onda da luz (espalhamento Rayleigh), e o outro quando o tamanho da partícula é da ordem do comprimento de onda da luz (espalhamento Mie) [22], [25].

Duas grandezas importantes em um meio com espalhadores desordenados são o livre caminho médio de espalhamento l_s , o livre caminho médio de transporte l_t . O livre caminho médio de espalhamento l_s é definido como a média das distâncias que a luz viaja entre dois eventos de espalhamento, e é dada por $l_s = \frac{1}{\rho\sigma_s}$, onde ρ e σ_s são densidade e a seção de choque de espalhamento, respectivamente. Por seção de choque entende-se a grandeza que define o quanto da luz é espalhada pela partícula, e pode variar de acordo com o tipo de espalhamento, como é possível ver na (Fig. 2.4).

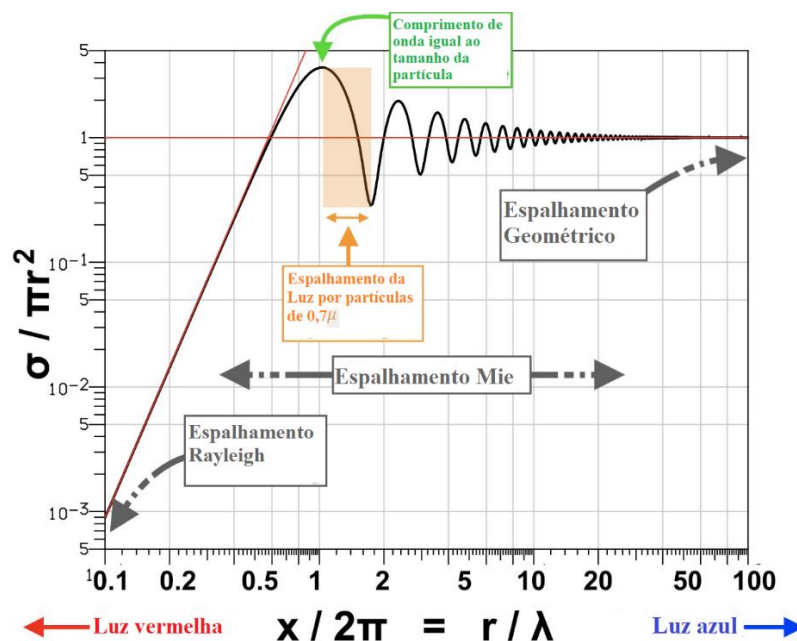


Figura 2.4: Seção de choque de uma partícula em função do parâmetro de tamanho ($\pi \times$ tamanho da partícula) dividido por 2π , mostrando os diferentes regimes de espalhamento óptico da luz.

Sendo a seção de choque, r o raio da partícula, λ o comprimento de onda e x o parâmetro de tamanho. Adaptada [26].

Já o livre caminho médio de transporte é definido como a distância média sobre a qual a luz é espalhada de maneira aleatória. A relação entre o livre caminho médio de espalhamento e de transporte é dado por [22], [25]:

$$l_t = \frac{l_s}{(1 - \langle \cos\theta \rangle)}$$

onde $\langle \cos\theta \rangle$ é a média do cosseno do ângulo de espalhamento. Uma característica do espalhamento Rayleigh é que $\langle \cos\theta \rangle = 0$, logo, em um sistema predominantemente de espalhamento Rayleigh, temos $l_t = l_s$, enquanto que, para o espalhamento Mie, $\langle \cos\theta \rangle \sim 0,5$, então $l_t \sim 2l_s$ [25].

Existem três regimes para o espalhamento da luz em meios aleatórios, o regime localizado $l_s \leq \lambda$, no qual a luz fica temporariamente presa em circuitos fechados de espalhamento em um grupo de partículas, o regime de espalhamento difusivo $\lambda \leq l_s \leq L$, que não apresenta modos fechados, mas ainda apresenta uma grande quantidade de espalhamento, fazendo com que a propagação efetiva da luz pelo meio seja muito mais lenta que no caso sem centros espalhadores, e o regime balístico $l_s \geq L$ que apresenta baixo espalhamento. Nestas expressões, λ é o comprimento de onda e o L é o tamanho da amostra. A amplificação da luz pela emissão estimulada no meio de ativo é descrita pelo comprimento de ganho l_g que é definido como o comprimento ao longo do qual a intensidade é amplificada por um fator e , sendo e o número de Euler, uma vez que essa amplificação se dá de forma exponencial. Então, a condição necessária para o processo laser ocorrer é que a luz seja amplificada o suficiente para balancear as perdas antes da luz escapar da nanoestrutura aleatória, o que pode ser descrito como $l_s \geq l_g$ [22].

É possível classificar os lasers aleatórios de acordo com o tipo de feedback, que pode ser incoerente e coerente. No primeiro caso, tem-se que os fótons são emitidos espontaneamente e sofrem múltiplos espalhamentos antes de sair do meio de ganho. No entanto, o feedback fornecido pelo espalhamento apenas retorna parte dos fótons para o meio de ganho, mas não para a posição original; assim, qualquer ressonância espacial é ausente [25].

Já no caso do laser aleatório com feedback coerente, a luz espalhada é aprisionada formando um circuito fechado nas nanoestruturas desordenadas, a dispersão pode fornecer um feedback coerente. Sua principal característica é a presença de diversos picos na emissão espectral do laser, que é a diferença fundamental entre as características de um laser aleatório com feedback coerente e

incoerente, como mostrado na (Fig. 2.2). Tais picos são associados aos modos no sistema [22].

2.2.Desempenho e Características dos Lasers Aleatórios

2.2.1.Energia de Limiar Laser

Uma das características importantes do laser é o limiar de energia, que pode ser definido como a energia mínima para a qual os ganhos do sistema superam as perdas, além de ser a medida mais confiável da eficiência do RL. Por este motivo, os fatores que influenciam essa característica têm sido extensivamente estudados. Para lasers aleatórios, o limiar depende do caminho livre médio de espalhamento de fótons no meio aleatório e da eficiência de luminescência do meio de ganho [27]. O livre caminho médio de espalhamento está relacionado com a concentração dos centros espalhadores e foi apontado que a energia limiar é proporcional a $N^{-\frac{1}{2}}$ [28] onde N é a concentração das partículas.

Foi demonstrado experimentalmente que o limiar de energia pode ser reduzido por mais de duas ordens de grandeza quando a concentração das partículas de espalhamento é aumentada. O limiar laser também depende da diferença entre o índice de refração dos centros espalhadores e o meio circundante [29].

É comum o uso de corante em sistema de laser aleatório, como no caso desta tese, para este casos foi investigada a influência da concentração de corante no limiar do laser também sistema ZnO/corante de laser aleatório, e verificou-se que o limiar foi notavelmente reduzido em alta concentração de corante [30].

2.2.2.Coerência Temporal e Espacial

A coerência da radiação é a principal propriedade que diferencia a radiação laser convencional de outra fonte de luz. Existem dois tipos de coerência quando se trata de radiação, estas são coerência espacial e coerência temporal. A primeira está associada à correlação entre a fase da radiação em diferentes posições e permite que o laser se concentre em um ponto estreito, e a segunda está relacionada à correlação entre a fase da radiação ao longo do tempo em um mesmo ponto do espaço e permite que o laser tenha um perfil espectral estreito [21].

De acordo com a estatística de fótons uma fonte coerente de luz apresenta uma estatística Poissoniana, enquanto uma fonte incoerente apresenta uma estatística de Bose-Einstein. A primeira vez que a estatística de fótons foi estudada para lasers aleatórios foi em 2000 por Zacharakis *et al.* [31] para um sistema contendo rodamina 6G e nanopartículas de TiO_2 , que é um laser aleatório com feedback incoerente. Esse estudo mostrou que o laser aleatório é parcialmente coerente, ou seja, apresenta uma estatística que combina as distribuições de Poisson e Bose-Einstein [31].

Após isso, Hui Cao *et al.* [32] investigou a estatística de um sistema de laser aleatório com feedback coerente, e de acordo com os resultados experimentais obtidos nesse artigo pode-se concluir que após o limiar de energia a estatística do laser aleatório sai de uma distribuição de Bose-Einstein para uma distribuição Poissoniana [32].

A coerência espacial do laser aleatório foi sistematicamente investigada, usando para isso uma solução de corante contendo nanopartículas de vários tamanhos, formas e densidades de espalhadores através de uma medida de interferometria pelo método de duas fendas de Young. Os resultados experimentais demonstraram que o comprimento de coerência de um laser aleatório varia significativamente com o espalhamento e a área do feixe de bombeio [33].

Baseado em um interferômetro modificado de Michelson, a coerência temporal de outro laser aleatório, baseado em rodamina 6G usando a alumina como centros espalhadores, foi medida e os resultados apresentaram que o laser emitido apresentou componentes coerentes e incoerentes [34].

2.3.Aplicações

Desde a demonstração experimental do Random Laser, surgiram várias ideias para demonstrar a aplicação tecnológica de RL [3]. Como por exemplo o seu uso em sistema de holografia e de fusão de energia em fibras para aplicações médicas entre outras aplicações[3], [22].

Devido à sua baixa coerência espacial, os lasers aleatórios podem prevenir a formação de *speckles*, típicos de lasers convencionais altamente coerentes. Estes RL sem *speckles* que podem ser usados para litografia óptica submicrônica, imagem de "baixo ruído", comunicação, displays e nova iluminação de sistemas [3],[8].

Além disso, em faixas de frequência onde espelhos de alta refletividade não estão disponíveis (por exemplo, raios gama, raios X), o *feedback* fornecido por um meio de espalhamento apropriado pode ser usado como uma alternativa à ação do laser [22].

Na próxima seção, serão apresentados os métodos e resultados desta tese na obtenção do laser aleatório utilizando cristais de nanocelulose e quartzito como centros espalhadores. Neste trabalho, desenvolvemos e investigamos laser aleatório baseado em rodamina 6G (Rh6G) em etileno glicol (EG). O corante Rh6G é largamente utilizado na literatura como meio ganho e o fato de utilizá-lo nesta tese permitiu a comparação de nossos resultados com outros trabalhos na literatura que usam celulose nanocristalina (CNC) como centros espalhadores no laser aleatório. A suspensão Rh6G+CNC foi investigada em cubeta para diferentes concentrações/densidades de CNC e também foi inserida em uma fibra de PMMA para aumentar sua direcionalidade sem perder as demais características de laser aleatório. Além disso, também foi preparado lasers aleatórios em formato de uma película (70 μm) feito por *drop casting* usando Rh6G+CNCs+suspensão de hidroxipropilcelulose (HPC). Por fim, outro sistema de suspensão também foi estudado para a obtenção de lasers aleatórios, estes também usando Rh6G como corante, mas com diferentes concentrações de quartzito triturado como centros espalhadores.

3

Materiais e Métodos Usados No Desenvolvimento de RLs.

3.1.Celulose Nanocristalina

CNCs têm atraído muita atenção na área da óptica devido ao crescente número de aplicações fotônicas dentre essas estão geração de luz, guiamento, detecção, amplificação e confinamento de luz [35]–[38]. Devido às propriedades citadas neste trabalho, investigamos a utilização desse material em suspensão com o intuito de aplicação em laser aleatório eficiente e de formato flexível.

As fibras nanocristalinas de celulose usadas neste trabalho foram produzidas a partir de partículas microcristalinas feitas de algodão, de acordo com o método descrito na referência [38]. Com intuito de confirmar as dimensões médias das CNCs, gotículas de suspensões de 0,01% em peso foram dispostas em um stubs de alumínio e revestidas com uma fina camada de carbono produzida pelo equipamento Q150T ES Quorum sputter coater. Imagens de microscopia eletrônica da amostra de CNC foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (SEM-FEG-Scanning Electron Microscope with Field Emission Gun, JEOL JSM 6701F) e um microscópio eletrônico de varredura com feixe de íons focalizado (SEM-FIB-Scanning Electron Microscope with Focused Ion Beam, Carl Zeiss Auriga). Os Instrumentos foram operados em 2kV e 5kV, respectivamente, e assim foram obtidas um total de 160 medições para cada dimensão, a fim de analisar as imagens obtidas usamos o software ImageJ e assim encontramos os valores 135 ± 48 nm e 4 ± 1 nm para comprimento e diâmetro das partículas, respectivamente. Na (Fig. 3.1), abaixo, podemos observar as imagens obtidas com o SEM-FEG e SEM-FIB, respectivamente, apresentando a morfologia das CNCs em flocos (aglomerados) e as nanonedles de celulose.

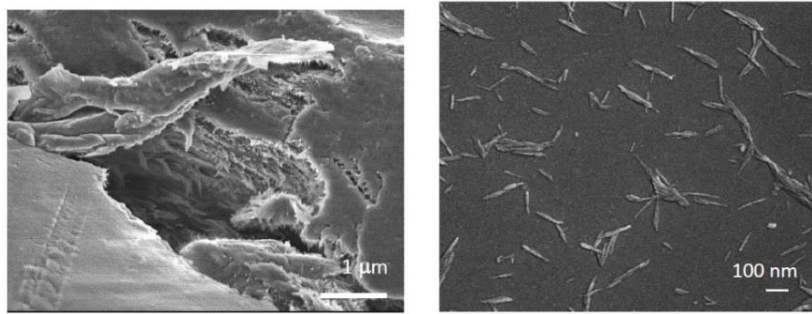


Figura 3.1: Imagem de microscopia de celulose: (a) SEM-FEG, mostrando os aglomerados cristalinos de celulose, (b) SEM-FIB, mostrando os *nanonedles*.

CNC apresentam micro aglomerações que são formadas por *nanonedles* de celulose de acordo com a referência [38]. Na CNC micro aglomeradas, os *nanonedles* se empilham para formar as microestruturas, o que pode ser visto na Fig. 3.2 (a) e na Fig. 3.2 (b) (dentro da região do retângulo vermelho). Uma evidência do empilhamento da celulose fibrilada pode ser observada na Fig. 3.2 (c), pois no final de um floco as *nanonedles* emergem em um corte transversal da amostra. As *nanonedles* são os centros de espalhamento do laser aleatório, fornecendo feedback óptico suficiente para sua operação e alta eficiência.

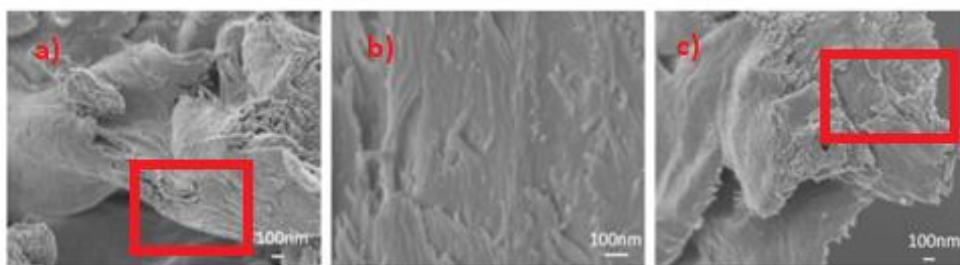


Figura 3.2: Imagem de microscopia SEM-FEG de celulose mostrando os nanocristais de celulose (a) nanonedles; (b) nanonedles empilhadas; (c) seção transversal nanonedles.

3.2.Quartzito

O quartzito é uma rocha metamórfica composta quase que integralmente por agregados de cristais de quartzo. Essa rocha é formada quando arenitos compostos de quartzo são submetidos a altas pressões e temperatura em processos geológicos, tais condições permitem uma recristalização dos grãos.

O quartzito utilizado nesta tese foi obtido a partir de jazidas que se localizam no sul do sul do estado Minas Gerais, e tem origem em terrenos compostos por rochas metamórficas com aproximadamente 541 milhões de anos, em solos terrenos pré-cambrianos do Escudo Atlântico.

Este material apresenta um índice de refração maior que o da sílica para todos os comprimentos de onda, no caso de 532 nm em média 1,547 para quartzito, e 1,47 para sílica [39], além disso o quartzito não apresenta atividade fotocatalítica, não contribuindo para a degradação da rodamina 6G.

Além disso, o quartzito por ser um meio espalhador nanoestruturado, ao contrário da sílica, que é um material amorfo, apresenta algumas propriedades ópticas peculiares para a mesma composição, como por exemplo, reflectância especular. Devido a essas propriedades, neste trabalho utilizou-se o quartzito como centros espalhadores para a obtenção de laser aleatório a partir de um material de baixo custo disponível na natureza com propriedades óticas que vão influenciar o limiar laser.

Abaixo é possível ver a microscopia eletrônica do quartzito, obtida por meio da técnica SEM-FEG, onde é perceptível a formação de aglomerados de pequenas partículas de quartzito da ordem de 230nm calculados com a utilização do software Image-J.

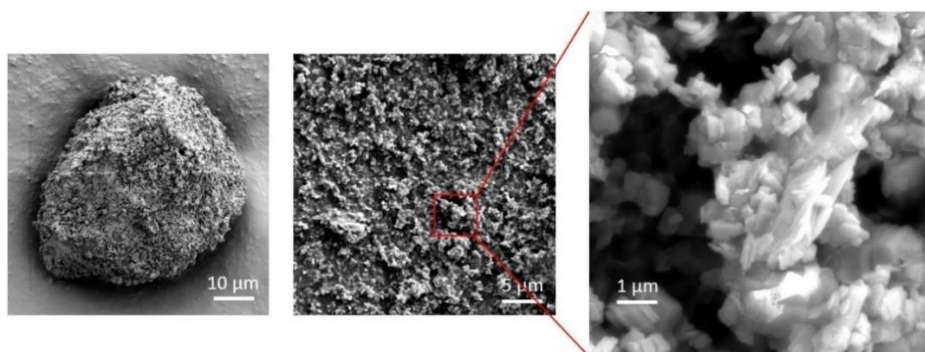


Figura 3.3: Imagens de microscopia de quartzito por SEM-FEG.

Além do mais, o quartzito é produzido por fonte natural e assim apresenta baixo custo no processo com baixo gasto energético e ou financeiro para a preparação e obtenção desses materiais micro/nanoestruturados. A fim de caracterizar as amostras de quartzito usadas neste trabalho foram feitas análises de espectroscopia de raios X com dispersão de energia (EDS) mostrada na Fig. 3.4.

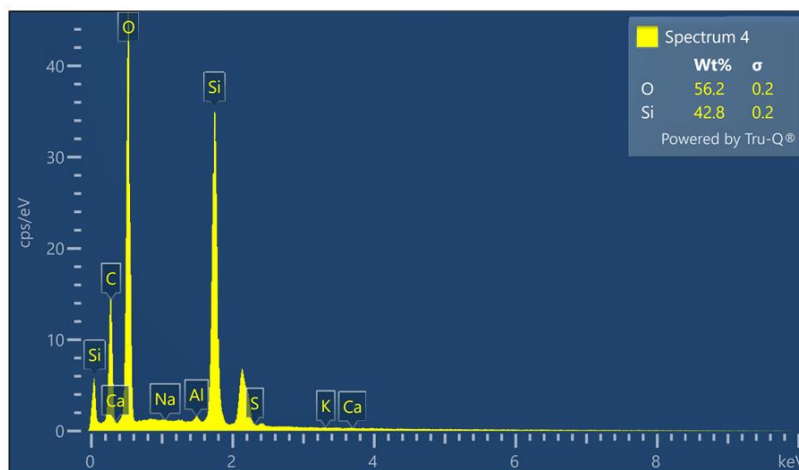


Figura 3.4: Espectroscopia de raio X por dispersão de energia referente ao quartzito triturado. Na legenda, os elementos do porta amostras e da fita adesiva usados para realizar a medida foram omitidos para evidenciar a composição da amostra.

De acordo com a legenda da medida de EDS é possível ver as proporções dos picos de silício e oxigênio que em conjunto compõem 99% dos elementos que formam o quartzito que tem sua forma molecular igual a SiO_2 . No espectro é possível verificar ainda a existência de picos relacionados ao alumínio, cálcio e carbono, que estão associados a algumas impurezas, ao porta amostra e a fita que auxilia a fixar a amostra no stub para a realização da medida.

3.3.Métodos

3.3.1.Caracterização do Laser Aleatório

O sistema usado para a caracterização da emissão dos lasers aleatórios estudados neste trabalho foi composto pelo laser Q-Switched Nd:YAG (Brio-Quantel, 10 Hz, 6ns, $\lambda = 532$ nm). A máxima energia desse laser da ordem de 9mJ com um diâmetro de feixe ~2,1mm. O feixe foi focado usando uma lente convexa de distância focal de 75mm.

A análise foi realizada usando um espectrômetro Ocean Optics USB4000-UV-VIS com uma resolução óptica de 1,5nm. As medidas de todas as amostras foram registradas sob as mesmas condições e realizadas em temperatura ambiente. A Fig. 3.5 mostra a configuração experimental. A luz de excitação foi direcionada para a amostra na cubeta de quartzo a um ângulo de 45° , para evitar a criação de uma cavidade Fabry-Perot devido às reflexões nas paredes da cubeta (10mm x

10mm). Do mesmo modo a película também foi excitada em um ângulo de 45° , de forma a manter a mesma configuração anterior (Fig. 3.5).

A aquisição dos dados utilizou o software *Spectra Suíte* com um tempo de integração de 100ms e cada medida foi realizada em triplicata.

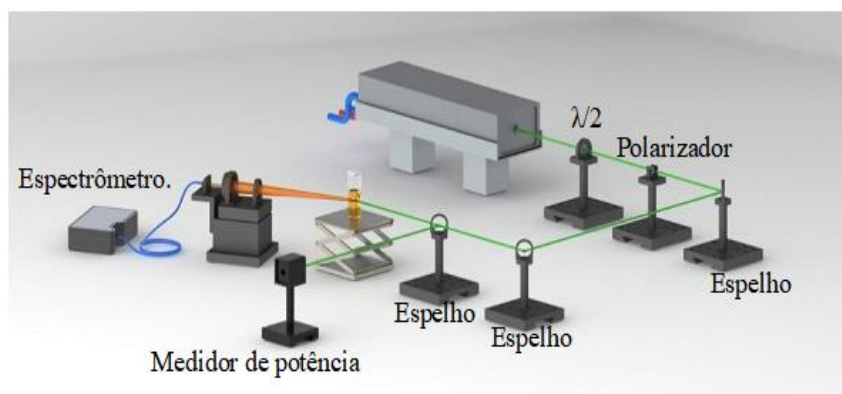


Figura 3.5: Configuração experimental da caracterização de laser aleatório.

3.3.2. Laser Aleatório em Nanocelulose

Para realizar a produção das suspensões descritas abaixo usamos a rodamina 6G, que apresenta a forma molecular dada por $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ com massa molar 479,02g/mol. Além disso, usamos os nanocristais de celulose (CNC – *cellulose nanocrystals*), produzidos a partir do algodão conforme a referência [37].

Para a preparação dos filmes foi usado ainda hidroxipropilcelulose (HPC) com a massa molecular 10000, cuja forma molecular é apresentada na Fig. 3.6.

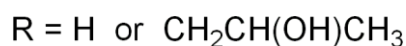
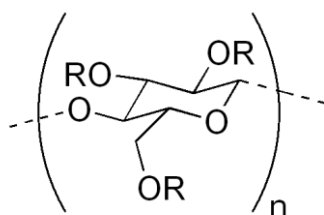


Figura 3.6: Fórmula molecular hidroxipropilcelulose.

1. A suspensão do laser aleatório foi preparada seguindo os passos descritos abaixo: Primeiro preparamos a solução usando 1ml de EG e 1, 3, 5 e 7mg de CNC.

1. A suspensão EG+CNCs foi mantida em sonicação por três sessões de cinco minutos usando a *Sonics Vibra-Cell CV18 130 Watts* para a completa dispersão da celulose nanocristalina em etileno glicol.



Figura 3.7: Sonicador.

2. Feito isso, adicionamos à suspensão EG+CNCs $200\ \mu\text{l}$ de uma solução concentrada de rodamina 6G (Rh6G) a 10mM obtendo uma solução final de 1mM de Rh6G.
3. Para obter uma suspensão homogênea colocamos essa suspensão de EG+CNC+Rh6G em banho de ultrassom (*Ultraclear 700, 50kHz*).

Para a preparação dos filmes (HPC+CNC+Rh6G) produzidos com $70\ \mu\text{m}$ de espessura foram seguidos os próximos passos.

1. Preparamos uma suspensão usando $0,22\text{g}$ de HPC mais 1mg de CNC em 2ml de água destilada.
2. Essa suspensão (HPC+CNC) foi completamente diluída usando a sonicação intensa ($3 \times 5\text{min}$) (Sonics Vibra-Cell CV18).
3. Por fim foi à suspensão (HPC+CNC) $100\ \mu\text{l}$ de Rh6G a 4mM e colocamos essa mistura no ultrassom para homogeneizar a suspensão.
4. Essa suspensão (HPC+CNC+Rh6G) foi depositada em formas de polietileno de $3,5\text{cm} \times 2,0\text{cm}$ e colocada para secar a 60°C .

3.3.3. Laser Aleatório em Quartzito

O protocolo de síntese para a obtenção das suspensões com quartzito a serem estudadas para realização dos experimentos do laser aleatório são descritas abaixo:

1. Primeiro o quartzito foi triturado usando um almofariz de ágata até chegar a um tamanho verificado aproximado de 230nm.
2. O quartzito triturado foi misturado com etileno glicol com diferentes quantidades de 0,1mg/mL; 0,5mg/mL; 5mg/mL.
3. Essa mistura foi homogeneizada com ultrassom.
4. À mistura do item 3 foi adicionado o corante Rh6G até que a concentração final de cada suspensão seja de 1mM.
5. O procedimento de caracterização da suspensão quartzito+EG+Rh6G é descrito na seção 3.4.1.

4

Resultados do Laser Aleatório.

Como hipótese central desse trabalho tem-se a investigação da eficiência de novos materiais como Celulose e Quartzito, em diferentes configurações de laser aleatório, como centros espalhadores.

4.1.1. Suspensão CNC+Rh6G

A emissão do laser aleatório é caracterizada por dois aspectos que são, o estreitamento do espectro e o aumento de intensidade da luz emitida a partir do aumento da energia de excitação, em função disso investigamos a largura a meia altura (*Full Width at Half Maximum, FWHM*) e a intensidade máxima da curva de emissão laser aleatório, com o intuito de determinar a energia de limiar das emissões pelas suspensões. Na Fig. 4.1 é possível observar um estreitamento do FWHM, da emissão da suspensão de CNC+Rh6G com a excitação laser em função da energia de excitação para amostras com diferentes concentrações de CNCs. A variação do FWHM foi de aproximadamente 60 nm até 10nm.

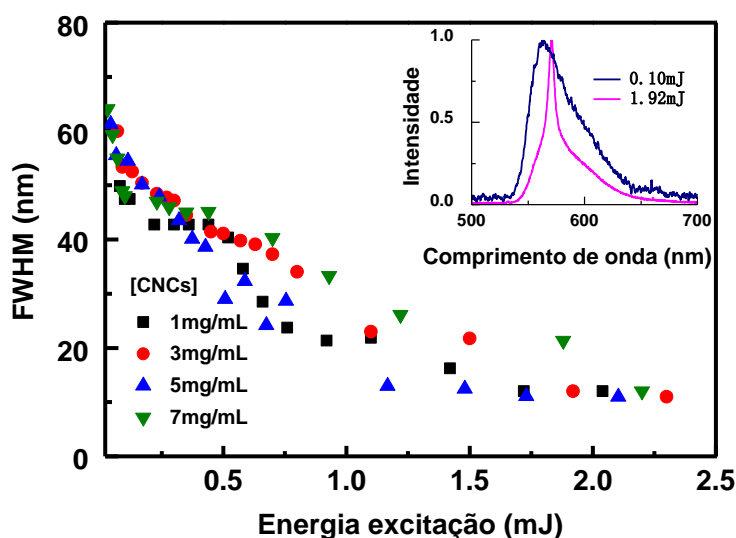


Figura 4.1: FWHM da emissão laser das suspensões EG+CNC+Rh6G em função da energia de excitação, para amostras com diferentes concentrações de CNCs. O gráfico do inset ilustra o estreitamento do espectro de emissão para a suspensão com 5mg/ml de celulose em uma energia abaixo do limiar (curva azul) e em uma energia acima da energia de limiar (curva rosa).

Observando a Fig. 4.2 para as suspensões de EG+CNC+Rh6G, conforme o aumento da concentração de CNCs, pode se determinar que a energia de limiar varia entre $0,4\text{mJ}$ até a $0,9\text{mJ}$ referente às concentrações de CNCs de 1mg e 7mg , respectivamente.

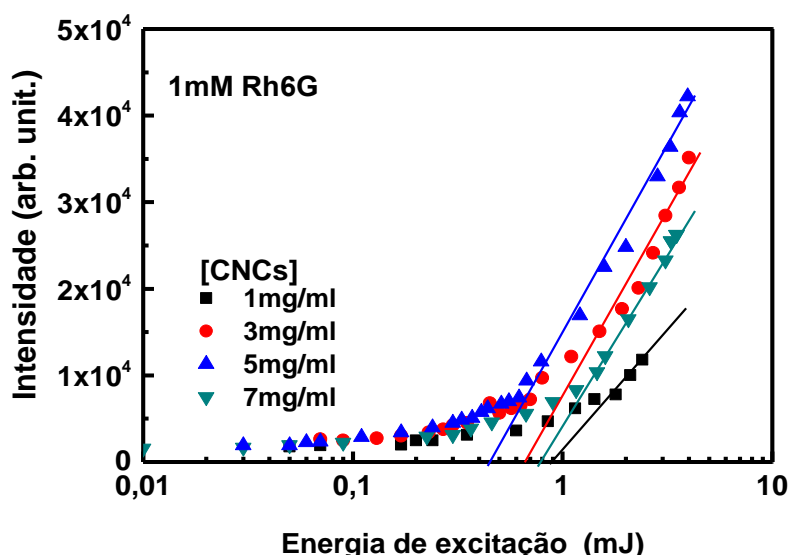


Figura 4.2: Intensidade emitida pelo laser aleatório em função da energia de excitação para várias concentrações de CNC.

A suspensão com concentração de CNC de 5mg/mL , possui a menor energia de limiar laser, com valor igual aproximadamente $0,4\text{mJ}$. A suspensão EG+CNC+Rh6G com concentração de 7mg/mL apresentou valor de energia de limiar igual a $0,8\text{mJ}$, mais de duas vezes maior do que o valor obtido para a suspensão de 5mg/mL , sendo assim menos eficiente. Isso se deve ao fato que, para concentrações maiores do que 5mg/mL , o livre caminho médio é menor que o comprimento de amplificação l_g de modo que a luz espalhada não excita de maneira eficiente o corante fluorescente.

4.1.2.HPC+CNC+Rh6G

Numa outra configuração diferente da suspensão, o sistema laser aleatório foi realizado a partir do filme flexível de HPC+CNC+Rh6G e foi caracterizado e comparado com o laser aleatório em suspensão líquida de EG+CNC+Rh6G. O resultado para o estreitamento da largura de linha de emissão laser, e do aumento da luz emitida em função da luz de bombeio são mostrados na Fig. 4.3 e 4.4

respectivamente. É possível observar que o limiar laser observado no filme de HPC+CNC+Rh6G é similar ao obtido na suspensão, mas com uma concentração 10% menor de CNCs na amostra. É importante enfatizar que na configuração de suspensão a cubeta apresenta pequenas reflexões (da ordem de 4%) das faces internas da mesma, o que não ocorre para a configuração de película, que não está sob um substrato. Além disso, baseado nas propriedades físico-químicas da suspensão inicial usada para moldar os filmes, por exemplo, viscosidade e estabilidade coloidal, é possível ponderar o potencial de tal sistema na fabricação de biossensores fluorescentes (*lab-on-chip biosensors*). A concentração da CNCs nos filmes é em torno de $10,2\text{mg}/\text{cm}^3$ enquanto que na suspensão líquida foram $1\text{mg}/\text{cm}^3$, $3\text{mg}/\text{cm}^3$, $5\text{mg}/\text{cm}^3$, e $7\text{mg}/\text{cm}^3$. Além do mais, a concentração de Rh6G também é maior no filme quando comparado a concentração usada na suspensão líquida $4,92 \times 10^{18}$ moléculas/ cm^3 e $5,47 \times 10^{17}$ moléculas/ cm^3 , respectivamente. Por outro lado, no filme de HPC o caminho óptico é bem menor do que na suspensão líquida. Outro fator importante que diferencia os resultados obtidos na suspensão com os obtidos na película é que na película as moléculas do Rh6G estão imóveis enquanto na solução essas moléculas podem se movimentar, fator que permite degradação mais proeminente na película.

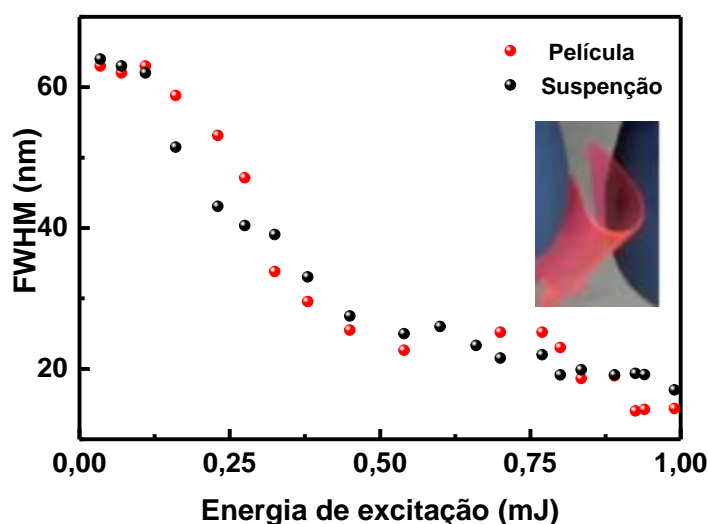


Figura 4.3: Variação do FWHM em função do aumento da energia de excitação para a suspensão CNC+Rh6G (círculos pretos) e para a película HPC+CNC+Rh6G (círculos vermelhos). Inset: Imagem película flexível HPC+CNC+Rh6G

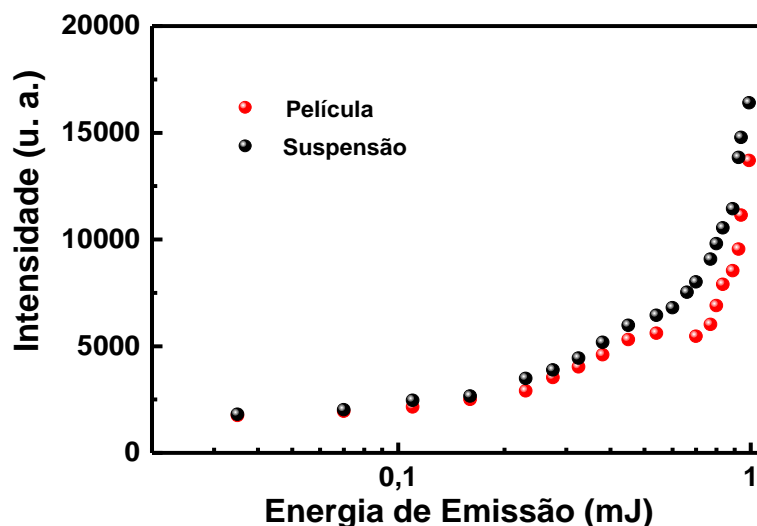


Figura 4.4: Comparação da variação da intensidade emitida em função do aumento da energia de excitação para a suspensão CNC+Rh6G (círculos pretos) e para uma película HPC+CNC+Rh6G (círculos vermelhos).

Os parâmetros importantes para caracterizar de um laser aleatório, são o centro espalhador, o solvente, comprimento de onda de excitação (λ_{ext}), a largura de pulso dos lasers de excitação (τ_{ext}), comprimento de onda de emissão (λ_{em}), a largura a meia altura do pulso de emitido ($\Delta\lambda_{em}$) e a energia de limiar (E_{th}), com o objetivo de facilitar a comparação do laser aleatório obtido neste trabalho com os encontrados na literatura, esses dados foram dispostos na tabela de 4.1. De acordo com os dados dispostos nessa tabela, os trabalhos publicados até então apresentam um limiar de energia comparável ao obtido nesta tese. O valor de limiar obtido por Oliveira *et al.* [40], usa uma concentração de Rh6G maior. Outra diferença existente entre os artigos publicados e os resultados obtidos neste trabalho foi o comprimento de emissão que compreende a faixa 553-593 nm, exceto o resultado obtido por Lawandy *et al.* em 639 nm [41]. O trabalho da Zhang *et al.* [43] que usou a largura de pulso 30ps, os outros trabalhos tabelados (Tabela 4.1) empregaram 532nm / 4-7ns (pulsos longos). Outra característica que podemos observar é a largura a meia altura do laser aleatório, os valores relatados estão entre 4nm e 10nm, exceto para trabalho da Viola *et al.* que obteve uma largura a meia altura de 30nm [45].

Tabela 4.1: Resultados relacionados ao estudo de lasers aleatórios a base de celulose.

Tabela: Lasers aleatórios baseados em celulose							
Referências	espalhador; meio de ganho	solvente	λ_{ex} (nm)	τ_{ex}	λ_{em} (nm)	$\Delta\lambda_{em}$ (nm)	E_{th}
Esse trabalho	CNC+Rh6G	EG	532	6ns	575	10	0,35mJ
Esse trabalho	HPC+CNC+Rh6G	Película Flexível	532	6ns	575	10	0,30mJ
Oliveira [40]	AC+PEO+Rh6G	DiCM; meth	532	6ns	570	8	97uJ
Vasileva [42]	TW+Rh6G	-----	532	4ns	-----	5-6	0,7mJ
Zhang[43]	HPC+AuNP+Rh6G	Água	532	30ps	553	---	4mJ/cm ²
dos Santos [44]	Flexible (BC) membrane+Si ou AgNPs+ Rh6G	sólido	532	6ns	587-593	4-10	0,7-2,5mJ
Viola [45]	_based+TiO2+RhB	EG-sólido	532	6ns	587-593	30	0,01-0,1mJ
Lawandy[41]	HPC+Kiton Red 620	Água	532	7ns	639	5	25mJ

Devido ao fato do interesse predominante do trabalho ser a investigação da celulose como centro espalhador em um laser aleatório, utilizou-se a Rodamina 6G como meio ativo, pois já são conhecidas as suas características, tais como o comprimento de onda de emissão ~590nm, além da mesma apresentar comprimento de onda excitação compatível ao 532nm. No entanto, a Rodamina é facilmente degradável, isso foi perceptível, pois o laser aleatório em configuração película apresentou um branqueamento da região bombardeada com o laser de excitação.

Desta forma foi necessário investigar a degradação do RL na configuração de película. Para isto, foi realizado um experimento medindo-se a variação da intensidade de luz emitida em função do número de disparos da radiação de bombeio, em uma frequência conhecida (5Hz). O programa utilizado para a análise dos dados foi o software SpectraSuite 1.6.0_11, e o resultado das medidas é apresentado na Fig.4.5. O tempo de degradação em nosso sistema HPC+Rh6G+CNC baseado em corante foi semelhante a outros relatados na literatura em torno de 10 minutos na frequência bombeamento de 5Hz [46]. Na Fig. 4.5 estão dispostos os dados da intensidade máxima e o valor da largura a meia altura em função do número de pulsos, onde é possível perceber que em torno de 4000 pulsos a película de HPC+Rh6G+CNC já apresenta perda de eficiência.

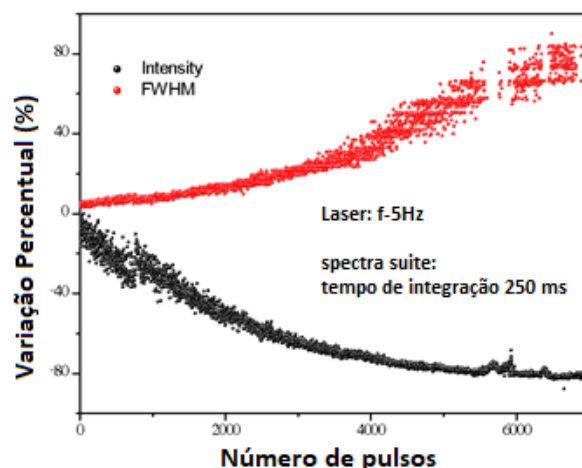


Figura 4.5: Efeito da degradação da película HPC+Rh6G+CNC por exposição prolongada ao laser de bombeio em função do número de pulsos, considerando o FWHM (pontos vermelhos) e a intensidade de emissão (pontos pretos).

Em lasers aleatórios baseados em um meio de ganho de estado sólido, como no caso de partículas dopadas com terra rara, ou ainda estruturas nanométricas ou micrométricas baseadas em semicondutores, o efeito de degradação não é observado [45].

4.1.3. Laser Aleatório de Nanocelulose em Guia de Onda

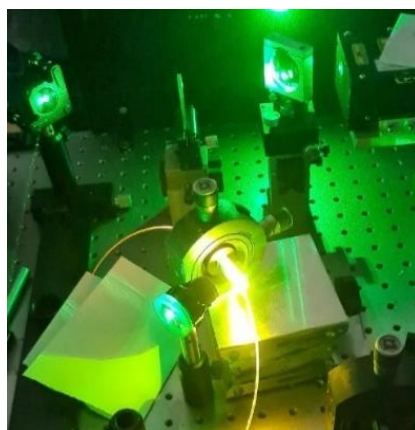


Figura 4.6: Montagem do laser aleatório em suspensão HPC+CNC+Rh6G na configuração de guia de onda.

A configuração de película flexível com HPC+CNC+Rh6G, investigada nesta tese, aponta para vastas novas aplicações, como detecção, sensores lab-on-chip, mas para fins que necessitam de luz focalizada, ainda não é uma fonte viável, pois os espalhamentos aleatórios não são direcionais, ou seja, emitem em todas as

direções. Para uma emissão direcional, uma proposta foi desenvolver um laser aleatório em configuração de onda guiada composto por uma fibra óptica polimérica (PMMA) (diâmetro externo(\varnothing_{ext}) = 1mm; diâmetro interno(\varnothing_{int}) = 0,8mm; comprimento = 300mm), preenchida com a suspensão CNC+Rh6G, discutida anteriormente. A fibra preenchida com a suspensão de CNC+Rh6G foi excitada com laser pulsado Nd:YAG usando o comprimento de onda de 532nm e largura de pulso 6ns e em frequência 10Hz em duas configurações experimentais diferentes uma com bombeamento lateral ou e outra com longitudinal. Este formato de guia de onda combina a eficiência dos RLs de suspensão líquida e as características dos guias de onda ópticos, abrindo assim uma nova gama de aplicações para RL com emissão unidirecional.

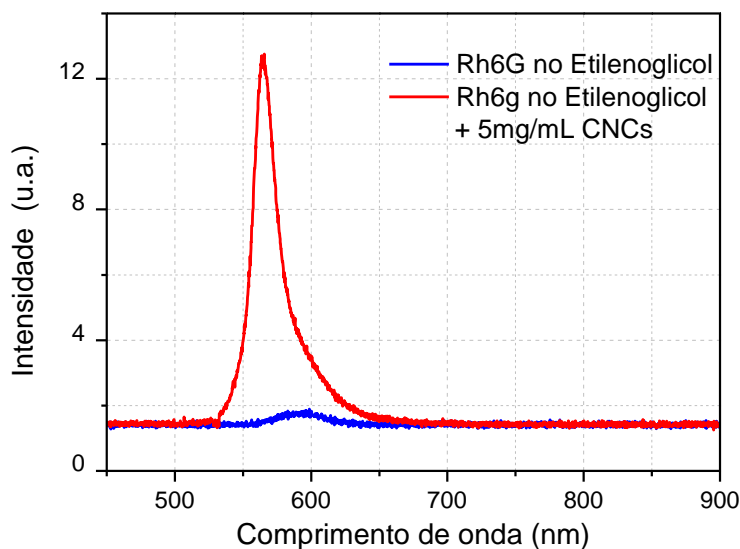


Figura 4.7: Comparação da emissão laser das suspensões EG+CNC+Rh6G (curva vermelha) e EG+Rh6G (curva azul) na configuração de guia de onda. O bombeio consiste de um laser de $\lambda=532\text{nm}$ com pulsos de 0,24mJ. A concentração de CNC na suspensão EG+CNC+Rh6G é 5mg/mL.

Na Fig. 4.7 é mostrada a comparação da intensidade da emissão laser em função do comprimento de onda para o caso do sistema laser Rh6G em EG (curva azul) e Rh6G em EG+CNC (curva vermelha) na configuração guiada, para a mesma energia de excitação, garantindo que a presença de CNC seja responsável pela geração da emissão de RL. Para o caso do laser aleatório guiado, as energias de bombeamento tão baixas quanto 0,24mJ já geraram emissão acima do limiar de RL com uma FWHM de 9,1 nm enquanto que para a solução sem CNCs não foi possível

observar estreitamento da largura pico de luz emitida a partir do qual se define o limiar laser (Fig. 4.7).

Importante salientar que para cada aplicação de laser aleatório pode se ter uma arquitetura que a privilegia. No caso do uso do guia de onda, onde a emissão será direcionada, uma possível aplicação é em imageamento, enquanto no caso da película uma possível aplicação é em mostradores.

4.1.4. Laser Aleatório em Quartzito

Nesta seção serão discutidos os resultados preliminares do laser aleatório baseado em quartzito, que como dito anteriormente são rochas metamórficas produzidas por fonte natural que dispensam o gasto tanto energético quanto financeiro na sua produção, tornando assim esses espalhadores bastante vantajosos.

A suspensão obtida a partir desta etapa foi caracterizada quanto à intensidade da emissão laser aleatória quando bombeada com o laser Nd:YAG (532nm), Q-Switch, largura de pulso 6ns e frequência de 10Hz. No gráfico apresentado na Fig 4.8 pode-se observar o aumento da intensidade de luz emitida em função do aumento da energia que incide na amostra. A energia do laser de Nd:YAG, foi variada de 0,04mJ até 2,00mJ.

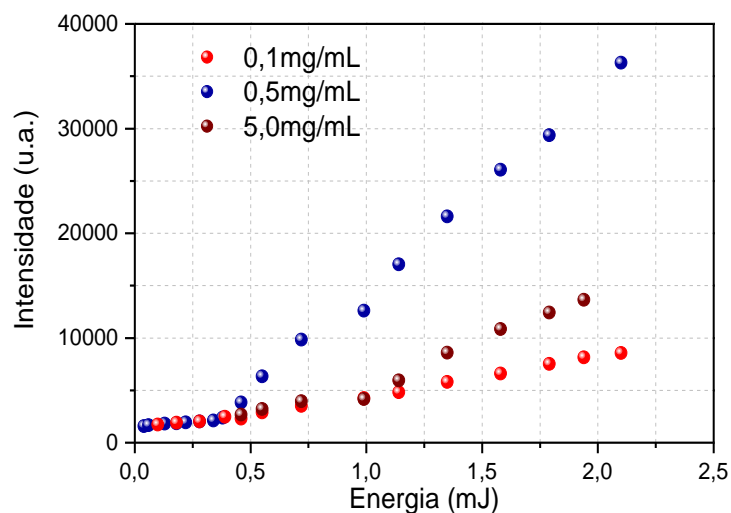


Figura 4.8: Medida da intensidade emitida em função da energia de excitação no laser aleatório baseado em suspensão Quartzito (EG+Rh6G+Quartzito) para diferentes concentrações de quartzito triturado: 0,1mg/mL (esfera vermelha); 0,5mg/mL (esfera azul); 5,0mg/mL (esfera marrom).

Na Fig. 4.8 mostra-se o gráfico da intensidade emitida pela suspensão Quartzito (EG+Rh6G+Quartzito) em função da energia de bombeio do laser de

Nd:YAG para diferentes concentrações de quartzito triturados: 0,1mg/mL; 0,5mg/mL; 5,0mg/mL. As energias de limiar para cada concentração de quartzito foram 0,5mJ; 0,4mJ; 1,0mJ respectivamente para 0,1mg/mL; 0,5mg/mL; 5,0mg/mL. A concentração com menor limiar laser foi a referente a 0,5mg/mL. O estreitamento da banda de emissão laser, para diferentes concentrações de quartzito, foi medido e é mostrado na Fig. 4.9 em função da energia de bombeio. Observa-se um estreitamento da largura a meia altura da energia emitida variando de 50nm para 6nm.

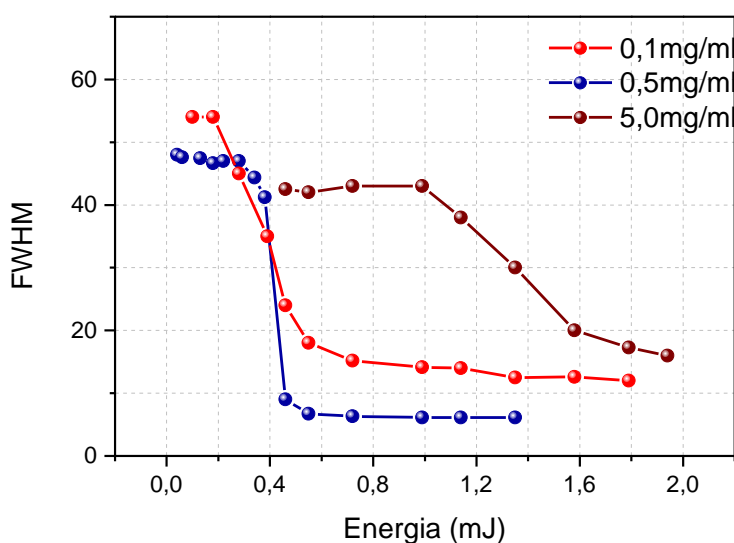


Figura 4.9: Gráfico da medidas da largura a meia altura no RL de suspensão de quartzito (EG+Rh6G+Quartzito) em função da energia de bombeio do laser de Nd:YAG para diferentes concentrações de quartzito triturados: 0,1mg/mL (esfera vermelha); 0,5mg/mL (esfera azul); 5,0mg/mL (esfera marrom).

Foi observado uma concentração ótima de 0,5mg/mL, acima da qual a eficiência do laser aleatório diminui, pois foi observado tanto uma energia limiar maior quanto um estreitamento menor do FWHM para concentrações acima desta, e isso pode ser explicado devido a formação de pequenos aglomerados de quartzito e Rh6G e ainda formação de sítios de dímeros de rodamina não fluorescente, que pode ser corroborado pelo gráfico apresentado na Fig. 4.10 onde vemos um deslocamento para comprimentos de onda, em 0,5mg/mL o pico de emissão se encontra em 576nm e 584nm pois temos que quanto maior o aglomerado formado pelo quartzito e rodamina maior o deslocamento para comprimentos de onda menores saindo de 584nm para 0,1mg/mL para 576nm em 5mg/mL de quartzito.

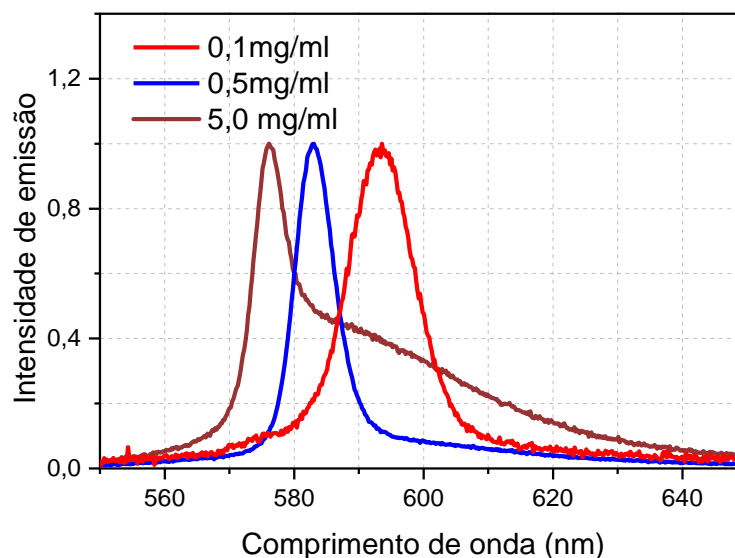


Figura 4.10: Espectro de emissão do laser aleatório (EG+Rh6G+Quartzito) em função do comprimento de onda para as concentrações de 0,1mg/mL (curva vermelha); 0,5mg/mL (curva azul); 5,0mg/mL (curva marrom).

O laser aleatório de quartzito aqui investigado, apresentou uma energia de limiar na ordem de 0,35mJ que é da mesma ordem do RL de nanocelulose, apesar de ser materiais diferentes. Os cristais de quartzo possuem índice de refração maior que o da sílica para qualquer comprimento de onda. Além disso, a sílica utilizada vastamente em RLs hoje em dia como espalhador é amorfa, enquanto que as partículas de quartzito que empregamos estão no formato de micro ou nanocristais, o que afeta o índice de refração do centro espalhador assim como a morfologia influencia no espalhamento para uma mesma composição.

Por último, vale reforçar que o quartzito é um material natural, com custo de produção muito baixo quando comparado aos espalhadores mais utilizados hoje em dia. No entanto ele pode possuir impurezas em sua composição decorrentes do seu processo de formação (como alumina, zircônia ou titânia) que modificam seu formato e índice de refração. Porém, o quartzito aqui empregado para a investigação de RL, de acordo com a espectroscopia de Raio X (Fig. 3.4), apresentou 99% de pureza. Além disso, este laser aleatório baseado em suspensão de quartzito é um sistema inovador pois emprega um material disponível na natureza com propriedades ópticas atraentes para o desenvolvimento de dispositivos ópticos

Como dito anteriormente, foi escolhida a Rh6G como meio de ganho, por ser um corante padrão para RL e assim é possível investigar a influência da morfologia, e características ópticas e estruturais dos centros espalhadores na produção de

suspensão de laser aleatório. Como perspectivas futuras pode-se investigar se essas partículas apresentam o mesmo efeito para qualquer outro corante ou composto luminescente.

Todos os resultados apresentados nesta seção são preliminares e todas as medidas referente ao laser aleatório do quartzito estão sendo refeitas para diferentes concentrações, com intuito de submeter para uma revista científica.

5 Óptica Não Linear e Técnicas em Óptica Não Linear.

Óptica não linear (ONL) estuda a interação da luz com a matéria, onde o vetor de polarização induzida depende da intensidade do campo elétrico externo.

A primeira previsão teórica foi em 1931 pela estudante Maria Göppert Mayer em sua tese de doutorado em Física, na qual previu o fenômeno de absorção de dois fótons [47]. No entanto, somente 30 anos depois, com a descoberta do laser [48], veio a primeira comprovação experimental, em 1961 por Franken *et al.* devido a demonstração da geração de Segundo Harmônico em quartzo [49]. A defasagem entre a previsão teórica para a comprovação experimental se deve ao fato de que, para observar os efeitos ópticos não lineares, é importante que a luz seja muito intensa, coerente e alguns efeitos exigem um casamento de fase.

As técnicas da ONL não são apenas usadas nas investigações da física fundamental, mas também permite pesquisas na área da química, biologia e ciências dos materiais [50].

Importantes fenômenos da ONL são a geração de harmônicos, modulação espacial ou temporal da luz, que pode ser usada para alterar a cor, o tamanho espacial e temporal do pulso do laser respectivamente, ou ainda serem usados para caracterização de novos materiais e ou aplicações em fotônica [51]–[53].

Neste Capítulo 5 serão discutidos os conceitos teóricos básicos na ONL e técnicas para caracterizar ONL. Na seção 5.1 será abordada a origem clássica da não linearidade óptica, na seção 5.2 discutiremos o efeitos auto induzidos, na seção 5.3 a absorção não linear, seguindo, na seção 5.4 será abordado os efeitos térmicos e como esses afetam a não linearidade óptica eletrônica, e então, na seção 5.5, discutiremos o Z-Scan, uma poderosa técnica para caracterização ONL, e o Z-Scan resolvido no tempo como uma proposta de manejo dos efeitos térmicos.

5.1. Origem Clássica da Não Linearidade Óptica

A polarização induzida no material pelo campo elétrico é a chave que carrega toda a informação para entender as propriedades ópticas lineares e não lineares dos materiais. Pela relação constitutiva temos que o vetor de polarização é dado por [51]–[54]:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \otimes \vec{E} \quad (5.1)$$

Ao se considerar as mais altas ordens pode se reescrever o tensor da polarização elétrica

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \otimes \vec{E} + \chi^{(2)} \otimes \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \otimes \vec{E}^2 \vec{E} + \dots) \quad (5.2)$$

onde ε é a permissividade do vácuo, \vec{E} o campo elétrico e o $\chi^{(N)}$, $N=1,2,3\dots$ é o tensor de susceptibilidade elétrico, onde o primeiro termo $\chi^{(1)}$, descreve o efeito linear da óptica, como por exemplo a absorção e refração, enquanto $\chi^{(2)}$ e o $\chi^{(3)}$, representam efeitos de segunda e terceira ordem, respectivamente.

Usando o modelo clássico é possível descrever qualitativamente as propriedades da susceptibilidade elétrica, onde nessa abordagem os elétrons estão sob a ação de um poço de potencial e uma força restauradora \vec{F} da forma [52]:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}U, \quad (5.3)$$

onde U é a energia potencial, que descreve o comportamento de uma força restauradora do mesmo tipo do sistema massa mola em um oscilador harmônico. Expandindo esse potencial para termos de ordem superior, a força restauradora para o elétron é modelada como um sistema não linear chamado de oscilador anarmônico, que pode ser resolvido considerando que os termos de ordens superiores sejam uma perturbação do oscilador harmônico.

Em 1D a equação de movimento pode ser descrita com:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 X + \alpha X^2 + bX^3 \dots = \frac{eE(t)}{m} \quad (5.4)$$

onde o x é o deslocamento do elétron em relação a posição de equilíbrio, γ é o amortecimento, que está relacionado às colisões entre os elétrons e íons positivos do material [52], [55], ω_0 é a frequência de ressonância associada à força de ligação entre os elétrons e os átomos do material, α, b são parâmetros relacionados à intensidade da não linearidade de segunda e terceira ordem, e e m são a carga e a massa do elétron, respectivamente. Resolvendo a equação 5.4 para as para várias ordens [51] obtém-se soluções do tipo:

$$X = \frac{x}{2} e^{-i\omega t} + c.c \quad (5.5)$$

onde x é dado por:

$$x(\omega_n) = \frac{-eE(\omega_n)}{m * D(\omega_n)} \quad (5.6)$$

onde $D(\omega_n) = \omega_0^2 - \omega_n^2 - 2\omega_0\gamma$.

Por definição, a polarização é definida como a densidade de momentos de dipolo no material [56] podendo, portanto, ser obtida por:

$$P = -\mathcal{N}ex \quad (5.7)$$

onde \mathcal{N} é a densidade de osciladores por volume. Usando a solução na equação 5.5 na equação 5.6 e relacionando os diferentes termos com a eq. 5.7, é possível determinar as diferentes ordens da susceptibilidade elétrica $\chi^{(N)}$, $N = 1, 2, 3 \dots$ como apresentado no Boyd [51].

$$\chi^{(1)}(\omega_i) = \frac{N(e^2/m)}{D(\omega_i)} \quad (5.8)$$

A parte real de χ^N é proporcional ao índice de refração enquanto a parte imaginária está relacionada ao coeficiente de absorção. Para materiais que apresentam simetria de inversão, a contribuição macroscópica da susceptibilidade de ordens pares é nulas [51]. Considerando apenas primeira e a terceira ordem da suscetibilidade, têm-se que o coeficiente de absorção (α) e o índice de refração (n) são dependentes da intensidade (I) e dados respectivamente por [51], [52], [54]:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (5.9)$$

$$n = n_0 + n_2 I \quad (5.10)$$

onde α_0 é a absorção linear e n_0 é o índice de refração linear.

O coeficiente de absorção não linear β e o índice de refração não linear n_2 , podem ser escritos em termos de $\chi^{(3)}$ respectivamente como.

$$\beta = \frac{3\omega \text{Im}\chi^{(3)}}{2\varepsilon_0 c^2 n_0^2} \quad (5.11)$$

$$n_2 = \frac{3\text{Re}\chi^{(3)}}{4\varepsilon_0 c n_0^2} \quad (5.12)$$

onde ω é frequência do campo elétrico, ε_0 é a permissividade do vácuo e c a velocidade da luz no vácuo.

Abaixo serão abordadas as discussões acerca de efeitos, relacionados às suscetibilidades não lineares mais frequentemente, explorados para caracterizar

materiais centrossimétricos de interesse para aplicações em fotônicas como por exemplo: o efeito autofocalização e autodesfocalização e absorção não linear.

5.2.Efeitos Autoinduzidos: Autofocalização e Autodesfocalização

Efeitos não lineares de terceira ordem podem ser responsáveis por efeitos de autofocalização (AF) e autodesfocalização (ADF) do feixe de luz quando este incide sobre um meio. Quando um material é submetido a uma radiação eletromagnética intensa, esta provoca uma mudança no índice refração do material, e isso gera um efeito de confinamento do feixe além de uma focalização dentro e fora do material [57].

Este efeito é conhecido como o efeito de lente induzida ou efeito de autofocalização, que é uma consequência da distorção da frente de onda do feixe provocada pelo mesmo durante sua propagação no material. Se um feixe de perfil transversal gaussiano se propaga por uma amostra com um índice de refração não linear n_2 positivo, a intensidade do feixe e o índice de refração no centro do feixe é maior do que nas bordas equação 5.4, isto é, a luz viaja com maior velocidade nas bordas (Fig. 5.1), ocorrendo uma distorção da frente de onda como em uma lente convergente e a luz se autofocaliza. De forma análoga, para n_2 negativo, o feixe diverge ao atravessar a amostra (Fig. 5.1). Neste caso, o meio se comporta como uma lente divergente e o efeito é chamado de autodesfocalização. Estes efeitos são usados na técnica Z-Scan, que veremos com mais detalhes na seção 5.5.

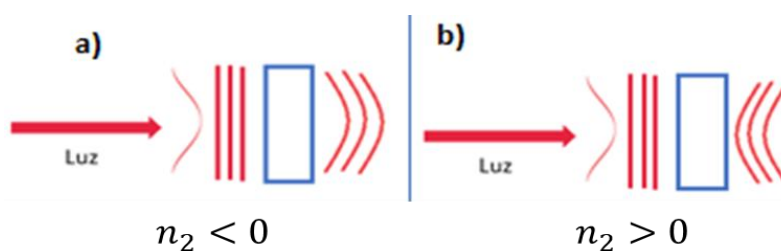


Figura 5.1: Esquema da distorção causada pela autodesfocalização (a) e autofocalização (b) do feixe ao passar por um material com índice de refração não-linear negativo (a) e positivo (b).

5.3.Absorção Não Linear

Absorção não linear é um processo da óptica não linear que depende da parte imaginária do tensor de susceptibilidade de terceira ordem. Na seção 5.3.1 estudaremos a absorção saturada e na seção 5.3.2 a absorção de dois fótons.

5.3.1.Absorção Saturada

A absorção saturada ou absorção de estado excitado, ocorre quando a transmissão aumenta conforme a intensidade incidente aumenta, o que indica que a absorção do nível fundamental foi suprimida [11].

Para caso da absorção saturada, usando a aproximação de estado estacionário, que se baseia na constância da população de níveis de energia durante a duração do pulso, Hess[58] derivou uma expressão geral para o coeficiente de absorção em termos do parâmetro da intensidade de saturação [57][58].

$$\beta = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_{sat}}} \quad (5.13)$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção de baixa intensidade, I_{sat} é a intensidade que o coeficiente de absorção cai para a metade do valor linear.

5.3.2.Absorção de Dois Fótons

Como dito anteriormente, a absorção de dois fótons teve a sua primeira previsão teórica realizada em 1931 pela doutoranda Maria Goeppert-Mayer [47], porém a sua primeira comprovação experimental veio apenas 30 anos depois em 1961, tendo sido verificado em um cristal CaF_2 dopado com európio [59]. A Absorção de dois fótons envolve a transição energética do estado fundamental para o estado excitado pela absorção simultânea de dois fótons via um estado virtual intermediário, como mostrado na Fig. 5.2 [54].

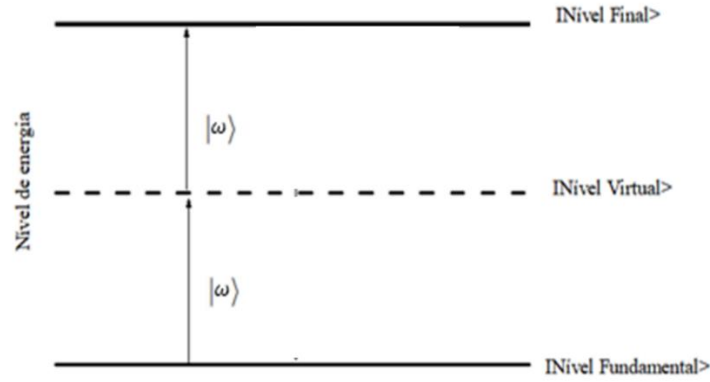


Figura 5.2: Diagrama de níveis de energia para absorção de dois fótons.

Em um modelo simples a atenuação da intensidade transmitida por um material em função da intensidade incidente é dada pela seguinte equação diferencial [11]:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_0 I - \beta I^2 \quad (5.14)$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção linear, e o coeficiente de absorção de dois fótons é o $\beta(I)$. O coeficiente β pode ser dependente da intensidade, alguns modelos têm sido usados para estudar a variação da intensidade transmitida em semicondutores ou moléculas orgânicas, o caso mais simples é se consideramos β_0 uma constante, ou seja, o modelo insaturado, e assim resolvendo a equação 5.14 pode se obter que a intensidade transmitida varia de acordo com a equação 5.15 [60].

$$I(z) = \frac{I_0}{e^{\alpha_0 z} + \frac{\beta_0}{\alpha_0} I_0 (e^{\alpha_0 z} - 1)} \quad (5.15)$$

onde z é o caminho óptico, I_0 é a intensidade incidente e β_0 é uma constante chamada de coeficiente de absorção de dois fótons não saturado. Na equação 5.15 podemos ver claramente que a intensidade de saída diminui mais do que quando a absorção é apenas absorção linear, sendo este o comportamento desejado para um limitador óptico, além disso, podemos perceber que quanto maior o valor do β_0 maior a diminuição da intensidade transmitida, ou seja, mais eficiente o limitador óptico.

5.4.Efeito Térmico

A propagação de um laser intenso por um meio absoritivo pode levar a observação de diversos efeitos ópticos não lineares. Um dos mais intensos e geralmente indesejáveis é o efeito térmico, a compreensão deste efeito é importante para a definição da contribuição térmica e na caracterização das propriedades termo-ópticas de cada material. Abaixo discutiremos os efeitos autoinduzidos gerados pelo aumento da temperatura nas amostras.

5.4.1.Auto Focalização Térmica

Quando um feixe laser se propaga por um meio absoritivo, parte da energia é absorvida por esse meio, gerando um aquecimento local do meio e assim o chamado efeito térmico. Este efeito pode ser observado com a utilização de laser contínuo ou quase contínuo, ou seja, taxa de repetição alta ou ainda pulsos com grande largura temporal, além de alta intensidade da luz laser. A resposta do efeito térmico pode ter uma contribuição significativa, sendo assim importante definir as contribuições de cada efeito que ocorre no material para melhor caracterizá-lo [61]. O índice de refração térmico efetivo em função da posição e do tempo pode ser escrito da seguinte forma [62].

$$n_{eff}(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT_{temp}} \Delta T_{temp}(r, t). \quad (5.16)$$

onde a quantidade $\frac{dn}{dT_{temp}}$ descreve a forma da variação índice de refração de um material em função da temperatura e $\Delta T_{temp}(r, t)$ é a variação temperatura induzida pelo laser em função da posição r e do tempo t , e que obedece a equação de transporte de calor dada por [51]:

$$C\rho_{dens} \frac{\partial[\Delta T_{temp}(r, t)]}{\partial t} = \alpha I(r) + \kappa \nabla^2[\Delta T_{temp}(r, t)] \quad (5.17)$$

onde o $C\rho_{dens}$ denota a capacidade térmica por unidade de volume, κ é a condutividade térmica e α é a absorção linear, e I a intensidade do laser usado. Supondo um feixe gaussiano, tem-se que a variação da temperatura exibirá uma dependência radial que acarreta em uma dependência radial no índice de refração não linear e assim gera efeitos de auto focalização similares ao que ocorre a partir de efeitos eletrônicos, nesse caso chamamos de lente térmica. Um parâmetro

importante para esse efeito é o tempo t_c que determina o quão rápido essas lentes são formadas [62]:

$$t_c = \frac{w_c^2}{4D} \quad (5.18)$$

onde D é a difusividade térmica, w_c é a cintura do feixe.

Uma forma de diferenciar os efeitos que causam índice de refração dependente da intensidade é o tempo de resposta. Tipicamente, o tempo de resposta dos efeitos térmicos é da ordem de 10^{-3} segundos enquanto que o tempo de resposta dos efeitos eletrônicos é da ordem de 10^{-15} segundos [24]. E assim pode se ver que os efeitos eletrônicos apresentam tempo de resposta instantâneo, ou seja, geram respostas rápidas, enquanto que os efeitos térmicos apresentam um tempo de resposta lento e dependem da interação do feixe com o material.

Outra forma de diferenciar o tipo de cada efeito é a ordem de grandeza do n_2 associado, que para o efeito térmico é tipicamente $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{W}$, enquanto que para o efeito eletrônico é tipicamente da ordem de $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ [51].

Devido ao processo de difusão da temperatura por todo o material, no caso de efeitos térmicos é gerada uma variação do índice de refração até mesmo onde não existe intensidade de luz propagando, enquanto que as variações geradas por efeitos eletrônicos ocorrem somente onde existe interação da luz com o meio. Esta segunda propriedade espacial das interações, acarreta que muitas vezes os efeitos térmicos são referidos como não locais, enquanto os efeitos eletrônicos são referidos como locais, uma vez que o calor se difunde pela amostra [51].

5.4.1.1. Não Linearidades Térmicas com Feixe de Laser Pulsado.

Para a maior parte dos lasers pulsados, a mudança induzida no índice de refração é proporcional a intensidade de pico, que são responsáveis por efeitos rápidos do tipo eletrônicos, e por sua vez não se relaciona com $n_2^{(\text{térmico})}$, que como dito anteriormente são devidos aos longos tempos de interações da luz com a amostra. Considerando que o Δn varia monotonicamente pela duração do pulso do laser, e supondo que a mudança no índice de refração devido ao efeito térmico, seja dada pela equação abaixo [51].

$$\Delta n^{(\text{térmico})} = \left(\frac{dn}{dT} \right) T_1^{(\text{max})} \quad (5.19)$$

E que essa variação será maior ou igual à variação resultante da resposta eletrônica que é dada por:

$$\Delta n^{(eletr\acute{o}nico)} = n_2^{eletr\acute{o}nico} I \quad (5.20)$$

Pode se estimar a mudança máxima da temperatura $T_1^{(max)}$ induzida pelo feixe de laser considerando um pulso de laser curto (duração do pulso $t_p \ll t_c$) e que o tempo é suficiente para que a fração da energia absorvida possa se difundir para fora da região de interação. Desta forma, o termo $\kappa \nabla^2 [\Delta T_{temp}(r, t)]$ da equação 5.17 pode ser desprezado, e está se reduz a:

$$C\rho_{dens} \frac{\partial [\Delta T_{temp}(r, t)]}{\partial t} = \alpha I(r) \quad (5.21)$$

Aproximando $\frac{\partial [\Delta T_{temp}(r, t)]}{\partial t}$ para $\frac{T_{max}}{t_p}$, encontramos que

$$T_{max} = \frac{\alpha I^{max} t_p}{C\rho_{dens}} \quad (5.22)$$

Combinando as equações 5.19, 5.20 com a 5.21 descobrimos que a à mudança no índice de refração devido a contribuição térmica excederá a contribuição eletrônica se a duração do pulso de laser satisfaz a desigualdade:

$$t_p \geq \frac{n_2^{(el)} C\rho_{dens}}{\left(\frac{dn}{dT}\right) \alpha} \quad (5.23)$$

Se avaliarmos esta expressão e considerando os valores típicos para um material hipotético, temos que: $n_2^{(el)} = 3 * 10^{-16} \text{ cm}^2/W$, $(C\rho_{dens}) = 1 * 10^6 \text{ J/m}^3K$, $\frac{dn}{dT} = 1 * 10^{-5} K^{-1}$, $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$, conclui-se que a condição para a importância dos efeitos térmicos torna-se [51]:

$$t_p \geq 30ps$$

Importante salientar que a estimativa da ordem de grandeza onde os efeitos térmicos começam a ter uma contribuição relevante foi realizada para um material hipotético.

Além disso, outro fator importante para a formação de lente térmica no material é a taxa de repetição do laser, que se relaciona com a rapidez com que o material pode trocar calor com o ambiente reduzindo a sua temperatura. Ou seja, quando a taxa de repetição do laser for muito maior que $f = 1/t_c$, onde t_c é dado pela equação 5.18 [63].

No caso deste trabalho o regime usado foi o laser Nd:YAG operando em 1064nm mode-locked ($\Delta t = 100ps, f = 100MHz$), sendo esperado uma contribuição de efeito térmico importante. Deste modo, como perspectivas futuras deste trabalho no Capítulo 8, serão propostas duas formas de mitigação do efeito térmico, a primeira usando um sistema com seletor de pulso e outra utilizando um *chopper* para realizar Z-Scan resolvido no tempo.

5.5. Técnica Z-Scan

Tanto os fenômenos absorptivos, tipo absorção de dois fótons quanto efeito refrativo tipo AF e ADF tendem a distorcer a frente de onda do feixe após passar pela amostra. Ao investigar tais mudanças, usando a técnica de Z-Scan desenvolvida por Sheik-Bahae [64], pode-se determinar tanto o coeficiente de absorção não linear quanto o índice de refração não linear da amostra.

Como se pode ver na Fig. 5.3, um feixe gaussiano passa por uma lente sofrendo assim uma focalização e então fazendo com que o material experimente diferentes intensidades ao se aproximar e se afastar da região do foco da lente. Durante a varredura Z, a transmitância normalizada é medida com o auxílio de um fotodetector, e é dada pela divisão entre as potências transmitidas quando a amostra exibe efeitos não lineares (intensidade alta perto do foco) pela potência transmitida quando a amostra não exibe efeitos não lineares (intensidade baixa, medida a campo distante). Ou seja, a transmitância medida é dada por $T(z) = \frac{P(z)}{P(z\infty)}$, onde $P(z)$ e $P(z\infty)$ são respectivamente a potência que varia ao longo de z e a potência medida a campo distante.

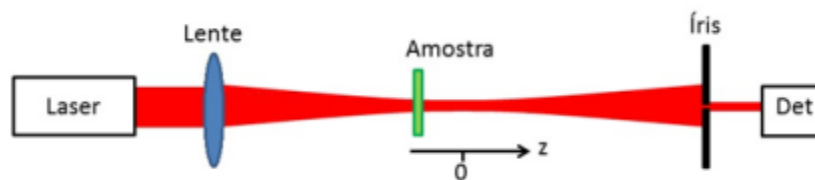


Figura 5.3: Ilustração do esquema experimental da varredura-z (Z-Scan), na qual a amostra se desloca ao longo da direção de propagação do feixe (eixo z). Adaptado de [40].

O arranjo experimental desta técnica para medida de refração apresenta uma íris com uma pequena abertura antes do fotodetector, o detector medirá a variação da intensidade da luz.

Quando consideramos um material com n_2 positivo, ao iniciar a varredura da amostra ao longo do feixe a partir de $z \ll 0$, isto é, próximo à lente e, por conseguinte, onde os efeitos não lineares são desprezíveis, temos um sinal praticamente constante. Ao deslocar a amostra em direção ao foco da lente ($z \lesssim 0$), o efeito não linear de AF na amostra se torna relevante, fazendo-a comportar-se como uma lente convergente, deslocando o ponto da focalização para mais perto da amostra e, com isso, divergindo mais o feixe após o foco, causando a diminuição no sinal que chega ao detector. Quando a amostra está posicionada no plano focal da lente ($z = 0$), o feixe se apresenta quase que similar ao padrão gerado pela amostra longe do foco e por isso a transmitância assume um valor semelhante ao encontrado para amostra longe no campo distante. Após isso, quando a amostra passa do foco ($z \gtrsim 0$), o efeito de lente induzida (AF) focaliza o feixe, o que causa um aumento da transmitância através da íris. A intensidade do feixe é novamente reduzida conforme a amostra se desloca em direção ao detector ($z \gg 0$), chegando assim a um valor constante similar ao inicial. Um gráfico típico da transmitância normalizada de uma amostra com $n_2 > 0$ em um experimento Z-Scan com íris fechada é apresentado na Fig. 5.4 (a).

Ao contrário da amostra com $n_2 > 0$, podemos observar que as amostras com $n_2 < 0$ apresentam um comportamento de lente divergente (ADF) quando diante de uma luz de alta intensidade. Neste caso, a medida da transmitância da amostra quando ela se desloca ao longo de Z para $n_2 < 0$ apresenta uma assinatura do Z-Scan inversa ao discutido acima. E assim, os efeitos de autofocalização e autodesfocalização acarretam uma assinatura de pico vale para n_2 positivo e de vale pico para n_2 negativo como podemos observar na Fig. 5.4 abaixo.

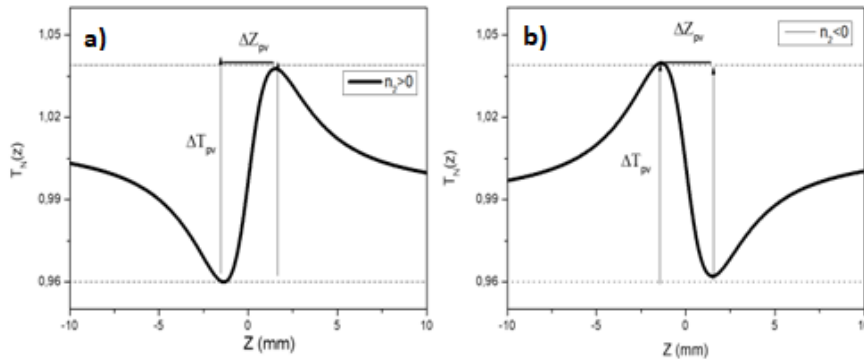


Figura 5.4: Assinaturas típicas da transmitância em função da posição Z da amostra em uma para experiência de Z-Scan com íris fechada para amostras com (a) n_2 positivo ou (b) n_2 negativo.

No caso da medida de absorção não linear, usa-se o mesmo arranjo de Z-Scan, porém com íris aberta, de forma que toda a potência do sinal transmitido seja medida, ocasionando assim uma assinatura apresentada na Fig. 5.5. Essa montagem é chamada de íris aberta.

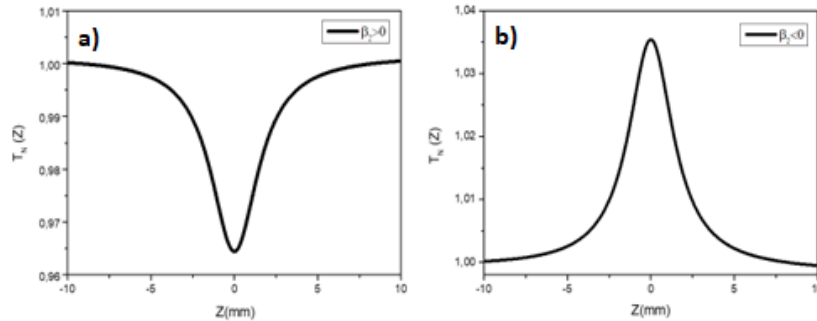


Figura 5.5 Assinaturas típicas da transmitância em função da posição Z da amostra em uma experiência de Z-Scan com íris aberta para amostras com (a) β_2 positivo e (b) β_2 negativo.

Na próxima seção será abordada a parte teórica deste experimento, bem como como conseguimos extrair dessa medida tanto os valores de índice de refração não linear quanto os valores do coeficiente de absorção.

5.5.1. Teoria da Técnica Z-Scan

O perfil transversal do campo elétrico da radiação laser pode ser aproximado por um modo circular gaussiano que pode ser descrito pela equação 5.24 [54], [64]:

$$E(r, z, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp \left[-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right] \cdot \exp [-i\phi(z)] \quad (5.24)$$

onde ϕ é a fase do campo elétrico, k é o número de onda da radiação laser ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$), e λ é o comprimento de onda do laser utilizado, w_0 é o raio do feixe na posição $z = 0$ (correspondente a cintura do laser) e $w(z)$ é o raio do feixe na posição z . Na Fig. 5.6 está representado o perfil longitudinal do feixe gaussiano após passar por uma lente convergente.

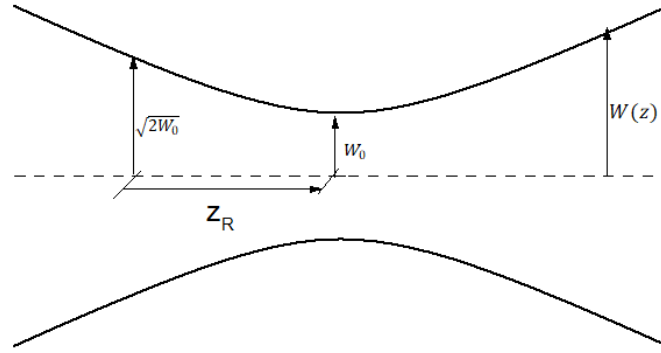


Figura 5.6: Perfil longitudinal de um feixe Gaussiano focalizado..

$w(z)$ está relacionado com z da seguinte forma:

$$w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_R^2} \right). \quad (5.25)$$

O raio de curvatura se relaciona com z através da equação:

$$R(z) = z \left(1 + \frac{z_R^2}{z^2} \right) \quad (5.26)$$

onde o comprimento de Rayleigh é dado por $z_R = \frac{kw_0^2}{2}$ e o $E_0(t)$ denota a variação temporal do campo elétrico no centro da cintura do feixe do feixe $r = 0$; $z = 0$. Quando o feixe que se propaga por uma amostra fina $L < z_R$, a mudança na fase varia de acordo com a aproximação de *variação lenta* do *envelope*. Nesta aproximação supõe-se que o envelope do pulso que se propaga varia lentamente no tempo e no espaço, ou seja, que os processos não lineares só são perceptíveis depois que a onda se propagou por uma distância maior que o comprimento de onda, o que é o caso de um feixe gaussiano, é dada por [52], [65], [66]:

$$\Delta\varphi_0(z, r, t) = \frac{\Delta\varphi_0^3(t)}{\left(1 + \frac{z^2}{z_R^2}\right)} \exp\left(-\frac{2r^2}{w(z)^2}\right) \quad (5.27)$$

A variação na fase está relacionada com a variação do índice de refração não-linear dada por:

$$\Delta\varphi(t) = kn_2 I_0(t) L_{eff} \quad (5.28)$$

onde I_0 é a irradiância no foco $z = 0$, $L_{eff} = \frac{1 - \exp(-\alpha L)}{\alpha}$ é o caminho óptico efetivo dentro da amostra com comprimento L e α é o coeficiente de absorção linear.

O campo elétrico de saída pode ser decomposto em uma série de Taylor da fase não linear, usando a condição de campo distante (detector/íris a uma distância $z \gg z_r$). Temos que a transmitância por uma abertura pequena e centrada em torno de $r=0$ é dado por [64]:

$$T(z, \Delta\varphi_0) = \frac{\left| E_{a(z, r=0, \Delta\varphi_0^3)} \right|^2}{\left| E_{a(z, r=0, \Delta\varphi_0^3=0)} \right|^2} \quad (5.29)$$

Ainda na condição campo distante, a equação acima pode ser reduzida para:

$$T(z, \Delta\varphi_0) \simeq 1 + \frac{4\Delta\varphi_0 \left(\frac{Z}{Z_R} \right)}{\left(\left(\frac{Z}{Z_R} \right)^2 + 9 \right) \left(\left(\frac{Z}{Z_R} \right)^2 + 1 \right)} \quad (5.30)$$

Na ausência da absorção não linear, a variação da transmitância no pico vale para $\Delta\varphi_0 < \pi$ é dada por:

$$\Delta T_{pv} = 0.406(1-s)^{0.25} |\Delta\varphi_0| \quad (5.31)$$

onde s é a abertura linear (percentual da intensidade transmitida) no campo distante. Os valores experimentais típicos usados para s variam de 0,01 a 0,2.

$$s = 1 - e^{-2\frac{r_a^2}{w_a^2}} \quad (5.32)$$

onde w_a é o raio do feixe na abertura no regime linear (sem amostra ou amostra em $z \ll 0$ ou em $z \gg 0$). Usando a equação 3.12 podemos determinar n_2 :

$$n_2 = \frac{\Delta\varphi_0}{(kI_0 L_{eff})} \quad (5.33)$$

Para o caso da medida com a íris aberta, pode ser resolvido numericamente pela seguinte expressão.

$$T(z, q_0) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-q_0)^m}{(m+1)^{\frac{3}{2}} \left[1 + \left(\frac{Z}{Z_R} \right)^2 \right]^m} \quad (5.34)$$

onde,

$$q_0 = \beta I_0 L_{eff} \quad (5.35)$$

para $|q_0| < 1$,

O aparato experimental consiste em um sistema contendo uma fonte de luz de um laser de Nd:YAG operando no comprimento de onda de 1064nm e o seu segundo harmônico (532nm), nos regimes “*mode-locked*” e “*Q-Switched*”. O *mode-locked* foi operado com pulsos de 100ps de duração com taxa de repetição de 1/10ns (100MHz) e o Q-Switched com pulsos de 200ns e taxa de repetição ajustável de 1Hz a 2kHz, porém Q-Switched foi desativado e somente o mode-locked foi utilizado.

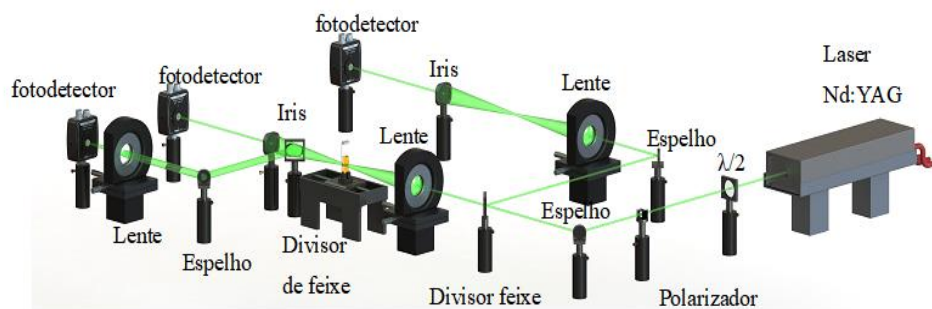


Figura 5.7: Esquema de montagem experimental Z-Scan.

Como podemos ver na Fig. 5.7 a luz que sai do laser passa por uma lâmina de meia onda ($\lambda/2$) e um polarizador (P), que permitem o controle da intensidade do laser. A radiação é direcionada para um divisor de feixe (*optical flat*), no qual o feixe é dividido em um feixe principal, que passa pela amostra, e um feixe de referência.

No caminho óptico do feixe principal, a luz atravessa uma lente de distância focal 75mm, incidindo, a seguir, na amostra, que pode se movimentar ao longo do feixe (eixo Z). A amostra está posicionada sobre um motor de passo (TDC001), controlado por meio de um computador, capaz de mover a amostra no intervalo no intervalo $-25\text{mm} \leq z \leq 25\text{mm}$. Após isso o feixe é direcionado para uma íris fechada e um fotodetector a aproximadamente 100cm do foco da lente, no caso da medida da refração não linear, ou para uma íris aberta, no caso da medida de absorção não linear, onde o feixe é colimado por uma lente de distância focal igual a 75mm e direcionado até o fotodetector.

6 Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs).

6.1. Propriedades dos TMDs

Os materiais TMDs na forma tridimensional (3D) tem suas propriedades químicas, eletrônicas e estruturais vastamente estudadas, um exemplo importante dos TMDs em 3D é MoS_2 que apresenta propriedades tribológicas importantes e por isso é muito usado como lubrificantes em rolamentos e engrenagens. No entanto, apenas após exfoliação do grafeno que começaram a investigar os TMDs na forma bidimensional (2D), e desde então o interesse tem sido crescente.

Os 2D-TMDs apresentam uma fórmula estrutural do tipo MX_2 , onde M são metais de transição (por exemplo Mo, W, Nb) e o X são calcogênios (geralmente S, Se) [13] e tem sido alvo de inúmeras pesquisas teóricas e experimentais acerca das suas propriedades eletrônicas [20], [67]. Na tabela periódica abaixo Fig. 3.5 temos em destaque os metais de transição e os calcogênios geralmente usados na produção dos TMDs.

H	<div><div><div>MX₂</div><div>M= Metal de transição</div><div>X= Calcogênio</div></div></div>																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Figura 6.1 Tabela periódica mostrando os elementos mais usados para a síntese dos dicalcogenetos de metais de transição. Adaptada de [68].

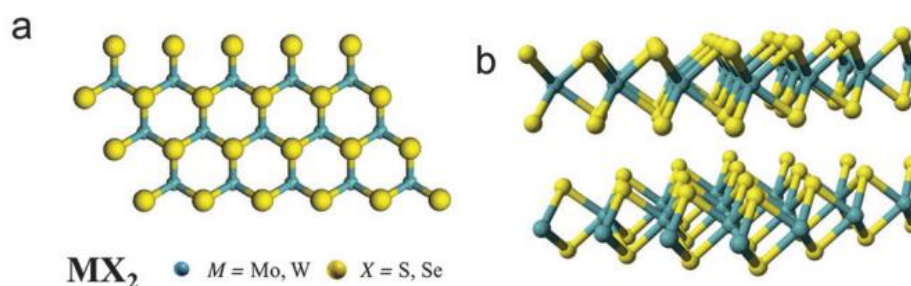


Figura 6.2: Esquema da estrutura de rede de TMDs em Bulk e monocamada. (a) Vista superior do cristal TMD monocamada; (b) Esquema da estrutura MX₂ volumétrica onde a interação entre camadas é dada pela interação de Van Der Waals. Adaptada de [69].

Dependendo da composição química dos TMDs, esses podem exibir comportamento eletrônico diferente, ou seja, os TMDs formados a partir dos metais Ti, Zr e Hf tendem a se comportar como semicondutores com band gap variando de 0,2 - 2eV, enquanto que os formados a partir dos metais V, Nb, Ta, se comportam como metais semicondutores e supercondutores dependendo da coordenação. Já aqueles do grupo 6, isto é, Mo e W, têm o seu comportamento associado ao tipo de calcogênio que está ligado; por exemplo, se comportam como semicondutores com band gap ~1eV quando ligado ao S, já quando associado ao Te se comportam como semimetais. Ainda tem os formados pelos Tc e Re que se comportam como semicondutores com band gap de 1,5eV. Por fim temos o Pd e o Pt que quando associados ao S apresentam comportamento de semicondutor com gap de 0,4eV e exibem comportamento metálico quando ligado ao Te. Na tabela 6.1 é mostrado o resumo das propriedades eletrônicas de alguns TMD's [68].

Tabela 6.1: Resumo dos materiais e propriedades de TMDs [68].

Grupo	Metal (M)	Calcogênio	Propriedades
4	Ti, Hf, Zr	S, Se, Te	semicondutor ($E_g = 0.2 \sim 2$ eV)
5	V, Nb, Ta	S, Se, Te	metal ou semimetal com Band gap estreito, supercondutor
6	Mo, W	S, Se, Te	sulfetos e selenetos são semicondutores com $E_g \sim 1$ eV. Teluretos são semimetálicos
7	Tc, Re	S, Se, Te	semicondutores
10	Pd, Pt	S, Se, Te	sulfetos e selenetos são semicondutores com ($E_g \sim 0.4$ eV) e teluretos são metálicos

Os TMDs normalmente possuem um *bandgap* dependente do número de camadas. Por exemplo, MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 e WSe_2 são semicondutores de *bandgap* indiretos, ou seja, quando o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução não apresentam o mesmo vetor de onda quando em *bulk*, mas apresentam um *bandgap* direto, ou seja, apresenta a banda de valência e a banda de condução no mesmo vetor de onda quando em monocamada. Abaixo na Fig. 6.3, temos uma representação de um semicondutor de gap direto ou indireto.

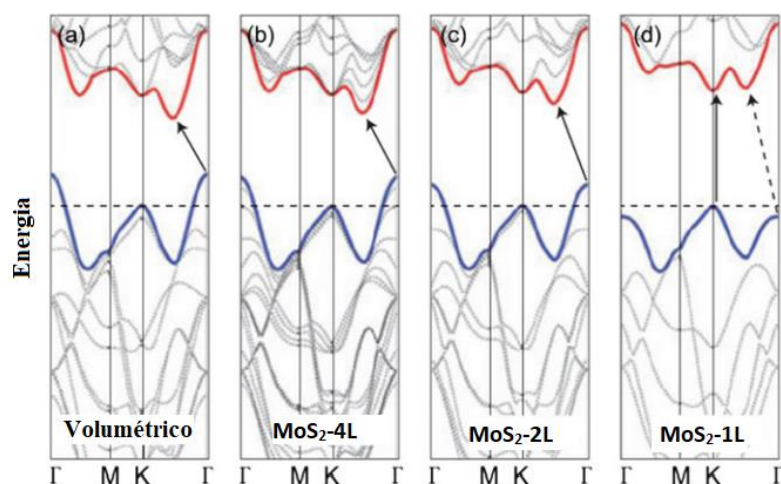


Figura 6.3: Estruturas de banda eletrônica, em função do vetor de onda, do MoS_2 dependente da quantidade de camadas. As linhas vermelhas e azuis representam a banda de condução e a valência do MoS_2 , respectivamente. A seta sólida representa as transições de mais baixa energia, para o caso de monocamada a transição é direta (linha vertical). A seta pontilhada indica no caso de monocamada refere-se a uma transição indireta. Adaptado de [70].

Desde 2010 o interesse nas propriedades linear e não linear dos TMDs tem crescido. Nos materiais semicondutores, quando a absorção de um fóton ocorre, um elétron é promovido para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. Esse par elétron e buraco se comporta como quase partículas chamados de éxcitons, com energia de ligação aproximada de 0,5eV [55].

O espectro de absorção dos TMDs do grupo VI apresenta duas ressonâncias excitônicas, a origem dessas ressonâncias é principalmente devido ao forte acoplamento de spin-orbita. Na Fig. 6.7 é possível ver o espectro de absorção do MoS₂ onde é possível ver os éxcitons [71]. Esses materiais também apresentam uma alta fotoluminescência. Tais propriedades fazem desses materiais excelentes candidatos para uma variedade de dispositivos optoeletrônicos incluindo células solares, fotodetectores, diodos emissores de luz e fototransistores [13].

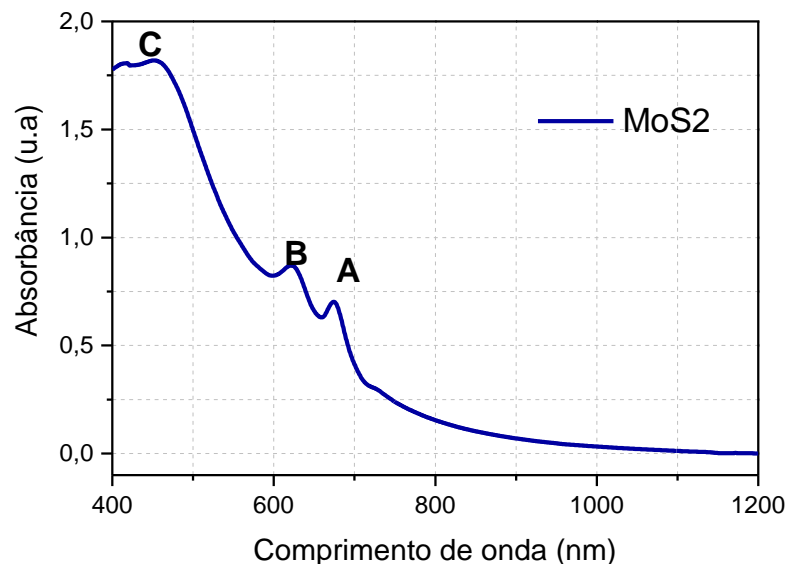


Figura 6.4: Espectro de absorção MoS₂ em função do comprimento de onda, onde os éxcitons estão representados nos picos A, B e C.

Na próxima seção será discutida as propriedades ópticas não lineares dos TMDs bem como será apresentada de maneira resumida a síntese dos TMDs usados nesta tese.

6.1.1. Propriedades Ópticas Não Lineares.

As propriedades ópticas não lineares têm sido extensivamente estudadas em inúmeros artigos para TMDs, em particular a geração de segundo harmônico (SHG) tem sido estudado devido à natureza não centrossimétrica desses materiais [49],

além disso, tem sido reportado uma alta susceptibilidade não linear de segunda ordem várias ordens de grandeza maior do que a maioria dos materiais dielétricos [72]–[74].

Estudos sobre geração de terceiro harmônico (THG) em vários TMDs como MoS₂ [75]–[77] MoSe₂, WSe₂, WS₂ [78], [79] têm sido realizados e em contraste com o sinal de SHG que intercala entre ser centrossimétrico e não centrossimétrico, ou seja, tem sinal e não tem sinal conforme o aumento das camadas, o THG exhibe um aumento gradual com o número de camadas.

Absorção saturável: propriedade em que a absorção de um meio óptico diminui com o aumento da intensidade do laser e possui como uma aplicação em geração de pulsos laser curto por Q-Switching passivo [19], [80]. A absorção saturada para diversos tipos de TMDs, como por exemplo MoS₂, MoSe₂, WS₂, WSe₂ entre outros, tem sido reportada em diversos artigos, e apresenta uma resposta grande e de banda larga [20], [81].

O estudo sobre novos dispositivos limitadores ópticos tem grande importância pois esses podem ser usados para proteger detectores ópticos sensíveis e olhos humanos durante o manejo com uma luz laser, por exemplo [82]. De acordo com estudos recentes os TMDs apresentam boas respostas de limitação óptica que os fazem bons candidatos para essa aplicação. No entanto, alguns fatores desempenham papel importante nos limitadores ópticos feitos a partir dos TMDs e esses são fluência, número de camadas e comprimento de onda de excitação e isso se devem ao band-gap dependente do número de camadas desses materiais [60], [83], [84].

As experiências para definir o índice de refração não linear e o coeficiente absorção não lineares têm sido reportadas em vários trabalhos usando diferentes comprimentos de onda, diferentes regimes temporais, e taxas de repetições.

A tabela 5.2 contém os resultados encontrados do estado da arte dos trabalhos que reportam o índice de refração não linear e a absorção não linear dos TMDs no regime de picossegundo, além do único trabalho encontrado que investiga essas propriedades no NbS₂, no regime de femtossegundo. Analisando as respostas não lineares do índice de refração para o comprimento de onda de 1064nm, para o MoS₂, observa-se que para um pulso com a largura temporal de 100ps e taxa de repetição de 10kHz a resposta não linear é térmica, enquanto que, ao se reduzir tanto a taxa de repetição quanto a largura temporal do pulso, a resposta do índice de refração

não linear é eletrônica. A mesma resposta eletrônica é encontrada para o WS₂ e para o NbS₂ no regime de femtossegundos. A não uniformidade dos valores associados a absorção não linear encontrados nas referências, e apresentados na tabela 6.2, pode estar associada a diferentes formas de síntese, além das pequenas diferenças no regime usado. O valor negativo do coeficiente de absorção não linear encontrado para os materiais de MoS₂ e WS₂ está associado à absorção saturada. Em contrapartida, o valor positivo encontrado para o NbS₂ está relacionado à absorção de dois fótons.

Tabela 6.2: Índice de refração não linear e coeficiente de absorção não linear dos TMDs.

Referências	Laser	Amostras	solvente/substrato	β_{NL} (cm/GW)	n_{NL} (cm ² /W)
[83]	1064nm, 10kHz, 100 ps	MoS ₂	CHP	-5,5	$-0,207 \times 10^{-12}$
[16]	1064nm, 20 Hz, 25 ps	MoS ₂	substrato de vidro	-3,8	$1,88 \times 10^{-12}$
[16]	1064nm, 20 Hz, 25 ps	WS ₂	substrato de vidro	-5,1	$5,83 \times 10^{-11}$
[60]	800nm, 1 kHz, 100 fs	NbS ₂	ACN	0,21	$3,0 \times 10^{-16}$

6.1.2. Síntese dos TMDs

A síntese e a caracterização das amostras utilizadas nesta tese foram realizadas pelo laboratório de pesquisa da força aérea dos Estados Unidos (AFRL)-USA.

Os dicalcogenetos de metais de transição usados nesta tese foram sintetizados pela rota de redução esfoliada (redox exfoliation). A completa descrição do processo de síntese e o mecanismo da síntese estão respectivamente disponíveis na referência de Jawaid *et al.* 2020 [85].

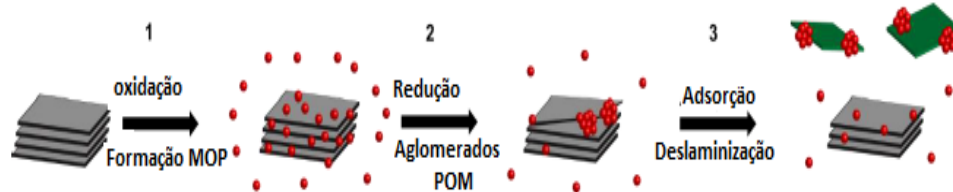


Figura 6.5 Diagrama de síntese de redução esfoliada (redox esfoliation) para TMDs. Adaptado de [85].

A redução esfoliada (redox esfoliation) é baseada na formação de espécies de peroxometalato a partir do uso de oxidantes leves como hidroperóxido de cumeno (CHP). Após esta etapa, um agente redutor, como o borohidreto de sódio (NaBH_4), é adicionado gradativamente, formando espécies de polioxemalatos (POMs). Como a interação entre as camadas nos TMDs é uma interação fraca (tipo van der Waals), a repulsão coulombiana pode separar as camadas dos TMDs.

As amostras analisadas neste trabalho, foram cedidas pelo grupo do Dr. Richard Vaia (AFRL), são *nanoflakes* em forma de suspensão tendo como solvente a acetonitrila (ACN). Esta pesquisa faz parte de um projeto entre PUC-Rio, UFPE e AFRL que visa investigar as propriedades ópticas não lineares de vários materiais do tipo TMDs, desenvolvidos no grupo do Dr. Vaia, a fim de otimizar a síntese desses materiais visando aplicação em dispositivos nanofotônicos, tais como limitadores ópticos. Os materiais estudados nessa tese, NbS_2 metálico e o MoS_2 , foram caracterizados quanto à morfologia e à composição através das técnicas de microscopia de força atômica, difração de raio X e absorção linear no trabalho de Melissa *et al.* [60]. Os TMDs analisados nesta tese foram o MoS_2 e NbS_2 com diferentes camadas, (1L, 2-10L, +10L) onde o número de camadas dos *nanoflakes* das amostras de TMDs foram determinados usando um microscópio de força atômica (AFM - *atomic force microscopy*), no regime de picossegundo.

7

Caracterização Não Linear dos TMDs.

A caracterização óptica não linear dos TMDs analisados nessa tese (MoS_2 , NbS_2 -1L, NbS_2 2-10L, NbS_2 >10L, onde L corresponde ao número de camadas do material) foi realizada no regime laser de picossegundo em 1064nm usando a técnica da varredura Z.

7.1.Resultados Z-Scan: Caracterização Térmica

Para a caracterização do índice de refração não linear em amostras TMDs foi usada uma técnica bem estabelecida, Z-Scan, que foi descrita na seção 5.5, utilizando a montagem experimental mostrada na Fig. 5.7. A fonte de luz usada foi de um laser de Nd:YAG (1,064 μm) num regime mode-locked (100ps, taxa de repetição de 100MHz). O feixe foi focalizado com lente em uma cubeta de quartzo com espessura de 2mm e usando um valor $s = 0,02$. A intensidade da luz do laser sobre a amostra variou de 20 até 1200mW/cm². O índice de refração não linear (n_2) e coeficiente de absorção não linear β foram calculados a partir dos dados da medida de Z-Scan.

Foi usada a equação 5.24 para realizar o ajuste dos dados obtidos e a equação 5.27 para obter o valor de índice de refração não linear n_2 a partir da experiência de íris fechada. Do mesmo modo, para a experiência de íris aberta, foi usada a equação 5.28 para ajustar a curva e a equação 5.29 para a determinação do coeficiente de absorção não linear β .

A calibração da montagem experimental foi realizada medindo os coeficientes de refração não linear em amostras padrões. Nessa parte do trabalho, usamos o etanol 99%, comprado na Sigma-Aldrich, como amostra padrão. Na Fig. 7.1 pode-se ver a variação da transmitância na amostra em função da posição Z para o etanol. Obtendo o valor ΔT_{p-v} a partir do gráfico, para uma luz com intensidade e com cintura do feixe no foco igual 360mW/cm² e 24 μm , respectivamente, é possível calcular o índice de refração não linear térmico deste material igual a $n_2 =$

$-2,8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$. Este valor é comparável ao resultado $n_2 = 4,0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$ que foi encontrado para medidas de Z-Scan usando um sistema de laser Ti-safira (800nm, mode-locked, duração de pulso 180ps, taxa de repetição 76MHz) [79].

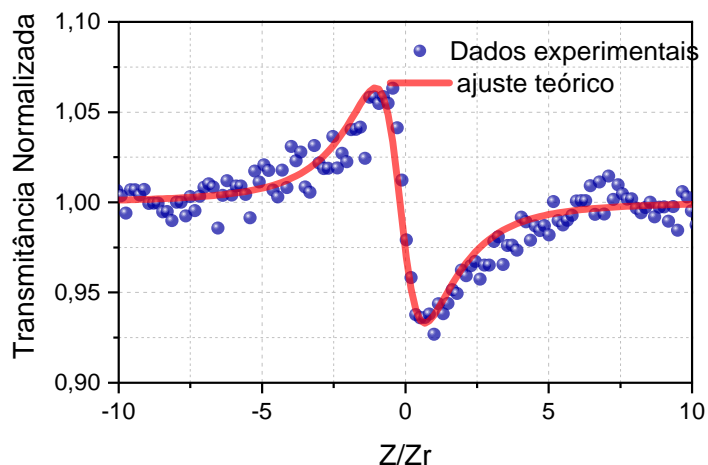


Figura 7.1: Variação da transmitância normalizada em função da posição para uma amostra de etanol medida através da técnica Z-Scan. A linha vermelha representa o ajuste teórico. Laser Nd:YAG, mode-locked, duração de pulso de 100ps e taxa de repetição de 100MHz.

As amostras que foram estudadas neste trabalho, foram produzidas pelo método de redox esfoliação, e sintetizadas pelo grupo de pesquisa liderado pelo Dr. Richard Vaia (WPAFB-USA) [85].

Para obter os valores do índice de refração não linear (RNL) e o coeficiente de absorção não linear (ANL) das amostras é necessário saber os valores encontrados para o solvente acetonitrila (ACN). Desta forma, foi realizada uma medida de Z-Scan para o solvente ACN pura. A Fig. 7.3 mostra o sinal de Z-Scan utilizando a montagem com íris fechada para a ACN.

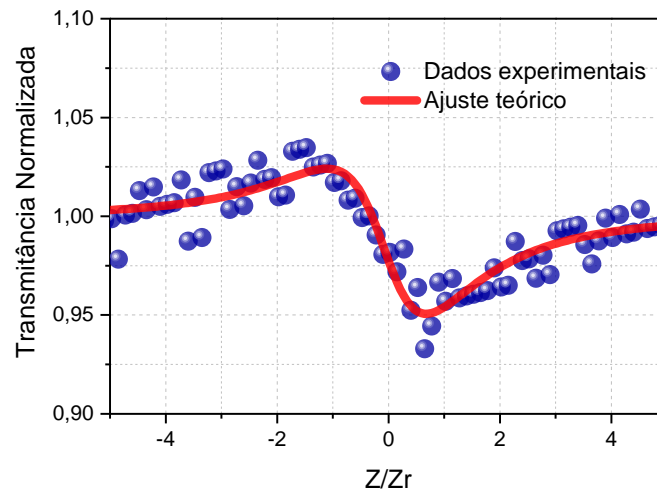


Figura 7.2 Variação da transmitância normalizada em função da posição para uma amostra de ACN, medida através da técnica Z-Scan. A linha vermelha representa o ajuste teórico. Laser Nd:YAG, mode-locked, duração de pulso de 100ps e taxa de repetição de 100MHz.

Note que, assim como o etanol, a ACN apresentou uma curva negativa (autodesfocalização), com valor $n_2 = -4,8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$. A Fig. 7.3, mostra a variação de transmitância (ΔT) dividida pela intensidade (I) aproximadamente constante em função da intensidade incidente na amostra, este fato mostra que o valor de n_2 térmico para a ACN é constante em função do aumento da intensidade. Não foi possível realizar a medida para valores de intensidade menor $700 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

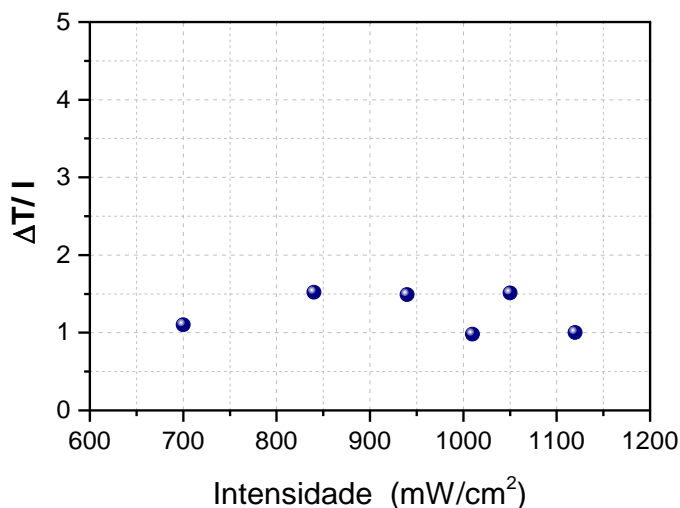


Figura 7.3: Variação do delta T por I em função da intensidade para a ACN.

O experimento de íris aberta, relacionado à medida de absorção não linear, não apresentou sinal para as intensidades utilizadas no experimento e, portanto, o coeficiente de absorção não linear pode ser desprezado para a ACN.

7.1.1. Medidas Térmicas MoS₂

Com intuito de garantir que os resultados do índice de refração não linear, bem como coeficiente de absorção não linear obtidos na montagem estivessem coerentes, foi realizado o experimento com a amostra MoS₂, para a qual existem vários estudos publicados. Para essa medida, variamos a intensidade da luz incidente na amostra de 400W/cm² até aproximadamente, 800W/cm². O valor do índice de refração não linear para a amostra de MoS₂ foi calculado como sendo $n_2 = -5,8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$, onde o sinal negativo indica que estamos no regime térmico. Wang *et al.* [83], usando a técnica Z-Scan, com um laser Nd:YAG com taxa de repetição 10KHz, obteve $n_2 = -2,1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$. A diferença entre o valor obtido neste trabalho com o de Wang *et al.* está relacionada com o fato da taxa de repetição usada nesta tese ser 10^4 vezes maior que a usada no trabalho de Wang *et al.* [83].

Foi possível observar no gráfico de $\Delta T/I$ versus I (Fig. 7.4 (c)) que o valor de n_2 permanece constante mesmo com o aumento da intensidade que incide na amostra, indicando a ausência de efeitos de altas ordens de não linearidade.

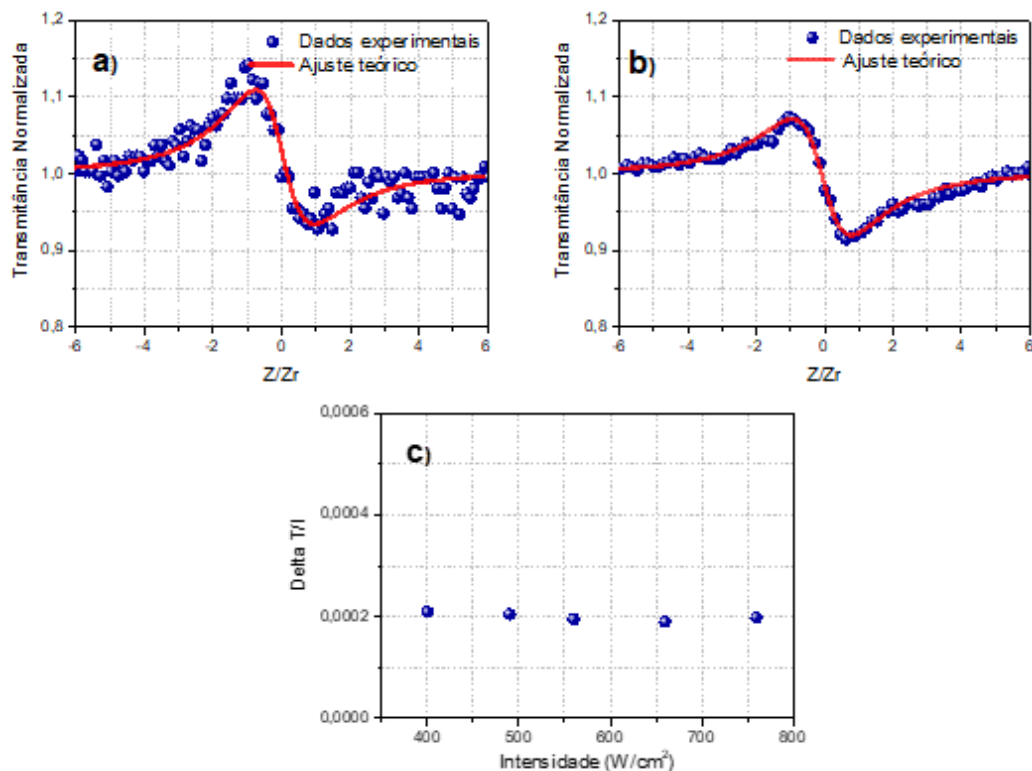


Figura 7.4: Variação da transmitância normalizada do sinal de Z-Scan no experimento de íris fechada para a amostra MoS₂, para as intensidades: (a) 352W/cm² e (b) 756 W/cm². (c) Variação

Delta T/I da amostra de MoS₂. A linha vermelha representa o ajuste teórico. Laser Nd:YAG, mode-locked, duração de pulso 100ps e taxa de repetição 100MHz.

7.1.2. Medidas Térmicas NbS₂

Com intuito de caracterizar as propriedades ópticas não lineares dos TMDs, primeiro caracterizamos os materiais, NbS₂ 1L, NbS₂ 2_10L, NbS₂ +10L, através da espectroscopia de absorção na região UV-VIS-NIR (Fig. 7-6). No espectro, é possível observar apenas um aumento na linha de base quando se aumenta a quantidade de camadas do NbS₂, que pode ser associado ao aumento do espalhamento. A amostra de monocamada de NbS₂ não apresenta pico de absorção, Fig. 7.5, na região do visível até o infravermelho próximo. As amostras de NbS₂ com 1L, 2-10L e +10L apresentaram absorbâncias de 0,078, 0,23 e 0,74 em 532nm, respectivamente, e absorbâncias de 0,046, 0,1 e 0,612 em 1064nm, respectivamente.

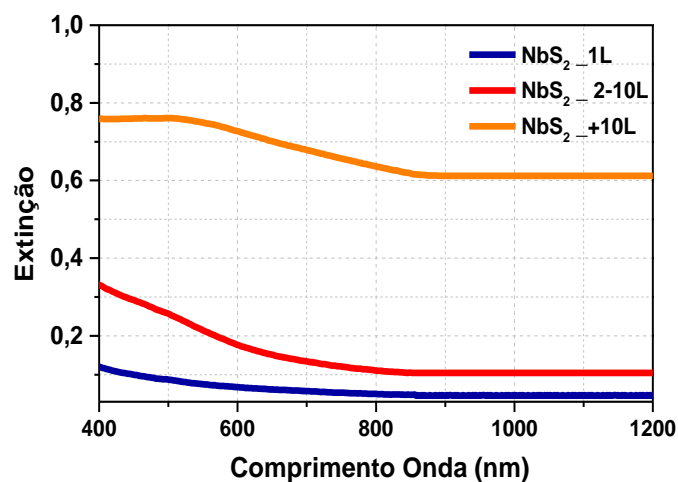


Figura 7.5: Espectro de absorção em função do comprimento de ondas das amostras de NbS₂ com 1L (linha azul), 2-10L (linha vermelha) e +10L (linha laranja).

Na Fig. 7.7 é mostrada a estrutura de bandas do NbS₂ em monocamada (a) e em *bulk* (b), além disso, as setas vermelhas correspondem às transições energéticas equivalentes à absorção linear em 1064nm, enquanto que as setas verdes correspondem às transições com energia equivalente a dois fótons de 1064nm. É

possível perceber que as transições de dois fótons para o material em monocamada não é permitida (Fig. 7.7 (a)), mas é permitida *bulk* (Fig. 7.7 (b)).

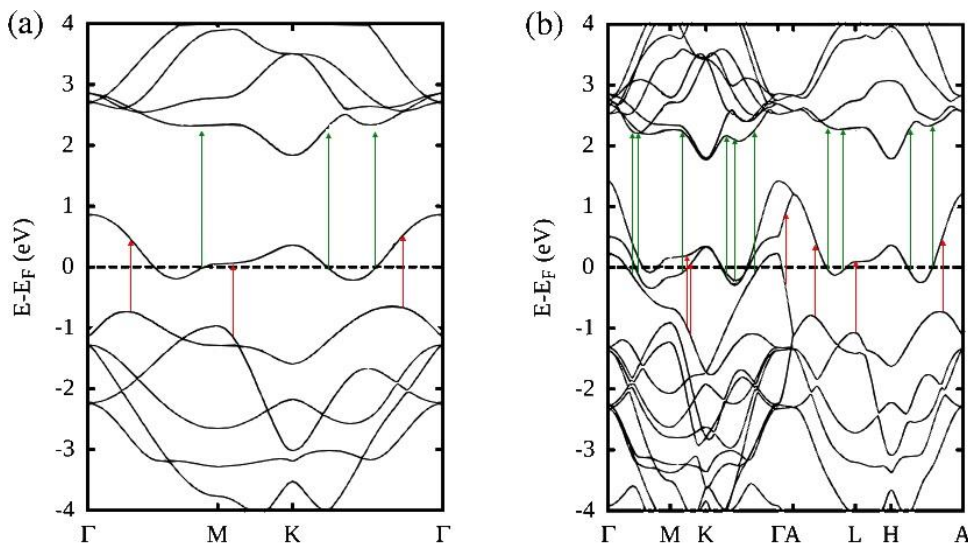


Figura 7.6: Estruturas de bandas do NbS₂ em função do vetor de onda (a) em monocamada e (b) em volumétrico. A seta vermelha apresenta a transição de 1 fóton e a seta verde representa a transição de 2 fótons de 1064nm. Adaptada de [60].

7.1.2.1. NbS₂ (1 Camada)

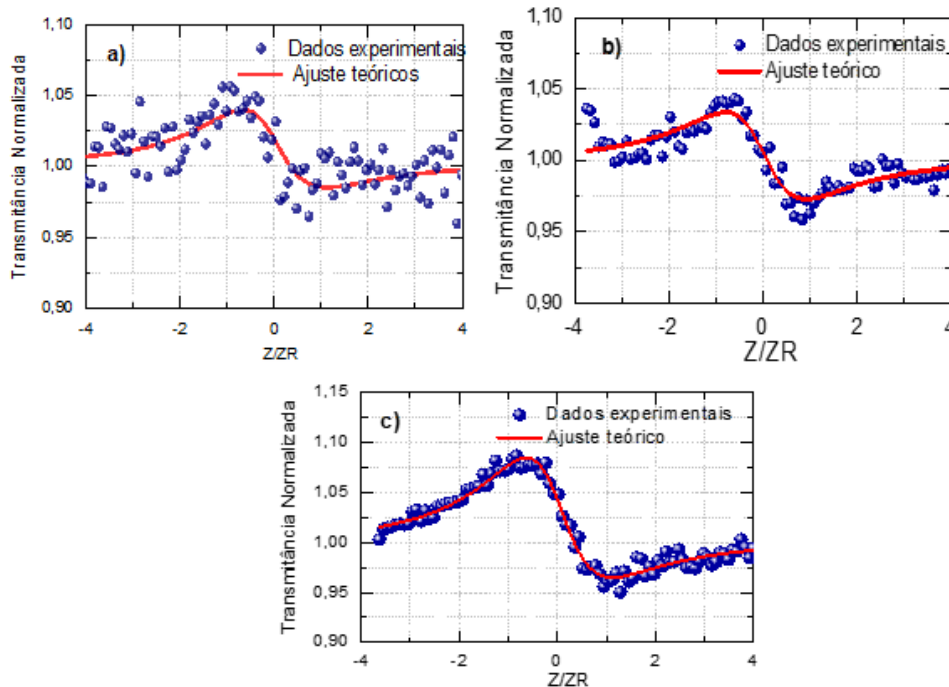


Figura 7.7: Variação da transmitância normalizada para uma amostra de NbS₂ monocamada através do Z-Scan em diferentes intensidades: (a)120, (b)150, (c)200 W/cm². O laser de sondagem foi um Nd:YAG com emissão em 1064nm, mode-locked, com pulsos de 100ps de duração e taxa de repetição de 100MHz. A linha vermelha representa o ajuste teórico.

As medidas de refração não linear da amostra monocamada do NbS₂ foram obtidas para intensidades variando de 120 até 200 W/cm², apresentando um ΔT entre 0,07 e 0,15, o que corresponde a um índice de refração não linear de $n_2 = -1,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{W}$, o sinal negativo indica que estamos no regime térmico dessa suspensão. Não foi possível perceber um comportamento de absorção não linear nessa amostra. Além disso, quando traçamos o gráfico de $\Delta T/I$ (Fig. 7.9) percebemos que o valor de n_2 permanece constante mesmo com o aumento da intensidade aplicada na amostra.

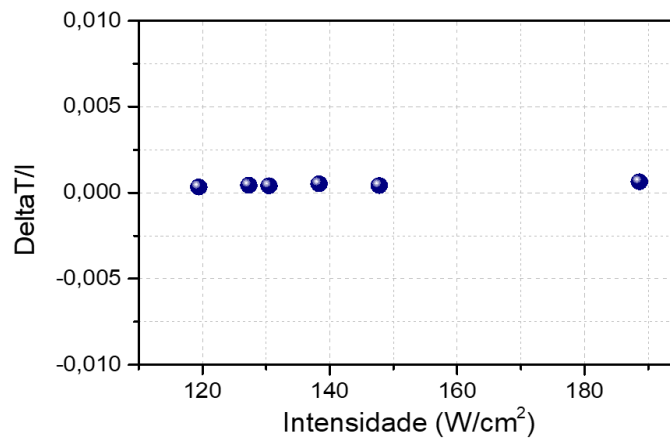


Figura 7.8: Variação do delta T por I em função da intensidade de NbS₂ monocamada.

7.1.2.2. NbS₂ (2-10 Camadas)

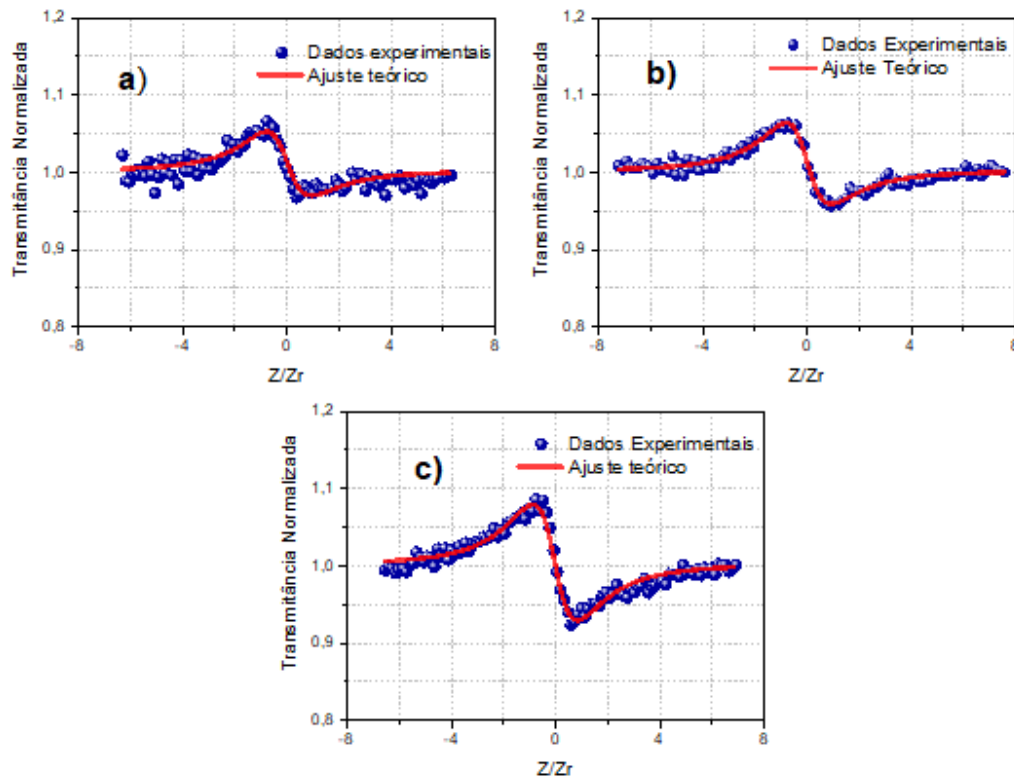


Figura 7.9: Variação da transmitância normalizada para uma amostra do NbS₂ (2-10L) através do Z-Scan nas intensidades de 135, 148, 200 W/cm², respectivamente. O laser de prova foi um Nd:YAG com emissão em 1064nm, mode-locked, com pulsos de 100ps de duração e taxa de repetição de 100MHz. A linha vermelha representa o ajuste teórico.

Para a amostra de NbS₂ (2-10 camadas) foi observado um ΔT entre 0,08 até 0,16, variando-se a intensidade de 120W/m² até 200W/m² o que corresponde a um índice de refração não linear da ordem de $n_2 = -7,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{W}$, o sinal negativo garante que estamos no regime térmico. Não foi possível medir um comportamento de absorção não linear nessa amostra. Além disso, quando traçamos o gráfico de $\Delta T/I$ (Fig. 7.10) percebemos que o n_2 permanece constante mesmo com o aumento da intensidade aplicada na amostra.

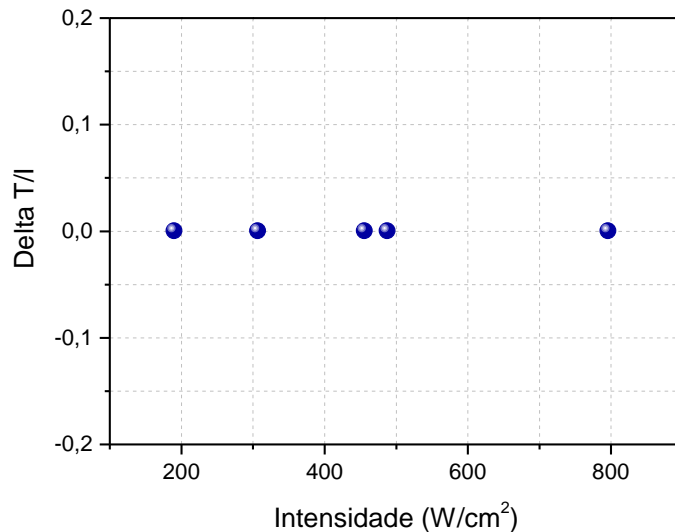


Figura 7.10: Variação do delta T por I em função da intensidade da NbS₂ 2-10L

7.1.2.3. NbS₂ (+10 Camadas)

Para a amostra de NbS₂ com muitas camadas (+10L) foi observado um ΔT entre 0,06 até 0,14, variando a intensidade de 20W/m² até 55W/m², o que corresponde a um índice de refração não linear de $n_2 = -2,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{W}$. O sinal negativo indica que estamos no regime térmico dessa suspensão. Também não foi possível observar efeitos térmicos de mais alta ordem além de n_2 , como podemos observar no gráfico de $\Delta T/I$ (Fig. 7-12) onde o valor de n_2 permanece constante mesmo com o aumento da intensidade aplicada na amostra.

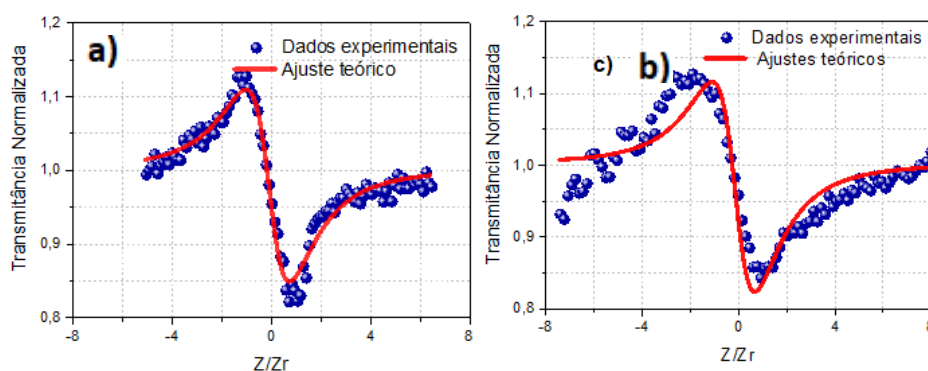


Figura 7.11: Variação da transmitância normalizada para uma amostra do NbS₂ com muitas camadas (+10 layers) através do Z-Scan nas intensidades 80 e 120 W/cm², respectivamente. O laser de excitação foi um Nd:YAG, com emissão em 1064nm, mode-locked, com pulsos de 100ps de duração e taxa de repetição de 100MHz. A linha vermelha apresenta ajuste teórico.

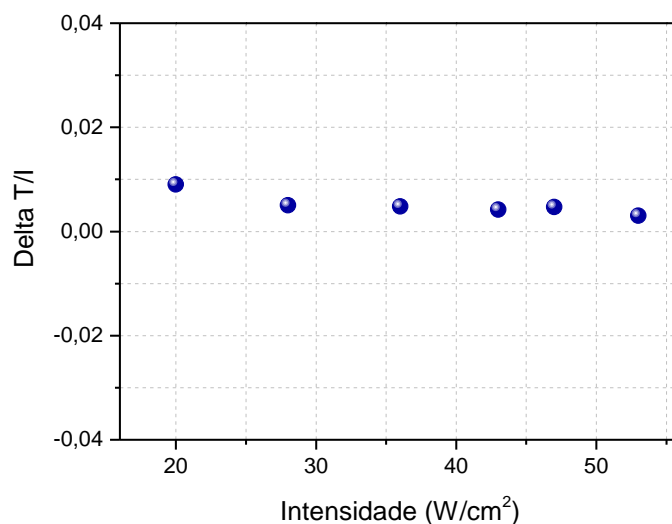


Figura 7.12: Variação do delta T por I em função da intensidade da NbS₂ +10L.

Só foi possível observar um comportamento de absorção não linear na amostra com muitas camadas, assim a intensidade foi variada de 20W/m² até 120W/m², o que corresponde a um coeficiente de absorção não linear de $\beta = -6,0 \times 10^{-2} \text{ cm/W}$. A curva do tipo vale (Fig. 7.14) indica um padrão de absorção de 2 fótons presente para diferentes valores de intensidade. É possível observar que não há um aumento do ΔT conforme o aumento da intensidade da luz incidente, o que pode sugerir a existência de espalhamento. Outras medidas estão sendo realizadas a fim de comprovar esses efeitos.

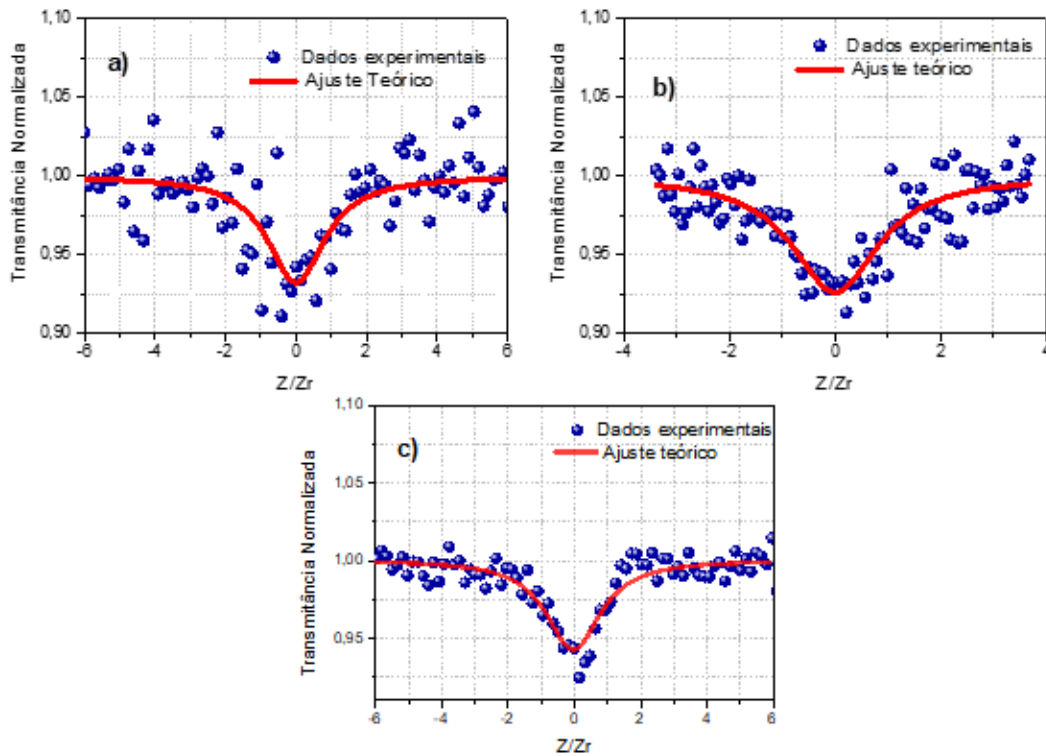


Figura 7.13: Variação da transmitância normalizada para uma amostra de NbS_2 com muitas camadas (+10 layers) através do Z-Scan no experimento de íris aberta, nas intensidades de (a) 50, (b) 80, (c) 120 W/cm^2 . Para esta medida foi utilizado um laser de Nd:YAG, com emissão em 1064nm, mode-locked, com pulsos de 100ps de duração e taxa de repetição de 100MHz. A linha vermelha apresenta ajuste teórico.

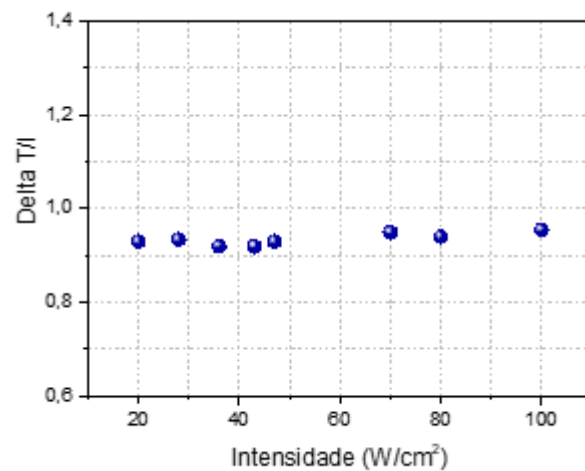


Figura 7.14 Variação do delta T por I função da intensidade I para a amostra NbS_2 +10L no experimento Z-Scan com íris aberta.

Além disso, quando traçamos o gráfico de $\Delta T/I$ (Fig. 7.14) percebemos que o permanece constante mesmo com o aumento da intensidade aplicada na amostra.

Tabela 7.1.: : Resumo dos valores de n_2 e β_2 obtidos para os TMDs .

Amostras	$n_2 \times 10^{-6}$ (cm ² /W)	β_2 (cm/W)	Técnica	Ref
MoS ₂	-0,06	-----	Z-Scan	esse trabalho
NbS ₂ _1L	-0,1	0,06	Z-Scan	esse trabalho
NbS ₂ _2<L<10	-0,7	-----	Z-Scan	esse trabalho
NbS ₂ >10L	-1,9	-----	Z-Scan	esse trabalho
MoS ₂	$-2,1 \times 10^{-7}$	-----	Z-Scan	[83]

Como dito anteriormente, a taxa de repetição de um laser usado na medida da técnica Z-Scan pode afetar os resultados da caracterização óptica não linear associada às transições eletrônicas dos TMDs. Duas alternativas experimentais para o manejo térmico são o Z-Scan resolvido no tempo e o Z-Scan usando um seletor de pulso. Estas medidas foram iniciadas experimentalmente na PUC-Rio e na UFAL, sendo aqui apresentados os resultados preliminares.

8.1. Manejo Térmico: Seletor de Pulso

O sistema laser que usamos, como dito anteriormente, consiste em um laser de Nd:YAG, *mode-lock* com pulsos de 100ps de duração e taxa de repetição de 108Hz e *Q-Switch* com pulsos de 200ns de duração e taxa de repetição de 10Hz. Devido à taxa de repetição do *mode-locked* ser muito alta, temos forte presença de efeitos térmicos cumulativos, que mascaram os efeitos ópticos associados às transições eletrônicas do material, tornando difícil a caracterização dessas propriedades nas amostras de interesse. Considerando que a caracterização dessas propriedades dos TMDs é um dos objetivos deste trabalho, foi montado um sistema onde o laser passa por um seletor de pulso da Conoptics.

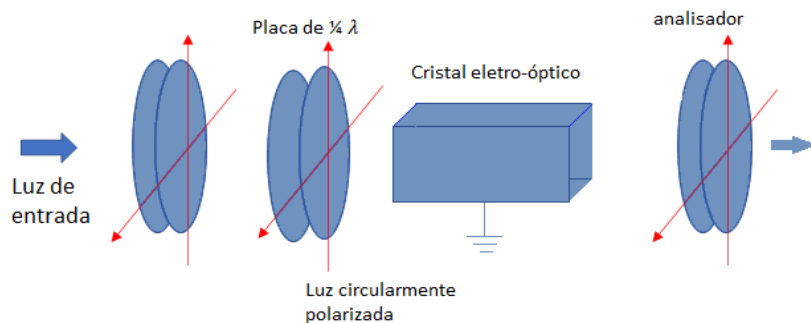


Figura 8.1: Esquema de um modulador eletro-óptico.

Este seletor de pulso é baseado em um modulador eletro-óptico, que consiste de uma célula de Pockels disposta entre dois polarizadores, como é possível ver na

Fig. 8.1. A célula de *Pockels* altera o estado de polarização e o segundo polarizador, também chamado como analisador, transmite ou bloqueia o pulso a depender da polarização do mesmo [39]. No esquema ilustrativo da Fig. 8.2, abaixo, podemos ver o resultado do pulso após passar pelo seletor de pulso.

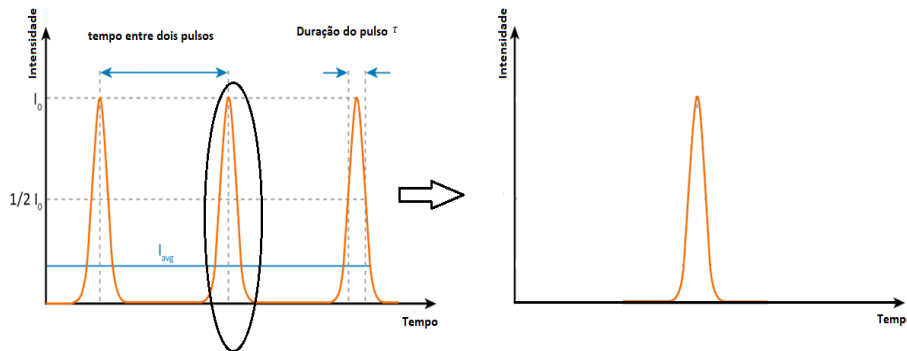


Figura 8.2: Perfil ilustrativo do trem de pulsos do laser antes (esquerda) e após (direita) o seletor de pulso.

Dessa forma o cálculo da potência do laser se torna potência de pico, pois dessa maneira os efeitos a partir da interação da luz com o material se torna instantânea, o que é característica de efeitos eletrônicos.

8.1.1. Resultados Preliminares: Seletor de Pulso

Uma das alternativas para o manejo dos efeitos térmicos, é o uso de modulador eletro-óptico, e assim selecionar um pulso do trem de *mode-locked* do laser. Uma vez que no LOpEL-PUC-Rio não dispomos de um seletor de pulsos, realizei uma visita científica ao Laboratório Fotônica e Flúidos Complexos, coordenado pelo professor André Moura, na UFAL, para montar um experimento de Z-Scan com controle térmico utilizando um seletor de pulso. Este experimento continua em andamento e os resultados preliminares são apresentados a seguir.

O experimento Z-Scan com controle térmico utiliza um seletor de pulso da Conoptics e uma fonte de luz Nd:YAG operando com pulsos de 94ps com taxa de repetição de 10Hz. A Fig. 8.3 mostra a forma do pulso do laser após passar pelo seletor.

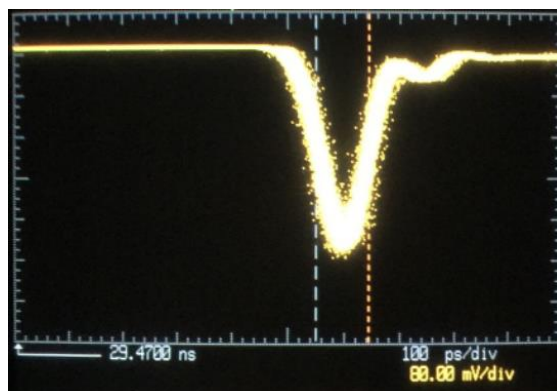


Figura 8.3: Perfil do pulso após passagem pelo seletor de pulso com largura temporal de 94ps.

O feixe laser foi focalizado, com lente de distância focal de 10cm, em uma cubeta de quartzo de 1mm. A potência média da radiação variou de 11 até 60mW.

Inicialmente, foi realizado o experimento usando CS_2 , para fins de caracterização do sistema, e o valor do n_2 obtido é comparado com a literatura. Na figura 8.7 pode se ver a variação da transmitância para a amostra CS_2 realizada em uma cubeta de 1mm de caminho ótico, para $s = 0,01$, com a intensidade máxima da luz e com cintura do feixe no foco igual $5\text{GW}/\text{cm}^2$ e $20\mu\text{m}$ respectivamente. Foi obtido um sinal típico da varredura Z a partir dos quais foi realizada a análise. O valor calculado de $n_2 = 2,6 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{W}$ que é compatível ao sinal eletrônico obtido por meio de cálculo teórico a partir das mesmas condições para o CS_2 $n_2 = 2,75 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{W}$ [86], onde Matthew Reichert *et al.* discutem a influência da largura temporal no valor de n_2 .

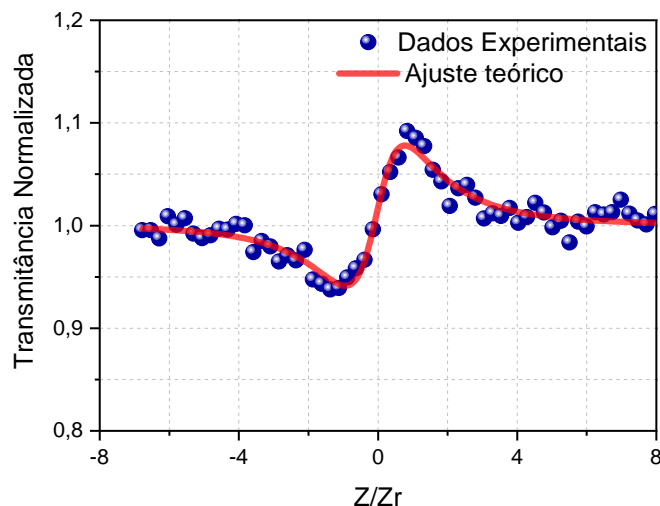


Figura 8.4: Variação da transmitância normalizada para uma amostra do CS₂ medida através da técnica Z-Scan. A linha vermelha representa o ajuste teórico. Laser da mongagem operando em 94ps; 10Hz

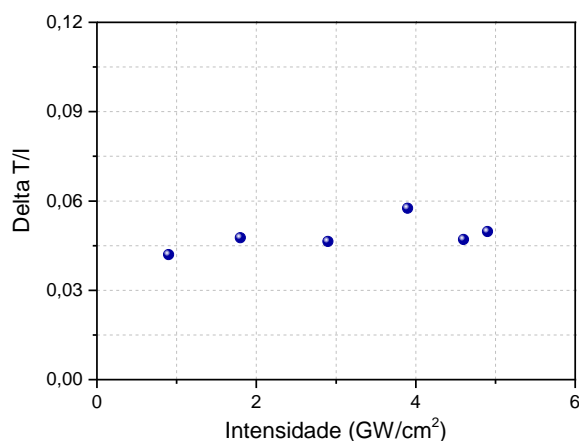


Figura 8.5: Variação do delta T por I em função da intensidade da CS₂

Foi realizada a mesma varredura Z na amostra de CS₂ com outras intensidades. A Fig. 8.5 mostra os dados de ΔT_{p-v} dividido pela intensidade, em função das intensidades, e nota-se um padrão constante, o que revela que não existem não linearidades de outras ordens para o CS₂ para as intensidades utilizadas no experimento.

O experimento onde obtém-se o valor do coeficiente de absorção não linear, ou seja, com íris aberta, foi realizado também, mas não apresentou nenhum resultado para as intensidades estudadas, o que sugere que o coeficiente de ANL pode ser desprezado. As medidas com as amostras de TMDs ainda estão em andamento.

8.2. Manejo Térmico: Z-Scan Resolvido no Tempo

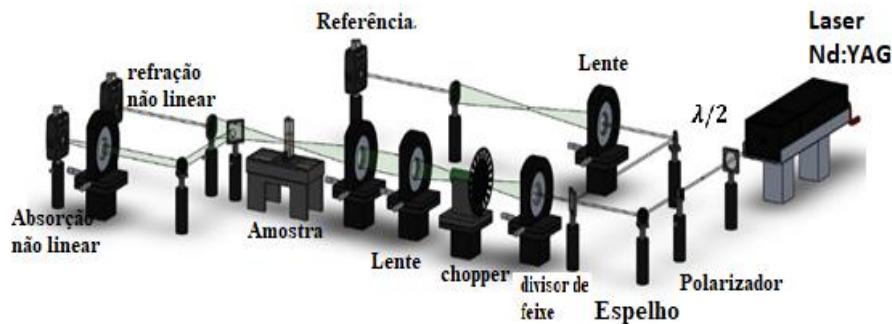


Figura 8.6 Esquema da montagem Z-Scan resolvido no tempo.

Para a realização do Z-Scan resolvido no tempo, a montagem da varredura foi modificada conforme mostrado na Fig 8.6.

O laser Nd:YAG usado nesse experimento opera em regime mode locked com taxa de repetição de 100MHz, e largura de pulso de 100ps e com comprimento de onda de 1064nm. Foi introduzido um chopper como novo elemento na montagem e esse é o responsável pelo manejo térmico. Esse método consiste em adquirir a evolução temporal do sinal de Z-Scan, para a amostra sendo colocada na posição pré e pós focal com respeito a lente de focalização Fig 8.7.

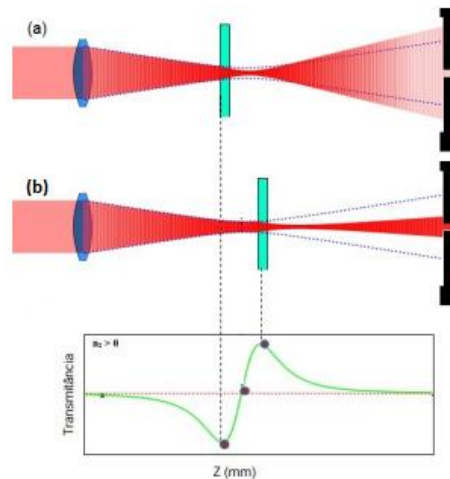


Figura 8.7: Representação das posições pré e pós focal de uma amostra. Adaptado de[87].

A resolução temporal do sistema é determinada pelo tempo aberto do chopper, que depende do tamanho da cintura do feixe no foco. Uma exponencial simples pode ser usada para analisar os dados experimentais e assim extrapolando as curvas de pré e pós focal podemos determinar ΔT_{p-v} no tempo $t=0$ e dessa forma

as curvas de pré e pós focal podemos determinar T_p -v no tempo $t = 0$ e dessa forma podemos eliminar toda a contribuição cumulativa do processo de aquecimento da amostra. Podemos obter três possíveis sinais: na primeira possibilidade, apresentada na Fig. 8.8 (a), o sinal do pré e do pós focal são duas linhas paralelas, isso ocorre quando a condutividade térmica do material é muito grande, e assim o efeito de lente térmica não é observado; outra possibilidade é quando as curvas de pré e pós focal se cruzam, como podemos ver na Fig. 8.8 (b), e indica que antes desse cruzamento temos que o domínio da não linearidade óptica é eletrônica e, após o mesmo, a não linearidade térmica é mais proeminente; e a última possibilidade é quando as curvas pré e pós focal não se cruzam tipo Fig. 8.8 (c), e nesse caso a não linearidade térmica tem seu domínio em toda a evolução temporal [80]–[82].

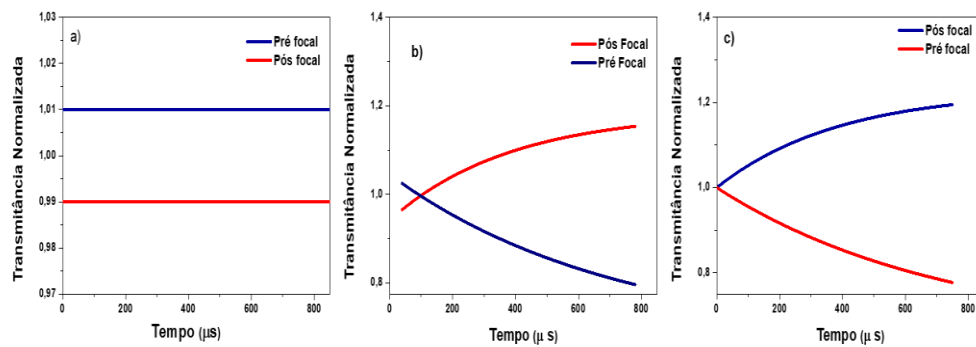


Figura 8.8: Gráficos ilustrativos da variação da transmitância normalizada em função do tempo com amostra nas posições de extremo pré e pós focal, quando esta apresenta (a) sinal unicamente elétrico, (b) sinal térmico+elétrico, (c) sinal unicamente térmico.

As medidas de Z-Scan resolvidas no tempo utilizando esta montagem encontram-se em andamento no LOpEL - PUC-Rio. Estas medidas foram interrompidas inicialmente pois o laser de Nd:YAG apresentou diversos problemas de funcionamento que ainda não foram solucionados.

9 Conclusões e Trabalhos Futuros.

Durante o meu doutorado investiguei duas linhas de pesquisa diferentes envolvendo materiais nanoestruturados.

No primeiro momento do doutorado a pesquisa desenvolvida por mim no LOpEL, foi relacionada a laser aleatórios, em que contei com forte colaboração do Prof. Edison Pecoraro do Instituto de Química da UNESP em Araraquara e do Prof. Anderson Gomes e sua equipe do Instituto de Física da UFPE. Nessa parte da pesquisa, já bem desenvolvida, investiguei a produção e caracterização de materiais nanoestruturados do tipo celulose e quartzito em suspensões para aplicação em laser aleatório.

Os resultados relacionados à celulose já foram publicados [88]. Este artigo consistiu na investigação de dois tipos de arquitetura de laser aleatório: uma em suspensão de CNC e rodamina 6G em etileno glicol, e outra em filme espesso de HPC+CNC e a rodamina 6G como um meio de ganho. Da suspensão na cubeta percebemos que a melhor concentração de CNCs para o menor limiar laser foi a de 5mg/ml. Os filmes obtidos tinham da ordem de 70 μ m de espessura e apresentaram uma energia de limiar similar quando comparadas a suspensão coloidal, mas com 10% menos Rh6G. Esses resultados mostram um potencial para aplicações em biossensores.

Por outro lado, nas arquiteturas apresentadas em Germano *et al.* [88] os espalhamentos se dão para todas as direções. Assim, para aumentar a direcionalidade da luz laser gerada, foi sugerido uma extensão desse mesmo trabalho colocando essa suspensão, feita a partir de rodamina e celulose em etilenoglicol (Rh6G+CNC), em um guia de onda formado por uma fibra PMMA ($\varnothing_{ext} = 1\text{mm}$; $\varnothing_{int} = 0,8\text{mm}$; comprimento = 300mm) com o intuito de gerar um sinal do laser aleatório guiado. Esse trabalho foi aceito como apresentação oral na ILCC 2022.

Investiguei também o laser aleatório produzido a partir do quartzito em suspensão contendo Rh6G, que é um material nanoestruturado natural e, portanto,

não exige síntese na produção do mesmo. Esse RL de quartzito apresentou um limiar de energia que varia de 0.4mJ - 0.7mJ, e uma redução de FWHM de 50nm até 7nm. Além disso, foi observado um deslocamento do comprimento de onda no pico de emissão para valores menores, com o aumento na concentração de quartzito, o que pode indicar a formação de pequenos aglomerados de quartzito e rodaminas gerando assim sítios de Rh6G dimerizada. Este fato é corroborado com a diminuição da eficiência laser, quando a concentração do quartzito supera 0,5mg/ml. Este trabalho está em andamento e, assim que finalizado, pretende-se submeter esses resultados em formato de artigo para uma revista científica.

Os lasers aleatórios obtidos nesta tese foram baseados em rodaminas 6G alterando os centros espalhadores, no primeiro caso usou-se celulose, já no segundo caso o responsável pelo espalhamento foi o quartzito. Nos dois casos obtivemos tanto um estreitamento \sim (50nm - 10nm) do pico de emissão quanto um limiar de energia (\sim 0.4mJ) comparável, porém no segundo caso, usando quartzito, foi necessário apenas 10% da concentração usada na celulose, demonstrando-se ser um sistema mais eficiente.

A continuidade desta pesquisa está sendo feita através da investigação de outros materiais exóticos para a produção de laser aleatório, tais como selenita, ágata, madeira balsa, entre outros.

No segundo momento do doutorado, eu me dediquei ao estudo das propriedades ópticas não lineares térmicas e não térmicas de materiais 2D (TMD). Para isso, eu implementei a montagem experimental da técnica denominada Z-Scan no laboratório de Optoeletrônica (LOpEL), do Departamento de Física, PUC-Rio, a fim de determinar o valor do índice de refração não linear (n_2) e o coeficiente de absorção não linear (β_2) das amostras. A partir disso, passamos a caracterizar as amostras de TMDs, inicialmente o MoS_2 , com o intuito de comparar com os dados na literatura e, a seguir, iniciamos a caracterização das amostras de NbS_2 no regime de picossegundo, que não possuem resultados disponíveis na literatura para esse regime.

No entanto, foi observado uma crescente influência de efeitos térmicos nas medidas, devido à largura temporal e à taxa de repetição do pulso laser usado, Nd:YAG operando em *mode-locked*, com duração de pulsos de 100ps e com taxa de repetição de 100MHz. Tais efeitos, como dito anteriormente, são capazes de

mascarar completamente fenômenos eletrônicos, que ocorrem na estrutura de banda do material, sendo, portanto, necessário a mitigação de tais efeitos.

Nas medidas realizadas no laboratório LOpEL, para todas as amostras, verificou-se um efeito de auto-desfocalização na posição pré focal, ou seja, todas as amostras de TMDs investigadas apresentaram um n_2 negativo. Esse comportamento em soluções é característico de respostas térmicas, pois o aquecimento local com a presença do laser induz um deslocamento das moléculas para regiões mais frias, o que gera uma diminuição na densidade de moléculas na região de focalização do laser, e isso corresponde a um valor de n_2 negativo. Este valor de n_2 apresentou uma ordem de grandeza de $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{W}$, que é o esperado para medidas térmicas. Além disso, só foi observado absorção não linear na amostra de NbS_2 com mais de 10 camadas, de acordo com a estrutura de banda desse material podemos dizer que nessa configuração essa amostra se comporta como se fosse volumétrica (Fig. 7.7).

Como propostas para perspectivas futuras deste trabalho, foi implementado na montagem do Z-Scan do LOpEL um chopper, com o intuito de realizar medidas de Z-Scan resolvido no tempo, tais medidas ainda estão em processo de realização. Além disso, durante uma visita técnica realizada por mim ao laboratório de Fotônica na Universidade Federal de Alagoas (UFAL), coordenado pelo professor André Moura, foi implementada outra montagem de varredura Z, porém, dessa vez, com seletor de pulso baseado no modulador eletro-óptico, com o intuito de selecionar um pulso do trem de pulso gerados pelo laser Nd:YAG *Q-Switched* e *mode-locked*, da Quantronix, e, assim, conseguir caracterizar as propriedades não lineares eletrônicas das amostras TMDs. Até o momento só foi possível caracterizar o dissulfeto de carbono (CS_2), que foi usado como uma amostra padrão com o intuito de garantir um pleno funcionamento do sistema. A partir dessa medida, calculamos o valor $n_2 = \frac{2,6 \times 10^{-14} \text{ cm}^2}{W}$, enquanto que o valor encontrado na literatura é $n_2 = 2,75 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$, o que significa que temos um valor compatível com o esperado, indicando que a montagem está pronta para uso com novas amostras NbS_2 , porém foi observado que as amostras sofreram degradação. No momento, novas amostras foram enviadas e os experimentos estão sendo realizados.

Como proposta de trabalhos futuros, pretende-se continuar o estudo das propriedades não lineares dos materiais do tipo 2D-TMDs, visando a uma

investigação destes materiais como potenciais dispositivos fotônicos, tal como para limitadores ópticos. Estes estudos envolvem as aplicações das técnicas de manejo térmico discutidas na seção 8.1 – Seleção de pulso, montada no Laboratório de Fotônica da UFAL e 8.2 – Z-Scan resolvido no tempo, montada no laboratório LOpEL.

10

Referências Bibliográficas.

- [1] R. Sapienza, “Determining random lasing action,” *Nature Reviews Physics*, vol. 1, no. 11, pp. 690–695, 2019, doi: 10.1038/s42254-019-0113-8.
- [2] J. Liu *et al.*, “Random nanolasing in the Anderson localized regime,” *Nature Nanotechnology*, vol. 9, no. 4, pp. 285–289, 2014, doi: 10.1038/nnano.2014.34.
- [3] A. S. L. Gomes, A. L. Moura, C. B. de Araújo, and E. P. Raposo, “Recent advances and applications of random lasers and random fiber lasers,” *Progress in Quantum Electronics*, vol. 78, no. July, 2021, doi: 10.1016/j.pquantelec.2021.100343.
- [4] N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes, and E. Sauvain, “Laser action in strongly scattering media,” *Nature*, vol. 368, no. 6470, pp. 436–438, 1994, doi: 10.1038/368436a0.
- [5] A. Tulek, R. C. Polson, and Z. v Vardeny, “Naturally occurring resonators in random lasing of π -conjugated polymer films,” *Nature Physics*, vol. 6, no. 4, pp. 303–310, 2010, doi: 10.1038/nphys1509.
- [6] J. Zhang *et al.*, “Random lasing and weak localization of light in transparent Nd³⁺ doped phosphate glass,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 2, pp. 1–5, 2013, doi: 10.1063/1.4788682.
- [7] Y. Chen *et al.*, “Colloidal quantum dot random laser,” *Opt. Express*, vol. 19, no. 4, pp. 2996–3003, 2011, doi: 10.1364/OE.19.002996.
- [8] H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seelig, Q. H. Wang, and R. P. H. Chang, “Random Laser Action in Semiconductor Powder,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 11, pp. 2278–2281, Mar. 1999, doi: 10.1103/PhysRevLett.82.2278.
- [9] R. C. Polson and Z. V. Vardeny, “Random lasing in human tissues,” *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 7, pp. 1289–1291, 2004, doi: 10.1063/1.1782259.

- [10] S. Ameen, “Introductory Chapter: Prospects of Nanostructured Materials,” in *Nanostructures*, S. Ameen, M. S. Akhtar, and H.-S. Shin, Eds. Rijeka: IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.90757.
- [11] Z. Liu, B. Zhang, and Y. Chen, “Recent Progress in Two-Dimensional Nanomaterials for Laser Protection,” *Chemistry (Easton)*, vol. 1, no. 1, pp. 17–43, 2019, doi: 10.3390/chemistry1010004.
- [12] S. Das, J. A. Robinson, M. Dubey, H. Terrones, and M. Terrones, “Beyond Graphene: Progress in Novel Two-Dimensional Materials and van der Waals Solids,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 45, pp. 1–27, Jul. 2015, doi: 10.1146/annurev-matsci-070214-021034.
- [13] W. Choi, N. Choudhary, G. H. Han, J. Park, D. Akinwande, and Y. H. Lee, “Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications,” *Materials Today*, vol. 20, no. 3, pp. 116–130, 2017, doi: 10.1016/j.mattod.2016.10.002.
- [14] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. v Yazyev, and A. Kis, “2D transition metal dichalcogenides,” *Nature Reviews Materials*, vol. 2, no. 8, p. 17033, 2017, doi: 10.1038/natrevmats.2017.33.
- [15] A. v. Kolobov and J. Tominaga, “Introduction,” 2016, pp. 1–5. doi: 10.1007/978-3-319-31450-1_1.
- [16] S. Bikorimana *et al.*, “Nonlinear optical responses in two-dimensional transition metal dichalcogenide multilayer: WS₂, WSe₂, MoS₂ and Mo_{0.5}W_{0.5}S₂,” *Opt. Express*, vol. 24, no. 18, pp. 20685–20695, 2016, doi: 10.1364/OE.24.020685.
- [17] A. Autere, H. Jussila, Y. Dai, Y. Wang, H. Lipsanen, and Z. Sun, “Nonlinear Optics with 2D Layered Materials,” *Advanced Materials*, vol. 30, no. 24. Wiley-VCH Verlag, Jun. 13, 2018. doi: 10.1002/adma.201705963.
- [18] N. Dong *et al.*, “Optical Limiting and Theoretical Modelling of Layered Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets,” *Scientific Reports*, vol. 5, no. 1, p. 14646, 2015, doi: 10.1038/srep14646.
- [19] K. Wang *et al.*, “Ultrafast saturable absorption of two-dimensional MoS₂ nanosheets,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 10, pp. 9260–9267, 2013, doi: 10.1021/nm403886t.

- [20] X. Wen, Z. Gong, and D. Li, “Nonlinear optics of two-dimensional transition metal dichalcogenides,” no. June, pp. 317–337, 2019, doi: 10.1002/inf2.12024.
- [21] W. T. Silfvast, *Laser Fundamentals*, 2nd ed. Cambridge University Press, 2004. doi: 10.1017/CBO9780511616426.
- [22] F. Luan, B. Gu, A. S. L. Gomes, K. Yong, S. Wen, and P. N. Prasad, “Lasing in nanocomposite random media,” *Nano Today*, vol. 10, no. 2, pp. 168–192, 2015, doi: 10.1016/j.nantod.2015.02.006.
- [23] N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes, and E. Sauvain, “Laser action in strongly scattering media,” *Nature*, vol. 368, no. 6470, pp. 436–438, 1994, doi: 10.1038/368436a0.
- [24] V.S. Letokhov, “Generation of Light by a Scattering Medium with Negative resonance Absorption”, *Sov. Phys. JETP* 26 (1968) 835-840.
- [25] H. Cao, “Lasing in random media,” *Waves Random Media*, vol. 13, no. 3, pp. 37–41, 2003, doi: 10.1088/0959-7174/13/3/201.
- [26] “<https://astronomy.stackexchange.com/questions/10771/sunsets-mars-earth>.”
- [27] M. Siddique, R. R. Alfano, G. A. Berger, M. Kempe, and A. Z. Genack, “Time-resolved studies of stimulated emission from colloidal dye solutions,” 1996.
- [28] A. L. Burin, M. A. Ratner, H. Cao, and R. P. H. Chang, “Model for a random laser,” *Physical Review Letters*, vol. 87, no. 21, pp. 215503-1-215503-4, Nov. 2001, doi: 10.1103/PhysRevLett.87.215503.
- [29] J. Yi *et al.*, “Behaviors of the Rh6G random laser comprising solvents and scatterers with different refractive indices,” *Optics Communications*, vol. 285, no. 24, pp. 5276–5282, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.06.094>.
- [30] J. Kitur, G. Zhu, M. Bahoura, and M. A. Noginov, “Dependence of the random laser behavior on the concentrations of dye and scatterers,” *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 12, no. 2, pp. 2–7, 2010, doi: 10.1088/2040-8978/12/2/024009.
- [31] G. Zacharakis, N. A. Papadogiannis, G. Filippidis, and T. G. Papazoglou, “Photon statistics of laserlike emission from polymeric scattering gain

- media,” *Opt. Lett.*, vol. 25, no. 12, pp. 923–925, Jun. 2000, doi: 10.1364/OL.25.000923.
- [32] H. Cao, Y. Ling, J. Y. Xu, C. Q. Cao, and P. Kumar, “Photon Statistics of Random Lasers with Resonant Feedback,” *Physical Review Letters*, vol. 86, no. 20, pp. 4524–4527, May 2001, doi: 10.1103/PhysRevLett.86.4524.
- [33] B. Redding, M. A. Choma, and H. Cao, “Spatial coherence of random laser emission,” 2011.
- [34] W. Z. W. Ismail, D. Liu, S. Clement, D. W. Coutts, E. M. Goldys, and J. M. Dawes, “Spectral and coherence signatures of threshold in random lasers,” *Journal of Optics (United Kingdom)*, vol. 16, no. 10, Oct. 2014, doi: 10.1088/2040-8978/16/10/105008.
- [35] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, and J. Youngblood, “Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites,” *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 7, pp. 3941–3994, Jun. 2011, doi: 10.1039/c0cs00108b.
- [36] S. Caixeiro, M. Peruzzo, O. D. Onelli, S. Vignolini, and R. Sapienza, “Disordered Cellulose-Based Nanostructures for Enhanced Light Scattering,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, no. 9, pp. 7885–7890, Mar. 2017, doi: 10.1021/acsami.6b15986.
- [37] D. Gaspar *et al.*, “Nanocrystalline cellulose applied simultaneously as the gate dielectric and the substrate in flexible field effect transistors,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 9, 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/9/094008.
- [38] S. N. Fernandes *et al.*, “Mind the Microgap in Iridescent Cellulose Nanocrystal Films,” *Advanced Materials*, vol. 29, no. 2, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1002/adma.201603560.
- [39] T. Toyoda and M. Yabe, “The temperature dependence of the refractive indices of fused silica and crystal quartz,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 16, no. 5, pp. 2–6, 1983, doi: 10.1088/0022-3727/16/5/002.
- [40] M. C. de Oliveira *et al.*, “A random laser based on electrospun polymeric composite nanofibers with dual-size distribution,” *Nanoscale Adv.*, vol. 1, no. 2, pp. 728–734, 2019, doi: 10.1039/C8NA00277K.
- [41] K. Lee and N. M. Lawandy, “Laser action in temperature-controlled scattering media,” *Optics Communications*, vol. 203, no. 3–6, pp. 169–174, 2002, doi: 10.1016/S0030-4018(02)01099-4.

- [42] E. Vasileva, Y. Li, I. Sychugov, M. Mensi, L. Berglund, and S. Popov, "Lasing from Organic Dye Molecules Embedded in Transparent Wood," *Advanced Optical Materials*, vol. 5, no. 10, p. 1700057, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/adom.201700057>.
- [43] R. Zhang *et al.*, "Plasmon-enhanced random lasing in bio-compatible networks of cellulose nanofibers," *Applied Physics Letters*, vol. 108, no. 1, p. 11103, 2016, doi: 10.1063/1.4939263.
- [44] M. v dos Santos *et al.*, "Random laser action from flexible biocellulose-based device," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 8, p. 83108, 2014, doi: 10.1063/1.4866686.
- [45] I. Viola, N. Ghofraniha, A. Zacheo, V. Arima, C. Conti, and G. Gigli, "Random laser emission from a paper-based device," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 48, pp. 8128–8133, 2013, doi: 10.1039/C3TC31860E.
- [46] A. L. Moura, L. J. Q. Maia, A. S. L. Gomes, and C. B. de Araújo, "Optimal performance of NdAl₃(BO₃)₄ nanocrystals random lasers," *Opt Mater (Amst)*, vol. 62, pp. 593–596, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.010>.
- [47] M. Göppert-Mayer, "Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen," *Ann Phys*, vol. 401, no. 3, pp. 273–294, 1931, doi: <https://doi.org/10.1002/andp.19314010303>.
- [48] T. H. MAIMAN, "Stimulated Optical Radiation in Ruby," *Nature*, vol. 187, no. 4736, pp. 493–494, 1960, doi: 10.1038/187493a0.
- [49] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, "Generation of Optical Harmonics," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, no. 4, pp. 118–119, 1961, doi: 10.1103/PhysRevLett.7.118.
- [50] G. Deka, C. K. Sun, K. Fujita, and S. W. Chu, "Nonlinear plasmonic imaging techniques and their biological applications," *Nanophotonics*, vol. 6, no. 1, pp. 31–49, 2017, doi: 10.1515/nanoph-2015-0149.
- [51] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*. Elsevier Science, 2020.
- [52] J. W. H. Peter E. Powers, *Fundamentals of Nonlinear Optics*. 2017. [Online]. Available: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781315116433>
- [53] G. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*. Elsevier Science, 2007. [Online]. Available: <https://books.google.com.br/books?id=b5S0JqHMoxAC>

- [54] C. B. de Araújo, A. S. L. Gomes, and G. Boudebs, “Techniques for nonlinear optical characterization of materials: A review,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 79, no. 3, 2016, doi: 10.1088/0034-4885/79/3/036401.
- [55] T. Manoel and S. Neto, “TESE Manoel Leonardo da Silva Neto (1),” 2021. doi: 10.13140/RG.2.2.10535.68008.
- [56] “INTRODUCTION TO ELECTRODYNAMICS.”
- [57] H. Hora, “Y. R. Shen, The Principles of Nonlinear Optics, John Wiley & Sons, New York, 1984, 576 pages.,” *Laser and Particle Beams*, vol. 4, no. 2, pp. 318–319, 1986, doi: 10.1017/S0263034600001889.
- [58] C. Giuliano and L. Hess, “Nonlinear absorption of light: Optical saturation of electronic transitions in organic molecules with high intensity laser radiation,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 3, no. 8, pp. 358–367, 1967, doi: 10.1109/JQE.1967.1074603.
- [59] W. Kaiser and C. G. B. Garrett, “Two-photon excitation in CaF₂: Eu²⁺,” *Physical Review Letters*, vol. 7, no. 6, pp. 229–231, 1961, doi: 10.1103/PhysRevLett.7.229.
- [60] M. Maldonado *et al.*, “Femtosecond Nonlinear Optical Properties of 2D Metallic NbS₂ in the near Infrared,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 28, pp. 15425–15433, 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c02383.
- [61] S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, and M. L. Baesso, “Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses: A review,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 273, no. 1–3, pp. 215–227, 2000, doi: 10.1016/S0022-3093(00)00169-1.
- [62] S. J. Sheldon, L. v Knight, and J. M. Thorne, “Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model,” 1982.
- [63] A. Gnoli, L. Razzari, and M. Righini, “Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects,” *Optics Express*, vol. 13, no. 20, pp. 7976–7981, 2005, doi: 10.1364/OPEX.13.007976.
- [64] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. van Stryland, “Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 26, no. 4, pp. 760–769, 1990, doi: 10.1109/3.53394.

- [65] F. P. Payne and A. W. Snyder, “The slowly varying envelope approximation in non-linear optics,” in *IEE Colloquium on Non-Linear Optical Waveguides*, Jun. 1988, pp. 9/1-9/4.
- [66] S. v. Sazonov, “On the approximations of slowly varying envelope and slowly varying profile in nonlinear optics,” in *Journal of Physics: Conference Series*, Jun. 2017, vol. 859, no. 1. doi: 10.1088/1742-6596/859/1/012015.
- [67] N. Dong *et al.*, “Saturation of Two-Photon Absorption in Layered Transition Metal Dichalcogenides: Experiment and Theory,” *ACS Photonics*, vol. 5, no. 4, pp. 1558–1565, 2018, doi: 10.1021/acsp Photonics.8b00010.
- [68] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L. Li, K. P. Loh, and H. Zhang, “The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets,” *Nature Publishing Group*, vol. 5, no. 4, pp. 263–275, 2013, doi: 10.1038/nchem.1589.
- [69] H. Zeng and X. Cui, “An optical spectroscopic study on two- dimensional group-VI transition metal dichalcogenides,” pp. 2629–2642, 2015, doi: 10.1039/c4cs00265b.
- [70] *Two Dimensional Transition Metal Dichalcogenides*. Springer Singapore, 2019. doi: 10.1007/978-981-13-9045-6.
- [71] A. Winchester *et al.*, “Electrochemical characterization of liquid phase exfoliated two-dimensional layers of molybdenum disulfide,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 6, no. 3, pp. 2125–2130, 2014, doi: 10.1021/am4051316.
- [72] N. Kumar *et al.*, “Second harmonic microscopy of monolayer MoS₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 16, p. 161403, 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.161403.
- [73] G. Wang *et al.*, “Giant enhancement of the optical second-harmonic emission of WSe₂ monolayers by laser excitation at exciton resonances.,” *Phys Rev Lett*, vol. 114, no. 9, p. 97403, Mar. 2015, doi: 10.1103/PhysRevLett.114.097403.
- [74] C. Janisch *et al.*, “Extraordinary Second Harmonic Generation in Tungsten Disulfide Monolayers,” *Scientific Reports*, vol. 4, no. 1, p. 5530, 2014, doi: 10.1038/srep05530.
- [75] R. Wang, H. C. Chien, J. Kumar, N. Kumar, H. Y. Chiu, and H. Zhao, “Third-harmonic generation in ultrathin films of MoS₂,” *ACS Applied*

- Materials and Interfaces*, vol. 6, no. 1, pp. 314–318, 2014, doi: 10.1021/am4042542.
- [76] R. I. Woodward *et al.*, “Characterization of the second- and third-order nonlinear optical susceptibilities of monolayer MoS₂ using multiphoton microscopy,” *2D Materials*, vol. 4, no. 1, 2017, doi: 10.1088/2053-1583/4/1/011006.
 - [77] L. Karvonen *et al.*, “Rapid visualization of grain boundaries in monolayer MoS₂ by multiphoton microscopy,” *Nature Communications*, vol. 8, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1038/ncomms15714.
 - [78] A. Autere *et al.*, “Direct comparison of second and third harmonic generation in mono- and few-layer MX₂ (M=Mo, W; X=S, Se) by multiphoton microscope,” *2016 Conference on Lasers and Electro-Optics, CLEO 2016*, vol. 2, no. c, pp. 8–9, 2016, doi: 10.1364/cleo_qels.2016.ftu1a.2.
 - [79] X. Fan *et al.*, “Broken Symmetry Induced Strong Nonlinear Optical Effects in Spiral WS₂ Nanosheets,” *ACS Nano*, vol. 11, no. 5, pp. 4892–4898, 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b01457.
 - [80] K. Wang *et al.*, “Ultrafast Saturable Absorption of Two-Dimensional MoS₂ Nanosheets,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 10, pp. 9260–9267, Oct. 2013, doi: 10.1021/nn403886t.
 - [81] J. Mohanraj, V. Velmurugan, and S. Sivabalan, “Transition metal dichalcogenides based saturable absorbers for pulsed laser technology,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 60, pp. 601–617, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.optmat.2016.09.007.
 - [82] Q. Ouyang, H. Yu, K. Zhang, and Y. Chen, “Saturable absorption and the changeover from saturable absorption to reverse saturable absorption of MoS₂ nanoflake array films,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 31, pp. 6319–6325, 2014, doi: 10.1039/C4TC00909F.
 - [83] K. Wang *et al.*, “Broadband ultrafast nonlinear absorption and nonlinear refraction of layered molybdenum dichalcogenide semiconductors,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 18, pp. 10530–10535, 2014, doi: 10.1039/C4NR02634A.
 - [84] S. Zhang *et al.*, “Direct Observation of Degenerate Two-Photon Absorption and Its Saturation in WS₂ and MoS₂ Monolayer and Few-Layer Films,” *ACS*

- Nano*, vol. 9, no. 7, pp. 7142–7150, Jul. 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b03480.
- [85] A. M. Jawaid, A. J. Ritter, and R. A. Vaia, “Mechanism for Redox Exfoliation of Layered Transition Metal Dichalcogenides,” *Chemistry of Materials*, vol. 32, no. 15, pp. 6550–6565, Aug. 2020, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c01937.
- [86] M. Reichert *et al.*, “Temporal, spectral, and polarization dependence of the nonlinear optical response of carbon disulfide,” *Optica*, vol. 1, no. 6, pp. 436–445, Dec. 2014, doi: 10.1364/OPTICA.1.000436.
- [87] “Measurement of The Nonlinear Refractive Index by Z-scan Technique.”
- [88] G. C. M. Germano *et al.*, “Flexible random lasers in dye-doped biodegradable cellulose nanocrystalline needles,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 37, no. 1, p. 24, 2020, doi: 10.1364/josab.37.000024.

11 Apêndice.

11.1. Produção Acadêmica

11.1.1. Trabalhos Publicados

GERMANO, GLEICE C. M.; et al . Flexible random lasers in dye-doped biodegradable cellulose nanocrystalline needles. JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA B-OPTICAL PHYSICS **JCR**, v. 37, p. 24, 2020.

11.1.2. Resumos Publicados em Conferências

MALDONADO, MELISSA ; DA SILVA NETO, MANOEL L. ; VIANNA, PILAR G. ; RIBEIRO, HENRIQUE B. ; MARTINHO, LUCAS M. ; **GERMANO, GLEICE C. M.** ; CARVALHO, ISABEL C. S. ; DE S. MENEZES, LEONARDO ; DE ARAÚJO, CID B. ; DE MATOS, CHRISTIANO J. S. ; JAWAID, ALI M. ; RITTER, ALLYSON J. ; VAIA, RICHARD A ; GOMES, ANDERSON S. L. . Nonlinear Absorption and Optical Limiting Effect in Redox Exfoliated Layered Transition Metal Dichalcogenides. In: LAOP 2018. p. W4E.3.

GERMANO, GLEICE; MACHADO, YAN DALTON ; MARTINHO, LUCAS ; COSTA, GREICE K. B. ; FERNANDES, SUSETE N. ; GODINHO, M. HELENA ; FONTANA, JAKE ; GOMES, ANDERSON S. L. ; CARVALHO, ISABEL C. S. . Nanocellulose-Based Random Laser. In: (CLEO/EuropeEQEC), 2019, Munich. 2019 (CLEO/Europe-EQEC), 2019. p. 1.

MACHADO, YAN DALTON; **GERMANO, GLEICE**; COSTA, ANTONIO MARIO L. M. PECORARO, EDISON; CARVALHO, ISABEL C. S. Quartzite Nanoparticles as Scatterers for Random Laser Systems In: LAOP 2022.

GERMANO, GLEICE C. M.; DA SILVA NETO, MANOEL L. ;
 MALDONADO, MELISSA ; CAMARA, ALEXANDRE R.; ARAÚJO,
 LEONARDO; JAWAID, ALI M. ; VAIA, RICHARD A ; MOURA, ANDRÉ I;
 GOMES, ANDERSON S. L.; CARVALHO, ISABEL C. S. Picosecond Thermal
 Nonlinearities in 2D – NbS₂ In: LAOP 2022.

11.1.3. Visitas Técnicas

2019- Naval reaserch laboratory. Duração: 1 semana

- Aprender a produzir e caracterizar metasuperfície e nanobastões de ouro.
- Estudo da obtenção de aerossol plasmonicos

2021- Universidade Presbiteriana Mackenzie. Duração: 1 mês

- Estudo sobre o efeito do strain na geração de terceiro harmônico e a influência de baixa de temperaturas na fotoluminescência de filmes de TMDs produzidos por uma colaboração com a AFSOR.

2022- Universidade Federal de Alagoas - Maceió. Duração: 3 semanas

- Trabalhei na montagem do Z-Scan usando um seletor de pulso para obtenção de sinais exclusivamente elétricos.