

Tiago Bonicelli Gambarotto

**Desenvolvimento e instrumentação de um
sistema de fluorescência com alta resolução
espacial e temporal**

São Carlos - SP

2025

Tiago Bonicelli Gambarotto

Desenvolvimento e instrumentação de um sistema de fluorescência com alta resolução espacial e temporal

Trabalho de Conclusão de Curso da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de bacharel em Física.

Universidade Federal de São Carlos

Departamento de Física

Orientador: Marcio Daldin Teodoro

São Carlos - SP

2025

Dedico este trabalho à minha família e amigos.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, à minha família. Em especial, ao meu avô Antônio, que sempre foi minha maior inspiração de vida, minha irmã Cibele, por me incentivar a seguir em frente, minha mãe Patrícia, cuja calma e apoio foram fundamentais nos momentos mais difíceis, minha vó Clara, que me ajudou nos momentos mais difíceis, meu irmão canino Élvís e meu irmão felino Chico por estarem sempre ao meu lado, trazendo conforto nos momentos tristes e alegria nos momentos felizes.

Também sou imensamente grato ao meu orientador, Marcio Daldin Teodoro, por sua dedicação, paciência e por estar sempre disposto a me ajudar, independentemente da ocasião, compartilhando seus conhecimentos tanto em sala de aula quanto no laboratório.

Aos meus amigos de curso, Daiel, Eron, Barone, Brambila, Thales, Luan, Gabriel, Gui Lanches, Ciuffa, Simão e Navarro, agradeço por estarmos sempre unidos, dividindo risadas e superando juntos os desafios da graduação.

E um agradecimento especial aos meus amigos do GNS, André, Gabriel, Jacó, Virso, Alessandra, Fredão e Andreij, pelas manhãs e tardes no mezanino, onde sempre encontrei apoio, aprendizado e momentos de descontração, tornando esse espaço um lugar ainda mais especial.

Por fim, expresso minha gratidão aos professores da graduação que me proporcionaram o conhecimento essencial para a realização deste trabalho. Em especial, agradeço ao Prof. Dr. Adenilson Chiquito, Prof. Dr. Maycon Motta, Prof. Dr. Javier Ramos Caro e Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira.

*"Como físico, não tenho medo da morte. A única coisa que temo é o tempo."
(Professor Brand, *Interestelar*)*

Resumo

A exploração dos estados eletrônicos da matéria tem gerado uma série de descobertas científicas em diversos domínios de pesquisa ao longo do tempo. A interação da radiação eletromagnética com a matéria é uma base fundamental para várias técnicas experimentais que investigam a estrutura eletrônica e as escalas temporais de processos dinâmicos. Especificamente, as espectroscopias de fluorescência e de fluorescência resolvida no tempo desempenham um papel crucial na investigação desses processos. Estas técnicas espectroscópicas revelam informações sobre a estrutura eletrônica da amostra e a evolução temporal dos estados excitados. Devido à importância desses estudos, a proposta deste trabalho é focada na implementação dessas técnicas com um laser sintonizável e um detector de alta resolução temporal (1 ps), operando em ampla faixa espectral e de temperatura. O laser sintonizável permite explorar seletivamente diferentes estados eletrônicos, e a alta resolução temporal capta eventos ultrarrápidos de maneira eficiente e direta. Esta abordagem avançará o entendimento dos estados eletrônicos e processos dinâmicos na matéria, proporcionando uma poderosa ferramenta experimental para diversos grupos de pesquisa atuando nesta linha de pesquisa.

Palavras-chaves: Fotoluminescência, alta resolução espacial e temporal, óptica não linear

Abstract

Historically, the studies of the electronic states of matter has led to a series of scientific discoveries across various research domains. The interaction of electromagnetic radiation with matter is a fundamental basis for several experimental techniques that investigate the electronic structure and the timescales of dynamic processes. Specifically, fluorescence spectroscopy and time-resolved fluorescence spectroscopy play a crucial role in studying these processes. Fluorescence spectroscopy reveals information about the sample's electronic structure, while time-resolved fluorescence observes the temporal evolution of excited states. Due to the importance of these studies, the focus of this work is on the implementation of these techniques using a tunable laser source and a high temporal resolution detector (1 ps), operating over a wide spectral and temperature range. The tunable laser allows for selective exploration of different electronic states, and the high temporal resolution captures ultrafast events. This approach will advance the understanding of electronic states and dynamic processes in matter, providing a powerful experimental tool for various research groups.

Keywords: Photoluminescence, Temporal and spatial high resolution, nonlinear optic

Lista de ilustrações

Figura 1 – Diagrama contendo o processo de PL para um semiconductor de bandgap direto, com excitação de frequência ν_L e emissão de frequência ν . A PL consiste na excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução através de luz com energia maior ou igual a energia de <i>gap</i> (E_g) do material, promovendo um elétron da banda de valência para a de condução com a geração de um buraco na banda de valência. Após a excitação, ambos os portadores relaxam para os respectivos fundos de suas bandas através da emissão de fônons, com a consequente recombinação óptica e emissão de luz.	3
Figura 2 – Laser sintonizável modelo picoEmerald.	5
Figura 3 – Representação esquemática do funcionamento do cristal não linear, em uma cavidade ressonante.	5
Figura 4 – Ilustração dos níveis de energias envolvidos na geração de segundo harmônico.	7
Figura 5 – Representação do dispositivo OPO e da cavidade do laser.	8
Figura 6 – Foto do interior do SHG, destacando os principais componentes para a instalação e o caminho do feixe signal (flexa azul) e o feixe idler (flexa verde).	10
Figura 7 – Representação do funcionamento do <i>Pulse picker</i> (figura à esquerda) e o interior do <i>pulse picker</i> , destacando seus principais componentes: (1) Controle vertical do foco; (2) Controle horizontal do foco; (3) ajuste da posição horizontal; (4) Controle de inclinação; (5) Controle de inclinação horizontal; (6) Ajuste da posição Z horizontal; (7) Ajuste da posição Y horizontal; (8) Controle do ângulo de Brewster; (9) Controle do ângulo de Bragg; (10) Trava do ângulo de Bragg; (11) Ajuste de posição vertical; (12) Trava do ângulo de Brewster; (13) Parafuso de ajuste; (14) Janela de entrada do feixe; (15) Janela de saída do feixe.	11
Figura 8 – Eficiência do feixe de saída do <i>pulse picker</i> em função da frequência. Fonte: APE-Berlin	12
Figura 9 – Representação esquemática feita no software Blender do alinhamento das três partes envolvidas como fontes de excitação.	13
Figura 10 – Representação esquemática do escudo térmico (figura à esquerda) onde esta localizado os módulos piezoelétricos (figura à direita), contendo: a) suporte da amostra, b) dois posicionadores para o movimento em 2 direções laterais, c) placa espaçadora e d) uma ligação de acoplamento térmico.	15

Figura 11 – Representação esquemática da técnica de microscopia confocal.	17
Figura 12 – Representação esquemática do princípio de funcionamento da <i>streak camera</i>	19
Figura 13 – Representação esquemática feita no software Blender do acoplamento entre a <i>streak camera</i> e o espectrômetro.	21
Figura 14 – Foto da óptica instalada no topo do criostato para a utilização da técnica de microscopia confocal, destacando os 3 principais canais: canal de detecção, inspeção e excitação.	24
Figura 15 – Mapa espectral e temporal do laser emitindo em 603nm para uma janela temporal de: (a) 75 ps e (b) 2 ns.	26
Figura 16 – Gráfico correspondente da equação 3.1, com escala: (a) Linear e (b) logarítmica, na qual é possível extrair o tempo de decaimento óptico de maneira direta.	28
Figura 17 – Gráficos da distribuição Poissoniana, com diferentes valores de \bar{n}	29
Figura 18 – Gráfico do ruído dos sinais, com diferentes contagens.	30
Figura 19 – Gráfico do decaimento temporal utilizando: (a) pulso de largura finita; (b) pulso assimétrico.	31
Figura 20 – Exemplo da fotoluminescência emitida por um poço quântico de Arseneto de Gálio e os correspondentes decaimentos temporais.	33

Sumário

	Introdução	1
1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
1.1	Fotoluminescência	3
1.2	Os Equipamentos	4
1.2.1	Laser e Óptica não linear	4
1.2.2	Geração de Segundo Harmônico	6
1.2.3	Optical Parametric Oscillator (OPO)	8
1.2.3.1	Emitindo luz no UV-VIS	9
1.2.3.2	Selecionando as frequências de emissão	11
1.2.4	Transmissão de luz por fibra óptica	13
1.3	Criostato	15
1.3.1	Microscopia confocal	16
1.4	Detecção	19
2	A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO E EM EXCITAÇÕES CONTÍNUAS	23
2.1	Integração entre os equipamentos	23
2.2	Óptica do criostato	23
2.2.1	Caracterização das resoluções temporais e espectrais	24
3	FORMAS DE ANÁLISES	27
3.1	Extraindo Tempos de Vida a Partir de Dados Sequenciais	27
3.1.1	Decaimento Exponencial	27
3.1.2	Ruído	28
3.1.3	Convolução com IRF	30
3.1.4	Múltiplas Componentes de Decaimento	32
3.2	Exemplo de Uso	33
	Considerações Finais	35
	Referências	37

Introdução

Este trabalho de conclusão de curso é dedicado a instrumentação de um sistema optoeletrônico, com o objetivo específico de integrar três equipamentos, a saber: um laser pulsado sintonizável, um sistema de detecção de ondas contínuas e temporais e um criostato. A técnica central que fará a integração será a microscopia confocal, que permite a obtenção de mapas de fluorescência estacionária e resolvida no tempo com altíssima resolução espacial e espectral. Essa técnica proporciona uma resolução espacial no limite de difração da luz e uma resolução temporal de poucos picosegundos, além de operar em diferentes intervalos de temperatura. Portanto, este trabalho tem um grande potencial técnico ao combinar diferentes equipamentos para implementar uma técnica experimental poderosa, que poderá ser utilizada por diversos grupos de pesquisa atuando em um amplo campo de investigação.

Em primeiro lugar, o laser utilizado se destaca por ser um dispositivo que emite luz em amplo espectro, com larguras estreitas de pulso de 1,6 ps, sendo controlado inteiramente por software e fabricado no estilo “tudo em um”, em que o laser de bombeio é integrado dentro do sistema principal. A frequência de emissão deste laser quando associado a largura estreitas de pulso, exibe um dos melhores cenários possíveis do ponto de vista de excitação para medidas de alta resolução temporal. Contudo, em medidas de processos com tempos de decaimento mais longos, é necessária a redução da frequência de pulso do laser para assim aumentar a janela de detecção temporal. Frente a isso, este laser estará associado também a um dispositivo chamado de *pulse picker*, que permite reduzir a frequência de pulso do laser em diversas ordens de grandeza, acessando assim janelas temporais de até milissegundos. Desta forma, este laser possui um amplo espectro de emissão de 350 a 1980 nm, sendo assim, uma das mais amplas fontes de excitação para medidas optoeletrônicas dependentes do tempo.

A parte da detecção será feita com um detector chamado de *streak camera* (SC), composto por um espectrômetro, SC e detector de ondas contínuas com detecção de luz no intervalo do ultravioleta ao infravermelho próximo e com resolução temporal de até 1 ps. Trata-se de um sistema consolidado a décadas na área de detecção de decaimentos ópticos ultrarrápidos. Embora outros sistemas também possam atingir resoluções desta ordem ou até superiores, a escolha por esta técnica deve-se a facilidade de uso e obtenção de mapas espaciais e temporais simultâneos que revelam de maneira precisa o comportamento interligado entre dinâmica temporal e espacial. Em combinação com o laser descrito acima, tempos de vida de estado eletrônico excitado na escala de 10^{-12} s (ps) poderão ser facilmente medidos, fornecendo assim, com uma alta resolução temporal e espectral.

Finalmente, para permitir a aplicação da técnica de fluorescência resolvida no tempo em função da temperatura da amostra, um criostato será integrado ao sistema, que consiste em um sistema de ciclo fechado de hélio que opera no intervalo de 3.7 a 300 K, sendo isento de vibração mecânica e com alta estabilidade de temperatura (10 mK). A amostra é posicionada na horizontal abaixo da janela óptica superior, o que permite o uso de lentes objetivas com altos valores de abertura numérica para atingir diâmetros de feixe limitados apenas pela difração, assim como uso de lentes com menores valores de abertura numérica para situações em que maiores diâmetros do laser focalizados na amostra sejam necessários.

Estes três equipamentos foram integrados entre si e posicionados no topo de uma mesa óptica, a qual esta conectada a isoladores de vibração pneumático, fornecendo assim a estabilidade necessária para a correta instalação das técnicas e espaço suficiente para futuras implementações que se façam necessárias.

Este trabalho de conclusão de curso está dividido da seguinte maneira. No capítulo 1 é apresentado uma fundamentação teórica que engloba todos os aspectos necessários para o entendimento da instrumentação proposta. O capítulo 2 demonstra a integração entre os equipamentos e a resolução temporal final medida. O capítulo 3 descreve a forma de análise dos transientes temporais e exemplos de resultados obtidos. Finalmente, o capítulo 4 apresenta as conclusões e perspectivas futuras para este trabalho.

1 Fundamentação Teórica

Nesse capítulo será feito uma breve descrição teórica dos principais tópicos necessários para o desenvolvimento deste trabalho e análise dos resultados obtidos.

1.1 Fotoluminescência

A fotoluminescência (PL), ou fluorescência, é um fenômeno físico que consiste na emissão espontânea de luz de um material sob excitação óptica. Em princípio, a incidência de um fóton que possui uma energia geralmente maior do que a energia do *bandgap* da amostra promove sua absorção, gerando estados excitados que posteriormente relaxam através de processos radiativos e não-radiativos. Dessa forma, para os casos em que há relaxação radiativa, os portadores de carga retornam ao estado fundamental emitindo luz com a mesma energia da transição óptica envolvida, como ilustrado na Figura 1 [1; 2]. Devido ao seu caráter não-destrutivo, é possível utilizar a PL para caracterizar a estrutura eletrônica e as transições ópticas de diferentes materiais através de seu espectro de emissão, possibilitando identificar níveis de energia e seus spins, impurezas da amostra, gap de energia, etc.

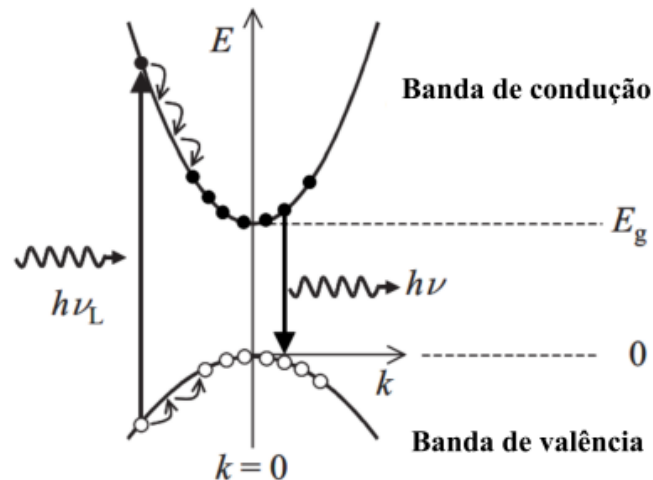


Figura 1 – Diagrama contendo o processo de PL para um semicondutor de bandgap direto, com excitação de frequência ν_L e emissão de frequência ν . A PL consiste na excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução através de luz com energia maior ou igual a energia de *gap* (E_g) do material, promovendo um elétron da banda de valência para a de condução com a geração de um buraco na banda de valência. Após a excitação, ambos os portadores relaxam para os respectivos fundos de suas bandas através da emissão de fônons, com a consequente recombinação óptica e emissão de luz.

Fonte: adaptado de [2].

Na fotoluminescência, os processos mais estudados envolvem as transições entre bandas, entre níveis excitônicos e níveis de defeitos. De maneira geral, em baixas temperaturas e para materiais semicondutores, a formação de éxcitons é favorecida, e a taxa de recombinação é proporcional à densidade de portadores [3], com um aumento significativo da intensidade de emissão e estreitamento da sua largura de linha em comparação com o regime de temperatura ambiente. Desta forma, as análises das emissões ópticas se tornam mais diretas e simples quando no regime de temperaturas criogênicas, em que uma ampla gama de fenômenos só podem ser estudados nestas condições.

Do ponto de vista técnico, a espectroscopia de fotoluminescência é comumente implementada por meio da utilização de lasers com energia suficiente para excitar a amostra e detectores sensíveis para captar sua emissão. Desse modo, através do espectro de fotoluminescência obtido, podemos analisar a energia, largura e intensidade dos picos de emissão característicos da amostra, que são objetos de estudos tipicamente em função de parâmetros externos, tais como campos eletromagnéticos, potência de excitação, temperatura, etc.

Portanto, este trabalho será dedicado a instrumentação de um sistema de fluorescência operando em amplo intervalo de temperatura e de alta resolução temporal e espectral.

1.2 Os Equipamentos

A técnica de fluorescência resolvida temporal e espectralmente em função da temperatura proposta neste trabalho foi desenvolvida principalmente pela integração de três equipamentos: laser, criostato e detectores do tipo CCD (*Charged Coupled Device*) e *streak camera*. Na sequência serão descritos cada um destes equipamentos e os princípios de funcionamento correspondentes.

1.2.1 Laser e Óptica não linear

O primeiro equipamento implementado neste trabalho foi um laser pulsado fabricado pela empresa APE-Berlin, modelo picoEmerald (Figura 2), que possui o funcionamento baseado em um gerador de segundo harmônico e um *optical parametric oscillator* (OPO). Este laser opera em duas faixas espectrais, chamadas de *Signal* e *Idler*, com emissões nos respectivos intervalos de comprimento de onda de 700 a 990 nm e 1080 a 1950 nm, nas quais as larguras temporais de pulsos são menores do que 2 picosegundos, com alta potência (até 0,9 W em 800 nm) e largura espectral inferior a 1 nm.

O princípio de funcionamento deste laser baseia-se inicialmente, em um feixe oriundo de um laser de bombeio operando em 1032 nm, com 8 W de potência e 10 ps de largura de pulso, que, por sua vez, bombeia um gerador de segundo harmônico, convertendo o



Figura 2 – Laser sintonizável modelo picoEmerald.
Fonte: retirado de [4].

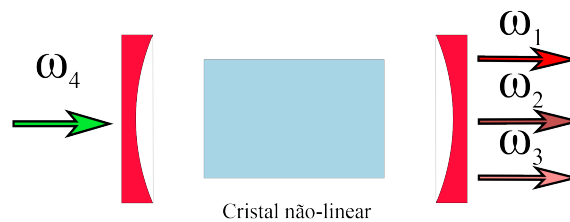


Figura 3 – Representação esquemática do funcionamento do cristal não linear, em uma cavidade ressonante.

Fonte: adaptado de [5].

comprimento de onda de 1032 nm para 516 nm com potência de saída em torno de 3.5 W. Na sequência, o feixe de 516 nm incide sobre um compressor de pulso, reduzindo sua largura temporal para menos de 2 ps, para então bombear o cristal principal do sistema constituído por um cristal não linear dentro de uma cavidade ressonante, chamado de OPO. Como ilustrado na Figura 3, ao final do processo, três feixes são transmitidos com frequências ω_1 (signal), operando na faixa de 700 a 990 nm, ω_2 (*idler*), operando na faixa de 1080 a 1950 nm e ω_3 (bombeio residual), operando em 1032 nm. Portanto, este dispositivo permite a geração de uma ampla gama de comprimentos de onda de luz a partir de um único sistema, tornando-o extremamente versátil para diversas aplicações científicas.

Como descrito acima, este laser tem sua origem em processos físicos de óptica não linear de segunda ordem, que possui como base o estudo dos fenômenos que ocorrem devido a modificação das propriedades ópticas de um meio não linear ao interagir com a luz. Em um meio linear, a resposta óptica depende linearmente com o campo eletromagnético incidente. Neste sentido, podemos descrever a polarização induzida nesse meio com base

na relação a seguir:

$$P(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t), \quad (1.1)$$

onde $P(t)$ representa a polarização, ϵ_0 representa a permissividade do vácuo, $\chi^{(1)}$ representa a susceptibilidade linear do meio e $E(t)$ a dependência temporal do campo elétrico. Agora, em um meio não linear, devemos considerar também respostas não lineares da polarização em relação ao campo incidente. Assim, a equação 1.1 deve ser expandida em uma série de potências, e com isso temos:

$$P(t) = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots], \quad (1.2)$$

em que $P^{(2)}(t) = \chi^{(2)} E^2(t)$ representa a polarização não linear de segunda ordem, $P^{(3)}(t) = \chi^{(3)} E^3(t)$ representa a polarização não linear de terceira ordem e assim por diante. Ainda, a magnitude de $\chi^{(n)}$ decresce consideravelmente conforme a ordem n do efeito aumenta [5], tornando fenômenos de ordens maiores menos prováveis de acontecerem. Assim, para observar fenômenos ópticos não lineares é necessário utilizar fontes de luz de altas intensidades, sendo que esta propriedade é proporcional ao quadrado do campo elétrico associado a onda eletromagnética. No entanto, fontes de luz com potências elevadas podem também danificar o material não linear a ser usado. Desse modo, para investigar fenômenos ópticos não lineares geralmente são utilizados lasers pulsados, graças as altas potências de pico que os mesmos atingem, porém, com potências médias moderadas. Por exemplo, lasers ultrarrápidos tipicamente exibem frequências de pulso de até 80 MHz, o que se traduz em dois pulsos separados por um intervalo de tempo de 12,5 ns, o que reduz significativamente a potência média do mesmo em relação as potências de pico de cada pulso individual.

Em particular, iremos discutir abaixo dois efeitos não lineares de segunda ordem que são utilizados na instrumentação implementada durante este trabalho de conclusão de curso.

1.2.2 Geração de Segundo Harmônico

A geração de segundo harmônico é um processo óptico de segunda ordem onde dois fótons de frequência ω interagem com um material não linear e geram um fóton de frequência 2ω . Nesta interação com o material, temos a aniquilação de dois fótons com frequência ω e simultaneamente ocorre a criação de um fóton com frequência 2ω em um único processo quântico, que está representado na Figura 4. Nesta figura, temos que a linha continua representa o estado fundamental do elétron e as linhas tracejadas representam níveis virtuais [5]. Este é o processo que ocorre no bombeio do OPO (Picoemerald), em que um laser de fibra construído pela fabricante NKT Photonics emite luz em 1032 nm

com aproximadamente 8 W e gera o feixe de bombeio do OPO com emissão em 516 nm com aproximadamente 3.5 W de potência.

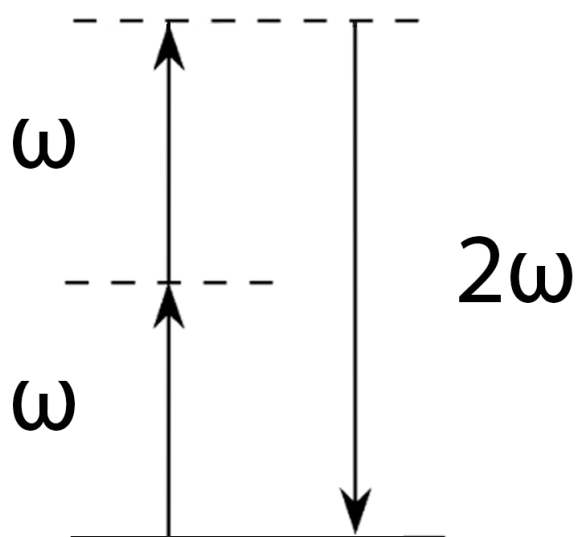


Figura 4 – Ilustração dos níveis de energias envolvidos na geração de segundo harmônico.
Fonte: adaptado de [5].

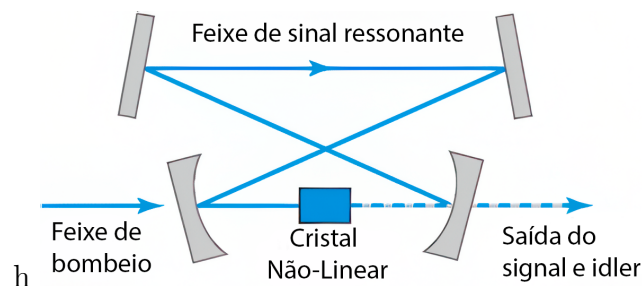


Figura 5 – Representação do dispositivo OPO e da cavidade do laser.

Fonte: adaptado de [7].

1.2.3 Optical Parametric Oscillator (OPO)

Um OPO, como foi representado na Figura 3, é um dispositivo óptico que utiliza um material não linear para converter um feixe incidente de determinada frequência em outros dois feixes com frequências distintas por meio de um processo não linear de segunda ordem. A Figura 5 mostra a ilustração do cristal não linear e da cavidade do laser. Inicialmente, um feixe de bombeio com frequência ω_p é incidido no material, gerando outros dois feixes com frequências ω_s e ω_i , tal que $\omega_p = \omega_s + \omega_i$ [6]. Nesta situação, as frequências ω_s e ω_i são determinadas pelo casamento de fase que ocorre no OPO, fazendo com que uma determinada faixa de frequência possa ser obtida nesse dispositivo variando a orientação do cristal. Novamente, as letras "s" e "i" representam os feixes chamados inicialmente de *signal* e *idler* para as faixas de emissão do laser Picoemerald.

Portanto, para se obter alta resolução de medidas de fluorescência resolvidas no tempo, o primeiro equipamento a ser escolhido é o laser de excitação, em que a resolução temporal depende de diversos fatores, dentre eles, a largura temporal de emissão do próprio laser. Dito de outra forma, quando pulsos consecutivos de um feixe de laser são utilizados para excitação do material, os fótons emitidos pela amostra só serão detectados via um sistema de contagem de fótons associado a um detector se forem emitidos dentro do intervalo temporal compreendido entre dois pulsos de laser consecutivos. Isto é, quanto maior a largura do pulso maior a probabilidade de que o fóton emitido esteja dentro do intervalo temporal compreendido pelo próprio pulso do laser, o que o torna um fóton não detectável. Sendo assim, lasers comerciais exibem uma variedade de larguras de pulsos. Por exemplo, lasers de diodo pulsados tornaram-se populares por apresentarem um baixo custo de aquisição, com emissão em um comprimento de onda único, e que, assim, podem servir à muitos propósitos. Contudo, tipicamente a potência de saída para frequência máxima é de poucos miliWatts, e a largura temporal varia em torno de 100 a 500 ps, dependendo da potência de excitação. Por outro lado, existem lasers comerciais extremamente rápidos, com larguras de pulso na ordem de 100 femtosegundos (fs) e que permitem a melhor resolução temporal em termos de fonte de excitação. Tais lasers podem ser fabricados com emissão em comprimento de onda fixo utilizando tecnologias de fibras ópticas como meio ativo, ou pela fabricação de lasers cujo cristal não linear é a liga Titânio:Sáfra.

Este último, provavelmente é a fonte de luz pulsada de maior popularidade na história [8]. Estes cristais são bombeados por um laser de alta potência emitindo em 532 ou 1045 nm, e geram luz pulsada no intervalo típico de 690 a 1040 nm. Dois modelos podem ser encontrados nesta linha. O primeiro emitindo em fs e do tipo "tudo-em-um", em que o controle completo do sistema é feito via software. Já o segundo modelo tem por princípio um alinhamento e escolha do comprimento de onda feitos manualmente, e podem emitir pulso de luz com larguras temporais tipicamente de 120 fs ou 2 ps (picosegundos). Contudo, tal alinhamento rotineiro não é uma tarefa trivial, e demanda alta experiência para o correto funcionamento.

Desta forma, a escolha pelo modelo de laser apresentado aqui deve-se ao fato de que trata-se do único dispositivo disponível na atualidade que emite pulsos de luz em um amplo intervalo espectral (que nenhum outro laser é capaz de atingir), com larguras de pulsos inferiores a 2 ps (medida a 800 nm releva uma largura de 1.6 ps - esperada para todo o intervalo espectral) e que opera de forma totalmente automatizada, sem necessidade de alinhamento mecânico periódico. De forma resumida, o controle da emissão do comprimento de onda é feito através da posição do cristal, que é aquecido a uma temperatura típica de 140 °C e mantido com controle preciso de temperatura através do resfriamento via um chiller (ciclo fechado de água) que também faz o resfriamento do laser de bombeio. Desta forma, o sistema torna-se compacto e a ausência de partes móveis o torna um laser extremamente estável e com uma largura de emissão espacial inferior a 1 nm. Outra opção de escolha seriam os lasers de tunelamento com larguras temporais dos pulsos de fs, o que poderia ser considerado uma melhor escolha em termos de resolução temporal. Contudo, tais larguras de pulso resultam em larguras espaciais muito grandes (da ordem de 10 nm), o que inevitavelmente leva a uma piora na resolução espectral almejada para este setup. Ainda, lasers de fs exibem altas potências de pico, que eventualmente podem levar ao dano permanente de determinadas amostras que serão investigadas. Finalmente, como será demonstrado à frente, também utilizaremos este laser acoplado em fibras ópticas do tipo monomodo, que inevitavelmente sofrem com efeitos não lineares (alargamento do pico gaussiano) quando acopladas em lasers com alta potência de pico. Sendo assim, a escolha de um laser com larguras de pulsos em torno de 2 ps se mostrou a melhor opção.

1.2.3.1 Emitindo luz no UV-VIS

Como descrito até aqui, o laser Picomerald emite luz a partir de 700 nm. Contudo, uma série de materiais que pretende-se investigar utilizando esta técnica necessitam de excitação com luz emitindo na região espectral do ultravioleta e do visível. Para a ampliação da gama de espectro de excitação, foi utilizado um gerador de segundo harmônico externo ao picoEmerald que permite a conversão dos modos fundamentais com o dobro da energia. Desta forma, o feixe signal de 700 a 990 nm é convertido para uma emissão de 350 a 495

nm, enquanto o feixe idler entre 1080 e 1400 nm é convertido para uma emissão entre 540 e 700 nm. Para ambos os intervalos, a eficiência de conversão típica é de 5 %.

Especificamente, a Figura 6, detalha os componentes instalados no interior do SHG utilizado neste trabalho. O dispositivo possui dois caminhos idênticos com dois cristais não lineares que realizam o processo de geração de segundo harmônico. Uma lente L1 focaliza o feixe do *signal(idler)* no cristal linear e outra lente L2 colima o feixe de luz gerado a partir do cristal. Ambas as lentes possuem ajuste de foco que permitem melhorar a eficiência de geração e colimação do feixe de saída.

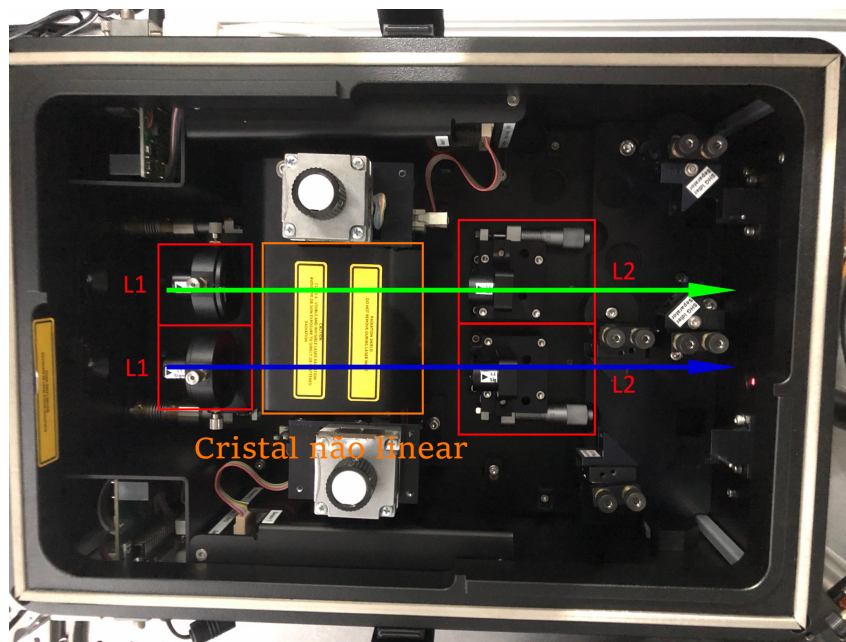


Figura 6 – Foto do interior do SHG, destacando os principais componentes para a instalação e o caminho do feixe signal (flexa azul) e o feixe idler (flexa verde).

Fonte: próprio autor.

Ademais, devido ao fato de que no cristal o efeito não linear da geração de segundo harmônico pode ocorrer em vários pontos, ocorrerá interferências destrutivas e construtivas. Com isso, para atingir o casamento de fases, isto é, maximizar os efeitos de interferência construtiva, é necessário alterar o ângulo do cristal de modo que seja alterado o tamanho do caminho do feixe no cristal. Este controle é feito via painel eletrônico. Portanto, o controle da posição ótima do cristal é feita de maneira bastante intuitiva, cuja otimização do alinhamento é realizada monitorando a potência de saída do feixe de luz laser com um medidor de potência que utiliza um fotodiodo.

Desta forma, este laser possui um amplo espectro de emissão desde o ultravioleta até o infravermelho, com larguras de pulso sempre menores do que 2 ps e frequência de pulso de 80 MHz, sendo assim, uma das mais amplas fontes de excitação para medidas ópticas dependentes do tempo.

1.2.3.2 Selecionando as frequências de emissão

Na técnica proposta neste trabalho, a janela temporal de detecção é determinada pelas características do sistema de detecção em comunhão com a frequência do laser. Como dito anteriormente, um laser com frequência de 80 MHz emitirá pulsos consecutivos separados em 12,5 ns. Assim como será demonstrado mais adiante, uma medida de tempo de decaimento é observada através de um gráfico de intensidade de emissão em função do tempo, que sempre apresenta um comportamento de rápido aumento na intensidade com um decaimento do tipo exponencial. Idealmente, este decaimento deve atingir a linha de base (mesmo patamar anterior ao rápido aumento da intensidade) dentro da janela temporal disponível.

Para medidas de processos com tempos de decaimento mais longos, faz-se necessário, portanto, a redução da frequência do laser para assim aumentar a janela de detecção temporal. Para isso, este laser estará associado também a um dispositivo chamado *pulse picker* e ilustrado na Figura 7, que consiste em uma célula de Bragg e alguns componentes de polarização, como um polarizador de filme fino. Com isso, a célula de Bragg manipula o estado de polarização, transmitindo ou bloqueando o pulso dependendo da sua polarização [9]. Desse modo, o *pulse picker* permite reduzir a frequência do laser em várias ordens de grandeza, acessando assim janelas temporais de até milissegundos.

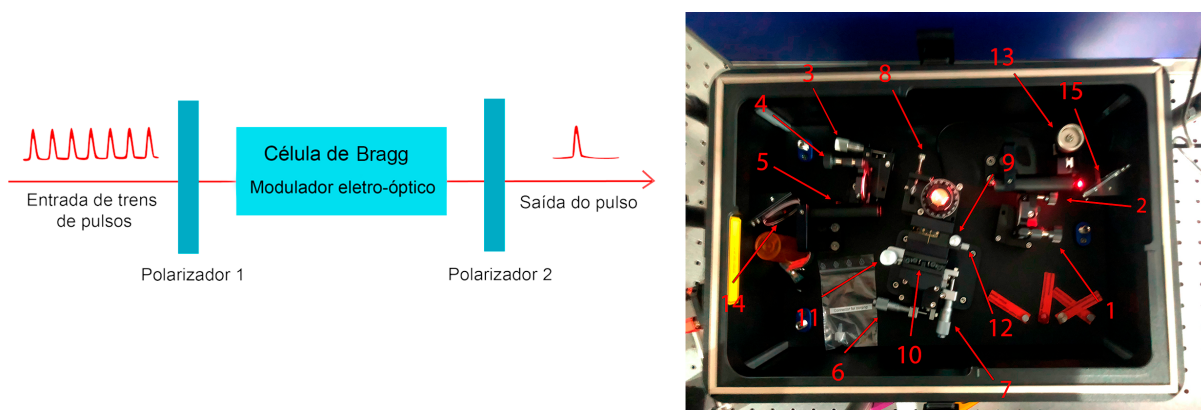


Figura 7 – Representação do funcionamento do *Pulse picker* (figura à esquerda) e o interior do *pulse picker*, destacando seus principais componentes: (1) Controle vertical do foco; (2) Controle horizontal do foco; (3) ajuste da posição horizontal; (4) Controle de inclinação; (5) Controle de inclinação horizontal; (6) Ajuste da posição Z horizontal; (7) Ajuste da posição Y horizontal; (8) Controle do ângulo de Brewster; (9) Controle do ângulo de Bragg; (10) Trava do ângulo de Bragg; (11) Ajuste de posição vertical; (12) Trava do ângulo de Brewster; (13) Parafuso de ajuste; (14) Janela de entrada do feixe; (15) Janela de saída do feixe.

Fonte: adaptado de [9] e próprio autor.

O gráfico apresentado na Figura 8 demonstra a eficiência do *pulse picker* em função da frequência temporal medida para um laser de fs emitindo em 800 nm. Tal comportamento é esperado para o sistema apresentado até aqui. Como pode ser observado,

Typical Diffraction Efficiency over Output Repetition Rate measured with 80 MHz fs-laser at 800 nm



Figura 8 – Eficiência do feixe de saída do *pulse picker* em função da frequência. Fonte: APE-Berlin

para frequências entre 1 e 4 MHz e também para 80 MHz (não mostrado aqui), a eficiência do dispositivo (razão entre a potência de entrada e a potência de saída) é acima de 50 %, caindo rapidamente para frequências entre 5 e 50 MHz, o que reduz drasticamente a potência para determinadas frequências.

Finalmente, a Figura 9 apresenta uma visão geral de como foi feito o alinhamento destas fontes de excitação. O laser em azul é a fonte primária (Picoemerald). Tanto o signal quanto o idler possuem uma única saída a partir do laser. O primeiro componente posicionado em 45 graus é um filtro passa banda que reflete quase todo o espectro de luz entre 700 e 990 nm e transmite o espectro a partir de 1050 nm. Ambos os feixes são desviados por espelhos de prata e dois caminhos podem ser escolhidos. O primeiro desvia ambos os feixes em direção as entradas de luz do SHG, gerando luz UV-VIS como comentado anteriormente. O segundo caminho permite que a luz do signal seja direcionada para o *pulse picker*, e, assim, o feixe de luz entre 700 e 990 nm pode ter a frequência alterada. Esta mesma luz pode então ser guiada para o setup principal (não mostrado aqui), ou pode ser utilizada para bombear o SHG e gerar luz com diferentes frequências no intervalo de 350 a 495 nm. Notavelmente, a potência para este caso será baixa, tipicamente

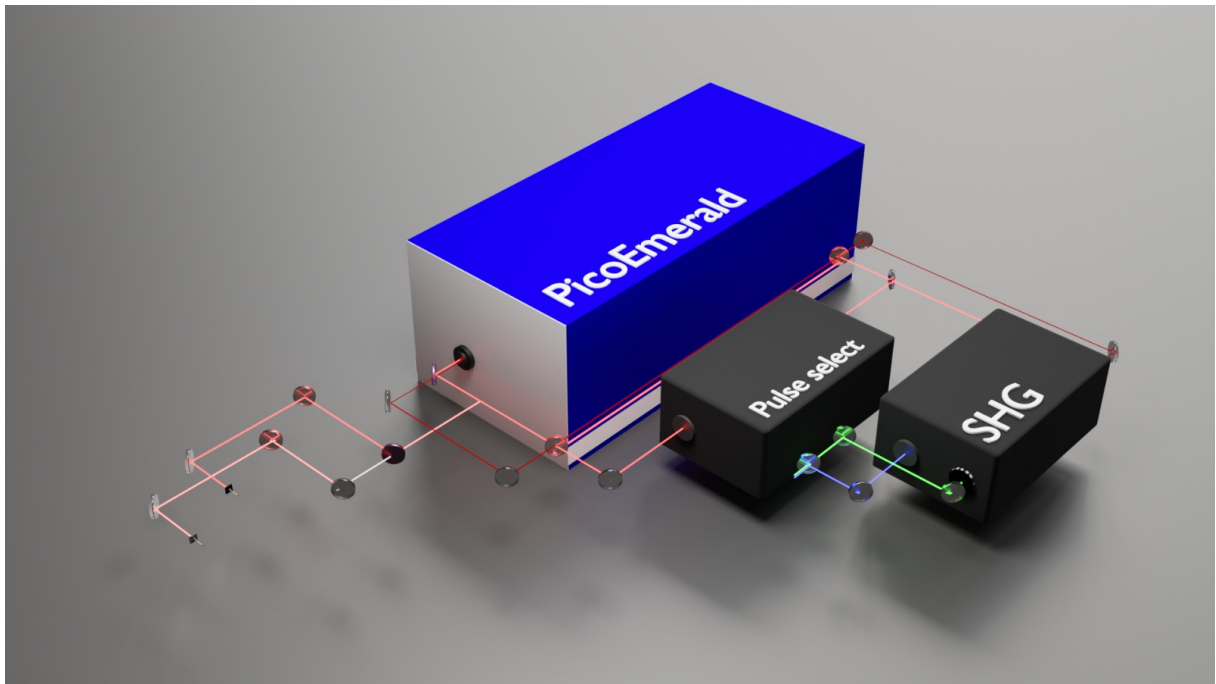


Figura 9 – Representação esquemática feita no software Blender do alinhamento das três partes envolvidas como fontes de excitação.

Fonte: próprio autor.

entre 0,5 e 1 mW, porém, ainda assim, suficiente para a vasta maioria dos estudos que serão realizados. Ainda, o feixe do *idler* não é utilizado para bombeio do *pulse picker*, pois a eficiência é extremamente baixa nesta região espectral. Desta forma, tanto para o intervalo espectral fornecido pelo *idler* quando para o SHG na região de 540 a 700 nm não é possível reduzir a frequência de excitação abaixo de 80 MHz, sendo esta a única limitação do sistema.

1.2.4 Transmissão de luz por fibra óptica

Uma maneira bastante interessante de transmitir luz entre dois pontos é através do uso de fibras ópticas. Tais componentes, além da empregabilidade óbvia no mundo moderno, têm cada vez mais se mostrado uma forma indispensável para estabelecimento de protocolos ópticos nos mais diversificados laboratórios de pesquisa. Além da função básica de transmitir luz, fibras ópticas garantem alta estabilidade mecânica para muitos setups ópticos, pois reduzem significativamente o número de componentes e o tamanho do caminho óptico. Um dos tipos mais utilizados para acoplar feixes de laser é a fibra do tipo monomodo. Como o próprio nome sugere, tais fibras transmitem apenas o modo fundamental TEM_{00} da luz.

Nas fibras monomodo, o núcleo apresenta um diâmetro reduzido, geralmente entre 5 e 12 μm (o valor depende do comprimento de onda - maior para maiores comprimentos de onda), enquanto a casca possui espessura de típica de 125 μm . Essa configuração

permite a propagação apenas do modo fundamental da luz. Isto garante que após a saída da fibra e feito a colimação do feixe de laser com uma lente apropriada, o feixe assumirá um formato perfeitamente circular e paralelo por grandes distâncias, assumindo assim, um formato gaussiano quase perfeito. Tais características raramente são encontradas em lasers operando em óptica livre.

Como parcialmente ilustrado na figura 9, os feixes de laser do Picoemerald podem ser desviados de seus caminhos principais para serem acoplados em fibras ópticas monomodos. No canto inferior esquerdo desta figura, dois caminhos ópticos foram construídos (o primeiro operando entre 700 e 780 nm e o segundo entre 780 e 990 nm) e separados entre si com um filtro passa banda. Para cada canal, dois espelhos são utilizados para focalizar os feixes de luz em fibras ópticas monomodo utilizando para isso lentes esféricas com distâncias focais apropriadas. Tipicamente, eficiências de acoplamento acima de 70 % são facilmente atingidas nestes intervalos espectrais. Tais fibras ópticas são utilizadas para que estes comprimentos de onda sejam utilizados em outros setups, assim como para atuar como *pinholes* nas técnicas de microscopia confocal que serão descritas mais adiante.

Ainda, além das fibras monomodo, existem as chamadas fibras multimodos, que possuem núcleos maiores, com diâmetros variando entre 10 e 600 μm , e uma casca que pode atingir espessuras entre 125 e 400 μm . Com esse espaço de transmissão maior, o feixe de luz é refletido dividido em vários reflexos, resultando na propagação de múltiplos modos de luz [10], o que resulta em feixes altamente divergentes mesmo após a colimação da luz após a saída da fibra.

1.3 Criostato

Um dos parâmetros fundamentais na investigação de materiais, em especial, semicondutores, é a temperatura. Atingir temperaturas criogênicas é extremamente benéfico para um número incontável de fenômenos que somente podem ser observados em tais regimes. Por exemplo, de maneira geral, semicondutores possuem uma intensa luminescência em temperaturas criogênicas, com significativa redução na largura de linha de emissão em relação à temperatura ambiente. Além disso, níveis de defeitos e efeitos relacionados ao spin associado as cargas elétricas somente são discerníveis em valores de temperaturas extremamente baixas.

Para atingir estes regimes de temperaturas criogênicas, dispositivos chamados de criostatos são utilizados rotineiramente. Embora existam muitos modelos com diferentes princípios de funcionamento, na atualidade são os dispositivos que operam no modo de ciclo fechado usando o Hélio como líquido refrigerante que dominam o mercado. Este ciclo de refrigeração dispensa o uso dos caríssimos e raros líquidos como Hélio, e operam de forma ininterrupta, atingindo temperaturas tão baixas quanto 10 mK.

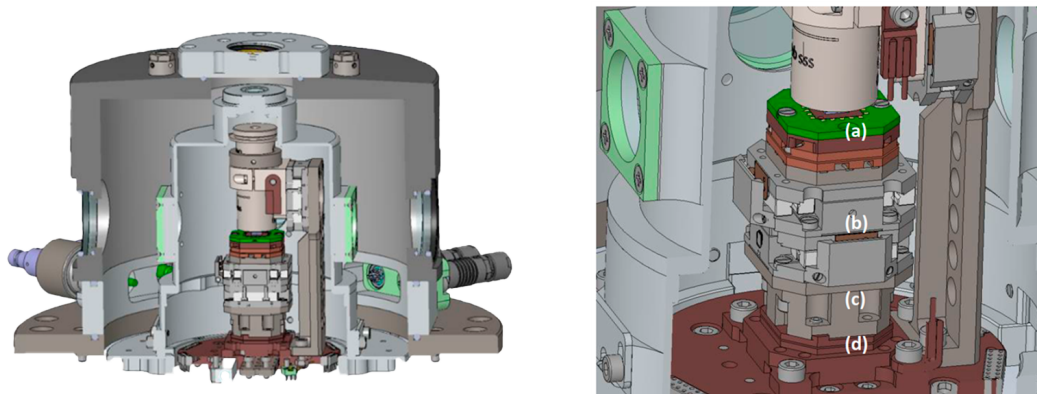


Figura 10 – Representação esquemática do escudo térmico (figura à esquerda) onde está localizado os módulos piezoelétricos (figura à direita), contendo: a) suporte da amostra, b) dois posicionadores para o movimento em 2 direções laterais, c) placa espaçadora e d) uma ligação de acoplamento térmico.

Fonte: retirado de [11].

O criostato escolhido para integrar este sistema opera em temperaturas que variam de 3,8 a 300 K, é isento de vibrações mecânicas e apresenta alta estabilidade térmica de até 10 mK, com cinco janelas para acesso óptico. A Figura 10(a) apresenta uma visão geral da região de baixa temperatura do criostato utilizado, fabricado pela empresa Attocube, modelo attodry800. Este módulo está acoplado a uma mesa óptica, em que toda a parte de resfriamento, vácuo e controle eletrônico são posicionados na parte inferior da mesa, deixando apenas a região de interesse fixada no topo da mesa óptica, em uma região aproximada de 20 cm^3 .

O princípio de funcionamento ocorre por meio de um compressor de hélio que envia este gás sob alta pressão até a chamada cabeça fria do criostato, que comprime novamente o gás até o último estágio, normalmente uma placa de metal de alta condutividade térmica. Ao tocá-la, o gás hélio sofre expansão térmica resfriando a placa. O gás quente retorna para o compressor de hélio onde é resfriado novamente completando o ciclo.[12]. Sobre esta placa são montados todos os acessórios necessários para cada propósito. Antes de cada ciclo de resfriamento, é realizado o processo de vácuo no sistema, que atinge pressões da ordem de 10^{-3} mBar antes de iniciar o resfriamento, e que pode atingir uma pressão de até 10^{-6} mBar durante o resfriamento. Tipicamente, seis horas é o tempo para reduzir a temperatura desde ambiente até 3,8 K

Especificamente para este projeto, dentro do criostato há módulos piezoelétricos xyz, lente objetiva e porta amostra. O porta amostra (representado em verde) é posicionado sobre os módulos piezoelétricos xy que permitem deslocar a amostra em até 6 x 6 mm com precisão de deslocamento de 200 nm. Outro módulo xy de escaneamento também permite realizar varreduras de forma contínua em regiões de até 30 x 30 μm . Como estes sistemas de deslocamento são fabricados em titânio (isolante térmico), existe uma ponte térmica (não mostrada aqui) entre a placa acoplada a cabeça fria e o porta amostra, que promove a condução de calor de forma eficiente entre a cabeça fria e a amostra. O porta amostra também possui contatos para realizar medidas de transporte eletrônico. Finalmente, a lente objetiva é posicionada no topo da amostra e presa a um terceiro estágio piezoelétrico que move verticalmente a lente para ajuste do foco. Como ilustrado na Figura 10(a), existe uma janela óptica no topo que permite a incidência de luz laser e coleta da luz emitida pela amostra.

A grande vantagem deste sistema é o acoplamento das principais partes dentro da mesma região de baixa temperatura, que graças a ausência de vibração mecânica e alta estabilidade no controle de temperatura da amostra, todos os componentes permanecem posicionados no mesmo lugar sem variações significativas de suas posições relativas, o que permite focalizar a luz laser em regiões espaciais de dimensões limitadas pela difração da luz. Finalmente, todo o processo de resfriamento (vácuo, controle dos parâmetros do compressor de hélio, da cabeça fria e da temperatura) é feito de maneira totalmente automatizada.

1.3.1 Microscopia confocal

Graças a estabilidade deste criostato, foi possível instalar como técnica principal nos seus entornos a chamada microscopia confocal. Esta técnica óptica foi desenvolvida por Marvin Minsky, na década de 1950, afim de visualizar amostras de tecidos neurais. A primeira patente de um microscópio confocal inventado por ele, foi pouco aclamada devido ao fato de ausência de uma fonte intensa de luz e a ausência de tecnologia computacional

da época. Porém, no ano de 1980, esta técnica reapareceu e foi aprimorada devido aos avanços dos lasers, óptica e processamento digital. Atualmente esta técnica é consolidada nas áreas de biologia, ciência biomédica e ciência dos materiais [13].

A Figura 11 demonstra o princípio de funcionamento desta técnica, em que uma fonte de luz (usualmente laser) é utilizada para excitar uma amostra, e a luz emitida pela amostra é detectada por um sistema apropriado de detecção. A luz oriunda do laser é incidida na amostra por uma lente objetiva que obrigatoriamente precisa focalizar o feixe de laser em uma região limitada pela difração da luz. Para tal, as lentes objetivas precisam apresentar curtas distâncias focais e altos valores de abertura numérica, variando tipicamente entre 0,5 e 0,9, em uma escala que normalmente varia de 0,2 a 0,95. Para o sistema utilizado neste projeto, três lentes foram fabricadas pela empresa Attocube, que é a única que disponibiliza tais lentes compatíveis com os regimes de baixas temperaturas. Duas destas lentes são lentes asféricas, com abertura numérica de 0,68 e que juntas cobrem o intervalo espectral de 350 a 1100 nm. Apesar de serem componentes versáteis, estas lentes corrigem aberrações esféricas, mas não aberrações cromáticas. Isso quer dizer que o comprimento de onda de excitação deve ser próximo ao de emissão (diferença inferior a 100 nm), do contrário, haverá uma significativa perda de luz no sistema de detecção devido a aberração cromática. Neste sentido, outra lente foi adquirida, sendo classificada como apocromática, com intervalo de operação entre 400 e 1000 nm, sendo que entre 700 e 980 nm não há aberração cromática. Ainda, esta lente possui abertura numérica de 0,82, tornando-a um dos componentes mais adequado para aplicação na microscopia confocal.

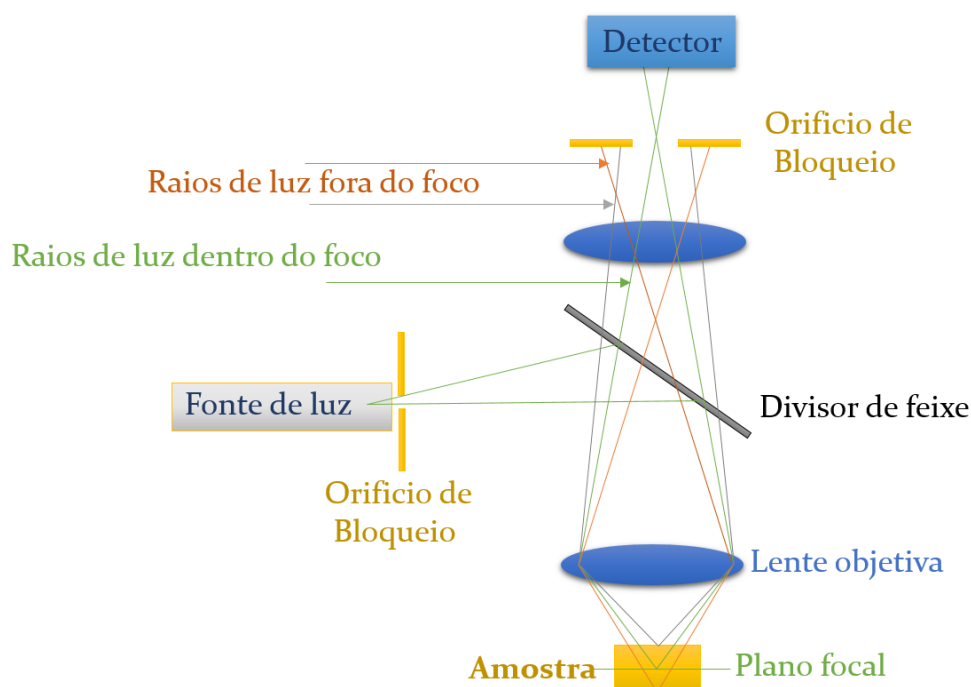


Figura 11 – Representação esquemática da técnica de microscopia confocal.
Fonte: próprio autor.

Ainda, lentes objetivas, sejam elas uma simples de lente esférica ou diversas lentes associadas formando um sistema apocromático, possuem sempre em uma das extremidades a superfície por onde o feixe de laser será incidido. Esta superfície é chamada de pupila ou *clear aperture*. Para as três lentes utilizadas aqui, o valor é sempre de 4,7 mm. Assim, para que estas lentes operem em sua máxima eficiência, é fundamental que o feixe de laser que incide sobre a lente também tenha o mesmo diâmetro e seja gaussiano. Assim, a técnica requer a existência de um componente ao longo do caminho entre o laser e a amostra chamado de *pinhole* ou íris. Este componente é uma íris de formato circular com diâmetro que pode variar desde 5 micrômetros até valores próximos à 500 micrômetros. Se o laser for utilizado em óptica livre, o que se faz é utilizar uma lente que focalize o laser e passe pela íris, e uma segunda lente que colime o feixe. A razão entre os focos da lente resultará na magnificação, que novamente, deverá coincidir com o valor da pupila da objetiva. Desta forma, a imagem do laser formada na íris será o objeto para a objetiva, e, quando menor for o valor da abertura da íris, menor será o valor do diâmetro do laser focalizado na amostra. Retomando aqui o conceito da fibra óptica monomodo discutido anteriormente, fica claro que o próprio diâmetro da fibra atua como íris, e como a fibra monomodo transforma qualquer feixe de laser em um modo muito próximo a um gaussiano perfeito, a fibra certamente é uma escolha adequada para atuar no canal de excitação de um microscópio confocal.

Como a luz de excitação também precisa ser separada da luz emitida pela amostra, tipicamente os *setups* ópticos são construídos na configuração *back scattering*, em que um divisor de feixes desvia o feixe de laser em 90 graus em relação ao caminho original na direção da amostra, e, a luminescência é transmitida por este divisor. Tipicamente filtros passa banda são utilizados para bloquear o laser e permitir que somente a luz emitida pela amostra atinja o detector.

No sistema de detecção, também é necessário considerar a resolução espacial do sistema. Quando um feixe de luz é focalizado em uma amostra, de acordo com a difração, 85 % da luz é concentrada no centro do feixe, e, os outros 15 % são espalhados. A difusão dos portadores fotoexcitados pode atingir valores maiores do que o próprio diâmetro do laser, característica que depende fortemente do material em questão. Ainda, o laser sempre possuirá um comprimento de penetração ao longo do eixo vertical, excitando diferentes camadas da amostra. Desta forma, a luz emitida pela amostra poderá seguir diferentes trajetórias, como ilustrado na Figura 11. Assim como na excitação, a presença de um *pinhole* na detecção poderá bloquear os raios de luz que estão fora de foco da lente objetiva. Quanto menor for o diâmetro do *pinhole*, menor será a área de detecção, e, conseqüentemente, maior será a resolução espacial. Assim, para a melhor resolução espacial possível, sempre é utilizado o *pinhole* com o menor valor e tipicamente com o mesmo diâmetro daquele usado no canal de excitação. Desta forma, garante-se que a luz que atingirá o detector é proveniente somente do ponto focal provido pela excitação.

Novamente, o uso de fibras ópticas no canal da detecção também pode ser vantajoso em função das características já apresentadas anteriormente.

Portanto, a microscopia confocal é uma das melhores ferramentas para investigação óptica onde alta resolução espacial e contraste óptico são necessários.

1.4 Detecção

A última parte deste projeto compreende o sistema de detecção. Dentre as inúmeras possibilidades, a escolha foi por um detector chamado de *streak camera* (SC), acoplado a espectrômetro. Este sistema opera na faixa de detecção de luz aproximada de 300 a 900 nm com uma resolução temporal de 1 picosegundo e está representado na Figura 12. A SC é um dispositivo especializado em capturar a variação temporal da intensidade da luz em um ponto espacial, possibilitando a análise detalhada de processos ópticos ultrarrápidos [14]. O funcionamento da SC baseia-se na conversão de pulsos de luz em pulsos de elétrons através do efeito fotoelétrico em um fotocátodo. Esses pulsos de elétrons são então acelerados e desviados por um campo elétrico que varre lateralmente a trajetória dos elétrons, criando uma deflexão temporal proporcional à chegada dos pulsos de luz. Esse processo resulta em uma imagem onde o eixo horizontal representa o tempo e o eixo vertical a posição espacial. Quando combinado com um espectrômetro, é possível obter mapas temporais e espectrais simultâneos da emissão de luz [15]. Portanto, este é o único sistema capaz de mapear a intensidade de luz, e o tempo de recombinação que ocorre em um determinado intervalo espectral, simultaneamente, e com resolução teórica de apenas 1 ps.

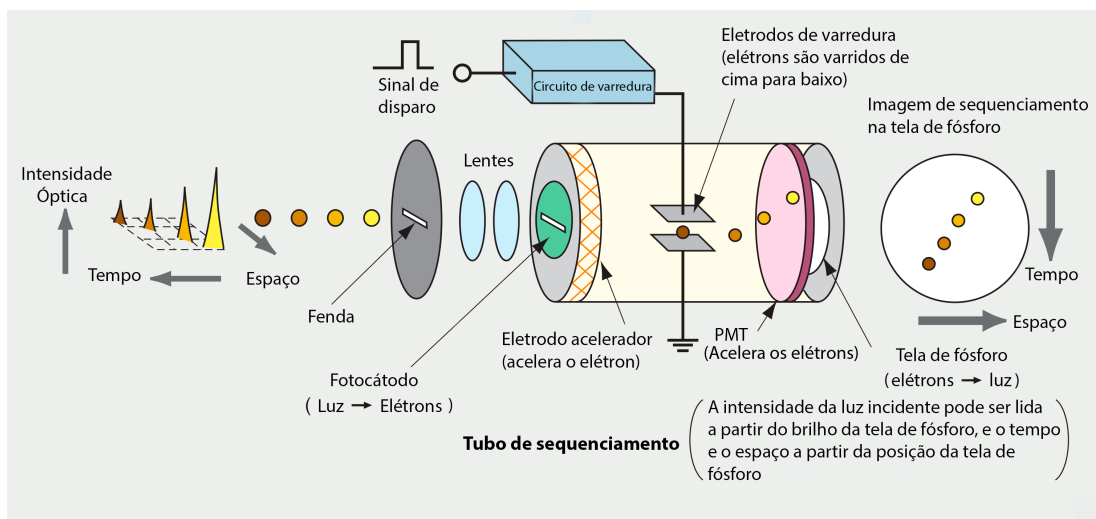


Figura 12 – Representação esquemática do princípio de funcionamento da *streak camera*.
Fonte: adaptado de [16].

A resolução temporal da *streak camera* é avaliada pela largura do pulso de saída na metade da intensidade máxima (FWHM) da luz incidente (pulso de luz). O pulso deve

ser suficientemente curto para a resolução temporal da câmera. Os principais parâmetros que limitam a resolução temporal da *streak camera* são os seguintes:

- Δt_1 : Dispersão temporal causada pela propagação espacial;
- Δt_2 : Dispersão temporal causada pela resolução espacial e pela velocidade de deflexão;
- Δt_3 : Dispersão temporal causada pelo campo elétrico de deflexão,

sendo que Δt_2 é controlada pela resolução espacial do sistema de leitura, que detecta a imagem gerada no fotocátodo. Portanto, a resolução temporal do sistema deve ser medida junto com o sistema como um todo. Em outras palavras, a resolução temporal final será uma combinação dos atrasos temporais provocados por todos os elementos envolvidos no sistema. O principal deles é a largura do pulso do laser e da eletrônica que integra o sinal do laser com o sinal do detector. Sistemas temporais são baseados na contagem de fótons a partir da excitação da amostra. Quando o laser emite um pulso de luz, a eletrônica de contagem inicia o processo de medida temporal. Quando o fóton emitido pela amostra atinge o detector envia outro pulso a eletrônica que encerra o processo de contagem e mede a diferença de tempo entre os dois eventos, e grava este valor em um gráfico de intensidade vs essa diferença de tempo. O processo é repetido pelo tempo que for necessário até que uma estatística suficientemente boa esteja disponível para a construção do histograma com uma razão sinal ruído que seja boa o suficiente para as análises de tais decaimentos temporais. Outros elementos ópticos, como fibras, também podem induzir atrasos temporais, cujos resultados serão discutidos mais a frente.

Assumindo que esses parâmetros de atraso de cada componente seguem uma distribuição Gaussiana, a resolução temporal Δt pode ser calculada utilizando a seguinte equação:

$$\Delta t = \sqrt{\Delta t_1^2 + \Delta t_2^2 + \Delta t_3^2}. \quad (1.3)$$

Quando a resolução temporal do sistema é T_s , a FWHM da luz incidente é T_p , e assumindo que ambos seguem parâmetros Gaussianos, a FWHM T da imagem observada (a largura do pulso observado) é a seguinte:

$$T = \sqrt{T_s^2 + T_p^2} \quad (1.4)$$

A resolução temporal T_s pode ser obtida a partir do valor observado T da luz pulsada, se a FWHM T_p já for conhecida.

Como dito anteriormente, *streak camera* detecta luz de maneira temporal em um eixo e espectral em outro eixo perpendicular ao primeiro. A detecção espectral é feita por

um segundo detector de luz acoplado a *streak camera*, constituído por um dispositivo do tipo CMOS sensível ao longo da região espectral 400-950 nm. Embora este sistema seja extremamente versátil, toda a luz que for incidida será detectada, o que nem sempre é útil, especialmente em medidas de fluorescência. Sendo assim, para estes casos, a *streak camera* é acoplada um dispositivo chamado espectrômetro, que consiste em um arranjo de espelhos e grades de difração que dispersam a luz em determinados comprimentos de onda e focalizam o feixe na *streak camera*. Sendo assim, o sistema final selecionará uma porção de interesse do espectro eletromagnético para análise do comprimento de onda e do tempo de decaimento desta região espectral.

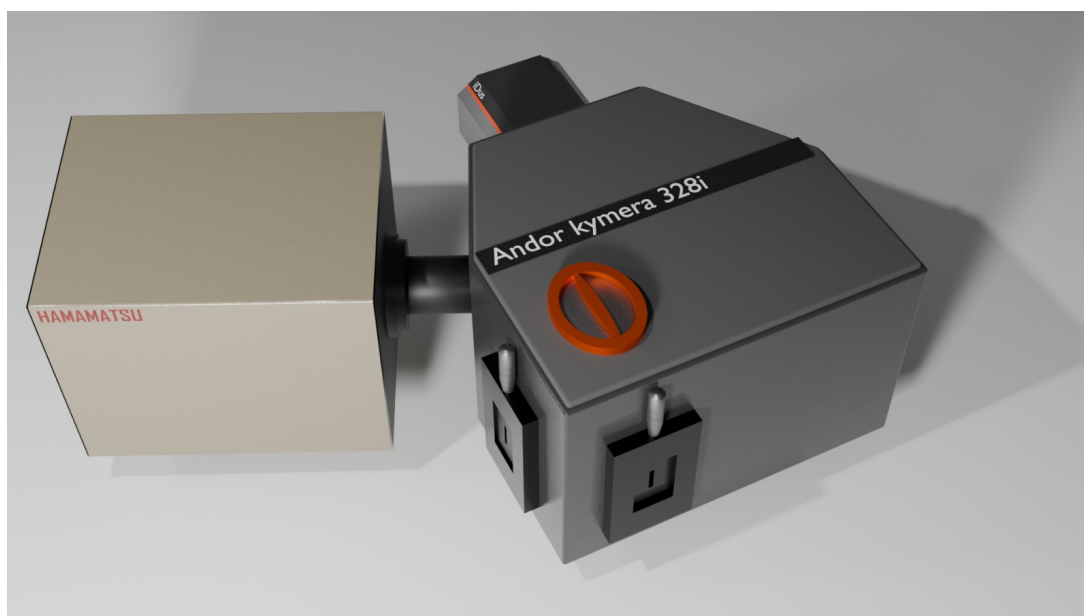


Figura 13 – Representação esquemática feita no software Blender do acoplamento entre a *streak camera* e o espectrômetro.

Fonte: próprio autor.

O sistema instalado dentro deste trabalho está ilustrado na Figura 13. O espectrômetro possui duas entradas de luz idênticas e perpendiculares entre si, compostas por uma fenda manual, cuja abertura pode variar de uma dezena de micrômetros até um milímetro. Esta fenda é responsável pela primeira difração do feixe de entrada, e, assim, quanto menor a abertura, melhor será a resolução do primeiro máximo. Na sequência, o feixe de luz é desviado por um espelho côncavo em direção a uma grade de difração, que contém um determinado número de linhas por milímetro e otimizada para determinada região espectral. Neste caso, três grades de difração estão disponíveis, com 50 l/mm, 150 l/mm e 600 l/mm. Após a difração pela grade, a luz é direcionada para um segundo espelho côncavo que finalmente focalizará a luz em uma das duas possíveis saídas do espectrômetro. Na porta direta, está posicionada a *streak camera*, enquanto que na porta lateral há um detector do tipo CCD para medidas espectrais.

Em uma última análise, o espectrômetro dispersa a luz ao longo do caminho que a

luz percorre, em que a resolução do detector dependerá deste poder de dispersão, além das características do próprio detector. O valor da dispersão depende do número de linhas da grade - quanto maior este número, maior a separação entre picos de luz adjacentes - e do comprimento do espectrômetro - quanto maior, maior a distância que a luz percorre e maior será a dispersão. Desta maneira, há diversas características para se considerar ao adquirir um sistema como este. Se o objetivo é um sistema com alta resolução espectral, deve-se procurar pelos maiores espectrômetros possíveis e por grades de alta densidade de linhas. Atualmente os maiores espectrômetros possuem 75 cm de comprimento e grades que podem chegar até 2400 linhas/mm. É possível ainda associar dois ou três espectrômetros em série para se obter o máximo de resolução espectral possível. Por outro lado, quanto maior o tamanho do espectrômetro maior será o caminho óptico percorrido pela luz, e, assim, haverá um atraso temporal entre a chegada e a saída do espectrômetro, que implicará e uma piora na resolução de uma medida temporal. O mesmo ocorre para grade de difração com altas densidades. De acordo com a difração, o máximo de difração depende sempre do comprimento de onda e do ângulo da grade. A posição angular faz com o que a frente de onda que atinge um extremo da grade terá uma diferença de caminho em relação ao outro extremo da grade. Assim, esta diferença de caminho estará relacionada a uma diferença de tempo, que, por sua vez, também provocará um atraso na medida temporal. Assim, para a melhor resolução temporal, o desejado é um espectrômetro com o menor comprimento possível e uma grade difração de baixa densidade. Assim, resolução temporal e espectral seguem características opostas, e, caberá ao usuário a escolha do sistema que apresente a melhor opção entre estes dois extremos.

Para este sistema, a escolha foi feita pelas grades citadas anteriormente, que oferecem opções de baixa, média e alta resolução espectral e o contrário para a questão temporal. O espectrômetro escolhido possui 30 cm de comprimento, que também é um valor intermediário entre boa resolução temporal e espectral. Finalmente, o espectrômetro possui uma CCD de silício instalada na porta de saída lateral do espectrômetro (não mostrada aqui) exclusiva para medidas de espectros de luz com alta resolução espectral e de alta sensibilidade.

2 A técnica de fluorescência resolvida no tempo e em excitações contínuas

Este capítulo será destinado a apresentação das principais técnicas instaladas e das integrações entre os diferentes equipamentos, assim como serão apresentados os testes iniciais realizados e as formas de análises.

2.1 Integração entre os equipamentos

A técnica experimental final foi desenvolvida a partir da integração entre o laser, o criostato e o sistema de detecção, em que a óptica de integração foi feita utilizando espelhos convencionais tanto para os canais de excitação quanto para o de detecção. Na excitação, pelo menos uma dezena de caminhos ópticos foram instalados, em que cada um deles guia determinadas faixas espectrais de luz, incluindo caminhos em óptica livre ou através de fibras ópticas, a depender do objetivo de utilização. Para a detecção, há dois canais presentes. Um para o sistema temporal e outro para o sistema espectral, em que ambos podem estar acoplados a fibras ópticas ou óptica livre.

2.2 Óptica do criostato

Para a óptica do criostato, tem-se os 3 canais principais destacados na Figura 14: Canal de excitação (vermelho), canal de inspeção (verde) e canal de detecção (laranja). Para o canal de excitação, são demonstrados os dois últimos espelhos que guiam todos os feixes de laser provindos dos diferentes caminhos ópticos. No início do canal de excitação, é possível adicionar uma placa acromática de $\frac{\lambda}{2}$, cuja finalidade é girar o ângulo de polarização do laser incidente para que a direção do campo elétrico incidente coincida com o eixo rápido do polarizador localizado como elemento óptico na sequência. Desta maneira, tem-se a garantia de que o laser possui uma polarização linear bem definida. Na sequência, um divisor de feixes desvia o laser em noventa graus em direção ao criostato, refletindo aproximadamente 9 % da luz laser e transmitindo 90 % da luz emitida pela amostra. O feixe entra pela janela óptica localizada no topo do criostato e é focalizado na amostra pela lente objetiva escolhida.

A luz emitida pela amostra propaga-se em direção contrária a do laser, sendo transmitida pelo divisor de feixes, e na sequência, por um segundo divisor de feixes e com seu plano de incidência rotacionado em noventa graus em relação ao primeiro. A luminescência é então guiada através de uma placa acromática de quarto de onda (ou de

meia onda) e um polarizador linear. Tal configuração permite as análises das componentes circulares (ou lineares) da luz emitida pela luz. Finalmente, a luz será guiada para o espectrômetro através de diversos espelhos, que fará a sua dispersão com a subsequente análise por um detector do tipo CCD ou pela *streak camera*. Este setup possui duas opções de coleta da luminescência, tanto em óptica livre quanto em fibra óptica, cuja escolha dependerá da resolução espacial e temporal almejada.

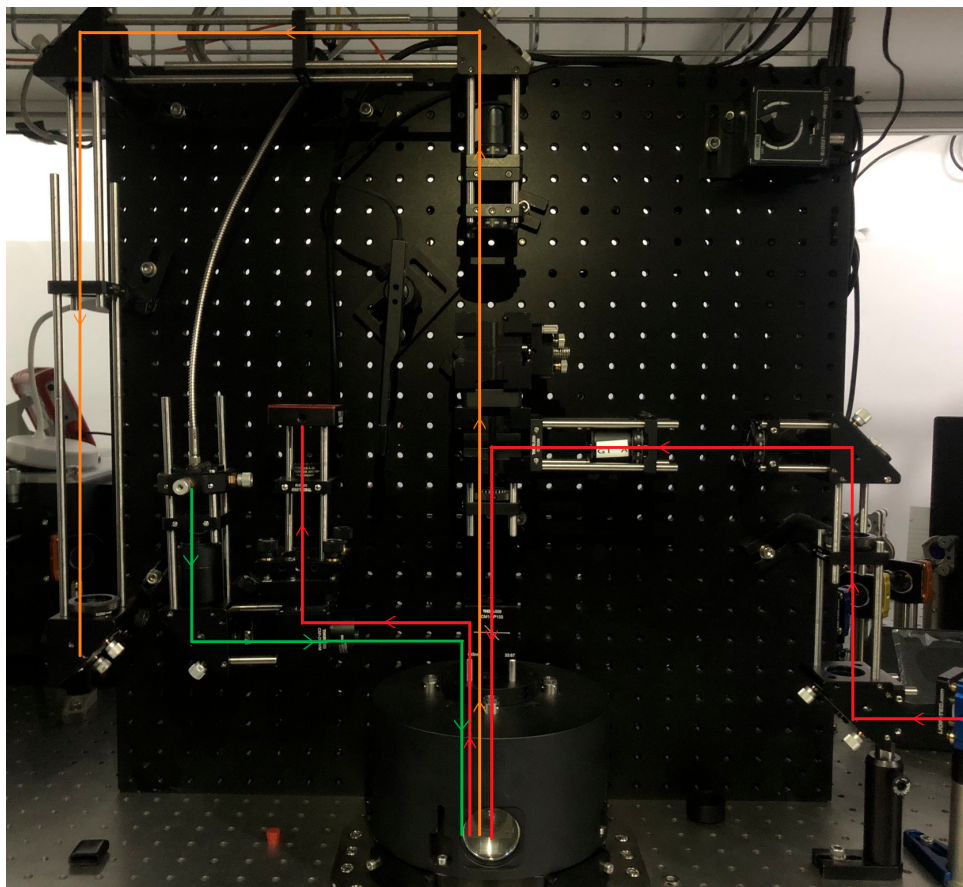


Figura 14 – Foto da óptica instalada no topo do criostato para a utilização da técnica de microscopia confocal, destacando os 3 principais canais: canal de detecção, inspeção e excitação.

Fonte: próprio autor.

Ainda, a Figura 14 também apresenta o canal de inspeção instalado, que é composto por um LED (acoplado em fibra óptica e com diferentes cores de emissão) e uma câmera CCD. Com uso de três lentes de características apropriadas, é possível formar uma imagem da amostra e também do ponto focal do laser. Assim, é possível realizar o alinhamento óptico do feixe de laser em qualquer ponto desejado da amostra.

2.2.1 Caracterização das resoluções temporais e espectrais

Após todas as instalações dos equipamentos, alinhamentos realizados e softwares instalados, foram realizadas as caracterizações das resoluções espectrais e temporais. Para o

sistema temporal, a resolução é normalmente determinada fazendo-se uso de uma amostra cuja emissão de luz possua um tempo de decaimento temporal muito mais rápido do que o sistema é capaz de medir. Desta forma, o que se está realmente medindo é o atraso temporal final de todos os componentes do sistema (largura temporal do pulso do laser, resolução do detector, etc). Contudo, como para este sistema a resposta temporal é esperada em torno de picosegundos, não há disponível uma amostra com tempo tão rápido. Assim, a maneira mais simples é utilizar o feixe refletido pela superfície da amostra como referência, fazendo-o incidir sobre o sistema de detecção composto pelo espectrômetro e *streak camera*. Como o laser tem uma largura esperada de 1.6 ps, tais tempos são compatíveis com amostras que possuam tempos de decaimento ultrarrápidos.

A Figura 15 mostra o resultado experimental da medida da largura de linha temporal do laser. Para esta medida, foi utilizado um feixe com comprimento de onda em 603 nm (gerado pelo SHG) e difratado pela grade de difração de 150 l/mm. O resultado mostra que o sistema de detecção tem a capacidade de medida simultânea tanto do espectro de luz (espectro vertical) quanto do seu perfil de decaimento temporal (curva horizontal). Os detalhes de operação do sistema de detecção não serão apresentados aqui. Contudo, de maneira geral, o software de controle permite que cinco janelas de tempo sejam selecionadas. Este controle eletrônico permite que quanto maior for a janela temporal (2 ns) pior será a resolução temporal, e vice-versa. Para medidas dos tempos mais rápidos possíveis de serem detectados neste sistema, como a realizada na Figura 15(a), a menor janela temporal será de 75 ps. Desta forma, a largura de linha a meia altura obtida foi de 2.96 ps. Trata-se de um resultado surpreendente, considerando que a resolução temporal do detector é de 1 ps, mostrando que o resultado final foi apenas uma adição da largura de linha temporal do próprio laser. Por outro lado, quando tempos de vida mais longo estão presentes, a janela temporal pode ser expandida, o que invariavelmente aumenta a largura temporal da resposta do sistema como um todo, que como apresentado na Fig. 15(b), aumenta para 17.1 ps.

Finalmente, o valor medido de 2.96 ps não significa que este seja o menor tempo possível de ser resolvido. Como será demonstrado na sequência, processos de análises via reconvolução permite que tempos ainda menores do que o medido pela resposta do sistema possam ser identificados, o que permite prever que este sistema instalado poderá ter a real possibilidade de medir tempos de vida contidos dentro da escala temporal de subpicosegundos (femtosegundos).

Vale ressaltar que a *streak camera* é um sistema de detecção projetado para medir eventos ultrarrápidos, embora sua aplicação não se restrinja apenas a essas escalas. De fato, o sistema conta com duas unidades sincronizadoras que podem ser facilmente substituídas, elevando a utilidade do sistema para detectar maiores tempos de decaimento óptico. O sistema aqui instalado foi adquirido com dois destes módulos, em que o apresentado aqui

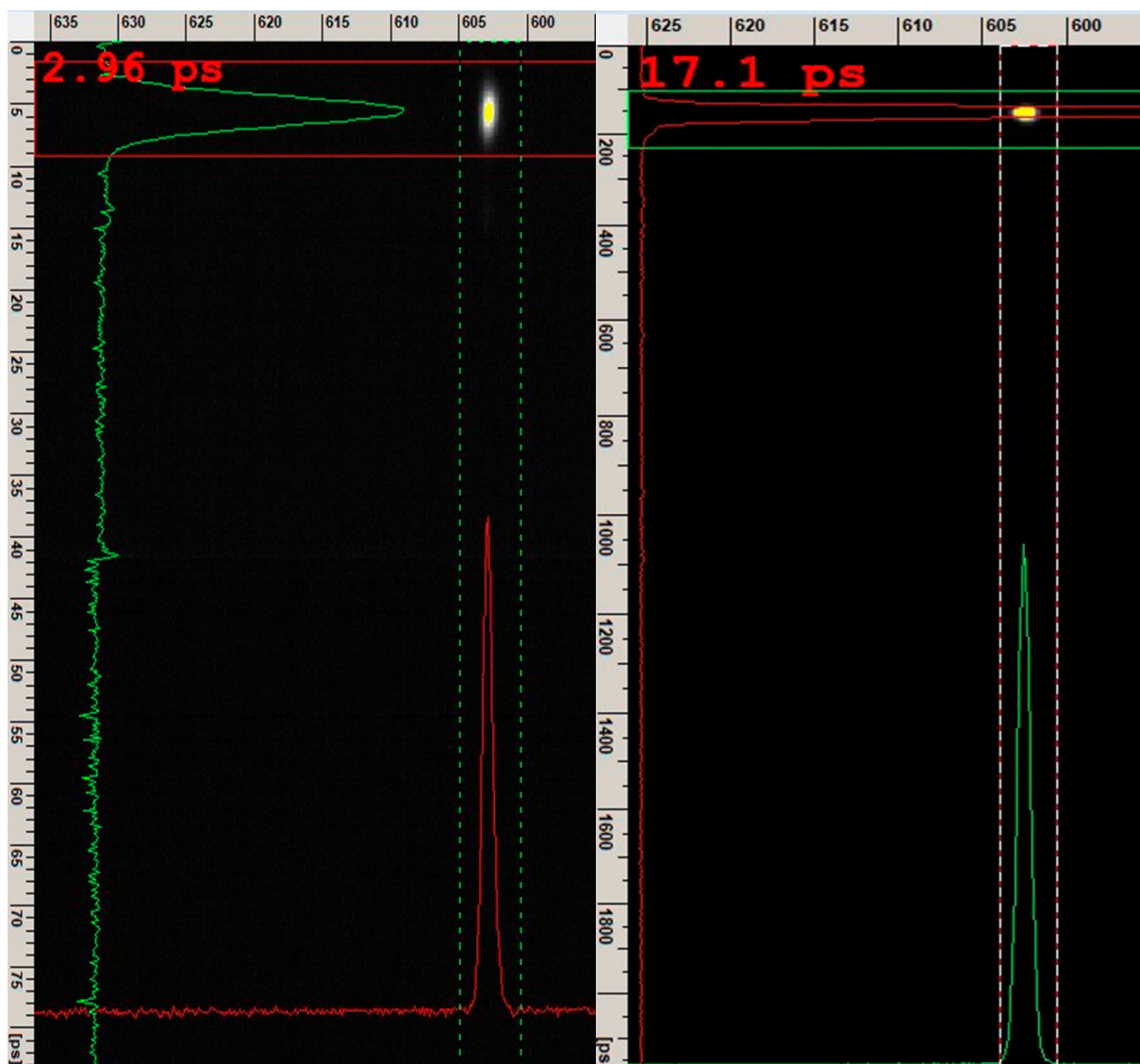


Figura 15 – Mapa espectral e temporal do laser emitindo em 603nm para uma janela temporal de: (a) 75 ps e (b) 2 ns.

Fonte: próprio autor.

é desenhado para identificar tempos desde poucos picosegundos até 1 ns. Para tempos entre 1 ns e 1 ms basta substituir os módulos e as janelas temporais serão expandidas de acordo com a combinação da frequência escolhida do laser através do módulo *pulse select*. Contudo, este sistema para tempos mais longos será instalado e testado em um futuro próximo.

No quesito de resolução espectral, os resultados dependem somente do tamanho do espectrômetro, do número de linhas por milímetro de cada grade, da resolução do detector e do valor da fenda de entrada. De acordo com o fabricante, estes valores (à 600 nm e para uma fenda de entrada em 10 micrômetros) para as respectivas grades de 50, 150 e 600 linhas/mm são: 2, 0,76 e 0,18 nm.

3 Formas de análises

Este sistema é consolidado na detecção de decaimentos ópticos ultrarrápidos, devido à sua capacidade de fornecer alta resolução temporal, espacial e espectral. Embora existam outros sistemas capazes de alcançar resoluções similares ou até superiores, a escolha pela *streak camera* se justifica por sua facilidade de uso e pela capacidade de gerar mapas precisos que revelam de forma interligada a dinâmica temporal e espacial. Em conjunto com o laser descrito anteriormente, é possível medir tempos de vida de estados eletrônicos excitados na escala de picosegundos, como foi demonstrado até aqui. Neste capítulo será demonstrado a forma de análises de casos simples de decaimentos ópticos e alguns exemplos de aplicação.

3.1 Extrairdo Tempos de Vida a Partir de Dados Sequenciais

Nesta seção será descrito o conceito básico para os ajuste de dados experimentais, podendo considerar a presença de ruído, múltiplos componentes de decaimento, resolução limitada e distorção do sistema de excitação e detecção.

3.1.1 Decaimento Exponencial

Na sua forma mais simples, a curva de decaimento de fluorescência é uma curva monoexponencial simples, sem qualquer ruído. Considerando a lei do decaimento exponencial, como um caso mais simples, supondo que temos um sistema físico com dois níveis de energia (E_1 , E_2). Supondo ainda que o sistema está originalmente em seu estado fundamental (E_1) e é excitado no tempo t_0 para o estado E_2 por um pulso de largura desprezível, portanto, de forma $\delta(x)$. Isso significa que, no tempo t_0 , o sistema sofrerá uma transição instantânea de E_1 para E_2 . Após relaxar para o estado E_2 , o sistema terá uma probabilidade constante por unidade de tempo de decair espontaneamente de volta para o estado fundamental. Assim, esse decaimento é chamado de taxa de transição r . Assumindo que o número total de átomos no estado de energia E_2 é N , então a lei da taxa de decaimento constante diz que, em cada intervalo de tempo unitário dt , uma fração constante de N retornará ao estado fundamental. Se denotarmos essa fração por dN , a lei simplesmente afirma que:

$$dN = \begin{cases} -r \cdot N \cdot dt & ; t > t_0 \\ 0 & ; t \leq t_0, \end{cases}$$

considerando que o decaimento diminui o número de elementos disponíveis e que $N = 0$ para $t < t_0$.

Integrando no tempo, tem-se:

$$N(t) = N_0 \cdot \exp(-r \cdot t) ; t > t_0 \quad (3.1)$$

Utilizando a equação 3.1, é possível obter a intensidade média de emissão no tempo do decaimento da fluorescência, como:

$$I(t) = a \cdot \exp(-t/\tau), \quad (3.2)$$

em que a é uma constante e $\tau = 1/r$ representa o tempo de vida ou tempo de decaimento da fluorescência. A Figura 16(a) apresenta um gráfico de decaimento óptico gerado a partir da equação 3.2, em que o eixo y representa a intensidade e o eixo x a escala temporal. Nota-se que há um rápido crescimento da intensidade associado a um pulso de luz que eleva o sistema do estado fundamental ao estado excitado sem nenhum atraso temporal. Este tipo de excitação só pode assumir uma forma abrupta se a largura temporal da fonte de excitação (tipicamente um laser) é muito menor do que o tempo de decaimento do sistema. A partir de então, o tempo de decaimento assume uma forma exponencial, como para muitos outros processos que envolvem decaimentos. Se o gráfico for apresentado em escala log (eixo y), como ilustrado na Figura 16(b), o resultado é uma linha reta, cujo ajuste direto permitirá extrair o tempo de decaimento médio do sistema.

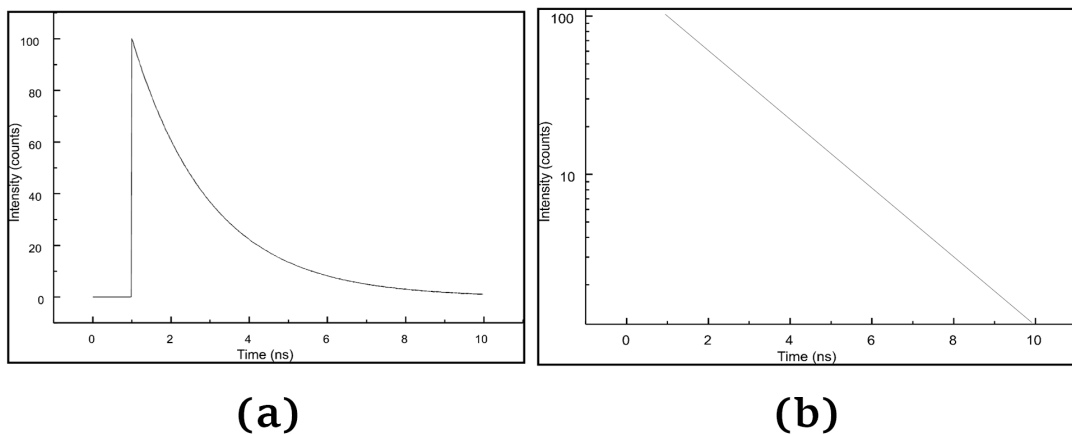


Figura 16 – Gráfico correspondente da equação 3.1, com escala: (a) Linear e (b) logarítmica, na qual é possível extrair o tempo de decaimento óptico de maneira direta.

Fonte: retirado de [17].

3.1.2 Ruído

Considerando o ruído de disparo de fótons que é simplesmente o efeito do número limitado de fótons que contribuem para cada ponto de dados na curva de decaimento e da variação estatística intrínseca desse número de contagem de fótons. No caso ideal, geralmente se assume que a estatística de fótons é Poissoniana:

$$P(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}, \quad (3.3)$$

onde $P(n)$ é a probabilidade de que um certo número de fótons n será encontrado em um canal que tem um número médio de fótons \bar{n} . Para o caso da estatística Poissoniana temos que o desvio quadrático médio é igual a média \bar{n} . Logo se definirmos que a força do ruído como a raiz quadrada do desvio quadrático médio, temos:

$$Ruído = \sqrt{\bar{n}} \quad (3.4)$$

$$Relação S/N = \frac{\bar{n}}{\sqrt{\bar{n}}} = \sqrt{\bar{n}} \quad (3.5)$$

Os quatro gráficos apresentados na Figura 17 mostram a estatística para vários números diferentes de \bar{n} . É possível visualizar que à medida em que \bar{n} aumenta, os desvios médios de n em relação a \bar{n} aumentam mas a razão dos desvios médios ("Ruído") para o valor médio ("Sinal") diminui.

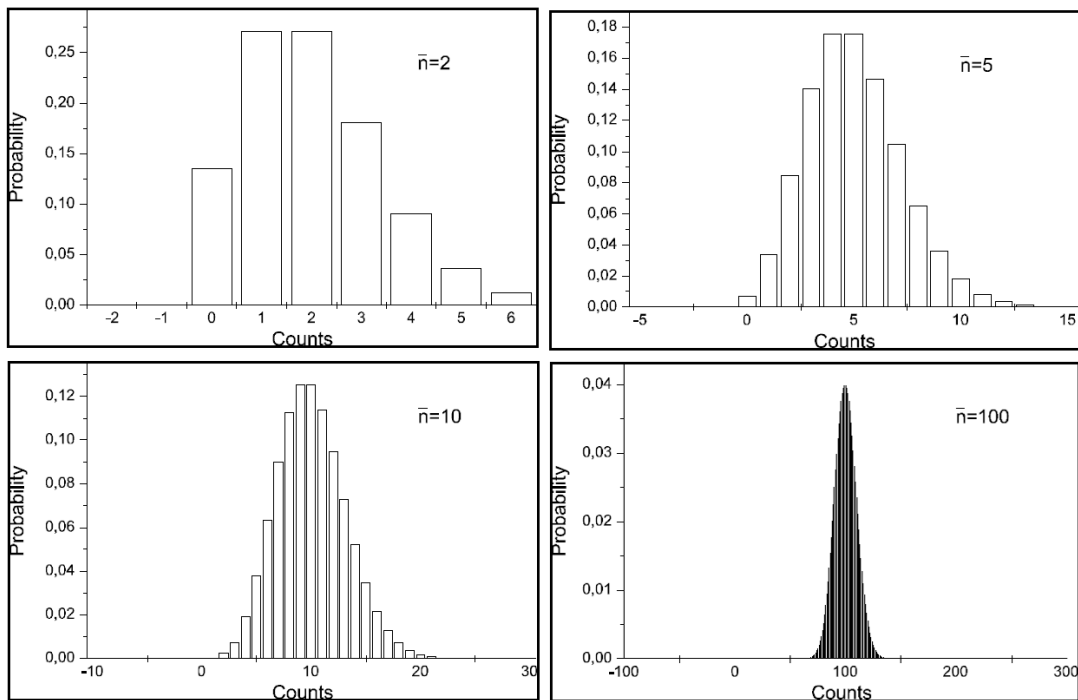


Figura 17 – Gráficos da distribuição Poissoniana, com diferentes valores de \bar{n} .

Fonte: retirado de [17].

Os dois gráficos apresentados agora na Figura 18 mostram o mesmo sinal dos gráficos mostrados na Figura 16, mas desta vez com ruído realista adicionado. O gráfico à esquerda mostra o caso para um sinal de 100 contagens de pico, enquanto o gráfico à direita mostra o caso de 10.000 contagens de pico com uma melhoria de 10 vezes na relação sinal-ruído. Portanto, em uma medida real, a estatística de contagem é feita a partir do

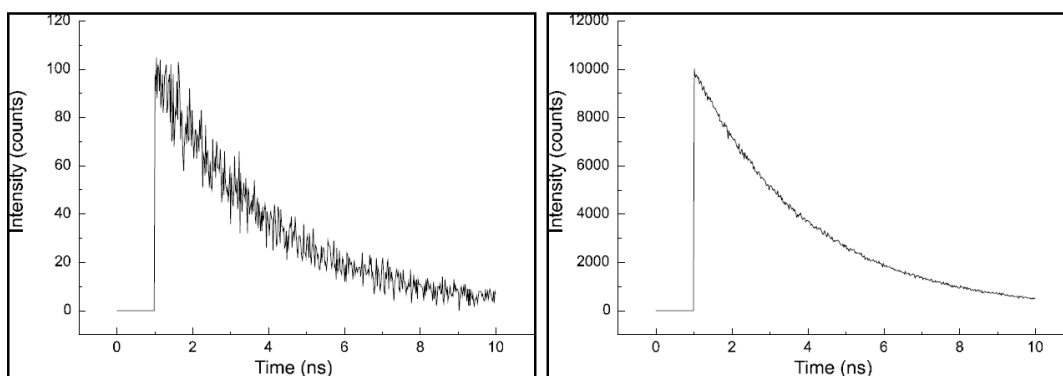


Figura 18 – Gráfico do ruído dos sinais, com diferentes contagens.
Fonte: retirado de [17].

tempo de exposição da *streak camera* a contagem de fótons emitidas pela amostra em análise, em que quanto melhor for a razão sinal-ruído, melhor será a acurácia das análises dos decaimentos temporais.

Para determinar o tempo de vida da fluorescência a partir de uma curva na Figura 18, é necessário fazer o ajuste de dados, com o objetivo de determinar os parâmetros τ e a amplitude, de tal forma que os dados medidos sejam interpretados de acordo com a realidade física do problema.

3.1.3 Convolução com IRF

Até agora foi assumido que a fonte de luz de excitação tem uma largura de pulso infinitamente curta, ou seja, seria possível tratá-la como um pulso delta ideal. Essa foi a condição proposta para se obter a lei do decaimento exponencial (seção 3.1.1). Porém, na realidade a largura do pulso do laser é sempre finita e terá uma certa forma. Ainda, como demonstrado anteriormente, a largura final do pulso é a soma de todos os fatores, incluindo o tempo mínimo que o detector é capaz de medir, além dos demais atrasados provocados pelo sistema como um todo. Desta forma, a excitação não pode ser considerada como um único pulso delta, mas com uma fonte de luz que emite um trem curto de pulsos que possuem uma determinada função de distribuição - tipicamente representada por uma curva gaussiana, como aquelas medidas na Figura 15. Cada um desses pulsos fará alguma excitação da amostra. Dessa forma, é possível representar a contribuição de bombeamento de cada pulso por $L_j(t) \times \Delta t_j$ (em que Δt_j são considerados muito curtos) e obtemos a contribuição de cada pulso para o sinal de fluorescência como:

$$I_j = L_j \cdot F(t - t_j) \cdot \Delta t_j. \quad (3.6)$$

Na qual, F é definido como função de decaimento generalizada (e será explorada na próxima seção). Para obter a curva de decaimento total, podemos generalizar a equação 3.6:

$$I(t) = \sum_j L_j(t) \cdot F(t - t_j) \cdot \Delta t_j. \quad (3.7)$$

Agora, supondo que o número de subpulsos tende para o infinito enquanto sua largura Δt_j se aproxima de zero. Assumimos que a forma do envelope de todos esses pulsos é dada pela função (agora contínua) $L(t)$. Conseqüentemente, a soma na equação 3.7 será transformada em uma integral da forma:

$$I(t) = \int_{-\infty}^t L(t') \cdot F(t - t') \cdot dt' = L(t) \otimes F(t) \quad (3.8)$$

A equação 3.8 é denominada como integral de convolução. Para exemplificar, o gráfico à esquerda da Figura 19 mostra um decaimento real, em que o rápido aumento da intensidade já não é abrupto, mas possui determinada inclinação devido a largura finita do pulso do laser. É possível observar que a borda de subida e a porção do pico da curva de fluorescência estão um pouco achatadas. Neste mesmo gráfico é plotado agora o perfil do laser, que apresenta o atraso real do sistema. Um exemplo ainda mais explícito é mostrado no gráfico à direita, onde o pulso do laser não é apenas assimétrico, mas também tem um pós-pulso intenso, causando uma distorção severa da curva de decaimento. Em casos como estes, a análise do tempo de recombinação óptica só é possível de ser realizada através do processo de convolução do decaimento real em relação a resposta do atraso do sistema.

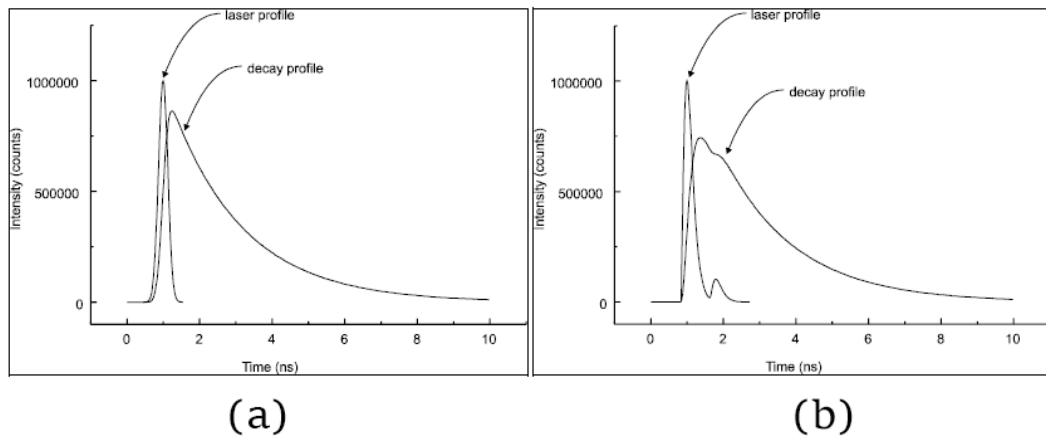


Figura 19 – Gráfico do decaimento temporal utilizando: (a) pulso de largura finita; (b) pulso assimétrico.

Fonte: adaptado de [17].

Até agora, consideramos apenas o efeito da forma do pulso do laser. Na prática, no entanto, também haverá outras fontes de convolução. Considerando, por exemplo, que a resolução temporal do sistema de detecção também é limitada. A resolução temporal

do sistema da *streak camera* é alta, mas não infinita, a emissão pode ser alargada temporalmente por dispersão de tempo do espectrômetro, e assim por diante. Esse tipo de alargamento de sinal levará a uma convolução adicional, sendo dada experimentalmente, pela resposta medida e apresentada na Figura 15.

Portanto, a tarefa adicional do processo de ajuste será: Dada a curva de intensidade medida $I(t)$ e dada a curva do pulso do laser $L(t)$, recalculando a curva de decaimento da amostra $F(t)$ (que será então sujeita ao ajuste).

Sendo assim, precisamos tratar várias contribuições de convolução, o que poderíamos simbolizar como $I(t) = L_1(t) \otimes L_2(t) \otimes L_3(t) \otimes \dots \otimes F(t)$. No entanto, vamos considerar de onde derivaremos essas funções L_i na prática: elas serão medidas (em condições experimentais que devem se assemelhar o mais próximo possível às condições durante a medição da amostra). Mas elas geralmente não são medidas individualmente, mas de modo simultâneo. Isso significa que o que determinamos experimentalmente é a "convolução total" $L_1(t) \otimes L_2(t) \otimes L_3(t) \otimes \dots \otimes L_m(t)$. Portanto, podemos simplesmente identificar essa convolução total como $L(t)$ e continuar a usar as equações 3.8 sem modificação.

Este termo de convolução total é a função de resposta do instrumento (IRF) (incluindo a parte de excitação, detecção e toda óptica presente). Ao usar o IRF desta maneira, não precisamos nos preocupar com qual parte do sistema de medição é a responsável por qual característica do comportamento de resposta.

3.1.4 Múltiplas Componentes de Decaimento

Até aqui foi considerado os casos simples em que apenas uma componente de decaimento estava presente. Contudo, em sistemas reais, há diversos casos em que dois ou mais tempos de recombinação óptica podem estar envolvidos. Vamos considerar o caso com dois componentes em que ambos serão simultaneamente excitados no tempo t_0 , ou seja:

$$I(t) = a_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + a_2 \cdot \exp(-t/\tau_2). \quad (3.9)$$

Generalizando a equação 3.9, obtemos:

$$I(t) = F(t - t_0) := \sum_{i=1}^K a_i \cdot \exp[-(t - t_0)/\tau_i], \quad (3.10)$$

com F sendo definido por uma função de decaimento generalizada. Esta função é denominada por função teórica de ajuste, e os parâmetros a_i são as amplitudes das componentes. Para valores de K maiores do que 3 ou 4, o problema torna-se mais complexo.

3.2 Exemplo de Uso

Como exemplo de uso, a técnica foi empregada para investigar uma amostra de uma nanoestrutura semicondutora de poço quântico de Arseneto de Gálio (GaAs) à temperatura de 3.7 K, utilizando o laser com emissão em 603 nm, com o espectrômetro utilizando a grade de 150 l/mm. A Figura 20 apresenta o espectro de fotoluminescência emitido pela amostra na região entre 805 e 825 nm, em que pode-se observar um pico intenso centrado em 813 nm oriundo da transição entre os níveis de elétron e buraco pesado contidos no poço quântico, enquanto que o pico em 818 nm têm sua origem associada a transição excitônica (elétron ligado eletrostaticamente ao buraco) correspondente a energia do GaAs na forma volumétrica (*bulk*).

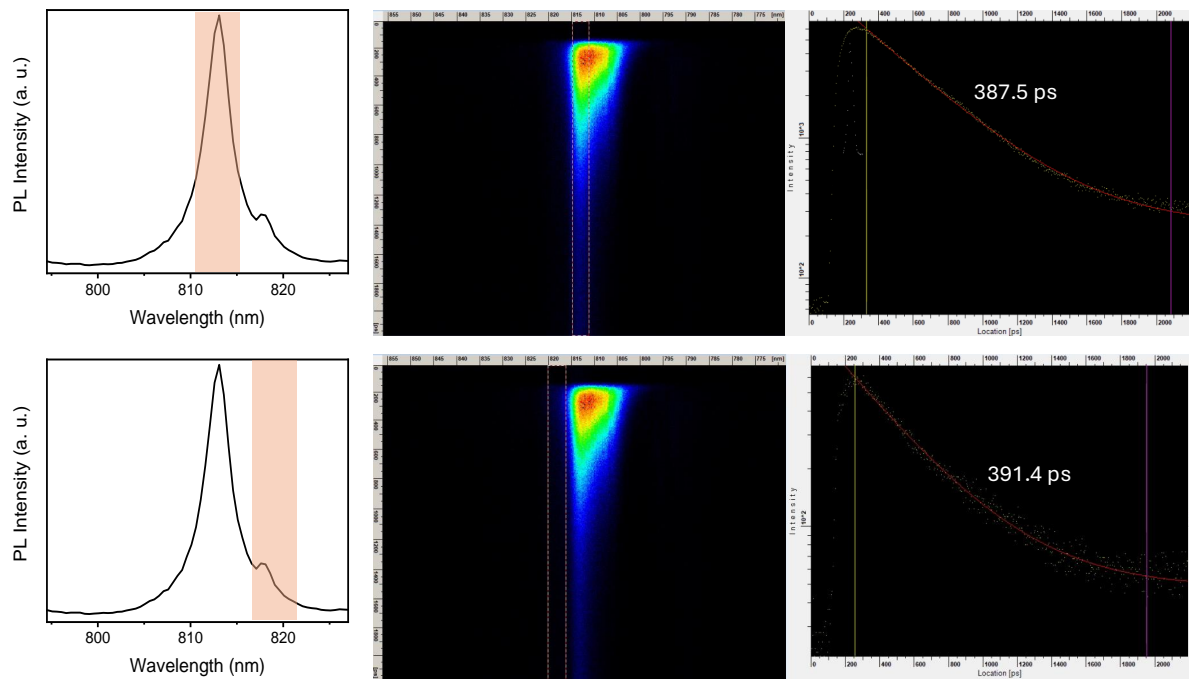


Figura 20 – Exemplo da fotoluminescência emitida por um poço quântico de Arseneto de Gálio e os correspondentes decaimentos temporais.

Fonte: próprio autor.

Os gráficos ao centro e à direita correspondem as análises temporais feitas com o detector *streak camera*. Ao centro encontra-se o mapeamento (em cores) da intensidade da fluorescência resolvida espectralmente (eixo horizontal) e temporalmente (eixo vertical). Este gráfico ilustra de maneira clara a capacidade do sistema de detectar luz, quantificando sua intensidade e sua emissão espectral e temporal, simultaneamente.

A partir desta medida, é possível selecionar qualquer região do espectro e determinar o tempo de decaimento médio. Como exemplo, a figura do canto superior esquerdo mostra uma faixa espectral escolhida, cujo tempo de decaimento está representado no canto direito superior. O mesmo caso está mostrado para o pico associado ao GaAs *bulk* nos painéis inferiores. Ainda, no gráfico que representa o transiente temporal associado ao

poço quântico está plotado o IRF do sistema. A partir destes dados, foi feito um ajuste com uma única exponencial, em que os tempos de decaimento óptico foram extraídos diretamente.

Considerações Finais e Perspectivas Futuras

Este trabalho foi dedicado a instalação e instrumentação de um sistema optoeletrônico que combina um laser pulsado sintonizável com um dispositivo de detecção de ondas contínuas e temporais em conjunto com um criostato. Ao adotar essa configuração específica, foi possível gerar mapas detalhados de fluorescência resolvida no tempo e no espectro, evidenciando com sucesso o potencial e efetividade da técnica empregada com resolução temporal final melhor do que 1 picosegundo.

Os resultados obtidos evidenciaram a importância da microscopia confocal aliada à espectroscopia de fluorescência para a caracterização de sistemas semicondutores em condições criogênicas. A resolução espacial e temporal alcançada está dentro do esperado para a análise de processos ópticos ultrarrápidos, confirmando o potencial do sistema desenvolvido para investigações científicas em nanomateriais.

Além disso, a utilização de um *pulse picker* para modulação da taxa de repetição do pulso do laser possibilitou a adaptação do sistema para diferentes escalas temporais, tornando-o altamente versátil para estudos dinâmicos de excitação e relaxamento eletrônico para tempos mais longos.

Ademais, com a utilização do gerador de segundo harmônico juntamente com o laser, foi possível ampliar o espectro da luz que pode ser utilizado para a obtenção dos mapas de fluorescência.

Assim sendo, o sistema elaborado se configura como um progresso notório na instrumentação experimental para estudos de espectroscopia óptica e pode ser utilizado em pesquisas futuras sobre fenômenos de natureza fotônica nos mais diversos tipos de materiais.

Como perspectivas futuras, os seguintes passos serão implementados:

- Teste da resolução temporal para o intervalo completo de comprimento de onda detectável pela *streak camera*;
- Teste da estabilidade da resposta do sistema em função do tempo (horas);
- Implementação dos módulos para medidas de longos tempos de decaimentos;
- Implementação e validação das componentes de polarização tanto para excitação quanto para detecção;
- Integração entre o laser e a *streak camera* com outro criostato disponível que conta com bobina supercondutora para aplicação de campos magnéticos de até 9 T.
- Finalização da instalação dos componentes ópticos e integração com o sistema

para medidas de fluorescência em temperatura ambiente para amostras nas fases de líquidas e de pó.

Referências

- 1 GFROERER, T. H. *Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces*. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. ed. Chinchester: John Wiley & Sons Ltd, 2000.
- 2 FOX, M. *Optical Properties of Solids*. 2nd. ed. New York: Oxford University Press, 2010.
- 3 RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, Sociedade Brasileira de Física, v. 34, p. 4309, 12 2012. ISSN 1806-1117.
- 4 A.P.E Berlin. *CARS & SRS with picoEmerald*. 2024. Disponível em: <<https://www.ape-berlin.de/en/cars-srs/#overview>>.
- 5 BOYD, R. W. *Nonlinear Optics*. Third edition. Burlington: Academic Press, 2008.
- 6 HARRIS, S. Tunable optical parametric oscillators. *Proceedings of the IEEE*, v. 57, n. 12, p. 2096–2113, 1969.
- 7 PASCHOTTA, R. *Optical Parametric Oscillators*. RP Photonics AG. RP Photonics Encyclopedia. Disponível em: <https://www.rp-photonics.com/optical_parametric_oscillators.html>.
- 8 PASCHOTTA, R. Titanium–sapphire lasers. RP Photonics AG. Disponível em: <https://www.rp-photonics.com/titanium_sapphire_lasers.html>.
- 9 PASCHOTTA, R. *Pulse Pickers*. RP Photonics AG. RP Photonics Encyclopedia. Disponível em: <https://www.rp-photonics.com/pulse_pickers.html>.
- 10 KEISER, G. *Optical Fiber communications*. 4th. ed. [S.l.]: McGrawa-Hill Global Education Holdings, LLC, 2011.
- 11 GRAGNANIELLO, L.; VADIA, S.; KARRAI, K. *Wide-field cryo-microscopy with the attoDRY800 cryogenic optical table*. [S.l.].
- 12 attocube. Optical cryostat proves a game-changer in quantum communication studies. *Physics World*, 2021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022202X15355536>>.
- 13 CLAXTON, N. S.; FELLERS, T. J.; DAVIDSON, M. W. Laser scanning confocal microscopy. *Encyclopedia of Medical Devices and Instrumentation*, John Wiley & Sons New York, v. 21, n. 1, p. 1–37, 2006.
- 14 PASCHOTTA, R. *Streak Cameras*. [S.l.]: RP Photonics AG. RP Photonics Encyclopedia.
- 15 MOUROU, G. A.; BLOOM, D. M.; LEE, C.-H. *Picosecond Electronics and Optoelectronics: Proceedings of the Topical Meeting Lake Tahoe, Nevada, March 13–15, 1985*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. v. 21.

-
- 16 OPERATING principle | Streak camera. Disponível em: <<https://www.hamamatsu.com/jp/en/product/photometry-systems/streak-camera/operating-principle.html>>.
 - 17 HAMAMATSU. *Fluorescence Lifetime Fitting Module for HPD-TA / User Manual Version 8.1*. [S.l.: s.n.].