

Espectroscopia multidimensional coerente como ferramenta de caracterização de nanoestruturas

Diogo B. Almeida¹, Luigi Pieri², Leonardo Barros², Lazaro A. Padilha²

¹ Universidade Federal do ABC (UFABC)

² Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)

diogo.almeida@ufabc.edu.br

RESUMO: A crescente diversidade de tecnologias optoeletrônicas exige cada vez maior capacidade de investigação de suas propriedades. Com a espectroscopia multidimensional coerente, obtemos informações detalhadas sobre como as energias de excitação se correlacionam com as de emissão em nossas amostras. Aplicando a técnica no estudo de nanocristais, obtemos a largura de linha da emissão coerente, além de uma caracterização das trocas de energia com os fônons da rede, dentre outras dinâmicas de interesse. O espectro 2D nos permite separar a contribuição de estados excitados com diferentes energias de ressonância, nos permitindo superar a dificuldade de interpretação causada pela inhomogeneidade na amostra. Explorar o potencial dessa técnica pode trazer um salto no entendimento das propriedades optoeletrônicas coerentes de materiais promissores para aplicações em fotônica integrada e em tecnologias quânticas.

Palavras-chave: Espectroscopia Multidimensional Coerente, Óptica não-linear, nanomateriais.

ABSTRACT: The growing diversity of optoelectronic technologies demands an ever-increasing capacity to investigate their properties. With multidimensional coherent spectroscopy, we obtain detailed information on how excitation energies correlate with emission energies in our samples. Applying the technique to the study of colloidal nanocrystals, we obtain the linewidth of coherent emission, as well as a characterization of energy exchanges with lattice phonons, among other dynamics of interest. The 2D spectrum allows us to separate the contribution of excited states with different resonance energies, enabling us to overcome the difficulty of interpretation caused by inhomogeneity in the sample. Exploring the potential of this technique can bring a leap in the understanding of the coherent optoelectronic properties of promising materials for applications in integrated photonics and quantum technologies.

Keywords: Multidimensional Coherent Spectroscopy, Non-linear optics, Nanomaterials.

<http://doi.org/10.5281/zenodo.21396660>

A popularização de sistemas de laser pulsados no regime de poucos femtossegundos, a partir da década de 1990, permitiu-nos observar a dinâmica de processos fotoinduzidos através das espectroscopias ópticas ultrarrápidas. Essa janela de tempo e frequências engloba diversos processos dinâmicos envolvendo portadores de carga como fotoluminescência, ionização por impacto, termalização de portadores, vibrações moleculares e decoerência de estados eletrônicos. Desse modo, a caracterização permitida pelas espectroscopias ultrarrápidas passa a ser essencial tanto para a evolução de tecnologias optoeletrônicas já existentes, quanto para tecnologias emergentes, notadamente as voltadas às energias renováveis e à computação, comunicação e sensoriamento quânticos.

Nas espectroscopias ultrarrápidas, monitoramos a dinâmica de propriedades de uma amostra através de sua resposta óptica não-linear, tipicamente de terceira ordem [1], fazendo-a interagir com uma sequência de pulsos ultracurtos. A técnica mais conhecida dessa família é o bombeio-e-prova (*pump-and-probe*). Numa típica medida, um primeiro pulso “bombeia” a amostra, excitando seus portadores de carga, mudando as distribuições de carga e populações de estados eletrônicos. Após um intervalo de tempo T , um segundo pulso “prova” a amostra fora de equilíbrio. Ao escanarmos o intervalo entre os pulsos, a variação da intensidade do feixe de prova após interagir com a amostra nos permite obter o perfil de relaxação dos portadores.

O sinal advindo da amostra pode ser detectado via um fotodiodo, recuperando a dinâmica dos portadores através do perfil de intensidade do sinal. Podemos também aproveitar o sinal espectralmente largo e efetuar a detecção com um espectrômetro, dando origem a um espectro de absorção transiente, que nos dá um panorama dos diferentes fenômenos fotoexcitados pelo bombeio e seu tempo de interação/recuperação. A técnica do bombeio-e-prova, mesmo sendo um enorme avanço frente a medidas de absorção linear, não nos fornece informações sobre a interação dos centros espalhadores da amostra com o pulso de bombeio e suas diferentes componentes espectrais.

Essa informação extra pode ser acessada ao dividirmos o pulso de bombeio em dois sub-pulsos. O intervalo de tempo (τ) entre os dois primeiros pulsos pode ser também varrido e, ao efetuarmos uma transformada de Fourier em função desse

intervalo, obtemos a resposta da amostra em função da frequência (energia) de excitação. Nesse esquema de 3 pulsos, o intervalo entre o segundo e o terceiro pulso, correspondente ao intervalo entre o bombeio e a prova, codifica a informação transiente sobre os estados de portadores excitados. O terceiro pulso ainda age como prova, induzindo a emissão de um sinal coerente de mistura de quatro ondas, M4O, após um intervalo (t). Um quarto pulso pode ser usado para interferir com o sinal, em um processo denominado detecção heteródina.

Nesse panorama a espectroscopia multidimensional coerente (EMC) pode ser considerada uma extensão do bombeio-e-prova ao fazermos uso do esquema de múltiplos intervalos de tempos, permitindo o acesso a uma vasta gama de assinaturas espectrais de decoerência e fenômenos de muitos corpos, mesmo na presença de alargamentos inhomogêneos.

Para termos acesso às informações codificadas nos campos elétricos em função dos atrasos entre pulsos, com resolução da ordem de femtossegundos, é necessária a caracterização completa desses campos elétricos, com amplitude e fase. Assim, a montagem experimental requer controle dos intervalos de tempo e estabilidade mecânica melhores do que os comprimentos de onda envolvidos. Tal imposição é atingida com várias estratégias instrumentais, como estabilização ativa dos caminhos ópticos ou escolha apropriada da geometria do experimento [2].

Pela sua natureza coerente, os intervalos de tempo entre os pulsos podem ser convertidos em eixos de energia (de excitação, evolução de população, emissão) por transformada de Fourier, gerando *plots* 2D ou até 3D [3].

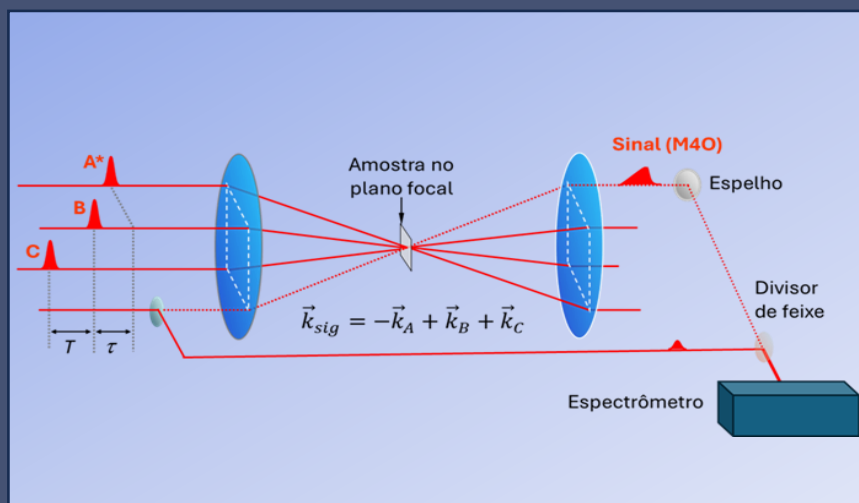


Figura 1: Ilustração de uma montagem experimental de EMC com geometria Box-CARS. Três pulsos atingem a amostra em diferentes instantes e são alinhados de modo a formarem três vértices de um quadrado. O sinal da amostra, devido ao casamento de vetor de onda, surge no quarto vértice do quadrado, separando o sinal dos pulsos laser. O sinal então é misturado com um oscilador local e detectado por um espectrômetro

A filtragem do sinal não-linear de uma montagem de EMC pode ser feita de várias formas. Na figura 1 abaixo, ilustramos uma montagem que utiliza o casamento do vetor de onda (*box-CARS*, nesse caso) para isolar espacialmente o sinal dos demais pulsos e direcioná-lo para o detector [4]. Existem outros arranjos geométricos para casamento de vetor de onda. Também é cada vez mais comum o de feixes colineares, nos quais o sinal é isolado através da variação da frequência de cada trem de pulso com moduladores acústico-ópticos e filtragem via *lock-in*.

Nanoestruturas compreendem uma classe de sistemas cujos componentes são submetidos a efeitos de confinamento quântico em ao menos uma de suas dimensões espaciais. Pequenas mudanças na topologia e arquiteturas desses sistemas se traduzem em modificações substanciais em suas propriedades optoeletrônicas, o que os faz atrativos para inúmeras tecnologias. Um dos grandes desafios enfrentados para sua aplicabilidade é intrínseco à fabricação de estruturas de dimensões reduzidas: a presença de flutuações das dimensões ao comparamos diferentes elementos do conjunto (e.g. distribuição de tamanho num aglomerado nanopartículas, flutuações na espessura de um filme fino ou poço quântico). Na caracterização optoeletrônica, isso se traduz num alargamento (inomogêneo) dos picos espectrais, dificultando substancialmente a caracterização da estrutura fina dos níveis de energia e demais interações sutis de muitos corpos (e.g. espalhamento elétron-fônon).

Com a sequência de pulsos adequada, a EMC é capaz de separar as contribuições homogêneas e inomogêneas do sinal, sanando uma das maiores dificuldades de se investigar amostras em um *ensemble*. Efetivamente, podemos obter, com uma amostra contendo inúmeras nanoestruturas, assinaturas espectrais sutis similares a espectroscopias de partícula única, mas com sinal intenso o suficiente para resolvermos sua dinâmica temporal.

O tipo de espectro mais adequado para isso é o chamado espectros de refasagem [2]. Nele, o primeiro pulso é conjugado (vetor de onda negativo) em relação aos outros dois e o intervalo entre o segundo e terceiro pulso, T , é fixado. A interação com os pulsos conjugados faz com que a evolução de fase da polarização induzida em cada espécie fotossensível da amostra pelos pulsos entre em sincronia novamente (o primeiro pulso coloca todos os dipolos emissores em sincronia em $t=0$) gerando um sinal denominado

“eco de fótons” [2]. Nesse momento em que todas as oscilações estão novamente em fase, obtemos a informação homogênea dos componentes da amostra.

Na figura 2, à esquerda, mostra-se um espectro 2D de refasagem de pontos quânticos de CdSe com casca de CdS, a uma temperatura de 4K. O eixo de excitação aparece invertido pois o primeiro pulso tem vetores de onda conjugado em relação aos demais.

Assinaturas espectrais ao longo da diagonal (linha pontilhada azul) correspondem a sinais de emissão de mesma energia à excitação (interações sem mudança de energia, como a zero *phonon line*, ZPL, nesse caso). Elementos fora da diagonal indicam troca de energia e acoplamentos entre estados, como éxciton-fônon e éxciton-éxciton.

Num espectro 2D de EMC, as respostas homogêneas e inhomogêneas do sinal se manifestam em direções perpendiculares. Ao selecionarmos uma fatia antidiagonal do gráfico (linha tracejada vermelha) estamos, efetivamente, isolando a resposta homogênea de uma subfamília de osciladores de mesma frequência ressonante.

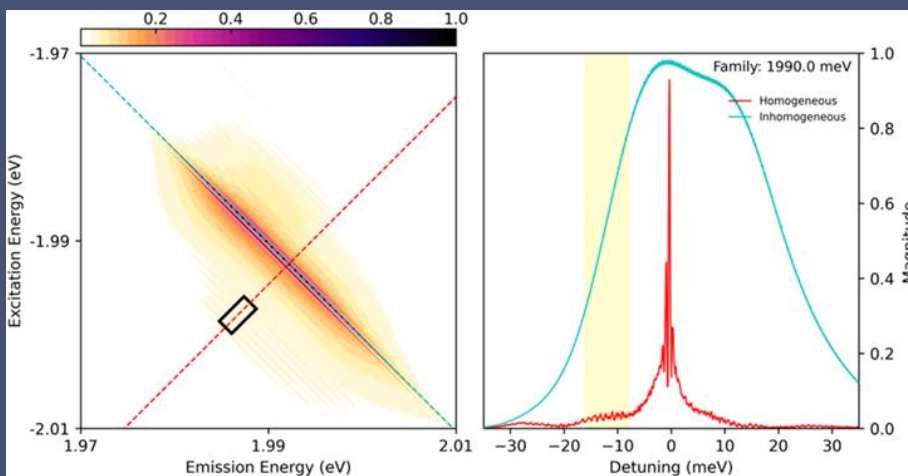


Figura 2: Espectros 2D de uma amostra de pontos quânticos de CdSe com casca de CdS com stress na interface à temperatura de 4K (esquerda). À direita: perfil da resposta homogênea de uma porção da amostra (vermelho) e de sua respectiva resposta inhomogênea (azul).

A Figura 2, à direita, mostra uma fatia diagonal correspondente à resposta inhomogênea do sistema (curva azul) e sua contrapartida homogênea (curva vermelha). Ao examinarmos a curva homogênea facilmente identificamos a ZPL, cuja largura nos oferece a medida direta tempo de decoerência do estado e um pedestal inferior correspondente ao espalhamento de fônons acústicos. Essa amostra em específico apresenta lobos laterais em -10 meV (separação entre buraco leve e pesado, indicando acoplamento) e -26 meV (fônon LO do CdSe). A ZPL está se subdividindo em outros picos,



o que atribuímos à quebra de degenerescência do estado no topo da banda de valência gerado pelo stress na interface do PQ. Essa descrição de apenas um espectro 2D ilustra a riqueza de informações que podemos obter da amostra, relevantes para a caracterização de sistemas de tecnologias quânticas.

Esses espectros foram obtidos num sistema montado no IFGW-Unicamp pelo primeiro e último autores deste trabalho e, até onde se sabe, é o único sistema no Brasil. Nesse trabalho, mostramos a versatilidade da técnica e a abrangência de sistemas passível de se beneficiar com esse tipo de caracterização. Essa família de técnicas é cada vez mais difundida no exterior, com sistemas comerciais disponíveis para compra e um dos objetivos desse trabalho é a apresentação da técnica e da divulgação de nosso sistema experimental para o crescimento local dessa comunidade.



REFERÊNCIAS

- [1] Cundiff, S. T., "Optical two-dimensional Fourier transform spectroscopy of semiconductor nanostructures", *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 29(2), A69-A81, 2012, <https://doi.org/10.1364/OE.16.004639>.
- [2] Smallwood, C. L. and S. T. Cundiff, "Multidimensional Coherent Spectroscopy of Semiconductors", *Laser & Photonics Reviews*, 12(12), 1800171, 2018, <https://doi.org/10.1002/lpor.20180017>.
- [3] Cundiff, S. T., "Optical three-dimensional coherent spectroscopy", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(18), 8193-8200, 2014, <https://doi.org/10.1039/C4CP00176A>.
- [4] Bristow, A.D., *et al.*, "A versatile ultrastable platform for optical multidimensional Fourier-transform spectroscopy" *Review of Scientific Instruments*, 80(7), 073108, 2009, <https://doi.org/10.1063/1.3184103>.