



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Estudo do Sistema Vítreo SNABP
($\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO}_2$) Nanoestruturado com
Pontos Quânticos de PbS e Dopado com Íons Er^{3+}

Carlos Eduardo Silva

Uberlândia, 22 de julho de 2011

Carlos Eduardo Silva

***Estudo do Sistema Vítreo SNABP
($\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO}_2$) Nanoestruturado com
Pontos Quânticos de PbS e Dopado com Íons Er^{3+}***

*Dissertação submetida ao
Programa de Pós-Graduação em
Física da Universidade Federal de
Uberlândia, como requisito para a
obtenção do Título de Mestre em
Física, sob orientação do Prof. Dr.
Noelio Oliveira Dantas.*

Uberlândia
22 de julho de 2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU , MG, Brasil

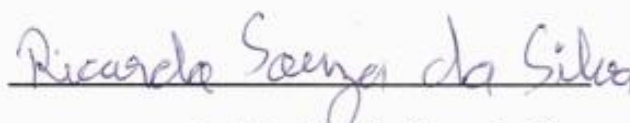
- S586e Silva, Carlos Eduardo, 1988-
Estudo do Sistema Vítreo SNABP ($\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO}_2$) nanoestruturado com pontos quânticos de PbS e dopado com íons Er^{3+} / Carlos Eduardo Silva. - 2011.
126 f. : il.
- Orientador: Noelio Oliveira Dantas.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.
1. Física - Teses. 2. Pontos quânticos - Teses. 3. Íons - Teses. 4. Fotoluminescência - Teses. I. Dantas, Noelio Oliveira. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Noelio Oliveira - Orientador

Universidade Federal de Uberlândia – UFU



Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva

Universidade Federal do Triângulo Mineiro – UFTM



Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa

Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais Donisete e Marli e aos meus irmãos Fábio e Juliana que possibilitaram que eu chegasse onde estou.

A minha namorada Laís pelo carinho, compreensão e incentivo em tantos momentos.

Ao Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas pela excelente orientação, dedicação, competência, ensinamentos durante a realização deste trabalho.

Ao Prof(a). Dr. Maria José Valenzuela Bell do Departamento de Física da UFJF, pela disponibilidade do equipamento para as medidas de Fotoluminescência e Fotoluminescência com Resolução Temporal. Ao aluno Alexandre Peixoto do Carmo e também aos outros alunos pela realização das medidas.

Ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFU, pela disponibilidade do equipamento para as medidas de Difractometria de Raios-X.

Aos Professores que tive no Instituto de Física da UFU, pela oportunidade de aprender e conviver.

Aos grandes amigos conquistados nas escolas em que estudei: Vinícius, Erika, Natalia, Lizandro e Fábio.

Aos queridos amigos conquistados no UNIPAM: Almir, Nathan, Eduardo, Michelle, Valmir, Ricardo.

Aos queridos amigos da Republica: Vinícius, Abílio e Vitor.

Aos queridos amigos conquistados no Instituto de Física da UFU: Ernesto, Guilherme, Roney, Willian, Ted, Dominike, Marcio, Renato, Erika, Marlon, Alessandra, Anielle, Elias, Ricardo, Valdeir, Bruno, Felipe, Gisele, Márcia, Sandra, Vanessa, e tantos outros.

Aos funcionários do Instituto de Física da UFU: Guilherme, Roney, Lúcia, Jussara, Rui, Edimar, André e Agrenor.

Ao CNPq e a FAPEMIG quanto à aprovação projetos de pesquisa para o LNMIS.

A Capes pela concessão da minha bolsa de mestrado destinada ao desenvolvimento desta dissertação.

Sumário

Agradecimentos	I
Lista de Figuras	VI
Lista de Tabelas	XI
Resumo	XII
Abstract.....	XIII
1. Introdução	1
1.1. Objetivos desta Pesquisa.....	3
2. Modelos Teóricos.....	5
2.1. Definição de Vidro.....	5
2.2. Temperatura e Intervalo de Transição Vítreo (T_g)	6
2.3. A Teoria Clássica da Nucleação, Crescimento Normal e Crescimento Competitivo	8
2.4. Estrutura Cristalina do PbS.....	9
2.5. Estrutura de Bandas	10
2.6. Confinamento Quântico	11
2.7. Éxcitons	13
2.8. Raio de Bohr do Éxciton.....	14
2.9. O Método <i>k.p</i>	16
2.10. Regimes de Confinamentos Quânticos em Nanocristais	18
2.11. Dispersão de Tamanhos de Pontos Quânticos	18
2.12. Interação da Radiação com a Matéria	19
2.12.1. Série de Dyson	22
2.12.2. Probabilidade de Transição.....	24
2.12.3. Perturbações Harmônicas.....	25
2.12.4. Emissão e Absorção da Radiação	27
2.12.5. Absorção, Emissão Estimulada e Emissão Espontânea.....	28

2.12.6.	Perturbações Incoerentes	30
2.12.7.	Regras de Seleção para Transições Eletrônicas	34
2.13.	Elementos Terras-Raras (TRs)	35
2.13.1.	Propriedades Gerais	35
2.13.2.	Características Ópticas dos Íons Terras Raras Trivalentes (TR^{3+})	36
2.13.3.	Íon Érbio	37
2.14.	Transferência de Energia.....	38
2.14.1.	Processos de Transferência de Energia.....	39
2.14.2.	Transferência de Energia Radiativa Ressonante.....	40
2.14.3.	Transferência de Energia não Radiativa Ressonante	41
3.	Procedimentos Experimentais	43
3.1.	Materiais e Métodos.....	43
3.1.1.	Composição da Matriz Vítrea.....	43
3.1.2.	Método de Fusão	44
3.1.3.	Preparo das Amostras	44
3.1.4.	Primeira Etapa: Pesagem e Sintetização da Matriz Vítrea	45
3.1.5.	Segunda Etapa: Pulverização da Matriz Vítrea	45
3.1.6.	Terceira Etapa: Pesagem e Dopagem da Matriz Vítrea.....	45
3.1.7.	Quarta Etapa: Fusão da Matriz Vítrea Dopada.....	45
3.1.8.	Quinta Etapa: Tratamentos Térmicos	45
3.1.9.	Sexta Etapa: Polimento Óptico.....	46
3.2.	Caracterização Térmica	46
3.2.1.	Análise Térmica Diferencial (DTA).....	46
3.3.	Caracterizações Ópticas	48
3.3.1.	Absorção Óptica (AO).....	48
3.3.2.	Fotoluminescência (PL).....	51
3.3.3.	Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT)	55

3.4.	Caracterização Estrutural	55
3.4.1.	Difratometria de Raio-X (DRX)	55
3.5.	Caracterização Morfológica.....	57
3.5.1.	Microscopia de Força Atômica	57
4.	Resultados e Discussões.....	61
4.1.	Análise Diferencial Térmico (DTA).....	61
4.2.	Absorção Óptica (AO)	63
4.3.	Estimativa do Diâmetro Médio e da Dispersão de Tamanho dos Pontos Quânticos	73
4.4.	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	76
4.5.	Difratometria de Raios-X (DRX)	80
4.6.	Fotoluminescência (PL)	82
4.7.	Tempo de vida luminescente, emissão estimulada e transferência de energia	86
5.	Conclusões	99
	Trabalhos Futuros	102
	Referências	103

Lista de Figuras

Figura 1.1. Região de controle da banda proibida (<i>gap</i>) de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico. Em ● o <i>gap</i> do <i>bulk</i> , em ▲ o <i>gap</i> de pontos quânticos com raio de 10 nm e em ▼ o <i>gap</i> de pontos quânticos com raio de 3 nm. As retas tracejadas horizontais compreendem a região de comunicação óptica (HARRISON et al., 2000).....	3
Figura 2.1. Definição da temperatura de transição vítrea T_g . (a) Variação da Entalpia H com a temperatura (l: líquido; ls: líquido super-resfriado; c: cristal; v: vidro). (b) Variação do calor específico ΔC_p (ZARZYCKI, 1991).....	6
Figura 2.2. Representação esquemática de um sistema líquido ou vítreo onde a formação de uma nova fase organizada é mais favorável (FARIA, 2000).....	8
Figura 2.3. Estrutura cristalina do tipo NaCl, que é característica dos sais de Chumbo. Os pontos pretos e cinzas formam as duas estruturas de rede tipo FCC. A figura mostra 3/2 da rede FCC para os dois tipos de pontos.....	9
Figura 2.4. Primeira zona de Brillouin para a rede cúbica de face centrada (MIZUTANI, 2001).....	10
Figura 2.5. Estrutura eletrônica calculada utilizando o método LAPW, para o <i>bulk</i> do composto PbS. O ponto Γ corresponde ao ponto (000) e ao ponto L (WEI & ZUNGER, 1997).....	11
Figura 2.6. Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que portadores podem apresentar para (a) 0D; (b) 1D; (c) 2D e (d) 3D, (GAPONENKO, 1998).....	12
Figura 2.7. Representação da formação de um éxciton, banda de valência, banda de condução e <i>gap</i> de energia: a) estado fundamental e b) estado excitado.	13
Figura 2.8. Ilustração do modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio (NETO, 2009).14	
Figura 2.9. Probabilidade de transição em função da frequência ω para um tempo t constante (GRIFFITHS, 2005).	27
Figura 2.10. Representação esquemática de uma absorção (GRIFFITHS, 2005).....	28
Figura 2.11. Representação esquemática da emissão estimulada (GRIFFITHS, 2005).29	

Figura 2.12. Representação esquemática da emissão espontânea (GRIFFITHS, 2005).	30
Figura 2.13. Função de distribuição radial dos elétrons dos níveis 4f, 5s, 5p, 6s e 6p, para o Cério (GOLDSCHITD, 1978).	36
Figura 2.14. Diagrama dos níveis de energia do íon Érbio trivalente (Er^{3+}) e algumas transições ópticas de grande interesse para aplicações tecnológicas (DIGONNET, 1993).	37
Figura 2.15. Representação esquemática dos processos de transferência de energias para um aceitador no estado de menor energia. (a) radiativa ressonante; (b) não radiativa ressonante; e (c) não radiativa assistida de fônons (JAGOSICH, 2000).	39
Figura 2.16. Representação esquemática do processo de transferência de energia para um aceitador no estado de menor energia, onde tanto o doador quanto o aceitador são promovidos para o estado intermediário (JAGOSICH, 2000).	40
Figura 3.1. (a) Representação esquemática do equipamento DTA (SERQUEIRA, 2010) e (b) um exemplo representando das transições endotérmicas e exotérmicas, onde T_g é uma transição endotérmica representada no termograma de DTA com um pico para baixo (AYTA, 2011).	47
Figura 3.2. Representação esquemática da montagem experimental das medidas de PL. Apresentam-se separadamente os processos de excitação no sistema nanoestruturado e dopado com íons terras-raras.	51
Figura 3.3. Representação dos processos de excitação e relaxação dos portadores na Fotoluminescência (PL) de semicondutores (FILHO, 1993).	53
Figura 3.4. (a-d) Possíveis processos para a recombinação radiativa de portadores. a) Recombinação banda a banda; b) Recombinação através de um nível doador c) Recombinação através de um nível aceitador; d) Recombinação não radiativa através de um nível intermediário (FILHO, 1993).	53
Figura 3.5. Diagrama de níveis eletrônicos ou estados de energia de um íon qualquer, contendo processos de excitação, transições radiativas por emissão espontânea e transições não radiativas através de fônons (NASCIMENTO, 2004).	54
Figura 3.6. Representação esquemática da montagem experimental das medidas de PLRT.	55

Figura 3.7. Representação da difração de raio-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d (NAVES, 2006).	56
Figura 3.8. Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas (CHINAGLIA, 2002).	59
Figura 3.9. Representação esquemática de um Microscópio de Força Atômica (NETO, 2009).	59
Figura 4.1. Curvas de DTA para as amostras: (a) SNABP, (b) SNABP + 1,5[Er ₂ O ₃](wt%), (c) SNABP + 1,5[S](%wt) e (d) SNABP + 1,5[S + Er ₂ O ₃](%wt) que foram tratadas a 550°C por 0, 6 e 12 h.	62
Figura 4.2. Curvas de DTA para as amostras: (a) SNABP, (b) SNABP + 1,5[Er ₂ O ₃](%wt), (c) SNABP + 1,5[S](%wt) e (d) SNABP + 1,5[S + Er ₂ O ₃](%wt) que foram tratadas a 550°C por 12 horas.	63
Figura 4.3. Espectros de AO da matriz vítrea SNABP à temperatura ambiente.	64
Figura 4.4. Espectros de AO à temperatura ambiente da matriz SNABP dopada com 1,5[Er ₂ O ₃] (wt%), submetida a 550°C por intervalos de tempos crescentes. O espectro da matriz SNABP não dopada é também mostrado para comparação.	66
Figura 4.5. Espectro de AO à temperatura ambiente da matriz SNABP dopada com 1,5[Er ₂ O ₃] (wt%), mostrando, apenas, a absorção dos grupos de silanóis (banda da água).	66
Figura 4.6. (a) Espectros de AO à temperatura ambiente da matriz SNABP dopada com 1,5[Er ₂ O ₃] (wt%), destacando as transições do Er ³⁺ do Ultravioleta ao Infravermelho, próximos. Em (b) são mostrados os mesmos espectros em uma região onde apenas a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ do íon Er ³⁺ é observada.	67
Figura 4.7. Diagrama de energia dos íons de Er ³⁺ , mostrando suas transições eletrônicas de absorção, que podem ser confirmadas com base na literatura (CARNALL, 1968). .	69
Figura 4.8. Espectros de AO à temperatura ambiente referente às amostras SNABP + 1,5[S] (%wt) que foram submetidas ao tratamento térmico a 550°C por intervalos de tempos crescentes.	70

Figura 4.9. Cálculo dos níveis de energia para as bandas de condução e de valência dos PQs de PbS (KANG & WISE, 1997; NAVES, P. M. et al., 2006). As energias das transições observadas no espectro de AO são também mostradas.	71
Figura 4.10. Espectros de AO à temperatura ambiente referente às amostras SNABP + 1,5[Er ₂ O ₃ + S] (%wt) que foram submetidas ao tratamento térmico a 550°C por intervalos de tempos crescentes.....	73
Figura 4.11. Representação do ajuste gaussiano (linha tracejada) referente ao espectro de AO de SNABP +1,5 [S] (wt%)......	74
Figura 4.12. Imagens de AFM a temperatura ambiente referente às amostras SNABP + 1,5[S] (%wt), tratadas a 550°C por: (a) 0 h, (b) 6 h e (c) 12 h.	77
Figura 4.13. Imagens de AFM a temperatura ambiente referente às amostras SNABP + 1,5[S + Er ₂ O ₃] (%wt), tratadas a 550°C por: (a) 0 h, (b) 6 h e (c) 12 h.	79
Figura 4.14. Difractograma de raios-X obtido à temperatura ambiente, das amostras: (a) SNABP, (b) SNABP + 1,5[S](%wt), (c) SNABP + 1,5[Er ₂ O ₃](%wt) e (d) SNABP + 1,5[S + Er ₂ O ₃](%wt), tratadas a 550°C por tempos crescentes de tratamento térmico..	81
Figura 4.15. Difractograma de raios-X obtido à temperatura ambiente, das amostras: SNABP, SNABP + 1,5[S](%wt), SNABP + 1,5[Er ₂ O ₃](%wt) e SNABP + 1,5[S + Er ₂ O ₃](%wt), tratadas a 550°C por doze horas de tratamento térmico.	82
Figura 4.16. Espectros de PL ($\lambda_{exc} = 532$ nm) à temperatura ambiente das amostras SNABP + 1,5[Er ₂ O ₃] (wt%) tratadas a 550°C por intervalos de tempos crescentes. No detalhe do canto superior direito é mostrado o diagrama do íon Er ³⁺ , em que a transição radiativa $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ é indicada pela seta na cor preta, enquanto que as sucessivas transições não radiativas do nível $^2H_{11/2}$ até $^4I_{13/2}$ são representadas pelas setas na cor marrom.	83
Figura 4.17. Diagrama de energia do íon Er ³⁺ , utilizando a linha de excitação $\lambda_{exc} = 532$ nm. As setas na cor marrom indicam as sucessivas transições não radiativas do nível $^2H_{11/2}$ até $^4I_{13/2}$. A seta na cor preta representa a transição radiativa $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	84
Figura 4.18. Espectros de PL ($\lambda_{exc} = 532$ nm) das amostras SNABP + 1,5[S] (%wt) tratadas termicamente a 550°C por intervalos de tempos crescentes.	85
Figura 4.19. Espectros de PL ($\lambda_{exc} = 532$ nm) das amostras SNABP + 1,5[S + Er ₂ O ₃] (%wt) tratadas termicamente a 550°C por intervalos de tempos crescentes.	86

Figura 4.20. Representação do ajuste de uma exponencial simples (linha em vermelho) das curvas de decaimento das amostras SNABP + 1,5[Er ₂ O ₃] (% wt) e SNABP + 1,5[S + Er ₂ O ₃] (% wt) com diferentes tempos de tratamento térmico.	87
Figura 4.21. Representação esquemática da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ que pode ocorrer processo radiativo com a emissão de um fóton (W_r) e não radiativo com a criação de dois fônons atribuídos a hidroxilas OH ⁻ presentes no sistema vítreo (W_{nr}) (PETERS & WALTER, 1998).	89
Figura 4.22. Tempo de vida correspondente ao nível $^4I_{13/2}$ e a posição de pico PL das amostras SNABP + 1,5[S + Er ₂ O ₃] (% wt) tratadas termicamente a 550°C por intervalos de tempos crescentes.	91
Figura 4.23. Esquema simplificado do processo de emissão estimulada.	92
Figura 4.24. Espectros de AO (300 K) das amostras contendo apenas íons Er ³⁺ (linhas vermelhas) e espectros de PL (300 K) das amostras contendo PQs de PbS e íons Er ³⁺ (linhas azuis), inseridos no sistema vítreo SNABP tratado termicamente a 550°C por intervalos de tempos crescentes.....	93
Figura 4.25. Esquema simplificado do processo de transferência de energia radiativo dos PQs de PbS para os íons Er ³⁺	96
Figura 4.26. Esquema simplificado do processo de transferência de energia não radiativo dos PQs de PbS para os íons Er ³⁺	97
Figura 4.27. Modelo esquemático simplificado dos processos mais favoráveis a ocorrer no sistema vítreo (Adaptado a partir de BANG et al., 2005).	98

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Coordenadas dos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin para estrutura FCC (GRAHN, 1998).....	10
Tabela 2.2. Transições permitidas para um átomo de hidrogênio (SERQUEIRA, 2010).	35
Tabela 3.1. Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea SNABP e ponto de fusão de cada composto químico.	43
Tabela 3.2. Composição química das amostras vítreas.	46
Tabela 4.1. Transições, comprimentos de onda (λ_{Pico}), energia calculada, experimental e a diferença entre elas. Transição via Dipolo Elétrico (DE) e Transição via Dipolo Magnético (DM) (CARNALL, 1968).	68
Tabela 4.2. Parâmetros característicos dos PQs de PbS crescidos na matriz SNABP + 1,5[S] (wt%).	75
Tabela 4.3. Parâmetros característicos dos PQs de PbS crescidos na matriz SNABP + 1,5[S] (wt%).	76
Tabela 4.4. Largura a meia-altura, a intensidade da banda e a posição do pico PL em função do tempo de tratamento térmico das amostras SNABP +1,5[Er ₂ O ₃] (% wt).	84
Tabela 4.5. Dependência do tempo de vida do nível ⁴ I _{13/2} das amostras SNABP+ 1,5[Er ₂ O ₃] (% wt), tratadas termicamente a 550°C por intervalos de tempos crescentes.	88
Tabela 4.6. Dependência do tempo de vida do nível ⁴ I _{13/2} das amostras SNABP + 1,5[S + Er ₂ O ₃] (% wt), tratadas termicamente a 550°C por intervalos de tempos crescentes. .	90

Resumo

O sistema vítreo SNABP [40SiO₂.30Na₂CO₃.1Al₂O₃.25B₂O₃.PbO₂ (mol%)] nanoestruturado com pontos quânticos (PQs) de PbS e/ou dopados com íons Er³⁺ foi sintetizado com sucesso pelo Método de Fusão, quando submetido a tratamentos térmicos apropriados. As temperaturas de transição vítrea (T_g) foram obtidas por Análise Térmica Diferencial (DTA), em que foi possível definir uma temperatura adequada para ser utilizada nos tratamentos térmicos das amostras sintetizadas. Como resultados desses tratamentos térmicos, a formação e crescimento dos PQs de PbS ocorreram no ambiente vítreo. As propriedades ópticas das amostras foram investigadas por Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT). Além disso, a Microscopia de Força Atômica (AFM) e Difractometria de Raios-X (DRX) foram empregadas no estudo das propriedades morfológicas e estruturais das amostras, respectivamente. As dispersões de tamanho dos PQs de PbS foram determinadas a partir dos espectros de AO. Com a utilização do Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ e os dados de AO, foi também possível estimar os diâmetros médios dessas nanopartículas, que aumentaram com o aumento no tempo de tratamento térmico. As transições características dos íons Er³⁺ foram claramente identificadas nos espectros de AO. Em adição, foi observado que o aumento no tempo de tratamento das amostras provocou um aumento na sobreposição entre as bandas de PL dos PQs de PbS e dos íons Er³⁺, bem como com a absorção $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ desses íons. Assim, as medidas de PLRT confirmaram o decréscimo no tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ (dos íons Er³⁺) com o aumento dessa sobreposição das emissões de PL. Finalmente, como principal resultado deste trabalho, foi comprovado que o sistema vítreo SNABP nanoestruturado com PQs de PbS dopados com íons Er³⁺ mostrou-se bastante favorável ao processo de transferência de energia radiativa (dos PQs de PbS para os íons Er³⁺), bem como a ocorrência da emissão estimulada do nível $^4I_{13/2}$.

Palavras Chave

Pontos Quânticos, PbS, Íons Terras Raras, Er³⁺, Absorção Óptica, Fotoluminescência, Fotoluminescência com Resolução Temporal, Emissão Estimulada, Transferência de Energia Radiativa.

Abstract

The SNABP [40SiO₂.30Na₂CO₃.1Al₂O₃.25B₂O₃.PbO₂ (mol%)] glass system, nanostructured with PbS Quantum Dots (QDs) and/or doped with Er³⁺ ions, was successfully synthesized by the Fusion Method, when it was subjected to appropriate thermal annealing. The glass transition temperatures (T_g) were obtained by Differential Thermal Analyze (DTA), in which it was possible to define a suitable temperature to be used in the thermal annealing of the synthesized samples. As results of these thermal annealing, the formation and growth of PbS QDs have occurred in the glass environment. The optical properties of samples were investigated by Optical Absorption (OA), Photoluminescence (PL), and Photoluminescence with Temporal Resolution (PLTR). Moreover, the Atomic Force Microscopy (AFM) and X-Ray Diffractometry were employed in study of morphological and structural properties of samples, respectively. The size dispersions of PbS QDs were determined from OA spectra. Once using both the $\vec{k} \cdot \vec{p}$ Method and OA data, it was also possible to estimate the average diameters of these nanoparticles, which grow with the increase in annealing time. The characteristic transitions of Er³⁺ ions were clearly identified in OA spectra. In addition, it was observed that the increase in annealing time of samples had provoked amplification in the overlapping between PL bands of both the PbS QDs and Er³⁺ ions, as well as with the absorption $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ of these ions. Thus, the PLTR measurements have confirmed the decrease in lifetime of the $^4I_{13/2}$ level (of Er³⁺ ions), with the amplification in the overlapping of PL emissions. Finally, as a main result of this work, it was proved that the SNABP glass system, nanostructured with PbS QDs and doped with Er³⁺ ions, displays to be quite favorable to the radiative energy transfer process (from PbS QDs to Er³⁺ ions), as well as the occurrence of stimulated emission of $^4I_{13/2}$ level.

Keywords

Quantum Dots, PbS, Rare Earth, Er³⁺, Optical Absorption, Photoluminescence, Photoluminescence with Time Resolution, Stimulated Emission, Radiative Energy Transfer.

Capítulo 1

1. Introdução

Nos últimos anos têm surgido diversos dispositivos ópticos devido à pesquisa científica de novos materiais. O uso de fibras ópticas como meio de transmissão de dados iniciou uma rápida evolução nas tecnologias de comunicação, uma vez que para a transmissão de sinais ópticos a longas distâncias existe a atenuação do sinal, o que torna necessária a utilização de amplificadores. A maioria dos sistemas utiliza amplificação eletrônica, em que ocorre perda na qualidade do sinal no processo de conversão óptico \rightarrow eletrônico \rightarrow óptico. Entretanto, um amplificador óptico simplesmente amplifica o sinal sem a necessidade da ocorrência de conversões, tornando esse sistema mais simples, confiável e de baixo custo (SERQUEIRA, 2005).

Nesse contexto, os lantanídeos, também chamados terras-raras (TRs), vêm sendo amplamente estudados por apresentarem transições fluorescentes do infravermelho ao ultravioleta no espectro eletromagnético (WEBER, 2001). Um dos TRs mais estudados até o momento é o Érbio com estado de oxidação 3+ (Er^{3+}), devido à sua transição em $1,54 \mu\text{m}$. Esse comprimento de onda encontra-se na região de menor atenuação de sinal em fibras ópticas de Sílica, de maneira que o íon Er^{3+} pode ser utilizado na produção de novos materiais que atuam como amplificadores ópticos (SCHMITT-RINK et al., 1991).

O Er^{3+} possui papel fundamental, quando utilizado em fibra óptica, para a amplificação em sistemas de comunicação de longa distância e/ou de alta taxa de informação. Isso se deve ao fato de o Er^{3+} nestes sistemas ser responsável pela regeneração do sinal óptico, tendo a função de compensar os efeitos de atenuação a partir de mecanismos totalmente ópticos, sendo baseado na emissão estimulada do primeiro estado excitado. Desse modo, os amplificadores à base de fibra dopada com Érbio permitem a eliminação dos conversores de sinal óptico-eletrônico, visto que o processo de amplificação do sinal passa a ser totalmente óptico (TANABE et al., 2000).

As bandas de absorção do íon Er^{3+} são relativamente fracas para comprimentos de onda superiores a 550 nm , pois as transições entre os orbitais $4f - 4f$ possuem uma secção de choque relativamente pequena. Assim, utilizam-se materiais doadores, tais como Nanocristais (NCs) que, ao serem adicionados à matriz hospedeira, aumentam a

absorção de bombeamento. Em adição, a luminescência dos íons Er^{3+} pode ser também intensificada por processos de transferência de energia do material doador para esses íons.

A transferência de energia entre nanopartículas, inseridas em diferentes meios hospedeiros, vem sendo confirmada em diversos trabalhos (DANTAS et al., 2004; NISHIBAYASHI et al., 2009). Em geral, essa transferência de energia pode causar um aumento na luminescência das nanopartículas aceitadoras, sendo esse mecanismo similar àquele observado entre íons TRs que estão inseridos em matrizes hospedeiras (HINOJOSA et al., 2003).

Ao lado dos íons TRs, as nanopartículas semicondutoras (CdS , ZnS , PbS e Si , entre outras) têm atraído grande atenção em diferentes áreas, tais como ópticas e biológicas, devido a suas intensas emissões. Essas interessantes propriedades luminescentes têm recentemente motivado a síntese e o estudo de novos materiais nanoestruturados com Pontos Quânticos (PQs) e dopados com íons TRs. Assim, esses sistemas tornam-se favoráveis a processos de transferência de energia dos PQs para os íons TRs, com uma real possibilidade de aplicação em dispositivos de telecomunicações (EHRHART et al., 2008). Nesse contexto, já foi observada na literatura uma rápida transferência de energia de PQs de Si para íons Er^{3+} , em que a emissão desse íon TR (em $1,54 \mu\text{m}$) é intensificada (WOJDAK et al., 2004). Como resultado, a secção de choque de absorção efetiva desses íons torna-se mais que duas ordens de magnitude, sendo maior que em um sistema semelhante contendo apenas íons Er^{3+} .

Neste trabalho são apresentados a síntese e o estudo de um sistema vítreo nanoestruturado com PQs de PbS e dopados com Er^{3+} . Uma vez que os PQs de PbS apresentam a secção de choque cerca de cinco ordens de magnitude maior que os íons Er^{3+} (para as transições entre os orbitais $4f - 4f$), espera-se que esse sistema vítreo favoreça um aumento na secção de choque de absorção efetiva, desses íons, maior do que em outros sistemas comumente utilizados em amplificadores (LAMAËSTRE et al., 2006). Além disso, os PQs de PbS possuem propriedades ópticas de grande interesse devido à facilidade na obtenção do regime de forte confinamento quântico, tanto para os elétrons quanto para os buracos (WISE, 2000). Esses PQs também apresentam uma pequena banda proibida de energia (*gap*) e uma pequena massa efetiva, quando comparados com outros PQs semicondutores, permitindo o controle da emissão luminescente desde $3 \mu\text{m}$ até a faixa do visível. Esse interessante comportamento está representado na Figura 1.1, em que o *gap* de energia de um PQ de PbS pode ser

sintonizado em uma grande região do espectro eletromagnético com a variação do seu tamanho.

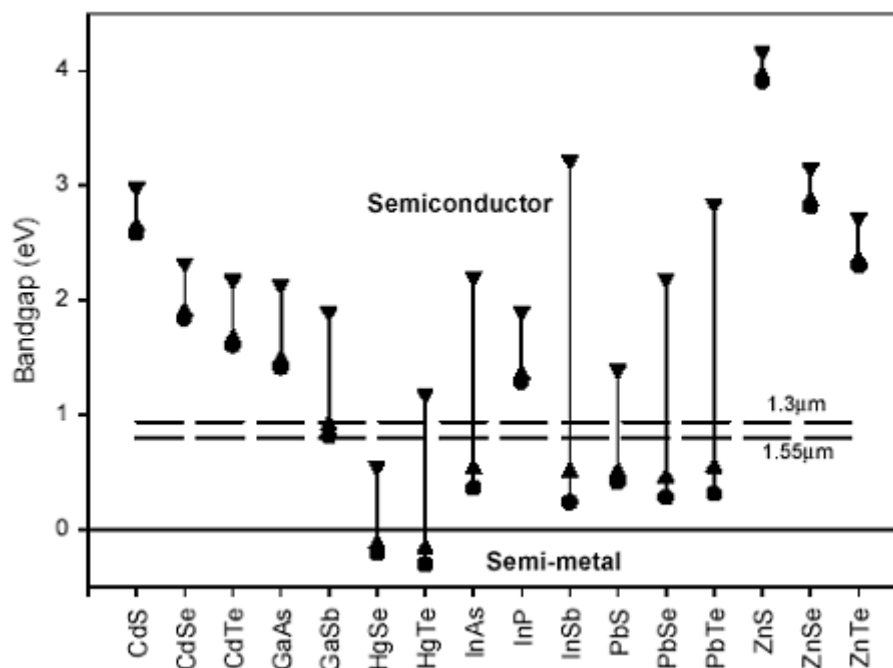


Figura 1.1. Região de controle da banda proibida (*gap*) de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico. Em ● o *gap* do *bulk*, em ▲ o *gap* de pontos quânticos com raio de 10 nm e em ▼ o *gap* de pontos quânticos com raio de 3 nm. As retas tracejadas horizontais compreendem a região de comunicação óptica (HARRISON et al., 2000).

A matriz vítrea **SNABP** com composição nominal $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}_2$ (mol%) foi proposta e vem sendo utilizada pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e mostrou-se bastante favorável à formação e ao crescimento de PQs de PbS e $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com alta qualidade (SILVA, 2008; NAVES, 2006). Por esse motivo, neste trabalho foi utilizado o sistema vítreo SNABP como hospedeiro para PQs de PbS e íons Er^{3+} .

Outra grande vantagem desta matriz vítrea SNABP é a sua transparência na faixa de 700 a 2700 nm do espectro eletromagnético, que corresponde à região de maior interesse para aplicações em telecomunicações devido à baixa dispersão do sinal óptico em fibras ópticas de Silício (CROSS, 2002).

1.1.Objetivos desta Pesquisa

Diante da grande relevância científica desse tema, este trabalho tem como objetivo geral sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades físicas do sistema vítreo

SNABP ($40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}_2$ (mol%)) quando dopado com precursores formadores de PQs de PbS e íons Er^{3+} , visando possíveis aplicações nanotecnológicas.

Apresentam-se a seguir os objetivos específicos para que se cumpram os objetivos gerais:

- Sintetizar, pelo método de fusão, o sistema vítreo SNABP nanoestruturado com PQs de PbS e dopado com íons Er^{3+} ;
- Realizar caracterizações térmicas do sistema vítreo SNABP por Análise Térmica Diferencial (DTA), para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), a qual é de suma importância para a escolha de uma temperatura adequada para o tratamento térmico.
- Submeter esse sistema vítreo a tratamentos térmicos, visando favorecer a formação e o crescimento de PQs de PbS;
- Estudar as propriedades ópticas dos PQs de PbS e dos íons de Er^{3+} no sistema vítreo SNABP pelas técnicas de Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT);
- A partir dos espectros de AO: (i) estimar o tamanho médio dos PQs utilizando o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$; e (ii) determinar a dispersão de tamanho dos pontos quânticos;
- Estudar as propriedades estruturais dos PQs de PbS pela técnica de Difratomia de Raios-X (DRX) para confirmar a formação e também a fase cristalina destes PQs.
- Estudar as propriedades morfológicas dos PQs de PbS pela técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) para confirmar a formação dos PQs de PbS.
- Determinar o processo de transferência de energia predominante no sistema vítreo hospedeiro entre os PQs de PbS e os íons Er^{3+} .

Capítulo 2

2. Modelos Teóricos

Neste capítulo são apresentados os modelos teóricos que servirão de base para o entendimento dos fenômenos físicos que envolvem uma matriz vítrea contendo pontos quânticos (PQs) e íons Terras-Raras. A seguir, tem-se uma revisão dos principais tópicos tratados neste trabalho, em que de forma resumida são apresentados aspectos da teoria de vidros, tais como: definição, aspectos fenomenológicos, discussões sobre a transição vítrea, fenômenos de nucleação, crescimento de cristais e teoria de formação vítrea. São apresentados também fundamentos teóricos a respeito de confinamento quântico, dispersão de tamanho dos PQs, interação da radiação com a matéria e processos de transferência de energia.

2.1. Definição de Vidro

É muito difícil definir cientificamente a natureza do estado vítreo, devido aos diversos materiais e métodos de preparo que se vitrificam sob algumas condições particulares. Segundo Zarzycki (1991), pode-se definir um sistema como vítreo de maneira operacional dizendo-se que “um vidro é um sólido obtido congelando um líquido sem cristalização”, ou de maneira estrutural, dizendo-se que “um vidro é um sólido não cristalino”. No entanto, nenhuma das definições acima é completamente satisfatória.

Os sólidos não cristalinos correspondem aos estados metaestáveis ou de não equilíbrio da matéria, pois possuem uma energia interna maior do que a das suas fases cristalinas correlativas. O retorno a uma situação estável por cristalização pode ser, mais ou menos, intensa, dependendo do caso.

Os vidros tradicionais (à base de óxidos, como a sílica) são caracterizados não só pela ausência de cristalinidade, mas, sobretudo, por passarem progressiva e regressivamente para um estado cada vez mais fluido à medida que se aumenta a temperatura. Esse efeito ocorre até certa temperatura, denominada transição vítrea, a partir da qual ocorrem modificações das propriedades físicas do sistema (como calor específico, índice de refração, coeficiente de expansão térmica entre outras).

A partir dessas condições pode-se adotar a seguinte definição: “um vidro é um sólido não cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea”; logo, o estado físico correspondente é o estado vítreo (ZARZYCKI, 1991).

Tal definição não impõe nenhuma restrição à maneira como o vidro é obtido e enfatiza a transição vítrea, que é a ausência de estabilidade interna do material não cristalino (ZARZYCKI, 1991).

2.2. Temperatura e Intervalo de Transição Vítrea (T_g)

A maneira tradicional de se produzir um vidro consiste em esfriar um líquido superaquecido suficientemente rápido, de modo que não haja tempo suficiente para que a cristalização ocorra. À medida que a temperatura diminui, o aumento contínuo da viscosidade η resulta em um congelamento progressivo do líquido até a sua solidificação final. A compreensão do estado vítreo baseia-se então na definição de T_g e nas condições de vitrificação em que, para se obter um vidro, busca-se evitar a cristalização. Portanto, a compreensão dos processos de nucleação e crescimento de cristais a partir de vidros é de fundamental importância.

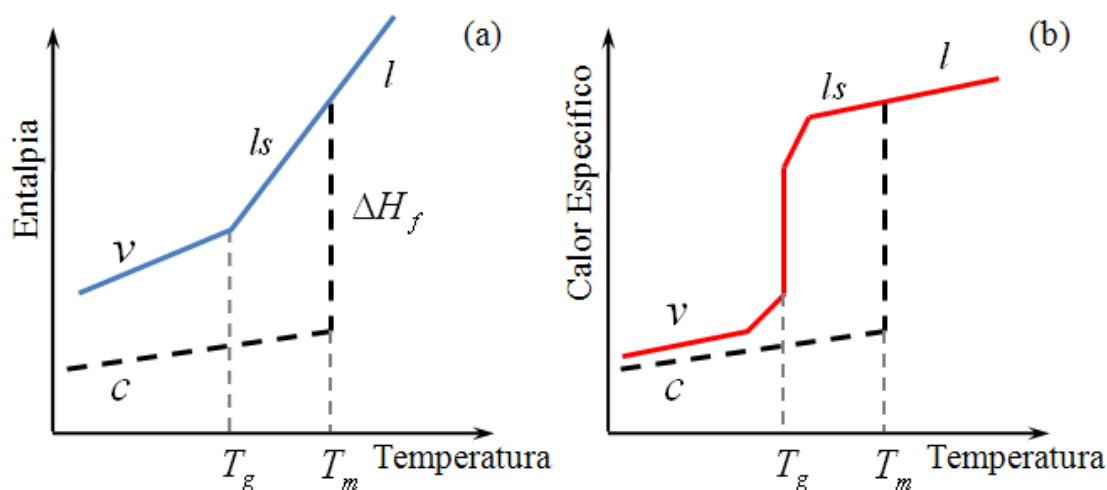


Figura 2.1. Definição da temperatura de transição vítrea T_g . (a) Variação da Entalpia H com a temperatura (l : líquido; l_s : líquido super-resfriado; c : cristal; v : vidro). (b) Variação do calor específico ΔC_p (ZARZYCKI, 1991).

Para melhor compreender esse processo é conveniente conhecer a evolução de uma variável termodinâmica, como a entalpia H em função da temperatura T . Através da Figura 2.1, acompanha-se como a entalpia H de uma substância vitrificável e o calor específico C_p desta variam com a temperatura T .

Para um líquido a uma temperatura elevada, a diminuição da temperatura causa primeiramente um decréscimo na entalpia. Quando o ponto de solidificação T_f (temperatura de fusão) é atingido, dois fenômenos podem ocorrer:

- i. O líquido se cristaliza e a descontinuidade ΔH_f surge; ou
- ii. O líquido passa para um estado super-resfriado, se a cristalização for evitada.

No processo da cristalização (i), no qual a descontinuidade em ΔH_f ocorre, o sistema sofre uma mudança de fase passando de uma fase líquida para uma fase sólida à medida que o calor do material é retirado. Então, o sólido resultante volta a ter um decréscimo na entalpia, mas agora com uma inclinação menor do que no estado líquido – cerca de $1/3$.

No segundo caso (ii), o material ignora a existência do ponto de solidificação e segue a extensão da curva l do líquido, além do ponto T_f , sem descontinuidade. A diminuição da temperatura continua provocando a perda na entalpia do líquido super-resfriado até certa temperatura (T_g), na qual o líquido super-resfriado se solidifica rapidamente e o coeficiente angular da curva decresce para se aproximar ao do sólido cristalizado. Essa mudança na curva de esfriamento (caso (ii)) marca a passagem de um líquido super-resfriado ao vidro, sendo caracterizada por uma temperatura de transição vítrea ou temperatura de transformação vítrea, T_g . De uma maneira geral, a temperatura de transição vítrea pode ser entendida como a menor temperatura em que ainda se observa o movimento molecular estrutural. Em contraste com a entalpia H , o calor específico à pressão constante C_P mostra uma rápida mudança na passagem por T_g .

A uma pressão constante, a posição do ponto de transição vítrea (T_g) não é mais fixa como é em T_f , mas varia segundo a taxa com que o líquido é esfriado. O esfriamento rápido tem o efeito de deslocar T_g para temperaturas altas e o contrário acontece quando se esfria lentamente. Por essa razão, é preferível substituir a temperatura T_g por um intervalo de transição vítrea ou por um intervalo de transformação vítrea $[T_g]$, no qual os limites inferiores e superiores são definidos, respectivamente, pelas taxas de esfriamento mais baixa e mais alta possíveis.

Os valores de T_g obtidos dependem dos tipos de experimentos dos quais são extraídos, podendo haver pequenas variações (NASCIMENTO, 2000). Portanto, quando se fala no valor de T_g , para ser rigoroso, é necessário indicar o método usado e as condições em que foi obtido.

2.3.A Teoria Clássica da Nucleação, Crescimento Normal e Crescimento Competitivo

Em uma condição onde exista uma mobilidade atômica apreciável, há um rearranjo contínuo dos átomos por agitação térmica. Se a fase for termodinamicamente instável, essas regiões de rearranjo têm uma existência temporária; dessa forma, essas regiões são destruídas e substituídas por outras a todo o momento (FARIA, 2000).

Nesse estágio as aglomerações podem servir como ponto de partida para o desenvolvimento e a formação de regiões ordenadas. Essas aglomerações (ou embriões) se formam e/ou se dissolvem de acordo com as flutuações estruturais que são produzidas pela agitação térmica, de maneira que elas tenham flutuações no tamanho. Tais embriões devem atingir certos tamanhos críticos de forma a servir como ponto de partida para o desenvolvimento de uma fase cristalina, ou seja, constituir um núcleo.

Para que ocorra o processo de nucleação a solução deve ser supersaturada, em que a energia para manter uma partícula ligada no embrião (g_c) deve ser menor que a de uma partícula dispersa no sistema (g_d), ou seja, g_c deve ser menor que g_d (FARIA, 2000).

A Figura 2.2 mostra uma representação esquemática de um determinado volume do sistema líquido (ou vítreo) onde ocorre a coexistência de partículas que podem se ligar (ou não) a um embrião.

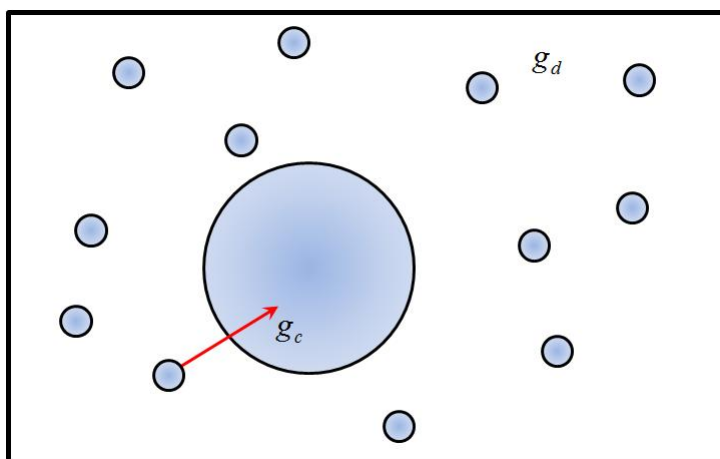


Figura 2.2. Representação esquemática de um sistema líquido ou vítreo onde a formação de uma nova fase organizada é mais favorável (FARIA, 2000).

Após os embriões superarem certo tamanho crítico, eles passam a ser chamados de núcleos e tem uma maior chance de continuarem a aumentar. Nessa situação se considera uma interface como rugosa em escala atômica, em que a probabilidade de um

átomo (ou molécula) ser adicionado ou removido de um determinado sítio é a mesma para todos os outros na interface.

Dessa forma, o mecanismo de crescimento normal é tratado como um modelo em que átomos podem ser adicionados ou retirados da interface líquido-cristal, considerando os processos moleculares individuais como simples processos de ativação por saltos.

Quando o grau de supersaturação da matriz diminuiu bastante, ou seja, quase todo o material semiconductor já está incorporado em um núcleo, inicia-se a etapa denominada Coalescência ou Crescimento Competitivo. Nela, ocorre uma competição em que os nanocristais de tamanhos maiores crescem a partir dos menores. O estudo desse processo é conhecido como Teoria de Coarsening de Lifshitz-Slyozov, a qual leva a uma distribuição de tamanhos de mesmo nome (ZARZYCKY, 1991). No processo de crescimento real, esses diferentes estágios ocorrem simultaneamente; no entanto, pode-se analisar cada estágio separadamente para fins teóricos.

2.4. Estrutura Cristalina do PbS

Os PQs de PbS fazem parte do grupo de semicondutores da família *IV – VI*, também conhecidos como sais de Chumbo. Os sais de Chumbo apresentam estrutura cristalina como a do NaCl (DALVEN, 1973; ASHCROFT, 1976), ou seja, uma rede do tipo cúbica de face centrada (FCC), com um átomo de Chumbo no sítio (000) e um ânion (Enxofre, Selênio e Telúrio) em $a/2.(100)$, onde os íons de Pb^{2+} e o S^{2-} possuem raio iônico correspondente a 1,20 Å e 1,84 Å, respectivamente. Como ilustrado na Figura 2.3.

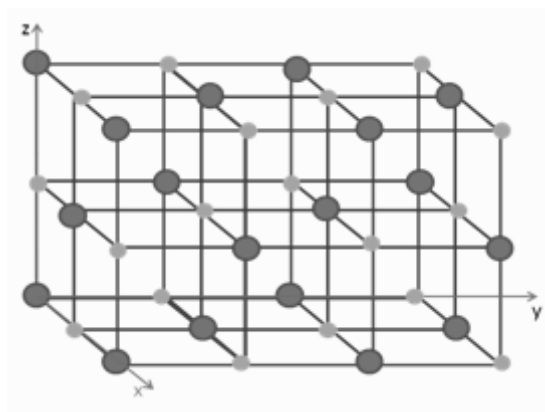


Figura 2.3. Estrutura cristalina do tipo NaCl, que é característica dos sais de Chumbo. Os pontos pretos e cinzas formam as duas estruturas de rede tipo FCC. A figura mostra 3/2 da rede FCC para os dois tipos de pontos.

O PbS é um semicondutor polar de *gap* pequeno e de baixa resistividade, contrário à maioria dos cristais polares que possuem alta resistividade. Esse semicondutor permite medidas de: efeito Hall, fenômenos de transporte, propriedades ópticas, mecanismos de dispersão e massas efetivas, dificilmente realizáveis em outros cristais polares (ROJAS, 1998).

O semicondutor PbS apresenta a banda proibida no ponto L da primeira zona de Brillouin, que corresponde à direção (111), como mostrado na Figura 2.4 e na Tabela 2.1. Os pontos de simetria dentro da primeira zona de Brillouin são referenciados a um sistema ortogonal k_x , k_y e k_z com a origem no centro da rede recíproca.

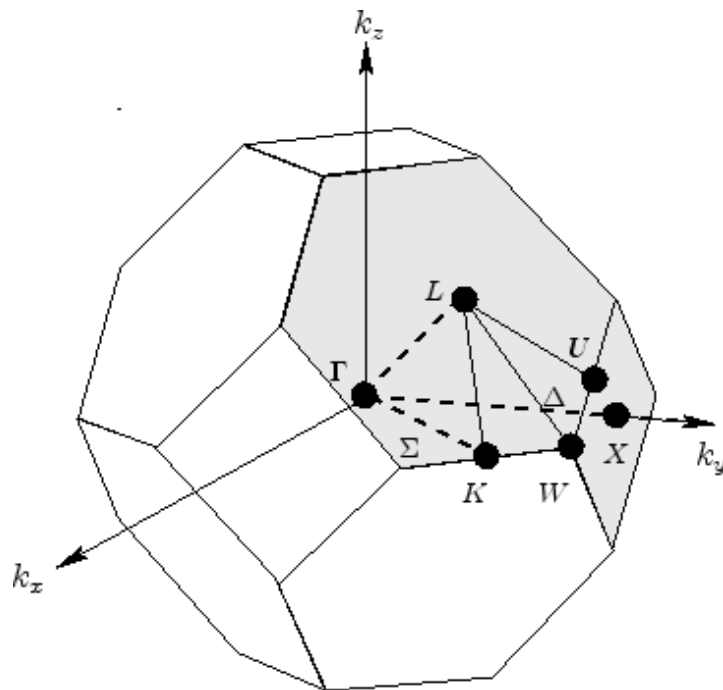


Figura 2.4. Primeira zona de Brillouin para a rede cúbica de face centrada (MIZUTANI, 2001).

Tabela 2.1. Coordenadas dos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin para estrutura FCC (GRAHN, 1998).

Pontos	Γ	Δ	Δ	Σ	L	W	X
Coordenadas	000	$0k_y0$	$k_xk_yk_z$	k_xk_y0	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}\frac{1}{2}0$	$0\frac{1}{2}0$

2.5. Estrutura de Bandas

A estrutura de bandas de um semicondutor contém todas as informações importantes sobre o sistema e define uma série de parâmetros, tais como banda proibida de energia, massas efetivas e fator giromagnético, entre outros, que são essenciais para a caracterização do material e para a fabricação de dispositivos feitos a partir dele. O

conhecimento das energias do fundo da banda de condução e do topo da banda de valência, assim como os valores das massas efetivas de elétrons e buracos, é fundamental, por exemplo, para o estudo de transições ópticas. O conhecimento da estrutura de bandas e, principalmente, da banda proibida de cada material, é indispensável no estudo de várias propriedades de semicondutores.

Cálculos de estruturas de bandas dos sais de Chumbo são mostrados na Figura 2.5, os quais apresentam seus *gaps* no ponto L da Zona de Brillouin. Os estados de máximo da banda de valência correspondem ao nível L_6^+ e o mínimo da banda de condução ao nível L_6^- . Uma característica bastante importante desses materiais é o coeficiente de temperatura (dE_g/dT) ser positivo (KEFFER et al., 1968; KEFFER et al., 1970; DALVEN, 1973). Esse comportamento não é observado em semicondutores, por exemplo, das famílias II–VI e III–V, que apresentam coeficientes negativos de temperaturas (QI et al., 1990; HATAMI et al., 2001; MOON et al., 2001).

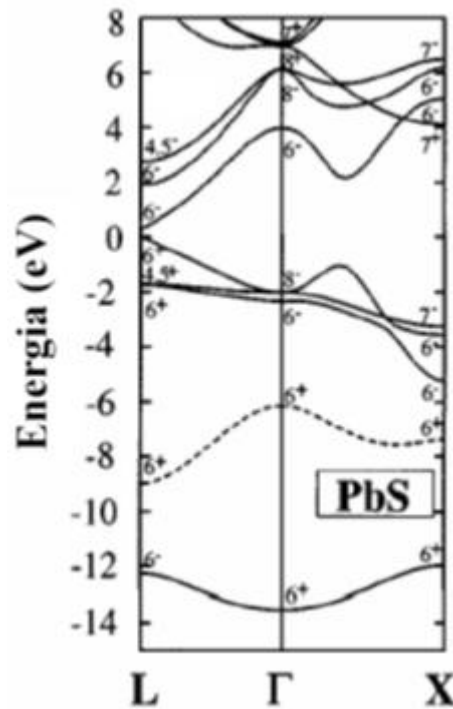


Figura 2.5. Estrutura eletrônica calculada utilizando o método LAPW, para o *bulk* do composto PbS. O ponto Γ corresponde ao ponto (000) e ao ponto L (WEI & ZUNGER, 1997).

2.6. Confinamento Quântico

O Confinamento Quântico altera de forma significativa as propriedades ópticas dos materiais, pois os leva a ter uma estrutura eletrônica que consiste em estados discretos, assemelhando-se aos estados eletrônicos de átomos e moléculas, diferente dos

“quase-contínuos” estados de energia presentes em semicondutores do tipo *bulk* (EFROS & EFROS, 1982). Os portadores confinados, por terem seu movimento limitado ao interior de uma região reduzida, geram um aumento da própria energia cinética. Isso faz com que os estados permitidos de energia sofram deslocamentos entre si, o que determina o deslocamento do *gap* de absorção para o azul (energias maiores) (PRIERO, 1998). Quanto menor o tamanho do material, maior é o afastamento entre os níveis de energia, tornando-os discretos.

Quando o tamanho da estrutura cristalina é reduzido para a escala nanométrica em uma das direções, e esta é envolvida por um segundo material que atua como uma barreira de potencial, a liberdade de movimento dos portadores naquela direção torna-se restrita (SILVA, 1999). Esses confinamentos resultam na quantização da energia e em vários tipos de densidade de estados para elétrons e buracos, que são as características de maior interesse para a tecnologia de semicondutores de baixa dimensionalidade.

A Figura 2.6 apresenta os tipos de confinamento quântico com as respectivas densidades de estados.

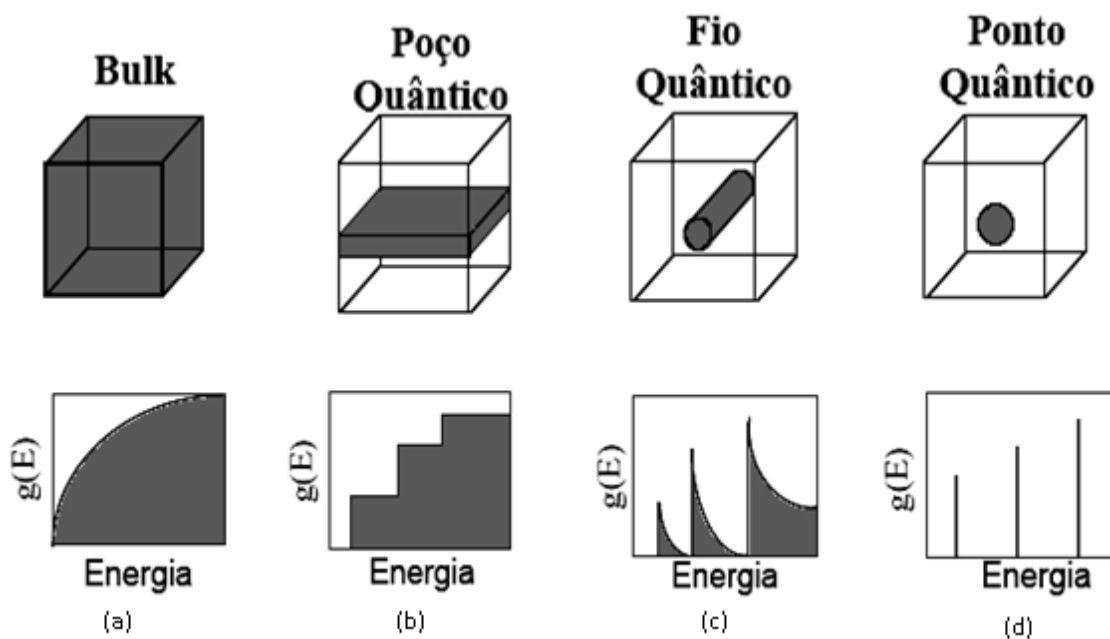


Figura 2.6. Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que portadores podem apresentar para (a) 0D; (b) 1D; (c) 2D e (d) 3D, (GAPONENKO, 1998).

Antes de analisar o confinamento quântico em um nanocrystal é preciso ter conhecimento de alguns conceitos sobre o que são Éxcitons e raio de Bohr.

2.7.Éxcitons

Quando o material é excitado, por exemplo, absorvendo luz, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência (a ausência de um elétron). Esse elétron pode permanecer ligado ao buraco através de uma atração eletrostática existente entre eles, do mesmo modo que um elétron permanece ligado a um próton. O sistema ligado elétron-buraco denomina-se éxciton, o qual modifica os espectros de absorção óptica, a baixas temperaturas, criando uma estrutura para energias abaixo do *gap* do material, onde se esperaria não haver absorção. Os níveis de éxciton em relação à banda de condução podem ser visualizados na Figura 2.7 (KITTEL, 1978).

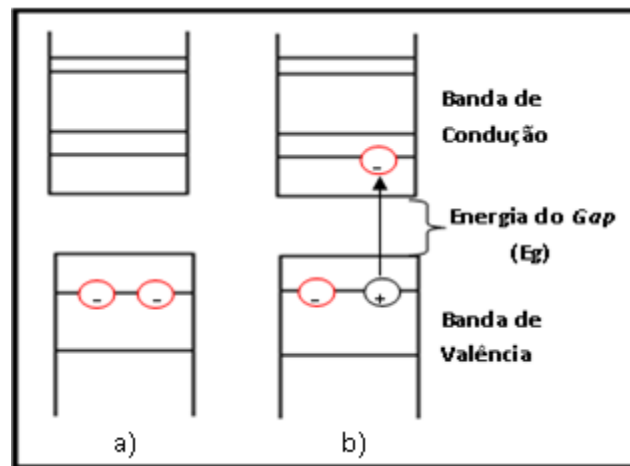


Figura 2.7. Representação da formação de um éxciton, banda de valência, banda de condução e *gap* de energia: a) estado fundamental e b) estado excitado.

Os éxcitons são eletricamente neutros, mas podem se mover através de um cristal transportando energia de excitação. Eles também podem ser tratados em dois casos diferentes, dependendo das propriedades do material em que ele é formado. Quando a constante dielétrica de um material é bastante pequena, a interação Coulombiana do par elétron-buraco é muito forte, de maneira que o éxciton formado possui um raio com a mesma ordem de grandeza de um parâmetro da rede cristalina. Esses tipos de éxcitons são chamados de éxcitons Frenkel e podem se propagar em um cristal como uma onda, porém o elétron fica sempre próximo do buraco (KITTEL, 1978). Por outro lado, em semicondutores a constante dielétrica é geralmente grande e, portanto, a interação Coulombiana do par elétron-buraco tende a ser bastante fraca, resultando na formação de um éxciton com um raio muito grande, se comparada com o parâmetro da rede cristalina. Esse tipo de éxciton é chamado de éxciton Mott-Wannier,

em que na sua descrição o potencial cristalino do semiconductor pode ser incorporado às massas efetivas do elétron e do buraco (AGUIAR, 1999). Dessa forma, conclui-se que o éxciton Mott-Wannier e o éxciton Frenkel são extremos opostos de um mesmo fenômeno (ASHCROFT, 1976).

2.8. Raio de Bohr do Éxciton

No modelo de Bohr do átomo de hidrogênio, o elétron se move no espaço livre a uma distância a_0 do núcleo:

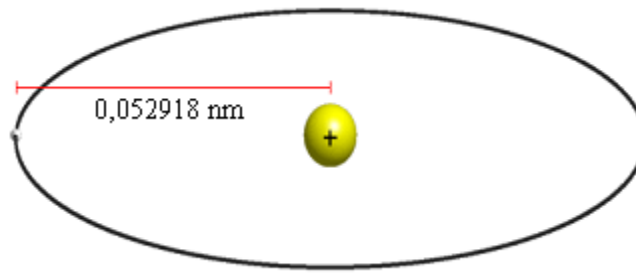


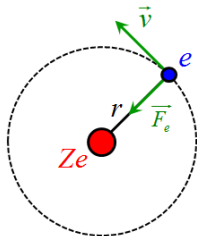
Figura 2.8. Ilustração do modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio (NETO, 2009).

$$a_0 = a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_0e^2}. \quad (2.1)$$

A Equação (2.1) pode ser escrita, em termos de h , $\hbar = h/2\pi$, como:

$$a_B = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_0 e^2}. \quad (2.2)$$

Considere um átomo ou íon contendo somente um elétron, como mostrado na ilustração abaixo. O núcleo de carga Ze é suficientemente pesado para se manter imóvel, de modo que a energia do elétron será dada por:



$$E = \frac{1}{2} m_0 v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}. \quad (2.3)$$

Como o elétron descreve uma órbita circular de raio r , tem-se:

$$m_0 \frac{v^2}{2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}. \quad (2.4)$$

No modelo de Bohr, o momento angular é quantizado e apenas alguns valores são permitidos, sendo estes dados por:

$$L = m_0 v r = \frac{nh}{2\pi}, \quad (2.5)$$

onde $h = 6,6256 \cdot 10^{-34} Js$ e $n = 1, 2, \dots$

Das Equações (2.4) e (2.5), obtêm-se os raios das órbitas permitidas, dados por:

$$r = \frac{n^2 \hbar^2 \epsilon_0}{\pi m_0 Z e^2} \quad (2.6)$$

e

$$r = \frac{4\pi n^2 \hbar^2 \epsilon_0}{m_0 Z e^2}. \quad (2.7)$$

Adotando-se o modelo de Bohr para o éxciton, enquanto o elétron se desloca de maneira orbital em torno do buraco, os dois transladam na estrutura cristalina da rede semicondutora, formando assim um átomo hidrogenoide. O éxciton é análogo a um átomo de hidrogênio e pode ser comparado ao estado eletrônico menos excitado de um sólido (WISE, 2000). A distância média entre os dois portadores, durante o movimento destes na rede cristalina, é denominada raio de Bohr do éxciton ($a_{B_{exc}}$) (PRIERO, 1998).

$$a_{B_{exc}} = \frac{4\pi n^2 \hbar^2 \epsilon_0}{m_0 Z e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \right) = \frac{4\pi n^2 \hbar^2 \epsilon_0}{m_0 Z e^2} \left(\frac{1}{\mu^*} \right), \quad (2.8)$$

onde ϵ_∞ é a constante dielétrica relativa do meio onde se encontra o elétron e o buraco; m_e^* e m_b^* as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente, relativas a m_0 ; m_0 é a massa do elétron em repouso; e μ^* é a massa efetiva reduzida (REDÍGOLO, 2002). Tem-se que o raio de Bohr resultante para os éxcitons em semicondutores é muito maior do que o de um átomo de Hidrogênio, uma vez que as massas efetivas dos portadores são menores que a de um elétron em repouso, e ϵ_∞ é consideravelmente maior que 1 para um semicondutor (MENDES, 2004).

O raio de Bohr do éxciton pode ser dividido em raio de Bohr do elétron (a_{B_e}) e raio de Bohr do buraco (a_{B_b}), que podem ser simplificados nas formas das equações:

$$a_{B_e} = \frac{4\pi n^2 \hbar^2 \epsilon_0}{m_0 Z e^2} \frac{1}{m_e^*} \quad (2.9)$$

e

$$a_{B_b} = \frac{4\pi n^2 \hbar^2 \epsilon_0}{m_0 Z e^2} \frac{1}{m_b^*}. \quad (2.10)$$

Como será apresentada mais adiante, a classificação de um nanocristal semicondutor como ponto quântico depende diretamente da relação entre o seu tamanho e o seu raio de Bohr do éxciton, o qual é dado pela Equação (2.8).

Os semicondutores PbS possuem raio de Bohr do éxciton de $a_{Bexc} = 20 \text{ nm}$, sendo o raio de Bohr do elétron e do buraco iguais a $a_e = a_b = 10 \text{ nm}$, o que lhes permite um regime de forte confinamento quântico (WISE, 2000).

2.9.O Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$

Como já foi visto anteriormente, há um grande interesse em se obter informações sobre a estrutura de banda dos semicondutores. Nesse contexto, vários modelos teóricos aproximados vêm sendo utilizados devido à complexidade dos cálculos necessários para se obter uma descrição realista da estrutura de banda dos materiais. Entre eles, o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ é bastante utilizado para esse tipo de estudo (KITTEL, 1987), em que as bandas do material *bulk* (banda de valência e de condução) são expandidas em torno de um ponto em particular no espaço recíproco (tipicamente em torno de $k=0$). Em torno desse ponto, as bandas de energia e as autofunções podem ser expressas em termos de funções periódicas (funções de Bloch) $u_{n,\vec{k}}$ e suas energias $E_n(\vec{k})$ (KLIMOV, 2010).

Para um cristal perfeito, o comportamento do elétron pode ser descrito pelo teorema de Bloch (BASTARD, 1992), em que os autoestados $\Psi(\vec{r})$ do elétron, dados pela equação de Schrödinger, em um sistema que o potencial segue a regularidade da rede, são descritos por:

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.11)$$

onde $u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$ para todo \vec{R} pertencente às redes de Bravais. As expressões para $u_{n,\vec{k}}$ e $E_n(\vec{k})$ são soluções da equação de Schrödinger para o Hamiltoniano de uma única partícula, dado por:

$$\hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m_0} + U(\vec{r}), \quad (2.12)$$

onde \vec{p} representa o operador momento linear $(-i\hbar\vec{\nabla})$; m_0 é a massa do elétron livre; e $U(\vec{r})$ é a energia potencial da rede cristalina, que possui a mesma periodicidade, isto é, $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$ para todo \vec{R} pertencente às redes de Bravais. Para se obter as autofunções de um elétron em um cristal perfeito, basta-se obter a solução para:

$$\hat{H}_0 \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}). \quad (2.13)$$

Pode-se obter $u_{n,\vec{k}}$ ao substituir as Equações (2.11) e (2.12) na Equação (2.13), que resulta em:

$$\left[\frac{\hbar(\vec{k} \cdot \vec{p})}{m_0} + \hat{H}_0 \right] u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \lambda_n(\vec{k}) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.14)$$

onde $\lambda_n(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + E_n(\vec{k})$.

Uma vez que $u_{n,0}$ e $E_n(0)$ são assumidos serem conhecidos, a Equação (2.14) pode ser tratada como uma perturbação em torno de $k=0$ com:

$$\hat{H}' = \frac{\hbar(\vec{k} \cdot \vec{p})}{m_0}. \quad (2.15)$$

Assim, usando a teoria da perturbação não degenerada até a segunda ordem, obtêm-se as energias (KLIMOV, 2010):

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum_{m \neq n} \frac{|\vec{k} \cdot \vec{p}_{nm}|^2}{E_{n,0} - E_{m,0}} \quad (2.16)$$

e também as autofunções:

$$u_{n,\vec{k}} = u_{n,0} + \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum_{m \neq n} u_{m,0} \frac{|\vec{k} \cdot \vec{p}_{mn}|^2}{E_{n,0} - E_{m,0}}, \quad (2.17)$$

com $\vec{p}_{nm} = u_{n,0}^* \cdot \vec{p} \cdot u_{m,0}$.

Os somatórios nas Equações (2.16) e (2.17) são para todas as bandas com $m \neq n$. Como esperado, a dispersão da banda n é devida ao acoplamento com as suas bandas vizinhas. O operador momento (\vec{p}) muda a paridade do estado e, assim, deve-se assumir que a paridade dos estados $u_{n,0}$ e $u_{m,0}$ sejam invertidas.

Os compostos de sais de Chumbo (PbS, PbSe e PbTe) possuem um *gap* de energia direto nos quatro pontos L ao longo das direções (111) e suas equivalentes da primeira zona de Brillouin. Um dos modelos mais precisos usados para descrever essa estrutura de banda é o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Mitchell, Wallis e Dimmonck (KANG & WISE, 1997). Esse modelo inclui os acoplamentos entre os dois ramos, o mais alto e o mais baixo, nas bandas de valência de condução, respectivamente, em perturbações de até segunda ordem. O problema resultante é um modelo de quatro bandas de forma exata, incluindo o termo de interação *spin*-órbita. O leitor poderá obter uma análise mais detalhada do método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ na literatura (KLIMOV, 2010; NAVES, et al., 2006; SILVA,

2004), uma vez que apresentar o desenvolvimento dessa teoria não é o enfoque deste trabalho, mas sim utilizar os seus resultados.

2.10. Regimes de Confinamentos Quânticos em Nanocristais

Um nanocristal semiconductor esférico de raio R é considerado um ponto quântico se:

$$I_c \ll R \approx a_{B_{exc}}, \quad (2.18)$$

onde I_c é o parâmetro de rede do semiconductor e $a_{B_{exc}}$ é o raio de Bohr dos portadores fotoexcitados, ou seja, em comparação com uma célula unitária, um ponto quântico tem um tamanho macroscópico de raio R , mas em qualquer outra escala macroscópica ele é considerado pequeno (REDÍGOLO, 2002).

Dependendo da relação entre o raio R do nanocristal e o raio de Bohr dos éxcitons ($a_{B_{exc}}$), três regimes de confinamento são definidos:

- a) Se $R \ll a_{B_{exc}}$, tem-se um regime de forte confinamento e ocorre a quantização de elétrons e buracos;
- b) Se $R \approx a_{B_{exc}}$, tem-se um regime de confinamento intermediário e somente os elétrons têm o seu movimento quantizado;
- c) Se $R \gg a_{B_{exc}}$, obtém-se o regime de confinamento fraco e somente os éxcitons têm o seu movimento confinado.

2.11. Dispersão de Tamanhos de Pontos Quânticos

A dispersão de tamanhos de nanocristais pode ser determinada a partir dos espectros de absorção óptica. É sabido que a banda de absorção óptica, a depender da largura à meia-altura, pode ser resultante da superposição das contribuições individuais de vários grupos com tamanhos diferentes. Um método para a determinação da dispersão de tamanhos de nanocristais em materiais foi proposto por Wu et al. (WU et al., 1987), levando em consideração um conjunto de nanopartículas com a distribuição de tamanhos do tipo gaussiana, dada pela equação:

$$P(a) = \frac{1}{D} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(a - a_0)^2}{2D^2} \right], \quad (2.19)$$

onde D é o desvio padrão, dado por:

$$D = \sqrt{(a - a_0)^2}. \quad (2.20)$$

A dispersão de tamanhos é definida como:

$$\xi = \frac{D}{a_0}, \quad (2.21)$$

onde a_0 representa o tamanho médio dos raios dos pontos quânticos.

A dispersão de tamanhos ξ está relacionada com a largura à meia-altura W do ajuste gaussiano da banda de absorção óptica, dada pela equação a seguir:

$$\xi = \frac{W}{4(\hbar\omega - E_g)}. \quad (2.22)$$

Sendo $\hbar\omega$ a energia referente à posição do máximo da banda de AO, determinada unicamente pelo tamanho do ponto quântico, a_0 . E_g é o valor da energia do *gap* do semicondutor *bulk*.

2.12. Interação da Radiação com a Matéria

O estudo dos processos de interação da radiação com a matéria é essencial para o entendimento dos comportamentos dos átomos ou moléculas na presença de campos eletromagnéticos. A partir desses processos podem-se entender os mecanismos de Absorção, Emissão estimulada e Emissão espontânea.

As transições de um nível de energia para outro podem ocorrer a partir de perturbações causadas por ondas eletromagnéticas, as quais perturbam o sistema em função do tempo. Caso essas perturbações ocorram em um pequeno número de partículas (átomos ou moléculas) – comparado com o número de partículas não perturbadas – pode-se resolver esse problema utilizando a teoria de perturbação dependente do tempo. Assim, o Hamiltoniano pode ser separado em duas partes, uma não perturbada e outra perturbada, dado por (GRIFFITHS, 2005):

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad (2.23)$$

onde \hat{H}_0 é independente do tempo (estacionário) e $\hat{V}(t)$ é a perturbação dependente do tempo, em que a relação $\hat{V}(t) \ll \hat{H}_0$ deve ser satisfeita. Para a situação onde $\hat{V}(t) = 0$, o problema é assumido ser resolvível exatamente, uma vez que os autovalores e autoestados E_n e $|n\rangle$, respectivamente, são obtidos a partir da solução da seguinte equação:

$$\hat{H}_0|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad (2.24)$$

onde o autoestado e o autovalor são completamente conhecidos (SAKURAI, 1993).

Em sistemas sujeitos a perturbações, define-se que no instante $t = 0$ o potencial dependente do tempo é $\hat{V}(0) = 0$. Dessa forma, considera-se que inicialmente um dos autoestados de energia de \hat{H}_0 – por exemplo, $|i\rangle$ – seja populado. Então, com o passar

do tempo, outros estados diferentes de $|i\rangle$ poderão ser populados, uma vez que $\hat{V}(t) \neq 0$. Geralmente, o potencial dependente do tempo ($\hat{V}(t)$) pode causar transições do estado $|i\rangle$ para outros estados. Nesse contexto, a principal questão que se tenta resolver é: Qual a probabilidade de ocorrer uma transição do estado $|i\rangle$ para um estado $|n\rangle$? (considerando $n \neq i$) (SAKURAI, 1993).

Para responder a essa pergunta, define-se um estado arbitrário $|\alpha\rangle$ que pode evoluir com o passar do tempo, em que o Hamiltoniano total é dado pela Equação (2.23). Dessa forma, para o instante $t = 0$, esse estado físico do sistema é dado por:

$$|\alpha\rangle = \sum_n C_n(0) |n\rangle. \quad (2.25)$$

Para um instante $t > 0$, o estado $|\alpha\rangle$ evolui no tempo segundo a expressão:

$$|\alpha, t_0 = 0; t\rangle = \sum_n C_n(t) e^{-iE_n \frac{t}{\hbar}} |n\rangle. \quad (2.26)$$

Pode-se notar na Equação (2.26) que a dependência temporal foi separada do autoestado $|n\rangle$, onde a evolução temporal dos coeficientes $C_n(t)$ deve ocorrer somente se $\hat{V}(t) \neq 0$. Assim, $C_n(t)$ deve ser igual a $C_n(0)$, e independente de t se $\hat{V}(t) = 0$, onde apenas os autoestados podem evoluir com o tempo.

Para se obter os coeficientes dependentes do tempo $C_n(t)$ utiliza-se a representação de interação, também chamada de representação de Dirac, em que o estado físico do sistema é definido por SAKURAI (1993):

$$|\alpha, t_0 = 0; t\rangle_I = e^{-i\hat{H}_0 \frac{t}{\hbar}} |\alpha, t_0 = 0; t\rangle_S, \quad (2.27)$$

onde os subscritos I e S referem-se às representações de Interação e de Schrödinger, respectivamente.

A equação diferencial fundamental que caracteriza a evolução do tempo de um estado na representação de interação é dada por:

$$\hat{H}|\alpha, t_0 = 0; t\rangle_I = i\hbar \frac{d}{dt} |\alpha, t_0 = 0; t\rangle_I. \quad (2.28)$$

Com a substituição da Equação (2.27) no lado direito da Equação (2.28) e desenvolvendo como segue, obtém-se a Equação (2.29):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\alpha, t_0 = 0; t\rangle_I &= i\hbar \frac{d}{dt} e^{-i\hat{H}_0 \frac{t}{\hbar}} |\alpha, t_0 = 0; t\rangle_S \\ i\hbar \frac{d}{dt} e^{-i\hat{H}_0 \frac{t}{\hbar}} |\alpha, t_0 = 0; t\rangle_S &= \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= i\hbar \left(\frac{d}{dt} e^{-i\hat{H}_0 \frac{t}{\hbar}} \right) |\alpha, t_0 = 0; t\rangle_S + i\hbar e^{-i\hat{H}_0 \frac{t}{\hbar}} \left(\frac{d}{dt} |\alpha, t_0 = 0; t\rangle_S \right) \\
&i\hbar \frac{d}{dt} |\alpha, t_0 = 0; t\rangle_I = \hat{V}_I |\alpha, t_0 = 0; t\rangle_I,
\end{aligned} \tag{2.29}$$

onde

$$|\alpha, t_0 = 0; t\rangle_S = e^{-i\hat{H}_0 \frac{t}{\hbar}} |\alpha, t_0 = 0\rangle_S. \tag{2.30}$$

O fator exponencial na Equação (2.30) é conhecido como o operador evolução temporal $\hat{U}(t; t_0 = 0)$, e o Hamiltoniano \hat{H} é dado pela Equação (2.23).

Com a suposição de que o estado físico $|\alpha, t_0 = 0; t\rangle_I$ possa ser representado pela combinação linear dos autoestados $|n\rangle$, como segue:

$$|\alpha, t_0 = 0; t\rangle_I = \sum_n C_n(t) |n\rangle, \tag{2.31}$$

sabe-se que a probabilidade de encontrar a partícula em um estado $|n\rangle$ é dada por $|C_n(t)|^2$. Dessa forma, com a multiplicação de $\langle n|$ em ambos os lados da Equação (2.29), pelo lado esquerdo, obtém-se uma equação diferencial para os coeficientes $C_n(t)$, como mostrado a seguir:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} \langle n | \alpha, t_0 = 0; t \rangle_I &= \langle n | \hat{V}_I | \alpha, t_0 = 0; t \rangle_I \\
i\hbar \frac{d}{dt} \langle n | \alpha, t_0 = 0; t \rangle_I &= \sum_m \langle n | \hat{V}_I | m \rangle \langle m | \alpha, t_0 = 0; t \rangle_I \\
i\hbar \frac{d}{dt} C_n(t) &= \sum_m \hat{V}_{Inm} C_m(t),
\end{aligned} \tag{2.32}$$

onde $C_n(t) = \langle n | \alpha, t_0 = 0; t \rangle_I$ e $\hat{V}_{Inm} = \langle n | \hat{V}_I | m \rangle$.

O potencial dependente do tempo na representação de interação pode ser reescrito na forma:

$$\langle n | \hat{V}_I | m \rangle = \langle n | e^{i\hat{H}_0 \frac{t}{\hbar}} \hat{V}(t) e^{-i\hat{H}_0 \frac{t}{\hbar}} | m \rangle \tag{2.33}$$

pela Equação (2.24) tem-se que:

$$\begin{cases} \hat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle \\ \hat{H}_0 |m\rangle = E_m |m\rangle \end{cases} \tag{2.34}$$

Então, a Equação (2.33) pode ser reescrita na forma:

$$\langle n | \hat{V}_I | m \rangle = e^{i(E_n - E_m) \frac{t}{\hbar}} \langle n | \hat{V}(t) | m \rangle$$

$$\hat{V}_{l_{nm}} = e^{i\omega_{nm}t} \hat{V}(t)_{nm}, \quad (2.35)$$

onde ω_{nm} corresponde à diferença de energia entre dois estados E_n e E_m , a qual é chamada de frequência de transição e é dada por:

$$\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar}, \quad (2.36)$$

Assim, com a substituição da Equação (2.35) na Equação (2.32), obtém-se:

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_n(t) = \sum_m e^{i\omega_{nm}t} \hat{V}(t)_{nm} C_m(t). \quad (2.37)$$

Essa é a equação diferencial que se deve resolver para se obter os coeficientes $C_n(t)$ e, posteriormente, a probabilidade de encontrar uma partícula em um estado $|n\rangle$ como função do tempo (SAKURAI, 1993).

2.12.1. Série de Dyson

Poucos problemas apresentam solução exata para a equação diferencial dos coeficientes $C_n(t)$ (Equação (2.37)), tais como o problema de dois níveis dependentes do tempo, o Maser e a Ressonância de *Spin*. Dessa forma, na maioria dos problemas é necessário utilizar soluções aproximadas para se resolver a Equação (2.37), que pode ser obtida pela expansão dos coeficientes dependentes do tempo na forma:

$$C_n(t) = C_n^{(0)}(t) + C_n^{(1)}(t) + C_n^{(2)}(t) + \dots \quad (2.38)$$

Aqui, os coeficientes ($C_n^{(1)}$, $C_n^{(2)}$, ...) correspondem às amplitudes de primeira ordem, segunda ordem e ordens superiores, com relação ao grau de dependência da energia potencial dependente do tempo. A partir dessa série, pode-se obter os coeficientes $C_n(t)$ ao relacionar os elementos de matriz do operador evolução temporal na representação de interação $\hat{U}_I(t; t_0)$ (SAKURAI, 1993).

Na representação de interação, o operador evolução temporal é dado por:

$$|\alpha, t_0; t\rangle_I = \hat{U}_I(t; t_0) |\alpha, t_0; t_0\rangle_I. \quad (2.39)$$

Então, a equação diferencial para se obter os coeficientes (Equação (2.29)) é dada por: $i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}_I(t; t_0) |\alpha, t_0; t_0\rangle_I = \hat{V}_I \hat{U}_I(t; t_0) |\alpha, t_0; t_0\rangle_I$; que resulta na igualdade:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}_I(t; t_0) = \hat{V}_I \hat{U}_I(t; t_0), \quad (2.40)$$

onde o operador evolução temporal no instante $t = t_0$ é dado por (SAKURAI, 1993):

$$\hat{U}_I(t = t_0; t_0) = 1. \quad (2.41)$$

Assim, resolvendo a Equação (2.40), tem-se que:

$$\begin{aligned}
d\hat{U}_I(t; t_0) &= -\frac{i}{\hbar} \hat{V}_I(t') \hat{U}_I(t'; t_0) dt' \\
\hat{U}_I(t; t_0) - \hat{U}_I(t_0; t_0) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') \hat{U}_I(t'; t_0) dt'.
\end{aligned} \tag{2.42}$$

Ao substituir a Equação (2.41) na Equação (2.42), obtém-se:

$$\hat{U}_I(t; t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') \hat{U}_I(t'; t_0) dt'. \tag{2.43}$$

Dessa forma, o operador evolução temporal fica definido no intervalo de t_0 a t . De maneira similar pode-se resolver a equação diferencial (Equação (2.40)) para o operador evolução temporal no intervalo de t_0 a t' , como se segue:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt'} \hat{U}_I(t'; t_0) &= \hat{V}_I(t') \hat{U}_I(t'; t_0) \\
d\hat{U}_I(t'; t_0) &= -\frac{i}{\hbar} \hat{V}_I(t'') \hat{U}_I(t''; t_0) dt'' \\
\hat{U}_I(t'; t_0) - \hat{U}_I(t' = t_0; t_0) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} \hat{V}_I(t'') \hat{U}_I(t''; t_0) dt''.
\end{aligned} \tag{2.44}$$

Ao substituir a Equação (2.41) na Equação (2.44), obtém-se:

$$\hat{U}_I(t'; t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} \hat{V}_I(t'') \hat{U}_I(t''; t_0) dt''. \tag{2.45}$$

Com a substituição da Equação (2.45) na Equação (2.43), e desenvolvendo como se segue, obtém-se a Equação (2.46):

$$\begin{aligned}
\hat{U}_I(t; t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') \left[1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} \hat{V}_I(t'') \hat{U}_I(t''; t_0) dt'' \right] dt' \\
\hat{U}_I(t; t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') dt' - \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') \left[\int_{t_0}^{t'} \hat{V}_I(t'') \hat{U}_I(t''; t_0) dt'' \right] dt'.
\end{aligned} \tag{2.46}$$

Pode-se realizar o mesmo processo para se obter o $\hat{U}_I(t'; t_0)$ para encontrar $\hat{U}_I(t''; t_0)$ e assim sucessivas vezes, e a cada vez que se subdividem os intervalos de integração, mais aproximada é a solução do problema. Generalizando para $t^{(n)}$, tem-se:

$$\hat{U}_I(t; t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') dt' + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \hat{V}_I(t') \hat{V}_I(t'') dt'' dt' + \dots +$$

$$+ \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^{(n)} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \dots \times \int_{t_0}^{t^{(n-1)}} \hat{V}_I(t') \hat{V}_I(t'') \dots \hat{V}_I(t^{(n)}) dt^{(n)} dt^{(n-1)} \times \dots \times dt'' dt'. \quad (2.47)$$

Esta equação é conhecida como a série de Dyson (SAKURAI, 1993).

2.12.2. Probabilidade de Transição

Pode-se relacionar a série de Dyson com a expansão dos coeficientes ao se comparar a ordem do coeficiente com a ordem do potencial dependente do tempo. Então, considerando uma situação física onde $t = t_0$, o sistema corresponde ao estado inicial $|i\rangle$. Esse estado, na representação de interação, é dado por:

$$|i, t_0; t_0\rangle_I = |i\rangle \quad (2.48)$$

para $t > t_0$, o estado evolui no tempo de acordo com a expressão:

$$|i, t_0; t\rangle_I = \hat{U}_I(t; t_0)|i\rangle. \quad (2.49)$$

Evidentemente, o estado $|i, t_0; t\rangle_I$ pode ser reescrito como uma combinação linear dos autoestados $|n\rangle$, como se segue: $|i, t_0; t\rangle_I = \sum_n C_n(t)|n\rangle$. Com a multiplicação de $\langle n|$ pelo lado esquerdo da Equação (2.49), obtém-se:

$$C_n(t) = \langle n|i, t_0; t\rangle_I = \langle n|\hat{U}_I(t; t_0)|i\rangle. \quad (2.50)$$

Com a substituição da Equação (2.47) (série de Dyson) na Equação (2.50), obtém-se:

$$\begin{aligned} C_n(t) &= \langle n|\hat{U}_I(t; t_0)|i\rangle = \\ &= \langle n|\left[1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') dt' + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \hat{V}_I(t') \hat{V}_I(t'') dt'' dt' + \dots\right]|i\rangle. \end{aligned}$$

Ao se usar a expansão de $C_n(t)$ dada pela Equação (2.38), e organizando os termos, a equação acima pode ser desenvolvida como se segue:

$$\begin{aligned} C_n^{(0)}(t) + C_n^{(1)}(t) + C_n^{(2)}(t) + \dots &= \langle n|i\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \langle n|\hat{V}_I(t')|i\rangle dt' + \\ &+ \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \langle n|\hat{V}_I(t') \hat{V}_I(t'')|i\rangle dt'' dt' + \dots \\ C_n^{(0)}(t) + C_n^{(1)}(t) + C_n^{(2)}(t) + \dots &= \langle n|i\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \langle n|\hat{V}_I(t')|i\rangle dt' + \\ &+ \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \langle n|\hat{V}_I(t')|m\rangle \langle m|\hat{V}_I(t'')|i\rangle dt'' dt' + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_n^{(0)}(t) + C_n^{(1)}(t) + C_n^{(2)}(t) + \dots = \langle n|i \rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_{Ini}(t') dt' + \\
+ \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \hat{V}_{Inm} \hat{V}_{Imi} dt'' dt' + \dots
\end{aligned} \quad (2.51)$$

A comparação entre os correspondentes termos de ambos os lados da Equação (2.51) revela os seguintes resultados:

$$\begin{cases}
C_n^{(0)} = \langle n|i \rangle = \delta_{ni} \\
C_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{V}_{Ini}(t') dt' \\
C_n^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} \hat{V}_{Inm} \hat{V}_{Imi} dt'' dt'
\end{cases} . \quad (2.52)$$

Analogamente ao resultado mostrado na Equação (2.35), pode-se reescrever a Equação (2.52) como (SAKURAI, 1993):

$$\begin{cases}
C_n^{(0)} = \langle n|i \rangle = \delta_{ni} \\
C_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\omega_{ni}t'} \hat{V}(t')_{ni} dt' \\
C_n^{(2)}(t) = \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} e^{i\omega_{nm}t'} \hat{V}(t')_{nm} e^{i\omega_{mi}t''} \hat{V}(t'')_{mi} dt'' dt'
\end{cases} . \quad (2.53)$$

Dessa forma, pode-se obter a probabilidade de uma transição do estado $|i\rangle \rightarrow |n\rangle$, com $|i\rangle \neq |n\rangle$ por:

$$P_{i \rightarrow n} = \left| C_n^{(1)}(t) + C_n^{(2)}(t) + \dots \right|^2. \quad (2.54)$$

2.12.3. Perturbações Harmônicas

Considere um sistema físico de dois níveis, $|i\rangle$ e $|n\rangle$, e que no instante inicial $t_0 = 0$ ele encontra-se no estado $|i\rangle$, onde este é submetido a uma interação com uma perturbação harmônica, dada por (GRIFFITHS, 2005):

$$\hat{V}(\vec{r}, t) = \hat{V}(\vec{r}) \cos(\omega t). \quad (2.55)$$

Assim sendo, pode-se calcular a probabilidade de uma transição do estado $|i\rangle$ para o estado $|n\rangle$ ($|i\rangle \rightarrow |n\rangle$), obtendo o $\left| C_n^{(1)}(t) \right|^2$. Assim, pode-se obter $C_n^{(1)}(t)$ substituindo a Equação (2.55) na Equação (2.53), resultando em:

$$C_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} \hat{V}_{ni}(\vec{r}) \cos(\omega t') dt', \quad (2.56)$$

onde $\hat{V}_{ni}(\vec{r}) \equiv \langle n|\hat{V}(\vec{r})|i\rangle$.

Ao resolver a Equação (2.56), obtém-se:

$$C_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{2\hbar} \hat{V}_{ni}(\vec{r}) \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} (e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}) dt',$$

onde foi usada a relação: $\cos(\omega t') = \frac{e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}}{2}$. O desenvolvimento da expressão acima como se segue, resulta na Equação (2.57):

$$\begin{aligned} C_n^{(1)}(t) &= -\frac{i}{2\hbar} \hat{V}_{ni}(\vec{r}) \int_0^t e^{i(\omega_{ni}+\omega)t'} + e^{i(\omega_{ni}-\omega)t'} dt' \\ C_n^{(1)}(t) &= \frac{\hat{V}_{ni}(\vec{r})}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{ni}+\omega)t} - 1}{(\omega_{ni} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{ni}-\omega)t} - 1}{(\omega_{ni} - \omega)} \right]. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Para a situação em que a frequência da perturbação (ω) é próxima da frequência de transição (ω_{ni}) entre os níveis $|i\rangle$ e $|n\rangle$, ou seja, $\omega \approx \omega_{ni}$, obtém-se a seguinte relação: $(\omega_{ni} + \omega) \gg (\omega_{ni} - \omega)$. Dessa forma, o segundo termo é predominante na Equação (2.57), em que o termo dentro dos colchetes pode ser substituído por:

$$\frac{e^{i(\omega_{ni}+\omega)t} - 1}{(\omega_{ni} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{ni}-\omega)t} - 1}{(\omega_{ni} - \omega)} \approx \frac{e^{i(\omega_{ni}-\omega)t} - 1}{(\omega_{ni} - \omega)}.$$

Com esse resultado, a Equação (2.57) pode ser reescrita na forma:

$$C_n^{(1)}(t) = \frac{\hat{V}_{ni}(\vec{r})}{2\hbar} \frac{e^{i\frac{(\omega_{ni}-\omega)t}{2}}}{(\omega_{ni} - \omega)} \left\{ 2i \operatorname{sen} \left[\frac{(\omega_{ni} - \omega)}{2} t \right] \right\}. \quad (2.58)$$

Portanto, a probabilidade de uma partícula sofrer a transição $|i\rangle \rightarrow |n\rangle$ em um tempo t é dada por $|C_n(t)|^2$.

$$P_{i \rightarrow n} = |C_n(t)|^2 = \frac{|\hat{V}_{ni}(\vec{r})|^2}{\hbar^2} \frac{\operatorname{sen}^2 \left[\frac{(\omega_{ni}-\omega)}{2} t \right]}{(\omega_{ni} - \omega)^2}. \quad (2.59)$$

A partir desse resultado, pode-se observar que para os tempos correspondentes a $t_j = \frac{2\pi j}{|\omega_{ni}-\omega|}$, onde $j = 1, 2, 3, \dots$, a partícula deve retornar ao estado $|i\rangle$. Para maximizar as probabilidades de promover a transição $|i\rangle \rightarrow |n\rangle$ não se deve manter a perturbação “ligada” por um tempo longo, mas sim desligá-la após um tempo $\frac{\pi}{|\omega_{ni}-\omega|}$ e, então, esperar para “encontrar” o sistema no estado $|n\rangle$.

Como já era esperada, a probabilidade de transição aumenta quando a frequência de perturbação ω é próxima da frequência natural do sistema ω_{ni} , como mostrado na Figura 2.9.

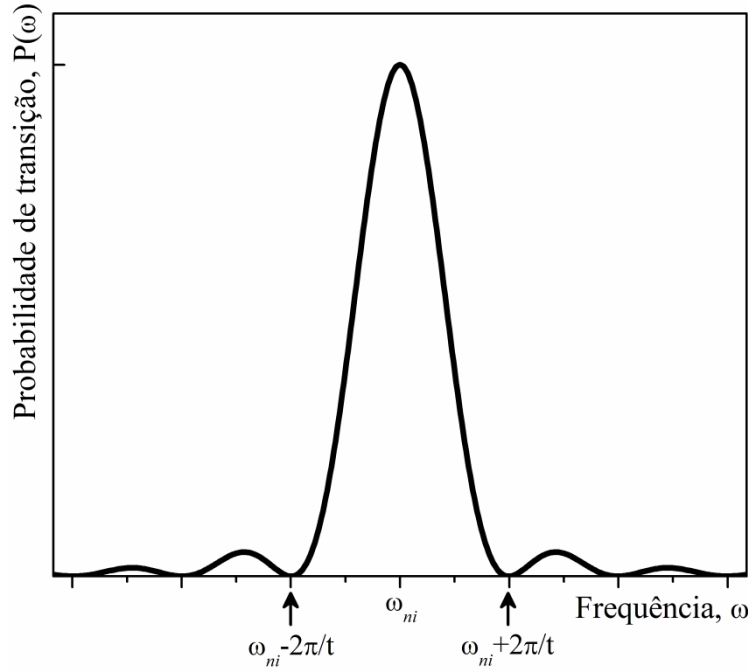


Figura 2.9. Probabilidade de transição em função da frequência (ω) para um tempo t constante (GRIFFITHS, 2005).

2.12.4. Emissão e Absorção da Radiação

É bem conhecido que uma onda eletromagnética consiste de oscilações transversais dos campos elétrico e magnético. Um átomo, na presença de uma onda eletromagnética incidindo sobre ele, responde primeiramente à componente elétrica. Se o comprimento de onda for grande, comparado ao tamanho do átomo, pode-se ignorar a variação espacial do campo. Por exemplo, a luz no visível tem comprimento de onda da ordem de 10^4 \AA , enquanto o diâmetro de um átomo é da ordem de alguns angstroms. Assim, por toda a extensão do átomo pode-se assumir um campo elétrico oscilante com a mesma amplitude E_0 . Essa é a conhecida aproximação para um dipolo elétrico (GRIFFITHS, 2005).

Para um átomo (ou molécula) exposto a um campo elétrico oscilante dado por

$$\vec{E}(t) = E_0 \cos(\omega t) \hat{e}_0, \quad (2.60)$$

onde \hat{e}_0 é o versor de polarização, o potencial dependente do tempo que atua sobre uma carga negativa $-q$ (atribuída ao centro de carga dos elétrons presentes no átomo ou molécula) é dado por:

$$\hat{V}(\vec{r}, t) = -q \vec{E}(t) \cdot \vec{r}$$

$$\hat{V}(\vec{r}, t) = E_0 \hat{e}_0 \cdot (-q\vec{r}) \cos(\omega t). \quad (2.61)$$

Através da comparação entre as Equações (2.55) e (2.61) é possível escrever a parte independente do potencial harmônico na forma: $\hat{V}(\vec{r}) = E_0 \hat{e}_0 \cdot (-q\vec{r})$. Então, o elemento de matriz $\hat{V}_{ni}(\vec{r}) = \langle n | \hat{V}(\vec{r}) | i \rangle$ pode ser escrito na forma:

$$\begin{aligned} \hat{V}_{ni}(\vec{r}) &= \langle n | E_0 \hat{e}_0 \cdot (-q\vec{r}) | i \rangle \\ \hat{V}_{ni}(\vec{r}) &= E_0 \langle n | \hat{e}_0 \cdot (-q\vec{r}) | i \rangle \\ \hat{V}_{ni}(\vec{r}) &= E_0 \hat{p}_{ni}. \end{aligned} \quad (2.62)$$

onde $\langle n | \hat{e}_0 \cdot (-q\vec{r}) | i \rangle \equiv \hat{p}_{ni}$ é o momento de dipolo elétrico induzido na transição $|i\rangle \rightarrow |n\rangle$. Dessa forma, tem-se que a interação da radiação com a matéria é governada pela perturbação oscilatória.

2.12.5. Absorção, Emissão Estimulada e Emissão Espontânea

Se um átomo, em um estado de menor energia $|i\rangle$, é submetido a um feixe de luz polarizado e monocromático, a probabilidade de ocorrer uma transição para um estado de energia superior $|n\rangle$ é dado pela Equação (2.59) (GRIFFITHS, 2005).

$$P_{i \rightarrow n} = |C_n(t)|^2 = \frac{|\hat{V}_{ni}(\vec{r})|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \left[\frac{(\omega_{ni} - \omega)}{2} t \right]}{(\omega_{ni} - \omega)^2}.$$

Com a substituição da Equação (2.62) na Equação (2.59), obtém-se:

$$P_{i \rightarrow n} = |C_n(t)|^2 = \frac{E_0^2 |\hat{p}_{ni}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \left[\frac{(\omega_{ni} - \omega)}{2} t \right]}{(\omega_{ni} - \omega)^2}. \quad (2.63)$$

Nesse processo, o átomo absorve energia $E_n - E_i = \hbar\omega_{ni}$ do campo eletromagnético. Desta forma, que ocorreu a “absorção de um fóton” (a palavra “fóton” se refere a um *quantum* de energia eletromagnético), a qual pode ser representada pelo diagrama esquemático da Figura 2.10:

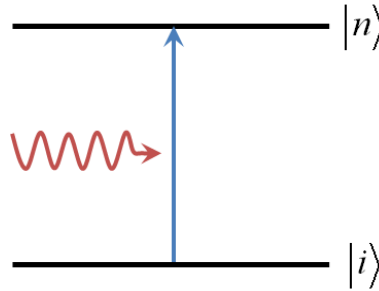


Figura 2.10. Representação esquemática de uma absorção (GRIFFITHS, 2005).

A emissão estimulada é outro processo em que o sistema também pode ser perturbado por um fóton. Nesse caso, a partícula está em um estado de maior energia, ou seja: $C_n(t) = 1$ e $C_i(t) = 0$. A perturbação causada por um fóton sobre essa partícula faz com que ela emita outro fóton com as mesmas características daquele que a perturbou (mesma energia, fase e polarização). Esse processo se assemelha à absorção, exceto pelo fato de que a probabilidade de transição é dada por $P_{n \rightarrow i} = |C_i(t)|^2$.

$$P_{n \rightarrow i} = |C_i(t)|^2 = \frac{E_0^2 |\hat{p}_{ni}|^2}{\hbar^2} \frac{\text{sen}^2 \left[\frac{(\omega_{ni} - \omega)}{2} t \right]}{(\omega_{ni} - \omega)^2}. \quad (2.64)$$

A Figura 2.11 apresenta uma representação esquemática da emissão estimulada. Nesse processo, além do fóton incidente sobre a partícula, há também outro fóton que a partícula fornece para o meio. Diz-se, então, que incidiu um fóton e se obteve dois, sendo um deles (o incidente) o que causou a transição descendente $|n\rangle \rightarrow |i\rangle$ e outro que foi gerado quando o elétron retorna para o estado de menor energia (GRIFFITHS, 2005).

Evidentemente, esse interessante aumento de luz emitida causa a possibilidade de uma amplificação de fótons. Para que essa amplificação ocorra, é necessário um reservatório de átomos onde todos estejam no estado excitado e que um único fóton (com energia $\hbar\omega \approx \hbar\omega_{ni}$) incida no sistema. Essa situação seria suficiente para que ocorresse uma reação em cadeia, em que o primeiro fóton produziria dois, estes dois fótons produziriam quatro e assim sucessivamente; como um resultado dessa reação em cadeia, haveria um enorme número de fótons com a mesma energia e praticamente no mesmo instante. Esse fenômeno é uma das principais características de um LASER (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) devido à competição da absorção com a emissão estimulada, resultando na conhecida “inversão de população”.

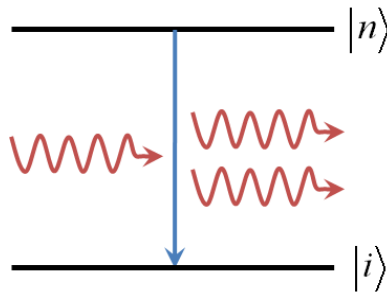


Figura 2.11. Representação esquemática da emissão estimulada (GRIFFITHS, 2005).

Há também um terceiro mecanismo em que a radiação interage com a matéria, que é chamado de emissão espontânea. Nesse caso, o átomo (ou molécula) no estado excitado faz uma transição para o estado de menor energia, com a criação de um fóton, mas sem aplicar um campo eletromagnético no processo. A Figura 2.12 apresenta uma representação esquemática do processo de emissão espontânea.

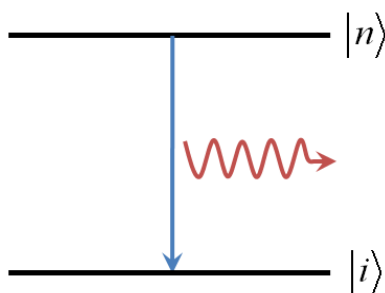


Figura 2.12. Representação esquemática da emissão espontânea (GRIFFITHS, 2005).

Esse mecanismo representa o decaimento típico do átomo (ou molécula) no estado excitado. À primeira vista, a causa da emissão espontânea não é muito clara. Se o átomo está em um estado excitado estacionário sob nenhuma perturbação externa, a princípio ele deveria permanecer nesse estado para sempre. Realmente, isso deveria acontecer se o átomo estivesse livre de todas as perturbações externas. Entretanto, em eletrodinâmica quântica, os campos são diferentes de zero mesmo no estado fundamental. Assim como o oscilador harmônico, por exemplo, tem energia diferente de zero ($\hbar\omega/2$) em seu estado fundamental. Mesmo isolando o átomo de qualquer interação eletromagnética (desligando as luzes) e resfriando-o até o zero absoluto, haverá ainda alguma radiação eletromagnética que perturba o átomo. Nessa condição, a radiação mínima (ou seja, a radiação do “ponto zero”) sobre o átomo funciona como um catalisador para a emissão espontânea (GRIFFITHS, 2005). Nessa concepção, existem apenas emissões estimuladas, ou seja, a chamada “emissão espontânea” é, na verdade, estimulada por uma radiação mínima (“ponto zero” da radiação) que perturba o átomo.

2.12.6. Perturbações Incoerentes

Em uma situação onde um átomo isolado (ou uma molécula) é submetido à radiação eletromagnética vinda por todas as direções e com todas as possíveis polarizações, a média de densidade de energia (u) em uma onda eletromagnética é dada por (GRIFFITHS, 2005):

$$u = \frac{\varepsilon_0}{2} E_0^2, \quad (2.65)$$

onde E_0 é a amplitude do campo elétrico e ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo.

Com a substituição de E_0 , obtido pela Equação (2.65), na Equação (2.63), pode-se relacionar a probabilidade de transição com a densidade de energia do campo elétrico, resultando em:

$$P_{i \rightarrow n} = \frac{2u |\hat{p}_{ni}|^2 \text{sen}^2 \left[\frac{(\omega_{ni} - \omega)}{2} t \right]}{\varepsilon_0 \hbar^2 (\omega_{ni} - \omega)^2}. \quad (2.66)$$

Em um caso mais comum, o sistema, que possui uma faixa de frequências, é exposto a ondas eletromagnéticas. Então, pode-se fazer a substituição $u \rightarrow \rho(\omega)d\omega$, onde $\rho(\omega)d\omega$ corresponde à densidade de energia em um intervalo de frequência $d\omega$. Assim, a probabilidade de transição é dada por (GRIFFITHS, 2005):

$$P_{i \rightarrow n} = \int_0^\infty \frac{2\rho(\omega) |\hat{p}_{ni}|^2 \text{sen}^2 \left[\frac{(\omega_{ni} - \omega)}{2} t \right]}{\varepsilon_0 \hbar^2 (\omega_{ni} - \omega)^2} d\omega. \quad (2.67)$$

Como foi mostrado anteriormente na Figura 2.9, a probabilidade de transição torna-se mais significativa quando $\omega \approx \omega_{ni}$ (condição de ressonância). Assim, pode-se fazer a substituição $\rho(\omega) \rightarrow \rho(\omega_{ni})$, de maneira que a Equação (2.67) adquira a seguinte forma:

$$P_{i \rightarrow n} = \frac{2\rho(\omega_{ni}) |\hat{p}_{ni}|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \int_0^\infty \frac{\text{sen}^2 \left[\frac{(\omega_{ni} - \omega)}{2} t \right]}{(\omega_{ni} - \omega)^2} d\omega. \quad (2.68)$$

A integral da Equação (2.68) resulta em:

$$\int_0^\infty \frac{\text{sen}^2 \left[\frac{(\omega_{ni} - \omega)}{2} t \right]}{(\omega_{ni} - \omega)^2} d\omega = \frac{t}{2} \pi. \quad (2.69)$$

Assim, substituindo o resultado da Equação (2.69) na Equação (2.68), a probabilidade de transição é dada por (GRIFFITHS, 2005):

$$P_{i \rightarrow n} = \frac{\rho(\omega_{ni}) |\hat{p}_{ni}|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \pi t. \quad (2.70)$$

Sabe-se que a taxa de transição (R) é dada pela probabilidade de uma transição em um intervalo de tempo.

$$R_{in} \equiv \frac{dP_{i \rightarrow n}}{dt}. \quad (2.71)$$

Dessa forma, ao substituir a Equação (2.70) na Equação (2.71), a taxa de transição relacionada a uma absorção é dada por:

$$R_{in} = \frac{\rho(\omega_{ni})|\hat{p}_{in}|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \pi. \quad (2.72)$$

De forma similar, pode-se obter a taxa de emissão estimulada, onde basta obter a polarização média $(\hat{e}_0 \cdot \vec{p})_p$, que é dada por:

$$|(\hat{e}_0 \cdot \vec{p})_p|^2 = \frac{|\vec{p}|^2}{3}. \quad (2.73)$$

Então, sobre a influência da luz incidente (sendo esta incoerente e não polarizada) por todas as direções no átomo (ou na molécula), a taxa de transição para uma emissão estimulada ($|n\rangle \rightarrow |i\rangle$) é dada por:

$$R_{ni} = \frac{\rho(\omega_{ni})|\hat{p}_{in}|^2}{3\varepsilon_0 \hbar^2} \pi. \quad (2.74)$$

Em seguinte será apresentado um estudo das transições entre os estados $|i\rangle$ e $|n\rangle$ com base nos coeficientes de Einstein, A e B , em que: (i) A é a taxa de emissão espontânea; (ii) B_{ni} é a taxa de emissão estimulada; e (iii) B_{in} é a taxa de absorção.

Para determinar a taxa de emissão espontânea A , é necessário apenas obter a taxa com que os elétrons de um átomo ou molécula (em um estado excitado) retornam para o estado de menor energia de forma natural. Seja N_i (N_n) o número de átomos ou moléculas no estado de mais baixa energia $|i\rangle$ (de mais alta energia $|n\rangle$), então, AN_n é o número de partículas que decaem espontaneamente por unidade de tempo. Enquanto isso, a taxa de emissão estimulada B_{ni} (dada pela Equação (2.74)) é proporcional à densidade de energia do campo eletromagnético $\rho(\omega_{ni})$. Assim, o número de elétrons que decaem por esse mecanismo é $N_n B_{ni} \rho(\omega_{ni})$. O número de partículas que são bombeadas para o estado $|n\rangle$ por unidade de tempo é $N_i B_{in} \rho(\omega_{ni})$. A partir dessas relações é possível obter a equação de taxa para esse sistema, que é dada por:

$$\frac{dN_n}{dt} = N_i B_{in} \rho(\omega_{ni}) - N_n B_{ni} \rho(\omega_{ni}) - AN_n. \quad (2.75)$$

Ao supor um sistema no equilíbrio térmico com o ambiente, de modo que o número de elétrons em cada nível seja constante (uma situação estacionária), tem-se:

$$\frac{dN_n}{dt} = 0. \quad (2.76)$$

Então, ao substituir a Equação (2.76) na Equação (2.75), obtém-se:

$$\rho(\omega_{ni}) = \frac{A}{(N_i/N_n)B_{in} - B_{ni}}. \quad (2.77)$$

Sabe-se que no equilíbrio térmico, em uma temperatura T , o número de partículas em um estado com energia E é proporcional ao fator

de Boltzmann $\exp(-E/k_B T)$. Dessa forma, a razão entre o número de partículas que se encontram nos estados $|i\rangle$ e $|n\rangle$ será dada por: $N_i/N_n = [\exp(-E_i/k_B T)/\exp(-E_n/k_B T)] = \exp(-h\omega_{ni}/k_B T)$. Então, com esse resultado, a Equação (2.77) pode ser reescrita na forma:

$$\rho(\omega_{ni}) = \frac{A}{\exp(-h\omega_{ni}/k_B T)B_{in} - B_{ni}}. \quad (2.78)$$

Ao comparar as Equações (2.78) e a de densidade de energia da radiação térmica (Equação de Corpo Negro), proposta por Planck, que é dada por:

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(-h\omega/k_B T) - 1}. \quad (2.79)$$

Pode-se obter os seguintes resultados:

$$B_{in} = B_{ni} \quad (2.80)$$

e

$$A = \frac{\omega_{ni}^3 \hbar}{\pi^2 c^3} B_{ni}. \quad (2.81)$$

Assim, ao substituir a Equação (2.74) na Equação (2.81), é possível obter a equação de taxa de emissão espontânea na seguinte forma:

$$A = \frac{\omega_{ni}^3}{3\pi c^3} \frac{|\hat{p}_{in}|^2}{\epsilon_0 \hbar}. \quad (2.82)$$

Ao considerar-se que um grande número de átomos (ou moléculas) é promovido para o estado excitado $|n\rangle$ e que o retorno para estado de menor energia $|i\rangle$ ocorra espontaneamente, ou seja, decai com o passar do tempo. Nessa situação, após um intervalo de tempo dt , uma fração $A dt$ de elétrons decaiu para o estado de menor energia (GRIFFITHS, 2005). Então, a equação de taxa de decaimento espontâneo é dada por:

$$\frac{dN_n}{dt} = -AN_n. \quad (2.83)$$

Ao resolver a equação diferencial dada pela Equação (2.83), obtém-se:

$$N_n(t) = N_n(0)e^{-At}. \quad (2.84)$$

onde o retorno dos elétrons para o estado de menor energia ocorre por um decréscimo exponencial com uma constante temporal, definida por $\tau = 1/A$. Assim, τ é definido como sendo o tempo de vida de um dado estado excitado.

Para o sistema proposto de apenas dois níveis, a taxa de emissão espontânea corresponde ao inverso do tempo de vida radiativo do estado. Entretanto, tipicamente, em um átomo (ou molécula) há muitos modos de decaimento, em que as probabilidades

de ocorrer às transições desses modos devem ser adicionadas. Então, o tempo de vida do estado é obtido por:

$$\tau = \frac{1}{A_1 + A_2 + A_3 + \dots} = \frac{1}{\sum_{n=1} A_n}, \quad (2.85)$$

onde o número inteiro n representa cada modo de decaimento.

O tempo de vida é uma grandeza que depende de vários fatores, tais como: a densidade de população no estado excitado, o solvente (ou matriz) no qual as partículas estão inseridas, o nível de interação entre as partículas, dentre outros.

2.12.7. Regras de Seleção para Transições Eletrônicas

As transições eletrônicas não ocorrem de um estado qualquer para outro (GRIFFITHS, 2005), mas sim entre determinados estados, obedecendo a uma regra de seleção específica. Uma bem conhecida regra de seleção para uma transição eletrônica entre dois estados de um átomo, $|i\rangle$ e $|n\rangle$, é aquela relacionada ao dipolo elétrico induzido pela interação da radiação com a matéria. Como já foi mostrado anteriormente (ver a Equação (2.62)), o elemento de matriz do momento de dipolo induzido na transição $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ é dado por:

$$\hat{p}_{fi} \equiv \langle f | \hat{e}_0 \cdot (-q\vec{r}) | i \rangle, \quad (2.86)$$

onde \hat{p} é o operador de dipolo elétrico. Para um átomo monoatômico, o momento de dipolo elétrico é descrito como:

$$\hat{p} = (-q\vec{r}). \quad (2.87)$$

Se o valor do elemento de matriz do momento de dipolo elétrico for nulo ($\hat{p}_{fi} = 0$), isso implica que a transição é proibida. Para os elementos de matriz diferentes de zero, $\hat{p}_{fi} \neq 0$, implica que a transição é permitida e a sua intensidade é proporcional ao módulo quadrático do elemento de matriz do dipolo, como por exemplo, um dipolo orientado na direção z , o qual é dado por:

$$p_{zif} = \int \Psi_f^*(\vec{r}) \cdot (-qz) \cdot \Psi_i(\vec{r}) d\tau, \quad (2.88)$$

onde a coordenada $z = r \cos(\theta) = r Y_1^0(\theta, \varphi) \left(\sqrt{4\pi/3} \right)$, $\Psi_f^*(\vec{r}) = \langle f | \vec{r} \rangle$ e $\Psi_i(\vec{r}) = \langle \vec{r} | i \rangle$. Assim, a Equação (2.88) pode ser resolvida por:

$$p_{zfi} = -q \left(\sqrt{4\pi/3} \right) \int_0^\infty R_{n_f, l_f}^* \cdot r \cdot R_{n_i, l_i} \cdot r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_f}^{m_f} \cdot Y_1^0 \cdot Y_{l_i}^{m_i} \cdot \sin(\theta) d\theta d\varphi.$$

(2.89)

As integrais relacionadas aos harmônicos esféricos serão nulas a menos que:

$$\begin{cases} l_f = l_i \pm 1 \\ m_f = m_i \end{cases} \quad (2.90)$$

ou seja,

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m = 0 \end{cases} \quad (2.91)$$

Um exemplo simplificado pode ser visto na Tabela 2.2, que apresenta as possíveis transições para um átomo de hidrogênio.

Tabela 2.2. Transições permitidas para um átomo de hidrogênio (SERQUEIRA, 2010).

Orbital	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
<i>s</i>	---	Permitida	---	---
<i>p</i>	Permitida	---	Permitida	---
<i>d</i>	---	Permitida	---	Permitida
<i>f</i>	---	---	Permitida	---

Como mostrado na Tabela 2.2, as transições entre os estados 4f são proibidas, pois esses estados apresentam a mesma paridade em suas funções de onda.

No entanto, essas transições, que são proibidas de acordo com a regra de seleção, são observadas experimentalmente para a maioria dos íons lantanídeos (Terras-Raras). Assim, com o objetivo de entender essas transições, em 1962 os pesquisadores B. R. Judd (JUDD, 1962) e G. S. Ofelt (OFELT, 1962) formularam, independentemente, um modelo teórico explicativo que reproduz satisfatoriamente os resultados experimentais.

2.13. Elementos Terras-Raras (TRs)

Os elementos Terras-Raras (TRs) são correspondentes aos lantanídeos (com números atômicos entre 57-71). Apesar da sua denominação sugestiva, os TRs não são raros e estão amplamente distribuídos em toda a crosta terrestre. O elemento TR mais abundante é o Cério (Ce). Esse elemento é mais abundante que o Boro, Cobalto, Germânio, Chumbo, entre outros (MEYERS, 1987).

2.13.1. Propriedades Gerais

Uma das características mais relevantes dos elementos TR é que, com exceção dos elementos Lantânio (La), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu), todos possuem a camada 4f

incompleta, onde essa camada é interna às camadas 6s, 5d, 5p e 5s, que possuem uma extensão radial maior (MEYERS,1987).

Os íons TRs são quimicamente semelhantes, pois apresentam as camadas externas preenchidas. No entanto, eles possuem diferentes propriedades físicas, como por exemplo, as propriedades ópticas, que serão discutidas neste trabalho.

Todos os TRs podem apresentar o estado de oxidação 3+. No entanto, alguns deles podem apresentar também outros estados de oxidação, como 2+ e 4+. Uma vez que os íons TRs com estado de oxidação 2+ e 3+ apresentam características semelhantes, eles possuem a mesma configuração eletrônica com a camada 4f incompleta. Contudo, os íons divalentes (2+) têm a camada mais externa opticamente ativa, em que sofrem mais interações com o meio em que estão inseridos. Assim, as bandas de emissões e absorções ópticas desses íons são mais largas (DIEKE, 1968).

2.13.2. Características Ópticas dos Íons Terras Raras Trivalentes (TR³⁺)

Os elétrons da camada 4f dos íons TRs trivalentes sofrem pouca influência do campo cristalino presente no meio hospedeiro onde estão inseridos, devido a uma forte blindagem das camadas externas 5s e 5p. A Figura 2.13 apresenta esse efeito de blindagem, em que a função de distribuição radial está em função da distância radial $r(a_0)$, sendo a_0 o raio de Bohr.

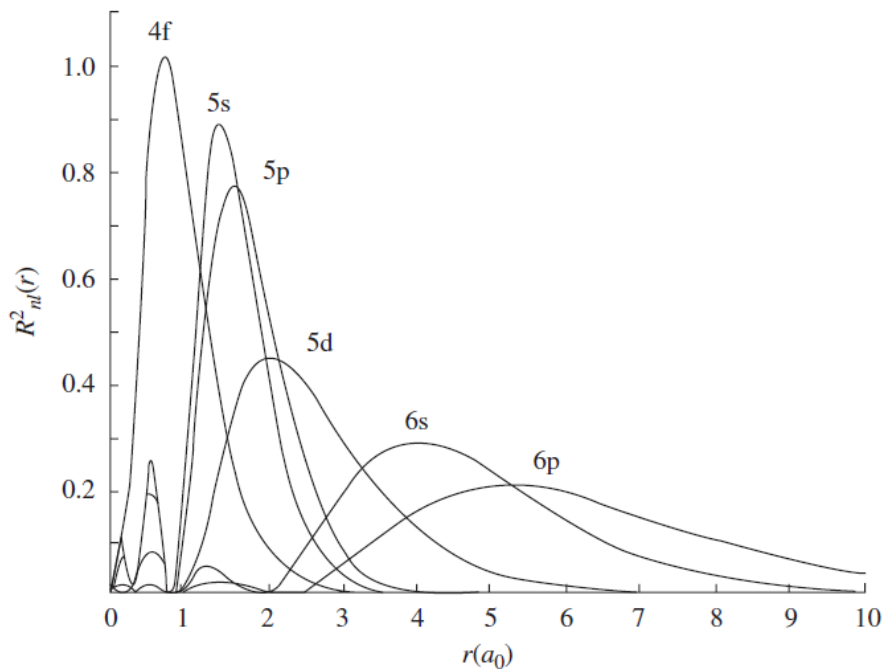


Figura 2.13. Função de distribuição radial dos elétrons dos níveis 4f, 5s, 5p, 6s e 6p, para o Cério (GOLDSCHITD, 1978).

As transições eletrônicas nos íons TRs trivalentes ocorrem entre os estados da configuração 4f. Ainda que os estados eletrônicos tenham a mesma paridade, grande parte das transições observadas experimentalmente nos espectros dos íons TRs ocorre entre os estados 4f e podem ser explicadas pela aproximação do dipolo elétrico forçado (BATALIOTO, 2000). Portanto, a teoria de Judd-Ofelt explica satisfatoriamente as transições eletrônicas dos íons TRs, tanto qualitativamente quanto quantitativamente.

Dentre os íons lantanídeos trivalentes, o íon Érbio tem atraído grande interesse, pois pode ser utilizado em diversas aplicações tecnológicas, tais como: amplificadores ópticos (SCHMITT-RINK et al., 1991), confecção de lasers no infravermelho com aplicações medicinais (POLLNAU, 1997) e aplicações óptico-eletrônicas (SCHMITT-RINK et al., 1991).

2.13.3. Íon Érbio

O Érbio trivalente (Er^{3+}) é um elemento químico da série dos lantanídeos, com número atômico 68, distribuição eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$ e raio iônico de 0,96 Å, que possui bandas de absorção do ultravioleta até o infravermelho no espectro eletromagnético.

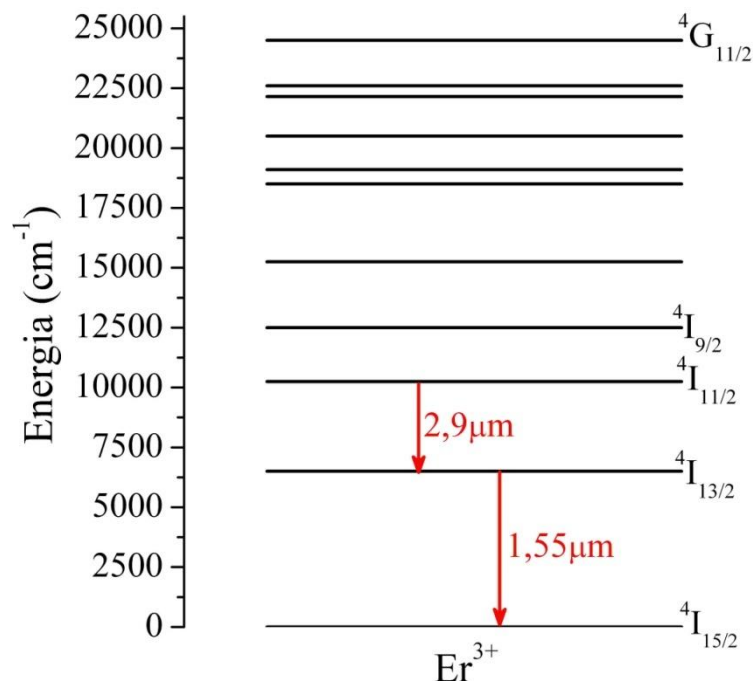


Figura 2.14. Diagrama dos níveis de energia do íon Érbio trivalente (Er^{3+}) e algumas transições ópticas de grande interesse para aplicações tecnológicas (DIGONNET, 1993).

Em geral, quando o Érbio é utilizado para a dopagem do material, ele possui o estado de oxidação 3+ (ATKINS, 1999). O diagrama de energia para o íon Érbio com estado de oxidação 3+ pode ser obtido com base nos cálculos teóricos feitos por Carnall (1968), como apresentado na Figura 2.14.

O Érbio é adicionado à sílica para a amplificação do sinal óptico na faixa de 1530-1570 nm, a qual corresponde a uma janela de transmissão de baixa atenuação de sinal óptico, sendo de grande interesse para o uso em comunicações ópticas. A amplificação óptica do Érbio pode ser observada à temperatura ambiente e com baixas potências de bombeio, com energias em torno das suas transições permitidas (BJARKLIV, 1993). Essas características, combinadas com um desempenho de alto ganho do sinal e baixo ruído, fazem com que as fibras amplificadoras dopadas com Érbio tornem-se o elemento-chave para o progresso da comunicação óptica.

A emissão do íon Er^{3+} em 2900 nm, referente à transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, é também bastante estudada; esse comprimento de onda está dentro de um intervalo de alta absorção da água. É bem conhecido que a emissão de um laser nessa região do espectro eletromagnético é fortemente absorvida por moléculas de água que estão presentes nos tecidos biológicos (duros e moles). Logo, um laser à base de íons Er^{3+} que emite em 2900 nm pode ser usado para remover tecidos com precisão cirúrgica, em passos de poucos micrometros de profundidades por pulso e sem causar danos por calor residual (POLLNAU, 1997).

2.14. Transferência de Energia

Considere um sistema de dois níveis, $|i\rangle$ e $|n\rangle$, com energias diferentes, E_i e E_n , respectivamente, onde $E_i < E_n$. Uma onda eletromagnética externa interage com esse sistema (composto por íons, ou moléculas, ou pontos quânticos), promovendo elétrons do estado de menor energia ($|i\rangle$) para o de maior energia ($|n\rangle$). Após um intervalo de tempo característico (o tempo de vida do estado excitado), os elétrons no estado excitado decaem para o estado de menor energia e esse decaimento pode ocorrer de duas maneiras: (i) decaimento radiativo; e (ii) decaimento não radiativo. Então, as taxas para ocorrer o decaimento radiativo e o não radiativo são W_r e W_{nr} , respectivamente (JAGOSICH, 2000). Esses dois tipos de decaimentos são explicados a seguir:

- (i) Decaimento radiativo: como visto em seções anteriores, esse decaimento trata basicamente da emissão de fótons de um estado de maior energia

para um de menor energia, e pode ocorrer de duas maneiras: de modo espontâneo ou de modo estimulado (ver seção 2.12.5).

- (ii) Decaimento não radiativo: ocorre quando a transição eletrônica, de um nível de maior energia para um nível de menor energia, é feita por meio da criação de alguns fônons necessários para que ocorra a transição, ou seja, com energia correspondente aos múltiplos da energia de vibração do meio onde o material emissor está inserido.

A taxa de transição não radiativa pode ser obtida pela medida do tempo de vida para o nível excitado considerado, dada por (LAKOWICZ, 2006):

$$W_{nr} = \frac{1}{\tau} - W_r. \quad (2.92)$$

2.14.1. Processos de Transferência de Energia

Os processos de transferência de energia podem ocorrer em sistemas contendo íons, moléculas ou Pontos Quânticos (PQs). Nesses sistemas, as partículas emissoras são chamadas de Doadores e as que absorvem (a energia dos doadores) de Aceitadores. Os processos de transferência direta (Doador – Aceitador) podem ser ilustrados pela Figura 2.15. Além dos processos de transferência direta, há também o processo contrário (do Aceitador transferir energia para o Doador), sendo este chamado de retrotransferência ou *back-transfer* (JAGOSICH, 2000).

Em um sistema onde ocorre a ressonância entre os níveis de energia do doador e do aceitador, a transferência de energia radiativa ressonante (ou não radiativa ressonante) torna-se favorável.

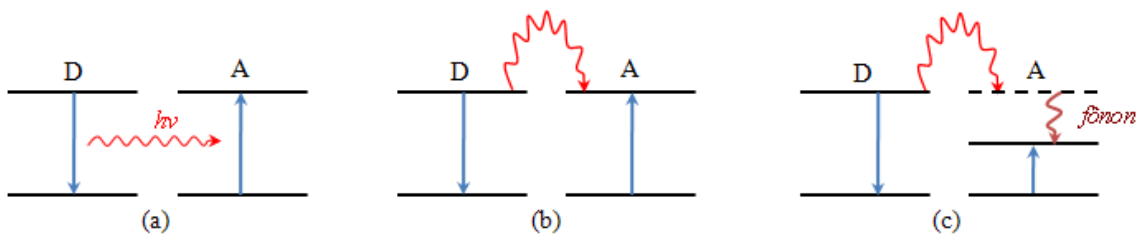


Figura 2.15. Representação esquemática dos processos de transferência de energias para um aceitador no estado de menor energia. (a) radiativa ressonante; (b) não radiativa ressonante; e (c) não radiativa assistida de fônons (JAGOSICH, 2000).

No processo radiativo ressonante, o doador emite um fóton que é absorvido pelo aceitador (Figura 2.15.a). Para o processo não radiativo ressonante, o doador no estado

excitado interage por meio de indução multipolar com o aceitador, transferindo energia para ele (Figura 2.15.b).

Para sistemas que não apresentam ressonância entre a diferença dos estados de energia dos doadores e aceitadores (Figura 2.15.c), também pode ocorrer a transferência de energia que, nesse caso, é não radiativa e assistida por fônons. Esses fônons podem ser criados ou aniquilados no material que estão inseridos, de modo que haja conservação da energia entre a energia emitida pelo doador e absorvida pelo aceitador.

A Figura 2.16 mostra uma representação esquemática de mais um processo de transferência de energia entre os doadores e aceitadores, que é chamado de relaxação cruzada. Nesse processo é necessário que tanto o doador quanto o aceitador tenham três níveis de energia. Assim, o doador, inicialmente no estado excitado, transfere parte da energia para o aceitador, inicialmente no estado de menor energia, promovendo neste os elétrons para o nível intermediário, enquanto os elétrons do doador decaem para o nível intermediário. Sendo assim, tanto o doador quanto o aceitador no nível intermediário podem emitir de forma radiativa ou de forma não radiativa.

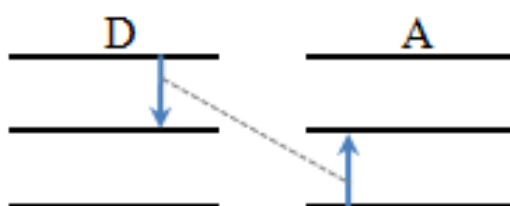


Figura 2.16. Representação esquemática do processo de transferência de energia para um aceitador no estado de menor energia, onde tanto o doador quanto o aceitador são promovidos para o estado intermediário (JAGOSICH, 2000).

2.14.2. Transferência de Energia Radiativa Ressonante

Como já descrito anteriormente, a transferência de energia radiativa ocorre quando um fóton emitido pelo doador é absorvido pelo aceitador.

Uma vez que o processo de emissão dos fótons ocorre de forma aleatória, o tempo de vida do doador é independente do aceitador (JAGOSICH, 2000); portanto, a taxa de transferência de energia radiativa (W_r) é obtida pelo produto entre a taxa de emissão espontânea do doador (A_{ni}^D) e a taxa de absorção do aceitador (B_{in}^A), em uma dada frequência, como mostrado a seguir:

$$W_r = A_{ni}^D g_D(v) B_{in}^A g_A(v) \rho_D(v), \quad (2.93)$$

onde $g_D(v)$ e $g_A(v)$ correspondem aos espectros da emissão do doador (D) e de absorção do aceitador (A). A_{ni}^D e B_{in}^D são os coeficientes de Einstein para a emissão espontânea dos doadores e absorção dos aceitadores. $\rho_D(v)$ é a densidade de fótons do doador dado por:

$$\rho_D(v) = \frac{h\nu}{c4\pi R^2}. \quad (2.94)$$

O coeficiente B_{in}^D está relacionado à taxa de absorção do aceitador e pode ser relacionado à secção de choque de absorção, como se segue:

$$B_{in}^D = \frac{c}{h\nu} \sigma_{Abs}, \quad (2.95)$$

onde σ_{Abs} é a secção de choque de absorção total. Assim, ao substituir as Equações (2.94) e (2.95) na Equação (2.93), obtém-se:

$$W_r = A_{ni}^D \frac{\sigma_{Abs}}{4\pi R^2} g_D(v) g_A(v), \quad (2.96)$$

que é a taxa de transferência de energia radiativa entre o doador – aceitador para apenas uma frequência ν . Ao considerar todo o espectro (ou seja, todas as frequências), a taxa de transferência de energia radiativa será dada por:

$$W_r = \frac{1}{\tau_D} \frac{\sigma_{Abs}(\nu)}{4\pi R^2} \int g_D(\nu) g_A(\nu) d\nu, \quad (2.97)$$

onde foi usada a relação $A_{ni}^D \equiv 1/\tau_D$, sendo τ_D o tempo de vida do estado excitado do doador e a integral representa a sobreposição dos espectros de fotoluminescência dos doadores e de absorção óptica dos aceitadores.

2.14.3. Transferência de Energia não Radiativa Ressonante

Numa situação em que o sistema (doador – aceitador) é composto por níveis de energia ressonantes, pode ocorrer transferência de energia por meio de interações entre dipolos, sem a emissão de fótons. Esse processo foi primeiramente tratado por Förster em 1959, em que a probabilidade de transferência de energia entre um doador e um aceitador é dada por:

$$W_{nr} = \frac{C_{D-A}}{R^6}, \quad (2.98)$$

onde C_{D-A} é a constante de transferência que descreve a interação entre o doador e o aceitador e R é a distância radial de separação entre o doador e o aceitador. O parâmetro C_{D-A} é dado pela expressão (FÖRSTER, 1959):

$$C_{D-A} = \frac{R_C^6}{\tau_D}, \quad (2.99)$$

onde τ_D é o tempo de vida do doador em um sistema sem o aceitador, R_C é o raio crítico de interação (também chamado raio de Förster), dado pela Equação (2.100). O R_C está relacionado com uma distância crítica onde 50% dos doadores no estado excitado transferem energia para os aceitadores e os outros 50% têm o decaimento luminescente (emissão de fótons).

$$R_C^6 = \frac{6c\tau_D}{(2\pi)^4 n^2} \frac{g_i^D}{g_n^D} \int \sigma_{emi}^D(\lambda) \sigma_{Abs}^A(\lambda) d\lambda, \quad (2.100)$$

onde c é a velocidade da luz, n é o índice de refração da amostra e g_i^D e g_n^D são as degenerescências do estado excitado e do estado de menor energia do doador; $\sigma_{emi}^D(\lambda)$ e $\sigma_{Abs}^A(\lambda)$ são as secções de choque de emissão do doador e de absorção do aceitador, respectivamente. A integral da Equação (2.100) representa a sobreposição dos espectros.

Mostrou-se que essa teoria poderia ser estendida a outras ordens de grandeza da interação multipolar (DEXTER & ALTARELH, 1970). Desta forma, a probabilidade de transferência de energia não radiativa para uma interação multipolar elétrica pode ser escrita por:

$$W_{nr} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_C}{R} \right)^s, \quad (2.101)$$

onde s é um número inteiro positivo que, dependendo do tipo de interação, pode assumir os seguintes valores:

$$\begin{cases} s = 6 \rightarrow \text{interação dipolo – dipolo} \\ s = 8 \rightarrow \text{interação dipolo – quadrupolo} \\ s = 10 \rightarrow \text{interação quadrupolo – quadrupolo} \end{cases}$$

Nesses sistemas, pode-se obter a eficiência da transferência de energia (η) pela fração dos fótons absorvidos pelo doador que são transferidos para o aceitador. Essa fração é dada por (LAKOWICZ, 2006):

$$\eta = \frac{W_{nr}}{\tau_D^{-1} + W_{nr}}. \quad (2.102)$$

Portanto, se a taxa de transferência de energia for mais rápida que a taxa de decaimento (τ_D), o sistema terá uma eficiente transferência de energia. Caso contrário, essa transferência de energia será ineficiente.

Capítulo 3

3. Procedimentos Experimentais

Neste capítulo são descritos os detalhes experimentais necessários para a síntese e caracterização da matriz vítrea **SNABP**, com composição nominal $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}_2$ (mol%), não dopada e dopada com o precursor Enxofre (S) para a formação de Pontos Quânticos (PQs) e com Óxido de Érbio (Er_2O_3) para a formação do íon terra-rara.

3.1. Materiais e Métodos

3.1.1. Composição da Matriz Vítrea

A matriz SNABP foi escolhida como hospedeiro, pois é bastante favorável à formação e ao crescimento de PQs de PbS e $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com alta qualidade (SILVA, 2008; NAVES, 2006), isto é, com pequena dispersão de tamanho e cinética de crescimento controlável. Outra grande vantagem dessa matriz vítrea é a sua transparência na faixa de 700 a 2700 nm do espectro eletromagnético, que corresponde à região de maior interesse para aplicações em telecomunicações devido à baixa dispersão de sinal óptico em fibras ópticas à base de silício (CROSS, 2002).

A Tabela 3.1 apresenta os cálculos utilizados para se obter as quantidades desejadas de cada composto presente na composição da matriz SNABP:

Tabela 3.1. Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea SNABP e ponto de fusão de cada composto químico.

SNABP: $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}_2$ (mol%)				
Fórmula química (mol%)	Peso molecular (g/mol)	Ponto de fusão (°C)	Massa parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
40SiO_2	60,08	1710	$0,40 \times 60,08 = 24,0320$	$4 \times 24,0320 = 96,1280$
$30\text{Na}_2\text{CO}_3$	105,99	270	$0,30 \times 105,99 = 31,7970$	$4 \times 31,7970 = 127,1880$
$1\text{Al}_2\text{O}_3$	101,96	2072	$0,01 \times 101,96 = 1,0196$	$4 \times 1,0196 = 4,0784$
$25\text{B}_2\text{O}_3$	69,63	450	$0,25 \times 69,63 = 17,4050$	$4 \times 17,4050 = 69,6200$
4PbO_2	239,20	860	$0,04 \times 239,20 = 9,5680$	$4 \times 9,5680 = 38,2720$
Massa Total Parcial (g)			83,8216	Fator = 4
Massa Total Resultante (g)				335,2864

3.1.2. Método de Fusão

Os compostos na forma de pó são adequadamente pesados, seguindo a estequiometria descrita anteriormente, misturados e homogeneizados. Em seguida, são fundidos em fornos de alta temperatura, utilizando cadinhos de platina, de alumina ou de porcelana. Essa fusão pode ser efetuada em diferentes condições atmosféricas apropriadas aos objetivos da pesquisa. Pode-se, por exemplo, fundir a composição química sem dopantes intencionais (matriz vítrea), utilizando fornos de alta temperatura que têm como elementos de aquecimento resistências elétricas ou barras de carbetto de silício, sem vácuo. Logo após a fusão da composição química, o *melt* resultante é entornado sobre uma chapa metálica à temperatura ambiente, ou previamente aquecida, ou resfriada a temperaturas pré-determinadas, para atingir taxas de resfriamentos apropriados. O esfriamento rápido, *quenching*, é feito para se evitar a precipitação dos íons Pb^{2+} e S^{2-} e também o crescimento descontrolado das nanoestruturas. O esfriamento lento favorece a rápida nucleação dos cristais e torna impossível o controle do crescimento dos PQs.

Esse *melt* solidifica-se, tornando-se, assim, um vidro (sólido não cristalino que apresenta a propriedade de transição vítrea). A dopagem da matriz vítrea sintetizada, pelo método de fusão, é efetuada refundindo-a, já triturada, com a adição do dopante. Adotando-se o mesmo procedimento de resfriamento, o *melt* da matriz vítrea dopada é entornado sobre uma chapa metálica a uma temperatura apropriada aos objetivos da pesquisa; obtém-se, dessa forma, um vidro dopado com compostos químicos pré-determinados.

Pode-se, também, sintetizar a matriz vítrea dopada partindo da composição química da matriz sem refundi-la, apenas acrescentado o dopante na composição básica; este é outro procedimento adotado para sintetizar vidros dopados. A metodologia adotada na síntese de materiais vítreos depende, basicamente, dos objetivos da pesquisa. A seguir será explicado, de forma detalhada, o método de fusão aplicado e a preparação das amostras estudadas neste trabalho.

3.1.3. Preparo das Amostras

Subdividiu-se o processo de síntese do sistema vítreo SNABP, dopado com nanoestruturas de PbS e/ou íons de Er^{3+} , em seis etapas, as quais serão descritas a seguir. Na etapa 5 são apresentados os tipos de dopantes utilizados, a concentração

destes em cada amostra vítrea e o respectivo tratamento térmico ao qual cada amostra foi submetida.

3.1.4. Primeira Etapa: Pesagem e Sintetização da Matriz Vítrea

As massas constituintes da matriz vítrea SNABP foram medidas utilizando-se uma balança de quatro casas decimais e um recipiente limpo; em seguida, misturou-se o material químico para que se tornasse homogêneo, garantindo assim uma fusão completa. A temperatura de fusão foi realizada em torno de 1200°C durante 30 minutos em um forno de resistência de barras de Carbetto de Silício, utilizando cadinhos de porcelana como recipiente de fusão. O *melt* foi prensado à temperatura em torno de 0°C, obtendo, desta forma, lâminas de vidro com espessura em torno de 2,0 mm.

3.1.5. Segunda Etapa: Pulverização da Matriz Vítrea

Pulverizou-se a matriz vítrea sintetizada, utilizando um almofariz e um pistilo de porcelana.

3.1.6. Terceira Etapa: Pesagem e Dopagem da Matriz Vítrea

Pesaram-se diferentes concentrações de dopantes, os quais foram colocados separadamente em cadinhos de porcelana. Adicionou-se 30g de matriz vítrea a cada concentração de dopante.

3.1.7. Quarta Etapa: Fusão da Matriz Vítrea Dopada

Fundiu-se o vidro pulverizado e dopado a 1200°C por 60 minutos, entornou-se o *melt* da matriz vítrea em uma chapa de latão à temperatura em torno de 0°C e o prensou, com uma placa semelhante, à mesma temperatura.

3.1.8. Quinta Etapa: Tratamentos Térmicos

Submeteram-se os vidros dopados a tratamentos térmicos apropriados para o crescimento de PQs provenientes das diferentes dopagens. Esses tratamentos térmicos ocorreram a uma temperatura constante de 550°C, a qual se encontra dentro da faixa de temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_f). A temperatura e o tempo de tratamento térmico influenciam o tamanho e a dispersão dos PQs na matriz vítrea. Procurou-se produzir nanoestruturas com o alto controle na cinética de crescimento e menores dispersões de tamanho possíveis.

A Tabela 3.2 apresenta as composições químicas das amostras sintetizadas, com o objetivo de formar sistemas vítreos com PQs de PbS e íons Érbio com estado de oxidação 3+ (Er^{3+}).

Tabela 3.2. Composição química das amostras vítreas.

Composição Química	Material
SNABP +1,5 [S] (%wt)	PbS (PQs)
SNABP +1,5 [Er_2O_3] (%wt)	Er^{3+}
SNABP +1,5 [S + Er_2O_3] (%wt)	Er^{3+} + PbS (PQs)

3.1.9. Sexta Etapa: Polimento Óptico

Para diminuir a rugosidade das superfícies de todas as amostras vítreas, foram utilizadas lixas d'água com as seguintes especificações do fabricante: 1200, 1500, 2000 e 2500.

A seguir são descritas as técnicas de caracterização estrutural, morfológica, térmica e óptica. São elas:

Difractometria de Raios-X (DRX), Microscopia de Força Atômica (AFM), Análise Térmica Diferencial (DTA), Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT).

3.2. Caracterização Térmica

3.2.1. Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica é uma área que integra o estudo de diversas propriedades dos materiais em função da temperatura. De maneira geral, um experimento de análise térmica consiste em observar algum efeito sobre as propriedades do material estudado, à medida que se varia a temperatura (SAMPAIO, 1997).

A grande vantagem do método de DTA reside na rapidez do processo experimental, uma vez que se utiliza uma pequena quantidade de amostra. A DTA pode ser definida formalmente como uma técnica em que se analisa a diferença de temperatura entre uma amostra e uma referência em função do tempo ou da temperatura. Assim, as duas amostras são submetidas a regimes de temperaturas idênticas, em um ambiente aquecido ou resfriado, a uma taxa controlada (BHADESHIA, 2002).

Toda transformação física se baseia na liberação ou absorção de calor, causando, dessa forma, uma mudança no comportamento da temperatura da amostra. A DTA é capaz de determinar essas mudanças de temperatura, registrando todas as variações de entalpia (processos exotérmicos ou endotérmicos) causadas por qualquer mudança estrutural, magnética ou eletrônica. Considerando-se que a temperatura de transição resultante é característica da substância investigada sob determinadas condições experimentais, pode-se usar esse fato na sua identificação (JURAITIS et. al., 1989).

A Figura 3.1(a) apresenta um desenho esquemático do equipamento DTA e a 3.1 (b), um exemplo representando as transições endotérmicas e exotérmicas, onde T_g é uma transição endotérmica representada no termograma de DTA com um pico para baixo.

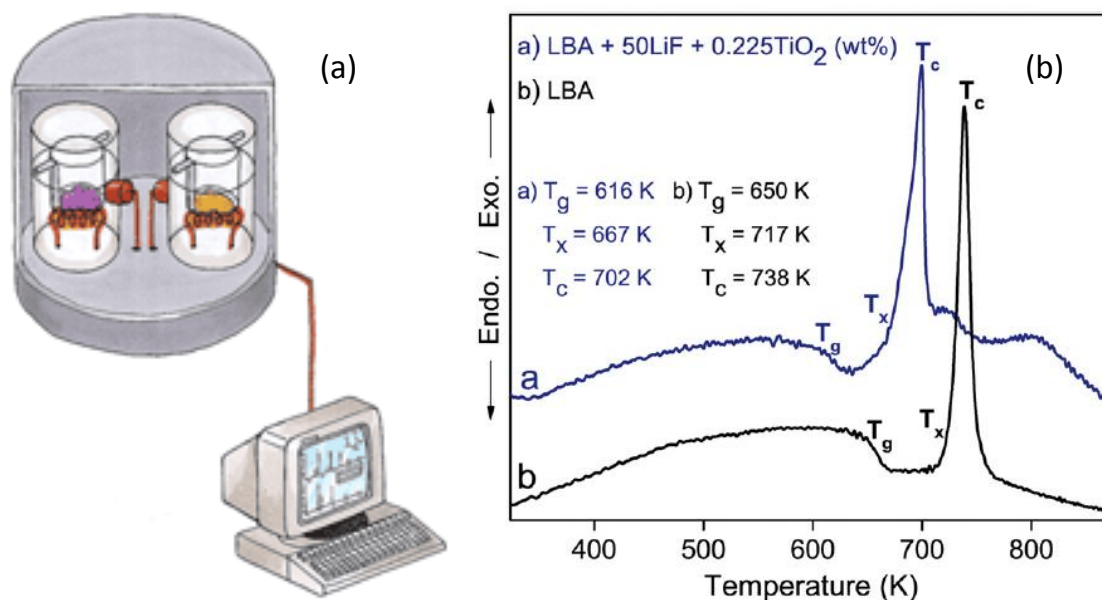


Figura 3.1. (a) Representação esquemática do equipamento DTA (SERQUEIRA, 2010) e (b) um exemplo representando das transições endotérmicas e exotérmicas, onde T_g é uma transição endotérmica representada no termograma de DTA com um pico para baixo (AYTA, 2011).

Esse equipamento utiliza um pequeno forno para o aquecimento da amostra a ser investigada, bem como uma amostra de referência. Ambas são colocadas em cadinhos situados sobre termopares; assim, as mudanças de entalpia registram basicamente a variação da temperatura, a qual é feita por meio de resistências que controlam a taxa de aquecimento. As temperaturas da amostra (T_A) e da referência (T_R) são detectadas (a partir do potencial termoelétrico) e, quando a amostra sofre uma transição de fase, a temperatura desta não varia, enquanto que a temperatura da referência permanece

seguindo a taxa de aquecimento programada. Como resultado, ocorre uma variação $\Delta T = T_A - T_R$ registrada pelo calorímetro como um pico sobre uma linha de base.

Ao se completar a transição de fase ocorre um fluxo de calor entre a base metálica e a amostra, tal que o estado de equilíbrio é reassumido e ΔT volta a um valor constante. Esse valor de ΔT é proporcional à diferença de capacidade calorífica entre a amostra e a referência (VAN DER PLAATS, 1990).

3.3.Caracterizações Ópticas

3.3.1. Absorção Óptica (AO)

A análise da uniformidade de tamanhos dos PQs pode ser encontrada por análise do espectro de absorção. Por exemplo, o deslocamento para o vermelho dos espectros de absorção são evidências experimentais claras do efeito do confinamento nos PQs. O espectro de absorção óptica de um determinado material, nas regiões dos espectros infravermelho, visível e ultravioleta, também pode identificar os agentes modificadores. Através de Espectros de Absorção Óptica, é possível acompanhar a cinética de crescimento de PQs em matrizes vítreas, observando a evolução da(s) banda(s) de absorção.

É preciso considerar que nos vidros dopados com semicondutores (VDS), o tamanho dos PQs não é único. Os níveis eletrônicos em um ponto quântico são dependentes do seu tamanho, e por isso é de se esperar que a distribuição de tamanhos também exerça uma forte influência na determinação das propriedades ópticas dos VDS. Devido a essa não uniformidade, o espectro de absorção dessas amostras não apresenta aquela estrutura, constituída por uma série de picos de absorção isolados, associada a um sistema ideal de ponto quântico. O espectro de absorção de um ponto quântico é formado por diversas linhas de transições, e o ponto de interesse em diversas aplicações não está exatamente na largura das linhas, e sim na superposição entre elas, ou seja, na resolução espectral entre linhas vizinhas. Para entender melhor essa questão, é necessário examinar os efeitos da distribuição de tamanhos sobre o espectro total de um sistema de PQs.

A relevância do tempo de tratamento térmico na determinação do perfil de distribuição de tamanhos é apontada em algumas referências, as quais mostram que os tratamentos realizados em um intervalo de tempo curto e a temperaturas relativamente baixas resultam em uma distribuição Gaussiana. No caso de tratamentos térmicos com

tempo mais prolongado (mais de 12 horas) e/ou temperaturas elevadas, a distribuição resultante é aquela conhecida como Lifshitz-Slyezov, que se diferencia da Gaussiana por envolver uma etapa de crescimento competitivo quando os cristais maiores crescem em detrimento dos menores, ou seja, ocorre uma transferência de massa dos cristalitos menores para os maiores (REDÍGOLO, 1998).

As propriedades ópticas da matéria podem ser modificadas por meio de inclusões ou exclusões de agentes modificadores, como dopantes e/ou íons modificadores, e também, no caso de cristais, imperfeições na rede cristalina. Esse fenômeno pode ser observado em materiais e substâncias orgânicas e inorgânicas, e, do mesmo modo, em sólidos cristalinos e amorfos (DANTAS, 1993). O deslocamento para comprimentos de ondas menores dos espectros de absorção são evidências experimentais claras do efeito do confinamento nos nanocristalitos, os PQs (MEDEIROS et al., 1991). O deslocamento dos espectros está relacionado ao tamanho dos nanocristalitos nas amostras, de modo que o deslocamento acontece, para energias maiores, nos nanocristalitos menores e, para energias menores, nos nanocristalitos maiores.

Sólidos cristalinos e amorfos têm sido estudados particularmente no que se refere à absorção da luz por dopantes ou impurezas de íons modificadores e defeitos que existam naturalmente na matéria ou que, em laboratórios, podem ser introduzidos nos sólidos. A absorção da radiação no ultravioleta (UV), visível (V) ou infravermelho (IV) pode ser observada com a irradiação da amostra por raios-X, partículas nucleares e, às vezes, com luz UV.

O espectro de absorção óptica na região da luz infravermelha é capaz de identificar grupos moleculares constituintes da matéria ou a presença de elementos estranhos, via modos vibracionais. Esse é um dos métodos de identificar a presença da molécula H-O-H (água), presente na estrutura do sistema vítreo. Já na região do visível e ultravioleta, os fótons incidentes são capazes de provocar excitações eletrônicas dos constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria. Essas excitações eletrônicas e as vibrações e torções nas ligações interatômicas dos constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria são detectadas através do espectro de absorção óptica (DANTAS, 1993).

Os espectros de absorção óptica, de uma determinada amostra, são obtidos através de espectrofotômetros apropriados para cada região espectral de interesse. A maioria dos espectrofotômetros registra diretamente a grandeza absorvância ou densidade óptica em função do número de onda dos fótons incidentes na amostra. A

absorbância ou densidade óptica representa o decréscimo de intensidade de fótons ao atravessar a matéria (DANTAS, 1993). Segundo a Lei de Beer, o decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra de espessura x é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes, dada por:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I, \quad (3.1)$$

onde I é a intensidade da luz incidente. Assim, resolvendo a equação diferencial (Equação (3.1)), tem-se que:

$$I = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (3.2)$$

onde α é definido como sendo o coeficiente de absorção óptica que tem a dimensão $[\text{distância}]^{-1}$.

A absorbância A (ou densidade óptica) tem como definição: $A = \log(I_0/I)$; conseqüentemente, sua relação com o coeficiente de absorção óptica α é dada por:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{2,303}{x} \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{2,303}{x} A. \quad (3.3)$$

Na absorção óptica, pode-se ter a absorbância ou densidade óptica A em função do comprimento de onda ou em função da energia dos fótons incidentes (DANTAS, 1993). A energia está relacionada com o comprimento de onda pela seguinte fórmula:

$$E(\text{eV}) = \frac{1239,8}{\lambda(\text{nm})}. \quad (3.4)$$

Através de Espectros de Absorção Óptica (EAO), é possível acompanhar a cinética de crescimento de PQs em matrizes vítreas, observando a evolução da(s) bandas de absorção quanto à posição, forma e largura de banda em função de tratamentos térmicos prévios, aos quais as amostras dopadas e co-dopadas foram submetidas. Portanto, podem-se tirar as seguintes conclusões básicas, a respeito da cinética de crescimento de PQs em vidros, utilizando-se os Espectros de Absorção Óptica (SILVA, 2004):

- a) Quando a Banda de Absorção Óptica (BAO) desloca-se para comprimentos de ondas crescentes, mantendo constantes a intensidade e a largura de banda, pode-se concluir que houve um crescimento do tamanho médio dos diâmetros dos PQs iniciais na matriz vítrea em função dos tratamentos térmicos sucessivos;
- b) Quando a BAO desloca-se para comprimentos de ondas crescentes, aumentando a intensidade e mantendo a largura de banda constante, pode-se concluir que houve um crescimento do tamanho médio dos diâmetros dos PQs iniciais como, também, o

aumento da densidade deles na matriz vítrea em função dos tratamentos térmicos sucessivos;

c) Quando a BAO desloca-se para comprimentos de ondas crescentes (ou não), mantendo a mesma intensidade (ou não) e o aumento da largura de banda, pode-se concluir que houve a formação de diferentes tamanhos de PQs em torno de um diâmetro médio, que absorvem energia bem próxima, formando uma banda de absorção, relativamente, mais larga; isto, também, em função de tratamentos térmicos.

3.3.2. Fotoluminescência (PL)

As medidas de fluorescência podem ser classificadas em dois tipos, a saber: fotoluminescência, no estado estacionário, e fotoluminescência, com resolução temporal. As medidas no estado estacionário são realizadas com iluminação e observação constantes, ou seja, as amostras são iluminadas com feixes de luz contínuos e a intensidade ou o espectro de emissão são captados pelo detector (LAKOWICZ, 2006).

O segundo tipo de medida, a resolvida no tempo, mede o decaimento na intensidade da luminescência da amostra quando ela é exposta a um pulso de luz com duração menor que o tempo de decaimento luminescente da amostra. Esse decaimento na intensidade é analisado por um detector com um tempo de resposta e as ordens de grandeza menores que o tempo de decaimento da amostra (LAKOWICZ, 2006).

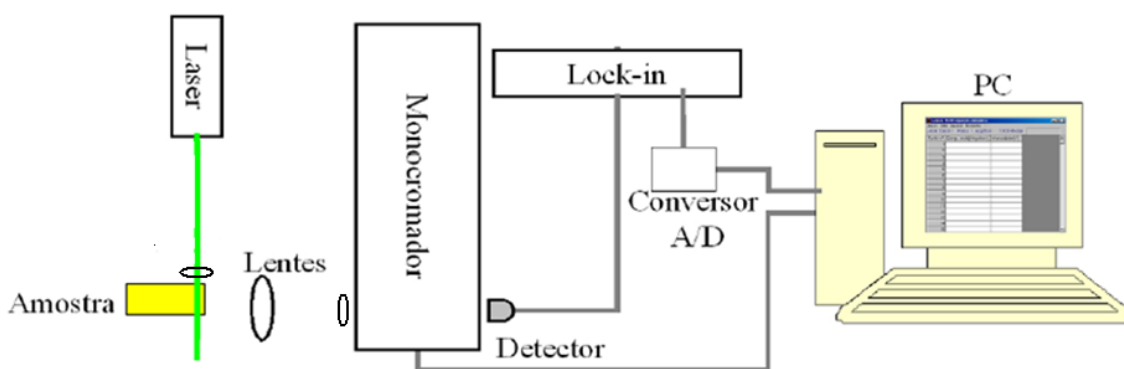


Figura 3.2. Representação esquemática da montagem experimental das medidas de PL. Apresentam-se separadamente os processos de excitação no sistema nanoestruturado e dopado com íons terras-raras.

As medidas de PL foram realizadas em temperatura ambiente com laser de excitação em 532 nm, pulsado com frequência de 200 Hz e potência de 150 mW (*Bei Jing Diode Pumped Laser Technology*). A montagem experimental é mostrada na

Figura 3.2, em que foi usado um amplificador *lock-in* da marca *Stanford Research Systems*, modelo SR530. A incidência do laser na amostra é perpendicular, e o feixe deve incidir bem perto da borda da amostra. A luminescência emitida pela amostra é focalizada no monocromador (modelo DK-480 da *Spectral Products*), que possui uma rede de difração com 600 linhas/mm, 60 mm de largura e distância focal de 50 cm. O sinal foi detectado pelo detector de InGaAs (fabricado pela *Electro-Optical Systems*, modelo IGA-030-H), que opera na faixa entre 900 e 1700 nm.

(a) Fotoluminescência de pontos quânticos

A técnica de fotoluminescência consiste essencialmente na criação do par elétron-buraco através da absorção da luz incidente em um cristal. O feixe incidente deve possuir fótons com energia, $h\nu_{exc}$, maior que o *gap* (E_g) do cristal, suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Ao ocorrer esse processo, o cristal se torna excitado, uma vez que o elétron, na banda de condução, e o buraco, na banda de valência, possuem excesso de energia em relação ao estado fundamental do sistema. O comportamento inicial dos portadores recém-criados envolve um processo denominado termalização.

Nesse processo, ocorre a relaxação do elétron para o fundo da banda de condução, e do buraco para o topo da banda de valência, através da emissão de fônons (recombinação não radiativa). Posteriormente, esses elétrons e buracos se recombinam por emissão espontânea de luz, emitindo fótons, característicos do material, com energia correspondente ou não ao valor do *gap* (GFROERER, 2000). Essa luz emitida é coletada e analisada espectralmente.

A Figura 3.3 ilustra o processo de absorção de fótons, com energia $h\nu_{exc}$, para a criação do par elétron-buraco, seguido da termalização, que posiciona os portadores nas extremidades das bandas e a recombinação radiativa, na qual ocorre a emissão de fótons a serem detectados e analisados espectralmente.

Através de Espectros de Fotoluminescência, também, é possível acompanhar a cinética de crescimento de PQs em matrizes vítreas, por meio da evolução da(s) bandas de emissão quanto à posição, forma e largura de banda em função de tratamentos térmicos prévios aos quais as amostras dopadas foram submetidas.

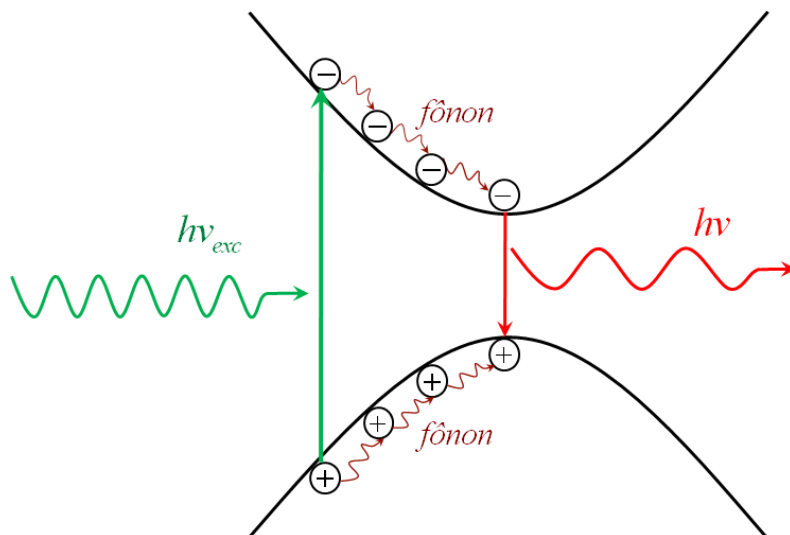


Figura 3.3. Representação dos processos de excitação e relaxação dos portadores na Fotoluminescência (PL) de semicondutores (FILHO, 1993).

Os processos de recombinação na PL podem ocorrer diretamente entre portadores ocupando o mínimo de energia das respectivas bandas ou precedida da captura do portador por estados que, eventualmente, estejam presentes, por influência de impurezas e/ou defeitos, no *gap* do material. Os níveis D (doador) e A (aceitador), presentes no *gap*, ilustram a possibilidade da existência de defeitos ou impurezas no cristal. As presenças desses níveis criam novas vias de recombinação radiativa: transição da banda de condução para o nível aceitador, transição do nível doador para a banda de valência e transição do nível doador para o nível aceitador (FILHO, 1993). Na Figura 3.4 são ilustrados alguns tipos de transições radiativas que podem ser estudadas pela técnica de fotoluminescência.

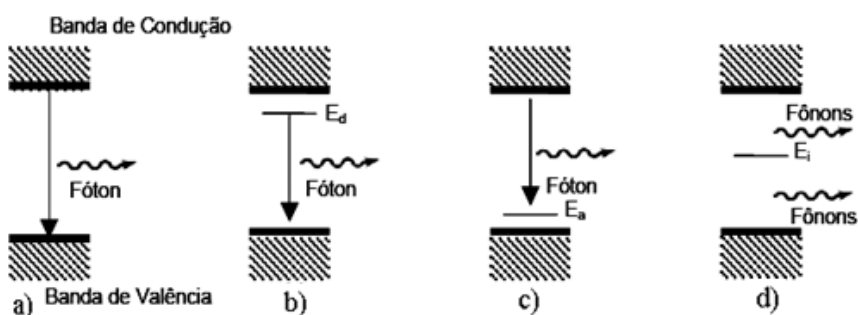


Figura 3.4. (a-d) Possíveis processos para a recombinação radiativa de portadores. a) Recombinação banda a banda; b) Recombinação através de um nível doador c) Recombinação através de um nível aceitador; d) Recombinação não radiativa através de um nível intermediário (FILHO, 1993).

(b) Fotoluminescência de íons terras-raras

O processo de luminescência está relacionado com as transições eletrônicas em um sistema seguido de emissão de um fóton, a qual pode ocorrer entre um estado eletrônico excitado e qualquer outro, desde que a transição não seja proibida, de menor energia, em que ela é liberada pelo sistema através de fóton da forma $E_{i-f} = h\nu$, onde $E_{i-f} = E_i - E_f$, conforme ilustrado na Figura 3.5.

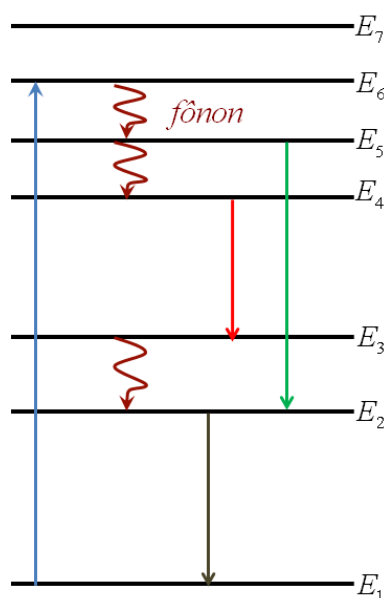


Figura 3.5. Diagrama de níveis eletrônicos ou estados de energia de um íon qualquer, contendo processos de excitação, transições radiativas por emissão espontânea e transições não radiativas através de fônons (NASCIMENTO, 2004).

Por meio do mecanismo de excitação, o elétron no estado fundamental de energia (E_1) absorve um fóton e passa ao estado excitado de energia E_6 — seta ascendente contínua na Figura 3.5. O mesmo elétron pode retornar ao seu estado fundamental por vários caminhos como, por exemplo, o da Figura 3.5, em que o elétron pode ocupar o estado de energia E_4 por irradiação de fônons da rede vítrea ou cristalina. Esses fônons são gerados pelos processos de transições entre os estados do íon $E_{6 \rightarrow 5} = h\nu_1$ e $E_{5 \rightarrow 4} = h\nu_2$ respectivamente, denominados processos não radiativos (setas na cor marrom da Figura 3.5). Essas interações com fônons da rede vítrea ou cristalina provocam o aumento da temperatura do material, dependendo do meio hospedeiro, das interações ocorridas entre os íons e os orbitais. Considerando-se que o elétron esteja no estado de energia E_4 , ele poderá decair para os estados E_3 , E_2 ou E_1 de forma radiativa, cujo aparato experimental utilizado para obter o respectivo espectro de fotoluminescência está esquematizado na Figura 3.2.

3.3.3. Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT)

Para a medida do decaimento temporal da luminescência das amostras, deve-se ligar o laser sobre elas o tempo suficiente para que o sistema absorva a radiação, e é preciso desligar o laser o tempo suficiente para que o sistema decaia de forma espontânea.

As medidas de Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT), observando a transição em 1536 nm do nível $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} , foram obtidas à temperatura ambiente de forma análoga às de PL, exceto por utilizar um *shopper* com frequência 40 Hz e um amplificador de sinal pelo SR445A da *Stanford Research Systems*. Utilizou-se o detector de InGaAs (fabricado pela *Electro-Optical Systems* modelo IGA-010-H), que apresenta tempo de resposta mais rápido que aquele utilizado para as medidas PL. A aquisição do sinal foi obtida pelo osciloscópio MO-2300 da *Minipa*.

A Figura 3.6 apresenta um esquema da montagem experimental utilizado nas medidas de PLRT.

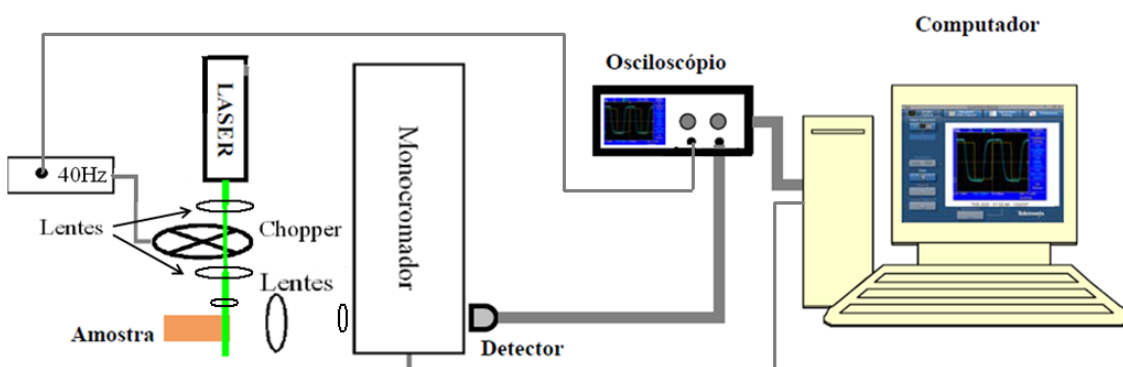


Figura 3.6. Representação esquemática da montagem experimental das medidas de PLRT.

3.4. Caracterização Estrutural

3.4.1. Difractometria de Raio-X (DRX)

Difração é um fenômeno que ocorre com as ondas quando elas passam por um orifício ou contornam um objeto cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda. Por volta de 1912, Max Von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de Raios-X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. As primeiras experiências foram realizadas por dois alunos de Laue, Walter Friedrinch e Poul Knipping. Um ano depois, Willian Henry Bragg apresentou uma explicação simples para os feixes de Raio-X difratados por um cristal. Ele supôs que as ondas incidentes são refletidas especularmente (o ângulo de incidência

é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos no interior do cristal, uma que cada plano reflete apenas uma pequena parte da radiação. Os feixes difratados são formados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva (NAVES, 2006). Os planos paralelos de rede são separados por uma distância interplanar d , como indicado na Figura 3.7.

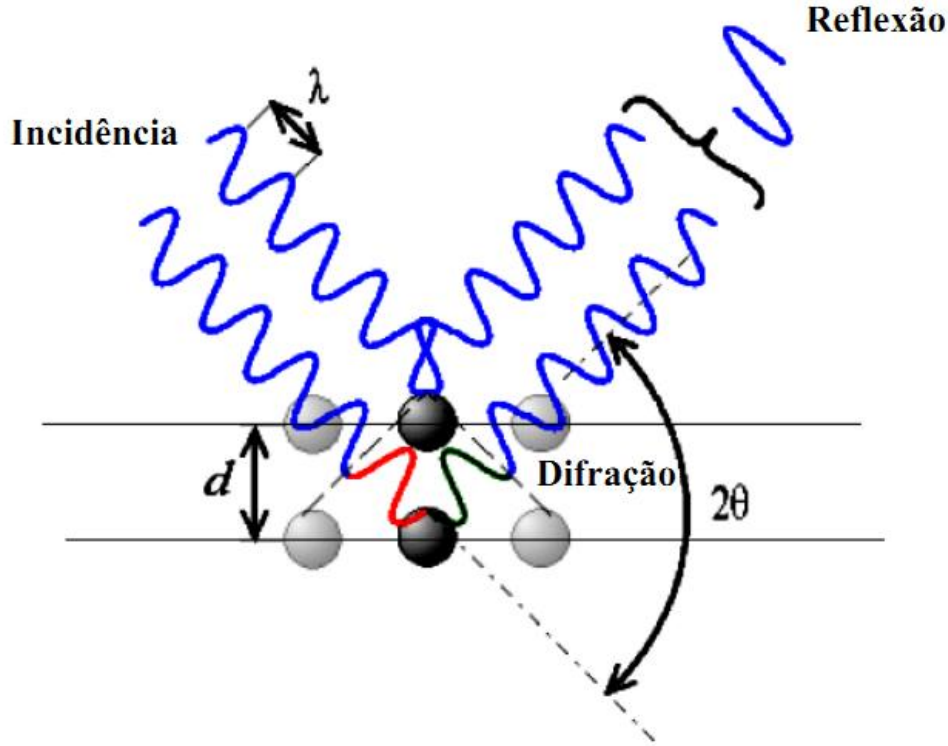


Figura 3.7. Representação da difração de raio-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d (NAVES, 2006).

A diferença de caminho para os dois feixes, incidentes e difratados, é $2d_{hkl}\sin\theta$, onde θ é o ângulo medido a partir do plano de átomos. A interferência construtiva da radiação provenientes de planos sucessivos ocorre quando a diferença desse caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda (λ), escrita como:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (3.5)$$

A Equação 3.4 apresenta a lei de Bragg, com $d = 1/|H_{hkl}|$ onde h , k , e l são os índices de Miller, $\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ é o vetor de difração, $\vec{a}^* = (\vec{b} \times \vec{c})/v$, $\vec{b}^* = (\vec{c} \times \vec{a})/v$ e $\vec{c}^* = (\vec{a} \times \vec{b})/v$, são vetores recíprocos da rede cristalina, $v = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ é o volume da célula unitária. A lei de Bragg é, portanto, uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina.

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raio-X é a mais a mais indicada na determinação de fases cristalinas presentes em materiais vítreos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda do raio-X. Ao incidir um feixe de raio-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. As vantagens da técnica de DRX para a caracterização de fase são: a simplicidade e a confiabilidade dos resultados obtidos, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

Os Raios-X são radiações eletromagnéticas, resultam da excitação de átomos (ou íons) no interior de uma fonte selada e mantida em alto vácuo, consiste basicamente de um filamento aquecido (cátodo), que é uma fonte de elétrons, e de um alvo metálico (ânodo) de natureza diversa (Cu, Co, etc). A aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo faz com que os elétrons emitidos pelo filamento incandescente sejam acelerados em direção a esse último, colidindo com o alvo metálico, à transformação da energia cinética adquirida em calor, havendo excitação dos elétrons em níveis mais energéticos. Cada elemento ou substância possui uma característica única, quanto à posição angular e intensidade do perfil de difração, que é a sua impressão digital (NAVES, 2006). Cada elemento em uma mistura produz um difractograma único e independente de outros elementos presentes (DANA, 1984). A partir do difractograma obtido pela interferência dos Raios-X refletidos pelos planos cristalinos da amostra, compara-se a localização dos picos com os valores da ficha padrão ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), e a estrutura cristalina dos materiais podem ser identificadas.

3.5.Caracterização Morfológica

3.5.1. Microscopia de Força Atômica

Essa técnica permite determinar o tamanho do raio médio dos nanocristais em uma determinada área nanométrica do material em estudo. Na Microscopia de Força Atômica, uma sonda extremamente fina ($\sim 100 \text{ \AA}$ de diâmetro na extremidade da sonda) varre a superfície da amostra em inspeção. A sonda (agulha) é montada sobre a extremidade livre de uma alavanca (cantilever) que mede entre 100 e 200 μm de comprimento. Quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças de interação

sonda-amostra surgem e fazem a alavanca defletir. Essa deflexão é monitorada por um detector à medida que a sonda varre a superfície. O sinal de deflexão da alavanca pode ser utilizado pelo computador para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra, bastando fazer uma conversão da variação do sinal no detector em variação de altura na amostra. Entretanto, esse processo de conversão é complicado e o método mais utilizado na geração de imagens topográficas é o seguinte: determina-se uma força que se quer aplicar constantemente sobre a amostra, ou seja, determina-se um valor do sinal que deve ser permanentemente observado pelo detector.

O computador, então, durante a varredura ajusta a posição vertical da amostra, através do “scanner” piezoelétrico, de maneira a manter a força, ou o sinal, no valor previamente determinado. A variação de altura no “scanner” corresponde exatamente à variação topográfica na amostra, e assim a morfologia da amostra é revelada diretamente, sem a necessidade de conversão do sinal do detector. As forças de interação sonda-amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda-amostra, conforme mostra a Figura 3.8. As longas distâncias ($d > 1\mu m$), praticamente não há qualquer interação. À medida que a sonda se aproxima da amostra ($d \leq 50nm$), forças atrativas passam a atuar entre a sonda e amostra – tipicamente, forças de Van der Waals. A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda, conforme mostra a Figura 3.8, até que a separação seja da ordem da separação inter-atômica ($d \approx 0,5nm$). A partir deste ponto, fortes forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar, e a força resultante total passa a ser repulsiva. Nesta região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra.

Conforme o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, pode-se definir alguns modos de operação na técnica de AFM. São eles: *Contato* (C), onde a interação sonda-amostra é repulsiva; *Não-Contato* (NC), com interação atrativa; e *Contato Intermitente* (CI), onde o regime ora é atrativo, ora é repulsivo. As regiões de interação destes modos podem ser identificadas na Figura 3.8. A escolha da utilização de cada modo depende das características da superfície da amostra e das propriedades que se está interessado em analisar.

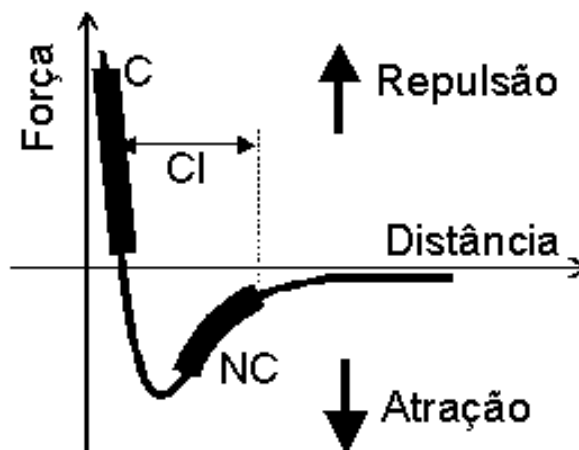


Figura 3.8. Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas (CHINAGLIA, 2002).

A Figura 3.9 mostra o esquema específico do AFM, o qual possui os seguintes componentes básicos: *scanner* piezoelétrico (um dispositivo que sofre deslocamentos micrométricos quando uma tensão é aplicada entre seus elétrodos), laser, agulha (*probe tip*), cantilever (braço com uma extremidade livre na qual é colocada a agulha), fotodetector de posição, circuito de realimentação e parte computacional.

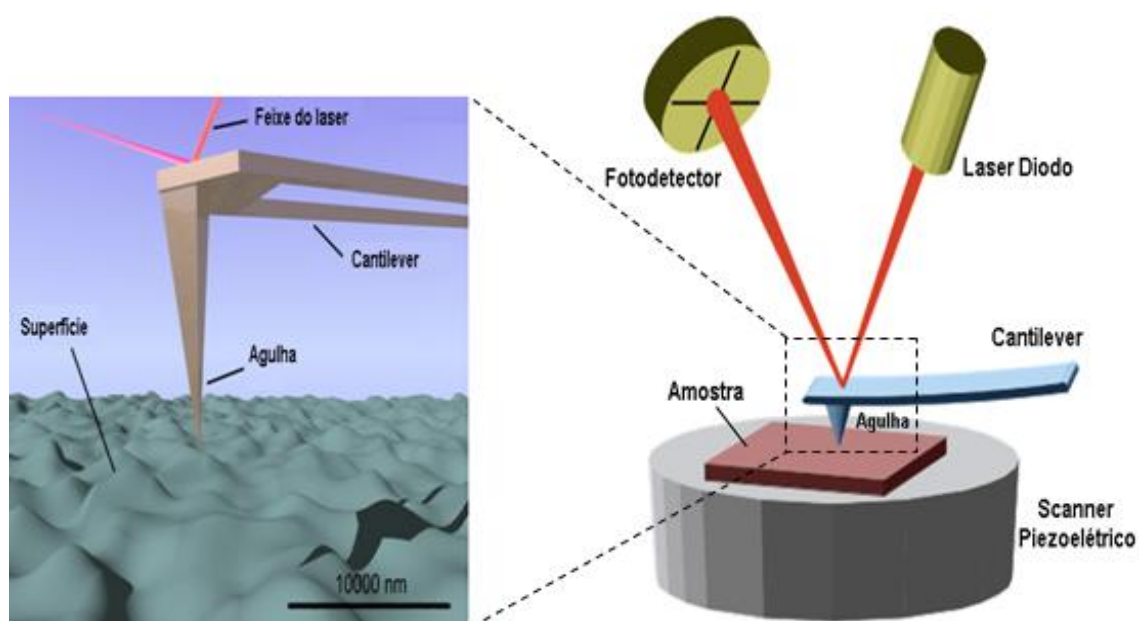


Figura 3.9. Representação esquemática de um Microscópio de Força Atômica (NETO, 2009).

As propriedades estruturais dos nanocristais crescidos em matrizes vítreas, quanto à homogeneidade de tamanhos e de distribuição espacial já foram observadas

através de imagens de AFM (DANTAS, 2002). Essa técnica permite, também, determinar o tamanho médio dos nanocristais em uma determinada área nanométrica do material em estudo.

Capítulo 4

4. Resultados e Discussões

4.1. Análise Diferencial Térmico (DTA)

As curvas de DTA foram obtidas para as amostras pulverizadas, onde foi utilizado um analisador diferencial térmico Shimadzu DTA-50 com uma taxa de aquecimento de 20°C/min. Assim, foi possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) de cada amostra com uma incerteza de $\pm 5^\circ\text{C}$. Essas medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), em Uberlândia, Minas Gerais.

A Figura 4.1 apresenta as curvas de DTA para cada grupo de amostras utilizadas nesse trabalho que foram tratadas a 550°C por 0, 6 e 12 h, como mostrado em cada painel: (a) SNABP, (b) SNABP + 1,5[S](%wt), (c) SNABP + 1,5[Er₂O₃](%wt) e (d) SNABP + 1,5[S + Er₂O₃] (%wt). Observa-se que o aumento no tempo de tratamento térmico não provocou mudanças significativas na T_g de cada grupo de amostra, dando fortes indícios de que o tratamento térmico não causa mudanças na estrutura do sistema vítreo, ou seja, não favorece a cristalização do sistema vítreo. As amostras SNABP (Figura 4.1(a)) e SNABP + 1,5[Er₂O₃] (%wt) (Figura 4.1(b)) possuem T_g praticamente constante em torno de 480°C. Em adição, nas amostras dopadas com enxofre (S), pode-se observar um aumento na T_g para um valor em torno de 490°C. Esse efeito é mostrado na Figura 4.1(c) para a amostra SNABP + 1,5[S] (%wt), bem como na Figura 4.1(d) para a amostra SNABP + 1,5[S + Er₂O₃](%wt).

O efeito da dopagem com íons Er³⁺ pode ser analisado por meio de uma comparação entre os resultados das Figuras 4.1(a) e 4.1(b), bem como entre aqueles das Figuras 4.1(c) e 4.1(d). Uma vez que nenhuma mudança significativa na temperatura de transição vítrea foi observada com a adição desses íons, pode-se concluir que eles não causam mudanças estruturais do sistema vítreo SNABP. Em contraste, foi observado que o aumento da concentração de íons Er³⁺ causa mudanças na estrutura de outro sistema vítreo (ZHANG & POULAIN, 1998).

Em todas as curvas de DTA mostradas nas Figuras 4.1(a), (b), (c) e (d), observa-se que matriz vítrea SNABP dopada (ou não dopada) não apresenta nenhum pico de cristalização, comprovando a sua alta estabilidade térmica. Portanto, pode-se

garantir que durante o tratamento térmico de cada amostra não há cristalização da matriz SNABP. Além disso, diante das temperaturas de transição vítrea encontradas para as amostras, em torno de 480°C ou 490°C, foi possível confirmar que a temperatura de 550°C é completamente adequada para o tratamento térmico das amostras. Assim, essa temperatura (550°C) é capaz de promover a difusão dos íons precursores Pb^{2+} e S^{2-} que estão inseridos na matriz vítrea, favorecendo a formação e o crescimento de PQs de PbS sem que ocorra a cristalização da matriz vítrea SNABP.

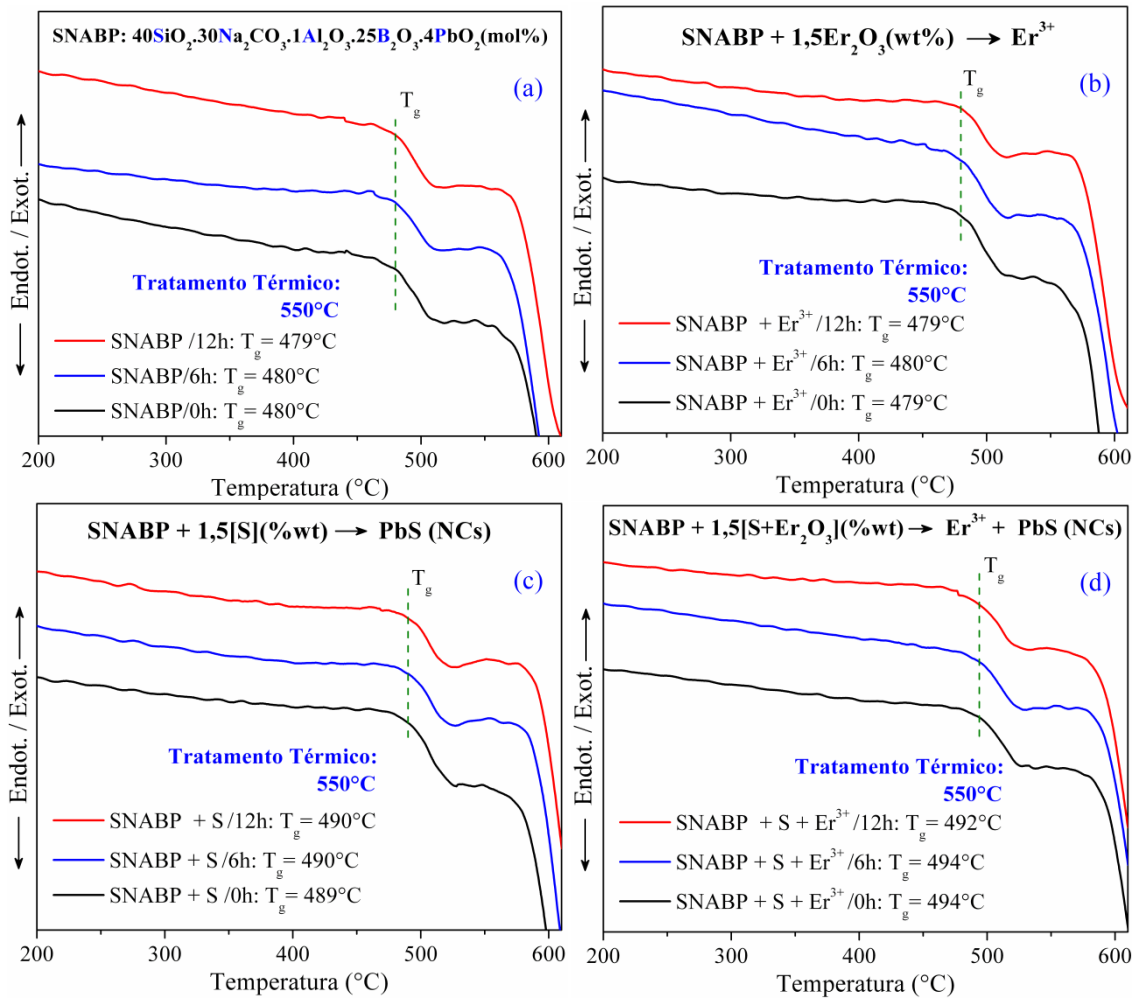


Figura 4.1. Curvas de DTA para as amostras: (a) SNABP, (b) SNABP + $1,5[\text{Er}_2\text{O}_3]$ (wt%), (c) SNABP + $1,5[\text{S}]$ (%wt) e (d) SNABP + $1,5[\text{S} + \text{Er}_2\text{O}_3]$ (%wt) que foram tratadas a 550°C por 0, 6 e 12 h.

A Figura 4.2 apresenta uma comparação entre as curvas de DTA das amostras SNABP, SNABP + $1,5[\text{Er}_2\text{O}_3]$ (%wt), SNABP + $1,5[\text{S}]$ (%wt) e SNABP + $1,5[\text{S} + \text{Er}_2\text{O}_3]$ (%wt) que foram tratadas à 550°C por 12 h. Como já foi mencionado anteriormente, existe uma incerteza de $\pm 5^\circ\text{C}$ no valores obtidos para a temperatura de transição vítrea de cada amostra. Assim, observam-se claramente na Figura 4.2 os dois

valores distintos: (i) $T_g \sim 480^\circ\text{C}$ para as amostras não dopadas com enxofre (S); e (ii) $T_g \sim 490^\circ\text{C}$ para as amostras dopadas com enxofre (S). Esse comportamento confirma que ocorreu uma mudança estrutural da matriz vítrea, dando indícios de que houve a formação de PQs de PbS. O mesmo efeito também acontece para as amostras que não foram submetidas ao tratamento térmico, como mostrado nas Figuras 4.1(c) e (d).

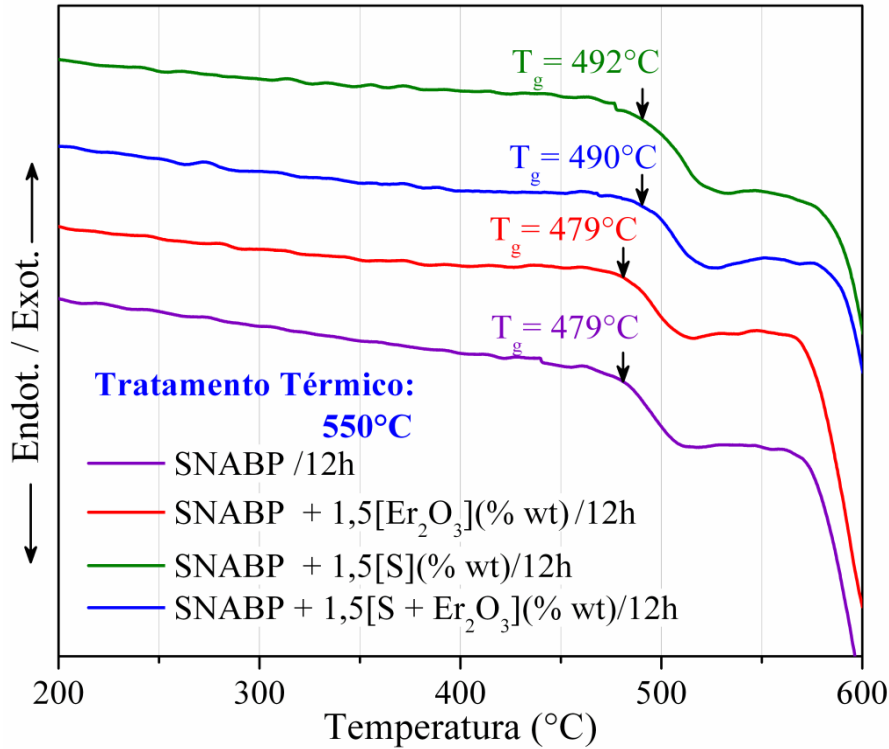


Figura 4.2. Curvas de DTA para as amostras: (a) SNABP, (b) SNABP + 1,5[Er₂O₃](% wt), (c) SNABP + 1,5[S](% wt) e (d) SNABP + 1,5[S + Er₂O₃](% wt) que foram tratadas a 550°C por 12 horas.

4.2. Absorção Óptica (AO)

A caracterização por Absorção Óptica (AO) é uma ferramenta muito importante no estudo de Nanocristais (NCs) e íons terras-raras. A partir dos espectros de AO pode-se acompanhar a cinética de crescimento dos NCs, ou seja, a formação e o crescimento destes através do deslocamento da banda de AO, enquanto que, para os íons terras-raras, é possível identificar as transições características dos seus respectivos estados eletrônicos e também obter alguns parâmetros espectroscópicos.

Todas as amostras, inclusive a matriz vítrea SNABP, foram submetidas a tratamentos térmicos a 550°C por intervalos de tempos crescentes. Dessa forma, é possível observar nos espectros de AO, obtidos à temperatura ambiente (300K), se ocorreu: (i) a formação de estruturas na matriz SNABP não dopada; (ii) a formação de NCs nas amostras dopadas com Enxofre; e (iii) a incorporação dos íons Érbio com

estado de oxidação 3+ no sistema vítreo. Os espectros foram obtidos no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), em Uberlândia, Minas Gerais, onde se utilizou um espectrômetro Shimadzu UV-3600 operando entre 190 e 3300 nm, com uma configuração de feixe duplo e resolução espectral de 1 nm.

A Figura 4.3 apresenta os espectros de AO da matriz vítrea SNABP, que foi submetida a diversos tempos de tratamento térmico. A absorção observada em torno de 400 nm é característica da matriz vítrea SNABP. Pode-se observar que a matriz vítrea SNABP apresenta duas bandas de AO em torno de 430 nm (2,89 eV) e 652 nm (1,9 eV), antes mesmo do tratamento térmico, e que essas bandas não se modificam com o aumento do tempo deste tratamento. Possivelmente, essas duas bandas estão associadas aos *gaps* de energia do PbO *bulk*: *gap* direto (~2,89 eV) e *gap* indireto (~1,9 eV) (LANDOLT-BORNSTEIN, 1982; SILVA et al., 2004). Isso mostra que a taxa de resfriamento não foi alta o suficiente, de tal forma que evitasse a formação do óxido de Chumbo no resfriamento do *melt*.

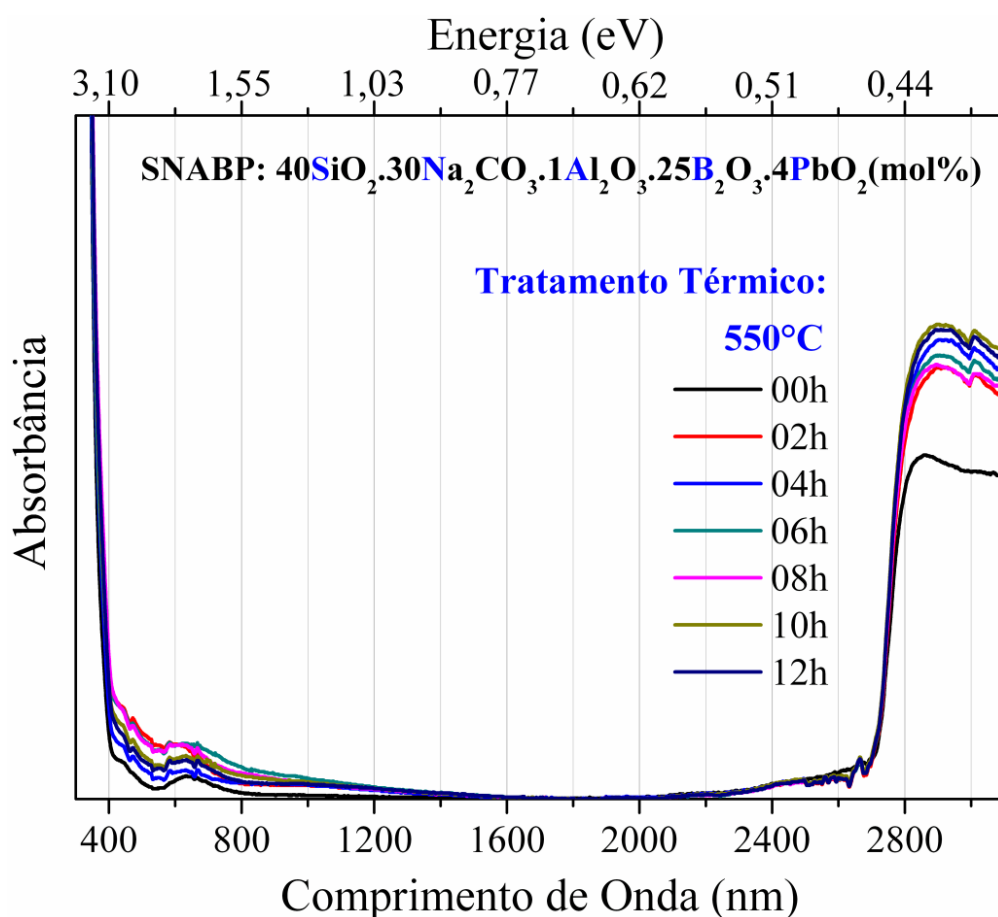


Figura 4.3. Espectros de AO da matriz vítrea SNABP à temperatura ambiente.

Observa-se que a matriz não apresenta nenhuma banda de AO no intervalo de 700 a 2625 nm. Assim sendo, pode-se garantir que qualquer banda de AO que surgir nessa matriz, quando ela estiver dopada com Enxofre, será devida à formação de NCs de PbS durante o tratamento térmico.

Observa-se, também, na Figura 4.3 que, a partir de aproximadamente 2625 nm, há duas bandas de AO, e essas bandas são atribuídas a diferentes grupos de silanóis (hidroxilas OH⁻ ligadas a átomos de silício) (NAWROCKI, 1997). Essas bandas de AO atribuídas a absorções de hidroxilas são também conhecidas como banda da água. A primeira banda de AO surge após duas horas de tratamento térmico, em torno de 2665 nm (3752 cm^{-1}), e é atribuída a grupos de silanóis isolados ou também na forma de grãos. A segunda banda de AO (uma larga absorção), em torno de 2850 nm (3500 cm^{-1}), é atribuída a silanóis ligados à estrutura vítrea (NAWROCKI, 1997). Assim, pode-se concluir que o tratamento térmico favoreceu a formação de grupos de silanóis isolados na matriz SNABP, sendo que esses diferentes grupos de silanóis foram observados em todas as amostras, sendo elas dopadas ou não.

A Figura 4.4 mostra os espectros de AO (à temperatura ambiente) da matriz SNABP + 1,5 [Er₂O₃] (wt%) que foi tratada termicamente a 550°C por tempos crescentes. Identificaram-se na figura as absorções características dos íons de Érbio (Er³⁺) e também os grupos silanóis a partir de 2625 nm (NAWROCKI, 1997).

Pode-se realizar um estudo dos estados de energia dos íons terras-raras por meio dos espectros de AO, onde as bandas presentes nos espectros representam possíveis transições permitidas entre os níveis eletrônicos desses íons.

Para obter uma análise mais detalhada dos espectros de AO da matriz SNABP +1,5 [Er₂O₃] (wt%), dividiu-se a Figura 4.4 em três regiões espectrais diferentes, como mostradas a seguir. Na Figura 4.5 pode-se notar, a partir de 2625 nm aproximadamente, os grupos de silanol, onde após duas horas de tratamento térmico observa-se a presença dos grupos de silanol isolado, assim como foi observado na matriz não dopada. Pode-se verificar que essas bandas não apresentam mudanças significativas com o aumento do tempo de tratamento térmico, mantendo-se praticamente constantes. Assim, pode-se concluir que o tratamento térmico não altera a densidade de hidroxilas presentes na matriz dopada com 1,5 [Er₂O₃] (wt%).

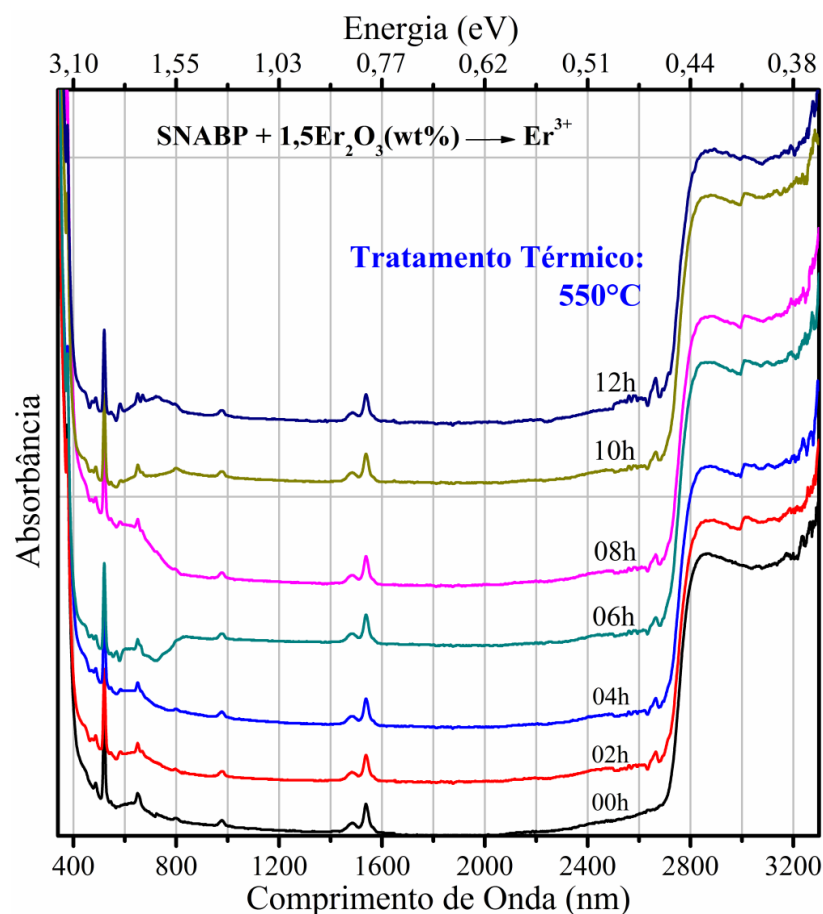


Figura 4.4. Espectros de AO à temperatura ambiente da matriz SNABP dopada com 1,5[Er₂O₃] (wt%), submetida a 550°C por intervalos de tempos crescentes. O espectro da matriz SNABP não dopada é também mostrado para comparação.

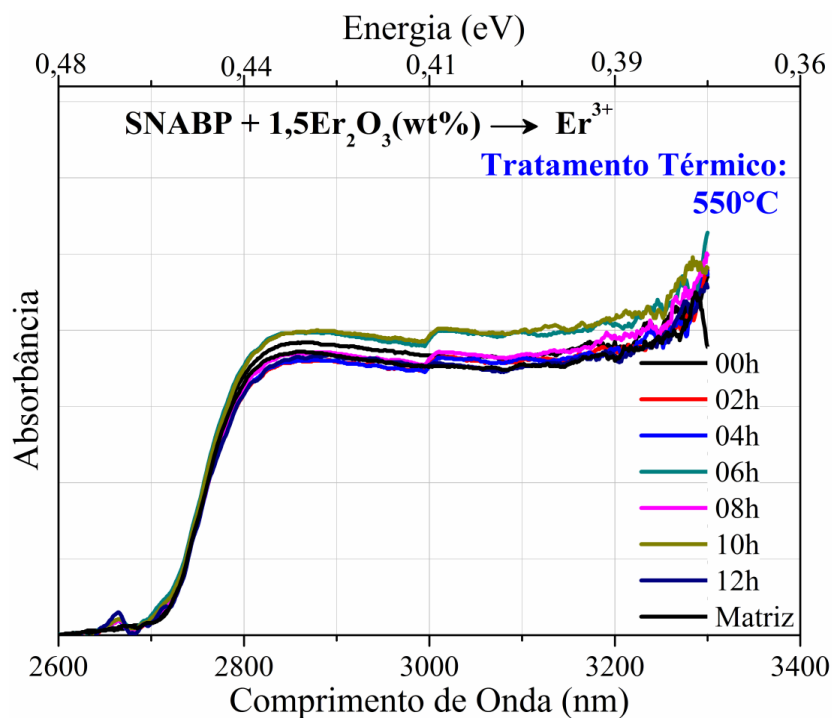


Figura 4.5. Espectro de AO à temperatura ambiente da matriz SNABP dopada com 1,5[Er₂O₃] (wt%), mostrando, apenas, a absorção dos grupos de silanóis (banda da água).

Verifica-se que a densidade de hidroxilas não sofre mudanças significativas ao se adicionar Er_2O_3 na matriz SNABP. Isso se torna possível por proporcionar uma atmosfera rica em Carbono, na síntese das amostras.

As Figuras 4.6 (a) e (b) mostram os espectros de AO da matriz SNABP dopada com 1,5[Er_2O_3] (wt%) que foram obtidos à temperatura ambiente (300K), em que cada banda corresponde a uma transição eletrônica característica do íon Er^{3+} , do estado fundamental para um estado mais energético.

Pode-se observar na Figura 4.6, que o aumento do tempo de tratamento térmico não altera a posição das bandas de AO; isso dá indícios de que o tratamento térmico não altera o meio onde os íons Er^{3+} estão inseridos. A partir da literatura, foi possível identificar todas as transições características do íon Er^{3+} em todos os espectros de AO mostrados na Figura 4.7 (CARNALL, 1968).

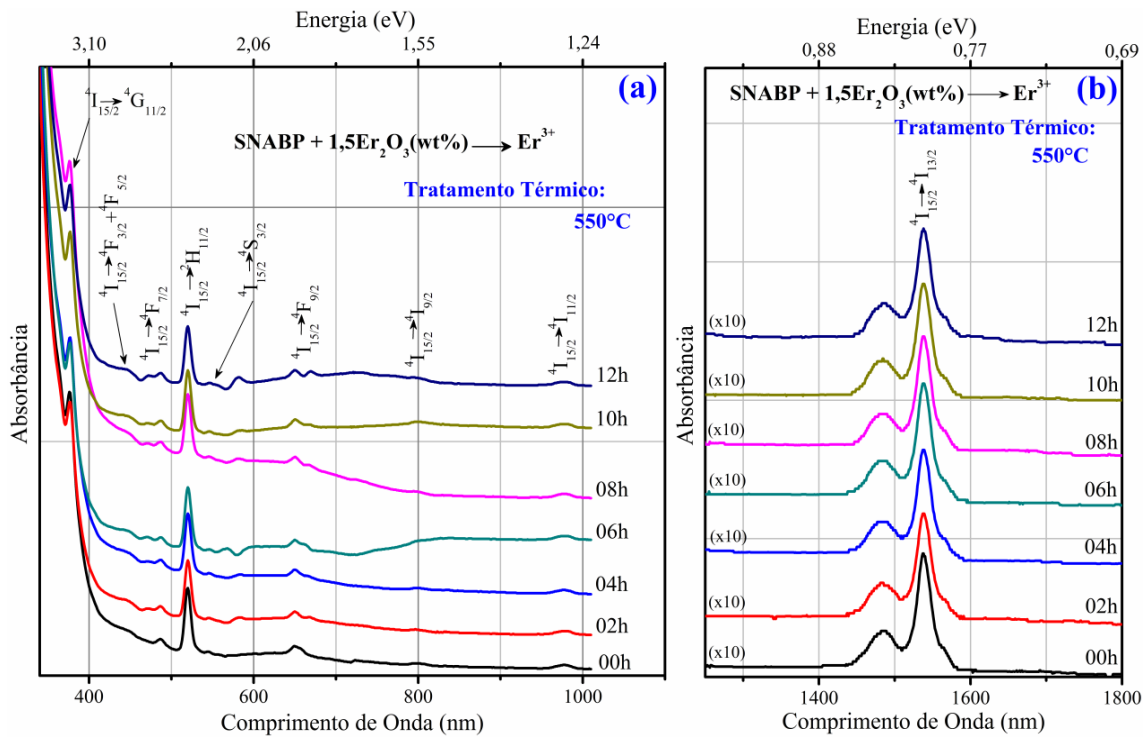


Figura 4.6. (a) Espectros de AO à temperatura ambiente da matriz SNABP dopada com 1,5[Er_2O_3] (wt%), destacando as transições do Er^{3+} do Ultravioleta ao Infravermelho, próximos. Em (b) são mostrados os mesmos espectros em uma região onde apenas a transição $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} é observada.

A Tabela 4.1 apresenta os valores de energia das transições identificadas nos espectros de AO na Figura 4.6, tanto experimentais quanto teóricos, os quais foram calculados por W. T. Carnall (1968).

Observa-se que há pequenas diferenças entre os valores das posições das transições, obtidos pelos cálculos feitos por W. T. Carnall (1968), e os observados experimentalmente nos espectros de AO (Figura 4.6). Essas diferenças estão relacionadas ao meio hospedeiro onde os íons de Er^{3+} estão inseridos.

Tabela 4.1. Transições, comprimentos de onda (λ_{Pico}), energia calculada, experimental e a diferença entre elas. Transição via Dipolo Elétrico (DE) e Transição via Dipolo Magnético (DM) (CARNALL, 1968).

Transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow$	λ_{Pico}	Energia (cm^{-1})		ΔE (cm^{-1})	Mecanismo
		Experimental	Calculada		
$^4\text{I}_{13/2}$	1537	6503,5	6547	-43,5	DM/DE
$^4\text{I}_{11/2}$	977	10228,8	10177	51,8	DE
$^4\text{I}_{9/2}$	800	12503,7	12325	178,7	DE
$^4\text{F}_{9/2}$	650	15381,2	15144	237,2	DE
$^4\text{S}_{3/2}$	546	18319,9	18305	14,9	DE
$^2\text{H}_{11/2}$	520	19236,5	19211	25,5	DE
$^4\text{F}_{7/2}$	486	20548,7	20300	248,7	DE
$^4\text{F}_{5/2}$	####	####	21950	####	DE
$^4\text{F}_{3/2}$	####	####	22308	####	DE
$^4\text{G}_{11/2}$	376	26601,5	26434	167,5	DE

Com base na literatura (CARNALL, 1968) apresenta-se a Figura 4.7 um diagrama de energia dos íons Er^{3+} , com as transições permitidas pela teoria Judd-Ofelt. Observa-se que nem todas as transições dos íons Er^{3+} puderam ser identificadas nos espectros de AO (Figura 4.6). Isso ocorre pelo fato de o *gap* de energia da matriz sobrepor as transições das mais altas energias e também por se utilizar uma baixa concentração de óxido de Érbio na síntese da amostra.

Com base na Figura 4.6 e na Tabela 4.1, pode-se observar também que as posições das bandas de AO dos íons Er^{3+} não se deslocam com o aumento do tempo de tratamento térmico. Isso indica que o tratamento térmico não perturba, de maneira significativa, a posição dos estados eletrônicos dos íons de Er^{3+} .

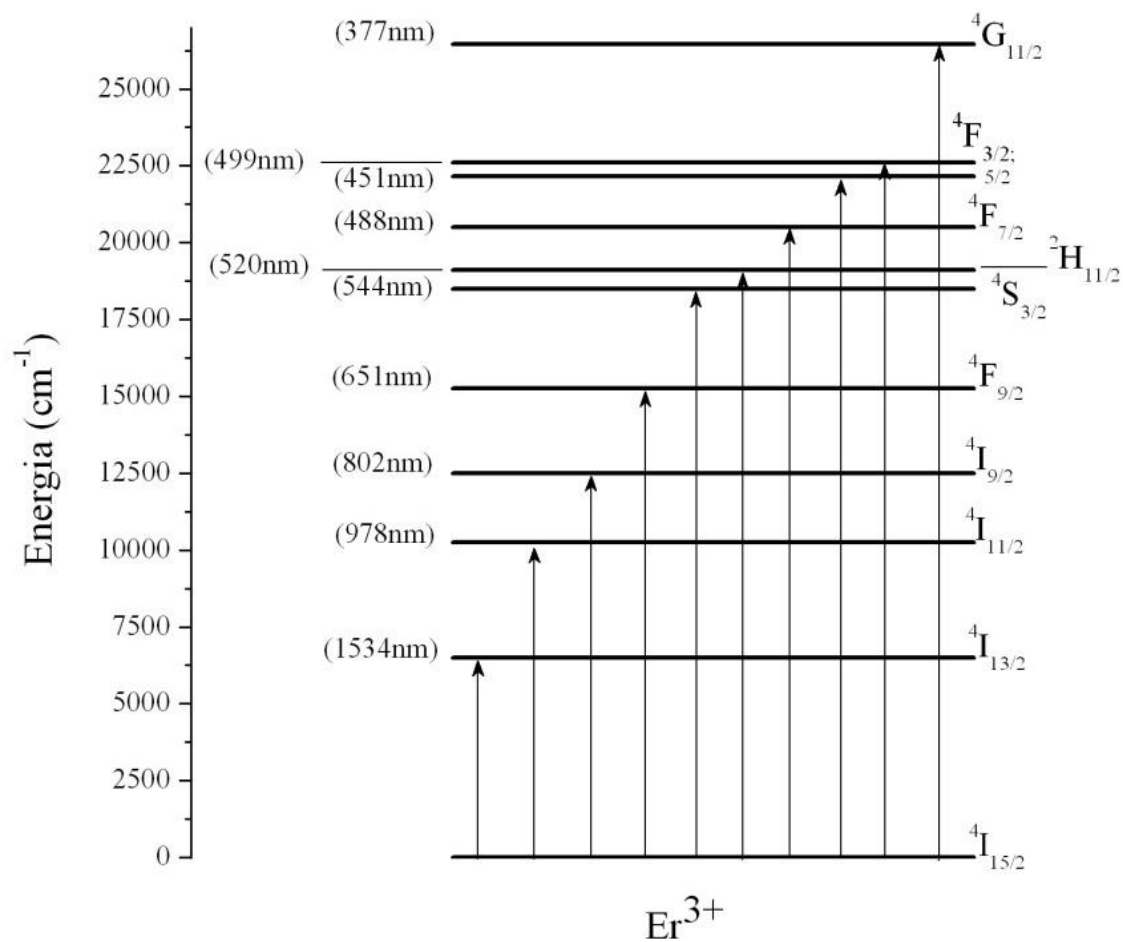


Figura 4.7. Diagrama de energia dos íons de Er^{3+} , mostrando suas transições eletrônicas de absorção, que podem ser confirmadas com base na literatura (CARNALL, 1968).

A Figura 4.8 apresenta os espectros de AO, à temperatura ambiente (300K), referentes às amostras SNABP + 1,5[S] (%wt) que foram tratadas a 550°C por intervalos de tempos crescentes.

A partir desses espectros de AO, pode-se acompanhar a formação e o crescimento dos NCs de PbS, ou seja, a cinética de crescimento. O deslocamento da banda de AO para maiores comprimentos de onda (menores energias), com o aumento no tempo de tratamento térmico, confirma o enfraquecimento do confinamento quântico e o aumento do diâmetro médio dos NCs de PbS.

Verifica-se que antes do tratamento térmico houve a formação de uma banda de AO bastante larga, em torno de 1150 nm (1,08 eV), indicando a formação de NCs de PbS com propriedades de confinamento quântico (ou seja, Pontos Quânticos), uma vez que o *gap* de energia do PbS *bulk* à temperatura ambiente corresponda a aproximadamente 0,41 eV (3022 nm) (GRAHN, 1999). Isso mostra que a taxa de resfriamento não foi alta o suficiente para evitar que os precursores de Pb^{2+} e S^{2-} se

ligassem, formando Pontos Quânticos (PQs) no processo de resfriamento do *melt*. Na Figura 4.8 é possível verificar que, em duas horas de tratamento térmico, houve a formação de uma banda de AO em torno de 1135 nm (1,09 eV), indicando a formação de PQs de PbS. Essa banda se desloca para maiores comprimentos de onda com o aumento do tempo de tratamento térmico, o que evidencia o aumento do diâmetro médio dos PQs.

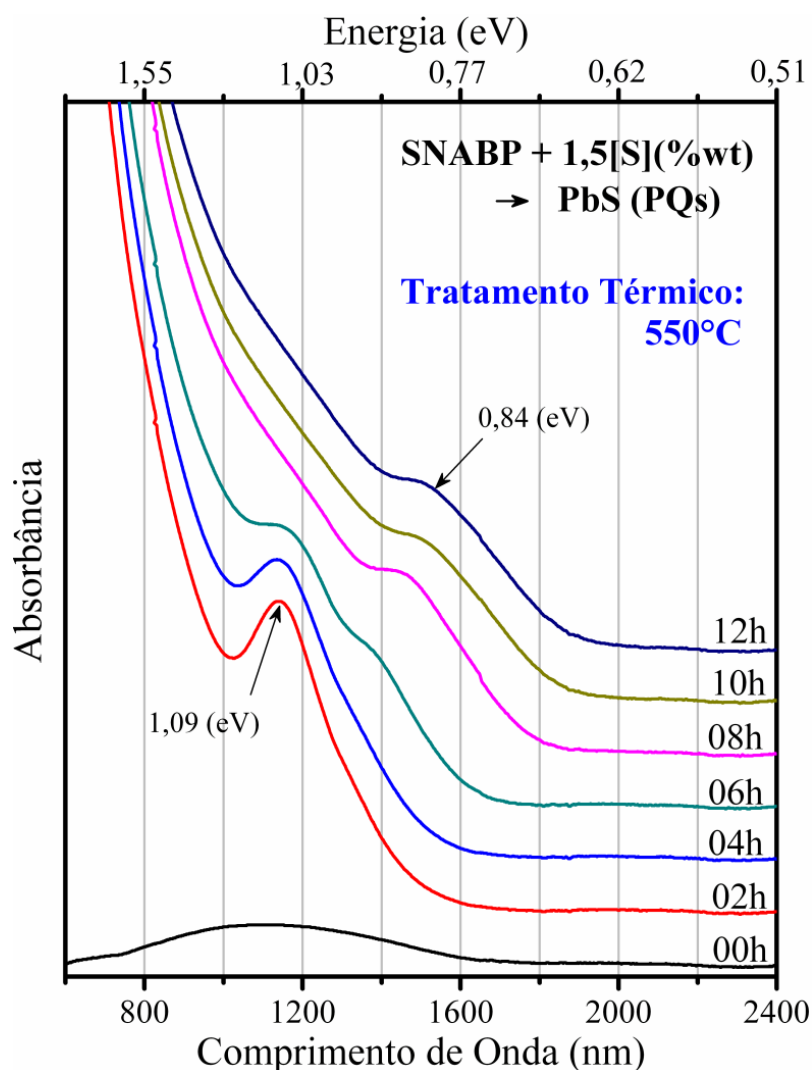


Figura 4.8. Espectros de AO à temperatura ambiente referente às amostras SNABP + 1,5[S] (%wt) que foram submetidas ao tratamento térmico a 550°C por intervalos de tempos crescentes.

Observa-se que, em seis horas de tratamento térmico, houve a formação de duas bandas de AO: a primeira, em torno de 1335 nm (0,929 eV); e a segunda, em torno de 1141 nm (1,086 eV). A origem dessa segunda banda (1,086 eV) pode estar relacionada à formação de um novo grupo de PQs de PbS com tamanho médio menor que o do

primeiro grupo, ou talvez esteja relacionada a uma segunda transição eletrônica no primeiro grupo de PQs de PbS já formado.

Com o objetivo de eliminar essa dúvida, foi realizada uma comparação com os resultados da literatura obtidos pelo método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ (4×4) para PQs de PbS crescidos na mesma matriz vítrea SNABP (NAVES, P. M. et al., 2006) (Figura 4.9).

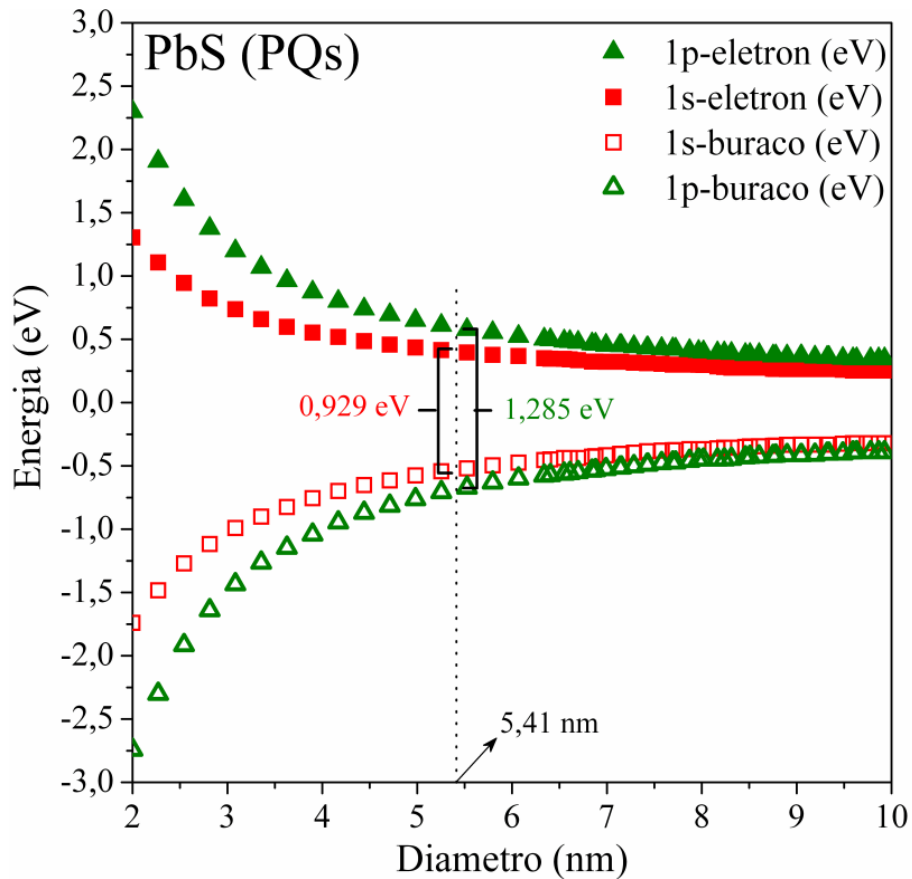


Figura 4.9. Cálculo dos níveis de energia para as bandas de condução e de valência dos PQs de PbS (KANG & WISE, 1997; NAVES, P. M. et al., 2006). As energias das transições observadas no espectro de AO são também mostradas.

A Figura 4.9 apresenta os resultados do método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ (4×4), em que a primeira transição observada na Figura 4.8 (0,929 eV) corresponde a PQs de PbS com diâmetro médio de 5,41 nm. Ao analisar a Figura 4.9, pode-se observar que, para PQs com este diâmetro (5,41 nm), a energia da segunda transição é de 1,285 eV.

Conclui-se, então, que a segunda banda de AO (Figura 4.8, 6 horas de tratamento térmico), em torno de 1,086 eV, corresponde a outro grupo de PQs de PbS, com diâmetro médio de 4,64 nm.

A partir de seis horas de tratamento térmico, pode-se confirmar um aumento (diminuição) na intensidade do primeiro grupo (segundo grupo) de PQs. Esse

comportamento é característico do crescimento competitivo entre dois grupos de NCs (GAPONENKO, 1998; DANTAS et al., 2010).

Na Figura 4.10 são apresentados os espectros de AO (à temperatura ambiente) referentes às amostras SNABP + 1,5[Er₂O₃ + S] (%wt), tratadas a 550°C por intervalos de tempos crescentes.

Assim como na Figura 4.8, pode-se perceber que antes do tratamento térmico houve a formação de uma larga banda de AO, confirmando a formação de PQs de PbS com propriedades de confinamento quântico. Isso mostra que a taxa de resfriamento não foi alta o suficiente para evitar que os precursores de Pb²⁺ e S²⁻ se ligassem no processo de resfriamento do *melt*. Observa-se que antes do tratamento térmico as transições do íon Er³⁺ também são identificadas nesse espectro de AO (Figura 4.10). Pode-se notar também que o aumento do tempo de tratamento térmico não altera a banda correspondente à transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$; isso dá indícios que o meio onde os íons Er³⁺ estão inseridos não se modifica significativamente com o tratamento térmico. Em duas horas de tratamento térmico houve a formação de uma banda de AO bem resolvida em torno de 1103 nm (1,12 eV), a qual se desloca para maiores comprimentos de onda com o aumento de tempo de tratamento térmico. Essa banda evidencia o aumento do diâmetro médio dos PQs.

Pode-se verificar que, em seis horas de tratamento térmico, houve a formação de duas bandas de AO: a primeira, em torno de 1335 nm (0,928 eV) e a segunda, em torno de 1112 nm (1,115 eV). Novamente, por meio de uma comparação com o método $\vec{k} \cdot \vec{p}(4 \times 4)$ (NAVES, P. M. et al., 2006) (ver Figura 4.9), foi comprovado que esta segunda banda de AO (1,115 eV) está relacionada a um novo grupo de PQs de PbS com tamanho médio menor, como é mostrado na Figura 4.9.

Assim como foi observado na Figura 4.8, a partir de seis horas de tratamento térmico pode-se confirmar um aumento (diminuição) na intensidade do primeiro grupo (segundo grupo) de PQs. Esse comportamento é característico do crescimento competitivo entre dois grupos de NCs (GAPONENKO, 1998; DANTAS et al., 2010). Conclui-se, então, que a segunda banda de AO (Figura 4.8, 6 horas de tratamento térmico), em torno de 1,086 eV, corresponde a outro grupo de PQs de PbS, com diâmetro médio de 4,64 nm.

Observa-se também na Figura 4.10 que, para os maiores tempos de tratamento térmico, houve uma clara sobreposição da banda de AO atribuída aos PQs de PbS com

uma absorção característica do íon Er^{3+} : a transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$. Evidentemente, essa sobreposição é um resultado do aumento do tamanho médio dos PQs de PbS.

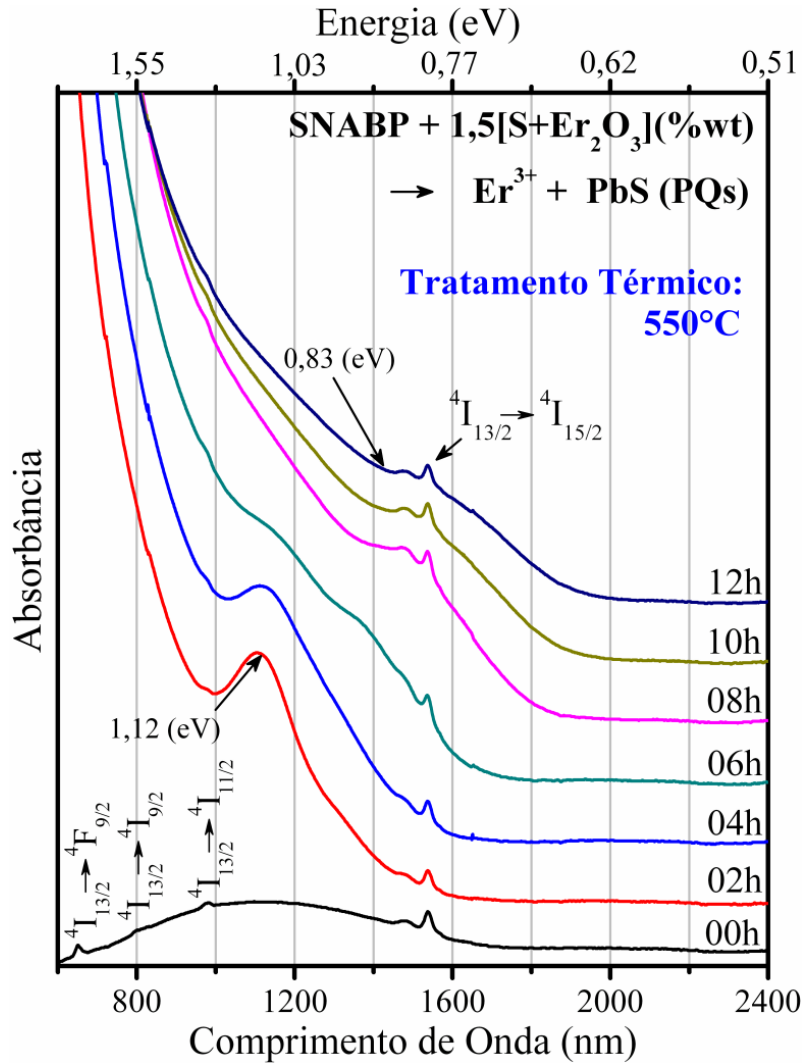


Figura 4.10. Espectros de AO à temperatura ambiente referente às amostras SNABP + 1,5[Er₂O₃ + S] (%wt) que foram submetidas ao tratamento térmico a 550°C por intervalos de tempos crescentes.

4.3. Estimativa do Diâmetro Médio e da Dispersão de Tamanho dos Pontos Quânticos

A partir de um ajuste gaussiano em cada banda de AO, é possível obter a dispersão de tamanho (ξ) dos PQs (WU et al., 1987). A Figura 4.11 mostra, como exemplo, um ajuste gaussiano de uma banda de AO referente à amostra SNABP + 1,5 [S] (wt%), que foi tratada a 550°C por oito horas. Nessa figura pode-se verificar que o ajuste da banda de AO está centrada em $\hbar\omega = 0,873$ eV, e a sua largura a meia-altura vale $w = 0,26$ eV.

Pode-se obter a dispersão de tamanho por meio da Equação 2.22, dada por:

$$\xi = \frac{w}{4(\hbar\omega - E_g)}$$

onde E_g é o *gap* de energia do material *bulk* que corresponde a 0,41 eV (à temperatura ambiente) para o PbS. Assim, obtém-se a dispersão de tamanho ao substituir os valores obtidos através do ajuste gaussiano na equação anterior; para o exemplo mostrado na Figura 4.11, a dispersão de tamanho corresponde a 13,93%. Esse procedimento foi realizado para todas as amostras contendo PQs de PbS.

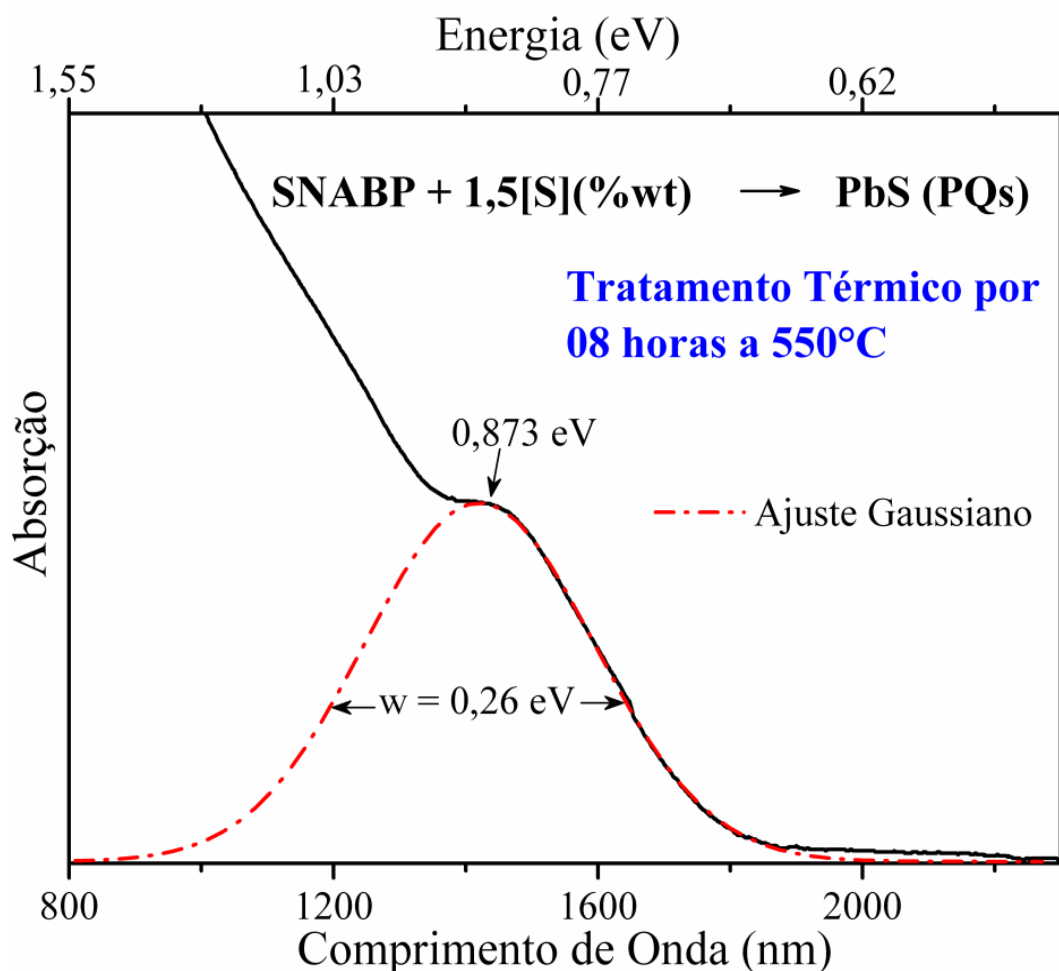


Figura 4.11. Representação do ajuste gaussiano (linha tracejada) referente ao espectro de AO de SNABP +1,5 [S] (wt%).

A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros relacionados aos PQs de PbS, tais como: o tempo de tratamento térmico, a largura a meia-altura (w), o pico da banda de AO (em nm e eV), o diâmetro dos PQs de PbS (obtidos com base no método $\vec{k} \cdot \vec{p}(4 \times 4)$) e a

dispersão de tamanho (ξ), da matriz SNABP + 1,5[S] (wt%), tratada termicamente a 550°C.

Pode-se observar que houve um aumento na dispersão de tamanho dos PQs de PbS com o aumento do tempo de tratamento térmico, o qual pode ser claramente observado nos espectros de AO (Figura 4.8), o que reforça a hipótese de que ocorre coalescência (ou crescimento competitivo) entre os dois grupos de PQs de PbS (CHEMSEDDNE & FEARHEILEY, 1993). No espectro de 6 horas desse grupo de amostras, verificou-se a formação de duas bandas de AO: a primeira (0,93 eV) apresenta dispersão de tamanho de 10,91%, e a segunda (1,08 eV) apresenta dispersão de tamanho de 13,58%.

Tabela 4.2. Parâmetros característicos dos PQs de PbS crescidos na matriz SNABP + 1,5[S] (wt%).

SNABP + 1,5 [S] (%wt) com tratamento térmico a 550°C					
<i>Tempo de tratamento térmico</i>	<i>w(eV)</i>	<i>Pico (nm)</i>	<i>Pico (eV)</i>	<i>Diâmetro (nm)</i>	<i>Dispersão de Tamanho (%)</i>
0h	####	####	####	####	####
2h	0,276446	1135	1,092335	4,60	10,13
4h	0,299958	1140	1,087544	4,64	11,07
6h	0,226363	1335	0,928689	5,41	10,91
8h	0,257976	1420	0,873099	5,67	13,93
10h	0,254533	1466,25	0,845558	5,79	14,61
12h	0,260086	1477,66	0,839029	6,12	15,15

A Tabela 4.3 mostra os parâmetros relacionados aos PQs de PbS para as amostras SNABP + 1,5[S + Er₂O₃] (wt%) tratadas a 550°C por intervalos de tempos crescentes: o tempo de tratamento térmico, o pico da banda de AO (em nm e eV), a largura a meia-altura do ajuste gaussiano (w), o diâmetro dos PQs de PbS obtidos com base no método $\vec{k} \cdot \vec{p}(4 \times 4)$ e a dispersão de tamanho (ξ).

Assim como para o caso anterior, pode-se observar que, com o aumento do tempo de tratamento térmico, houve um aumento da dispersão de tamanho dos PQs de PbS. Esse aumento na dispersão de tamanho é mais um indício de que ocorre coalescência na cinética de crescimento dos PQs de PbS (CHEMSEDDNE & FEARHEILEY, 1993). No espectro de 6 horas desse grupo de amostras, verificou-se a formação de duas bandas de AO: a primeira (0,93 eV) apresenta dispersão de tamanho de 10,91%, e a segunda (1,11 eV) apresenta dispersão de tamanho de 17,00%.

Observa-se que as amostras dopadas com PQs de PbS e íons Er^{3+} apresentam uma dispersão de tamanho maior do que nas amostras dopadas apenas com PQs de PbS. Conclui-se, então, que os íons terras-raras favorecem o aumento na dispersão de tamanho dos PQs, em acordo com os resultados da literatura (ARAGÓ et al., 2008).

Tabela 4.3. Parâmetros característicos dos PQs de PbS crescidos na matriz SNABP + 1,5[S + Er_2O_3] (wt%).

SNABP + 1,5 [S + Er_2O_3] (%wt) com tratamento térmico a 550°C					
<i>Tempo de tratamento térmico</i>	<i>w (eV)</i>	<i>Pico (nm)</i>	<i>Pico (eV)</i>	<i>Diâmetro (nm)</i>	<i>Dispersão de Tamanho (%)</i>
0h	####	####	####	####	####
2h	0,266916	1103	1,124025	4,45	9,34
4h	0,37819	1111	1,115932	4,53	13,39
6h	0,228499	1335	0,928689	5,38	11,01
8h	0,263128	1426	0,869425	5,81	14,32
10h	0,269533	1468	0,84455	5,70	15,51
12h	0,282144	1483	0,836008	6,11	16,56

4.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A técnica experimental de AFM possibilita averiguar a formação e o crescimento de nanocristais em matrizes vítreas. As medidas de AFM foram realizadas, no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia em Uberlândia, com um microscópio de força atômica (Shimadzu, SPM – 9600), operando no modo dinâmico (também chamado *Tapping*).

A Figura 4.12 apresenta as imagens de AFM à temperatura ambiente dos PQs de PbS crescidos nas amostras SNABP + 1,5[S] (%wt), tratadas a 550°C por intervalos de tempos crescentes. O aumento no tempo de tratamento térmico claramente provoca um aumento na densidade de PQs de PbS nas amostras, como mostrado nas Figuras 4.12 (a), (b) e (c). A partir do histograma de altura mostrado no canto superior direito de cada imagem de AFM, foi possível confirmar o aumento do raio médio dos PQs de PbS em função do tempo de tratamento térmico, como mostrado a seguir: $R \sim 1,67$ nm ($t = 0$ h, amostra não tratada); $R \sim 2,70$ nm ($t = 6$ h); e $R \sim 3,06$ nm ($t = 12$ h). É importante notar que os valores obtidos para os tempos de 6 e 12 h estão de acordo com os resultados estimados na secção 4.3, onde foi usado o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ juntamente com os espectros de AO dessas amostras.

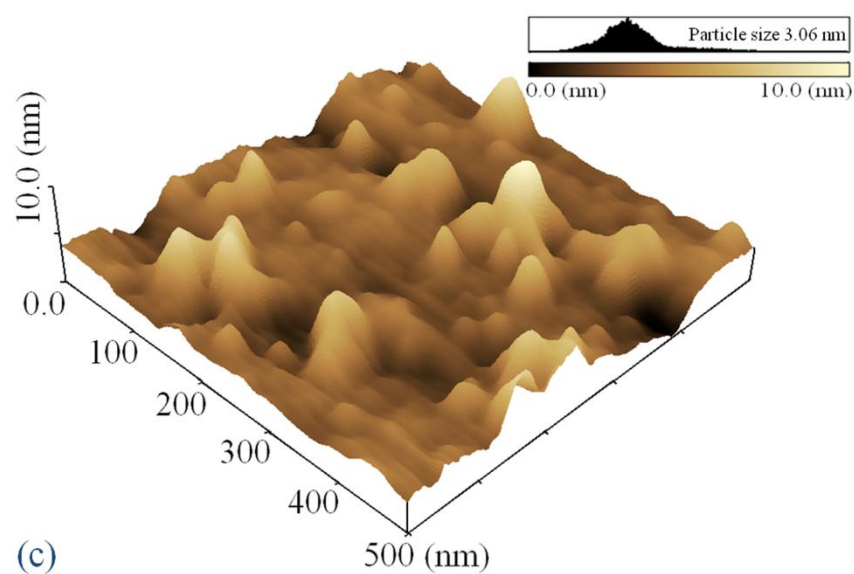
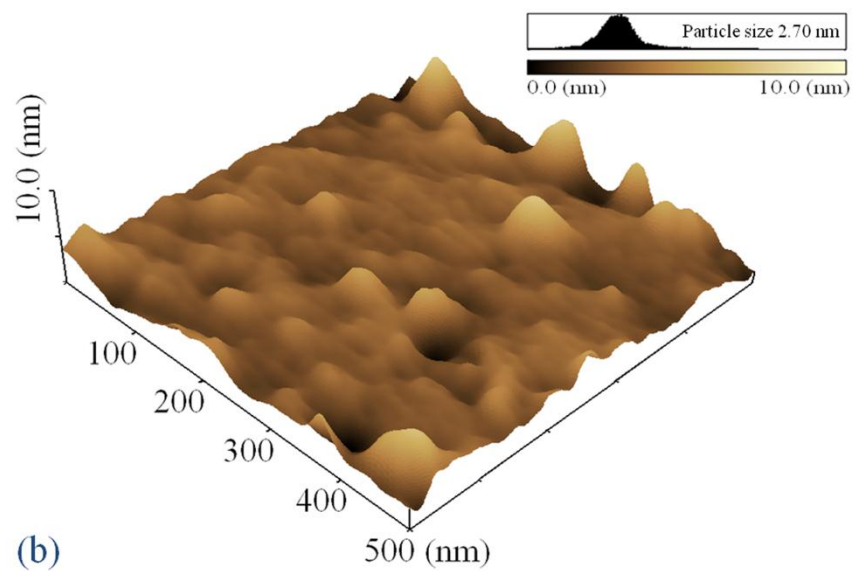
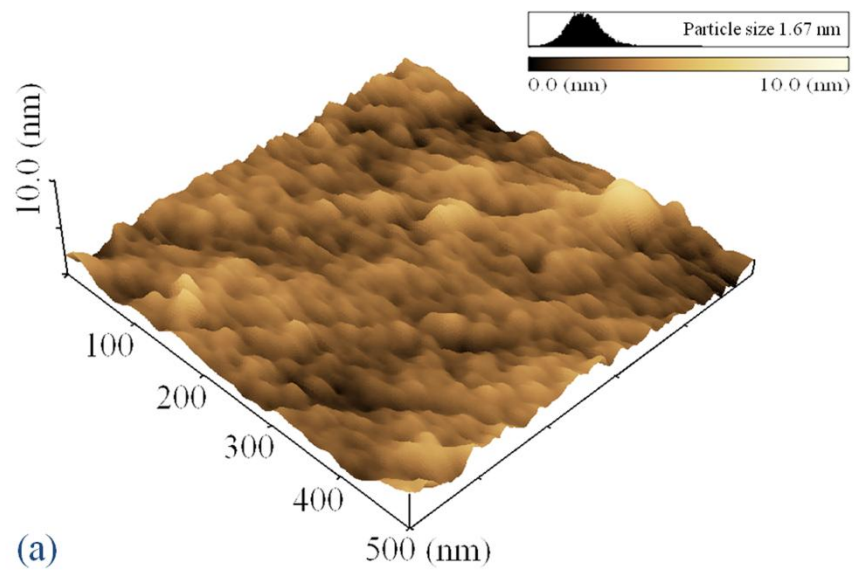


Figura 4.12. Imagens de AFM a temperatura ambiente referente às amostras SNABP + 1,5[S] (%wt), tratadas a 550°C por: (a) 0 h, (b) 6 h e (c) 12 h.

A Figura 4.13 apresenta as imagens de AFM à temperatura ambiente dos PQs de PbS crescidos nas amostras SNABP + 1,5[S + Er₂O₃] (%wt) que foram tratadas termicamente à 550°C por 0, 6 e 12 h.

Nas Figuras 4.13 (a), (b) e (c) verifica-se que ocorre aumento da densidade de PQs de PbS à medida que aumenta o tempo de tratamento térmico, assim como também foi observado nas imagens de AFM da Figura 4.12. O histograma de altura no canto superior direito de cada imagem de AFM (Figura 4.13) foi usado para determinar o raio médio dos PQs de PbS. Os valores estimados na seção 4.3 em função do tempo de tratamento térmico estão em acordo com resultados encontrados nestes histogramas, são eles: $R \sim 1,72$ nm ($t = 0$ h, amostra não tratada); $R \sim 2,65$ nm ($t = 6$ h); e $R \sim 3,12$ nm ($t = 12$ h).

Além disso, em ambas as Figuras 4.12 e 4.13, o histogramas de altura claramente mostram um aumento na dispersão de tamanho dos PQs de PbS com o aumento do tempo de tratamento térmico. Este comportamento também já foi confirmado na seção 4.3, caracterizando o crescimento competitivo entre os PQs.

As evoluções dos histogramas de altura com o aumento do tempo de tratamento térmico mostram comportamentos diferentes para os dois grupos de amostras: SNABP + 1,5[S] (%wt) e SNABP + 1,5[S + Er₂O₃] (%wt). É observada uma maior dispersão de tamanho nas amostras contendo íons Er³⁺, confirmando que esses íons modificam de maneira significativa a cinética de crescimento dos PQs de PbS em acordo os resultados da literatura (ARAGÓ et al., 2008).

Tanto na Figura 4.12, quanto na Figura 4.13, verifica-se um decréscimo na distância média entre os PQs com o aumento do tempo de tratamento térmico, um efeito causado pelo: (i) aumento na densidade de PQs; (ii) crescimento dos PQs. Esses bem conhecidos fenômenos são completamente explicados pelas teorias da cinética de crescimento (GAPONENKO, 1998; DANTAS et al., 2010) que foram descritas na seção 2.3. Como consequência a este decréscimo na distância entre dois PQs ocorre também um decréscimo na distância entre os PQs e os íons Er³⁺.

Conforme foi descrito na seção 2.14, os processos de transferência de energia (radiativa e não radiativa) são fortemente dependentes da distância entre o doador e o aceitador. Portanto, os resultados de AFM comprovam que nas amostras SNABP + 1,5[S + Er₂O₃] (%wt) os possíveis processos de transferência de energia entre PQs de PbS e íons Er³⁺ tornam-se mais favoráveis para maiores tempos de tratamento térmico.

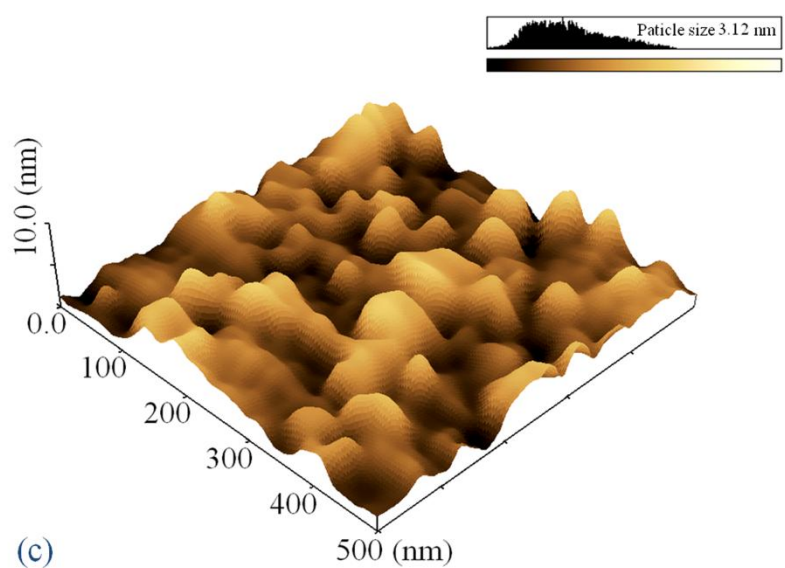
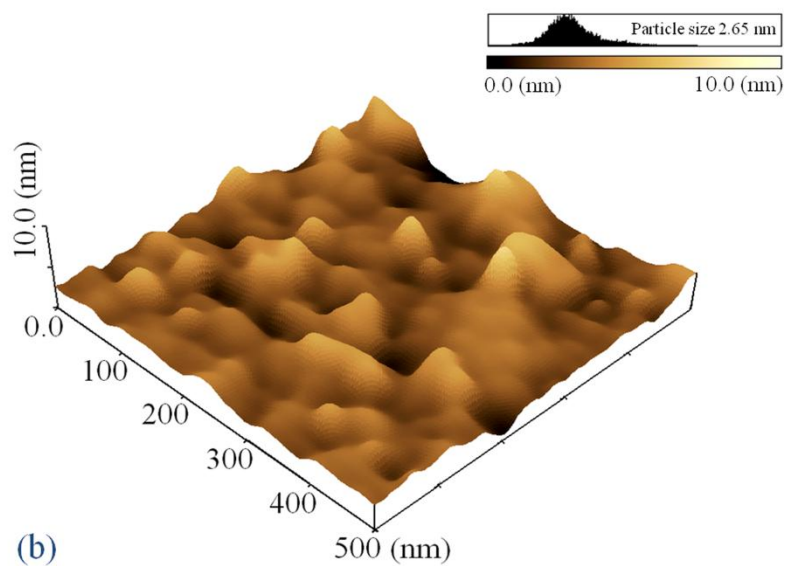
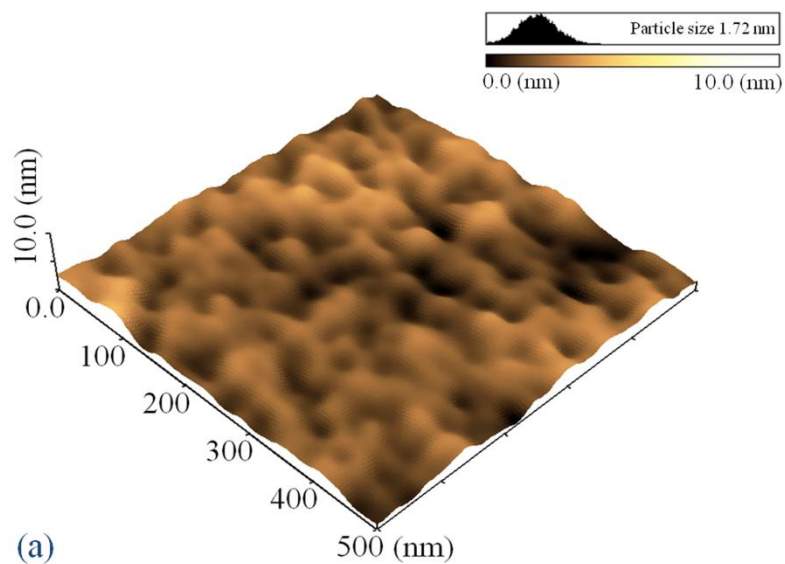


Figura 4.13. Imagens de AFM a temperatura ambiente referente às amostras SNABP + 1,5[S + Er₂O₃] (%wt), tratadas a 550°C por: (a) 0 h, (b) 6 h e (c) 12 h.

4.5. Difractometria de Raios-X (DRX)

Neste trabalho, as medidas de Difractometria de Raios-X (DRX) à temperatura ambiente foram obtidas com um difratômetro XRD-6000 Shimadzu, em que a fonte de Raios-X foi excitada com 30 kV e 30 mA. As aquisições dos difratogramas foram realizadas no Instituto de Química na Universidade Federal de Uberlândia em Uberlândia Minas Gerais, com a radiação característica $Cu-K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com passo angular de 0.02° na faixa de 5° à 88° . Para a realização dessas medidas, as amostras foram pulverizadas e selecionadas granulometricamente para grãos menores que $75 \mu\text{m}$.

O principal objetivo de estudar DRX neste trabalho é averiguar se realmente ocorre a formação de pontos quânticos de PbS na matriz vítrea SNABP, bem como uma possível incorporação dos íons Er^{3+} no interior dos PQs, de maneira intersticial. A formação de PQs de PbS pode ser confirmada nos difratogramas por meio de uma comparação com a tabela de ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), em que a estrutura cristalina do material pode ser identificada (MARIANO and CHOPRA, 1967). Por outro, uma possível incorporação intersticial de íons Er^{3+} no interior dos PQs poderá ser comprovada, caso ocorra um deslocamento na posição dos picos que aparecem no difratograma dessas nanopartículas. Esse deslocamento em difratogramas é causado por mudanças nos parâmetros de rede do material em que, por exemplo, já confirmou a incorporação de íons Mn^{2+} em PQs de PbSe (DANTAS et al., 2009), bem como a incorporação de íons Ti^{4+} em nanocristais de LiF (AYTA et al., 2011).

A Figura 4.14 mostra o difratograma de raios-X obtido à temperatura ambiente das amostras: (a) SNABP, (b) SNABP + 1,5[S](%wt), (c) SNABP + 1,5[Er₂O₃](%wt) e (d) SNABP + 1,5[S + Er₂O₃](%wt) que foram tratadas a 550°C por intervalos de tempos crescentes.

Pode-se observar nos difratogramas da Figura 4.14 que as bandas atribuídas ao sistema vítreo na fase amorfa não se modificam com o aumento do tempo de tratamento térmico. Esse resultado está em acordo com o que foi observado na curvas de DTA (Figura 4.1), confirmando que o tratamento térmico em 550°C não provoca a cristalização da matriz vítrea. Além disso, verifica-se nos difratogramas das amostras SNABP + 1,5[S](%wt) (Figura 4.14(c)) e SNABP + 1,5[S + Er₂O₃](%wt) (Figura 4.14(d)) que houve a formação de picos com baixa intensidade, que são característicos do sulfeto de chumbo (PbS) na fase cristalina galena. Estes picos tornam-se mais

definidos com o aumento do tempo de tratamento térmico, confirmando o aumento da densidade de PQs de PbS nos sistemas vítreos, como também foi observado nos espectros de AO.

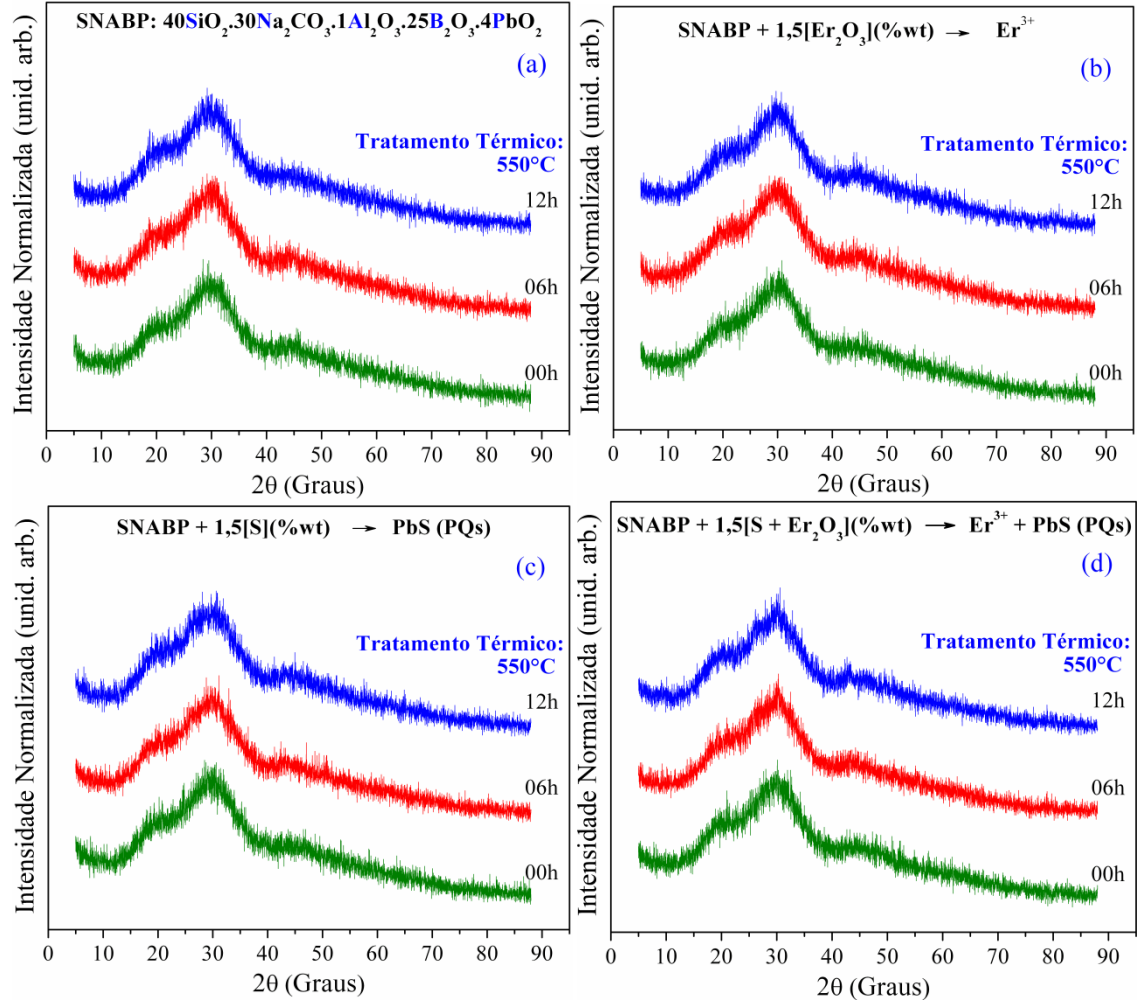


Figura 4.14. Difratoograma de raios-X obtido à temperatura ambiente, das amostras: (a) SNABP, (b) SNABP + 1,5[S](% wt), (c) SNABP + 1,5[Er₂O₃](% wt) e (d) SNABP + 1,5[S + Er₂O₃](% wt), tratadas a 550°C por tempos crescentes de tratamento térmico.

A Figura 4.15 apresenta os difratogramas das amostras SNABP, SNABP + 1,5[S](% wt), SNABP + 1,5[Er₂O₃](% wt) e SNABP + 1,5[S + Er₂O₃](% wt) que foram tratadas a 550°C por 12 h. Com base nos difratogramas da amostra SNABP + 1,5[S + Er₂O₃](% wt) (Figura 4.14(d)), juntamente com os espectros de AO (Figura 4.10), conclui-se que a incorporação de íons Er³⁺ no interior dos PQs de PbS pode ser negligenciada. Isso porque não foram observadas mudanças significativas nos espectros de AO e nem nos difratogramas de DRX dessa amostra, caracterizando a permanência desses íons Er³⁺ no meio vítreo, ou seja, fora dos PQs de PbS.

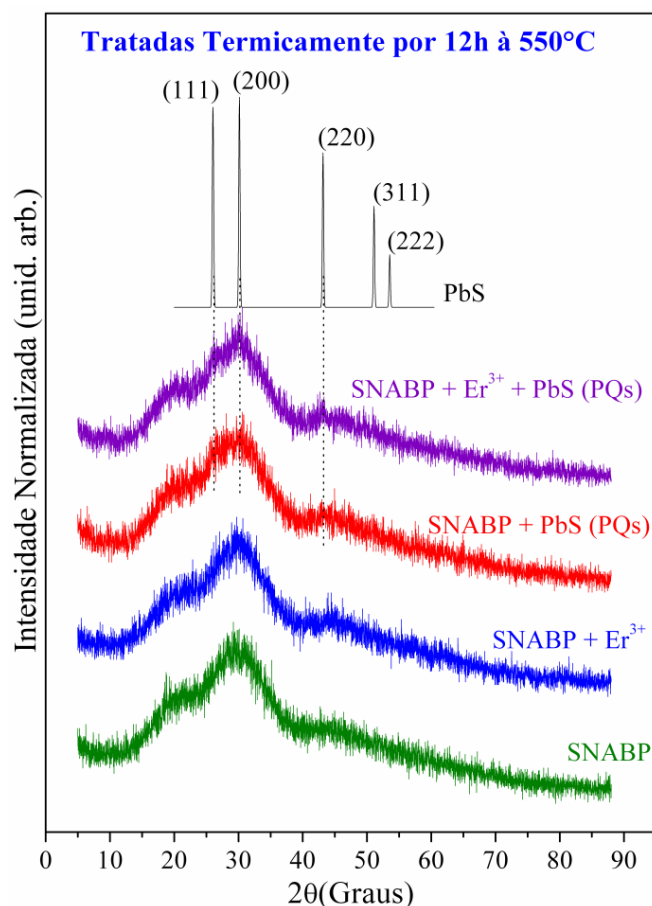


Figura 4.15. Difractograma de raios-X obtido à temperatura ambiente, das amostras: SNABP, SNABP + 1,5[S](%wt), SNABP + 1,5[Er₂O₃](%wt) e SNABP + 1,5[S + Er₂O₃](%wt), tratadas a 550°C por doze horas de tratamento térmico.

4.6.Fotoluminescência (PL)

Os espectros de Fotoluminescência (PL), à temperatura ambiente, foram obtidos para os sistemas vítreos contendo PQs de PbS e íons Er³⁺, e tratados termicamente a 550°C por intervalos de tempos crescentes. Todos os espectros de PL foram normalizados para comparação. As aquisições dos espectros de PL foram realizadas no Instituto de Ciências Exatas em Juiz de Fora, Minas Gerais, onde foi utilizada a linha de excitação de 532 nm de um laser semiconductor.

A Figura 4.16 apresenta os espectros de PL das amostras SNABP + 1,5 [Er₂O₃] (wt%), onde a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ é observada. Existe um grande interesse nessa transição, pois as fibras ópticas utilizadas atualmente têm como componente principal em sua composição a sílica, que apresenta uma larga e pequeníssima dispersão de sinal óptico em torno de 1550 nm.

Pode-se observar, no detalhe da Figura 4.16 (canto superior direito), que a linha de excitação 532 nm (seta verde) é praticamente ressonante com uma transição

eletrônica do íon Er^{3+} , $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$, sendo essa excitação seguida de transições não radiativas (setas na cor marrom) até o nível $^4\text{I}_{13/2}$. Por fim, nesse nível ocorre uma transição radiativa em torno de 1536 nm para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ (seta na cor preta), uma vez que esse é o estado que possui um tempo de vida relativamente alto e também apresenta grandes interesses em aplicações tecnológicas.

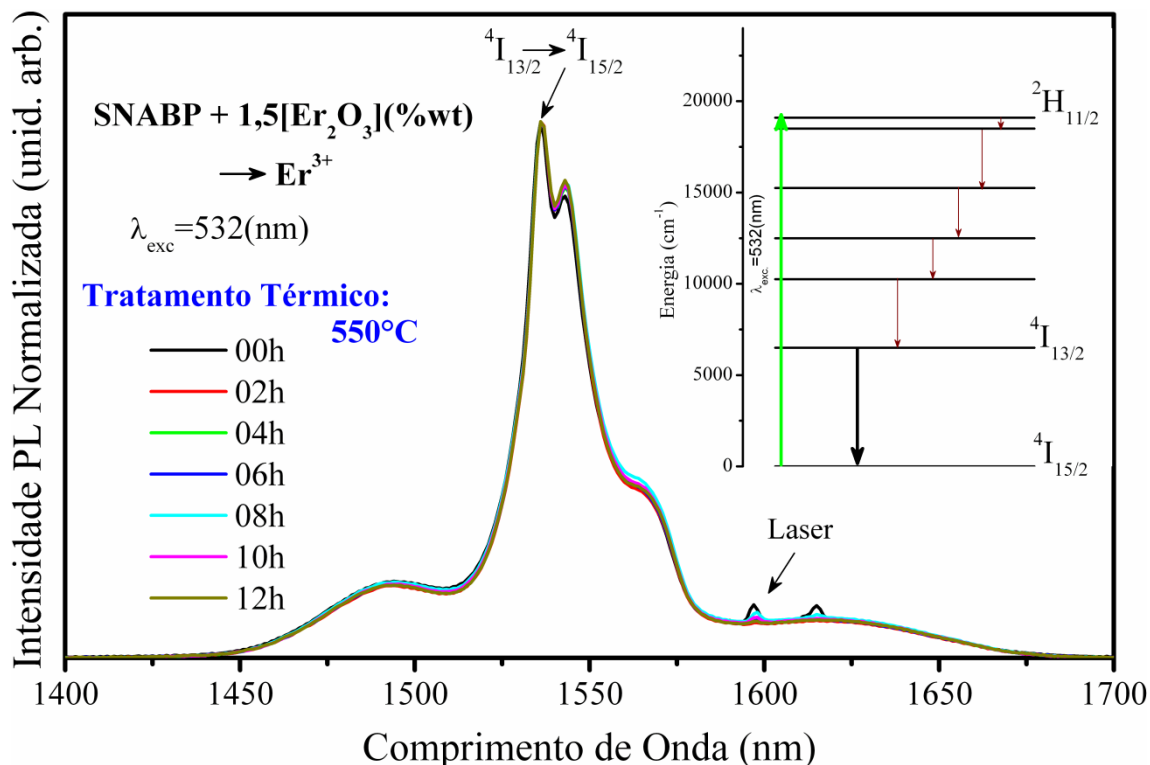


Figura 4.16. Espectros de PL ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$) à temperatura ambiente das amostras SNABP + 1,5[Er_2O_3] (wt%) tratadas a 550°C por intervalos de tempos crescentes. No detalhe do canto superior direito é mostrado o diagrama do íon Er^{3+} , em que a transição radiativa $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ é indicada pela seta na cor preta, enquanto que as sucessivas transições não radiativas do nível $^2\text{H}_{11/2}$ até $^4\text{I}_{13/2}$ são representadas pelas setas na cor marrom.

Na Tabela 4.4 é possível observar o comportamento da banda de PL da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Figura 4.16) por meio da largura a meia-altura, intensidade da banda e posição do pico PL com o aumento do tempo de tratamento térmico das amostras SNABP + 1,5[Er_2O_3] (% wt).

Pode-se observar na Tabela 4.4 e na Figura 4.16, que a forma e a posição da banda de PL da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ não sofrem mudanças significativas com o aumento do tempo de tratamento térmico. Dessa forma, pode-se concluir que os íons Er^{3+} estão em um meio vítreo que não apresenta alteração significativa com tratamento térmico.

Tabela 4.4. Largura a meia-altura, a intensidade da banda e a posição do pico PL em função do tempo de tratamento térmico das amostras SNABP +1,5[Er₂O₃] (% wt).

<i>Tempo de tratamento térmico</i>	<i>Largura da banda (nm)</i>	<i>Intensidade (uni. arb.)</i>	<i>Pico (nm)</i>
0h	21,383	3,143	1536
2h	21,292	3,127	1536
4h	21,529	3,341	1536
6h	21,503	3,128	1536
8h	22,151	3,346	1536
10h	21,692	3,276	1536
12h	21,336	3,416	1536

A Figura 4.17 apresenta o diagrama de níveis de energia do Er³⁺ obtidos a partir de cálculos teóricos (CARNALL, 1968), sendo este uma representação esquemática dos processos ocorridos na transição observada nos espectros de PL (transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). Esses processos (radiativos e não radiativos) ocorrem entre a excitação com um laser de 532 nm e a emissão de um fóton.

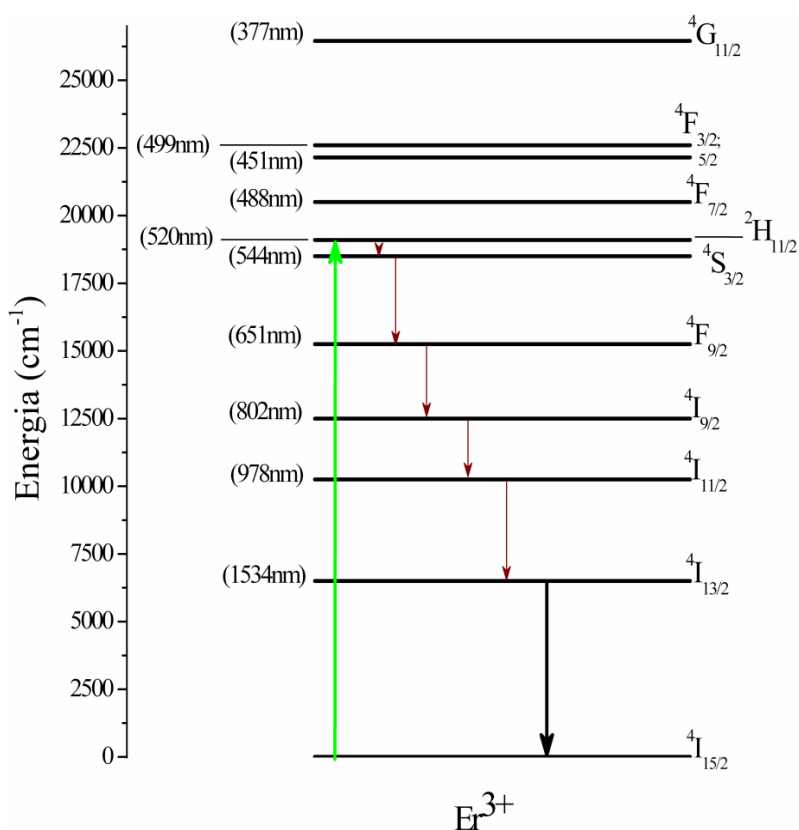


Figura 4.17. Diagrama de energia do íon Er³⁺, utilizando a linha de excitação $\lambda_{exc} = 532$ nm. As setas na cor marrom indicam as sucessivas transições não radiativas do nível $^2H_{11/2}$ até $^4I_{13/2}$. A seta na cor preta representa a transição radiativa $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

A Figura 4.18 apresenta os espectros de PL das amostras SNABP + 1,5[S] (%wt), tratadas termicamente a 550°C por intervalos de tempos crescentes.

Observa-se na Figura 4.18 que há um deslocamento das bandas de PL para maiores comprimentos de onda com o aumento do tempo de tratamento térmico. Esse comportamento está em acordo ao que foi observado nos espectros de AO: há um aumento do diâmetro médio dos PQs de PbS com o aumento do tempo de tratamento térmico. Pode-se verificar a presença de uma estrutura nos espectros de PL na faixa de 1350 a 1450 nm. Essa estrutura também foi observada em PQs de PbS e crescidos em solução coloidal e é atribuída a defeitos intrínsecos dos sais de Chumbo (PbS, PbSe e PbTe) (HEMSTREET, 1974). Foi possível observar a formação de uma banda de PL com uma baixíssima intensidade na matriz sem tratamento térmico. Essa banda de PL está relacionada à formação de PQs de PbS no resfriamento do *melt*, em acordo com o comportamento observado no espectro de AO (Figura 4.8).

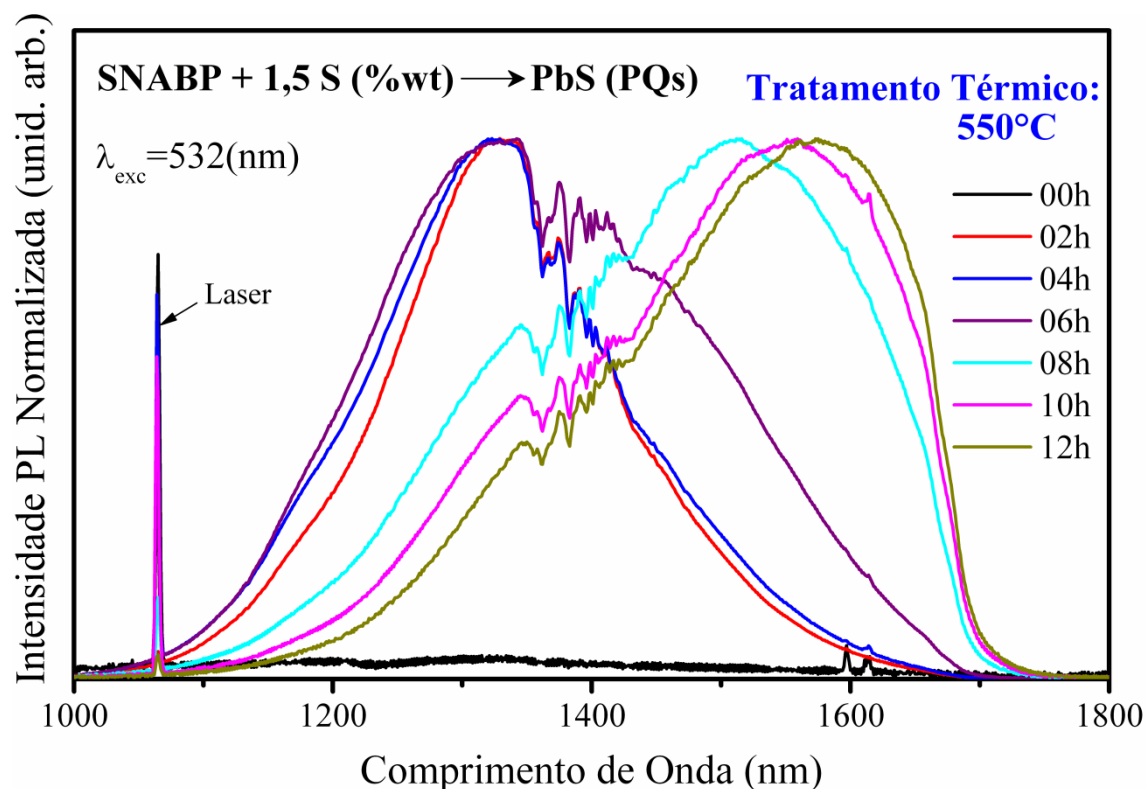


Figura 4.18. Espectros de PL ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$) das amostras SNABP + 1,5[S] (%wt) tratadas termicamente a 550°C por intervalos de tempos crescentes.

A Figura 4.19 apresenta os espectros de PL das amostras SNABP + 1,5[S + Er_2O_3] (%wt) tratadas termicamente a 550°C por intervalos de tempos crescentes.

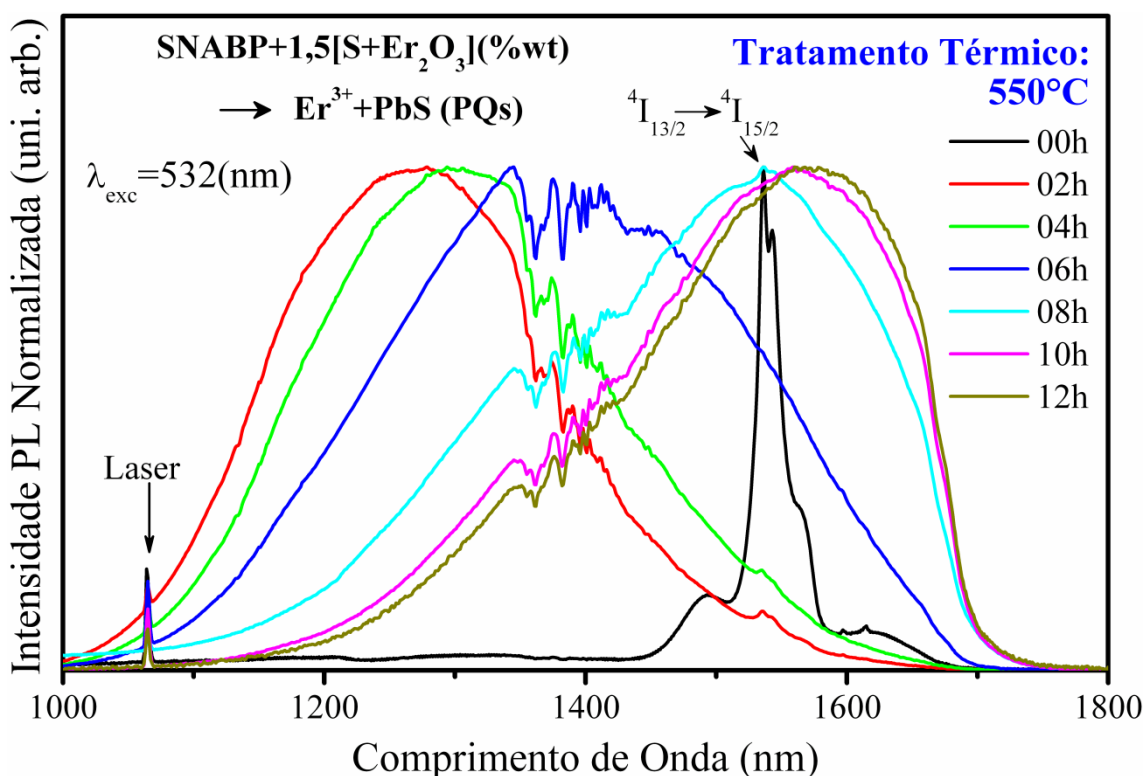


Figura 4.19. Espectros de PL ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$) das amostras SNABP + 1,5[S + Er₂O₃] (%wt) tratadas termicamente a 550°C por intervalos de tempos crescentes.

Na Figura 4.19 pode-se observar claramente a luminescência dos PQs de PbS e a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er³⁺, confirmando que a posição do pico da banda de luminescência da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ não muda com o aumento do tempo de tratamento térmico, assim como foi observado na Figura 4.17. Dessa forma, conclui-se que os íons Er³⁺ estão em um meio vítreo que não muda significativamente com o tratamento térmico. Assim como na Figura 4.18, o aumento do diâmetro médio é confirmado com o deslocamento da banda de PL para maiores comprimentos de onda. Também é observada a presença dos defeitos intrínsecos dos sais de Chumbo, na região de 1350 a 1450 nm (HEMSTREET, 1974). É observado que na matriz sem tratamento térmico, semelhante à Figura 4.18, também houve a formação de uma banda de PL com uma baixíssima intensidade, sendo esta devida a uma baixa densidade de PQs de PbS formados no resfriamento do *melt*. Esse resultado também está em acordo com o comportamento observado nos espectros de AO (Figura 4.10).

4.7. Tempo de vida luminescente, emissão estimulada e transferência de energia

O tempo de vida (τ) do nível metaestável $^4I_{13/2}$ do Érbio, com estado de oxidação $3+$, foi obtido para todas as amostras contendo óxido de Érbio na síntese, sendo elas: SNABP + 1,5[S + Er₂O₃] (%wt) e SNABP + 1,5[Er₂O₃] (%wt), ambas tratadas termicamente a 550°C por intervalos de tempos crescentes. As medidas de Fotoluminescência com Resolução Temporal foram realizadas no Instituto de Ciências Exatas em Juiz de Fora, Minas Gerais, onde se utilizou a linha de excitação de 532 nm de um laser semiconductor.

A Figura 4.20 apresenta um exemplo do ajuste utilizado para se obter o tempo de vida luminescente do nível $^4I_{13/2}$ dos íons Er³⁺ presentes em três amostras diferentes.

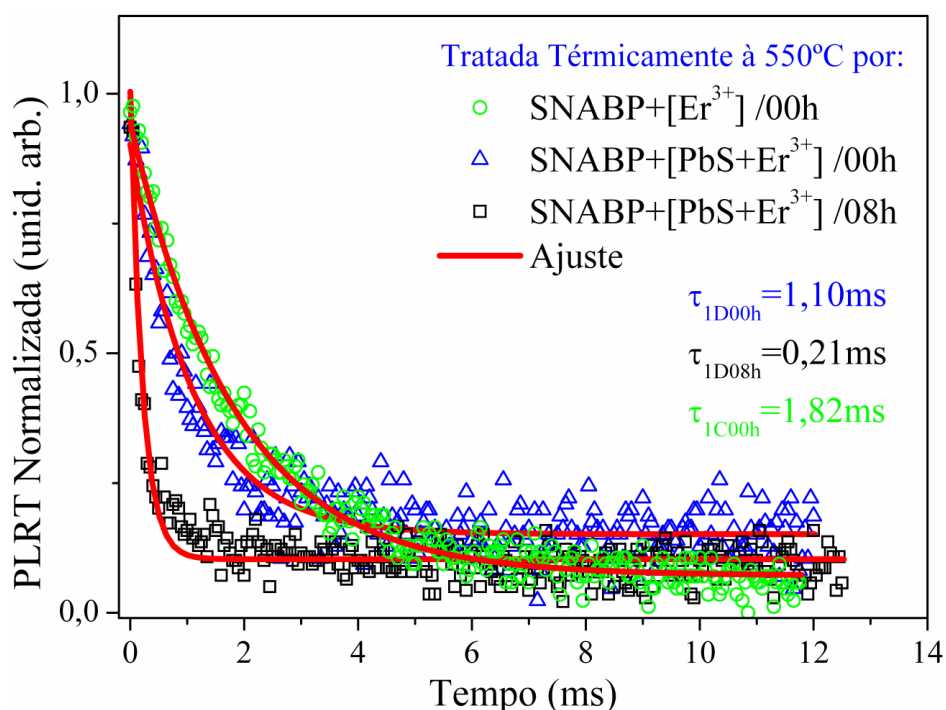


Figura 4.20. Representação do ajuste de uma exponencial simples (linha em vermelho) das curvas de decaimento das amostras SNABP + 1,5[Er₂O₃] (%wt) e SNABP + 1,5[S + Er₂O₃] (%wt) com diferentes tempos de tratamento térmico.

O critério utilizado para obter o tempo de vida (τ) baseia-se em ajustar os decaimentos da intensidade da luminescência do nível $^4I_{13/2}$ com a seguinte função exponencial (LAKOWICZ, 2006):

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$$

onde $I(t)$ é a intensidade em um instante t e I_0 é uma a intensidade inicial.

A Tabela 4.5 mostra os tempos de vida luminescentes, obtidos pelo ajuste exponencial, do nível $^4I_{13/2}$ dos íons Er³⁺ presentes nas amostras SNABP + 1,5[Er₂O₃] (%wt) tratadas termicamente a 550°C por tempos crescentes.

Tabela 4.5. Dependência do tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ das amostras SNABP+ 1,5[Er₂O₃] (%wt), tratadas termicamente a 550°C por intervalos de tempos crescentes.

<i>Tempo de vida luminescente: SNABP + 1,5[Er₂O₃] (%wt)</i>	
<i>Tempo de tratamento térmico (h)</i>	<i>Tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ do Er³⁺ (ms)</i>
0h	1,84
2h	1,80
4h	1,80
6h	1,76
8h	1,81
10h	1,81
12h	1,84

Pode-se observar, na Tabela 4.5, que o tempo de vida luminescente do nível $^4I_{13/2}$ não sofre mudanças significativas, como o aumento do tempo de tratamento térmico, mantendo um valor médio em torno de $\bar{\tau} \sim 1,81 \text{ ms}$. Conclui-se, então, que o tratamento térmico não modifica as taxas de transição radiativa e não radiativa do nível $^4I_{13/2}$ na matriz dopada com íons Er³⁺.

É importante notar que esse tempo de vida ($\bar{\tau} \sim 1,81 \text{ ms}$) medido para o nível $^4I_{13/2}$ do íon Er³⁺ inserido na matriz vítrea SNABP é muito menor que valor calculado teoricamente, dado por $\tau_{calc} \sim 10,9 \text{ ms}$ (WEBER, 1966). Para um íon TR, essa diferença entre o tempo de vida calculado e o medido experimentalmente pode ser atribuída a mecanismos de decaimentos não radiativos entre os níveis do íon TR causados por: (i) concentrações de íons TR relativamente altas, causando o processo de relaxação cruzada (YAN et al., 1995); e (ii) vibrações características presentes em sistemas vítreos (SANTOS, 2006; SERQUEIRA, 2010; SERQUEIRA et al., 2011).

Portanto, partindo do primeiro processo, sabe-se que a alta concentração de íons pode provocar um tipo de interação entre os íons Er³⁺, chamada de “Relaxação Cruzada”, como descrita na Seção 2.14.1. Neste processo haverá uma diminuição das transições radiativas e um aumento das não radiativas, provocando o decréscimo no tempo de vida do estado “metaestável” $^4I_{13/2}$ (YAN et al., 1995). Já os outros processos relacionados às vibrações do sistema vítreo são, também, confirmados por vários pesquisadores, em que justificam esta diferença nos resultados dos tempos de vida baseados em duas razões: (i) primeiro devido à presença do radical OH⁻ nas composições, considerado uma das mais importantes fontes de decréscimo da

luminescência (DESIRENA et al., 2005; YANG et al., 2004; XU et al., 2003; LIU et al., 2003; YAN et al., 1995; PETERS & WALTER, 1998); e (ii) segundo devido a alta energia de fônon da matriz hospedeira (YANG et al., 2004; DESIRENA et al., 2005; XU et al., 2003). Portanto, segundo vários autores (XU et al., 2003; YANG et al., 2004) a presença do radical OH^- é considerado uma das mais importantes fontes de decréscimo da luminescência nos vidros dopados com Er^{3+} , o qual é atribuído a uma forte extensão de vibração em 2790 nm (3580 cm^{-1}), em acordo aos espectros de AO mostrados nas Figuras 4.4 e 4.5. A energia da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er^{3+} , corresponde a do segundo harmônico de vibração da hidroxila OH^- em 1530 nm (6536 cm^{-1}) (YANG, 2004), em que as relaxações não radiativas ocorrem pela excitação de dois fônons vibracionais OH^- .

A Figura 4.21 mostra uma representação esquemática da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ que pode ocorrer por dois canais diferentes: (i) a transição radiativa é representada pela taxa W_r ; e (ii) a relaxação não radiativa mediada por dois fônons (com energia em torno de 3580 cm^{-1}) é representada pela taxa W_{nr} .

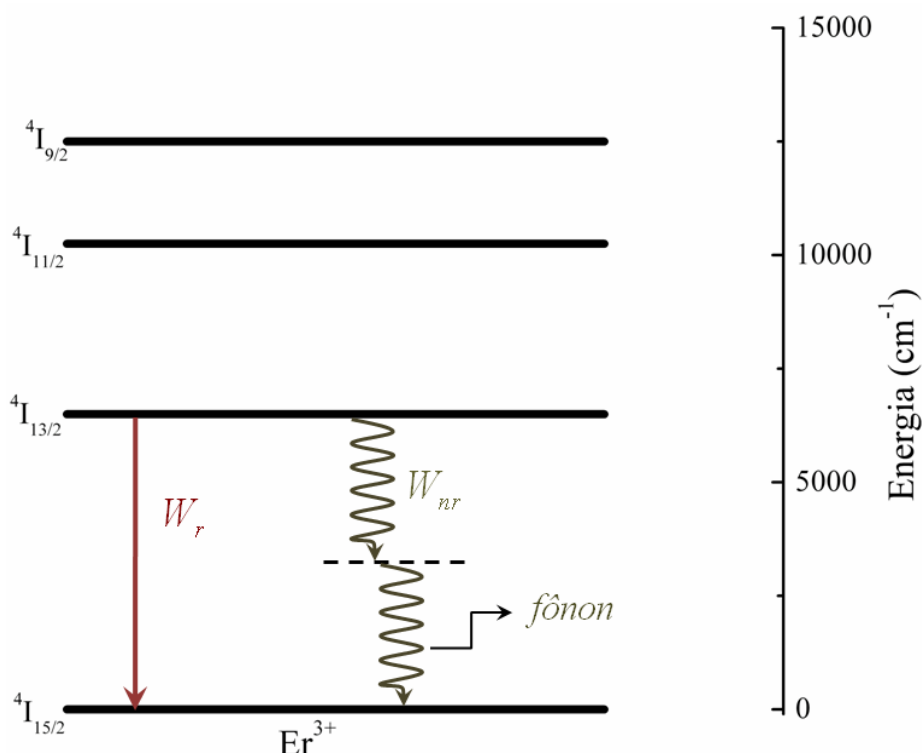


Figura 4.21. Representação esquemática da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ que pode ocorrer processo radiativo com a emissão de um fóton (W_r) e não radiativo com a criação de dois fônons atribuídos a hidroxilas OH^- presentes no sistema vítreo (W_{nr}) (PETERS & WALTER, 1998).

Além das vibrações relacionadas às hidroxilas OH^- , existe também o processo de relaxação multifônons relacionado à máxima energia de fônon do sistema vítreo hospedeiro, o qual também pode causar o decréscimo no tempo de vida luminescente do nível $^4\text{I}_{13/2}$ do íon Er^{3+} em relação ao valor calculado. Esse mecanismo já foi observado para íons Nd^{3+} inseridos em outro sistema vítreo borossilicato (SERQUEIRA et al., 2011) que é bastante semelhante ao que foi usado nesse trabalho.

Portanto, com base em resultados da literatura podem-se justificar os valores dos tempos de vida do estado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} serem menores que o valor calculado teoricamente, principalmente devido à presença de hidroxilas e a alta energia de fônon da matriz vítrea SNABP.

A Tabela 4.6 mostra os tempos de vida luminescentes, obtidos pelo ajuste exponencial, do nível $^4\text{I}_{13/2}$ do íon Er^{3+} presente nas amostras SNABP + 1,5[S + Er_2O_3] (%wt) tratadas termicamente a 550°C por intervalos de tempos crescentes.

Tabela 4.6. Dependência do tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ das amostras SNABP + 1,5[S + Er_2O_3] (%wt), tratadas termicamente a 550°C por intervalos de tempos crescentes.

<i>Tempo de vida luminescente: SNABP + 1,5[S + Er_2O_3] (%wt)</i>	
<i>Tempo de tratamento térmico (h)</i>	<i>Tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} (ms)</i>
0h	1,10
2h	1,05
4h	0,85
6h	0,37
8h	0,21
10h	0,22
12h	0,27

Na Tabela 4.6 verifica-se que, para as amostras tratadas termicamente até 8 horas, há um decréscimo no tempo de vida luminescente do nível $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} que estão nas amostras SNABP + 1,5[S + Er_2O_3] (%wt). Posteriormente a esse tempo de tratamento (8 horas), há um aumento no tempo de vida luminescente das referidas amostras. Essa diminuição do tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} está relacionada ao aumento da sobreposição entre a banda de PL dos PQs de PbS e a banda de PL dos íons Er^{3+} , como mostrado na Figura 4.19. Além disso, é bem conhecido que esse aumento de sobreposição das bandas de PL também pode causar um aumento na eficiência do processo de emissão estimulada (DANTAS et al., 2010).

É notado também na Tabela 4.6 que o menor tempo de vida, que corresponde a 8 horas de tratamento térmico, é causado pela máxima ressonância entre o *gap* de energia dos PQs de PbS e a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} . Evidentemente, o aumento no tempo de vida após 8 horas de tratamento térmico é um resultado do decréscimo da ressonância entre a banda de PL dos PQs de PbS e a banda de AO dos íons Er^{3+} . A fim de facilitar o entendimento, apresenta-se a Figura 4.22, na qual se expõe o tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} e o pico de PL das amostras dopadas em função do tempo de tratamento térmico.

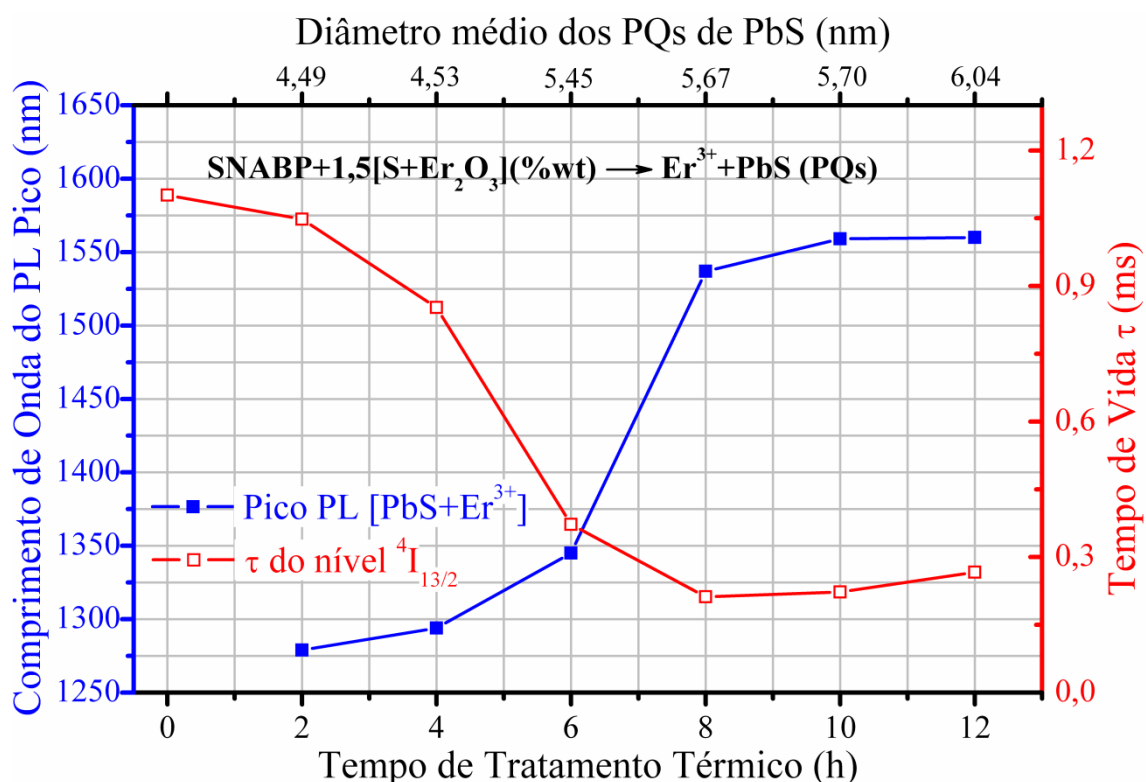


Figura 4.22. Tempo de vida correspondente ao nível $^4I_{13/2}$ e a posição de pico PL das amostras SNABP + 1,5[S + Er₂O₃] (%wt) tratadas termicamente a 550°C por intervalos de tempos crescentes.

Na Figura 4.22, nota-se que o aumento do diâmetro médio dos PQs de PbS provoca um deslocamento do pico de luminescência destes para maiores comprimentos de onda, de modo a se tornarem mais ressonantes com a emissão em 1536 nm dos íons Er^{3+} (transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), em acordo com o que foi mostrado nos espectros de PL da Figura 4.19. Como explicado na Seção 2.12.6, esse comportamento provoca a redução no tempo de vida luminescente do nível $^4I_{13/2}$ (ver Figura 4.22), um efeito causado pela Emissão Estimulada.

A Figura 4.23 mostra o esquema simplificado desse processo de emissão estimulada, em que um fóton emitido por um PQ de PbS perturba o nível ${}^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} , o que estimula a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. É interessante notar que o fóton emitido, durante esta transição (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), possui as mesmas características (energia, fase e polarização) do fóton que causou a perturbação do nível ${}^4I_{13/2}$.

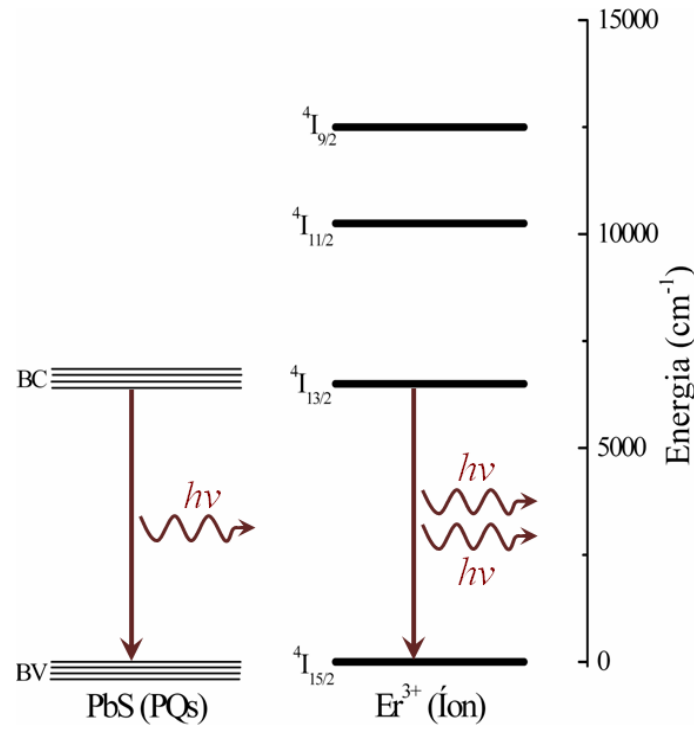


Figura 4.23. Esquema simplificado do processo de emissão estimulada.

Essa emissão estimulada é fortemente favorecida no sistema SNABP + 1,5[S + Er_2O_3] (% wt), uma vez que os PQs de PbS possuem um tempo de vida luminescente menor ($\tau_{\text{PbS}} = 1,7\mu\text{s}$ à temperatura ambiente) que o do nível excitado ${}^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} (LAMAËSTRE et al., 2006). Essa situação, em que há emissão estimulada nos íons Er^{3+} , já foi observada em outros sistemas nanoestruturados dopados com íons Er^{3+} (ZHAO, et al., 1999; BRESLER et al., 2001). Portanto, diante dos resultados apresentados na Figura 4.22, conclui-se que realmente na matriz vítrea SNABP ocorre a emissão estimulada no nível ${}^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} , causada pela ressonância entre a energia dos fótons emitidos pelos PQs de PbS e a energia da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Dessa forma, não há dúvidas de que fótons emitidos pelos PQs de PbS possam interagir com os íons Er^{3+} incorporados na matriz vítrea SNABP.

Na condição de ressonância entre a energia dos fótons emitidos pelos PQs de PbS e a diferença de energia entre os níveis ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} , além da emissão

estimulada descrita anteriormente, pode ocorrer um processo de transferência de energia radiativa. Neste caso, um fóton emitido por um PQ de PbS é absorvido por um íon Er^{3+} no estado fundamental, promovendo a transição ascendente $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$. Como explicado na secção 2.14, o processo de transferência de energia radiativa torna-se mais favorável quanto maior for a sobreposição entre a banda de PL do doador (PQs de PbS) e banda de AO do aceitador (íons Er^{3+}). O aumento dessa mencionada sobreposição pode ser claramente observado na Figura 4.24 para as amostras SNABP + 1,5[S + Er_2O_3] (%wt), em que a maior ressonância entre a banda de PL dos PQs de PbS e a banda de AO dos íons Er^{3+} ocorre em 8 h de tratamento térmico.

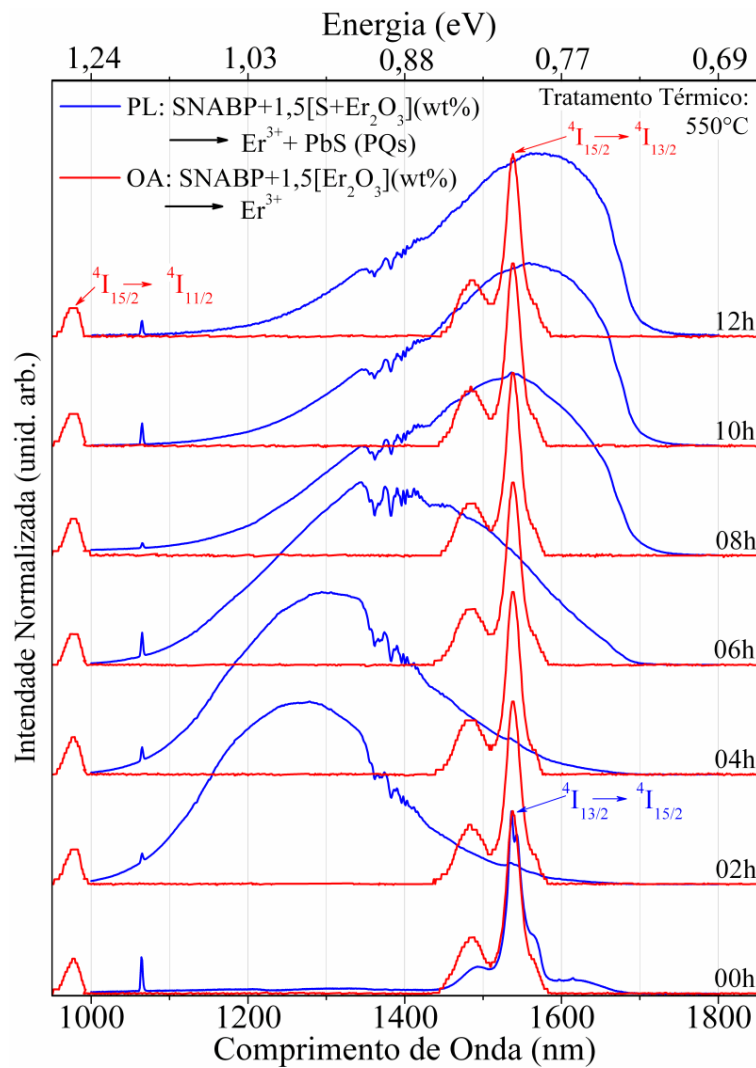


Figura 4.24. Espectros de AO (300 K) das amostras contendo apenas íons Er^{3+} (linhas vermelhas) e espectros de PL (300 K) das amostras contendo PQs de PbS e íons Er^{3+} (linhas azuis), inseridos no sistema vítreo SNABP tratado termicamente a 550°C por intervalos de tempos crescentes.

De uma maneira geral, os processos de transferência de energia (radiativo e não radiativo) são dependentes da distância entre doador e o aceitador, como foi discutido na Seção 2.15. Esta dependência pode ser observada na Equação (2.97) para a transferência de energia radiativa, bem como na Equação (2.98) para a transferência de energia não radiativa. É bem conhecido que o aumento do tempo de tratamento térmico favorece o aumento do diâmetro médio de PQs, causando o decréscimo na distância média entre os PQs (GAPONENKO, 1998; DANTAS et al., 2010). Esse efeito foi confirmado pelas imagens de AFM apresentadas nas Figuras 4.12 e 4.13. Como consequência, ocorre também uma diminuição da distância média entre os PQs de PbS e os íons Er^{3+} (Figura 4.13), em que o sistema torna-se mais favorável aos processos de transferências de energia: radiativo e não radiativo (JAGOSICH, 2000).

A possível transferência de energia radiativa pode ser influenciada por algumas características do doador (PQs de PbS) e do aceitador (íons Er^{3+}), tais como o tempo de vida luminescente e a seção de choque. Sabe-se que os PQs de PbS possuem um tempo de vida luminescente da ordem de alguns microssegundos (LAMAËSTRE et al., 2006), ou seja, é muito menor que aquele que foi medido para o nível $^4\text{I}_{13/2}$ (da ordem de milissegundos) quando apenas os íons Er^{3+} estão inseridos na matriz SNABP (ver Tabela 4.5). Além disso, a seção de choque das transições entre os orbitais 4f-4f dos íons Er^{3+} é cerca de 10^5 vezes menor que a dos PQs de PbS (LAMAËSTRE et al., 2006). Assim, com base nestas características (tempo de vida e seção de choque), pode-se concluir que, nas amostras SNABP + 1,5[S + Er_2O_3] (%wt), os PQs de PbS (com maior seção de choque) absorvem radiação do laser com maior facilidade, de maneira que eles também emitem uma grande quantidade de fótons na matriz vítrea SNABP (por terem menor tempo de vida). Portanto, essas propriedades também favorecem o processo de transferência de energia radiativo dos PQs de PbS para os íons Er^{3+} , tal como a sobreposição entre as suas bandas de PL e de AO, respectivamente.

A fim de aprofundar o entendimento sobre essa possível transferência de energia radiativa, apresenta-se a seguir uma discussão sobre as concentrações de íons Er^{3+} presentes no sistema SNABP + 1,5[S + Er_2O_3] (%wt) que podem absorver fótons emitidos a partir: (i) do laser usado no experimento PL; e (ii) dos PQs de PbS, que são excitados por este laser.

Com base na estequiometria da composição química utilizada na síntese da amostra SNABP + 1,5[S + Er_2O_3] (%wt), que resultou na formação de PQs de PbS e íons Er^{3+} no ambiente vítreo (SNABP), foi possível calcular a concentração de íons TRs

em torno de 10^{20} íons Er^{3+} por cm^3 . Por outro lado, foi determinada uma concentração em torno de 10^{18} fótons incidentes por cm^3 , a partir da potência do laser ($P = 150 \text{ mW}$) utilizada no experimento de fotoluminescência (PL).

Ao considerar uma situação idealizada onde cada íon Er^{3+} absorve um fóton incidente do laser, haverá na matriz vítrea SNABP cerca de 100 íons Er^{3+} que ainda não absorveram nenhum fóton. Entretanto, em uma situação estacionária real, o número de íons Er^{3+} que permanecem no estado fundamental sob a incidência contínua do laser é muito maior que 100. Isso ocorre devido à eficiência de absorção desses íons (para as transições entre os orbitais 4f-4f) ser bastante pequena comparada à dos PQs de PbS, como discutido anteriormente. Em outras palavras, na matriz SNABP haverá sempre uma grande quantidade de íons Er^{3+} no estado fundamental disponíveis para serem excitados por fótons provenientes da forte emissão dos PQs de PbS.

Como confirmado anteriormente, os fótons emitidos pelos PQs de PbS provocam o fenômeno de emissão estimulada no nível excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} , forçando a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e a consequente diminuição do tempo de vida luminescente que foi observada. Sob as mesmas condições, não há dúvidas de que os fótons emitidos pelos PQs de PbS também são absorvidos pelos íons Er^{3+} não excitados, causando a transição ascendente $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$. Portanto, conclui-se que, além emissão estimulada, realmente ocorre a transferência de energia radiativa ressonante dos PQs de PbS para os íons Er^{3+} que estão inseridos na matriz vítrea SNABP.

A Figura 4.25 apresenta um esquema simplificado desse processo de transferência de energia radiativo dos PQs de PbS para os íons Er^{3+} , onde um fóton emitido por um PQ de PbS é absorvido por um íon Er^{3+} e promove a transição ascendente $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$. Esse processo de transferência de energia (via fótons) também já foi observado por Dantas et al. (2010) e Chong et al.(2008) em outros sistemas nanoestruturados dopados com íons TRs semelhantes.

Além dos dois fenômenos comprovados anteriormente (emissão estimulada e transferência de energia radiativa), pode ocorrer também o processo de transferência de energia não radiativo dos PQs de PbS para os íons Er^{3+} . Como foi explicado anteriormente na Seção 2.15.3, esse processo também é favorecido pela sobreposição entre as bandas de PL e de AO dos PQs de PbS e dos íons Er^{3+} , respectivamente, bem como pela diminuição da distância entre eles que foi comprovada pelas imagens de AFM apresentadas nas Figuras 4.12 e 4.13 (Secção 4.4).

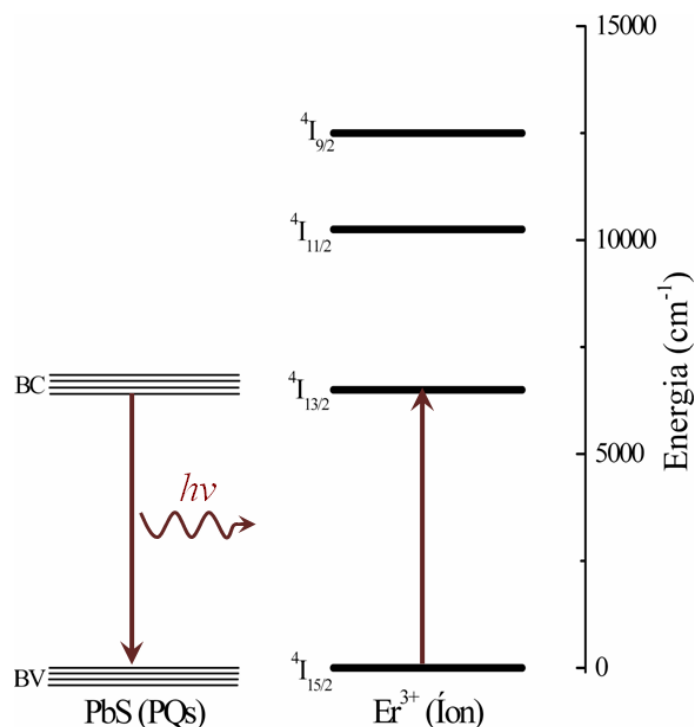


Figura 4.25. Esquema simplificado do processo de transferência de energia radiativo dos PQs de PbS para os íons Er^{3+} .

A transferência de energia não radiativa pode ser explicada pela teoria proposta por Förster (1959), baseada em interações entre dipolos elétricos. O modelo proposto por Förster considera a formação de um dipolo elétrico criado pela onda eletromagnética na nanopartícula (os PQs de PbS), uma vez que o íon (íons Er^{3+}) é excitado pela indução de um dipolo elétrico.

Na Figura 4.26 pode-se observar um esquema simplificado do processo de transferência de energia não radiativo dos PQs de PbS para os íons de Er^{3+} . Em outros sistemas nanoestruturados dopados com íons TRs semelhantes, essa transferência de energia não radiativa revelou-se como sendo o processo predominante (Ehrhart et al. 2008; Julián et al., 2006).

Entretanto, é necessário analisar a transição ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ do íon Er^{3+} com mais cuidado, uma vez que ela ocorre tanto por dipolo elétrico (54%) quanto por dipolo magnético (37.6%) (WEBER, 1966). Pelo modelo proposto por Förster (1959), a transferência de energia não radiativa dos PQs de PbS para os íons Er^{3+} deve ser mediada apenas por dipolos elétricos, de maneira que este processo deve ser pouco eficiente para a transição ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$.

Embora possa ocorrer essa pouco eficiente transferência de energia não radiativa dos PQs de PbS para íons Er^{3+} , não há evidências experimentais suficientes que comprovem a existência desse processo na matriz vítrea SNABP.

Portanto, com base nos resultados e nas discussões apresentadas para o sistema SNABP + 1,5[S + Er_2O_3] (%wt), pode-se concluir que realmente ocorrem os dois principais processos: (i) emissão estimulada no nível $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} , causada por fótons emitidos a partir dos PQs de PbS; e (ii) transferência de energia radiativa dos PQs de PbS para os íons Er^{3+} ;

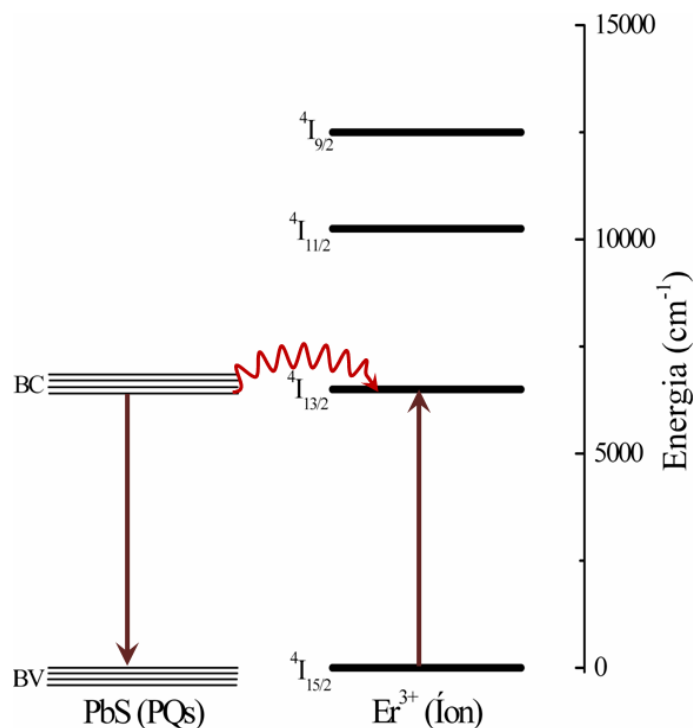


Figura 4.26. Esquema simplificado do processo de transferência de energia não radiativo dos PQs de PbS para os íons Er^{3+} .

A Figura 4.27 mostra um modelo esquemático do sistema SNABP + 1,5[S + Er_2O_3] (%wt) representando estes dois principais processos, em que existe a ressonância entre a energia dos fótons emitidos pelos PQs de PbS e a diferença de energia entre os níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} . Inicialmente, ao incidir a radiação emitida pelo laser sobre o sistema, considera-se que ela seja capaz de excitar os PQs de PbS e os íons de Er^{3+} .

Após um curto intervalo de tempo durante essa excitação contínua do sistema, em que uma situação estacionária é alcançada, ocorrerão simultaneamente no sistema os seguintes fenômenos: absorção da radiação emitida pelo laser (tanto pelos PQs quanto

pelos íons TRs); subsequentes emissões (dos PQs de PbS e dos íons Er^{3+}); emissão estimulada no nível ${}^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} (causada por fótons emitidos a partir dos PQs de PbS); e transferência de energia radiativa dos PQs para os íons Er^{3+} .

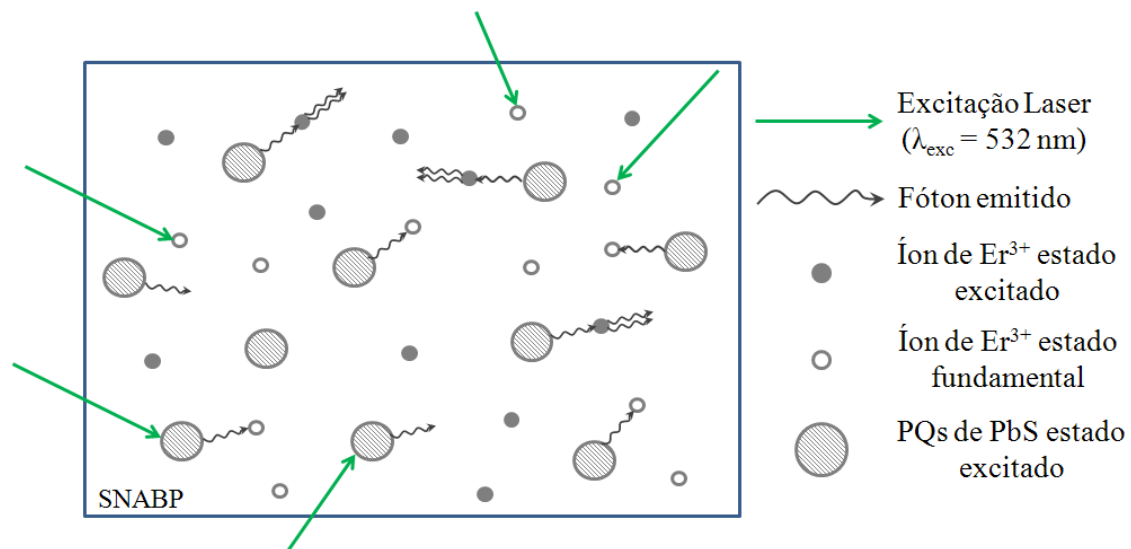


Figura 4.27. Modelo esquemático simplificado dos processos mais favoráveis a ocorrer no sistema vítreo (Adaptado a partir de BANG et al., 2005).

Capítulo 5

5. Conclusões

Neste trabalho foi sintetizado com sucesso: (i) o sistema SNABP + 1,5[S] (wt%) para obter PQs de PbS; (ii) o sistema SNABP+1,5[Er₂O₃] (wt%) para obter íons Er³⁺; e (iii) o sistema SNABP + 1,5[S+Er₂O₃] (wt%) para obter PQs de PbS e íons Er³⁺. Esses sistemas foram sintetizados pelo método de fusão e posteriormente submetidos a determinados tratamentos térmicos. Uma vez que a matriz vítrea SNABP já havia se mostrado favorável ao crescimento de PQs de PbS com uma pequena dispersão de tamanho e um alto controle na cinética de crescimento (SILVA, 2008; NAVES, 2006), verificou-se que essa matriz também é favorável à dopagem com íons Er³⁺.

Uma das propriedades mais importantes a se determinar em um sistema vítreo sujeito a tratamentos térmicos é a temperatura de transição vítrea (T_g), a qual foi determinada por meio da Análise Diferencial Térmica (DTA). A determinação da temperatura de transição vítrea da matriz SNABP foi de fundamental importância para definir a temperatura que favoreceu a formação e o crescimento dos PQs de PbS nos seguintes sistemas: SNABP + 1,5[S] (wt%) e SNABP + 1,5[S+Er₂O₃] (wt%).

Foram também investigadas as propriedades ópticas, morfológicas e estruturais dos PQs de PbS e íons Er³⁺, que estão inseridos no sistema vítreo hospedeiro SNABP por: Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT), Difractometria de Raios-X (DRX) e Microscopia de Força Atômica (AFM), respectivamente. Esses resultados confirmaram a excelente qualidade óptica dos PQs de PbS crescidos no ambiente vítreo, com e sem a presença de íons Er³⁺.

Em adição, a partir dos espectros de AO comprovou-se a formação dos PQs de PbS e também o decréscimo no *gap* de energia (ou seja, aumento do diâmetro médio) destas nanopartículas com o aumento do tempo de tratamento térmico das amostras dopadas com o precursor Enxofre (S). Nesses espectros de AO, foi possível verificar que nas primeiras horas de tratamento térmico houve um aumento na densidade de um primeiro grupo de nanopartículas formadas no meio hospedeiro. Uma comparação com o método $\vec{k} \cdot \vec{p}(4 \times 4)$ (NAVES et al., 2006) confirmou que o surgimento da segunda banda de AO, em 6 horas de tratamento térmico da amostra, é devido à formação de um novo grupo de PQs de PbS com diâmetro médio menor. Assim, confirmou-se que

ocorreu um crescimento competitivo entre os dois grupos de PQs de PbS, que é um fenômeno conhecido como coalescência. Na presença de íons Er^{3+} , verificou-se que os PQs de PbS apresentaram uma maior dispersão de tamanho comparada àquela obtida para o sistema que contém apenas PQs. Desse modo, conclui-se que os íons Er^{3+} contribuem para o aumento na dispersão de tamanho dos PQs de PbS. Confirmou-se o tamanho médio dos PQs de PbS por meio das imagens de AFM em que foi possível observar um aumento na dispersão de tamanho desses PQs nas amostras dopadas com íons Er^{3+} , bem como o decréscimo na distância entre os PQs e os íons.

A análise por Difratometria de Raios-X permitiu afirmar que nas amostras dopadas com Enxofre (S) houve a formação de PQs de PbS com estrutura cristalina do tipo Galena, uma vez que pode se observar os picos (mesmo que pouco intensos) característicos desses PQs. Para a amostra SNABP + 1,5[S + Er_2O_3] (% wt) pôde-se concluir que a incorporação de íons Er^{3+} no interior dos PQs de PbS pode ser negligenciada, uma vez que não ocorreram mudanças significativas nos difratogramas de DRX e nos espectros de AO. Em outras palavras, constatou-se que a grande maioria dos íons Er^{3+} permaneceu dispersa no sistema vítreo.

Os espectros de PL, obtidos em temperatura ambiente (300K), revelaram que a banda de emissão dos PQs de PbS está na região do espectro eletromagnético correspondente às janelas ópticas (na faixa de 1280 a 1560 nm). Essa banda de emissão dos PQs sobrepõe simultaneamente às bandas de AO (transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) e de PL (transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) dos íons Er^{3+} no comprimento de onda em torno de 1536 nm, o qual é importante para possíveis aplicações tecnológicas. Mesmo com o tratamento térmico da amostra, a estrutura que aparece na banda de PL dos PQs de PbS (entre 1350 e 1450 nm) manteve-se na mesma posição. Assim, essa estrutura característica dos sais de Chumbo foi atribuída a defeitos intrínsecos dos PQs de PbS (HEMSTREET, 1974).

Os íons Er^{3+} , quando inseridos na matriz vítrea SNABP, apresentaram bandas de AO correspondentes a transições permitidas entre os níveis de energia característicos para esse íon terra-rara (CARNALL, 1968). Observa-se que essas bandas de AO não se deslocam com o aumento do tempo de tratamento térmico da amostra: tanto no sistema contendo apenas íons Er^{3+} , quanto naquele que contém PQs de PbS e íons TRs. Esse resultado dá indícios de que o campo cristalino do meio onde os íons Er^{3+} estão inseridos não sofre mudanças significativas. No caso onde apenas íons Er^{3+} estão presentes na matriz SNABP, os espectros de PL não apresentaram alterações (na forma

de linha e na posição de cada emissão) com o aumento do tempo de tratamento térmico da amostra. Ao mesmo tempo, o tempo de vida luminescente do nível $^4I_{13/2}$ permaneceu praticamente constante. Portanto, pode-se concluir que o tratamento térmico da matriz SNABP dopada com íons Er^{3+} não altera, de forma significativa, as propriedades espectroscópicas desses íons.

No sistema vítreo SNABP nanoestruturado com PQs de PbS e dopados com íons Er^{3+} , foi observado que o aumento do tempo de tratamento térmico provocou o deslocamento da banda de PL dos PQs de PbS para maiores comprimentos de onda (menores energias). Em consequência, ocorreu um aumento na sobreposição entre a emissão das nanopartículas e as bandas de AO e de PL dos íons Er^{3+} . Além disso, evidentemente, houve o decréscimo na distância entre os PQs de PbS e os íons Er^{3+} , também causado pelo tratamento térmico da amostra. Como um resultado, verificou-se que o sistema se tornou favorável à ocorrência dos seguintes fenômenos:

- (i) Transferência de energia radiativa dos PQs de PbS para os íons Er^{3+} , em que um fóton emitido pela nanopartícula (doador) foi absorvido pelo íon (aceitador), promovendo a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$;
- (ii) Emissão estimulada dos íons Er^{3+} , em que um fóton emitido pelo PQ de PbS perturbou, de maneira ressonante, o nível $^4I_{13/2}$ dos íons TRs (estimulando o decaimento). Essa emissão estimulada favoreceu o decréscimo no tempo de vida luminescente do nível $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} , como foi comprovado pelos resultados de PLRT;
- (iii) Uma possível transferência de energia não radiativa dos PQs de PbS para os íons Er^{3+} através (apenas) de interações entre dipolos elétricos de acordo com o modelo proposto por Förster. Concluiu-se que esse processo deve ser pouco eficiente para a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, pois ela acontece tanto por dipolos elétricos (54%) quanto por dipolos magnéticos (37,6%) (WEBER, 1966). Entretanto, não há evidências experimentais suficientes que comprovem a existência desse processo na matriz vítrea SNABP.

Finalmente, como principal resultado deste trabalho, foi comprovado que o sistema vítreo SNABP nanoestruturado com PQs de PbS e dopado com íons Er^{3+} mostrou-se bastante favorável ao processo de transferência de energia radiativa (dos PQs de PbS para os íons Er^{3+}), bem como a ocorrência da emissão estimulada do nível $^4I_{13/2}$.

Trabalhos Futuros

- ✓ Refazer a síntese das amostras em um forno com atmosfera controlada visando diminuir a quantidade de silanóis (hidroxilas) presentes no ambiente vítreo e, conseqüentemente, aumentar a luminescência dos íons de Er^{3+} bem como o tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$.
- ✓ Realizar a síntese das amostras com diferentes concentrações de enxofre (S) e óxido de Érbio (Er_2O_3) a fim de otimizar o processo de emissão estimulada do nível $^4\text{I}_{13/2}$, bem como a transferência de energia radiativa dos PQs de PbS para os íons Er^{3+} .
- ✓ Fazer um estudo detalhado das propriedades térmicas das amostras utilizando a técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA) visando averiguar se o sistema vítreo SNABP, nanoestruturado com PQs de PbS e dopado com íons Er^{3+} , é um forte candidato para possíveis aplicações em telecomunicações, tais como: fibras ópticas e amplificadores ópticos.
- ✓ Obter espectros Raman do sistema vítreo SNABP nanoestruturado com PQs de PbS e dopado com íons Er^{3+} , visando investigar as energias de vibração do sistema vítreo. Com esse estudo será possível obter informações sobre o processo desexcitação não radiativa do nível $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} causados pelos processos multi-fônons.

Referências

- Aguiar, M. C. de O. *Dinâmica excitônica em poços quânticos semicondutores*. Dissertação de Mestrado em Física. Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- Aragó, J. P.; López, B. J.; Cordoncillo E.; Escribano, P.; Pellé, F.; Viana, B.; Sanchez, C. *Lanthanide doped ZnS quantum dots dispersed in silica glasses: an easy one pot sol-gel synthesis for obtaining novel photonic materials*. Journal of Materials, Chemistry, 18, 5193, 2008.
- Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*. HRW International Editions, 1976.
- Atkins, P. W. *Físico-Química*. vol. 2, 6. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1999.
- Ayta, W.E.F.; Silva, V.A.; Dantas, N. O. *Thermoluminescent Properties of a $\text{Li}_2\text{O B}_2\text{O}_3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ Glass System Doped with CaF_2 and Mn*. Journal of Luminescence, 130, 1032, 2010.
- Bang, J., Yang, H., and Holloway, P. H.; *Enhanced luminescence of SiO_2 : Eu^{3+} by energy transfer from ZnO nanoparticles*. The Journal of Chemical Physics 123, 084709, 2005.
- Bastard, G. *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. EDP Sciences, ISBN: 2868830927, 1992.
- Batalioto, F. *Caracterização espectroscópica fluoróindolato dopados com Nd^{3+} e con Nd^{3+} e Yb^{3+}* . Dissertação de Mestrado em Física. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- Bhadeshia H.K.D.H. *Thermal analyses techniques. Differential thermal analysis*. University of Cambridge, Material Science and Metallurgy. Disponível em: <<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2002/Thermal1.pdf>>.
- Bjarkliv, A. *Optical Amplifiers Design and System Applications* Artech House, Boston-London, 1993.

Bresler, M.S.; Gusev, O.B.; Terukov, E.I.; Yassievich, I.N.; Zakharchenya, B.P.; Emel'yanov, V.I.; Kamenev, B.V.; Kashkarov, P.K.; Konstantinova, E.A; Timoshenko, V. Yu. *Stimulated emission in erbium-doped silicon structures under optical pumping*. Materials Science and Engineering B 81, 52, 2001.

Carnall, W., Fields, P. R., Rajnak, K. *Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution*. II. Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , and Ho^{3+} , Journal of Chemical Physics, 49, 4412, 1966.

Chemseddine, A. and Fearheiley, M. L. *Improved CdS Buffer / Window Layer for Thin Film Solar Cells*. Thin Solid Films, 247, 3, 1994.

Chong, M. K., Abiyasa, A. P., Pita, K. and Yu, S. F. *Visible red random lasing in Y_2O_3 : Eu^{3+} /ZnO polycrystalline thin films by energy transfer from ZnO films to Eu^{3+}* . Applied Physics Letters 93, 151105, 2008.

Cross, G. H. *Polymers in Telecommunication Devices*. Rapra Technology Limited, ISSN: 08893144. United Kingdom, 2002.

Dalven, R. *Solid State Physics*. New York: Eds. Academic, v. 28, 179, 1973.

Dantas, N. O. *Propriedades ópticas e termoluminescentes do CaF_2 natural sob irradiação intensa*, Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1993.

Dantas, N. O.; Freitas Neto, E. S.; Silva, R. S. *Diluted Magnetic Semiconductor Nanocrystals in Glass Matrix, Nanocrystals*, ISBN: 978-953-307-126-8. Sciyo: Ed. Yoshitake Masuda, (2010). Disponível em: <<http://www.intechopen.com/articles/show/title/diluted-magnetic-semiconductor-nanocrystals-in-glass-matrix>>.

Dantas, N.O.; Serqueira, E. O.; Carmo, A. P.; Bell, M. J. V.; Anjos, V.; Marques, G. E. *Energy Transfer in CdS and Neodymium Ions Embedded in Vitreous Substrates*. Optics Letters 35, 9, 2010.

Desirena, H. ; Rosa, E. De La; Dias-Torres, L.A.; Kumar, G.A. *Concentration Effect of Er^{3+} Ion on the Spectroscopic Properties of Er^{3+} and Yb^{3+}/Er^{3+} co-doped Phosphate glass*. Optical Materials. 28, 560, 2006.

Dexter, D. L. & Altarelh, M. *Cooperative Energy Transfer and Photon Absorption*. Optics Communications, 2, 38, 1970.

Dieke, G. H.; *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions In Crystals*. Interscience Publishers, H. M. Crosswhite and Hannah Crosswhite, Cap. 9, 1968.

Digonnet, M. J. F. *Rare-Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, New York:

Efros, Al. L. and Efros, A. L. *Interband Absorption Light in a Semiconductor Sphere*. Soviet Physics of Semiconductors 16, 772-775, 1982.

Ehrhart, G.; Capoen, B.; Robbe, O.; Beclin, F.; Boy, Ph.; Turrell, S.; Bouazaoui, M. *Energy Transfer Between Semiconductor Nanoparticles (ZnS or CdS) and Eu^{3+} Ions in Sol-Gel Derived ZrO_2 Thin Films*. Optical Materials 30, 1595, 2008.

Faria, C. O. *Simulação da Cinética de Crescimento de Pontos Quânticos Semicondutores em Vidros*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas, 2000.

Filho, F. O. P. *Estudos Óticos e Magneto-Óticos em Múltiplos Poços Quânticos com Dopagem Modulada*. Tese de Doutorado. Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas, 1993.

Förster, T. *Transfer Mechanisms of Electronic Excitation*. Discussions of the Faraday Society, 27, 7, 1959.

Gaponenko, S. V. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. ISBN: 0521582415. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

Gfroerer, T. H. *Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces*. Encyclopedia of Analytical Chemistry, p. 9209-9231, 2000.

Goldschidt, Z. B. *Atomic Properties (Free Atom), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. vol. I, 2. ed. Amsterdã: North Holland Publishing Company, 1978.

Grahn, H. T. *Introduction to Semiconductor Physics*. ISBN: 9810233027. Nova Iorque: World Scientific Publishing, 1999.

Griffiths, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*. ISBN: 0131911759. Londres: Personal Education International, 2005.

Hemstreet, L. A.; *Cluster calculations of the effects of single vacancies of the electronic properties of PbS*. Physical Review B, 11, 2260, 1974.

Hatami, F, Masselink, W. T., Schrottke, L. *Radiative Recombination from InP Quantum Dots on (100) GaP*. Applied Physics Letters, 78, 2163, 2001.

Jagosich, F. H. *Estudos Espectroscópicos para o Desenvolvimento dos Meios Laser Ativos de Ho^{3+} e Er^{3+} No YLF que Operam na Região de 3 Micron*. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2000.

Judd, B. R. *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*. Physical Review, v. 127, p. 750, 1962.

Julián, B.; Planelles, J.; Cordoncillo, E.; Escribano, P.; Aschehoug, P.; Sanchez, C.; Viana, B.; Pellé, F. *Eu^{3+} -doped CdS nanocrystals in SiO_2 matrices: one-pot sol-gel synthesis and optical characterization*. Journal of Materials Chemistry 16, 4612, 2006.

Juraitis, K. R.; Domiciano, J. B.; Sano, W.; Dotto, C. T. *Método de Análise Térmica Diferencial Através da Técnica de Fluxo de Calor Conhecido*. Semina. 10, 271, 1989.

Kang, I.; Wise, F. W. *Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots*. Journal of the Optical Society of America B, 14, 1632, 1997.

Keffer C.; Hayes T. M.; Bienenstock A. *PbTe Debye-Waller Factors and Band-Gap Temperature Dependence*. Physical Review Letters, 21, 1676, 1968.

Keffer, C.; Hayes, T. M.; Bienenstock, A. *Debye-Waller Factors And The Pbte Band-Gap Temperature Dependence*. Physical Review B, 2, 1966, 1970.

Kittel, C. *Quantum Theory of Solids*. ISBN: 9780471624127. Nova Iorque: Wiley, 1987.

Klimov, V. I. *Nanocrystal Quantum Dots*. 2. ed. ISBN: 1420079263. Nova Iorque: Taylor and Francis Group, 2010.

Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. ISBN: 0387312781. Baltimore: Springer, 2006.

Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. ISBN: 0387312781. Nova Iorque: Springer, 2006.

Lamaestre, R. E.; Bernasa, H.; Pacifici, D.; Franzó, G.; Priolo, F. *Evidence for a “Dark Exciton” State of PbS Nanocrystals in a Silicate Glass*. Applied Physics Letters 88, 181115, 2006.

Landolt-Bornstein. *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*. New Series, vol. III/17a, b, (Edited by O. Madelung et al). Berlin: Springer, 1982.

Liu, Z.; Qi, C.; Dai, S.; Jiang, Y.; Hu, L.. *Spectra and Laser Properties of Er^{3+} , Yb^{3+} : Phosphate Glasses*. Optical Materials. 21, 789, 2003.

Mariano, A. N.; Chopra, K. L. *Polymorphism in Some IV-VI Compounds Induced by High Pressure and Thin-Film Epitaxial Growth*. Applied Physics Letters 10, 282, 1967.

Medeiros, N. J. A.; Barbosa, L. C.; César, C. L.; Galwbnck, F. *Quantum Size Effects on $CdTe_xS_{1-x}$ Semiconductor Doped Glass*. Applied Physics Letters 56, 2715, 1991.

Mendes Júnior, D. R. *Crescimento e Caracterização de Nanocristais Semicondutores em Matrizes Vítreas*. Dissertação de Mestrado em Física. Universidade Federal de Uberlândia, 2004.

Meyers, R. A. *Enciclopedia of Physical Science and Technology*. v.12. Orlando: Academic Press, 1987.

Mizutani, U. *Introduction to the Electron Theory of Metals*. ISBN: 0521583349. New York: Cambridge University Press, 2001.

Moon, Y. T.; Kim, D. J.; Park, J. S.; Oh, J. T.; Lee, J. M.; Ok, Y. W.; Kim, H.; Park, S. J. *Temperature Dependence of Photoluminescence of InGaN Films Containing In-Rich Quantum Dots*. Applied Physics Letters, 79, 599, 2001.

Nascimento, C. M. *Absorção Saturável Reversa em Íons Terras-Raras*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, 2004.

Nascimento, L. F. N. *Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 2000

Naves, P. M.; Gonzaga, T. N.; Monte A. F. G.; Dantas, N. O. *Band Gap Energy of PbS Quantum Dots in Oxide Glasses as a Function of Concentration*. Journal of Non-Crystalline Solids, 352, 3633, 2006.

Nawrocki, J. *The silanol group and its role in liquid chromatography*. Journal of Chromatography A, 779, 29, 1997.

Ofelt, G. S. Journal of Chemical Physics, 37, 511, 1962.

Peters, P.M.; Walter, S.N. Houde-. *Local Structure of Er^{3+} in Multicomponent Glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids. 239, 162, 1998.

Pollnau, M. *The Route Toward a Diode-Pumped 1-W Erbium 3- μ m Fiber laser*. Journal of Quantum Electronics, 33, 1982-1990, 1997.

Priero, R. E. M. *Dinâmica de Femtossegundos em Pontos Quânticos de CdTe*. Tese de Doutorado em Física. Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas, 1998.

Qi J.; Xiong G.; XuX. *Correlated Study of Luminescence With Nonlinear Absorption in CdS*. Journal of Luminescence, 45, 292, 1990.

Redígolo, M. L. *Caracterização Óptica de Pontos Quânticos de CdTe em Matrizes Vítreas*. Tese de Doutorado em Física. Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas, 2002.

Ribeiro, J. A. J. *Comunicações Ópticas*. São Paulo: Ed. Érica Ltda., 2003, p. 367-387.

Rojas, R. F. C. *Fabricação e Caracterização de Pontos Quânticos de PbT e Dopados em Vidros*. Tese de Doutorado em Física. Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas, 1998.

Sakurai, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. ISBN: 9780201539295. Nova Iorque: Wesley, 1993.

Sampaio, J. A. *Investigação de Vidros Aluminato de Cálcio Dopados com Íons Terras-Raras*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas, 1997.

Santos, J. V. *Estudo de Vidros Fosfatos dopados com Terras Raras para Aplicação em Fibras Ópticas e Guias de Ondas Planares*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, 2006.

Serqueira, E. O. *Estudo de Parâmetros Espectroscópicos de Íons de Nd^{3+} no Sistema Vítreo SNAB ($SiO_2 - NaCO_3 - Al_2O_3 - B_2O_3$) Nanoestruturado com Nanocristais de CdS*. Tese de Doutorado. Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, 2010.

Serqueira, E. O.; Dantas, N. O.; Anjos, V.; Pereira-da-Silva, M. A.; Bell, M. J. V. *Optical spectroscopy of Nd^{3+} ions in a nanostructured glass matrix*. Journal of Luminescence. 131, 1401, 2011.

Silva, A. F.; Pepe, I.; Persson, C.; Almeida J. S.; Araújo C. M.; Ahuja, R.; Johansson B.; An, C. Y.; Guo, J-H. *Optical Properties of Oxide Compounds PbO, SnO₂ and TiO₂*. Physica Scripta. T109, 180, 2004.

Silva, M, J. *Crescimento e Caracterização de Pontos Quânticos de InAs Auto-Formados*. Tese de Doutorado em Física. Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1999.

Silva, R. S. *Crescimento, Caracterização Óptica e Estrutural de Pontos Quânticos de PbS e PbSe em Matrizes Vítreas*. Dissertação de Mestrado em Física. Universidade Federal de Uberlândia, 2004.

Silva, R. S. *Síntese e Estudo das Propriedades Ópticas e Magnéticas de Pontos Quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$ Crescidos em Matrizas Vítreas*. Tese de Doutorado. Instituto de Física da Universidade de Brasília, 2008.

Van Der Plaats, G. *High Performance Sensor for Heat-flux Differential Scanning Calorimetry*. *Thermochimica Acta*. 166, 336, 1990.

Weber, M. J. *Probabilities for Radiative and Nanradiative Decay of Er^{3+} in LiF_3* . *Physical Review*. 157, 2, 1966.

Wei, S. H. and Zunger A. *Electronic and structural anomalies in lead chalcogenides*. *Physical Review B*. 55, 13605, 1997.

Wise, F.W. *Lead Salt Quantum Dots: The Limit of Strong Quantum Confinement*. *Accounts of Chemical Research*. 33236803.1-236803.4, 2000.

Wu, W.; Schulman, J. N.; Hsu, T. Y.; Efron, U. *Effect of Size Nonuniformity on the Absorption Spectrum of a Semiconductor Quantum Dot System*. *Applied Physics Letters*, 51, 710, 1987.

Xu, S.; Yang, Z.; Dai, S.; Yang, J.; Hu, L.; Jiang, Z. *Spectral Properties and Stability of Er^{3+} -doped Oxyfluoride Silicate Glasses for Broadband Optical Amplifier*. *Journal of Alloys and Compounds*. 361, 313, 2003.

Yan, Y.; Faber, A. J.; Waal, H. *Luminescence Quenching by OH Groups in Highly Er-Doped Phosphate Glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 181, 283, 1995.

Yang, J.; Dai, S.; Dai, N.; Wen, L.; Hu, L.; Jiang, Z.. *Investigation on Nonradiative Decay of $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ Transition of Er^{3+} -doped Oxide Glass*. *Journal of Luminescence* 106, 9, 2004.

Zanotto, E. D.; James, P. F. *Experimental Tests of the Classical Nucleation Theory for Glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids* 74, 373-384, 1985.

Zarzycki, I. J. *Glasses and Vitreous State*. Cambridge University Press, 1991.

Zhao, X.; Komuro, S.; Isshiki, H.; Aoyagi, Y.; Sugano, T. *Fabrication and Stimulated Emission of Er-doped Nanocrystalline Si Waveguides Formed on Si Substrates by Laser Ablation*. Applied Physics Letters 74, 1, 1999.