UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

RENATO JULIANO MARTINS

Estudo das propriedades ópticas não-lineares de semicondutores
através da formação de pulsos

São Carlos

2017

RENATO JULIANO MARTINS

Estudo das propriedades ópticas não-lineares de semicondutores
através da formatação de pulsos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Básica
Orientador: Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça

Versão Corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2017

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

Ficha catalográfica revisada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Martins, Renato Juliano

Estudo das propriedades ópticas não-lineares de semicondutores através da formatação de pulsos / Renato Juliano Martins; orientador Cleber Renato Mendonça - versão corrigida -- São Carlos, 2017.
120 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2017.

1. Óptica não-linear. 2. Formatação de pulsos. 3. Dispositivos moduladores ópticos. 4. Materiais semicondutores. 5. Interação radiação-matéria. I. Mendonça, Cleber Renato, orient. II. Título.

Ao meu avô, em memória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Marissol, pelos carinhos, pelos momentos felizes, pelas risadas, pelas broncas(!), pelas conversas, pelas discussões, pelas brigas, pelas gordices, e pelo companheirismo, sempre. Sem dúvida ela foi, e sempre será, uma peça fundamental em minha carreira profissional e vida pessoal.

Agradeço ao Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça por, além de sua liderança natural, ser um orientador exemplar. Acredito que grande parte desse trabalho foi concretizada somente pela sua exímia orientação, a qual me inspira como profissional.

Agradeço à minha mãe por sempre me apoiar em todos e quaisquer sentidos, me mostrando de que eu era capaz de fazer, e fiz, graças à sua educação e suas lições de vida, as quais irei carregar para sempre.

Agradeço à minha avó Angelina e ao meu avô Laercio, que sempre me ampararam e apoiaram em todas as escolhas que fiz.

Agradeço ao meu Pai, em memória, que sem dúvida estaria orgulhoso deste trabalho.

Agradeço aos meus irmãos, Jansen e Ariane, pela minha formação pessoal, a qual sem dúvida reflete à minha vida acadêmica. Em especial à minha irmã por me ajudar durante a escrita de minha tese.

Agradeço à todos os familiares que contribuíram, direta, ou indiretamente à realização deste trabalho: Vó Ana, Tia Ida, Tia Sônia, Tia Telma, Tio Murilo, Tio Ted, Carol, Fernando, Gustavo, Pedro, Jéssica, Bianca.

Agradeço à todos os amigos que fiz durante toda a minha carreira acadêmica: Nô, Timóteo, Costela, Taína, Larissa, Iaci, Anna, Armando, Brisa, Dog, Careca.

Agradeço aos colegas e professores do grupo de fotônica: Gustavão, Otuka, Chico, Piá, Emerson, Sabrina, Ruben, Oriana, Fran, Nat, Henry, Tiago, Maria Luíza, Lino, Che e Zílio.

Agradeço ao Jonathas pelas discussões e contribuições sempre frutíferas e pelas colaborações em diversos trabalhos.

Agradeço à todos aqueles que fizeram parte de minha vida e que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço ao Johnny e ao Miumiu, por me distraírem quando eu estava tentando escrever a tese.

Ao meu orientador durante meu estágio no exterior, Prof. Dr. Niels Harley Damrauer, pelo aprendizado em uma área totalmente nova para mim, na qual eu pude aprender grandes técnicas teóricas e experimentais.

Agradeço à todos os colegas de grupo durante meu estágio em Boulder: Steve, Dylan, Jasper, Karen, Orion, Sam, Jamie, Thomas, Justin, Aidan.

Aos *roommates* em Boulder. Joe e Alaksch, pelos rangos, pizzas, *dirty chinese food* e sextas no *Dark Horse*.

Agradeço ao Instituto de Física de São Carlos pela infraestrutura acadêmica de excelência necessária para o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço à FAPESP pelo apoio financeiro (Doutorado Proc.2012/00702-2 e BEPE Proc.2014/07270-6).

“Não há saber mais ou saber menos: há saberes diferentes.”

Paulo Freire

RESUMO

MARTINS, R. J. **Estudo das propriedades ópticas não-lineares de semicondutores através da formação de pulsos**. 2017. 120 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Técnicas de formação de pulsos permitem o controle das propriedades espectrais e temporais de um feixe laser criando novas possibilidades de estudo da interação luz-matéria. Neste trabalho estudamos as propriedades ópticas não-lineares via formação de pulsos ultracurtos de três semicondutores: Óxido de Zinco, Silício e Nitreto de Gálio; em três abordagens diferentes. Discutimos também as consequências da distorção de fase em processos não lineares devido à natureza discreta do dispositivo modulador. Primeiramente, investigamos a otimização da emissão excitônica em um cristal de Óxido de Zinco através de uma técnica de otimização que utiliza algoritmo genético, observamos que a fase espectral que otimiza o processo cria um perfil temporal do pulso que indica um acoplamento do tipo éxciton-fônon no cristal. Estudamos ainda o efeito da aplicação de uma máscara de fase senoidal, criando um trem de pulsos, no processo de formação de estruturas superficiais periódicas induzidas a laser no Silício - o fator de eficácia das estruturas foi controlado através dos tempos de separação entre os sub-pulsos, resultado que pôde ser interpretado usando a teoria de Sipe-Drude. Por fim, estudamos a influência da formação de pulsos em processos de absorção multi-fotônicos em um filme fino de GaN onde verificamos, inicialmente, que o material apresenta um coeficiente de absorção não-linear atípico. Modelamos este comportamento usando equações de taxa e investigamos sua modificação aplicando uma fase quadrática.

Palavras-chave: Óptica não-linear. Formação de pulsos. Dispositivos moduladores ópticos. Materiais semicondutores. Interação radiação-matéria.

ABSTRACT

MARTINS, R. J. **Study of nonlinear optical properties of semiconductors via pulse shaping**. 2017. 120 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Pulse shaping techniques allows the control of spectral and temporal properties of a laser beam, creating new possibilities for the study of the light-matter interaction. In this work we study the nonlinear optical properties, via ultrashort pulses, of three semiconductors; Zinc Oxide, Silicon and Gallium Nitride in three different approaches. We also discuss the consequences of phase distortion in nonlinear processes due to the discrete nature of the light modulator device. Initially, we investigated the optimization of exciton emission in a zinc oxide crystal through using a genetic algorithm; we observed that the spectral phase that optimizes the process creates a temporal pulse profile that indicates an exciton-phonon coupling in the crystal. We also studied the effect of the application of a sinusoidal phase mask, creating a pulse train, in the process of laser induced periodic surface structures in Silicon; the efficacy factor of the produced structures was controlled through the separation time between the sub-pulses and interpreted using the Sipe-Drude theory. Finally, we study the influence of pulse shaping on multi-photon absorption processes in a thin film of GaN; we found, initially, that the material exhibits an atypical nonlinear absorption coefficient. We model this behavior using rate equations and investigate its modification by applying a quadratic phase.

Keywords: Nonlinear optics. Pulse shaping. Optical modulator devices. Semiconductor materials. Light-matter interaction.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 - Processo de geração de segundo harmônico. a) Representação esquemática da interação não-linear entre a luz e o cristal e b) diagrama das energias envolvidas no processo. 40
- Figura 2.2 - Processo de absorção de dois fótons. No diagrama apresentado, dois fótons de frequência $\hbar\omega$ são absorvidos pelo material dentro de um intervalo de tempo t' 42
- Figura 2.3 - Contribuição dos pares de fótons que podem promover uma transição de dois fótons em um sistema de dois níveis. Note que não apenas as contribuições de fótons com mesma energia (degenerado) são levados em conta, mas também as contribuições cuja soma $\omega_1 + \omega_2 = 2\omega_0$ seja satisfeita. 43
- Figura 3.1 - Sistema de amplificação CPA. O pulso, com taxa de repetição de 80 MHz, é primeiramente alargado temporalmente. Em seguida, o pulso é amplificado, tendo sua intensidade consideravelmente aumentada em relação à inicial. Finalmente o pulso é comprimido novamente para uma duração da ordem de femtossegundos. Ao fim do processo o pulso pode ser amplificado em muitas ordens de grandeza. 46
- Figura 3.2 - Alargador de pulso na técnica CPA. O arranjo é utilizado no esquema 4f. Através da controle da distância Δx é possível aumentar ou diminuir a quantidade de *chirp* linear e o alargamento do pulso. 47

Figura 3.3 - Processo de amplificação por múltiplas passagens. O pulso, já alargado temporalmente passa diversas vezes por um cristal de Ti:Safira bombeado por um laser em 532 nm, a cada passagem, o pulso extrai a energia do cristal que resulta em uma amplificação.	47
Figura 3.4 - Sistema de compressão de pulsos através de um par de grades de difração. O sistema é análogo ao apresentado pela compressão de pulsos na Figura 3.2, no entanto uma fase deve ser aplicada para compensar o alargamento prévio.	48
Figura 3.5 - Processo de amplificação de pulsos ultracurtos através da técnica CPA. Como já mencionado anteriormente, o pulso semente é alargado temporalmente, amplificado com um auxílio de um bombeio e comprimido, tendo sua potencia de pico amplificada.	49
Figura 3.6 - Montagem do formatador de pulsos no aparato 4f. A grade de difração abre espacialmente o espectro, usando uma lente ou um espelho curvo, cada componente espectral é focalizada no dispositivo modulador, o qual é capaz de alterar o caminho óptico de cada componente individualmente, gerando uma máscara de fase. O feixe formatado é então recomposto usando a mesma montagem antes do dispositivo modulador.	50
Figura 3.7 - Montagem experimental do formatador de pulsos utilizado em nossos experimentos. Para a montagem do formatador, escolhemos a configuração do tipo reflexiva, a qual facilita muito o alinhamento devido ao menor número de aparatos optomecânicos.	51
Figura 3.8 - <i>Layout</i> básico de um modulador espacial de luz. Um SLM é composto basicamente por um plano de cristal líquido envolto em duas placas vítreas cobertas por um filme condutor fino aterrado.	52
Figura 3.9 - Esquema de funcionamento de um SLM. Em a), nenhuma tensão é aplicada nas moléculas, fazendo com que o índice de refração não seja alterado. Em b) ilustramos o processo de reorientação molecular através de uma tensão aplicada alterando a conformação das moléculas de cristal líquido dentro do pixel e, conseqüentemente, o índice de refração devido a birrefringência do material.	53
Figura 3.10 - Pulso limitado por transformada. Neste caso todas as componentes espectrais do pulso estão em fase, de tal forma que o pulso seja o mais curto possível, de acordo com sua banda espectral.	54

Figura 3.11 -Fase espectral e intensidade do campo para uma máscara de fase do tipo $\phi(\omega) = \alpha \sin(\omega\tau + \delta)$ com $\alpha = \pi$, $\tau = 200$ fs e $\delta = 0$	54
Figura 3.12 -Fase espectral e intensidade do campo para uma máscara de fase do tipo $\phi(\omega) = \alpha \sin(\omega\tau + \delta)$ com $\alpha = \frac{\pi}{2}$, $\tau = 200$ fs e $\delta = 0$	55
Figura 3.13 -Fase espectral e intensidade do campo para uma mascara de fase do tipo $\phi(\omega) = \alpha \sin(\omega\tau + \delta)$ com $\alpha = \pi$, $\tau = 30$ fs e $\delta = 0$	56
Figura 3.14 -Aplicação de uma fase linear com $dA_1 = 100$ fs , a intensidade do campo resulte em b) mostra um deslocamento temporal em 100 fs.	57
Figura 3.15 -Máscara de fase do tipo $\phi(\omega) = \frac{dA_2}{2}(\omega - \omega_0)^2$ com $dA_2 = 500$ fs ² , $\omega_0 = \frac{2\pi c}{775 \text{ nm}}$	57
Figura 3.16 -Pulso resultante de uma máscara de fase do tipo $\phi(\omega) = \frac{1}{6}dA_3(\omega - \omega_0)^3$, com $dA_3 = 15000$ fs ³ e ω_0 correspondente ao centro do pulso.	58
Figura 3.17 -Base do algoritmo genético. Primeiramente é gerado uma população inicial, baseada em um conjunto randômico de variáveis. A partir, dessa, escolhemos os melhores indivíduos que farão parte da geração pai. A geração favorecida é cruzada, mutada e selecionada a partir do parâmetro de sobrevivência (<i>fitness</i>). O processo é repetido até que algum critério de convergência seja alcançado.	59
Figura 3.18 -Funcionamento dos operadores genéticos no processo de criação de novos indivíduos no GA. A partir de dois parentes (que podem ser escolhidos aleatoriamente), selecionamos um ponto de <i>crossover</i> que será o ponto referência de cruzamento e criamos dois novos indivíduos (filhos). Esses podem serem mutados com uma pequena probabilidade para introduzir novos genes ao problema.	60
Figura 3.19 -a) Montagem da técnica FROG. O feixe é dividido e uma das réplicas é atrasada por um tempo τ . Após a recombinação dos feixes, o sinal não-linear central é coletado em função do atraso. b) Fotografia do experimento montado no laboratório.	62
Figura 3.20 -Traços FROG correspondentes à diferentes fases espectrais. O traço em a) refere-se à fase LT, resultando no pulso mais curto dado por sua banda espectral. Em b) apresentamos o traço FROG que representa um trem de pulsos com separação de 200 fs. Em c) temos o traço FROG resultante de um <i>chirp</i> linear e em d) temos um traço FROG resultante de uma função de fase cúbica.	62

Figura 4.1 - Configuração experimental. O modelador de pulsos consiste em um sistema compressor de dispersão zero, com o qual uma fase quadrática é aplicada ao pulso. A fluorescência excitada por dois fótons da amostra é coletada por um espectrômetro. O gráfico exibe o espectro simulado do pulso, com uma ilustração do tipo de fase espectral aplicada.	67
Figura 4.2 - (a) S_2 em função da amplitude da fase quadrática, dA_2 , quando a máscara de fase quadrática está centrada em $\lambda_c = 780$ nm, correspondente ao centro da largura de banda do pulso. A linha tracejada foi desenhada apenas como um guia para o olho; (b) Diminuição de S_2 com a posição espectral da máscara de fase λ_c é alterado para $dA_2 = -100$ fs ²	68
Figura 4.3 - Sinal experimental de S_2 (círculos ao longo da linha) quando submetido a um campo com uma função de fase quadrática, cujo centro λ_c varia para (a) $dA_2 = 100$ fs ² e (b) $dA_2 = 1500$ fs ² . A linha sólida azul representa o modelamento obtido pela eq.(4.3) com a máscara de fase dada pela eq.(4.1), que inclui a discretização do modulador. A linha vermelha tracejada nas curvas ilustra a situação em que não há pixelação ($N_p \rightarrow \infty$).	69
Figura 4.4 - Perfil temporal do pulso obtido a partir dos traços FROG exibidos na inserção, para máscaras de fases centralizada em 780 nm (a), que corresponde ao comprimento de onda central da banda do laser, e em 700 nm (b). A amplitude da máscara de fase usada foi $dA_2 = 1000$ fs ² . 70	
Figura 5.1 - Aparato experimental usado no experimento. Os gráficos ilustram a absorção e luminescência do ZnO a temperatura ambiente.	75
Figura 5.2 - Evolução dos parâmetros f_1 e f_2 como função das gerações. O gráfico na inserção mostra a fase espectral do pulso otimizado (linha azul) em conjunto com o espectro do pulso (curva preta preenchida). . . .	76
Figura 5.3 - Espectro de luminescência excitado por multi-fótons do cristal de ZnO obtido em gerações distintas (diferentes formatos de pulsos) da curva de evolução do GA.	77
Figura 5.4 - (a) Perfil temporal reconstruído do pulso ótimo. A inserção ilustra o traço FROG medido (topo) e simulado com a fase espectral obtida do GA (parte inferior) (b) transformada de Fourier do perfil temporal do pulso.	79

Figura 6.1 - Montagem experimental. Os gráficos presentes ilustram os traços de autocorrelação para o pulso FTL.	83
Figura 6.2 - Perfil temporal do trem de pulsos com separação de (a) 64 fs, (b) 85 fs, (c) 128 fs e (d) 170 fs, recuperados dos respectivos traços FROGS (inserção das figuras).	84
Figura 6.3 - Imagem AFM dos LIPSS obtidos com um trem de pulso (a) 128 fs, (b) 64 fs e (c) Pulso LT. (d) Perfil da imagem AFM, obtido ao longo da linha pontilhada em (c), o qual mostra um LIPSS de periodicidade de 760nm.	85
Figura 6.4 - Amplitude do 2D-FFT (círculos) para o LIPSS obtidos com trens de pulsos com separação de sub-pulsos de $\Delta\tau$ (curva azul - eixo esquerdo e inferior). A linha pontilhada representa o fator de eficácia (eixo direto) obtido da teoria de Sipe-Drude, extraído de BONSE, ¹⁴² como função da densidade de portadores N_0	86
Figura 7.1 - Esquema experimental. Um pulso provido de um pulso amplificado de um laser de Ti:Sa passa sobre um formatador de pulsos e é focalizado no material. O espectro de emissão é coletado usando uma fibra óptica e um espectrômetro. Ilustramos também o coeficiente de absorção do material em função do comprimento de onda.	92
Figura 7.2 - Gráfico log-log da intensidade de excitação pela intensidade de emissão do GaN ilustrando o grau de não-linearidade obtido em nossa amostra. Os quadrados pretos e os círculos vermelhos correspondem aos pontos experimentais dos defeitos e dos éxcitons, respectivamente. As curvas sólidas representam um ajuste linear dos pontos na escala log-log. Na inserção, ilustramos o espectro de emissão do laser, centrado em 775nm (1,6 eV).	93
Figura 7.3 - Diagrama de níveis envolvidos na modelagem da dinâmica dos portadores de carga presentes no GaN. A figura ilustra o processo após a excitação óptica.	95
Figura 7.4 - Evolução dos diversos estados do GaN. Em (a) apresentamos a densidade de elétrons populando a banda de condução, as curvas em (b) representam os elétrons ocupando o estado não radiativo N_i^- , as curvas em (c) representam as densidades de portadores positivos ocupando o estado não-radiativo N_s^+ e em (d) mostramos o coeficiente de não-linearidade do material.	97

Figura 7.5 - Mudança na não-linearidade do processo em função da amplitude de uma fase quadrática.	98
Figura A.1 -Ilustração do processo de 2DE. A figura mostra um gráfico de dois eixos de frequência, os quais representam absorção ou detecção (eixo x) e excitação (eixo y). Em um sistema de três níveis, a excitação em alguns comprimentos de onda ressonantes altera a emissão de outros revelando a dinâmica eletrônica que permeia o processo. . . .	116
Figura A.2 -Geometria do tipo bombeio-prova para realizar o experimento 2D. Nesse esquema, dois feixes são usados: um para o pulso de excitação e outro para o eixo de detecção. O feixe de excitação é incidido sobre um formatador de pulsos o qual é usado para gerar um pulso duplo, o pulso duplo é então incidido sobre um chopper e o sinal é usado para coletar o sinal usando um trigger em uma câmera CCD. O campo de prova é atrasado em relação ao bombeio e o sinal é coletado na direção do mesmo.	117
Figura A.3 -Traços 2DE do Ru(tpy)(tpy-An) para diferentes tempos de evolução do sistema. Podemos ver o crescimento dos estados relativos ao antraceno $T^3 \leftarrow T^1$ em 420 nm ao mesmo tempo em que há uma diminuição do pico em 380 nm, o qual corresponde tanto ao estado $^3\text{MLCT}$ quanto ao estado T^1	118

LISTA DE ACRÔNIMOS

2D-FFT	Two dimensional Fast Fourier Transform
A2F	Absorção de Dois Fótons
AFM	Atomic Force Microscopy
CPA	Chirped Pulse Amplification
DC	Direct Current
F2F	Fluorescência por Dois Fótons
Fônons-LO	Fônons Longitudinais
FROG	Frequency Resolved Optical Gate
FWHM	Full Width Half Maximum
GA	Genetic Algorithm
GaN	Nitreto de Gálio
HVPE	Hydride Vapor-Phase Epitaxial
ITO	Indium Tin Oxide
LIPSS	Laser Induced Periodic Surface Structures
LT	Limitado por Transformada
RCA	Radio Corporation of America

Si	Silício
SLM	Spatial Light Modulator
SPP	Surface Plasmon Polariton
USB	Universal Serial BUS
UV	Ultra Violeta
ZnO	Óxido de Zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Amplitude da máscara de fase senoidal
a_0	Raio de Bohr para um átomo de hidrogênio
α_0	Coefficiente de absorção linear
α_T	Coefficiente de absorção total no material
$A(\omega)$	Amplitude do campo espectral
β	Coefficiente de absorção não linear
c	Velocidade da luz
C_{def}	Taxa de recombinação de um elétron na banda N_i^- com um buraco na banda p - responsável pela emissão dos defeitos
C_{exc}	Taxa de recombinação de um elétron na banda de condução com um buraco na banda de valência - dissociação do éxciton
C_{ni}	Taxa de captura de um elétron na banda de valência para o nível radioativo i
C_{ns}	Taxa de recombinação de um elétron na banda de condução com um buraco no nível não radioativo N_s^+
C_{ps}	Taxa de captura de buracos na banda de valência para o nível não radioativo
δ	Fase da fase na função seno

dA_1	Amplitude da fase linear, deslocamento temporal do pulso
dA_2	Amplitude da fase quadrática, quantidade de <i>chirp</i> linear
dA_3	Amplitude de fase cúbica
δ_b	Bloco de frequência que preenche um pixel
$\Delta\tau, \tau$	Período da fase seno, separação dos subpulsos
$\Delta\omega$	Largura à meia altura da banda espectral do laser
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo
e	Carga do elétron
E_{at}	Campo elétrico atômico
ε	Amplitude do campo aplicado
$\tilde{E}(t)$	Forma temporal do campo elétrico
f	Foco da lente
g_3	Densidade de excitação óptica por absorção de três fótons
$g(\omega)$	Forma da banda de absorção de dois fótons não degenerada
h	Constante de Planck
$\hbar$	Constante de Planck sobre 2π
I_{at}	Intensidade de um campo comparável a um campo atômico
$I(t)$	Intensidade de luz incidente
$I(\omega, \tau_{FRG})$	Intensidade do FROG
λ_c	Comprimento de onda central da fase quadrática
L_g	Distância entre as grades de difração num sistema de compressão de pulsos
m	Massa do elétron
n	Índice de refração
η	Fator de eficácia
N	Densidade de estados do GaN

n	Elétrons na banda de condução
n_0	Índice de refração linear
N_0	Densidade de portadores excitados
n_2	Índice de refração não linear
N_c	Densidade crítica de portadores
N_d	Densidade de dopantes
N_i	Níveis de defeitos radioativos
N_i^-	Níveis de defeitos radioativos negativamente carregados
N_i^0	Níveis de defeitos radioativos neutros
N_p	Número de pixels no SLM
N_s	Níveis de defeitos não radioativos
N_s^+	Níveis de defeitos não radioativos positivamente carregados
N_s^0	Níveis de defeitos não radioativos neutros
Φ_0	Fluência de um subpulso contido num trem de pulsos
p	Buracos na banda de valência
$\tilde{P}^{(1)}$	Termo de primeira ordem da polarização induzida
$\tilde{P}^{(2)}$	Termo de segunda ordem da polarização induzida
$\tilde{P}^{(3)}$	Termo de terceira ordem da polarização induzida
ϕ_p	Função de fase pixelada
$\tilde{P}(t)$	Polarização induzida no meio
$\phi(\omega)$	Fase espectral do campo
R	Refletividade da amostra
S_2	Probabilidade de induzir uma transição para um estado excitado, intensidade da fluorescência por dois fótons
$\sigma^{(3)}$	Seção de choque de absorção de três fótons
t	Variável tempo

τ_c	Tempo característico
τ_D	Tempo de amortecimento de Drude
τ_p	Duração do pulso
ω	Frequência do campo óptico (laser)
ω_0	Centro da banda do laser, metade da transição atômica
ω_1, ω_2	Frequências dos pares de fótons em um processo de A2F
ω_c	Frequência central da fase quadrática
ω_{p0}	Primeiro pixel iluminado no SLM
$\chi^{(1)}$	Susceptibilidade elétrica de primeira ordem
$\chi^{(2)}$	Susceptibilidade elétrica de segunda ordem
$\chi^{(3)}$	Susceptibilidade elétrica de terceira ordem

SUMÁRIO

1	Introdução	31
2	Aspectos fundamentais	37
2.1	Introdução a óptica não-linear	37
2.2	Geração de segundo harmônico	39
2.3	Índice de refração dependente da intensidade	40
2.4	Absorção de dois fótons	41
3	Experimental	45
3.1	Sistema de pulsos amplificados	45
3.1.1	Alargador de pulsos	46
3.1.2	Estágio de Amplificação	47
3.1.3	Compressão de pulsos	48
3.2	Formatador de pulsos	49
3.2.1	Modulador de cristal líquido	51
3.3	Formas espectrais e estratégias de controle	53
3.4	Técnica FROG	61

4	Efeitos de pixelação no SLM	65
4.1	Introdução	65
4.2	Materiais e métodos	66
4.3	Resultados e discussão	67
4.4	Conclusões parciais	71
5	Otimização da emissão excitônica do ZnO via formação de pulsos	73
5.1	Introdução	73
5.2	Materiais e métodos	74
5.3	Resultados e discussão	75
5.4	Conclusões parciais	79
6	Estudo da estruturação superficial do silício via formação de pulsos	81
6.1	Introdução	81
6.2	Materiais e métodos	82
6.3	Resultados e discussão	84
6.4	Conclusões parciais	88
7	Efeito da formação de pulsos na dinâmica de absorção não-linear no GaN	91
7.1	Introdução	91
7.2	Materiais e métodos	92
7.3	Resultados e discussão	94
7.4	Conclusões parciais	99
8	Conclusão geral	101
	Referências	103

Apêndice A Espectroscopia bi-dimensional para o estudo do complexo de metal Ru(tpy)(tpy-An)	115
A.1 Introdução	115
A.2 resultados	117
 Apêndice B Atividades acadêmicas durante o doutorado	 119
B.1 Publicações	119
B.2 Patentes	120
B.3 Participações em eventos científicos	120

CAPÍTULO 1

Introdução

O campo da óptica busca compreender o comportamento, a propagação, a geração e as propriedades da luz. Com o avanço da física da matéria condensada, tornou-se necessário entender também, de maneira mais aprofundada, a interação da luz com a matéria. Nesse contexto, as equações de Maxwell contribuíram para revelar uma nova faceta da luz, sua natureza eletromagnética. A partir deste momento, a luz pôde ser compreendida como uma faixa do amplo espectro eletromagnético e a sua interação com a matéria pode ser intermediada pela perturbação do meio através dos movimentos de elétrons.¹ Todos esses conceitos evoluíram sinergicamente com a mecânica quântica, que buscava compreender a natureza fundamental da matéria. Einstein, em seu estudo da interação da luz com a matéria,² introduziu o conceito de emissão estimulada mudando, assim, o rumo da óptica. Em linhas gerais, a emissão estimulada prevê que um elétron excitado possa interagir com um fóton em ressonância com uma determinada transição atômica, promovendo essa transição a um nível de energia mais baixo e emitindo um fóton extra. Mais importante ainda, neste contexto, é que o fóton emitido possui frequência, fase, polarização e direção idênticas ao fóton incidente. Todos esses eventos culminaram no surgimento do Laser, demonstrado primeiramente por Theodore Maiman em 1960.³ A partir da década de 60, tornou-se possível a produção de lasers sintonizáveis em diferentes configurações e, a partir de sua utilização, diversos experimentos foram desenvolvidos para a evolução de conceitos e técnicas em óptica. Práticas como *Q-Switching*⁴ e Mode-locking^{5,6} (acoplamento de modos) possibilitaram elevar a intensidade da luz em muitas ordens de grandeza. Somando-se o efeito do acoplamento de modos a sistemas de compressão de pulsos,⁷ pôde-se alcançar pulsos ultracurtos com

duração da ordem de poucos femtossegundos⁸ ou até mesmo attosegundos.

De maneira geral, o ramo da óptica não-linear baseia-se no regime em que materiais se comportam não linearmente em resposta a um campo eletromagnético aplicado. Este regime, no entanto, é tipicamente alcançado somente para altas intensidades luminosas, normalmente alcançadas com sistemas laser pulsados. Além disso, com o advento da óptica não-linear, descobriu-se uma ampla variedade de efeitos, tais como: mistura de quatro ondas,⁹ autofocalização,¹⁰ geração de soma de frequência,¹¹ retificação óptica,¹¹ espalhamento Ramam estimulado,¹² amplificação paramétrica¹³ entre outros. Pulsos ultracurtos se tornaram cada vez mais presentes em óptica não-linear, o que gerou a necessidade de técnicas experimentais capazes de determinar tais tempos de duração.^{14,15} Para interpretar um determinado fenômeno óptico, seja ele linear ou não-linear, se faz necessário entender a polarização induzida no meio quando submetido a campos eletromagnéticos. A resposta eletrônica de um material é conhecida como susceptibilidade elétrica no meio e, na óptica não-linear, sua formalização é feita através de uma expansão da polarização em uma série de potências do campo, de tal forma que cada coeficiente reflete a susceptibilidade de processos com distintas ordens. Diferentes técnicas experimentais¹⁶ podem ser utilizadas para determinar quantitativamente essas susceptibilidades.

Quando se verifica um processo não linear, os termos de segunda e terceira ordem são os primeiros termos que surgem com a excitação óptica. No entanto, devido à natureza tensorial da susceptibilidade, o termo de segunda ordem só pode ser observado em materiais não-centrossimétricos,¹⁷ já nos demais materiais, o primeiro fenômeno não-linear que pode ser observado é referente ao termo de expansão de terceira ordem, mesmo que essa expansão seja ordens de grandeza menor do que a de segunda ordem.¹⁸ Um importante efeito de terceira ordem, previsto por Maria Göppert-Mayer,¹⁹ é o processo de absorção de dois fótons (A2F) onde um átomo inicialmente no estado fundamental é promovido para um nível excitado através da ação de dois *quanta* de luz, cuja soma das energias é igual a diferença entre os níveis envolvidos. Apesar deste processo ter sido idealizado em 1931, sua comprovação se deu somente após trinta anos, por Kaiser et al.²⁰ O processo de A2F permite estudar materiais fora de seu regime de absorção linear abrindo novas possibilidades tanto em pesquisa básica quanto aplicada. Como é necessário um campo muito intenso para observar este fenômeno de terceira ordem, a ação do campo é local*, característica que leva ao confinamento espacial da excitação e pode ser aplicado, por exemplo, em microfabricação por fotopolimerização por absorção de dois fótons. Outra aplicação do processo de A2F é o controle quântico coerente, que possibilita o controle da dinâmica eletrônica dos materiais por meio da modificação do campo de excitação.²¹ O controle é feito através da manipulação da interferência quântica entre os pares de fótons que

* O local nesse sentido é o volume focal de um laser quando focalizado por uma lente ou objetiva, tipicamente da ordem de poucos microns.

promovem uma transição óptica para um estado excitado do material,²² de tal forma a otimizar ou suprimir a probabilidade de ocorrência de um determinado processo óptico. Para isso, é necessário um aparato experimental capaz de controlar os pares de fótons que participam desse processo de forma individual. No contexto de A2F, este controle pode ser feito através do acesso à fase e amplitude espectral de um pulso ultracurto. Para este fim, um arranjo de formatação de pulsos de femtossegundos foi primeiramente implementado por Weiner em 1988,²³ através do uso de moduladores espaciais de luz programáveis.^{24–26} Técnicas utilizando moduladores acusto-ópticos²⁷ e espelhos deformáveis²⁸ também foram demonstradas com sucesso.

Entretanto, a técnica mais comum de formatação de pulsos utiliza moduladores espaciais de luz (SLM),²⁴ que permitem a modulação de fase e de amplitude espectrais. Utilizando os moduladores espaciais de luz é possível gerar pulsos com diversos formatos temporais, dependendo da aplicação desejada. Por exemplo, aplicando uma fase espectral quadrática (função de fase aplicada ao longo do perfil espectral do feixe), podemos compensar dispersões de primeira ordem e comprimir um pulso ultracurto. Contudo, ao utilizar um modulador de cristal líquido, efeitos secundários decorrentes de distorções indesejáveis no pulso, devido à natureza discreta do modulador(*pixels*), podem surgir,²⁹ afetando o sinal não-linear esperado em um dado experimento. Nesse trabalho, investigamos alguns desses efeitos quantificando o efeito imposto sobre o sinal de resposta do material.

Em linhas gerais, a ideia da formatação de pulsos é decompor espacialmente o espectro do pulso com uma grade de difração e, através de um modulador espacial, alterar a fase e/ou a amplitude das componentes espectrais do pulso.^{7,24} Tal arranjo permite o controle do estado da luz, podendo afetar, diretamente, os processos de interação com a matéria. Por exemplo, Meshulach et al.²² mostraram que é possível controlar transições fotoinduzidas entre os níveis de energia de um átomo de Césio através da modulação da luz incidente. O experimento consistiu em aplicar fases espectrais do tipo seno e cosseno controlando a fluorescência induzida por dois fótons. A escolha da modulação da fase por funções periódicas[†] faz com que o processo alterne entre interferências quânticas construtivas ou destrutivas, alterando o processo de absorção do material. O uso da formatação de pulsos pode ser aplicado em diversas áreas da óptica como, por exemplo controle da geração de altos harmônicos citeref:HHG, controle de da dinâmica rotacional do estado fundamental de moléculas³⁰, estudo da dinâmica de relaxação de plasmons de superfície³¹ e pode ser utilizado inclusive como ferramenta para realizar espectroscopia em duas dimensões,³² por exemplo.

Desta forma, é importante a compreensão de processos de interação não-linear da luz com a matéria para que seja possível controlar e criar novos dispositivos otimizados para

[†] No experimento descrito, o autor explorou a paridade das funções oscilantes seno e cosseno para provar o conceito.

uma ação não-linear. Dentre a grande variedade de materiais para aplicação em óptica não linear,³³ os semicondutores constituem uma classe muito especial de materiais com importantes propriedades não-lineares,³⁴ possuindo um grande potencial para aplicações.³⁵ A grande vantagem dos semicondutores é a possibilidade de fabricar dispositivos em todo o espectro visível³⁶ e suas aplicações são as mais diversas, desde dispositivos LEDs^{37,38} até metamateriais avançados, como *Multiple Quantum Wells*,³⁹ por exemplo.

Tomando como motivação os pontos citados acima, esta tese promove o estudo da interação de pulsos laser de femtossegundos com materiais semicondutores através da formação de pulsos. De maneira geral, foi investigado como a alteração das características dos pulsos de excitação modificam a absorção ou a emissão óptica dos semicondutores. Especificamente, estudamos três semicondutores: o Óxido de Zinco (óxido de zinco), o Silício (Si) e o Nitreto de Gálio (GaN). O ZnO tem sido investigado como forte candidato para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos operando na região espectral do UV-próximo e azul.^{40,41} Seu alto *bandgap* (3.3 eV) e energia de ligação de éxciton (60 meV) permitem o estudo de propriedades ópticas lineares e não-lineares no intervalo de 540-980 nm.⁴²⁻⁴⁸ O material apresenta também emissões (400 nm e 560 nm) à temperatura ambiente, excitada pela absorção de um ou mais fótons. Em nosso trabalho, procuramos controlar seu processo de emissão usando um algoritmo genético para encontrar o melhor perfil temporal do pulso de excitação, o que revelou um processo de interferência construtiva entre os éxcitons ópticamente excitados e os fônons longitudinais da rede. Estruturas periódicas de superfície induzidas a laser (LIPSS – do inglês *laser induced periodic surface structures*) podem ser observadas em superfícies de metais,⁴⁹ dielétricos⁵⁰⁻⁵² e semicondutores^{53,54} quando expostas a laser de pulsos ultracurtos abaixo ou no limite de ablação. Neste trabalho, exploramos diversas configurações de trens de pulsos, através do formatador de pulsos, para investigar o mecanismo de produção de LIPSS em Si. O perfil das estruturas produzidas foi analisado através de imagens topográficas obtidas via microscopia de força atômica (AFM). Verificamos que a modulação do pulso de excitação com uma função de fase senoidal levou a produção de LIPSS mais enfáticas do que as produzidas usando pulso único (função de fase constante). Por fim, no estudo no GaN, observamos inicialmente, uma anomalia na ordem de absorção multi-fotônica, a qual pôde ser interpretada através da modelagem da dinâmica eletrônica neste semiconductor. Investigamos como este efeito se altera quando as componentes espectrais do pulso de excitação são rearranjadas usando uma função de fase quadrática.

Esta tese está organizada da seguinte forma: no capítulo 2 apresentamos os aspectos fundamentais da óptica não-linear e pulsos ultracurtos, destacando aqueles mais relevantes que foram utilizados ao longo do trabalho. No capítulo 3 discutimos montagens experimentais e a criação de diferentes formas temporais de pulso relevantes para o entendimento de alguns resultados. No capítulo 4 discutimos efeitos de pixelação que podem afetar o sinal

não-linear de resposta de um material. Realizamos um estudo no qual simulamos a resposta não-linear considerando efeitos de pixelação. No capítulo 5 mostramos o experimento de controle das bandas de emissão do ZnO através de um algoritmo de *close-loop* (discutido no Capítulo 3). No capítulo 6 abordamos a formatação de pulsos como ferramenta na criação de estruturas LIPSS em Si. No capítulo 7 estudamos a interação do semiconductor GaN com pulsos ultracurtos usando modelagem via equação de taxa, onde verificamos seu efeito no coeficiente de absorção não-linear. Por fim, verificamos sua mudança quando submetida a um campo com diferentes fases quadráticas. No capítulo 8 apresentamos as conclusões gerais do trabalho.

CAPÍTULO 2

Aspectos fundamentais

Neste capítulo iremos introduzir os fundamentos essenciais para o desenvolvimento deste trabalho. Iniciaremos a discussão através da óptica não-linear – grande área desta tese – destacando alguns processos fundamentais decorrentes de seu estudo, como a geração de segundo harmônico e a absorção de dois fótons, discutindo também aspectos fundamentais do contexto da tese.

2.1 Introdução a óptica não-linear

A óptica não-linear estuda o comportamento da matéria na presença de luz capaz de perturbar, de maneira não-linear, os elétrons que a constituem, sendo tipicamente observada somente na presença de campos de radiação intensos. Esta perturbação pode ser descrita através da polarização que descreve os movimentos dos elétrons na presença de um campo. O fenômeno óptico não-linear é considerado “não-linear” no sentido em que os materiais irradiados se comportam de forma não-linear em relação ao campo aplicado. Para descrever este fenômeno, vamos considerar, inicialmente, a variação do momento de dipolo por unidade de volume (polarização) $\tilde{P}(t)$ de um meio material quando submetido a um campo óptico $\tilde{E}(t)$.¹⁷ No tratamento do ponto de vista da óptica convencional*, ou óptica linear, a polarização responde de forma linear com o campo aplicado, de modo que

* Segundo a óptica não-linear, a óptica linear é somente uma aproximação no qual consideramos interações com campos não-intensos

podemos descrever a polarização através da relação:

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{E}(t) \quad (2.1)$$

na qual a constante de proporcionalidade $\chi^{(1)}$ é conhecida como susceptibilidade elétrica linear e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. Por outro lado, em óptica não-linear, a resposta óptica de um material sujeito a um campo muito intenso pode ser descrita como uma generalização da eq.(2.1), através de uma expansão em série de potências:

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0 \left[\chi^{(1)} \tilde{E}(t) + \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) + \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) + \dots \right] \quad (2.2)$$

$$\equiv \tilde{P}^{(1)}(t) + \tilde{P}^{(2)}(t) + \tilde{P}^{(3)}(t) + \dots \quad (2.3)$$

As quantidades $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são conhecidas por susceptibilidade elétrica de segunda e terceira ordem, respectivamente. Ainda, nas eqs.(2.1) e (2.3), por simplicidade, representamos essas quantidades como sendo escalares,⁵⁵ no entanto, dependendo do meio no qual a luz interage, a susceptibilidade deve ser tratada como um tensor. Apesar da expressão não-linear para a polarização do campo ser representada por uma série de potências, devemos entender quais os limites de validade para tal expressão e, para estabelecer esses contornos, podemos estimar a ordem de grandeza do campo para o qual efeitos não-lineares são observados. Do ponto de vista fenomenológico, somente um campo capaz de perturbar o potencial de ligação eletrônica pode causar algum efeito não-linear. Assim, consideremos o caso em que o menor termo de correção não-linear, $\tilde{P}^{(2)}$, seja comparável à polarização linear, $\tilde{P}^{(1)}$, quando a amplitude do campo aplicado for da ordem de um campo elétrico atômico típico⁵⁶ $E_{at} = e/(4\pi\epsilon_0 a_0^2)$, onde $-e$ é a carga do elétron e $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m e^2$ é o raio de Bohr para um átomo de hidrogênio. Nessas condições, podemos esperar que a susceptibilidade não-linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$ deva ser da ordem de $\chi^{(1)}/E_{at}$. Como, tipicamente,³⁶ $\chi^{(1)}$ é da ordem da unidade, o valor de $\chi^{(2)}$ torna-se:

$$\chi^{(2)} \simeq 1,94 \times 10^{-12} \text{ m/V} \quad (2.4)$$

De forma correlata, podemos esperar que $\chi^{(3)}$ deva ser da ordem de $\chi^{(1)}/E_{at}^2$, de tal forma que

$$\chi^{(3)} \simeq 3,78 \times 10^{-24} \text{ m}^2/\text{V}^2 \quad (2.5)$$

Essas estimativas de valores para as susceptibilidades não lineares são bastante acuradas quando comparadas com valores experimentais.¹⁷ Ainda, para que os valores demonstrados sejam válidos, segundo a estimativa realizada, é necessário um campo cuja intensidade seja da ordem de:

$$I_{at} = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_{at}^2 = 3,5 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2 \quad (2.6)$$

Estes valores de intensidade podem ser obtidos com lasers de pulsos ultracurtos, uma vez que toda energia está concentrada em um intervalo de tempo muito curto.

2.2 Geração de segundo harmônico

Como mencionado anteriormente, processos não-lineares originam-se da interação não-linear do material com um campo intenso. O primeiro efeito não-linear que surge da expansão na eq.(2.2) pode ser explorado ao analisarmos a polarização de segunda ordem $\tilde{P}^{(2)}$ relacionada à susceptibilidade $\chi^{(2)}$. Por exemplo, o processo de geração de segundo harmônico,^{57,58} ilustrado esquematicamente na Figura 2.1, é um efeito clássico de um processo não-linear de segunda ordem e a sua ocorrência necessita de um material com alto valor de $\chi^{(2)}$. Para descrever este processo, vamos supor que o material interaja com um feixe laser monocromático, cujo campo elétrico possa ser representado por:¹⁷

$$\tilde{E}(t) = \varepsilon e^{-i\omega t} + \varepsilon^* e^{i\omega t} \quad (2.7)$$

onde ε é a amplitude do campo aplicado e ω é a frequência desse campo. Para analisarmos o efeito não-linear de segunda ordem, vamos considerar que a polarização não-linear induzida no material é dada pelo segundo termo da polarização $\tilde{P}^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t)$, cuja validade se limita a casos em que a excitação não seja ressonante[†]. Assim, aplicando a eq.(2.7) no segundo termo da eq.(2.2), obtemos:

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = 2\epsilon_0 \chi^{(2)} E E^* + (\epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 e^{-2i\omega t} + c.c.) \quad (2.8)$$

Podemos notar que a polarização de segunda ordem induzida consiste em um termo não oscilante (retificação óptica¹¹) e de um termo que oscila com o dobro da frequência do campo incidente.

[†] No caso de uma excitação ressonante, o material possuirá absorção linear, cuja resposta na polarização é dominante sobre todos os efeitos não lineares.

Figura 2.1 – Processo de geração de segundo harmônico. a) Representação esquemática da interação não-linear entre a luz e o cristal e b) diagrama das energias envolvidas no processo.

Adaptada de BOYD.¹⁷

Sob condições experimentais ideais, o processo de geração de segundo harmônico consegue ser tão eficiente, de forma tal que uma fração considerável da potência do feixe incidente é convertida em segundo harmônico.⁵⁹ Do ponto de vista quântico, o processo de geração de segundo harmônico pode ser interpretado como um processo de criação e destruição de fótons, de modo que o feixe interagindo não linearmente com o sistema faz com que haja a destruição de dois fótons de frequência ω para a criação de um fóton de frequência 2ω . Além da geração de segundo harmônico, o fenômeno de retificação óptica também pode ocorrer na interação não-linear de segunda ordem com o material, o que resulta em um campo não-oscilante (DC) no meio material.⁶⁰

2.3 Índice de refração dependente da intensidade

Processos não lineares de segunda ordem ocorrem apenas em materiais que não possuem simetria de inversão (não-centrossimétricos). Entretanto, líquidos, sólidos amorfos (vidros) e uma grande variedade de cristais possuem simetria de inversão e, consequentemente, não produzem efeitos relacionados a polarização de segunda ordem. Assim sendo, efeitos de polarização de terceira ordem podem ser significativos nestes materiais. Vamos agora considerar a contribuição de terceira ordem para a polarização não-linear:

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t). \quad (2.9)$$

No caso mais geral, no qual o campo $\tilde{E}(t)$ é composto por várias componentes de frequência, a expressão para a polarização pode se tornar extremamente complexa, pois deve-se levar em conta todas as componentes de campo envolvidas no processo e suas combinações. Portanto, para a ilustração do conceito, vamos considerar o caso mais simples, onde o campo é monocromático e dado por:¹⁷

$$\tilde{E}(t) = \varepsilon \cos \omega t \quad (2.10)$$

Fazendo uso da identidade trigonométrica $\cos^3 \omega t = \frac{1}{4} \cos 3\omega t + \frac{3}{4} \cos \omega t$ pode-se expressar a polarização não-linear de terceira ordem (eq.(2.9)) como:

$$\tilde{P}^3(t) = \frac{1}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} \epsilon^3 \cos 3\omega t + \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} \epsilon^3 \cos \omega t \quad (2.11)$$

O primeiro termo de eq.(2.11) descreve uma resposta não-linear do meio na frequência 3ω gerada a partir de um campo com frequência ω . De forma análoga à geração de segundo harmônico, três fótons de frequência ω são aniquilados ao mesmo tempo em que um fóton de frequência 3ω é criado, o que leva ao processo de geração de terceiro harmônico. Já o segundo termo da eq.(2.11) corresponde a uma contribuição não-linear da polarização com a mesma frequência do campo incidente. Uma consequência direta dessa contribuição é a modificação do índice de refração do material, a qual pode ser representado como:⁶¹

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.12)$$

Nessa equação, n_0 é o índice de refração linear, $n_2 = 3/2 n_0^2 \epsilon_0 c \chi^{(3)}$ é a constante óptica que caracteriza o índice de refração não-linear e I é a intensidade da luz incidente.

2.4 Absorção de dois fótons

Um importante processo decorrente da susceptibilidade não-linear de terceira ordem é a absorção de dois fótons.¹⁹ Como quase todo o processo não-linear, para que a absorção de dois fótons ocorra é necessário que a luz de excitação possua intensidade extremamente alta. Nesse caso, o coeficiente de absorção total do material será dado por:⁶¹

$$\alpha_T = \alpha_0 + \beta I \quad (2.13)$$

Onde o coeficiente de absorção de dois fótons, β , está diretamente relacionado com a parte imaginária da susceptibilidade não-linear de terceira ordem através da relação:

$$\text{Im}[\chi^{(3)}] = \frac{n_0 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (2.14)$$

Podemos definir uma seção de choque de absorção de dois fótons, σ_2 , a qual está relacionada com o coeficiente de absorção de dois fótons por:

$$\beta = \frac{\sigma_2 N_0}{\hbar \omega} \quad (2.15)$$

onde N_0 é a densidade de espécies excitadas e $\hbar \omega$ é metade da energia de transição do sistema eletrônico. Na Figura 2.2, apresentamos uma ilustração esquemática do processo

de absorção de dois fótons. Nesta descrição, consideramos uma transição óptica entre dois estados do material e, para que o processo ocorra, é necessário que um terceiro estado, denominado estado virtual, participe do processo.

No diagrama apresentado na [Figura 2.2](#), os estados fundamental e excitado estão representados por linhas sólidas, enquanto o estado virtual está representado por uma linha pontilhada. Se um campo de frequência ω é aplicado ao material, a absorção dos dois fótons ocorre, de acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg,⁶² num intervalo de tempo t' dado por $\hbar/2\Delta E$, sendo ΔE a diferença de energia entre o nível virtual e o próximo nível de energia real do material.

Figura 2.2 – Processo de absorção de dois fótons. No diagrama apresentado, dois fótons de frequência $\hbar\omega$ são absorvidos pelo material dentro de um intervalo de tempo t' .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Portanto, a absorção de dois fótons não é um processo que ocorre instantaneamente, mas em um tempo permitido pelo princípio da incerteza. Considerando que as frequências de transição típicas do estado fundamental para o estado excitado são maiores que a frequência do laser no visível e infravermelho próximo, podemos estimar que $\Delta E \equiv \hbar |\omega_1 - \omega_0| \approx 10^{-18}$ J e, utilizando o princípio da incerteza, encontra-se que $\hbar/2\Delta E$ é da ordem de alguns femtossegundos, o que pode ser alcançado com lasers de pulsos ultracurtos.

O controle coerente do processo de absorção de dois fótons consiste, basicamente, em alterar a dinâmica de um estado quântico explorando interferências entre os pares de fótons que promovem uma determinada transição.⁶³ Desta forma, em transições atômicas fotoinduzidas, por exemplo, efeitos de interferência quântica podem levar ao engrandecimento ou a aniquilação da probabilidade de transição.²¹ Esta interferência depende da distribuição da fase espectral do feixe incidente, cuja modificação é capaz de

controlar a resposta do material. Consideremos, inicialmente, a interação entre um pulso ultracurto de campo $E(t)$ e um sistema atômico de dois níveis. Se a transição de dois fótons ocorre sem estados intermediários (transição envolvendo dois níveis), a probabilidade S_2 de induzir uma transição para o estado excitado é proporcional a:²²

$$S_2 = \left| \int E(\omega_0 + \Omega) E(\omega_0 - \Omega) d\Omega \right|^2 \quad (2.16)$$

$$= \left| \int A(\omega_0 + \Omega) A(\omega_0 - \Omega) \exp i[\phi(\omega_0 + \Omega) + \phi(\omega_0 - \Omega)] d\Omega \right| \quad (2.17)$$

onde $E(\omega) = A(\omega)e^{i\phi(\omega)}$ é a forma espectral do campo dada pela transformada de Fourier de $E(t)$, e $A(\omega)$ e $\phi(\omega)$ são a amplitude e a fase espectral, respectivamente. A eq.(2.17) leva em conta o fato de que a transição de dois fótons ocorre para todos os pares (degenerados e não-degenerados) de fótons com frequência ω_1, ω_2 (com $\omega_1 + \omega_2 = 2\omega_0$). Os pares ω_1 e ω_2 estão contidos na banda espectral do laser, com largura $\Delta\omega$, como ilustrado esquematicamente na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Contribuição dos pares de fótons que podem promover uma transição de dois fótons em um sistema de dois níveis. Note que não apenas as contribuições de fótons com mesma energia (degenerado) são levados em conta, mas também as contribuições cuja soma $\omega_1 + \omega_2 = 2\omega_0$ seja satisfeita.

Fonte: adaptada de MESHULACH et al.²²

Assim, todas as componentes espectrais de um único pulso contribuem para a probabilidade de transição de dois fótons, que pode ser controlada através da imposição da fase espectral $\phi(\omega)$. É importante ressaltar que, em um sistema atômico de dois níveis, para um dado campo $E(\omega)$, a probabilidade de absorção de dois fótons S_2 é maximizada quando o pulso não possui nenhuma fase espectral (limitado por transformada – LT[‡]), i.e., quando todos os fótons que participam da transição estão em fase, de modo que a transição ocorra simultaneamente para todas as componentes espectrais. O processo de controle coerente por absorção de dois fótons não está limitado somente à transição em

[‡] O processo é denominado limitado por transformada no sentido em que ambas as formas temporais e espectrais possam ser obtidas através de uma transformada direta de suas amplitudes, sem considerar fase (a fase é nula)

estados atômicos, o conceito pode ser também generalizado para sistemas moleculares em matéria condensada, onde o espectro de absorção envolve vários estados de transição (banda) por dois fótons, ao invés de um único estado de transição. Novamente, os fótons que contribuem no processo de absorção são todos os pares cuja soma de energia é satisfeita pela transição desejada, porém, devemos agora considerar a função de probabilidade na qual o sistema realizará a transição. Assim, a probabilidade de absorção de dois fótons para tal sistema pode ser descrita como:^{64,65}

$$S_2 = \left| \iint g(\omega_0) E(\omega_0 + \Omega) E(\omega_0 - \Omega) d\omega_0 d\Omega \right| \quad (2.18)$$

$$= \left| \iint g(\omega_0) A(\omega_0 + \Omega) A(\omega_0 - \Omega) \exp\{i[\phi(\omega_0 + \Omega) + \phi(\omega_0 - \Omega)]\} d\omega_0 d\Omega \right| \quad (2.19)$$

onde $g(\omega)$ é a forma da banda de absorção de dois fótons não-degenerada.

CAPÍTULO 3

Experimental

Neste capítulo descrevemos os principais métodos, técnicas e instrumentação usada no decorrer de todo o trabalho de doutorado. Iniciamos nossa discussão sobre o sistema de amplificação de pulsos ultracurtos usado e, em seguida, discutimos os detalhes experimentais da formatação de pulsos enfatizando a importância de algumas funções de fase espectral nos pulsos ultracurtos. Encerraremos nossa discussão falando da técnica FROG de caracterização.

3.1 Sistema de pulsos amplificados

Sistemas de amplificação laser vêm sendo amplamente utilizado ao longo das últimas décadas devido a sua capacidade de produzir pulsos muito intensos, com potência de pico variando de 10^{12} W (terawatts) até 10^{15} W (petawatts), o que possibilita estudos de processos ópticos não-lineares de altas ordens.

O funcionamento geral de um sistema de amplificação é baseado na técnica de CPA (do inglês *chirped pulse amplification*),^{66,67} a qual consiste de três etapas básicas: (i) alargamento temporal do pulso para reduzir a potência de pico, (ii) amplificação do pulso através de um segundo sistema laser de bombeio e um meio de ganho e (iii) compressão do pulso amplificado para aumentar a potência de pico. O esquema fundamental da técnica de CPA está ilustrado na [Figura 3.1](#). Nas próximas seções descrevemos cada uma destas etapas.

Figura 3.1 – Sistema de amplificação CPA. O pulso, com taxa de repetição de 80 MHz, é primeiramente alargado temporalmente. Em seguida, o pulso é amplificado, tendo sua intensidade consideravelmente aumentada em relação à inicial. Finalmente o pulso é comprimido novamente para uma duração da ordem de femtossegundos. Ao fim do processo o pulso pode ser amplificado em muitas ordens de grandeza.

Fonte: Adaptada de GAUDIOSI.⁶⁸

3.1.1 Alargador de pulsos

Neste estágio, o pulso semente proveniente de um oscilador de Ti:Safira é alargado temporalmente através de um par de grades de difração.⁶⁹ O pulso de entrada, no sistema usado nesta tese, tem duração em torno de 35 fs e uma banda espectral de 50 nm, podendo ser considerado limitado por transformada de Fourier (LT). Usualmente, neste método, o pulso passa de femtossegundos a picossegundos, diminuindo a potência de pico em aproximadamente três ordens de grandeza. O aparato óptico para o alargador de pulso é ilustrado esquematicamente na Figura 3.2.

No esquema apresentado, o feixe de entrada primeiramente passa por uma grade de difração, a qual separa angularmente as componentes espectrais do pulso. Usando um par de lentes, numa configuração conhecida como $4f$ ⁷ - onde f é a distância focal das lentes - e controlando a distância Δx entre as grades, podemos controlar a quantidade de dispersão introduzida no pulso e, conseqüentemente, a duração do pulso de saída. É importante ressaltar que, ao invés de par de lentes, é possível utilizar também um par de espelhos cilíndricos num aparato reflexivo, o que elimina ainda alguma dispersão introduzida pelas lentes. Após o pulso ser alargado temporalmente, é feita uma redução na taxa de repetição para valores da ordem de kHz, através de uma célula *pockels*. Esta redução é devido a taxa de repetição do laser de bombeio no sistema de amplificação ser de kHz.⁷⁰

Figura 3.2 – Alargador de pulso na técnica CPA. O arranjo é utilizado no esquema $4f$. Através da controle da distância Δx é possível aumentar ou diminuir a quantidade de *chirp* linear e o alargamento do pulso.

Fonte: Adaptada de GAUDIOSI.⁶⁸

3.1.2 Estágio de Amplificação

O pulso já alargado temporalmente passa pelo estágio de amplificação, onde atravessa um cristal de Ti:Safira num esquema de múltiplas passagens,⁶⁶ conforme ilustrado na Figura 3.3. Em cada passagem pelo cristal, excitado através de um laser de Nd:YLF em 532 nm (*Evolution-30* Coherent), o pulso extrai uma quantidade de energia do meio de ganho. Após aproximadamente 12 passagens (este número pode ser controlado pela translação de um espelho), o pulso é amplificado em um fator de 9 a 12 vezes de sua energia inicial.

Figura 3.3 – Processo de amplificação por múltiplas passagens. O pulso, já alargado temporalmente passa diversas vezes por um cristal de Ti:Safira bombeado por um laser em 532 nm, a cada passagem, o pulso extrai a energia do cristal que resulta em uma amplificação.

Fonte: Adaptada de GAUDIOSI.⁶⁸

A extração de energia se dá pelo *overlap* espaço-temporal do pulso semente (oscilador alargado temporalmente) com o pulso de excitação do cristal (Evolution-30). No processo de amplificação, o correto *overlap* do feixe semente e o feixe de excitação do cristal é essencial para uma maior eficiência no processo de extração de energia do cristal de amplificação. Além disso, o cristal de Ti:Safira é resfriado à 40 K em uma câmara criogênica, o que garante uma eficiência no processo de extração de energia, assim como uma melhora do modo espacial do feixe de saída e adicionalmente, o resfriamento do cristal reduz de forma significativa efeitos de lente térmica no cristal. Após o processo de amplificação, o pulso de saída do amplificador possui aproximadamente 3 mJ de energia.

3.1.3 Compressão de pulsos

Nesse estágio, o pulso amplificado é comprimido utilizando um par de grades de difração como ilustrado na Figura 3.4. O processo descrito é análogo ao apresentado na seção 3.1.1, no entanto, um *chirp* negativo é aplicado para compensar a fase imposta no alargador de pulsos.

Figura 3.4 – Sistema de compressão de pulsos através de um par de grades de difração. O sistema é análogo ao apresentado pela compressão de pulsos na Figura 3.2, no entanto uma fase deve ser aplicada para compensar o alargamento prévio.

Fonte: Adaptada de GAUDIOSI.⁶⁸

A primeira grade de difração abre e separa as componentes espectrais do pulso amplificado. Através de uma segunda grade de difração, separada por uma distância L_g da primeira, é possível introduzir uma quantidade grande de *chirp* linear* no pulso, o que permite controlar a largura do pulso de saída.⁷¹

Em suma, o processo de amplificação de pulsos ultracurtos é esquematizado na

* Nas próximas seções iremos discorrer acerca de funções de fase incluindo aquela na qual resulta um *chirp* linear.

Figura 3.5 Nesse processo, utiliza-se um pulso semente, o qual é alargado temporalmente, amplificado e depois *recomprimido*, resultando em um pulso muito intenso.

Figura 3.5 – Processo de amplificação de pulsos ultracurtos através da técnica CPA. Como já mencionado anteriormente, o pulso semente é alargado temporalmente, amplificado com um auxílio de um bombeio e comprimido, tendo sua potencia de pico amplificada.

Fonte: Adaptada de GAUDIOSI.⁶⁸

3.2 Formatador de pulsos

O princípio de funcionamento de um sistema de formatação é apresentado na ilustração da Figura 3.6. As componentes espectrais do laser de pulsos ultracurtos distribuem-se espacialmente ao incidir na grade de difração. A lente curva (ou um espelho curvo) colima o feixe, que é direcionado para o modulador (SLM - do inglês *spatial light modulator*) que controla individualmente cada uma das componentes espectrais, impondo uma dada modulação a um determinado pixel. Após a passagem do feixe pelo modulador, este é recombinação usando o mesmo caminho óptico e direcionado para o experimento.

Figura 3.6 – Montagem do formatador de pulsos no aparato $4f$. A grade de difração abre espacialmente o espectro, usando uma lente ou um espelho curvo, cada componente espectral é focalizada no dispositivo modulador, o qual é capaz de alterar o caminho óptico de cada componente individualmente, gerando uma máscara de fase. O feixe formatado é então recomposto usando a mesma montagem antes do dispositivo modulador.

Fonte: Adaptada de MITSCHKE.⁷²

Na montagem experimental realizada (Figura 3.7- lado direito), utilizamos uma configuração do tipo reflexiva, onde o feixe formatado retorna pelo mesmo caminho do feixe incidido. Em nosso aparato utilizamos uma grade de difração de 1200 linhas/mm, um espelho para direcionar o pulso e um espelho cilíndrico dielétrico (distância focal $f = 15$ cm) montados numa configuração conhecida como "compressor do pulso com dispersão zero".

O alinhamento do sistema de formatação é bastante sensível e deve ser feito de maneira cuidadosa para evitar distorções espaciais e temporais no pulso ultracurto. Primeiramente, o feixe de entrada deve estar colimado e paralelo ao plano da mesa óptica e a altura deve ser mantida no feixe de saída, isto pode ser verificado usando um par de íris. Na sequência do alinhamento, deve-se posicionar a grade de difração de tal maneira que o centro do feixe laser, agora distribuído espacialmente, refaça seu caminho. O feixe então deve ser direcionado até o espelho curvo, que faz com que este saia colimado e paralelo ao feixe de entrada em direção ao semi-espelho dielétrico colocado a uma distância $f/2$. O espelho curvo também focaliza cada componente espectral, agora separada espacialmente, no local onde deve estar o elemento modulador. O feixe é então direcionado para o segundo semi-espelho, fazendo o caminho inverso ao realizado na entrada. Até este ponto, todo o alinhamento é realizado sem o SLM. O pulso ultracurto é, então, aferido na saída, sendo que a grade de difração é colocada sobre um estágio de translação responsável pelo ajuste fino, o qual é variado até que a largura temporal do pulso seja minimizada para eventuais compensações de fase. Para que esta técnica funcione como desejado, é necessário que na ausência do SLM o pulso de saída seja idêntico ao de entrada. Logo, a configuração apresentada deve ser totalmente livre de dispersão; caso contrário, o pulso poderá acumular

distorções muito maiores do que qualquer fase imposta.

Figura 3.7 – Montagem experimental do formatador de pulsos utilizado em nossos experimentos. Para a montagem do formatador, escolhemos a configuração do tipo reflexiva, a qual facilita muito o alinhamento devido ao menor número de aparatos optomecânicos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.1 Modulador de cristal líquido

O modulador de cristal líquido é um dispositivo capaz de controlar as componentes de um pulso ultracurto através da modificação do índice de refração dos *pixels* que o compõe. Na Figura 3.8 ilustramos o *layout* básico de um SLM;⁷³ a construção básica envolve uma região fina constituída de um cristal líquido nemático envolto em duas placas vítreas.

Figura 3.8 – *Layout* básico de um modulador espacial de luz. Um SLM é composto basicamente por um plano de cristal líquido envolto em duas placas vítreas cobertas por um filme condutor fino aterrado.

Fonte: Adaptada de WEINER.⁷³

O cristal líquido nemático é constituído de várias moléculas com geometria de hastes cilíndricas, as quais são capazes de fluir pelo plano mantendo sempre a mesma orientação espacial. Como indicado na Figura 3.9a, na ausência de um campo elétrico, as moléculas estão alinhadas na direção da haste no eixo y , o que resulta em uma birrefringência óptica: a luz polarizada na direção x “sente” um índice de refração maior na direção y , onde as moléculas estão alinhadas. Quando uma tensão é aplicada no eixo longitudinal (eixo z), as moléculas sofrem uma rotação neste eixo (Figura 3.9b) reduzindo a birrefringência. Como resultado, uma componente de luz polarizada na direção y passando por esta célula sofre uma mudança em sua fase espectral. Para aplicar o campo elétrico requerido para causar a mudança na fase, o interior da superfície de cada vidro é recoberto com um filme condutor fino, por exemplo óxido de índio e estanho (ITO - *indium tin oxide*). Um filme é separado por um determinado número de eletrodos (ou *pixels*), e o outro serve como aterramento. Estes eletrodos aplicam uma tensão (0-10 V) que é capaz de mudar a orientação de cada *pixel* do SLM.

Assim, dentro de um certo limite (tamanho do *pixel*), o SLM é capaz de modular a fase espectral de um pulso de luz. A comunicação entre o SLM e o computador é feita por meio de um cabo USB de tal forma que é possível controlar a voltagem aplicada através de um parâmetro denominado *counts* que variam de 0 (0 V) a 4095 (10 V). Podemos, dessa forma, atrasar ou adiantar um dado comprimento de onda em relação a outro e criar pulsos com perfis temporais distintos.

Figura 3.9 – Esquema de funcionamento de um SLM. Em a), nenhuma tensão é aplicada nas moléculas, fazendo com que o índice de refração não seja alterado. Em b) ilustramos o processo de reorientação molecular através de uma tensão aplicada alterando a conformação das moléculas de cristal líquido dentro do pixel e, consequentemente, o índice de refração devido a birrefringência do material.

Fonte: Adaptada de WEINER.⁷³

3.3 Formas espectrais e estratégias de controle

No ramo de formatação de pulsos é importante saber qual estratégia adotar quando otimizamos um determinado sistema. Nesse sentido, o formato temporal desejado pode ser pré-definido, através da aplicação de uma função de fase $\phi(\omega)$, ou pode-se usar métodos computacionais que dirão qual a melhor função de fase. O método de *open-loop* é aquele em que a fase é pré-determinada e toda a modificação de fase é controlada individualmente. Já o método de *close-loop* é aquele em que a modificação da fase é controlada por um determinado algoritmo, baseado em um parâmetro de *feedback*. De qualquer forma, é preciso estar atento para as consequências em se aplicar um certo tipo de fase espectral num pulso ultracurto. Em particular um campo espectral oscilante com frequência ω , amplitude espectral $E(\omega)$ e fase espectral dada pela função $\phi(\omega)$ pode ser representado por:

$$E(\omega) = E_0(\omega)e^{i[\omega t + \phi(\omega)]} + c.c. \quad (3.1)$$

A função $\phi(\omega)$, denominada como máscara de fase, desempenha um papel fundamental neste trabalho, pois é a função capaz de moldar um pulso ultracurto em diversos formatos temporais. No experimento de formatação de pulsos, o SLM é o dispositivo que manipula essa função. Por exemplo, na Figura 3.10 ilustramos a intensidade espectral de um campo cuja máscara de fase é dada por uma função constante. O pulso resultante é denominado pulso limitado por transformada (LT), pois o formato temporal obtido é o mais curto possível para aquela banda espectral; obtido através de uma transformada de Fourier. No exemplo, usamos um pulso centrado em 775 nm e largura de banda de 25 nm, resultando

em um pulso de aproximadamente 44 fs. O pulso LT desempenha uma função importante no campo de pulsos ultracurtos por ser aquele que possui a maior intensidade de pico fazendo com que efeitos não-lineares sejam observados com maior facilidade.

Figura 3.10 – Pulso limitado por transformada. Neste caso todas as componentes espectrais do pulso estão em fase, de tal forma que o pulso seja o mais curto possível, de acordo com sua banda espectral.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Outro formato de pulso interessante é aquele resultante de uma máscara de fase do tipo seno, ou seja : $\phi(\omega) = \alpha \sin(\omega\tau + \delta)$. Onde α é a amplitude da função oscilante de fase, ω é a frequência do laser, medida em relação ao centro do espectro, τ é o período da função e δ é o deslocamento de fase da função seno. Uma consequência direta deste perfil de fase é fazer com que réplicas idênticas do pulso sejam criadas, porém com energias distribuídas entre elas. Por exemplo, na Figura 3.11 e Figura 3.12 ilustramos um seno com separação temporal de $\tau = 200$ fs para amplitudes de π e $\frac{\pi}{2}$, respectivamente.

Figura 3.11 – Fase espectral e intensidade do campo para uma máscara de fase do tipo $\phi(\omega) = \alpha \sin(\omega\tau + \delta)$ com $\alpha = \pi$, $\tau = 200$ fs e $\delta = 0$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Note que há ausência de alguns pulsos laterais na figura de menor amplitude (Figura 3.12), presentes na Figura 3.11. A aplicação de uma máscara de fase do tipo seno faz com que haja interferência construtiva e destrutiva e, como consequência, haverá a criação de réplicas do pulso cuja separação corresponde ao período da oscilação dessas interferências. Portanto, quanto maior a amplitude, maior serão as amplitudes destas interferências e maior a quantidade de pulsos satélites. Além disso, para que o trem de pulsos seja criado, é necessário que o seno possua ao menos um período completo em todo o espectro do pulso.

Figura 3.12 – Fase espectral e intensidade do campo para uma máscara de fase do tipo $\phi(\omega) = \alpha \sin(\omega\tau + \delta)$ com $\alpha = \frac{\pi}{2}$, $\tau = 200$ fs e $\delta = 0$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 3.13 mostramos uma máscara do tipo senoidal, na qual não há um período (30 fs) completo de oscilação dentro da banda (Figura 3.13a). Neste caso, no perfil de intensidade temporal, o trem de pulsos não se define totalmente. Caso houvesse um espectro mais largo, que comportasse um número maior de frequências, o pulso seria mais curto e a separação seria definida em 30 fs, como desejado.

Figura 3.13 – Fase espectral e intensidade do campo para uma máscara de fase do tipo $\phi(\omega) = \alpha \sin(\omega\tau + \delta)$ com $\alpha = \pi$, $\tau = 30$ fs e $\delta = 0$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma outra abordagem da função de fase do pulso é fazer sua expansão em série de potências:

$$\phi(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d\phi(\omega)}{d\omega} \bigg|_{\omega=\omega_0} \frac{1}{n!} (\omega - \omega_0)^n \quad (3.2)$$

$$= \phi_0 + dA_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}dA_2(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}dA_3(\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (3.3)$$

O primeiro termo da eq.(3.3) representa somente uma fase constante e não modifica em nada as propriedades temporais do pulso, como já mostrado na Figura 3.10. Logo, a primeira contribuição vem do segundo termo $dA_1(\omega - \omega_0)$, que causa um deslocamento temporal do pulso. Na Figura 3.14 aplicamos uma função linear na fase com $dA_1 = 100$ fs. Como consequência, todas as frequências são rearranjadas no tempo, causando um deslocamento temporal. A quantidade de deslocamento pode ser diretamente variada através do parâmetro dA_1 . O terceiro termo da eq.(3.3) representa uma máscara de fase quadrática. Este tipo de fase está presente naturalmente em meios ópticos (inclusive o ar) que o pulso atravessa. A consequência da aplicação de uma fase quadrática é a separação linear de frequência no tempo do pulso, o que resulta no seu alargamento. Quanto maior a amplitude dA_2 , maior o alargamento temporal que o pulso sofre.

Figura 3.14 – Aplicação de uma fase linear com $dA_1 = 100 \text{ fs}$, a intensidade do campo resulte em b) mostra um deslocamento temporal em 100 fs.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 3.15b mostramos o pulso resultante de um alargamento por uma fase quadrática com $dA_2 = 500 \text{ fs}^2$, aumentando o tempo de 44 fs (LT) para 86 fs. Usualmente este tipo de fase é conhecida como *chirp* linear devido ao atraso de grupo das frequências contidas no pulso. Já na aplicação de uma função de fase de terceira ordem, como ilustrado na Figura 3.16, verifica-se um certo tipo de oscilação na intensidade temporal (Figura 3.16b). Este formato temporal ocorre devido ao batimento entre as frequências baixas e altas contidas no pulso.

Figura 3.15 – Máscara de fase do tipo $\phi(\omega) = \frac{dA_2}{2}(\omega - \omega_0)^2$ com $dA_2 = 500 \text{ fs}^2$, $\omega_0 = \frac{2\pi c}{775 \text{ nm}}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.16 – Pulso resultante de uma máscara de fase do tipo $\phi(\omega) = \frac{1}{6}dA_3(\omega - \omega_0)^3$, com $dA_3 = 15000 \text{ fs}^3$ e ω_0 correspondente ao centro do pulso.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A aplicação de uma máscara de fase pré-estabelecida (*open-loop*) permite explorar qual a resposta do material quando o pulso que o excita já é conhecido. No entanto, existem infinitas combinações de fase que resultam em infinitos formatos temporais diferentes. Supondo que queiramos otimizar um processo no qual o formato temporal do pulso que o otimiza é desconhecido (por exemplo, compressão de um pulso), nesse caso, uma forma de abordar este processo é usar um algoritmo de *feedback* em *close-loop*, que permita a correção e verificação do pulso em tempo real, através do controle das componentes espectrais, que agora podem ser tratadas como múltiplas variáveis. Nesse sentido, pode-se usar o algoritmo genético (GA - do inglês *genetic algorithm*), um tipo de algoritmo de convergência que serve para tratar problemas de múltiplas variáveis baseando-se na teoria de evolução de Darwin.⁷⁴ Em geral, o GA tem a grande vantagem de não possuir nenhuma matemática formal como ferramenta e por se apresentar de forma tão simplificada, é uma ferramenta importante para resolver problemas envolvendo múltiplas variáveis em um modelo físico,⁷⁵ por exemplo.

A ideia do algoritmo genético é tratar não apenas uma solução para o problema, mas sim múltiplas soluções que agem em conjunto para a convergência geral. Por exemplo, podemos traçar um paralelo na natureza, onde todos os seres vivos são resultados de uma evolução ao longo de milhões de anos. No entanto, nunca houve somente um indivíduo que evoluiu, mas sim uma população no qual cada indivíduo era composto por um código genético, em que através de cruzamentos e mutações, os indivíduos mais adaptados ao seu meio sobreviveram e passaram a informação genética adiante. Quando trabalhamos com algoritmo genético é necessário que haja um conjunto de indivíduos que façam com que o algoritmo convirja para a solução final. Quanto maior a quantidade de indivíduos iniciais (população inicial) maior variabilidade genética haverá. Um gene no algoritmo genético

pode ser atribuído a cada variável que compõe o problema (no nosso caso, às componentes espectrais).

Figura 3.17 – Base do algoritmo genético. Primeiramente é gerado uma população inicial, baseada em um conjunto randômico de variáveis. A partir, dessa, escolhemos os melhores indivíduos que farão parte da geração pai. A geração favorecida é cruzada, mutada e selecionada a partir do parâmetro de sobrevivência (*fitness*). O processo é repetido até que algum critério de convergência seja alcançado.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim, cada indivíduo é um conjunto de valores atribuídos a cada variável (gene) do problema. A partir da população inicial, os operadores genéticos agem na resolução do problema; esses são necessários para a devida convergência do problema e seus valores devem ser escolhidos cuidadosamente de forma a otimizar corretamente o algoritmo, conforme o fluxograma mostrado na [Figura 3.17](#). Os operadores genéticos são:

- **Seleção:** responsável pela seleção de indivíduos mais evoluídos através de um parâmetro denominado parâmetro de *fitness*. Este parâmetro pode ser atribuído ao processo que se deseja otimizar no algoritmo genético, podendo ser ele a emissão óptica de um determinado material, o tempo de duração de um pulso, a taxa de fotodegradação de um determinado processo, dinâmica de transferência de populações em moléculas, etc.
- **Crossover:** operador análogo na natureza ao cruzamento das espécies. No caso do GA, o *crossover* é simplesmente a troca de informação (variáveis) entre a geração pai.

- **Mutação:** que possui um papel fundamental no GA, sendo o responsável pela introdução de novos valores de variáveis que podem não estar presentes na população inicial. Isso faz com que o indivíduo que sofra mutação possua um novo gene (valor de variável), contribuindo para a variabilidade genética global do algoritmo.

Figura 3.18 – Funcionamento dos operadores genéticos no processo de criação de novos indivíduos no GA. A partir de dois parentes (que podem ser escolhidos aleatoriamente), selecionamos um ponto de *crossover* que será o ponto referência de cruzamento e criamos dois novos indivíduos (filhos). Esses podem ser mutados com uma pequena probabilidade para introduzir novos genes ao problema.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na [Figura 3.18](#), ilustramos o papel dos operadores genéticos no GA. No presente caso ilustrativo, tratamos todos os genes do algoritmo como sendo binários (0 ou 1). O processo de geração dos indivíduos filhos se dá em 4 passos: (i) dois indivíduos pais são selecionados aleatoriamente da população, (ii) um ponto denominado ponto de *crossover* é selecionado também aleatoriamente nestes indivíduos, (iii) a partir desse ponto, os genes são cruzados para gerar dois novos indivíduos diferentes que carregam a informação genética dos dois indivíduos iniciais, (iv) a partir de uma porcentagem escolhida, alguns genes têm a probabilidade de serem mutados – no caso binário, um gene de valor 0 iria para 1 e vice-versa e no caso de uma componente espectral este valor varia de 0 a 2π . Os novos indivíduos gerados irão compor a geração seguinte e o processo se repete até que algum critério de convergência ou de parada seja estabelecido. Desta forma, é preciso estar atento a forma de abordagem do problema que se deseja resolver. Tanto o método *open-loop* quanto o *close-loop* podem ser altamente eficazes para a resolução de um problema.

3.4 Técnica FROG

Apesar de termos um amplo controle nas máscaras de fase que podemos aplicar, faz-se necessário uma técnica que seja capaz de medir as modificações efetuadas no pulso. Sabendo que para caracterizar um evento temporal é necessário outro evento, no mínimo, mais curto que o primeiro, não há dispositivo capaz de resolver temporalmente um pulso ultracurto, pois este é o evento mais curto já criado pela humanidade. No entanto, se utilizarmos o próprio pulso, numa espécie de autocorrelação interferométrica, é possível obter algumas características do pulso através de uma interação não-linear deste com sua réplica. A técnica FROG⁷⁶ (do inglês *frequency resolved optical gate*) consiste em resolver espectralmente a intensidade não-linear em função do atraso entre o pulso e sua réplica, usando uma das réplicas do pulso como uma porta óptica. Nos FROGs realizados nesse trabalho, utilizamos a geração de segundo harmônico como fenômeno não-linear que media a interação entre os pulsos, de forma que a intensidade do campo de interação é dada por:

$$I(\omega, \tau_{FRG}) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E(t, \tau_{FRG}) \exp(i\omega t) dt \right|^2 \quad (3.4)$$

com

$$E(t, \tau_{FRG}) \propto E(t) E(t - \tau_{FRG}) \quad (3.5)$$

onde τ refere-se ao tempo de atraso relativo entre o pulso e sua réplica. A eq.(3.4) representa uma espécie de convolução temporal do pulso e sua réplica, onde a interferência gerada pela interação não-linear das réplicas com o meio carrega informação espectral do pulso. Usando um algoritmo de otimização é possível recuperar a forma original do campo.

O sistema experimental para realizar tal medida baseia-se em uma montagem do tipo interferométrica (Figura 3.19), em que duas réplicas do pulso são geradas por um divisor de feixe. Uma das réplicas é atrasada temporalmente em relação à outra (tempo de atraso τ_{FRG}), através de um estágio de translação. Em seguida, os dois pulsos são focalizados por uma lente em um cristal gerador de segundo harmônico (BBO). O segundo harmônico gerado é coletado somente no eixo central, conforme esquema na Figura 3.19a. Dessa forma, garantimos que somente haverá sinal de segundo harmônico quando os dois pulsos estiverem sobrepostos temporalmente. Após os dois feixes passarem pelo cristal, coletamos o espectro do segundo harmônico gerado utilizando um espectrômetro em função do atraso temporal. Com isso, podemos gerar um espectrograma (espectro em função do tempo de atraso) denominado traço FROG. Utilizando um software de recuperação de traço FROG, é possível recuperar as informações relativas aos perfis temporal e espectral do pulso medido.

Figura 3.19 – a) Montagem da técnica FROG. O feixe é dividido e uma das réplicas é atrasada por um tempo τ . Após a recombinação dos feixes, o sinal não-linear central é coletado em função do atraso. b) Fotografia do experimento montado no laboratório.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.20 – Traços FROG correspondentes à diferentes fases espectrais. O traço em a) refere-se à fase LT, resultando no pulso mais curto dado por sua banda espectral. Em b) apresentamos o traço FROG que representa um trem de pulsos com separação de 200 fs. Em c) temos o traço FROG resultante de um *chirp* linear e em d) temos um traço FROG resultante de uma função de fase cúbica.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A grande vantagem da técnica FROG sobre outras técnicas é sua capacidade de caracterização total do pulso,⁷⁷ ou seja, através desta técnica é possível recuperar informações sobre a intensidade temporal, espectral e fase do pulso a ser analisado. Na [Figura 3.20](#) ilustramos alguns exemplos de traços FROGs de pulsos com máscaras de fase comumente utilizadas.

CAPÍTULO 4

Efeitos de pixelação no SLM

4.1 Introdução

O campo de modelagem de pulsos e controle coerente da interação luz-matéria vem crescendo de forma significativa nos últimos anos.^{78–81} Diversos artigos já relataram, por exemplo, a capacidade de controlar reações fotoquímicas e interações ópticas não-lineares manipulando pulsos laser de femtossegundos,^{63,82–85} que devido à sua ampla banda espectral podem ser manipulados nos domínios temporal, espectral ou de fase.^{65,86} Esta manipulação normalmente é feita através de moduladores acústico-ópticos,^{87,88} espelhos deformáveis^{89,90} e moduladores de luz espacial baseados em cristal líquido.^{24,91} Em geral, o controle da interação luz-matéria com pulsos formatados requer a manipulação de um grande número de variáveis, uma tarefa realizada usando algoritmos *close-loop* ou *open-loop*, conforme já explicitado nas seções anteriores. As técnicas de formatação de pulsos também são amplamente utilizadas para otimizar pulsos de laser ultracurtos através de processos ópticos não-lineares como, por exemplo, geração de segundo harmônico e fluorescência excitada de dois fótons⁶⁴ através de um sinal de *feedback* provido da interação.⁹² A otimização de pulsos ultracurtos é possível aplicando uma máscara de fase específica ao pulso, por exemplo um perfil de fase espectral quadrática (que resulta num chirp linear) para a compensar a dispersão de pulsos de primeira ordem.⁶⁵ Os moduladores de luz espacial baseados em cristais líquidos (SLMs) estão entre os dispositivos mais utilizados para a formatação de pulsos de femtossegundos²⁴ e, muito embora estes dispositivos se apresentam eficientes e controláveis,^{29,76} a aplicação de máscaras de fase com grandes

amplitudes pode levar a distorções indesejáveis no pulso, como já relatado por Vaughan, et al.²⁹ Desta forma é necessário entender quais distorções de fase podem surgir e quais os seus efeitos em processos não-lineares, uma vez que tais processos são extremamente sensíveis a qualquer variação de fase no pulso. Usando esta ideia, neste capítulo, mostramos o efeito da natureza discreta do SLM (pixelação) no processo de absorção de dois fótons, usando a própria fase espectral como instrumento de medida. Em nosso estudo, investigamos a influência de uma fase quadrática, com amplitudes moderadas ($< 3\pi$), centrada ao longo do espectro do laser. Observamos que os efeitos da pixelação podem alterar a resposta não-linear do material, levando a resultados que não correspondem à condição desejada.

4.2 Materiais e métodos

Os experimentos foram realizados utilizando um amplificador laser de múltiplas passagens de Ti:Safira (*Dragon- K&M Labs*), que fornece pulsos de 30 fs com largura de banda de 21 nm (FWHM), centrados em 780 nm e com taxa de repetição de 1 KHz. O pulso laser foi formatado por um SLM de 640 elementos montado em uma configuração $4f$ contendo um espelho cilíndrico de 30 cm e uma rede de difração de 1200 linhas/mm. Os detalhes sobre a configuração do formatador de pulso estão descritos na ref. 24 e na seção 3.2 desta tese. O pulso ultracurto formatado foi focalizado ($f = 5$ cm) numa cubeta de sílica fundida (espessura de 2 mm) contendo uma solução (com concentração suficiente para exibir absorção não-linear) do polímero conjugado ADS108GE (American dye source Inc.) em tetra-hidrofurano (THF), que exibe alta fluorescência por dois fótons (F2F). A otimização do pulso foi realizada medindo o sinal de F2F do polímero conjugado, irradiado por pulsos com energia de 300 nJ e diâmetro de 5μ m no foco. Aplicamos uma máscara de fase espectral quadrática ao pulso descrita por:

$$\phi(\omega) = \frac{dA_2}{2}(\omega - \omega_c)^2 \quad (4.1)$$

onde $\omega_c = \frac{2\pi c}{\lambda_c}$ é a frequência central da máscara de fase em relação ao espectro de pulsos e dA_2 é a amplitude da fase. Tal modulação espectral permite a correção de dispersões de primeira ordem levando à otimização do pulso. No experimento realizado, varremos ω_c ao longo de banda do laser para um dA_2 fixo. A Figura 4.1 ilustra a montagem experimental. Os pulsos foram caracterizados usando a técnica FROG.⁷⁷

Figura 4.1 – Configuração experimental. O modelador de pulsos consiste em um sistema compressor de dispersão zero, com o qual uma fase quadrática é aplicada ao pulso. A fluorescência excitada por dois fótons da amostra é coletada por um espectrômetro. O gráfico exibe o espectro simulado do pulso, com uma ilustração do tipo de fase espectral aplicada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 Resultados e discussão

Inicialmente medimos a intensidade da F2F (definida como S_2) da amostra em função da amplitude de fase quadrática aplicada ao pulso (dA_2), usando uma máscara de fase espectral centrada em $\lambda_c = 780$ nm ($\omega_c = 2415$ THz), como mostrado na Figura 4.2a. Este resultado indica que a otimização de pulso é alcançada introduzindo uma amplitude de fase quadrática de aproximadamente $dA_2 = -100$ fs² que maximiza o sinal F2F da amostra. Contudo, mantendo $dA_2 = -100$ fs² e alterando a posição central da máscara de fase (ω_c) para fora do centro do espectro de laser, o valor de S_2 diminui substancialmente como mostrado na Figura 4.2b, um resultado que não é esperado, em princípio, pela teoria. O sinal S_2 é interpretado como uma função de probabilidade que envolve os dois campos excitantes (absorção de dois fótons) levando em conta a fase espectral de cada campo individual.²²

$$S_2 = \left| \int E(\omega_0 + \Omega) E(\omega_0 - \Omega) d\Omega \right|^2 \quad (4.2)$$

no qual $E(\omega) = A(\omega)e^{i\phi(\omega)}$ é a transformada de Fourier do campo elétrico do domínio do tempo, $E(t)$, e $A(\omega)$ é a amplitude do campo espectral e $\phi(\omega)$ é a fase espectral.

Figura 4.2 – (a) S_2 em função da amplitude da fase quadrática, dA_2 , quando a máscara de fase quadrática está centrada em $\lambda_c = 780$ nm, correspondente ao centro da largura de banda do pulso. A linha tracejada foi desenhada apenas como um guia para o olho; (b) Diminuição de S_2 com a posição espectral da máscara de fase λ_c é alterado para $dA_2 = -100 \text{ fs}^2$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir do modelo descrito, eq.(4.2), S_2 é independente de ω_c quando empregamos uma máscara de fase descrita pela eq.(4.1), assumindo um valor constante para dA_2 . Para revelar mais a respeito do comportamento observado na Figura 4.2(b), medimos S_2 enquanto λ_c foi varrido ao longo da largura de banda do laser para um dado dA_2 . Tais resultados são apresentados na Figura 4.3 (círculos) para valores de amplitude quadrática (dA_2) de 100 fs^2 (a) e 1500 fs^2 (b). Observamos que o valor S_2 diminui à medida que a posição central da máscara de fase quadrática λ_c afasta-se do centro do espectro. Quando a eq.(4.2) é usada para simular esses resultados, considerando a máscara de fase como descrita pela eq.(4.1), S_2 permanece constante, i.e., S_2 é independente de λ_c (linha vermelha tracejada na Figura 4.3). Esta modelagem, no entanto, corresponde ao caso ideal em que a máscara de fase espectral é dada por uma função contínua. Entretanto, os SLMs utilizados para transferir funções de fase para pulsos ultracurtos são compostos por uma matriz de unidades de cristais líquidos finitos (pixels),²⁴ conforme descrito na seção 3.2.1, e a modulação de fase aplicada ao pulso se apresenta discreta, dando origem a um sinal de resposta diferente. Esse efeito deve ser levado em conta quando se usa a eq.(4.2) para aferir o sinal de resultado, S_2 , resultante da interação não-linear.

Figura 4.3 – Sinal experimental de S_2 (círculos ao longo da linha) quando submetido a um campo com uma função de fase quadrática, cujo centro λ_c varia para (a) $dA_2 = 100 \text{ fs}^2$ e (b) $dA_2 = 1500 \text{ fs}^2$. A linha sólida azul representa o modelamento obtido pela eq.(4.3) com a máscara de fase dada pela eq.(4.1), que inclui a discretização do modulador. A linha vermelha tracejada nas curvas ilustra a situação em que não há pixelação ($N_p \rightarrow \infty$).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para descrever a natureza discreta do modulador, que leva a uma fase espectral discreta efetivamente aplicada ao pulso, assumimos que a fase espectral é dada por:

$$\phi_p(\omega) = \sum_{n=0}^{N_p} \phi(\omega_{p0} + n\delta_b) \Pi\left(\frac{\omega - (\omega_{p0} + n\delta_b)}{\delta_b}\right) \quad (4.3)$$

onde ω_{p0} é a frequência correspondente ao primeiro pixel iluminado no SLM, δ_b é o bloco de frequência que incide em cada pixel do SLM (que pode ser calculado dividindo o intervalo de frequência pelo número de pixels, N_p) e $\Pi(x)$ é uma função caixa unitária. Dadas as amplitudes de fase e a faixa espectral empregadas nos experimentos, não foi necessário levar em conta efeitos de *phase wrapping**. A função de fase espectral quadrática fora de centro usada (Eq. (1.19)) conduz, intrinsecamente, a um termo de fase espectral linear que resulta em um alargamento da duração do pulso, bem como um deslocamento temporal. Como a pixelação cria distorções periódicas na máscara de fase quadrática aplicada, geram-se pequenos pulsos réplicas (ver Figura 4.4b).²⁹ Modelamos assim os resultados apresentados na Figura 4.3 usando a função de fase pixelada, descrita pelas eqs.(4.3) e eq.(4.1). Os resultados de tal modelagem são apresentados como linhas contínuas azuis na Figura 4.3.

* Valores de amplitude de fase abaixo de 0 e acima de 2π devem ser corrigidos para caber no intervalo $[0, 2\pi]$, isto pode resultar em um corte abrupto na fase para valores de amplitude de fase situados nas extremidades.

Figura 4.4 – Perfil temporal do pulso obtido a partir dos traços FROG exibidos na inserção, para máscaras de fases centralizada em 780 nm (a), que corresponde ao comprimento de onda central da banda do laser, e em 700 nm (b). A amplitude da máscara de fase usada foi $dA_2 = 1000 \text{ fs}^2$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser visto, o modelo mostra que o sinal de absorção de dois fótons S_2 diminui à medida que a posição central da máscara de fase se afasta do centro do espectro de pulso, em boa concordância com os dados experimentais. Como mencionado anteriormente, as distorções periódicas causadas pela pixelação produzem pulsos réplica, distribuindo a energia entre eles e, conseqüentemente, reduzindo a absorção de dois fótons induzida pelo pulso principal. Assim, quanto maior a amplitude da máscara de fase aplicada e o desvio de seu centro, mais forte é a distorção no pulso e, conseqüentemente, menor o valor de S_2 , como observado nas Figura 4.2 e Figura 4.3. Para observar o efeito de pixelação no domínio temporal, na Figura 4.4 mostramos os perfis temporais do pulso, extraídos dos traços FROG (inserção) para pulsos ultracurtos com a máscara de fase quadrática centrada em 780 nm (centralizada com a banda do laser - (a)) e em 700 nm (não centralizada com a banda do laser - (b)). Em ambos os casos, a amplitude da máscara de fase utilizada foi $dA_2 = 1000 \text{ fs}^2$. Podemos observar claramente que, quando a máscara de fase quadrática está descentralizada (700 nm – Figura 4.4b) em relação ao espectro do laser, o traço FROG apresenta uma estrutura mais complexa em comparação com o caso centralizado (780 nm – Figura 4.4a), mostrando a geração de pulsos (pulsos réplica) adicionalmente ao alargamento temporal do pulso. Numa situação ideal, para qualquer posição da máscara de fase λ_c , a forma do pulso deveria permanecer constante e, conseqüentemente, o seu traço FROG também deveria. Ao posicionar a fase quadrática no centro da largura de banda do laser, a distorção temporal (pulsos de réplica) no pulso formatado desaparece.

4.4 Conclusões parciais

Neste capítulo, investigamos o efeito da natureza discreta (pixelação) de moduladores de fase baseados em cristal líquido na formatação de pulsos ultracurtos, aplicando uma máscara de fase espectral quadrática descentralizada, cuja posição central é alterada em relação à largura de banda de pulso. Nossos resultados revelaram que a pixelação afeta, de forma apreciável, o sinal de fluorescência excitado por dois fótons do material, o que não seria esperado se o efeito de pixelação na máscara de fase não fosse levado em conta. A máscara de fase quadrática descentralizada aplicada, em combinação com a distorção periódica causada pelo modulador, leva a produção de pulsos réplica, distribuindo a energia e, conseqüentemente, reduzindo a absorção de dois fótons induzida pelo pulso principal e, portanto, o sinal S_2 . Tal aspecto é relevante, uma vez que afeta consideravelmente o sinal de absorção de dois fótons quando se utilizam moduladores baseados em cristais líquidos para formatar pulsos ultracurtos, mesmo quando se utiliza a função de fase com amplitudes moderadas.

CAPÍTULO 5

Otimização da emissão excitônica do ZnO via formação de pulsos

5.1 Introdução

O Óxido de Zinco (ZnO) tem sido investigado como um material promissor para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos operando na região espectral do UV-próximo e azul.^{40,41} Além de seu alto *bandgap* (3.3 eV) e energia de ligação de éxciton (60 meV),^{41,93,94} nanoestruturas de alta qualidade e uniformes de ZnO podem ser sintetizadas e exploradas para aplicações em nanofotônica,^{95–98} por exemplo. Estas características naturalmente levaram ao estudo de propriedades ópticas não-lineares do ZnO.^{42–48,99} A absorção multi-fotônica do ZnO tem sido observada no intervalo de 540-980 nm. A emissão do ZnO a temperatura ambiente, excitada pela absorção de um ou mais fótons, apresenta tipicamente uma banda de emissão estreita em torno de 400 nm e uma banda fotoluminescente de estados de defeitos profundos (banda verde) centrada em torno de 560 nm (Figura 5.1). Apesar de ambas as bandas poderem ser observadas, em geral a banda verde é predominante (maior amplitude de emissão) em relação a banda excitônica.⁴⁷ Nos últimos anos, a formação de pulsos ultracurtos foi usada para controlar a interação luz-matéria e guiar respostas ópticas com potenciais aplicações em diferentes campos da ciência.^{21,100–102} Este tipo de abordagem tem sido aplicado, por exemplo, para otimizar transferência de população,¹⁰³ manipular reações químicas^{104–108} e controlar excitação multi-fotônica.^{22,64,65,86,108–111}

Neste capítulo, demonstramos o controle da emissão excitônica do ZnO pela formação dos pulsos laser de excitação usando a modulação da fase espectral. Um formatador de pulsos em conjunto com algoritmo de aprendizagem evolucionário (GA),¹¹² em esquema *close-loop*, foram usados para modular pulsos provenientes de um oscilador de Ti:Safira, de modo a maximizar a razão entre a emissão excitônica e de defeitos. No experimento realizado, observamos um aumento relativo de aproximadamente 130% da emissão excitônica induzida em comparação ao pulso limitado por transformada de Fourier (LT), quando um pulso formatado incide com uma frequência de modulação espectral muito próxima da energia dos fônons-longitudinais (fônons-LO) de 72 meV no ZnO. Tais resultados sugerem que a interferência construtiva de diferentes fônons-LO, auxiliados pelo processo de absorção multi-fotônica, são responsáveis pelo aumento relativo da emissão da banda excitônica.

5.2 Materiais e métodos

A amostra de monocristal de ZnO (0,6 mm de espessura) foi adquirida da empresa Crystec GmbH. Para controlar a luminescência excitada por multi-fótons usamos um oscilador de Ti:Safira como fonte de excitação. O sistema laser gera pulsos centrados em 790 nm, duração de 25 fs (LT), 40 nm de largura de banda e taxa de repetição de 86 MHz. O laser foi focalizado perpendicularmente ao plano normal da amostra através de uma lente de foco 5 cm, a emissão foi coletada lateralmente e direcionada a um espectrômetro através de uma fibra óptica. Todos os experimentos foram realizados com uma energia constante de 4 nJ (correspondente a uma intensidade de 13×10^9 W/cm² para um pulso LT) na temperatura ambiente. O perfil temporal do pulso de excitação foi formatado através da modulação de fase usando um modulador espacial de cristal líquido (640 elementos) colocado no plano de Fourier de um aparato de formatação de pulsos, como descrito na seção 3.2. A montagem experimental está ilustrada na [Figura 5.1](#). Os pulsos foram caracterizados usando a técnica FROG.⁷⁶

Figura 5.1 – Aparato experimental usado no experimento. Os gráficos ilustram a absorção e luminescência do ZnO a temperatura ambiente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3 Resultados e discussão

Devido a absorção linear do cristal ser nula em torno da região de excitação da amostra, a fotoluminescência do material pode ocorrer somente através de uma absorção por multi-fótons,⁴⁷ que podem ser manipulados através da modulação da fase espectral por um SLM. Na tentativa de controle da emissão do ZnO usamos uma estratégia *close-loop* em uma configuração de *feedback*. Neste esquema, a razão entre a intensidade dos picos das bandas de emissão dos éxcitons e defeitos, I_{exc}/I_{def} , foi usado como parâmetro de *fitness* e otimizado. As fases espectrais aplicadas que produzem os maiores parâmetros de *fitness* são mantidas, mudadas e reproduzidas de acordo com o GA (ver seção 3.4), até que o formato de pulso que otimiza a razão é alcançado. A estratégia evolucionária (GA) aplicada para engrandecer a emissão excitônica do ZnO inicia-se com um conjunto de modulações randômicas de fase, as quais correspondem a uma população inicial de 200 indivíduos. Cada indivíduo apresenta 35 genes correspondentes a blocos de comprimentos de onda. A partir da população inicial, o algoritmo seleciona os 50 melhores indivíduos que então evoluem durante 60 gerações, onde, tipicamente a condição de saturação é alcançada. Em cada geração, 50 novos indivíduos são produzidos de acordo com o GA, usando uma estratégia do tipo *single-point-crossover* e uma taxa de mutação de 5%. Para o conjunto inicial de pulsos ultracurtos modulados, a emissão excitônica se mostrou extremamente fraca quando comparada com a banda verde de defeitos. O sinal fraco da razão torna o

processo de otimização muito difícil, pois a fase inicial randômica resulta somente em sinal ruidoso. Para contornar este tipo de situação, aplicamos uma função de *fitness* composta de dois termos: f_1 e f_2 , sendo o parâmetro f_1 proporcional somente à intensidade da banda de éxciton e o parâmetro f_2 definido como a razão entre a banda de éxcitons pela banda de defeitos. A escolha da ordem de grandezas dos parâmetros f_1 e f_2 foi efetuada de tal forma que, quando a banda de éxciton se torna apreciável, ambos os parâmetros de *fitness* se tornam equivalentes em grandeza (da ordem da unidade). Assim, a partir deste ponto, o parâmetro de razão das bandas se torna mais efetivo e a otimização se torna mais eficaz.

Figura 5.2 – Evolução dos parâmetros f_1 e f_2 como função das gerações. O gráfico na inserção mostra a fase espectral do pulso otimizado (linha azul) em conjunto com o espectro do pulso (curva preta preenchida).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 5.2 ilustra uma curva de evolução típica dos parâmetros f_1 e f_2 como função da gerações do GA. Como pode ser visto, até a 20ª geração o parâmetro f_1 aumenta enquanto f_2 se mantém constante, indicando que o GA foi otimizado predominantemente pela emissão da banda de éxciton. Após este ponto a situação se inverte, e o parâmetro f_1 aumenta ao mesmo tempo em que o parâmetro f_2 permanece praticamente constante, indicando que o GA é otimizado apenas pela intensidade da banda de emissão relativa a intensidade da banda verde de defeitos. O parâmetro de *fitness* alcança a saturação em torno da geração 50. O tempo necessário para o sistema alcançar este ponto é de aproximadamente 25 minutos. Dada a natureza aleatória do GA, curvas de evolução

levemente distintas foram obtidas cada vez em que o experimento é realizado, mas mantendo sempre a mesma assinatura. A inserção na Figura 5.2 mostra o espectro do pulso laser (eixo à esquerda – curva preenchida) junto com a fase de modulação espectral do pulso (eixo à direita – curva azul) obtido ao fim da estratégia evolucionária*. A fase espectral complexa, obtida do pulso que otimiza o processo, naturalmente também corresponde a um perfil temporal de pulso complexo.

Figura 5.3 – Espectro de luminescência excitado por multi-fótons do cristal de ZnO obtido em gerações distintas (diferentes formatos de pulsos) da curva de evolução do GA.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 5.3 mostra o espectro de luminescência do ZnO excitado por multi-fótons para gerações distintas ao longo da curva de evolução (Figura 5.2), *i.e.*, o espectro de emissão obtido para diferentes formatos de pulsos (modulações de fase). Comparando a 1ª com a 20ª geração, observamos um aumento claro da intensidade da emissão excitônica em 380 nm em conjunto com a intensidade da banda de defeitos (centrado em 500 nm). Neste caso, I_{exc}/I_{def} é aproximadamente constante. Para as gerações 40 e 60, a intensidade da banda excitônica aumenta mais do que a banda verde, quando tomamos como referência a primeira geração. Deste resultado, juntamente com os dos dados da Figura 5.3 é possível observar um aumento relativo de 50% da emissão de éxciton para o pulso otimizado quando comparado com a primeira geração do GA. Quando a banda de emissão excitônica com o pulso otimizado é comparada ao pulso LT, um aumento de 10% é observado. Estes resultados indicam que a emissão excitônica do ZnO é seletivamente melhorada pelo GA do pulso otimizado quando a razão da intensidade de luminescência f_2 é o *feedback* dominante,

* Máscara de fase otimizada aplicada ao SLM

como desejado. Desta forma, dado que a energia do pulso foi mantida constante, o processo descrito deve envolver efeitos de interferências quânticas resultantes de caminhos de absorções ópticas não-lineares.

Desta forma, para melhor entender o mecanismo de controle por trás da excitação seletiva da emissão do ZnO, usamos a técnica FROG para caracterizar o pulso resultante do GA (pulso ótimo) e verificar o perfil temporal ótimo. A inserção da [Figura 5.4a](#) (topo) mostra o traço FROG medido do pulso de excitação que otimiza o processo. O traço FROG simulado, obtido a partir do perfil da fase espectral mostrado na inserção da [Figura 5.2](#) (máscara de fase ótima), é apresentado na inserção da [Figura 5.4a](#). Como pode ser visto, há uma boa concordância entre os traços FROG medido e simulado. Na [Figura 5.4a](#), apresentamos o perfil temporal do pulso de excitação, calculado da fase espectral aplicada encontrada no GA (inserção da [Figura 5.2](#)). Dada a complexidade da distribuição da fase espectral determinada pela estratégia evolucionária, um perfil temporal também complexo é esperado para o pulso ótimo. Na [Figura 5.4a](#), observamos que o perfil temporal do pulso ótimo apresenta características oscilatórias com uma periodicidade de aproximadamente 50 fs. Tal evidência pôde ser confirmada através de uma transformada de Fourier do perfil temporal do pulso, apresentada na [Figura 5.4b](#), onde um pico de aproximadamente 20 THz correspondente a uma separação temporal de 50 fs e uma diferença de energia de 82 meV é observado. Este resultado sugere que o GA encontrou um pulso de excitação o qual otimizou os canais de interferência quântica construtivas com uma separação de energia de aproximadamente 82 meV. Também é importante mencionar que, antes do início da estratégia de otimização, o pulso foi otimizado para o LT (aproximadamente 30 fs), compatível com a banda de 50 nm observada. Além disso, os pulsos finais encontrados por evoluções distintas do GA apresentam as mesmas características, apesar de não serem exatamente iguais devido à natureza do GA, como já mencionado anteriormente.

Quando pulsos de femtossegundos interagem com a amostra, a população do estado fundamental é transferida para o estado excitado através da absorção de multi-fótons. É conhecido, contudo, que, quando pulsos de femtossegundos com durações mais curtas que o período de vibração da amostra propagam através de um material, modos Raman ativos podem ser excitados seletivamente^{113,114} devido a largura de banda do laser de excitação, que pode ser ampla o bastante para cobrir o *gap* do estado inicial para o modo Raman excitado. Quando formatamos temporalmente o pulso ultracurto, controlamos a amplitude da vibração molecular excitada. Como mostrado na [Figura 5.4](#), o pulso de otimização consiste em um trem de pulsos separados em aproximadamente 50 fs, os quais correspondem a uma energia de 82 meV. Curiosamente, este valor é próximo da energia das bandas dos fônons LO da emissão do ZnO (72 meV), que é conhecida por ser bastante pronunciada à temperatura ambiente.^{115,116} Como as ligações nos cristais de ZnO possuem um caráter polar substancial, o acoplamento de excitações eletrônicas

com os fônons-LO é o mecanismo dominante relacionado com o fônon na luminescência. Assim, dada a energia correspondente de 82 meV encontrada em nossos experimentos, acreditamos que as transições assistidas pelos fônons-LO são os processos mais facilmente excitados nesse experimento de controle. A diferença de 14% entre a emissão das bandas laterais dos fônons-LO (72 meV) e o valor encontrado nos experimentos (82 meV) é, muito provavelmente, devido ao campo elétrico intenso presente no plano focal do feixe laser, o qual pode levar a modificações na estrutura eletrônica do material.¹¹⁷ Desta forma, o perfil temporal do pulso ótimo é tal que o tempo de separação entre os pulsos satélites é próximo ao modo vibracional do fônons-LO.

Figura 5.4 – (a) Perfil temporal reconstruído do pulso ótimo. A inserção ilustra o traço FROG medido (topo) e simulado com a fase espectral obtida do GA (parte inferior) (b) transformada de Fourier do perfil temporal do pulso.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim, com a modulação apropriada da fase espectral da luz de excitação, somos capazes de controlar a interferência construtiva dos caminhos de absorção envolvendo um ou mais modos dos fônons-LO (população seletiva dos níveis vibracionais),^{114,118} os quais melhoram a emissão excitônica. Os resultados, desta forma, sugerem fortemente um controle na absorção óptica não-linear do ZnO através de um aprimoramento coerente (interferência construtiva) do éxciton + fônons-LO no caminho de absorção.

5.4 Conclusões parciais

Demonstramos o controle da emissão excitônica de um monocristal de ZnO através de pulsos de femtossegundos formatados na região do infravermelho próximo. O uso de um *close-loop* em esquema de *feedback* para otimizar o problema resultou em uma emissão excitônica mais forte do que a emissão observada usando a excitação de um pulso limitado

por transformada (menor duração temporal possível). O formato temporal resultante sugere que o mecanismo por trás do aprimoramento observado está associado com a excitação preferencial dos fônons-LO, os quais transferem energia para a excitação através de um processo de acoplamento quântico. Tal resultado sugere, ainda, que pulsos de excitação de femtossegundos formatados podem ser usados para obter um maior aprofundamento a respeito da física do acoplamento éxcitons-fônons em semicondutores.

CAPÍTULO 6

Estudo da estruturação superficial do silício via formatação de pulsos

6.1 Introdução

A irradiação de superfícies de silício cristalino com pulsos laser ultracurtos mostrou-se uma área particularmente ativa na última década, levando a resultados interessantes em materiais com aplicações em dispositivos ópticos e fotônicos.^{119–121} Já foi possível, por exemplo, a produção de amostras de Si com absorção engrandecida na região do infravermelho através da irradiação de laser de femtossegundos. Além disso, micro e nanoestruturas foram produzidas em superfícies de silício após a irradiação de laser de femtossegundos como, por exemplo, nano-picos obtidos em atmosfera contendo um gás halogênio.^{122–125} De fato, as estruturas periódicas de superfície induzidas a laser (LIPSS – do inglês *laser induced periodic surface structures*) podem ser observadas em superfícies de metais,⁴⁹ dielétricos^{50–52} e semicondutores^{53,54} quando expostas a laser pulsos ultracurtos no limite de ablação ou abaixo dele. As características espaciais dos LIPSS, especificamente suas orientações, tamanho e periodicidade dependem das propriedades dos materiais e da luz de interação, tais como; comprimento de onda, polarização e ângulo de incidência.¹²⁶ Em geral, os LIPSS produzidos com feixes linearmente polarizados em incidência normal exibem periodicidade próxima do comprimento de onda da luz, tamanhos de algumas centenas de nanômetros e são orientados ortogonalmente a polarização do laser.^{127,128} Nos últimos anos, o controle da interação luz-matéria tem sido realizado através da formatação

dos perfis espectral/temporal de pulsos ultracurtos,^{22,24,92,107,129} tal conceito também tem sido aplicado a processamento dos materiais a laser,¹³⁰⁻¹³² através da criação de trens de pulso, que permite que se investigue a influência da duração,¹³³⁻¹³⁵ número de sub-pulsos criados^{136,137} e separação entre os sub-pulsos.^{136,138-141} A princípio, o uso de trem de pulsos ultracurtos permite a mudança de aspectos fundamentais do mecanismo de interação luz-matéria, quando comparado com um pulso único, podendo alterar, por exemplo, a dinâmica eletrônica transiente do material-alvo.

Neste capítulo, exploramos a criação de um trem de pulsos para investigar o mecanismo de produção de LIPSS em Silício. As ondulações produzidas em diferentes configurações do trem de pulsos foram analisadas através de uma transformada de Fourier bi-dimensional (2D-FFT) das imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM). Foi observado que as estruturas LIPSS são mais acentuadas em pulsos com separação de 128 fs, mesmo quando comparadas com um pulso limitado por transformada de Fourier. Mostramos que este comportamento está relacionado com a densidade de portadores de carga excitados ao passar do trem de pulso, em concordância com a teoria de Sipe-Drude.¹⁴²

6.2 Materiais e métodos

Os experimentos foram realizados em *wafers* de Silício (plano-100) do tipo *p*, com resistividade ρ menor do que $8 - 12 \Omega\text{cm}$. O material foi limpo usando o método padrão RCA para remover quaisquer contaminações da superfície. A amostra foi então posicionada na direção axial z usando um estágio de translação e irradiada usando pulsos laser de 40 fs, gerados em um sistema amplificado de múltiplas passagens centrado em 770 nm (25 nm – FWHM - do inglês *full width half maximum*, largura à meia altura) e operando a uma taxa de repetição de 1 kHz. Os pulsos laser foram focalizados na superfície da amostra com uma lente de distância focal $f = 20 \text{ cm}$, resultando em um feixe espacialmente gaussiano com uma cintura de aproximadamente $60 \mu\text{m}$. O feixe laser foi varrido ao longo da amostra no plano xy usando espelhos galvanométricos. O aparato experimental descrito está ilustrado na [Figura 6.1](#).

Figura 6.1 – Montagem experimental. Os gráficos presentes ilustram os traços de autocorrelação para o pulso FTL.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Cada ponto na superfície da amostra foi exposto a 2 pulsos laser (2 ms de exposição), cuja fluência foi de 0.64 J/cm^2 . O perfil temporal do pulso de excitação foi modulado através de um aparato de formatação de pulso usando um modulador de cristal líquido -SLM- com 640 elementos (pixels), posicionado no plano de Fourier em uma configuração do tipo $4f$. No modulador, aplicamos uma fase espectral do tipo senoidal ($\varphi(\omega) = \alpha \sin(\omega\Delta\tau + \delta)$), onde α é a magnitude da modulação (amplitude da fase), $\Delta\tau$ é a frequência de modulação e δ é a posição da máscara de fase relativa* ao centro do espectro. Tal modulação de fase permite a produção de trens de pulso cuja separação é dada por $\Delta\tau$. Os pulsos obtidos com o formatador de pulsos foram caracterizados usando a técnica FROG e as estruturas de superfície obtidas foram reproduzidas e analisadas através de um microscópio de força atômica (*Flex-ANA nanosurf*).

* Conhecida também como fase da fase.

6.3 Resultados e discussão

O efeito do trem de pulsos nos LIPSS produzidos nos *wafers* de Silício foi investigado em diferentes tempos de separação dos sub-pulsos[†]. Estes trens de pulsos foram obtidos através da aplicação de uma fase espectral com valores distintos de $\Delta\tau$ ao pulso limitado por transformada de Fourier, cujo traço FROG está ilustrado na [Figura 6.1](#) (40 fs e 25 nm). A [Figura 6.2](#) ilustra o perfil temporal dos pulsos de excitação (trem de pulsos) usados no experimento; investigamos os efeitos usando separações dos sub-pulsos de 64 fs, 85 fs, 128 fs e 170 fs, cujos valores foram obtidos dos traços FROG ilustrados nas inserções da [Figura 6.2](#). Por simplicidade, cada trem de pulso irá ser nomeado pela separação dos sub-pulsos.

Figura 6.2 – Perfil temporal do trem de pulsos com separação de (a) 64 fs, (b) 85 fs, (c) 128 fs e (d) 170 fs, recuperados dos respectivos traços FROGS (inserção das figuras).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A [Figura 6.3](#) mostra as micrografias AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ do LIPSS no silício, na região central da incidência do feixe laser, após a irradiação com trem de pulsos de 128 fs ([Figura 6.3a](#)), 64 fs ([Figura 6.3b](#)) e o pulso LT ([Figura 6.3c](#)). Na [Figura 6.3d](#), como

[†] Definimos os sub-pulsos como sendo os pulsos individuais contidos dentro do trem de pulsos

ilustração, apresentamos o perfil espacial da imagem AFM ao longo da linha tracejada na Figura 6.3c, o qual revela uma periodicidade do LIPSS de 760 nm. As ondulações observadas apresentam periodicidade próximas ao comprimento de onda da luz, orientação ortogonal à polarização do laser e amplitude da ordem de centenas de nanômetros, em acordo a literatura;^{53,126,143,144} estruturas similares foram observadas em outros trens de pulsos. Para todos os trens de pulsos descritos, a amostra foi exposta a dois pulsos laser com fluência de $0,64 \text{ J/cm}^2$. Nas medidas realizadas, tomamos o cuidado de utilizar apenas alguns pulsos e energia ligeiramente acima da energia de limiar[‡], de tal forma a produzir estruturas o mais suaves possível, evidenciando assim os efeitos dos trens de pulso de femtossegundos nas microestruturas produzidas.

Figura 6.3 – Imagem AFM dos LIPSS obtidos com um trem de pulso (a) 128 fs, (b) 64 fs e (c) Pulso LT. (d) Perfil da imagem AFM, obtido ao longo da linha pontilhada em (c), o qual mostra um LIPSS de periodicidade de 760nm.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para analisar a influência da separação de sub-pulsos no LIPSS, aplicamos uma transformada de Fourier bidimensional aos dados topográficos da AFM (cujos dados podem ser interpretados como uma matriz de amplitude $h(x, y)$). A transformada 2D permite uma análise quantitativa e objetiva que provê informações não apenas da amplitude das ondulações, mas também de sua periodicidade. É importante mencionar que esta análise foi realizada nos dados topográficos que correspondem a uma área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ em todas as amostras, contendo, portanto, aproximadamente o mesmo número de LIPSS. Os dados resultantes da transformada de Fourier em 2 dimensões (matriz $H(u, v)$, em que u

[‡] Energia máxima para que não haja a ablação e/ ou a danificação do material.

e v correspondem as frequências espaciais) apresentam um pico na frequência espacial correspondente à periodicidade das ondulações. A amplitude desse pico (amplitude 2D-FFT) foi resolvida para cada medida e plotado como função da separação dos sub-pulsos na Figura 6.4 (círculos azuis, eixo esquerdo e inferior). É interessante observar que a amplitude do sinal 2D-FFT para o LIPSS produzido com o pulso LT é menor do que aqueles obtidos para $\Delta\tau$ de 64 fs e 128 fs. Como a amplitude do 2D-FFT reflete diretamente a amplitude do LIPSS, o resultado na Figura 6.4 indica que a amplitude LIPSS também aumenta, particularmente, para um pulso de separação de 128 fs. As barras de erro da Figura 6.4 referem-se ao desvio encontrado durante as várias realizações do experimento que, consistentemente, revelaram o mesmo comportamento.

Figura 6.4 – Amplitude do 2D-FFT (círculos) para o LIPSS obtidos com trens de pulsos com separação de sub-pulsos de $\Delta\tau$ (curva azul - eixo esquerdo e inferior). A linha pontilhada representa o fator de eficácia (eixo direito) obtido da teoria de Sipe-Drude, extraído de BONSE,¹⁴² como função da densidade de portadores N_0 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

O mecanismo físico primário da estruturação com laser de femtossegundos está relacionado a deposição de energia do laser no sistema eletrônico do material, seguido por uma liberação de energia pela rede dependente do tempo.^{130,145,146} Se a energia do pulso laser for suficiente, a superfície funde de acordo com o perfil de deposição da energia, gerando um padrão de superfície específico através de sua ressolidificação. Atualmente, o mecanismo mais aceito para explicar o LIPSS é a interferência entre o feixe laser incidente e os poláritons plasmônicos de superfície (SPPs do inglês - *surface plasmon polaritons*), atribuído ao acoplamento da luz laser incidente com a rugosidade da superfície (Teoria de Sipe), desta forma, a absorção não-homogênea resultante da luz laser abaixo da superfície

leva a formação de ondulações (LIPSS).¹²⁶ Um dos méritos da teoria de Sipe é permitir a predição da deposição não-homogênea de energia na amostra no domínio de frequência espacial, o qual é, então, quantificado por uma função escalar chamada de fator de eficácia η .

Combinando a teoria de Sipe com o modelo de Drude (Teoria de Sipe-Drude), Bonse *et. al.*¹⁴² foram capazes de levar em conta mudanças transientes nas propriedades ópticas dos materiais devido a excitação de um denso plasma elétron-buraco, durante a formação do LIPSS. Com este modelo, uma forte dependência do fator de eficácia com a densidade de portadores induzidos a laser foi observada. Para analisar nossos resultados (Figura 6.4), do ponto de vista da teoria de Sipe-Drude, calculamos a densidade de portadores alcançada na banda de condução ao fim do trem de pulsos, que foi feito através da estimativa da densidade de portadores gerados por cada sub-pulso, considerando a absorção de um e dois fótons, usando a expressão $N_e = \Phi_0 (1 - R) \{ \alpha + \Phi_0 (1 - R) \beta / 2\tau_p \} / h\nu$,¹⁴⁷ na qual Φ_0 é a fluência do sub pulso, $R = 0.328$ é a refletividade da superfície do silício na incidência normal,³⁶ $\alpha = 1.1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ é o coeficiente de absorção linear do silício,¹⁴⁸ $\beta = 6.8 \times 10^{-11} \text{ m}^{-1}$ é o coeficiente de absorção de dois fótons do silício,¹⁴⁷ $h\nu$ é a energia do fóton e τ_p é a duração do pulso. A relaxação da densidade de portadores para semicondutores altamente excitados considerando a blindagem ocorre até a chegada do próximo sub-pulso durante o intervalo $\Delta\tau$ e com um tempo característico dado por:

$$\tau_c = \tau_0 [1 + (N_0/N_c)^2] \quad (6.1)$$

onde τ_0 é o tempo de relaxação para densidade de portadores em baixas intensidades e N_c é a densidade crítica de portadores.¹⁴⁹ Medidas de grades transiente no silício, determinam que $\tau_0 = 240 \text{ fs}$.¹⁵⁰ A densidade critica, N_c , foi calculada como sendo $4.3 \times 10^{27} \text{ cm}^{-3}$, usando a massa óptica efetiva ($m_{opt}^* = 0.18m_e$) e o tempo de amortecimento de Drude $\tau_D = 1.1 \text{ fs}$ de acordo com a ref.(148). Usando esta aproximação, fomos capazes de determinar a densidade residual de portadores até que o próximo sub-pulso chegue na amostra, o qual é, então, adicionado à densidade de carga gerada por este sub-pulso. O processo é repetido para todos os sub-pulsos no trem de pulsos, até que os sub-pulsos cessem, levamos em consideração seu $\Delta\tau$ específico e perfil enérgico, de acordo com os perfis da Figura 6.2. O eixo superior da Figura 6.4 representa a densidade de portadores atingida por cada trem de pulsos, que representa separação distintas dos sub-pulsos (como mostrado no eixo inferior). A linha pontilhada na Figura 6.4 ilustra a eficácia do LIPSS η , obtida da teoria de Sipe-Drude, extraído da ref.(142). Como pode ser visto, nossos resultados exibem um máximo de 2D-FFT para uma separação de pulsos de $\Delta\tau = 128 \text{ fs}$, que corresponde a uma densidade de portadores, ao fim do trem de pulsos, de aproximadamente $6 \times 10^{27} \text{ cm}^{-3}$.

Tais resultados corroboram com a posição onde o fator de eficácia (linha pontilhada,

Figura 6.4 apresenta um máximo, de acordo com a teoria de Sipe-Drude). De fato, como predito pela teoria, a densidade de portadores nos quais a eficácia alcança seu máximo é um pouco maior que N_c , também em concordância com os dados apresentados. A teoria de Sipe-Drude prediz um decréscimo da eficácia do LIPSS para uma densidade de portadores significativamente maior do que N_c , como observado pelo trem de pulsos de $\Delta\tau$ de 64 fs e 85 fs, assim como para densidades de carga muito menores do que N_c , como no caso do trem de pulsos de $\Delta\tau = 170$ fs. Desta forma, nossos resultados mostram que o uso de um trem de pulsos na formação de LIPSS é basicamente determinada pela densidade de portadores gerada pelo trem de pulsos, em boa concordância com a eficácia de LIPSS e com a densidade de portadores observadas pela teoria de Sipe-Drude. Como uma relaxação significativa da densidade de portadores pode ocorrer entre os sub-pulsos através de: difusão, recombinação de Auger ou acoplamento elétron-fônon/buraco-fônon,^{151–153} é fundamental o conhecimento sobre o tempo de relaxação para o entendimento do LIPSS, que ocorre no regime de alta densidade de portadores.

Outros trabalhos a respeito da produção de LIPSS no silício, sobre irradiação de múltiplos pulsos com diferentes formatos temporais podem ser encontrados na literatura.^{151,152,154,155} Nesses trabalhos, no modelamento teórico envolvendo a dinâmica eletrônica do silício, a relaxação de energia foi usada para explicar a dependência das ondulações nos parâmetros experimentais e sua periodicidade,^{151,152,154,155} observados via microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica. Neste trabalho, contudo, nós focamos no fator de eficácia do LIPSS, resultante de múltiplas excitações, através do uso da análise de 2D-FFT para avaliar as topografias AFM. Apesar de nossos resultados estarem em boa concordância com o modelo de Sipe-Drude, um entendimento completo do processo depende de um balanço complexo entre a deposição de energia e a dissipação, assim como aspectos fundamentais da dinâmica eletrônica que afeta a permissividade dielétrica do Silício, tais fatos podem explicar os desvios entre os dados experimentais e teoria, mostrados na Figura 6.4.

6.4 Conclusões parciais

Neste trabalho, estudamos a formatação de pulsos de femtossegundos aplicada a microfabricação a laser no silício. Máscaras de fase senoidais foram usadas para produzir trens de pulsos com separações temporais específicas, visando explorar sua influência nas estruturas periódicas induzidas a laser. Os resultados experimentais revelaram que os LIPSS apresentam maior amplitude para o trem de pulsos com separação de 128 fs, conforme determinado pela análise 2D-FFT da topografia AFM. Este comportamento foi atribuído a alta eficácia do LIPSS para a densidade de portadores alcançados ao

fim do trem de pulsos, estando em boa concordância com o modelo de Sipe-Drude. Os resultados indicam também que a manipulação e engenharia da forma temporal do pulso, pela modulação de suas componentes espectrais, podem ser usadas para controlar processos de microfabricação em silício e, potencialmente, em outros materiais.

CAPÍTULO 7

Efeito da formação de pulsos na dinâmica de absorção não-linear no GaN

7.1 Introdução

O GaN é um semicondutor do tipo III-V¹⁵⁶ que, além de ser o elemento principal dos LEDs comerciais operando no azul¹⁵⁷ também possui aplicações em eletrônica e dispositivos térmicos medidores de potência.¹⁵⁸ Historicamente, este semicondutor começou a ser amplamente estudado quando Maruska e Tietjen *et al.*¹⁵⁹ foram capazes de criar o primeiro monocristal de GaN, cristalizado sobre um substrato de safira usando o método HVPE (do inglês – *hydride vapor-phase epitaxial*) em 1969. A dopagem tipo-n com Silício permite um amplo controle das propriedades ópticas na criação do material,¹⁶⁰ no entanto, muitas propriedades ópticas ainda tem sido tema de discussão nos veículos de comunicação científica.^{161–164} Além disso, este semicondutor possui uma banda de emissão em torno de 2.2 eV (563 nm), que tem sido atribuída a diferentes níveis de defeitos e imperfeições na rede,^{161–163} além de uma banda azul em torno de 3.3 eV (375 nm), atribuída a recombinação entre elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência, conhecida como banda de éxciton.^{165–168} Este material também apresenta propriedades óptica não lineares, como absorção de 2 e 3 fótons.¹⁶⁹ Nesse capítulo, investigamos o processo de absorção multi-fotônica no material e sua dinâmica através da elaboração de um modelo de transferência de cargas entre os estados quando excitado por um pulso

ultracurto. Verificamos, por fim, a influência de uma máscara de fase quadrática no coeficiente de não-linearidade do processo.

7.2 Materiais e métodos

Utilizamos um filme de GaN ($9.3 \mu\text{m}$) depositado em um substrato de Safira ($650 \mu\text{m}$) e dopado (tipo-n) com Silício (densidade de $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Inicialmente, medimos a absorção do material para diversos comprimentos de onda utilizando um espectrômetro comercial e observamos uma energia de gap de 3.34 eV , de acordo com a literatura.¹⁶² Em seguida a amostra foi posicionada próxima ao foco de uma lente ($f=15 \text{ cm}$) e irradiada por pulsos laser de 40 fs , produzidos em um sistema amplificado de múltiplas passagens centrado em 770 nm (25 nm – FWHM) e operando a uma taxa de repetição de 1 kHz , conforme ilustra a Figura 7.1.

Figura 7.1 – Esquema experimental. Um pulso provido de um pulso amplificado de um laser de Ti:Sa passa sobre um formatador de pulsos e é focalizado no material. O espectro de emissão é coletado usando uma fibra óptica e um espectrômetro. Ilustramos também o coeficiente de absorção do material em função do comprimento de onda.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O feixe que irradia a amostra pode ser manipulado espectralmente e temporalmente usando um formatador de pulsos, conforme descrito na seção 3.2. A fotoluminescência do material foi coletada através de uma fibra óptica e resolvida usando um espectrômetro

(USB2000⁺ – Ocean Optics). Na Figura 7.1. mostramos também o espectro de emissão, para diversas intensidades de excitação (direita), bem como o espectro de absorção (esquerda).

Figura 7.2 – Gráfico log-log da intensidade de excitação pela intensidade de emissão do GaN ilustrando o grau de não-linearidade obtido em nossa amostra. Os quadrados pretos e os círculos vermelhos correspondem aos pontos experimentais dos defeitos e dos éxcitons, respectivamente. As curvas sólidas representam um ajuste linear dos pontos na escala log-log. Na inserção, ilustramos o espectro de emissão do laser, centrado em 775nm (1,6 eV).

Fonte: Elaborada pelo autor.

O GaN possui energia de gap de 3.34 eV, dessa forma são necessários, ao menos, três fótons de energia de 1.6 eV (775 nm) – comprimento de onda do laser utilizado para alcançar a energia necessária para promover a transição de um elétron para a banda de condução. Verificamos a ordem do processo (número de fótons absorvidos) presente em nossa amostra medindo o espectro de emissão para diferentes intensidades de excitação e determinando o coeficiente angular da reta que ajusta aos dados em um gráfico log-log, como apresentado na Figura 7.2, onde obtivemos um coeficiente de 0,45 para a banda de defeitos e 4,0 para a banda de éxciton. Em princípio, os valores obtidos para os coeficientes angulares não são os valores esperados, pois trata-se de um processo de absorção de três fótons, como já mencionado. O valor de 0,45 (reta preta, Figura 7.2) para a banda de defeitos mostra um comportamento sublinear com a excitação, que pode indicar alguma rota de fuga para as cargas que residem neste estado. De fato, o fator 0,5 já foi observado em diferentes trabalhos^{161,164,170} e é comumente atribuído a efeitos de saturação de estados doadores não-radiativos e taxa de captura de elétrons por armadilhas profundas nos estados

de defeitos. Já o valor de 4,0 fótons, onde se esperava um processo de três fótons, no melhor de nosso conhecimento, nunca foi relatado na literatura. Para explorar a física do processo e tentar entender mais a fundo o que há por trás desses valores, aplicamos uma fase quadrática no pulso de excitação, variando o valor de dA_2 , segundo a equação:

$$\phi(\omega) = \frac{1}{2}dA_2(\omega - \omega_c)^2 \quad (7.1)$$

A aplicação de uma função desse tipo faz com que haja uma realocação de frequências no perfil temporal do pulso, conhecida como *chirp* linear, devido a varredura linear de frequência no tempo. Se seu valor for positivo, frequências maiores incidem primeiro no material e se seu valor for negativo, frequências menores serão realocadas para a frente (temporal) do pulso. Variando a potência, somos capazes de estudar o material em um regime no qual podemos medir o coeficiente de absorção não-linear, ao mesmo tempo em que verificamos sua mudança ao aplicar um determinado *chirp*, positivo ou negativo. A variação de potência foi feita através do próprio SLM usando a modulação da amplitude das componentes espectrais.

7.3 Resultados e discussão

Para entender o comportamento dos coeficientes obtidos através das bandas de éxcitons e defeitos, descrevemos o processo através de uma modelagem da dinâmica dos portadores de cargas, utilizando equações de taxas. Na [Figura 7.3](#) ilustramos a configuração de bandas envolvida no processo e dinâmica de cargas após a absorção óptica, onde o material absorve três fótons gerando elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência. No diagrama apresentado, temos a banda de valência “*p*” no nível mais baixo que, na ausência de um elétron, se torna positivamente carregada, dando origem ao buraco. Na banda de energia mais alta (banda “*n*”) temos a banda de condução que pode ser ocupada por elétrons que foram excitados da banda de condução. Ainda, níveis de defeitos profundos estão presentes na amostra, os quais foram separados em estados aceitadores radiativos N_i^- , responsáveis pela emissão da banda de defeitos, e estados doadores não radiativos N_s^+ . O estado N_i^- , por ser um nível aceitador de elétrons, pode, na presença de um estado neutro, capturar um elétron da banda de condução com uma taxa de captura C_{ni} [$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$], tornando-se negativamente carregado N_i^- . Elétrons no estado N_i^- podem ainda ser recombinados com buracos, *p*, e emitir um fóton a uma taxa de C_{def} . O nível doador positivamente ionizado N_s^+ pode servir como um canal de recombinação não-radiativo de um elétron no estado *n* com um buraco no estado N_s^+ , com taxa de recombinação C_{ns} e pode, ainda, capturar um buraco da banda de valência com taxa C_{ps} . Por fim, elétrons na banda de condução podem recombinar com buracos na banda de valência, emitindo um

fóton, com taxa C_{exc} . Nas condições iniciais do problema, consideramos que o estado N_i^- está totalmente saturado* devido a presença de dopante N_d .

Figura 7.3 – Diagrama de níveis envolvidos na modelagem da dinâmica dos portadores de carga presentes no GaN. A figura ilustra o processo após a excitação óptica.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Um pulso laser interagindo com o material é capaz de gerar pares elétrons-buracos em excesso (p e δn) com taxa:

$$g_3 = \sigma^{(3)} \cdot \left(\frac{I}{h\nu} \right)^3 \cdot N \quad (7.2)$$

onde $\sigma^{(3)}$ é a seção de choque de absorção de três fótons [cm^6s^2], I é a intensidade do laser [W/cm^2] e N é a densidade de estados do material [cm^{-3}].

* Para realizarmos este tipo de suposição, consideramos que o nível N_i , por ser um nível intermediário no nosso diagrama, tem grande probabilidade de capturar um elétron em excesso do nível doador de dopantes. Os elétrons em excesso ocuparão a banda de condução.

As equações que descrevem o sistema são:

$$\frac{dn}{dt} = g_3 - C_{ni}nN_i^0 - C_{ns}nN_s^+ - C_{exc}np \quad (7.3)$$

$$\frac{dN_i^-}{dt} = C_{ni}nN_i^0 - C_{def}N_i^-p \quad (7.4)$$

$$\frac{dN_s^+}{dt} = -C_{ns}nN_s^+ + C_{ps}pN_s^0 \quad (7.5)$$

Além disso, devemos levar em conta a neutralidade de carga no material, dada por

$$p + N_s^+ + N_d = n + N_i^- \quad (7.6)$$

As equações de taxa (7.3), (7.4) e (7.5) foram resolvidas com os parâmetros dados pela Tabela 1. Na Figura 7.4 grafamos as soluções, ressaltando que todas as simulações foram realizadas usando o software comercial MatLab. Podemos observar em (a) que o estado n é rapidamente populado por 3 fótons, através da excitação pelo laser, havendo também um processo rápido de recombinação com os buracos da banda de valência, e consequentemente a emissão de um fóton. Ao mesmo tempo, em (b) o estado de defeitos negativamente carregado é esvaziado pela recombinação dos buracos, que vão sendo criados pela absorção óptica no material; este processo é responsável pela emissão de defeitos e, como podemos observar, após um longo tempo (~ 100 ns) o estado é recomposto pela presença de dopantes no material. Na Figura 7.4c apresentamos a dinâmica dos portadores de carga positiva ocupando o nível de defeitos do material, que é populado através da captura de buracos presentes na banda de valência. Ao fim do processo da dinâmica de cargas no material estes buracos capturados eventualmente se combinam com elétrons da banda de condução, aniquilando assim sua população (100 ns). Finalmente, na Figura 7.4d apresentamos a emissão da ambas as bandas, de defeito e éxciton, em função da intensidade de excitação. Seus valores foram obtidos através da integração dos termos $C_{exc}np$, para os éxcitons, e $C_{def}N_i^-p$, para os defeitos, o que fisicamente representa o número de fótons emitidos durante toda a dinâmica.¹⁶¹ Usando os parâmetros descritos na Tabela 1, somos capazes de recuperar o comportamento observado no experimento com uma excelente concordância, conforme mostra a Figura 7.4d.

Entendemos que este comportamento atípico tem como origem as diversas bandas consideradas no material, conforme descrito pelas equações (1.6). Notamos também que alguns fatores podem modificar o coeficiente de absorção, que revelam outras dinâmicas não observadas em nosso experimento. As taxas de captura dos elétrons pela banda de defeitos N_i^- e buracos pela banda N_s^+ podem afetar o valor do coeficiente, uma vez que

estes estados agem como armadilhas para os portadores de carga e, além disso, a presença de um material dopante (Silício, no caso) também contribui para popular o estado de defeitos e mudar a dinâmica de cargas. Por fim, para uma investigação mais profunda no grau de absorção não-linear do material, aplicamos um máscara de fase quadrática, conforme descrito pela equação (1.4), e observamos a mudança no coeficiente de absorção da não-linearidade do processo, conforme mostra a [Figura 7.5](#), para a emissão dos éxcitons e dos defeitos.

Figura 7.4 – Evolução dos diversos estados do GaN. Em (a) apresentamos a densidade de elétrons populando a banda de condução, as curvas em (b) representam os elétrons ocupando o estado não radiativo N_i^- , as curvas em (c) representam as densidades de portadores positivos ocupando o estado não-radiativo N_s^+ e em (d) mostramos o coeficiente de não-linearidade do material.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7.1 – Valor dos parâmetros usados para resolver as equações de taxa.

Parâmetro	Valor usado
$\sigma^{(3)}$	$1 \times 10^{-78} \text{ cm}^6 \text{ s}^2$
C_{exc}	$5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
C_{def}	$1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
C_{ni}	$1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
C_{ns}	$1 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
C_{ps}	$1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
N_s	$1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
N_i	$1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observamos que o coeficiente de não-linearidade do processo altera-se com a aplicação de um *chirp* linear. Podemos verificar que quando as componentes mais vermelhas do feixe (menos energéticas) chegam primeiro à amostra, o grau de não-linearidade se torna maior. No entanto, quando uma fase quadrática de amplitude positiva é aplicada, o coeficiente da não-linearidade do processo não é alterado tão significativamente apresentando um aumento não tão acentuado. Conforme já mencionado anteriormente, verificamos que isso pode estar ligado a mudança na taxa de captura C_{exc} ou a taxa C_{ni} , que podem modificar os coeficientes, no entanto um modelo mais sofisticado deve ser elaborado para esclarecer estas questões.

Figura 7.5 – Mudança na não-linearidade do processo em função da amplitude de uma fase quadrática.

Fonte: Elaborada pelo autor.

7.4 Conclusões parciais

Neste capítulo, investigamos a interação de um pulso ultracurto com o semicondutor GaN. Investigamos a origem de um comportamento anômalo no coeficiente de absorção não-linear, efetuando um modelamento que leva em conta diferentes estados presentes no material, que podem contribuir para a mudança desse coeficiente. Finalmente, verificamos a mudança do coeficiente de absorção não-linear, tanto para a emissão do éxciton quanto da banda de defeitos, em função da aplicação de uma fase quadrática. Uma análise mais detalhada deve ser feita para chegarmos a melhores conclusões sobre este efeito.

CAPÍTULO 8

Conclusão geral

A manipulação das componentes espectrais de um pulso laser, através de sua formatação, é capaz de modificar a interação da luz com os elétrons da matéria podendo, assim, ser usada como uma ferramenta de investigação controlável. No entanto, apesar do processo de formatação de pulsos ser amplamente usado, devemos estar atentos aos efeitos de natureza discreta (pixelação) dos elementos moduladores de fase. Neste trabalho, demonstramos que a pixelação pode afetar, de forma significativa, o sinal de fluorescência excitado por dois fótons do material, o que não ocorreria caso o modulador fosse constituído por infinitos pixels (fase contínua). Em nossa abordagem, uma máscara de fase quadrática fora de centro, em combinação com a distorção periódica causada pelo modulador, cria pulsos réplica redistribuindo a energia e consequentemente reduzindo a absorção de dois fótons induzida pelo pulso principal.

Tendo em mente os efeitos secundários, apresentamos e discutimos três abordagens em três semicondutores diferentes, cada qual revelando diferentes interpretações dos processos envolvidos. Na primeira, o uso de formatação de pulsos, num esquema de close-loop que emprega um sinal de retroalimentação (*feedback*), foi aplicado para otimizar a emissão excitônica de um monocristal de ZnO excitado na região do infravermelho próximo. O algoritmo foi capaz de obter uma emissão excitônica mais forte, quando comparada à emissão observada usando a excitação de um pulso no limite da Transformada de Fourier (LT). Além disso, o formato temporal do pulso resultante indica um mecanismo de acoplamento entre os éxcitons ligados e os fônons-LO no material. Tal estudo pode ser usado como base de investigação do acoplamento éxcitons-fônons em semicondutores.

Na segunda abordagem, estudamos os efeitos da formação de pulsos no processo de microfabricação a laser no Silício. Através da criação de trens de pulsos, usando o formatador, exploramos a influência destes nas estruturas periódicas induzidas a laser na superfície do Si. Verificamos que as estruturas superficiais periódicas induzidas (LIPSS) possuem maior amplitude para o trem de pulsos com separação de 128 fs, verificado pela análise topográfica da amostra. Este comportamento foi atribuído a alta eficácia dos LIPSS para a densidade de portadores gerados ao fim do trem de pulsos, de acordo com o modelo de Sipe-Drude.¹²⁶ Tais resultados sugerem que processos de microfabricação em semicondutores podem ser controlados através de uma correta engenharia da forma temporal do pulso.

Por fim, na terceira abordagem, estudamos a dinâmica de cargas no semicondutor GaN, identificando primeiramente a origem de um efeito de absorção não-linear no material através da modelagem da dinâmica de cargas no mesmo. Reportamos também a modificação do coeficiente em função da amplitude de uma fase quadrática. No entanto, investigações mais profundas devem ser feitas e qualquer conclusão é ainda muito preliminar.

Em suma, nesta tese exploramos o campo de formação de pulsos em diversas frentes, isso mostra a versatilidade que este campo pode alcançar, tanto em áreas mais básicas no entendimento de processos quânticos ou dinâmicos nos materiais (efeitos observados no ZnO e GaN) quanto processos mais aplicados, (formação de LIPSS em Silício). Dessa forma, o uso de dispositivos moduladores de luz em experimentos envolvendo pulsos ultracurtos possibilita o controle e o entendimento profundo de materiais semicondutores.

Referências

- 1 JACKSON, J. **Classical electrodynamics**. New York: Wiley, 1975.
- 2 EINSTEIN, A. Zur quantentheorie der strahlung. **Physikalische Zeitschrift**, v. 18, p. 121–128, 1917.
- 3 MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. **Nature**, v. 187, n. 4736, p. 493–494, 1960.
- 4 MCCLUNG, F. J.; HELLWARTH, R. W. Giant optical pulsations from ruby. **Journal of Applied Physics**, v. 33, n. 3, p. 828–829, 1962.
- 5 MOCKER, H. W.; COLLINS, R. J. Mode competition and self-locking effects in q-switched ruby laser (pulse-regenerative oscillator cavity length effect e). **Applied Physics Letters**, v. 7, n. 10, p. 270, 1965.
- 6 DEMARIA, A. J. et al. Picosecond laser pulses. **Proceedings of the IEEE**, v. 57, n. 1, p. 2–25, 1969.
- 7 MARTINEZ, O. E.; GORDON, J. P.; FORK, R. L. Negative group-velocity dispersion using refraction. **Journal of Optical Society of America A**, v. 1, n. 10, p. 1003–1006, 1984.
- 8 BALTULSKA, A. et al. All-solid-state cavity-dumped sub-5-fs laser. **Applied Physics B**, v. 65, n. 2, p. 175–188, 1997.
- 9 MAKER, P. D.; TERHUNE, R. W. Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength. **Physical Review**, v. 137, n. 3A, p. A801–A818, 1965.
- 10 ZVEREV, G. M. et al. Self-focusing of laser beams in ruby and leucosapphire crystals. **Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters**, v. 5, n. 11, p. 319–319, 1967.
- 11 BASS, M. et al. Optical mixing. **Physical Review Letters**, v. 8, n. 1, p. 18–18, 1962.

- 12 ECKHARDT, G. et al. Stimulated raman scattering from organic liquids. **Physical Review Letters**, v. 9, n. 11, p. 455–457, 1962.
- 13 GIORDMAINE, J. A.; MILLER, R. C. Tunable coherent parametric oscillation in linbo_3 at optical frequencies. **Physical Review Letters**, v. 14, n. 24, p. 973–976, 1965.
- 14 WEBER, H. P. Method for pulsewidth measurement of ultrashort light pulses generated by phase-locked lasers using nonlinear optics. **Journal of Applied Physics**, v. 38, n. 5, p. 2231–2234, 1967.
- 15 ARMSTRONG, J. A. Measurement of picosecond laser pulse widths. **Applied Physics Letters**, v. 10, n. 1, p. 16–18, 1967.
- 16 SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 26, n. 4, p. 760–769, 1990.
- 17 BOYD, R. **Nonlinear optics**. New York: Elsevier Science, 2008.
- 18 SUTHERLAND, R. **Handbook of nonlinear optics**. New York: Taylor and Francis, 2003.
- 19 GöPPERT-MAYER, M. Über elementarakte mit zwei quantensprüngen. **Annalen der Physik**, v. 401, n. 3, p. 273–294, 1931.
- 20 KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. Two-photon excitation in $\text{caf}_2: \text{eu}^{2+}$. **Physical Review Letters**, v. 7, n. 6, p. 229–231, 1961.
- 21 WARREN, W. S.; RABITZ, H.; DAHLEH, M. Coherent control of quantum dynamics - the dream is alive. **Science**, v. 259, n. 5101, p. 1581–1589, 1993.
- 22 MESHULACH, D.; SILBERBERG, Y. Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse. **Nature**, v. 396, n. 6708, p. 239–242, 1998.
- 23 WEINER, A. M.; HERITAGE, J. P.; KIRSCHNER, E. M. High-resolution femtosecond pulse shaping. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 5, n. 8, p. 1563–1572, 1988.
- 24 WEINER, A. M. Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators. **Review of Scientific Instruments**, v. 71, n. 5, p. 1929–1960, 2000.
- 25 WEINER, A. M. et al. Programmable femtosecond pulse shaping by use of a multielement liquid-crystal phase modulator. **Optics Letters**, v. 15, n. 6, p. 326, 1990.
- 26 WEFERS, M. M.; NELSON, K. A. Generation of high-fidelity programmable ultrafast optical waveforms. **Optics Letters**, v. 20, n. 9, p. 1047, 1995.
- 27 DUGAN, M. A.; TULL, J. X.; WARREN, W. S. High-resolution acousto-optic shaping of unamplified and amplified femtosecond laser pulses. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 14, n. 9, p. 2348–2358, 1997.
- 28 ZEEK, E. et al. Pulse compression by use of deformable mirrors. **Optics Letters**, v. 24, n. 7, p. 493, 1999.

- 29 VAUGHAN, J. et al. Analysis of replica pulses in femtosecond pulse shaping with pixelated devices. **Optics Express**, v. 14, n. 3, p. 1314–28, 2006.
- 30 RENARD, M. et al. Controlling ground-state rotational dynamics of molecules by shaped femtosecond laser pulses. **Physical Review A**, v. 69, n. 4, p. 043401, 2004.
- 31 LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 40, p. 8410–8426, 1999.
- 32 SHIM, S. H.; ZANNI, M. T. How to turn your pump-probe instrument into a multidimensional spectrometer: 2d ir and vis spectroscopies via pulse shaping. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 5, p. 748–61, 2009.
- 33 KASAP, S. O.; CAPPER, P. **Springer handbook of electronic and photonic materials**. New York: Springer, 2006.
- 34 MILLER, D.; SMITH, S.; JOHNSTON, A. Optical bistability and signal amplification in a semiconductor crystal: applications of new low-power nonlinear effects in insb. **Applied Physics Letters**, v. 35, n. 9, p. 658–660, 1979.
- 35 GOODMAN, C. H. L. Semiconductor and non-linear optical materials. **Semiconductor Science and Technology**, v. 6, n. 8, p. 725, 1991.
- 36 HANDBOOK of optical constants of solids. Orlando, FL: Academic Press, 1985.
- 37 ORTON, J. W.; FOXON, C. T. Group iii nitride semiconductors for short wavelength light-emitting devices. **Reports on Progress in Physics**, v. 61, n. 1, p. 1–75, 1998.
- 38 KIM, J. Y. et al. Highly efficient ingan/gan blue led on 8-inch si (111) substrate. **Proceedings of SPIE**, v. 8262, 2012. doi:10.1117/12.913250.
- 39 **High optical gain InGaN/GaN MQW electroluminescent heterostructures grown on silicon by MOCVD**. Crimea: IEEE, 2008. 360-362 p.
- 40 KLINGSHIRN, C. et al. Zno rediscovered - once again!? **Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing**, v. 231, p. 277–293, 2006. doi: 10.1007/1-4020-4789-415.
- 41 LOOK, D. C. Recent advances in zno materials and devices. **Materials Science and Engineering B**, v. 80, n. 1-3, p. 383–387, 2001.
- 42 DAI, D. C. et al. Efficient multiphoton-absorption-induced luminescence in single-crystalline zno at room temperature. **Optics Letters**, v. 30, n. 24, p. 3377, 2005.
- 43 DONG, Z.-W. et al. Multi-photon excitation uv emission by femtosecond pulses and nonlinearity in zno single crystal. **Journal of Physics**, v. 19, n. 21, p. 216202, 2007.
- 44 HE, J. et al. Three-photon absorption in zno and zns crystals. **Optics Express**, v. 13, n. 23, p. 9235–47, 2005.
- 45 YOSHINO, F. et al. Observation of three-photon enhanced four-photon absorption. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 6, p. 063902, 2003.

- 46 ZHANG, X. J.; JI, W.; TANG, S. H. Determination of optical nonlinearities and carrier lifetime in zno. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 14, n. 8, p. 1951–1955, 1997.
- 47 VIVAS, M. G. et al. Nonlinear spectra of zno: reverse saturable, two- and three-photon absorption. **Optics Express**, v. 18, n. 9, p. 9628–33, 2010.
- 48 VOSS, T. et al. Nonlinear optics with zno nanowires. **Physica Status Solidi B**, v. 246, n. 2, p. 311–314, 2009.
- 49 JEE, Y.; BECKER, M. F.; WALSER, R. M. Laser-induced damage on single-crystal metal-surfaces. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 5, n. 3, p. 648–659, 1988.
- 50 TEMPLE, P.; SOILEAU, M. Polarization charge model for laser-induced ripple patterns in dielectric materials. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 17, n. 10, p. 2067–2072, 1981.
- 51 BAUDACH, S.; BONSE, J.; KAUTEK, W. Ablation experiments on polyimide with femtosecond laser pulses. **Applied Physics A**, v. 69, n. 7, p. S395–S398, 1999.
- 52 CSETE, M. et al. The role of original surface roughness in laser-induced periodic surface structure formation process on poly-carbonate films. **Thin Solid Films**, v. 453-454, p. 114–120, 2004.
- 53 EMMONY, D. C.; HOWSON, R. P.; WILLIS, L. J. Laser mirror damage in germanium at 10.6 μ m. **Applied Physics Letters**, v. 23, n. 11, p. 598–600, 1973.
- 54 YOUNG, J. F. et al. Laser-induced periodic surface-structure .2. experiments on ge, si, al, and brass. **Physical Review B**, v. 27, n. 2, p. 1155–1172, 1983.
- 55 LOUDON, R. **The quantum theory of light**. Oxford: Oxford University Press, 2000.
- 56 ARMSTRONG, J. A. et al. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. **Physical Review**, v. 127, n. 6, p. 1918–1939, 1962.
- 57 FRANKEN, P. A. et al. Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**, v. 7, p. 118–119, 1961.
- 58 BLOEMBERGEN, N.; PERSHAN, P. S. Light waves at boundary of nonlinear media. **Physical Review**, v. 128, n. 2, p. 606–, 1962.
- 59 BAUMERT, J. C.; GÜNTHER, P.; MELCHIOR, H. High efficiency second-harmonic generation in knbo₃ crystals. **Optics Communications**, v. 48, n. 3, p. 215–220, 1983.
- 60 RICE, A. et al. Terahertz optical rectification from (110) zincblende crystals. **Applied Physics Letters**, v. 64, n. 11, p. 1324–1326, 1994.
- 61 BOYD, R. W.; MASTERS, B. R. Nonlinear optics. **Journal of Biomedical Optics**, v. 14, n. 2, p. 029902–029902, 2009.
- 62 HEISENBERG, W. **The physical principles of the quantum theory**. London: Dover, 2013.

- 63 JUDSON, R. S.; RABITZ, H. Teaching lasers to control molecules. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 10, p. 1500–1503, 1992.
- 64 LOZOVY, V. V. et al. Multiphoton intrapulse interference. ii. control of two- and three-photon laser induced fluorescence with shaped pulses. **Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 7, p. 3187–3196, 2003.
- 65 WALOWICZ, K. A. et al. Multiphoton intrapulse interference. 1. control of multiphoton processes in condensed phases. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 41, p. 9369–9373, 2002.
- 66 BACKUS, S. et al. High power ultrafast lasers. **Review of Scientific Instruments**, v. 69, n. 3, p. 1207–1223, 1998.
- 67 STRICKLAND, D.; MAINE, P.; MOUROU, G. Generation of ultrahigh peak power pulses with the technique of chirped pulse amplification. **Journal of the Optical Society of America A**, v. 3, n. 13, p. P97–P97, 1986.
- 68 GAUDIOSI, D. M. **High power ultrafast laser design and high-order harmonic generation in capillary discharge plasmas**. 2007. 175 p. Tese (Ph. D. thesis (physics)) — University of Colorado at Boulder, Colorado, 2007.
- 69 MARTINEZ, O. E. Design of high-power ultrashort pulse-amplifiers by expansion and recompression. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 23, n. 8, p. 1385–1387, 1987.
- 70 PASCHOTTA, R. **Field guide to laser pulse generation**. [S.l.]: Society of Photo Optical, 2008. doi: 10.1117/3.800629.
- 71 TREACY, E. Optical pulse compression with diffraction gratings. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 5, n. 9, p. 454–458, 1969.
- 72 MITSCHKE, F. **Flexible pulse shaping**. 2012. Disponível em: <http://web.physik.uni-rostock.de/optik/en/for_tec_d_en.html>. Acesso em: 08 fev. 2017.
- 73 ANDREW, M.; WEINER, A. M. Ultrafast optical pulse shaping. **Optics Communications**, v. 284, n. 15, p. 3669–3692, 2011.
- 74 HOLLAND, J. **Adaptation in natural and artificial systems: an introductory analysis with applications to biology, control, and artificial intelligence**. Cambridge: MIT Press, 1975.
- 75 JONG, K. A. D. **Genetic Algorithms are not Function Optimizers**. 1992. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/3749/e6fc6d983f0a6c19652c9b5d0298c8e65738.pdf>>. Acesso em: 08 fev. 2017.
- 76 TREBINO, R. et al. Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating. **Review of Scientific Instruments**, v. 68, n. 9, p. 3277–3295, 1997.
- 77 TREBINO, R. **Frequency-resolved optical gating**. New York: Kluwer Academic, 2000.

- 78 RAO, S. M. et al. Coherent control of light interaction with graphene. **Optics Letters**, v. 39, n. 18, p. 5345–7, 2014.
- 79 KAMPFRATH, T.; TANAKA, K.; NELSON, K. A. Resonant and nonresonant control over matter and light by intense terahertz transients. **Nature Photonics**, v. 7, n. 9, p. 680–690, 2013.
- 80 HOCKETT, P. et al. Complete photoionization experiments via ultrafast coherent control with polarization multiplexing. **Physical Review Letters**, v. 112, n. 22, p. 223001, 2014.
- 81 CORRALES, M. E. et al. Control of ultrafast molecular photodissociation by laser-field-induced potentials. **Nature Chemistry**, v. 6, n. 9, p. 785–790, 2014.
- 82 LEVIS, R. J.; RABITZ, H. A. Closing the loop on bond selective chemistry using tailored strong field laser pulses. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 27, p. 6427–6444, 2002.
- 83 SAAB, M. et al. A quantum dynamics study of the benzopyran ring opening guided by laser pulses. **Chemical Physics**, v. 442, p. 93–102, 2014.
- 84 ATAIE, V. et al. Spectrally equalized frequency comb generation in multistage parametric mixer with nonlinear pulse shaping. **Journal of Lightwave Technology**, v. 32, n. 4, p. 840–846, 2014.
- 85 DAMRAUER, N. H. et al. Control of bond-selective photochemistry in ch 2 brcl using adaptive femtosecond pulse shaping. **European Physical Journal D**, v. 20, n. 1, p. 71–76, 2002.
- 86 SILVA, D. L.; MISOGUTI, L.; MENDONCA, C. R. Control of two-photon absorption in organic compounds by pulse shaping: spectral dependence. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 19, p. 5594–7, 2009.
- 87 SHIM, S.-H. et al. Femtosecond pulse shaping directly in the mid-ir using acousto-optic modulation. **Optics Letters**, v. 31, n. 6, p. 838, 2006.
- 88 SKOFF, D. R. et al. Simplified and economical 2d ir spectrometer design using a dual acousto-optic modulator. **Chemical Physics**, v. 422, p. 8–15, 2013.
- 89 RADZEWICZ, C. et al. Piezo-driven deformable mirror for femtosecond pulse shaping. **Optics Letters**, v. 29, n. 2, p. 177–179, 2004.
- 90 CARTELLA, A. et al. Pulse shaping in the mid-infrared by a deformable mirror. **Optics letters**, v. 39, n. 6, p. 1485–1488, 2014.
- 91 FROEHLI, L. et al. Spatiotemporal structure of femtosecond besel beams from spatial light modulators. **Journal of the Optical Society of America A**, v. 31, n. 4, p. 790–3, 2014.
- 92 MARTINS, R. J. et al. Enhancing multi-photon induced excitonic emission of zno single crystals by shaping fs laser pulses. **Laser Physics Letters**, v. 10, n. 10, p. 105403, 2013.

- 93 YOSHIKAWA, H.; ADACHI, S. Optical constants of zno. **Applied Physics**, v. 36, n. Part 1, No. 10, p. 6237–6243, 1997.
- 94 SRIKANT, V.; CLARKE, D. R. On the optical band gap of zinc oxide. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 10, p. 5447–5451, 1998.
- 95 BORCHERS, C. et al. Catalyst-nanostructure interaction in the growth of 1-d zno nanostructures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 4, p. 1656–60, 2006.
- 96 HUANG, Y. H. et al. Fabrication, structures and optical property of zno nanobelts prepared by a novel zn-powder evaporation technique. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 21, n. 3, p. 239–243, 2005.
- 97 YAN, Y. et al. Synthesis and growth discussion of novel zno nanotetrapods with pearl-necklace-shaped arms. **Applied Physics A**, v. 94, n. 3, p. 559–565, 2008.
- 98 STUDENIKIN, S. A.; GOLEGO, N.; COCIVERA, M. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped zno films using spray pyrolysis. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 4, p. 2287–2294, 1998.
- 99 VOSS, T.; RICHTERS, J.-P.; DEV, A. Surface effects and nonlinear optical properties of zno nanowires. **Physica Status Solidi B**, v. 247, n. 10, p. 2476–2487, 2010.
- 100 FEDOTOV, A. B. et al. Pulse-shaping control of spectral transformations of ultrashort pulses in photonic-crystal fibers. **Laser Physics**, v. 16, n. 6, p. 957–959, 2006.
- 101 GUEDES, I. et al. Frequency doubling of phase-modulated chirped ultrashort laser pulses using a deformable mirror. **Laser Physics**, v. 16, n. 7, p. 1058–1061, 2006.
- 102 SILVA, D. L. et al. Femtosecond pulse compression using the z-scan technique and closed-loop evolutionary algorithm. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 8, p. 083521, 2005.
- 103 BARDEEN, C. J. et al. Feedback quantum control of molecular electronic population transfer. **Chemical Physics Letters**, v. 280, n. 1-2, p. 151–158, 1997.
- 104 ASSION, A. et al. Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses. **Science**, v. 282, n. 5390, p. 919–22, 1998.
- 105 LEVIS, R. J.; MENKIR, G. M.; RABITZ, H. Selective bond dissociation and rearrangement with optimally tailored, strong-field laser pulses. **Science**, v. 292, n. 5517, p. 709–13, 2001.
- 106 ZARE, R. N. Laser control of chemical reactions. **Science**, v. 279, n. 5358, p. 1875–9, 1998.
- 107 RICE, S. A. Interfering for the good of a chemical reaction. **Nature**, v. 409, n. 6818, p. 422–6, 2001.
- 108 HORNUNG, T. et al. Optimal control of one- and two-photon transitions with shaped femtosecond pulses and feedback. **Applied Physics B**, v. 71, n. 3, p. 277–284, 2000.

- 109 ZHANG, S. et al. Optimal feedback control of two-photon fluorescence in coumarin 515 based on genetic algorithm. **Chemical Physics Letters**, v. 416, n. 4-6, p. 346–350, 2005.
- 110 MENDONÇA, C. R. et al. Coherent control of optically induced birefringence in azoaromatic molecules. **Physical Review A**, v. 74, n. 2, p. 025401, 2006.
- 111 FERREIRA, P. H. D. et al. Meh-ppv photobleaching control by femtosecond pulse shaping. **Physica Status Solidi A**, v. 206, n. 1, p. 126–130, 2009.
- 112 COLEY, D. **An Introduction to genetic algorithms for scientists and engineers**. Singapore: World Scientific, 1999.
- 113 BARTELS, R. A. et al. Impulsive stimulated raman scattering of molecular vibrations using nonlinear pulse shaping. **Chemical Physics Letters**, v. 374, n. 3-4, p. 326–333, 2003.
- 114 DUDOVICH, N.; ORON, D.; SILBERBERG, Y. Single-pulse coherently controlled nonlinear raman spectroscopy and microscopy. **Nature**, v. 418, n. 6897, p. 512–4, 2002.
- 115 VOSS, T. et al. Influence of exciton-phonon coupling on the energy position of the near-band-edge photoluminescence of zno nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 18, p. 182107, 2006.
- 116 WAGNER, M. et al. Resonant raman scattering at exciton intermediate states in zno. **Physica Status Solidi (RRL)**, v. 1, n. 5, p. 169–171, 2007.
- 117 ZHANG, C. et al. Femtosecond pulse excited two-photon photoluminescence and second harmonic generation in zno nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 4, p. 042117–042117–3, 2006.
- 118 MÜLLER, C. et al. Heterodyne single-beam cars microscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, n. 7, p. 809–816, 2009.
- 119 HER, T. H. et al. Femtosecond laser-induced formation of spikes on silicon. **Applied Physics A**, v. 70, n. 4, p. 383–385, 2000.
- 120 SHEN, M. et al. High-density regular arrays of nanometer-scale rods formed on silicon surfaces via femtosecond laser irradiation in water. **Nano Letters**, v. 8, n. 7, p. 2087–91, 2008.
- 121 BALDACCHINI, T. et al. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser. **Langmuir**, v. 22, n. 11, p. 4917–9, 2006.
- 122 TULL, B. R. et al. Silicon surface morphologies after femtosecond laser irradiation. **MRS Bulletin**, v. 31, n. 08, p. 626–633, 2011.
- 123 HER, T. H. et al. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 12, p. 1673–1675, 1998.
- 124 YOUNKIN, R. et al. Infrared absorption by conical silicon microstructures made in a variety of background gases using femtosecond-laser pulses. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 5, p. 2626–2629, 2003.

- 125 TULL, B. R. et al. Formation of silicon nanoparticles and web-like aggregates by femtosecond laser ablation in a background gas. **Applied Physics A**, v. 83, n. 3, p. 341–346, 2006.
- 126 SIPE, J. E. et al. Laser-induced periodic surface structure. i. theory. **Physical Review B**, v. 27, n. 2, p. 1141–1154, 1983.
- 127 OKADA, T. et al. Cross-sectional tem analysis of laser-induced ripple structures on the 4h-sic single-crystal surface. **Applied Physics A**, v. 92, n. 3, p. 665–668, 2008.
- 128 HSU, E. M. et al. Cross-sectional study of periodic surface structures on gallium phosphide induced by ultrashort laser pulse irradiation. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 22, p. 221112, 2008.
- 129 PRÄKELT, A. et al. Compact, robust, and flexible setup for femtosecond pulse shaping. **Review of Scientific Instruments**, v. 74, n. 11, p. 4950–4953, 2003.
- 130 SHI, X. et al. Femtosecond laser-induced periodic structure adjustments based on electron dynamics control: from subwavelength ripples to double-grating structures. **Optics Letters**, v. 38, n. 19, p. 3743–6, 2013.
- 131 _____. Temporal femtosecond pulse shaping dependence of laser-induced periodic surface structures in fused silica. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 3, 2014.
- 132 LOU, K. et al. Two-dimensional microstructures induced by femtosecond vector light fields on silicon. **Optics Express**, v. 20, n. 1, p. 120–7, 2012.
- 133 ZOPPEL, S. et al. Laser micro machining of 3c-sic single crystals. **Microelectronic Engineering**, v. 83, n. 4-9, p. 1400–1402, 2006.
- 134 HARZIC, R. L. et al. Pulse width and energy influence on laser micromachining of metals in a range of 100fs to 5ps. **Applied Surface Science**, v. 249, n. 1-4, p. 322–331, 2005.
- 135 LENG, N. et al. Femtosecond laser processing of fused silica and aluminum based on electron dynamics control by shaping pulse trains. **Applied Physics A**, v. 109, n. 3, p. 679–684, 2012.
- 136 STOIAN, R. et al. Dynamic temporal pulse shaping in advanced ultrafast laser material processing. **Applied Physics A**, v. 77, n. 2, p. 265–269, 2003.
- 137 JIANG, L.; TSAI, H. L. Repeatable nanostructures in dielectrics by femtosecond laser pulse trains. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 15, 2005.
- 138 PREUSS, S. et al. Time-resolved dynamics of subpicosecond laser ablation. **Applied Physics Letters**, v. 62, n. 23, p. 3049–3051, 1993.
- 139 PREUSS, S.; STUKE, M. Subpicosecond ultraviolet laser ablation of diamond: Nonlinear properties at 248 nm and time-resolved characterization of ablation dynamics. **Applied Physics Letters**, v. 67, n. 3, p. 338–340, 1995.
- 140 LIEBIG, C. M. et al. Enhanced machining of steel using femtosecond pulse pairs. **Applied Physics A**, v. 101, n. 3, p. 487–490, 2010.

- 141 POVARNITSYN, M. E. et al. Material decomposition mechanisms in femtosecond laser interactions with metals. **Physical Review B**, v. 75, n. 23, p. 235414, 2007.
- 142 BONSE, J.; ROSENFELD, A.; KRÜGER, J. On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 10, p. 104910, 2009.
- 143 KEILMANN, F.; BAI, Y. H. Periodic surface structures frozen into co2 laser-melted quartz. **Applied Physics A**, v. 29, n. 1, p. 9–18, 1982.
- 144 TAN, B.; VENKATAKRISHNAN, K. A femtosecond laser-induced periodical surface structure on crystalline silicon. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 16, n. 5, p. 1080–1085, 2006.
- 145 LINDE, D. von der; SOKOLOWSKI-TINTEN, K.; BIALKOWSKI, J. Laser–solid interaction in the femtosecond time regime. **Applied Surface Science**, v. 109-110, p. 1–10, 1997.
- 146 STOIAN, R. et al. Advanced ultrafast laser material processing using temporal pulse shaping. In: **International Symposium on Laser Precision Microfabrication**. Osaka: IEEE, 2002. (Proceedings of SPIE, v. 4830), p. 435–441.
- 147 SABBAH, A. J.; RIFFE, D. M. Femtosecond pump-probe reflectivity study of silicon carrier dynamics. **Physical Review B**, v. 66, n. 16, p. 165217, 2002.
- 148 SOKOLOWSKI-TINTEN, K.; LINDE, D. von der. Generation of dense electron-hole plasmas in silicon. **Physical Review B**, v. 61, n. 4, p. 2643–2650, 2000.
- 149 YOFFA, E. J. Dynamics of dense laser-induced plasmas. **Physical Review B**, v. 21, n. 6, p. 2415–2425, 1980.
- 150 SJODIN, T.; PETEK, H.; DAI, H. L. Ultrafast carrier dynamics in silicon: A two-color transient reflection grating study on a (111)surface. **Physical Review Letters**, v. 81, n. 25, p. 5664–5667, 1998.
- 151 DERRIEN, T. J. Y. et al. Rippled area formed by surface plasmon polaritons upon femtosecond laser double-pulse irradiation of silicon: the role of carrier generation and relaxation processes. **Applied Physics A**, v. 117, n. 1, p. 77–81, 2014.
- 152 DERRIEN, T. J.-Y. et al. Possible surface plasmon polariton excitation under femtosecond laser irradiation of silicon. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 114, n. 8, p. 083104, 2013.
- 153 YOFFA, E. J. Screening of hot-carrier relaxation in highly photoexcited semiconductors. **Physical Review B**, v. 23, n. 4, p. 1909–1919, 1981.
- 154 HAN, W. et al. Anisotropy modulations of femtosecond laser pulse induced periodic surface structures on silicon by adjusting double pulse delay. **Optics Express**, v. 22, n. 13, p. 15820–8, 2014.

- 155 DERRIEN, T. J. et al. Rippled area formed by surface plasmon polaritons upon femtosecond laser double-pulse irradiation of silicon. **Optics Express**, v. 21, n. 24, p. 29643–55, 2013.
- 156 KENAMANLY, F. Gallium nitride-band structure, properties and potential applications.(review). **Soviet Physics semiconductors**, v. 8, n. 2, p. 147–156, 1974.
- 157 NAKAMURA, S.; KRAMES, M. R. History of gallium–nitride-based light-emitting diodes for illumination. **Proceedings of the IEEE**, v. 101, n. 10, p. 2211–2220, 2013.
- 158 PEARTON, S. J.; REN, F. Gan electronics. **Advanced Materials**, v. 12, n. 21, p. 1571–1580, 2000.
- 159 MARUSKA, H. P.; TIETJEN, J. The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line gan. **Applied Physics Letters**, v. 15, n. 10, p. 327–329, 1969.
- 160 SCHUBERT, E. et al. Optical properties of si-doped gan. **Applied Physics Letters**, v. 71, n. 7, p. 921–923, 1997.
- 161 GRIESHABER, W. et al. Competition between band gap and yellow luminescence in gan and its relevance for optoelectronic devices. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 8, p. 4615–4620, 1996.
- 162 PANKOVE, J. I. Luminescence in gan. **Journal of Luminescence**, v. 7, n. C, p. 114–126, 1973.
- 163 OGINO, T.; AOKI, M. Mechanism of yellow luminescence in gan. **Applied Physics**, v. 19, n. 12, p. 2395, 1980.
- 164 RESHCHIKOV, M. A.; MORKOÇ, H. Luminescence properties of defects in gan. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 6, p. 5–19, 2005.
- 165 SHAN, W. et al. Temperature dependence of interband transitions in gan grown by metalorganic chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 66, n. 8, p. 985–987, 1995.
- 166 MONEMAR, B. Fundamental energy gap of gan from photoluminescence excitation spectra. **Physical Review B**, v. 10, n. 2, p. 676, 1974.
- 167 SMITH, M. et al. Free excitonic transitions in gan, grown by metal-organic chemical-vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 9, p. 7001–7004, 1996.
- 168 CHEN, G. et al. Fundamental optical transitions in gan. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 20, p. 2784–2786, 1996.
- 169 WRZESINSKI, J.; FRÖHLICH, D. Two-photon and three-photon spectroscopy of zno under uniaxial stress. **Physical Review B**, v. 56, n. 20, p. 13087, 1997.
- 170 RESHCHIKOV, M.; KOROTKOV, R. Analysis of the temperature and excitation intensity dependencies of photoluminescence in undoped gan films. **Physical Review B**, v. 64, n. 11, p. 115205, 2001.
- 171 HYBL, J. D. et al. Two-dimensional electronic spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, v. 297, n. 3, p. 307–313, 1998.

172 ASPLUND, M. C.; ZANNI, M. T.; HOCHSTRASSER, R. M. Two-dimensional infrared spectroscopy of peptides by phase-controlled femtosecond vibrational photon echoes. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 97, n. 15, p. 8219–24, 2000.

173 GOLONZKA, O. et al. Vibrational anharmonicities revealed by coherent two-dimensional infrared spectroscopy. **Physical Review Letters**, v. 86, n. 10, p. 2154–2157, 2001.

174 KHALIL, M.; DEMIRDÖVEN, N.; TOKMAKOFF, A. Coherent 2d ir spectroscopy: Molecular structure and dynamics in solution. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 107, n. 27, p. 5258–5279, 2003.

175 GRUMSTRUP, E. M. et al. Facile collection of two-dimensional electronic spectra using femtosecond pulse-shaping technology. **Optics Express**, v. 15, n. 25, p. 16681–16689, 2007.

176 MYERS, J. A. et al. Two-color two-dimensional fourier transform electronic spectroscopy with a pulse-shaper. **Optics Express**, v. 16, n. 22, p. 17420–17428, 2008.

APÊNDICE A

Espectroscopia bi-dimensional para o estudo do complexo de metal Ru(tpy)(tpy-An)

A.1 Introdução

Nesta seção apresentamos, resumidamente, os resultados do projeto realizado durante o estágio realizado na Universidade do Colorado em Boulder (01/09/2015 – 31/08/2016). Neste período, o aluno trabalhou com a montagem e a caracterização de experimentos envolvendo espectroscopia 2D.

O campo de pesquisa de espectroscopia eletrônica em duas dimensões (2DE) pode ajudar a compreender os mecanismos de transferências eletrônicas¹⁷¹ e vibracionais^{172–174} em materiais através da investigação de como certas energias de excitação influenciam a emissão de outras. No exemplo mais simples de 2DE, podemos imaginar um esquema com dois eixos de frequência aplicado a um sistema de 3 níveis, onde medimos a mudança de absorção $\Delta S(\omega_{exc}, \omega_{det})$ de uma frequência causada pela excitação de outra frequência.

Por exemplo, a excitação na frequência mais baixa $\omega_{exc} = \omega_{a0}$ reduz a população do estado fundamental, alterando tanto a absorção neste mesmo estado como a absorção nos estados $\omega_{det} = \omega_{a0}$ e $\omega_{det} = \omega_{c0}$ (este processo é conhecido como *ground state bleaching*). Além disso, a emissão de um estado excitado também reduz a absorção em $\omega_{det} = \omega_{a0}$ pelo mesmo montante que a população do estado fundamental é perdida. Esta troca de energia - que se manifesta como a mudança na absorção - ocorre, pois, a população do sistema

Figura A.1 – Ilustração do processo de 2DE. A figura mostra um gráfico de dois eixos de frequência, os quais representam absorção ou detecção (eixo x) e excitação (eixo y). Em um sistema de três níveis, a excitação em alguns comprimentos de onda ressonantes altera a emissão de outros revelando a dinâmica eletrônica que permeia o processo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

também muda, do mesmo modo, a excitação em ω_{c0} reduz a absorção em ω_{a0} e ω_{c0} no eixo de detecção.

O esquema ilustrado na [Figura A.1](#) apresenta a mudança de absorção nos pontos $(\omega_{a0}, \omega_{a0})$ e $(\omega_{c0}, \omega_{c0})$, que gera os chamados picos diagonais. Essa mudança refere-se ao espectro de absorção linear e a detecção das frequências provocadas por excitações com mesma energia. Os pontos localizados em $(\omega_{a0}, \omega_{c0})$ e $(\omega_{c0}, \omega_{a0})$ são chamados de picos cruzados e surgem quando a excitação de uma frequência reduz a absorção líquida causada por outra frequência. Devemos notar que se as frequências ω_{a0} e ω_{c0} surgem de sistemas moleculares diferentes os picos diagonais estarão ausentes, pois a excitação de um determinado sistema não altera a população líquida de outro. É importante notar que a Figura A.1 mostra apenas picos positivos, mas picos negativos podem ser produzidos pela absorção de estados a e c para os estados de maior energia.

Enquanto a espectroscopia 2D demonstrou seu potencial por impactar vários campos diferentes, a sua implementação tornou-se um desafio, pois requer uma série de pulsos de femtossegundos espacial e temporalmente sobrepostos, com resolução temporal precisa e estabilidade de fase interferométrica. No entanto, a maioria destas complicações podem ser eliminadas pela utilização de um formatador de pulsos, em uma montagem experimental do tipo bombeio-prova.^{32,175,176} Nesse esquema, o formatador de pulsos gera uma sequência de dois pulsos com um atraso τ controlável entre eles, e o sinal medido é transformado, através de uma transformada de Fourier, para criar o eixo de frequência do pulso de excitação. Para gerar o eixo de frequência de emissão (eixo de prova), utiliza-se a luz branca medida através de um espectrômetro.

Figura A.2 – Geometria do tipo bombeio-prova para realizar o experimento 2D. Nesse esquema, dois feixes são usados: um para o pulso de excitação e outro para o eixo de detecção. O feixe de excitação é incidido sobre um formatador de pulsos o qual é usado para gerar um pulso duplo, o pulso duplo é então incidido sobre um chopper e o sinal é usado para coletar o sinal usando um trigger em uma câmera CCD. O campo de prova é atrasado em relação ao bombeio e o sinal é coletado na direção do mesmo.

Fonte: Adaptada de SHIM.³²

A.2 resultados

A técnica de 2DE foi utilizada para estudar processos de transferência de energia (ENT) no complexo de metal Ru(tpy)(tpy-An) (onde tpy-An = 4'-(9-antraceno)-2,2':6',2''-tripiridina e tpy = 2,2':6',2''-tripiridina). A compreensão de como os estados deste material se comportam quando diferentes energias o excitam, nos permite ter uma melhor compreensão sobre algumas dinâmicas fundamentais e propriedades eletrônicas deste material. No experimento realizado, mostramos fatias temporais de vários traços 2D na Figura A.3. Podemos notar que, para tempos curtos (500 fs) há um crescimento dos estados relativos ao antraceno $T^3 \leftarrow T^1$ em 420 nm, o que está de acordo com resultados observados anteriormente pelo grupo. Ao mesmo tempo, observamos uma diminuição do pico em 380 nm o qual corresponde tanto ao estado $^3\text{MLCT}$ quanto ao estado T^1 . Tal comportamento pode ser atribuído a transferência de carga no composto do centro de metal para os ligantes sendo populado pelo radical antraceno.

Além disso, ao compararmos diferentes comprimentos de onda do feixe de prova, pudemos observar algumas assimetrias em relação ao comprimento de onda central de

Figura A.3 – Traços 2DE do Ru(tpy)(tpy-An) para diferentes tempos de evolução do sistema. Podemos ver o crescimento dos estados relativos ao antraceno $T^3 \leftarrow T^1$ em 420 nm ao mesmo tempo em que há uma diminuição do pico em 380 nm, o qual corresponde tanto ao estado $^3\text{MLCT}$ quanto ao estado T^1 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

excitação (traços amarelos pontilhados da Figura A2), especialmente se compararmos os picos em 400 nm e 420 nm. Esta evolução ilustra como as energias de excitação do feixe de bombeio influenciam a emissão nos tempos descritos. Apesar de ser bem sutil, pudemos notar uma mudança de comportamento ao longo do tempo de população, tal mudança, indica que diferentes frequências acessam diferentes estados, sendo este comportamento obtido a partir da observação da dinâmica 2DE.

APÊNDICE B

Atividades acadêmicas durante o doutorado

B.1 Publicações

1. **MARTINS, R. J.**; SIQUEIRA, J. P.; FERREIRA, P. H. D.; MISOGUTI, L.; VOSS, T.; MENDONÇA, C. R. Enhancing multi-photon induced excitonic emission of ZnO single crystals by shaping fs laser pulses. **Laser Physics Letters**, v.10, p.105403 - , 2013.
2. CARDOSO, M. R.; **MARTINS, R. J.**; DEV, A.; VOSS, T.; MENDONÇA, C. R. Highly hydrophobic hierarchical nanomicro roughness polymer surface created by stamping and laser micromachining. **Journal of Applied Polymer Science**, v.132, 2015.
3. ALMEIDA, G. F. B.; **MARTINS, R. J.**; OTUKA, A. J. G.; SIQUEIRA, J. P.; MENDONÇA, C. R. Laser induced periodic surface structuring on Si by temporal shaped femtosecond pulses. **Optics Express**, v.23, p.27597 , 2015.
4. **MARTINS, R. J.**; SIQUEIRA J. P.; MENDONÇA, C. R. Effect of SLM pixelation on two-photon fluorescence by applying an off-centered quadratic spectral phase mask. **Laser Physics**, v.26, p.125402, 2016.
5. ALMEIDA, G. F. B.; ALMEIDA J. M. P, **MARTINS, R J.** MENDONÇA, C. R. Third-order optical nonlinearities and fs-microfabrication of waveguides in Gorilla® Glass, **Submetido**, 2017.

B.2 Patentes

- MENDONÇA, C. R.; CARDOSO, M. R.; **MARTINS, R. J.** Processo de nano e microestruturação a laser de superfícies e superfície nano e microestruturada obtida pelo referido processo. 2012. Categoria: Produto. Instituto: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Invenção. Número de registro: BR1020120024918. Número de depósito: 18120002860.

B.3 Participações em eventos científicos

1. **MARTINS, R. J.**; MENDONÇA, C. R. Coherent Control of the Emission Bands of ZnO using genetic Algorithms. **XXXV Encontro nacional da Física da matéria condensada**. Águas de Lindóia, SP Brasil. 2012
2. **MARTINS, R. J.**; MENDONÇA, C. R. Coherent Control of the Emission Bands of ZnO using genetic Algorithms. **Frontiers in Optics/Laser Science XXVIII**. Rochester, NY USA. 2012
3. **MARTINS, R. J.**; SIQUEIRA, J. P.; MISOGUTI, L.; VOSS, T.; MENDONÇA, C. R. Enhancing multi-photon induced excitonic emission of ZnO single crystals by shaping fs laser pulses. **XXXVI Encontro nacional da Física da matéria condensada**. Águas de Lindóia, SP Brasil. 2013
4. **MARTINS, R. J.**; SIQUEIRA, J. P.; MENDONÇA, C. R.; VOSS, T.; MISOGUTI, L. Enhancement of ZnO exciton band via Pulse shaping. **Frontiers in Optics/Laser Science XXIX**. Orlando, FL USA. 2013
5. **MARTINS, R. J.**; MENDONÇA, C. R. Phase-dependence of the optical emission of a vinyleneffluorene copolymer. **XXXVII Encontro nacional da Física da matéria condensada**. Costa do Sauípe, BA Brasil. 2014
6. **MARTINS, R. J.**; MENDONÇA, C. R. Chirp Scanning technique to determine the non-degenerate two-photon absorption. **Ultrafast Phenomena and Nanophotonics XIX/Photonics West 2015**. San Francisco, CA USA. 2015
7. **MARTINS, R. J.**; COOK, J.; MENDONÇA, C. R.; DAMRAUER, N. H. 2D Electronic Spectroscopy of metal complex Ru(tpy)(tpy-An). **25th I-APS Meeting**. Santiago, Chile. 2016