



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Nilmar Silva Camilo

**CARACTERIZAÇÃO TERMO-ÓPTICA DA MATRIZ**  
**PANK DOPADA COM CdS E Nd<sup>3+</sup>**

Uberlândia – MG

JUNHO/2021

**NILMAR SILVA CAMILO**

**CARACTERIZAÇÃO TERMO-ÓPTICA DA MATRIZ  
PANK DOPADA COM CdS E Nd<sup>3+</sup>**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para obtenção do grau de mestre em física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade

Uberlândia- MG

JUNHO/2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

C183 Camilo, Nilmar Silva, 1990-  
2021 Caracterização termo-óptica da matriz PANK dopada com  
CdS e Nd<sup>3+</sup> [recurso eletrônico] / Nilmar Silva Camilo. -  
2021.

Orientador: Acácio Aparecido de Castro Andrade.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de  
Uberlândia, Pós-graduação em Física.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.368>

Inclui bibliografia.

1. Física. I. Andrade, Acácio Aparecido de Castro,  
1970-, (Orient.). II. Universidade Federal de  
Uberlândia. Pós-graduação em Física. III. Título.

CDU: 53

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física  
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 213 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
 Telefone: (34) 3239-4309 - www.infis.ufu.br - cpgfisica@ufu.br



### ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado				
Data:	Vinte e Quatro de junho de 2021	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	11:28
Matrícula do Discente:	11913FIS002				
Nome do Discente:	Nilmar Silva Camilo				
Título do Trabalho:	Caracterização termo-óptica da matriz PANK dopada com CdS e Nd <sup>3+</sup>				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Sistemas Nanoestruturados				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Investigação das propriedades ópticas e térmicas de materiais com interesse científico e tecnológico				

Reuniu-se por meio de Vídeo conferencia a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Liliana Sanz de la Torre - INFIS/UFU; Virgílio de Carvalho dos Anjos - UFJF e Acácio Aparecido de Castro Andrade - INFIS/UFU orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). Acácio Aparecido de Castro Andrade, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado(a).

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Acacio Aparecido de Castro Andrade, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/06/2021, às 14:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Liliana Sanz de La Torre, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/06/2021, às 14:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Virgílio de Carvalho dos Anjos, Usuário Externo**, em 01/07/2021, às 16:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2858893** e o código CRC **5F6BE39B**.

---

“Com homens que não creem em mim, não posso nem quero me associar”.

Ludwig Van Beethovenn

CAMILO, N. S., **Caracterização termo-óptica da matriz PANK dopada com CdS e Nd<sup>3+</sup>**. 2021. 99f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia 2021.

## RESUMO

As amostras de vidro fosfato  $40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Al}_2\text{O}_3-35\text{Na}_2\text{O}-5\text{K}_2\text{O}$  dopadas com íons de  $\text{Nd}^{3+}$  e pontos quânticos de CdS produzidas pelo método de fusão tiveram suas propriedades ópticas e estruturais estudadas. Neste estudo foram analisados dados de absorvância óptica, fotoluminescência, tempo de vida, espectroscopia Raman, z-scan e lente térmica. O crescimento dos pontos quânticos foi confirmado pelos espectros de absorção, fotoluminescência, microscopia de transmissão eletrônica e espectroscopia Raman. Com o acréscimo de  $\text{Nd}^{3+}$  foi constatado a transferência de energia dos pontos quânticos de CdS para os íons de  $\text{Nd}^{3+}$ . Os dados de Raman e de tempo de vida revelam uma grande possibilidade dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$  estarem em sítios distintos na matriz dopada com CdS e isso afeta o tempo de vida quando diferentes comprimentos de onda de excitação são usados. Os dados de z-scan com excitação direta dos pontos quânticos mostram efeitos não lineares de segunda e quarta ordem e tais resultados revelam uma diferença de polarização diferente para cada concentração de CdS. Os dados de lente térmica com excitação direta do íon de  $\text{Nd}^{3+}$  mostram uma eficiência quântica de fotoluminescência semelhante a mesma amostra não dopada com CdS.

*Palavras Chave: z-scan, lente térmica, transferência de energia, espectroscopia, matriz PANK, neodímio, nanocristais de CdS*

CAMILO, N. S., **Termo-optics characterization of PANK matrix doped with CdS e Nd<sup>3+</sup>**. 2021. 99s. Dissertation (master's degree) – Pos-Graduation Program of Physical, Federal University of Uberlandia, Uberlandia 2021.

## ABSTRACT

The phosphate glass samples 40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35Na<sub>2</sub>O-5K<sub>2</sub>O doped with Nd<sup>3+</sup> ions and CdS quantum dots produced by the fusion method had their optical and structural properties studied. In this study, optical absorbance, photoluminescence, lifetime, Raman spectroscopy, z-scan and thermal lens data were analyzed. The quantum dots growth was confirmed by the absorption spectra, photoluminescence, transmission electron microscopy and Raman spectroscopy. With Nd<sup>3+</sup> addition, the energy transfer from the CdS quantum dots to the Nd<sup>3+</sup> ions was observed. The Raman spectroscopy and lifetime data reveal a great possibility that the Nd<sup>3+</sup> ions are at different sites in the CdS doped matrix and this affects the lifetime when different excitation wavelengths are used. The z-scan data with direct quantum dots excitation show second and fourth order nonlinear effects and such results reveal a different polarization difference for each CdS concentration. The thermal lens data with direct Nd<sup>3+</sup> ions excitation shows a quantum efficiency similar to the same sample not doped with CdS.

*Keywords: z-scan, thermal lens, energy transference, spectroscopy, PANK matrix, neodymium, CdS nanocrystals*



# AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela oportunidade de poder finalizar esta etapa e por tudo que foi providenciado ao longo deste tempo.

Aos meus pais, Nilson e Marlene por me darem a vida e me apoiarem durante toda a caminhada.

A minha querida e amada esposa Camila por estar sempre ao meu lado.

Ao meu orientador Acácio, pois sempre que houve qualquer problema esteve disposto a ouvir, ajudar e resolver, tenho uma gratidão muito grande por tudo que meu orientador me proporcionou nesta etapa.

Aos meus amigos Sthanley e Wellington que me aconselharam muito para que retornasse a pós-graduação de física.

Aos professores do grupo de pesquisa Viviane e Djalmir, pois sempre deram uma força nos momentos difíceis bem com ajudaram em momentos chaves no fechamento do trabalho.

Ao Instituto de Física da UFU por todo o apoio, bem como todos os professores que contribuíram com a formação acadêmica e na pesquisa.

Por último e não menos importante ao meu amigo, companheiro de laboratório e exímia pessoa José Carlos que esteve junto auxiliando, orientando, sugerindo um monte de medidas e tomando café.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama das transições dos níveis energéticos do $\text{Nd}^{3+}$ em unidades de $\text{cm}^{-1}$ para as principais aplicações ópticas deste íon. Diagrama adaptado <sup>15</sup> .....	7
Figura 2.2: Diagrama de sistema de três e quatro níveis .....	7
Figura 2.3: Esquema que mostra a diferença do padrão de emissão de um gás, um cristal, uma solução e um material amorfo .....	8
Figura 2.4: Espectro de emissão do íon de $\text{Nd}^{3+}$ em cristal YAG e em vidro silicato <sup>27</sup> .....	9
Figura 2.5: Densidade de estados eletrônicos para diferentes confinamentos eletrônicos <sup>29</sup> ..	10
Figura 2.6: Representação da mudança do <i>gap</i> em função da mudança do diâmetro dos PQ de CdS <sup>39</sup> .....	11
Figura 2.7: Amostra da matriz PANK dopada com 2 CdS (wt%) com excitação em 405 nm a temperatura ambiente . Foi usado um filtro passa-alto de 450 nm para a captura da imagem. 11	
Figura 3.1: Esquema simplificado da montagem do aparato experimental para técnica de ZC da parte refrativa. A amostra caminha longitudinalmente a propagação do feixe e a diferença de fase induzida é capturada com ajuda de um detector. ....	19
Figura 3.2: Os modos gaussianos de um feixe de módulo $\text{TEM}_{xy}$ <sup>47</sup> .....	20
Figura 3.3: Elementos do feixe ao passar por uma lente <sup>49</sup> . A menor cintura de feixe é obtida posição focal da lente, além disso é mostrada a definição do parâmetro confocal. ....	20
Figura 3.4: representação da frente de onda de um feixe gaussino passando por (a) uma amostra que se comporta como lente convergente ( $n_2 > 0$ ) e (b) outra amostra que se comporta como lente divergente ( $n_2 < 0$ ) <sup>51</sup> . ....	21
Figura 3.5: Esquema da montagem experimental de ZC utilizado para a coleta dos dados. Os elementos da figura são Ex para espelhos, Lx para lentes, F para filtro de densidade neutra, Am para amostra, Div para divisor de feixe, Ir para íris Detx para detectores. ....	22
Figura 3.6: Chopper cortando feixe de (a) diâmetro grande e (b) diâmetro pequeno. As figuras (c) e (d) representam o sinal coletado por um feixe real e (b) o sinal ideal <sup>9</sup> . ....	23
Figura 3.7: Sinal capturado no osciloscópio representando a intensidade luminosa no detector em função do tempo. ....	24
Figura 3.8: Relação da posição de uma amostra com $n_2 > 0$ com o sinal refrativo obtido. Figura adaptada <sup>52</sup> .....	25
Figura 3.9: Sinal refrativo (fenda fechada) de ZC para amostras com $n_2 > 0$ e $n_2 < 0$ . Figura adaptada <sup>46</sup> .....	26

Figura 3.10: Relação da posição de uma amostra com $n_2 > 0$ com o sinal absorptivo reverso obtido. Figura adaptada <sup>52</sup> .....	28
Figura 3.11: Distribuição de temperatura $\Delta T(r)$ na LT para diferentes tempos de exposição <sup>54</sup> . P é a potência de excitação, $\alpha$ o coeficiente de absorção, $\omega_{0e}$ o raio do feixe de excitação na amostra e $t_c$ é um tempo característico da LT.....	30
Figura 3.12: a) Transmissão de um feixe gaussiano num material com índice de refração aumentando radialmente com a temperatura b) Aumento do caminho ótico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente convergente. (a) Transmissão de um feixe gaussiano num material com índice de refração diminuindo radialmente com a temperatura (b) Redução do caminho ótico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente divergente. Figura adaptada <sup>56</sup> .....	31
Figura 3.13: Montagem do aparato utilizado na coleta dos dados de LT. A legenda é $E_x$ são espelhos, $L_x$ são lentes convergentes, $A_m$ é a amostra, $Det_x$ são os detectores. ....	32
Figura 3.14: Esquema dos parâmetros para o aparato de LT com feixes descasados onde $z_1$ é a distância da amostra a cintura do feixe de prova, $z_2$ é a distância da amostra ao plano do detector que deve ser muito maior que o parâmetro confocal $z_c$ do laser de excitação. $\omega_{0e}$ e $\omega_{0p}$ são os raios do feixe de excitação e de prova e $r_{ap}$ o raio do feixe de prova na posição da amostra. Figura extraída de Filho <sup>60</sup> .....	33
Figura 3.15: Princípio básico de funcionamento de um espectrômetro óptico. ....	35
Figura 3.16: Esquema simplificado de um aparato de coleta de dados de PL. ....	36
Figura 3.17: Espectro de absorbância e PL para a Rodamina 6G. ....	37
Figura 3.18: Esquema simplificado de um aparato de coleta de dados de tempo vida. ....	38
Figura 3.19: Curva do sinal de decaimento para a amostra P1N1C para dois comprimentos de onda diferentes. O nível de decaimento estudado é o $^4F_{3/2,5}$ .....	38
Figura 4.1: Absorbância das amostras estudadas no trabalho fixando a quantidade de $Nd^{3+}$ nos sistemas. Amostras das séries (a) P0NyC, (b) P1NyC, (c) P3NyC e (d) P5NyC.....	41
Figura 4.2: Espectro de absorbância ajustado com 12 gaussianas. No <i>inset</i> é apresentado a segunda e terceira derivada retirada do ajuste.....	42
Figura 4.3: Espectro de absorbância e PL ajustado com duas gaussianas para as amostras (a) P0N1C, (b) P0N2C e (c) P0N3C representados pelas curvas vermelha e preta respectivamente. (d) modelo proposto para explicar as bandas A1 e A2 <sup>71</sup> .....	44
Figura 4.4: (a) Razão das bandas A1 e A2 relativas aos defeitos de $Cd^+$ e $Cd^{2+}$ . (b) Posição dos picos de emissão e absorção para as amostras com diferentes concentrações de CdS, onde as linhas representadas servem de guia para os olhos.....	47

Figura 4.5: Espalhamento Raman para as amostras P0N0C, P0N1C, P0N2C e P0N3C. O espectro (a) sem retirada de linha de base e (b) com linha de base para a faixa de 150–820 $\text{cm}^{-1}$ . O ajuste do espectro com bandas gaussianas foi feito para as regiões de (c) 260-380 $\text{cm}^{-1}$ e (d) 380-700 $\text{cm}^{-1}$ .....	47
Figura 4.6: (a) Espectro de PL para as amostras P1N3C e P0N3C excitadas em 405 nm representadas pela linha vermelha e azul respectivamente e em preto a amostra P1N3C excitada em 532 nm. (b) espectro de absorção da amostra de P1N0C. (c) contribuição do íon de $\text{Nd}^{3+}$ no espectro de PL com linha de base na faixa de 850-930 nm. (d) área integrada das bandas de (c) em função do raio do CdS. A linha vermelha é uma guia para os olhos. ....	48
Figura 4.7: Espectro Raman normalizado para as (a) P0N1C e P1N1C, (b) P0N2C e P1N2C (c) P0N3C e P1N3C.....	49
Figura 4.8: Espectro de PL para as amostras excitadas para as séries (a) P <sub>x</sub> N1C, (b) P <sub>x</sub> N2C e (c) P <sub>x</sub> N3C com bombeio de 405 nm. ....	50
Figura 4.9: Espectro de PL para as amostras excitadas para as séries (a) P1NyC, (b) P3NyC e (c) P5NyC com bombeio de 405 nm. ....	50
Figura 4.10: Espectro de PL para as amostras excitadas para as séries (a) P1NyC, (b) P3NyC e (c) P5NyC com bombeio de 532 nm. ....	51
Figura 4.11: Espectro de PL para as amostras excitadas para as séries (a) P <sub>x</sub> N1C, (b) P <sub>x</sub> N2C e (c) P <sub>x</sub> N3C com bombeio de 532 nm. ....	52
Figura 4.12: Curva de decaimento de tempo de vida para o nível $^4\text{F}_{3/2}$ para as fontes de excitação de (a) 405 nm e (b) 532 nm. (c) Diagrama dos processos de transferência de energia para ambas as excitações. (d) representação de certo volume da matriz com $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{S}^{2-}$ e $\text{Nd}^{3+}$ . As setas representam o crescimento dos pontos quânticos na matriz.....	53
Figura 4.13: Tempo de vida para as amostras da série P1NyC para excitação em vários comprimentos de onda diferentes. ....	55
Figura 4.14: (a) Largura a meia altura e (b) área relativa para o modo SO obtido do ajuste do espectro Raman para as amostras das séries P <sub>x</sub> N1C, P <sub>x</sub> N2C e P <sub>x</sub> N3C.....	55
Figura 4.15: Esquema dos intervalos de tempo de coleta para os sinais termoeletrônico e térmico.....	56
Figura 4.16: Dados experimentais da fenda fechada e fenda aberta da medida de ZC na amostra P3N1C. A linha que guia os dados são apenas para guiar os olhos. ....	57
Figura 4.17: Sinal refrativo térmico e termoeletrônico para a amostra P1N3C. Da subtração destes sinais é possível obter o sinal eletrônico.....	58

Figura 4.18: Visualização dos parâmetros $\Delta z_{pv}$ e $\Delta T_{pv}$ para amostras com $n_2 > 0$ . Figura reproduzida <sup>66</sup> . .....	59
Figura 4.19: Sinal de ZC refrativo termo-eletrônico (círculos vermelhos), eletrônico (quadrados pretos) e térmico (triângulos azuis) em função da posição para a amostra P1N3C. Os valores de $\Delta z_{pv}$ apresentados foram obtidos do ajuste dos dados experimentais (linhas cheias) utilizando a Equação (4.3). O valor de $z_c$ apresentado aqui foi obtido dos ajustes. ....	59
Figura 4.20: Sinal de $\Delta T_{pv}$ para as amostras estudadas em função da intensidade incidente na cintura de feixe. ....	61
Figura 4.21: Sinal de $\Delta T_{pv}/I_0$ em função de $I_0$ apresentado para as amostras estudadas. ....	62
Figura 4.22: Ajuste linear para os valores de $n_2'$ em função de $\alpha$ para as matrizes dopadas com dS. ....	64
Figura 4.23: Sinal de ZC absorptivo para a amostra P3N3C para diferentes potências. ....	65
Figura 4.24: Sinal de $\Delta A$ para as amostras estudadas em função da intensidade incidente na cintura de feixe. A linha vermelha é o ajuste linear dos dados. ....	65
Figura 4.25: Os quadrados representam o sinal de LT para a amostra P3N3C. A linha sólida vermelha é o ajuste do sinal experimental. ....	67
Figura 4.26: Sinal de LT para as amostras estudadas para as séries (a) P0NyC, (b) P1NyC, (c) P3NyC e (d) P5NyC. ....	68
Figura 4.27: (a) Sinal de LT normalizado ( $\Theta$ ) e (b) coeficiente de absorção para as amostras das séries PxN1C, PxN2C e PxN3C. As linhas são guias para os olhos. ....	68
Figura 4.28: Difusividade térmica determinada pelos valores de $t_c$ obtido de ajuste das amostras estudadas. As linhas são guias para os olhos. ....	70
Figura 5.1: Sinal de lente térmica normalizada para as séries P0NyC, P1NyC, P3NyC e P5NyC com bombeio em (a) 514 nm e (b) 488 nm. ....	74
Figura 1: Quadrado do raio da cintura de feixe na montagem experimental de z-scan utilizando uma lente convergente de 10 cm no comprimento de onda de 488 nm. A linha vermelha é o ajuste teórico. ....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: <i>Gap</i> da banda de CdS para as amostras estudadas. Erros de $\pm 5$ nm e $\pm 0,5$ nm. Para comprimento de onda e diâmetro respectivamente. ....	43
Tabela 4.2: Resumo dos dados retirados dos ajustes da Figura 4.3. São apresentados a energia do pico de emissão e a largura a meia altura dos ajustes. Os erros aqui são menores que 1%. Tabela adaptada <sup>71</sup> . ....	46
Tabela 4.3: Tempo de vida e amplitude de probabilidade para o nível $^4F_{3/2}$ para a matriz dopada com 1 wt% de $Nd^{3+}$ . R é o coeficiente de correlação. $b_1$ e $b_2$ são a probabilidade do decaimento ocorrer.....	53
Tabela 4.4: Resumo dos valores de coeficiente de inclinação e intersecção extraídos dos dados experimentais da Figura 4.21.....	63
Tabela 4.5: Resumo dos valores de $n_2'$ e $n_4'$ obtido com os dados da Tabela 4.4 ajustados com o uso da Equação (4.4). ....	63
Tabela 4.6: Resumo de $\Delta\alpha$ em função da matriz PANK dopada com CdS.....	64
Tabela 4.7: Parte imaginária do índice de refração não linear $n_2''$ . ....	66
Tabela 4.8: Diferença da secção de choque para as amostras estudadas. O erro aqui é estimado em 5%. ....	66
Tabela 4.9: Fração de calor gerada nas amostras estudadas.....	69
Tabela 4.10: Eficiência quântica determinada através da fração de calor gerada. Os erros dos valores calculados são por volta de 10%. ....	69

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	iv
LISTA DE FIGURAS .....	v
LISTA DE TABELAS .....	ix
SUMÁRIO.....	x
CAPÍTULO I.....	1
1. Características do sistema estudado .....	2
CAPÍTULO II.....	4
2. Características do sistema estudado .....	5
2.1. Matriz de vidro fosfato .....	5
2.2. Íons de Neodímio (Nd) .....	6
2.3. Pontos quânticos (CdS).....	10
2.4. Amostras estudadas.....	11
CAPÍTULO III .....	13
3. Técnicas experimentais.....	14
3.1. Efeitos refrativos não lineares.....	14
3.2. Espectroscopia de lente populacional (Z-scan).....	19
3.2.1.1. Características e parâmetros do feixe de excitação.....	19
3.2.2. Diferença de fase induzida .....	21
3.2.3. Montagem experimental.....	22
3.2.4. Fator de correção temporal.....	23
3.2.5. Sinal coletado no osciloscópio .....	24
3.2.6. Fenda fechada ou sinal refrativo.....	25
3.2.7. Fenda aberta ou sinal absorvivo .....	27
3.3. Lente térmica .....	29
3.3.1. Formação da lente térmica.....	29

3.3.2.	Montagem experimental.....	32
3.3.3.	Parâmetros e equação da lente térmica.....	32
3.4.	Técnicas complementares.....	34
3.4.1.	Absorção óptica.....	34
3.4.2.	Fotoluminescência.....	36
3.4.3.	Tempo de vida.....	37
CAPÍTULO IV	.....	40
4.	Análise e discussão dos dados.....	41
4.1.	Absorção óptica.....	41
4.2.	Fotoluminescência.....	43
4.3.	Tempo de vida.....	52
4.4.	Z-scan.....	56
4.5.	Lente térmica.....	66
CAPÍTULO V	.....	71
5.	Conclusões.....	72
APÊNDICE	.....	75
A.	Apêndice A: Cintura de feixe.....	76
BIBLIOGRAFIA	.....	78



# **CAPÍTULO I**

# 1. Características do sistema estudado

O ramo da física conhecido como óptica é o responsável por estudar a interação da radiação luminosa com a matéria <sup>1</sup>. Os fundamentos básicos da óptica já eram conhecidos e descritos de forma qualitativa, como o fenômeno de refração <sup>2</sup>, isso antes de Isaac Newton (1643-1727) que escreveu seu conhecido livro *Opticks* <sup>3</sup> registrando os conhecimentos sobre a óptica geométrica.

Até esta data, a óptica geométrica era muito bem descrita pela teoria corpuscular da luz proposta por Isaac Newton e amplamente aceita pela comunidade científica da época. Mas um contemporâneo de Newton, Christiaan Huygens (1629 - 1695), propõe uma solução totalmente diferente para explicar o fenômeno de difração e propõe que a luz possui natureza ondulatória <sup>1</sup>. Historicamente, a proposta de Huygens só começou a ser aceita e ter relevância com as pesquisas de Thomas Young (1773 - 1829) sobre efeitos de interferência da luz e por Augustin-Jean Fresnel (1788 - 1827) e sua pesquisa sobre difração da luz <sup>4</sup>. Este impasse no meio científico ficou inicialmente sem resposta, pois não havia maneira efetiva ainda de descartar alguma das teorias.

Sendo descortinado concomitantemente com a óptica, o eletromagnetismo caminhou com a ajuda de Michael Faraday (1791 - 1867) que estudou a rotação da polarização quando a luz atravessa determinados tipos de meio na presença de campos magnéticos intensos. Além disso James Clerk Maxwell (1831 - 1879) contribuiu com as conhecidas equações de Maxwell que faz uma ligação clara do eletromagnetismo com a óptica mostrando que a luz é uma onda eletromagnética <sup>1</sup>.

Ao se aproximar do fim do século XIX, os horizontes da física se ampliam graças a descoberta de algo novo que se inicia com os estudos da radiação de corpo negro feita por Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858 - 1947). Proposta pela primeira vez a quantização da energia e mediante a tal evidência, Albert Einstein (1879 - 1955), também movido pela ideia do *quantum* de energia consegue explicar o efeito fotoelétrico. Com as descobertas de Planck e Einstein sobre a existência do *quantum* energético surge a noção do que hoje é conhecido como fóton <sup>5</sup>.

Mediante a estas evidências, notou-se que no mundo microscópico da mecânica quântica, a luz se comporta hora como partícula, evidenciado pela radiação de corpo negro e efeito fotoelétrico, hora se comporta como onda que explica a estabilidade atômica do modelo de Bohr e a difração de elétrons <sup>6</sup>. Neste ponto pode ser notado que o embate entre Newton e

Huygens em relação a luz ser onda ou partícula, somente tem sucesso quando é adotado a natureza de dualidade onda partícula da luz.

Até aqui a óptica está bem estabelecida e mostra que as propriedades ópticas tem comportamento linear com a potência incidente da radiação e este ramo é conhecido como óptica linear.

Uma nova descoberta no ramo da óptica é feito na década de 1960 e muda a forma de irradiar os materiais. Antes desta data, a espectroscopia estudava as propriedades ópticas dos materiais com fontes de luz de baixa intensidade, ou seja, apenas termos de primeira ordem da susceptibilidade elétrica eram estudados até aquele momento, pois ainda não haviam formas práticas de induzir efeitos de ordem superior. Isso tudo mudou com a montagem das primeiras fontes de luz laser que utilizava rubi como meio ativo <sup>7</sup>, feito por Theodore Harold Maiman (1927 - 2007), que revoluciona a óptica e a espectroscopia.

Com o uso das fontes laser, os físicos começaram a estudar alguns materiais que só podiam ser compreendidos admitindo efeitos ópticos não lineares, ou seja, passaram a considerar termos maiores que primeira ordem da susceptibilidade elétrica e tal fato se deve exposição de alguns materiais a campos eletromagnéticos de alta intensidade <sup>1</sup>.

Tal característica é interessante pois confere a alguns destes materiais qualidades para fabricação de processadores ópticos que contam com alta eficiência de processamento de dados e baixo consumo de energia, pois em comparação com os atuais processadores, os processadores ópticos se utilizam de ondas eletromagnéticas que não sofrem perda de energia por efeito Joule que afeta qualquer aparelho que é percorrido por uma corrente elétrica <sup>8</sup>.

Nesta área, encontrar materiais que apresentem comportamento não linear com exposição a campos eletromagnéticos de baixa intensidade traria uma viabilidade muito maior a estas aplicações em termos de tamanho dos dispositivos e consumo energético.

Os estudos das propriedades ópticas não lineares são possíveis com a ajuda de algumas técnicas já conhecidas e estudadas como a mistura de ondas, a interferometria não linear e a técnica z-scan sendo esta última uma das técnicas utilizadas neste trabalho <sup>9</sup>.

Este trabalho tem como objetivo entender um pouco mais sobre os processos de transferência de energia e suas propriedades térmicas e ópticas não lineares da matriz PANK ( $P_2O_5 + Al_2O_3 + Na_2O + K_2O$ ) dopada com íons de neodímio e nanocristais de sulfeto de cádmio (CdS). Embora o vidro PANK dopado com  $Nd^{3+}$  já seja relativamente bem conhecido, o conhecimento de suas propriedades térmicas e ópticas com pontos quânticos ainda não são. Para o estudo destas propriedades, neste trabalho foram utilizadas as técnicas de absorção óptica, fotoluminescência, tempo de vida, z-scan e lente térmica.

## **CAPÍTULO II**

## 2. Características do sistema estudado

Neste capítulo serão discutidas as características da matriz vítrea fosfato e dos dopantes utilizados: pontos quânticos de CdS e íons de neodímio.

### 2.1. Matriz de vidro fosfato

Os vidros são materiais conhecidos a muitos anos pela humanidade e até são considerados por muitos cientistas como um dos materiais mais antigos do mundo <sup>10</sup>. O vidro é um sólido resultante do resfriamento rápido de um líquido de forma que o ordenamento atômico seja de curto alcance, fazendo com que seu resultado seja um material amorfo, ou seja, não tenha periodicidade estrutural e que ainda apresenta o fenômeno de transição vítrea,  $T_g$  <sup>10</sup>.

Os vidros fosfatos são obtidos a partir da base do reagente formador pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) e são comumente utilizados para a produção de meios ativos para lasers <sup>11</sup>. O sucesso para esta finalidade se deve as ótimas propriedades térmicas e ópticas como elevado valor de expansão térmica, baixa temperatura de fusão e alta solubilidade de íons de terra-rara sem que se torne cristalino <sup>12-15</sup>, além de possuir alta transparência, durabilidade e resistência ao ataque de água <sup>16</sup>. Um ponto negativo do vidro fosfato é a sua baixa resistência química quando comparado aos vidros boratos e silicatos <sup>17</sup>.

Este tipo de matriz vítrea é obtido através da mistura do óxido  $P_2O_5$  que age como formador de rede em conjunto com óxidos modificadores  $Na_2O$  e  $K_2O$ , além de um óxido intermediário  $Al_2O_3$ . A proporção destes óxidos determina algumas características da matriz. O óxido formador  $P_2O_5$  é opticamente transparente e aumenta a estabilidade térmica da matriz. A adição do óxido  $Na_2O$  reduz o ponto de fusão e aumenta a homogeneização do sistema por reduzir defeitos e bolhas na matriz. Já os óxidos  $Al_2O_3$  e  $K_2O$  melhoram as propriedades mecânicas, aumentam a resistência química e reduzem a densidade do grupo hidroxila (OH). Yadav e Sing <sup>18</sup> estudaram através da espectroscopia Raman a estrutura de várias matrizes vítreas, dentre elas a matriz vidro fosfato.

Um estudo promovido por Messias *et al.* <sup>17</sup> mostra que nos vidros fosfatos, as propriedades termo-ópticas como difusividade térmica (D), condutividade térmica (K) e variação do caminho óptico com a variação da temperatura (ds/dT) se mantem com valores muito próximos, mostrando que a base da matriz vítrea é dominante sobre estas características mesmo com a matriz dopada.

Utilizando a mesma matriz de vidro fosfato mas dopada com íons de érbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) Caetano <sup>20</sup> observou que esta matriz é uma boa hospedeira por apresentar boas propriedades ópticas além de suportar uma grande concentração de terra-rara. Além disso, os íons de  $\text{Er}^{3+}$  apresentaram uma eficiência quântica da fotoluminescência ( $\eta$ ) com valores próximos de 90%. Uma abordagem semelhante também foi feita por Andrade *et al.* <sup>21</sup> nesta mesma matriz utilizando íons de  $\text{Nd}^{3+}$  e os resultados apontaram  $\eta \approx 90\%$ . Estes resultados mostram que a matriz à base de vidros fosfatos é bastante promissora para estudos com íons de TR, pois permite que estes íons apresentem alta eficiência quântica de fotoluminescência.

## 2.2. Íons de Neodímio (Nd)

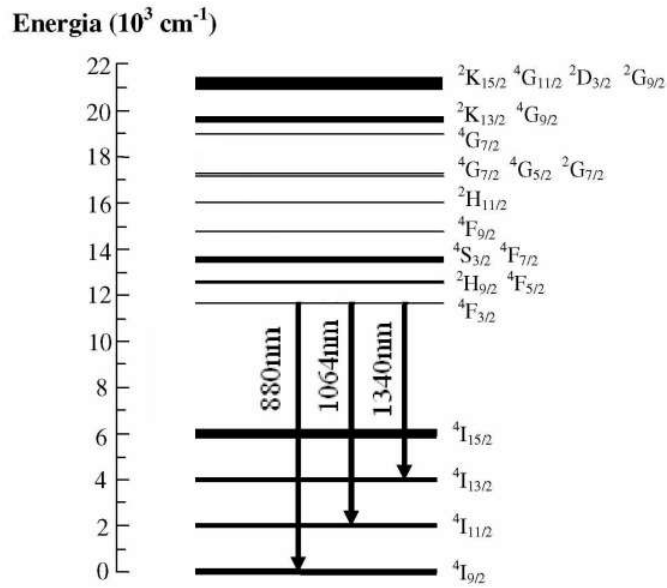
Os íons de terra-rara (TR) possuem diversas aplicações como memória para computadores, DVDs, baterias recarregáveis, smartphones, conversores catalíticos, ímãs, iluminação fluorescente, dispositivos ópticos dentre outras <sup>22,23</sup>.

Os átomos de TR possuem uma configuração eletrônica bastante particular. Os átomos desta classe possuem em sua configuração eletrônica neutra a distribuição eletrônica do gás nobre Xenônio ( $(\text{Xe}) = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ ) acrescido de elétrons nas camadas  $6s^2$  ou  $5d^6 6s^2$  com o nível 4f semipreenchido que depende do átomo analisado com exceção do Escândio e o Ítrio que não possuem elétrons na cada 4f.

De maneira geral, os lantanídeos atraem a atenção dos pesquisadores devido ao fenômeno de blindagem da carga nuclear e a repulsão intereletrônica <sup>23,24</sup>. O aumento do número atômico aumenta o número de elétrons que preenchem a camada 4f e esta por sua vez é um orbital mais interno e possui menor capacidade de blindagem quando comparados aos demais orbitais, pois a repulsão coulombiana dos elétrons é superada pela força de atração devido ao aumento da carga nuclear. Desta forma, a atração do núcleo em relação aos orbitais 5s, 5p (e 6s, no caso dos átomos neutros) se torna mais intensa propiciando a redução do raio atômico desta família com o aumento do número atômico devido à baixa blindagem do orbital 4f. Este efeito é conhecido como contração lantanídica.

No caso do Nd, em sua forma mais estável apresenta a configuração trivalente ( $\text{Nd}^{3+}$ ) com distribuição eletrônica  $(\text{Xe}) 4f^3$ . Nesta configuração, este íon perde seus elétrons mais externos e os elétrons da camada 4f passam a ser os portadores de carga mais fracamente ligados ao núcleo com energia de ligação semelhante aos elétrons na camada 5d <sup>25</sup>. Neste contexto, a fácil remoção dos elétrons desta camada a faz dominante sobre as propriedades ópticas, visto que a absorção e emissão óptica agem principalmente sobre este orbital.

Figura 2.1: Diagrama das transições dos níveis energéticos do Nd<sup>3+</sup> em unidades de cm<sup>-1</sup> para as principais aplicações ópticas deste íon. Diagrama adaptado<sup>15</sup>.



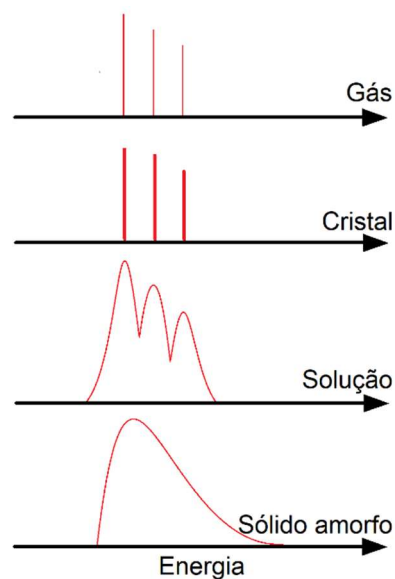
O diagrama da Figura 2.1 mostra a estrutura dos níveis de energia do íon de Nd<sup>3+</sup>. A nomenclatura destes níveis usa a estrutura <sup>s</sup>L<sub>j</sub> onde a letra maiúscula (L) corresponde ao momento angular orbital, a letra sobrescrita (s) representa a multiplicidade do spin e a letra subscrita (j) representa o momento angular total. O nível fundamental é o <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> e pode absorver o espectro luminoso visível promovendo elétrons para níveis mais energéticos que decaem para o nível metaestável <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>. Este é um nível laser que possui tempo de vida radiativo na ordem de 200–1100 μs<sup>26</sup>. Do nível metastável, os elétrons podem decair radiativamente para níveis menos energéticos e estas transições permitem que o íon luminesça no infravermelho, mais especificamente em 880, 1064, 1340 e 1800 nm. Devido transição <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> do íon de Nd<sup>3+</sup> estar na segunda janela de telecomunicação<sup>24</sup>, esta é comumente usada em dispositivos ópticos.

Figura 2.2: Diagrama de sistema de três e quatro níveis.



Os íons de  $\text{Nd}^{3+}$  também apresentam outra característica óptica desejável: um sistema de quatro níveis. A Figura 2.2 mostra dois sistemas distintos, três níveis (esquerda) e quatro níveis (direita). Em ambos os casos há uma fonte que leva os elétrons do estado fundamental  $E_g$  para o estado excitado  $E_{ex}$ . Este estado excitado não é estável e o elétron decai de forma não radiativa, ou seja, com emissão de fônons, para um estado chamado metaestável  $E_{met}$ . Neste estado o elétron permanece por um determinado tempo até decair emitindo um fóton. Em um sistema de três níveis o elétron volta ao nível fundamental  $E_g$  e no sistema de quatro níveis ele volta a nível mais energético que o fundamental  $E_1$  tendo uma nova relaxação não radiativa para voltar para o estado fundamental  $E_g$ . Sistemas de três níveis podem reabsorver a emissão pois a diferença de energia entre o decaimento radiativo e o bombeio é muito pequena. Já em sistemas de quatro níveis, esta reabsorção é praticamente impossível devido a diferença de energia inviabilizar o processo. Em geral, os decaimentos não radiativos ocorrem quando a diferença de energia entre níveis é inferior a 5-6 fônons, caso contrário o decaimento radiativo é favorável.

**Figura 2.3: Esquema que mostra a diferença do padrão de emissão de um gás, um cristal, uma solução e um material amorfo**



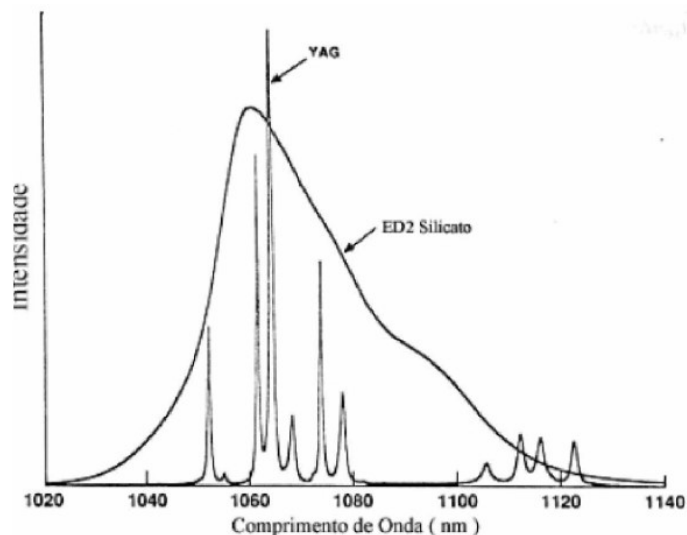
A Figura 2.3 mostra de forma esquemática e qualitativa a diferença de emissão entre diferentes tipos de materiais. Podemos observar que, gases possuem emissões bastante finas e definidas e que cristais possuem emissões também bem definidas, porém um pouco mais largas que um gás. Já as soluções possuem emissão largas, mas ainda sendo possível distinguir picos. Em contrapartida, a emissão de um sólido amorfo é larga e dificulta a distinção de bandas de



emissão. Esta diferença é devido a distorções nos orbitais eletrônicos devido ao campo local que distorce a nuvem eletrônica do emissor podendo alargar a emissão da mesma. Portanto, o resultado final depende do meio.

Em especial, os íons de TR quando hospedados em matrizes vítreas passam a exibir picos mais largos em relação a situação onde eles estão em meios cristalinos como pode ser visto na Figura 2.4. É possível notar que, quando em meio cristalino, as emissões são finas e quando colocado em meio amorfo aparece uma banda larga. Para algumas aplicações, a perda de um padrão de emissão ou mesmo de absorção bem definida apresenta a vantagem de ter acesso a comprimentos de onda que antes não eram possíveis. Para ilustrar, observe que o espectro de emissão do íon de  $\text{Nd}^{3+}$  hospedado em um cristal YAG e em matriz de vidro silicato presentes na Figura 2.4, a emissão no comprimento de onda em 1090 nm é possível com íons de  $\text{Nd}^{3+}$  quando presentes em matriz vítrea devido ao alargamento de banda, por exemplo.

**Figura 2.4: Espectro de emissão do íon de  $\text{Nd}^{3+}$  em cristal YAG e em vidro silicato <sup>27</sup>**

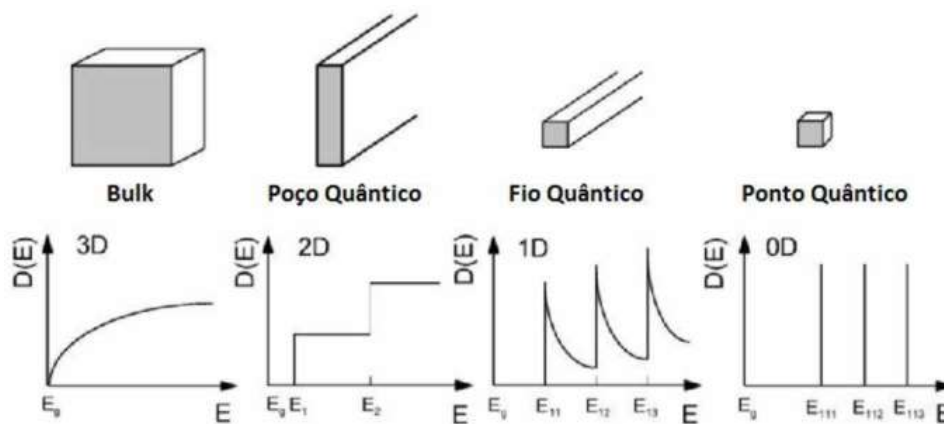


Os íons de TR quando em sólidos amorfos percebem diferentes campos cristalinos locais devido à falta de periodicidade estrutural deste tipo de sistema e faz com que estes percebam diferentes sítios e em consequência a distorção das nuvens eletrônicas causa emissões ligeiramente diferentes propiciando o alargamento do espectro de emissão. Além disso, os íons de TR hospedados em matrizes vítreas dispõem de um meio com menor condutividade térmica devido ao aumento no processo de dispersão de fônons <sup>27</sup> quando comparado em meios cristalinos.

## 2.3. Pontos quânticos (CdS)

Os pontos quânticos (PQs) também conhecidos como átomos artificiais são semicondutores que possuem uma característica bastante peculiar: o confinamento eletrônico tridimensional em um diâmetro menor ou igual a 100 nm<sup>28</sup>. A Figura 2.5 mostra alguns tipos de materiais com diferentes confinamentos e a densidade de estados eletrônicos de cada configuração. É notável que quanto maior é o confinamento, mais discretos são os estados energéticos possíveis. No caso do PQ, notamos níveis de energia bem definidos<sup>29</sup> semelhantes ao que ocorrem em átomos.

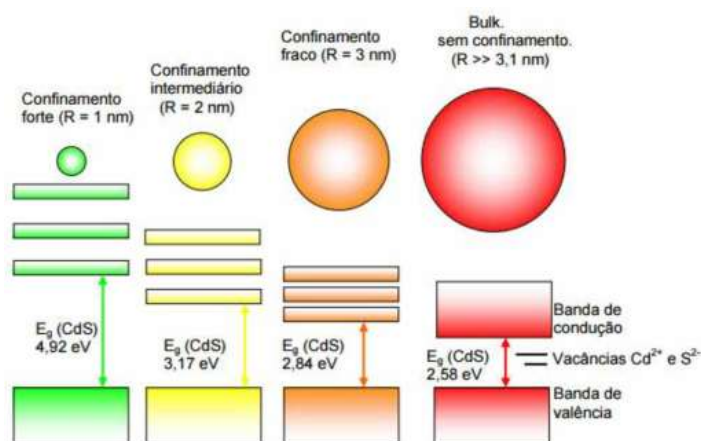
Figura 2.5: Densidade de estados eletrônicos para diferentes confinamentos eletrônicos<sup>29</sup>.



Outra característica muito interessante dos PQs é a possibilidade de alterar o valor de energia do *gap* simplesmente alterando seu diâmetro, além de uma secção de choque de absorção até duas vezes maior quando comparados com íons de TR<sup>30</sup>.

No caso especial deste trabalho, os PQs de sulfeto de cádmio (CdS) despertam grande interesse devido a banda de absorção e emissão estarem dentro da região do visível, o que possibilita a utilização deste grupo com diodos emissores de luz<sup>31,32</sup>, conversor de energia solar<sup>33,34</sup>, laser de injeção<sup>35,36</sup>, dispositivos eletroluminescentes<sup>31,32</sup> e aplicações na janela óptica de infravermelho<sup>37,38</sup>.

Figura 2.6: Representação da mudança do *gap* em função da mudança do diâmetro dos PQ de CdS <sup>39</sup>



Como visto na Figura 2.6, o confinamento quântico dos PQ de CdS é alterado com o diâmetro. À medida que o PQ cresce, a diferença de energia entre a banda de valência e condução diminuem fazendo com que os espectros de emissão e absorção deles se desloquem para o vermelho. Este processo de crescimento, convenientemente permite que o *gap* possa ser escolhido alterando o diâmetro dos PQs através de tratamento térmico <sup>40</sup> ou alterando a concentração de reagente durante o processo de síntese <sup>40</sup>.

Figura 2.7: Amostra da matriz PANK dopada com 2 CdS (wt%) com excitação em 405 nm a temperatura ambiente . Foi usado um filtro passa-alto de 450 nm para a captura da imagem.



Os PQs de CdS crescidos neste trabalho apresentam um *gap* próximo de 2,5 eV. Uma evidência da afirmação anterior é a captura da imagem da matriz PANK dopada com 2 CdS (wt%) a temperatura ambiente, onde pode ser notada a emissão no vermelho vista na Figura 2.7.

## 2.4. Amostras estudadas

As amostras estudadas neste trabalho têm composição PANK + x Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + y CdS com x = 0, 1, 3 e 5 (wt%), e y = 1, 2 e 3 (wt%) e serão denominadas ao longo do trabalho como

P0N1C, P0N2C, P0N3C, P1N1C, P1N2C, P1N3C, P3N1C, P3N2C, P3N3C, P5N1C, P5N2C e P5N3C. Estas amostras foram sintetizadas pelo Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS).

O processo de síntese das amostras segue os seguintes processos: os óxidos formadores da matriz são misturados e depois derretidos em atmosfera ambiente a temperatura de 1350 °C por 30 minutos e rapidamente resfriados a temperatura de 0 °C. O vidro obtido é então pulverizado até a obtenção de um pó com granulometria de aproximadamente 53 µm. O pó da matriz PANK é misturado com x Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e y CdS na proporção x = 0, 1, 3 e 5 wt% e y = 0, 1, 2 e 3 wt%. A mistura da matriz vítrea com os dopantes é derretida em um processo de três etapas de aquecimento: 300 °C por 24 horas, 1000 °C por 15 minutos e 1350 °C por 15 minutos em atmosfera gasosa de nitrogênio seguido de um rápido resfriamento até 250 °C. Esta rampa de aquecimento em três estágios serve para reter a composição de CdS e Nd. O uso da atmosfera controlada de nitrogênio serve para prevenir a oxidação dos íons de Cd<sup>2+</sup>, S<sup>2-</sup> e Nd<sup>3+</sup> durante o processo de fusão da amostra. O *melt* é rotacionado pelo menos três vezes dentro do cadinho para diminuir a inhomogeneidade da amostra final. Por último todas as amostras passam por um último tratamento térmico de 350 °C por 72 horas para induzir a nucleação e o crescimento dos pontos quânticos de CdS por difusão dos íons de Cd<sup>2+</sup> e S<sup>2-</sup>.

Como o tratamento térmico utilizado nas amostras é o mesmo, a diferença no tamanho dos PQs é devido a quantidade de reagente, quanto maior a quantidade de CdS, maior é o diâmetro dos PQs obtidos.

O grande interesse de fazer esta mistura se deve aos processos de transferência de energia que podem ocorrer dos nanocristais para os íons de TR. Em 1985 Malta *et al.*<sup>41</sup> utilizou nanocristais de prata em uma matriz vítrea dopada com európio e notou um aumento no espectro de emissão. Outros trabalhos também mostram estes processos de transferência de energia de nanopartículas de ZnTe para Tm<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup><sup>30</sup> além de um sistema semelhante ao estudados nestes trabalhos, transferência de energia dos PQs de CdS para os íons de Nd<sup>3+</sup> na matriz de SNAB<sup>39</sup>.

Neste contexto, o presente estudo busca compreender como a presença dos PQs de CdS altera as propriedades da matriz PANK dopada com Nd<sup>3+</sup> tais como absorção, fotoluminescência, efeitos populacionais térmicos e eletrônicos.

## **CAPÍTULO III**

## 3. Técnicas experimentais

Neste capítulo serão discutidas as técnicas utilizadas, abordando os princípios básicos de funcionamento de cada uma delas bem como a montagem experimental utilizada, em especial será detalhado a abordagem da técnica de z-scan.

### 3.1. Efeitos refrativos não lineares

Para entender melhor os efeitos ópticos não lineares relacionados aos efeitos de lente populacional (LP), é necessário compreender um pouco mais sobre a polarização sobre excitação luminosa.

Um material isolante quando submetido a um campo eletromagnético externo exibe uma polarização proporcional a esta excitação. A polarização do sistema pode ser expressa por <sup>42</sup>:

$$\vec{P}_{\vec{r},t} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}_{\vec{r},t} \quad (3.1)$$

onde  $\vec{P}_{\vec{r},t}$  é o vetor polarização,  $\varepsilon_0$  é a constante de permissividade do vácuo,  $\chi$  a susceptibilidade elétrica e  $\vec{E}_{\vec{r},t}$  o vetor do campo eletromagnético de excitação.

Comumente a Equação (3.1) é suficiente para descrever o processo de polarização em materiais, mas esta é a aproximação de primeira ordem para a susceptibilidade elétrica. Esta pode ser expandida em uma série de potência dada por:

$$\chi_{(E)} = \chi^1 + \chi^2 \vec{E} + \chi^3 \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (3.2)$$

Neste ponto é possível notar que a susceptibilidade total e consequente polarização do sistema depende da intensidade da radiação incidente, ou melhor, à medida que a intensidade do campo eletromagnético aumenta é possível observar efeitos de ordem não linear devido aos termos de segunda ordem e/ou de ordem superior.

No caso de um sistema de quatro níveis, como representado na Figura 2.2, temos durante o bombeio, a população eletrônica nos níveis  $N_{ex}$  e  $N_1$  aproximadamente nula, visto que o tempo de vida nos estados intermediário e banda de condução são da ordem de nanossegundos, enquanto que no estado metaestável é da ordem de microssegundo. Portanto podemos considerar que a população dos estados  $E_1$  e  $E_{ex}$  como sendo nula, assim  $N_1 = N_{ex} \approx 0$ .

Desta forma podemos relacionar a população eletrônica total com  $N_g$  e  $N_{met}$ , como a seguir:

$$N_0 = N_g + N_{met} \quad (3.3)$$

A dinâmica eletrônica que acontece entre o nível fundamental  $N_g$  e excitado  $N_{met}$  afeta diretamente a susceptibilidade elétrica do material conforme equação abaixo:

$$\chi = \chi_m + \frac{N_g \chi_g + N_{met} \chi_{met}}{N_0} \quad (3.4)$$

onde  $\chi_m$ ,  $\chi_g$  e  $\chi_{met}$  são a susceptibilidade elétrica da matriz, do nível fundamental e do estado metaestável respectivamente e  $N_g$ ,  $N_{met}$  e  $N_0$  são a população do estado fundamental, estado metaestável e total respectivamente. Aqui é possível notar que a susceptibilidade depende da quantidade de elétrons opticamente ativos que o sistema possui e em quais níveis eles se encontram, logo a forma como sistema estudado é bombeado interfere na polarização do sistema.

A equação de Clausius-Mossotti <sup>43</sup> para meios densos (líquidos e sólidos) permite relacionar a susceptibilidade com o índice de refração ( $n$ ) do material através da relação:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} = \frac{4\pi}{3} \chi \quad (3.5)$$

Substituindo a Equação (3.4) a Equação (3.5) teremos:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} = \frac{4\pi}{3} \left( \chi_m + \frac{N_g \chi_g + N_{met} \chi_{met}}{N_0} \right) \quad (3.6)$$

Podemos reescrever a Equação (3.3) como:

$$1 = \frac{N_g}{N_0} + \frac{N_{met}}{N_0} \quad (3.7)$$

Agora substituindo a Equação (3.7) na Equação (3.6) temos:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} = \frac{4\pi}{3} \left( \chi_m + \chi_g + (\chi_{met} - \chi_g) + \frac{N_{met}}{N_0} \right) \quad (3.8)$$

O índice de refração pode ser escrito como uma soma da parte linear ( $n_0$ ) com a parte não linear ( $\Delta n$ ) devido aos efeitos de segunda ordem da susceptibilidade elétrica.

$$n = n_0 + \Delta n \quad (3.9)$$

Como  $\Delta n$  só existe quando há uma radiação incidente, podemos afirmar em uma situação onde não há bombeio,  $\Delta n$  será nulo, assim a Equação (3.6) será escrita como:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} = \frac{4\pi}{3} (\chi_m + \chi_g) \quad (3.10)$$

ou ainda:

$$n_0 = \sqrt{1 + 4\pi f_l (\chi_m + \chi_g)} \quad (3.11)$$

onde:

$$f_l = \frac{n_0^2 + 2}{3} \quad (3.12)$$

sendo  $f_l$  o fator de Lorenz <sup>44</sup>.

Para obter uma relação de  $\Delta n$  com a intensidade partimos da Equação (3.8) e reescrevemos  $n$  como na Equação (3.9).

$$\frac{n_0^2 + 2n_0\Delta n - 1}{n_0^2 + 2n_0\Delta n - 2} = \frac{4\pi}{3} \left( \chi_m + \chi_g + (\chi_{met} - \chi_g) + \frac{N_{met}}{N_0} \right) \quad (3.13)$$

ou ainda:

$$\frac{n_0^2 + 2n_0\Delta n - 1}{(n_0^2 + 2) \left( 1 + \frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2} \right)} = \frac{4\pi}{3} \left( \chi_m + \chi_g + (\chi_{met} - \chi_g) + \frac{N_{met}}{N_0} \right) \quad (3.14)$$

Agora considerando  $\Delta n \ll n_0$  podemos escrever a seguinte expansão:

$$\frac{1}{\left( 1 + \frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2} \right)} = 1 - \frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2} \quad (3.15)$$

Com esta expansão, podemos reescrever a Equação (3.14) como:

$$\frac{n_0^2 + 2n_0\Delta n - 1}{(n_0^2 + 2)} \left( 1 - \frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2} \right) = \frac{4\pi}{3} \left( \chi_m + \chi_g + (\chi_{met} - \chi_g) + \frac{N_{met}}{N_0} \right) \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} & \left( \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} + \frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2} \right) \left( 1 - \frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2} \right) \\ & = \frac{4\pi}{3} \left( \chi_m + \chi_g + (\chi_{met} - \chi_g) + \frac{N_{met}}{N_0} \right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} & \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} + \frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2} - \frac{(n_0^2 - 1)(2n_0\Delta n)}{(n_0^2 + 2)^2} \\ & = \frac{4\pi}{3} \left( \chi_m + \chi_g + (\chi_{met} - \chi_g) + \frac{N_{met}}{N_0} \right) \end{aligned} \quad (3.18)$$

onde foi utilizada a aproximação:

$$\frac{(2n_0\Delta n)^2}{(n_0^2 + 2)^2} \cong 0$$

Utilizando a Equação (3.11) para descrever a soma das susceptibilidades elétricas dos estados metaestável e fundamental e aplicando na Equação (3.18) e realizando os passos matemáticos abaixo, é possível encontrar a expressão que descreve  $\Delta n$  em função da intensidade:



$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} + \frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2} - \frac{(n_0^2 - 1)(2n_0\Delta n)}{(n_0^2 + 2)^2} = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} + \frac{4\pi}{3}(\chi_{met} - \chi_g) \left(\frac{N_{met}}{N_0}\right) \quad (3.19)$$

$$\frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2} \left(1 - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}\right) = \frac{4\pi}{3}(\chi_{met} - \chi_g) \left(\frac{N_{met}}{N_0}\right) \quad (3.20)$$

$$\frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2} \left(\frac{n_0^2 + 2 - n_0^2 + 1}{n_0^2 + 2}\right) = \frac{4\pi}{3}(\chi_{met} - \chi_g) \left(\frac{N_{met}}{N_0}\right) \quad (3.21)$$

$$\frac{2n_0\Delta n}{n_0^2 + 2} \left(\frac{2 + 1}{n_0^2 + 2}\right) = \frac{4\pi}{3}(\chi_{met} - \chi_g) \left(\frac{N_{met}}{N_0}\right) \quad (3.22)$$

$$\frac{6n_0\Delta n}{(n_0^2 + 2)^2} = \frac{4\pi}{3}(\chi_{met} - \chi_g) \left(\frac{N_{met}}{N_0}\right) \quad (3.23)$$

assim chegamos na expressão:

$$\Delta n = \frac{2\pi f_l^2}{n_0} \left(\frac{\chi_{ex} - \chi_g}{I_s}\right) I_s \left(\frac{N_{ex}}{N_0}\right) \quad (3.24)$$

onde:

$$I_s = \frac{h\nu}{\sigma\tau_0} \quad (3.25)$$

sendo  $I_s$  a intensidade de saturação, onde  $\sigma$  é a secção de choque e  $\tau_0$  o tempo de vida onde são considerados apenas os decaimentos radiativos.

Da Equação (3.24) é possível definir o índice de refração não linear como sendo:

$$n_2 = \frac{2\pi f_l^2}{n_0} \left(\frac{\chi_{ex} - \chi_g}{I_s}\right) \quad (3.26)$$

Inserindo na Equação (3.24) a Equação (3.26) e a solução da EDO da taxa de variação populacional do estado metaestável expresso por:

$$N_{ex}(t) = N_0 \left(\frac{I/I_s}{1 + I/I_s}\right) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (3.27)$$

é possível obter a variação do índice de refração:

$$\Delta n = n_2 I \left(\frac{1}{1 + I/I_s}\right) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (3.28)$$

O resultado da Equação (3.28) mostra um aumento no índice de refração ( $\Delta n$ ) quando uma amostra é exposta a uma fonte de excitação com uma taxa de bombeio e isso se deve a alteração de susceptibilidade elétrica da amostra. Esse mesmo resultado deixa claro que o sinal do índice de refração não linear será proporcional a intensidade, o que caracteriza os efeitos não lineares.

Agora definindo  $\Delta\chi = \chi_{\text{met}} - \chi_g$  onde  $\Delta\chi$  é um número complexo cujas relações para as partes real e imaginária são dadas por <sup>45</sup>:

$$\text{Re}\{\Delta\chi\} = \Delta\alpha N_0 \quad (3.29)$$

$$\text{Im}\{\Delta\chi\} = \frac{\Delta\sigma N_0 n_1 \lambda}{8\pi^2 f_l^2} \quad (3.30)$$

Assim é possível perceber que o índice de refração não linear é expresso por uma parte real e uma parte imaginária. Substituindo as Equações (3.29) e (3.30) na Equação (3.26) é possível separar a parte real e a parte imaginária do índice de refração não linear:

$$n_2 = \left( \frac{2\pi N_0 f_l^2}{n_0 I_s} \right) \Delta\alpha - i \left( \frac{N_0 \lambda}{4\pi I_s} \right) \Delta\sigma \quad (3.31)$$

onde  $\lambda$  o comprimento de onda utilizado na excitação,  $\Delta\alpha$  a diferença de polarizabilidade e  $\Delta\sigma$  a diferença da seção de choque.

A Equação (3.31) pode ser reescrita de uma forma mais simples e intuitiva:

$$n_2 = n'_2 - i n''_2 \quad (3.32)$$

onde  $n'_2$  e  $n''_2$  são implícitos como:

$$n'_2 = \left( \frac{2\pi N_0 f_l^2}{n_0 I_s} \right) \Delta\alpha \quad (3.33)$$

$$n''_2 = \left( \frac{N_0 \lambda}{4\pi I_s} \right) \Delta\sigma \quad (3.34)$$

Assim podemos afirmar que o índice de refração do material pode ser expresso como a contribuição da parte linear com a parte não linear expresso por:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (3.35)$$

onde:

$$I = \frac{2P}{\pi w^2} \quad (3.36)$$

sendo P a potência incidente na amostra e  $w$  a o raio da cintura de feixe na amostra.

Neste ponto é possível conhecer quais fatores afetam as propriedades ópticas de segunda ordem relacionadas a  $n_2$ . Existem trabalhos que detalham os passos matemáticos das equações

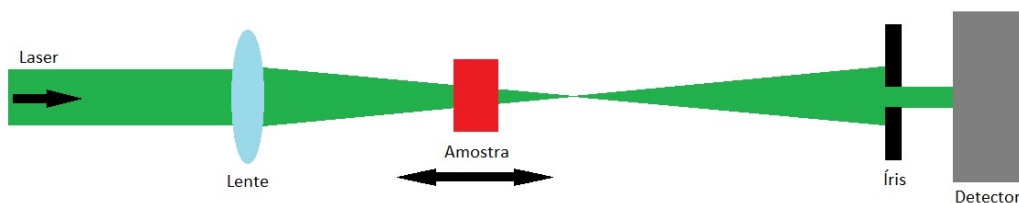
apresentadas aqui <sup>45-47</sup>. Não é a intenção deste trabalho, mostrar o passa-a-passo devido a existência de fontes que já fazem isso.

### 3.2. Espectroscopia de lente populacional (Z-scan)

A técnica de z-scan (ZC) de feixe único é amplamente utilizada para mensurar o índice de refração não linear de materiais, devido a facilidade de montagem e precisão dos resultados.

Também conhecida por varredura longitudinal, a técnica de ZC foi proposta por Sheik-Bahae e colaboradores em 1989 <sup>46</sup>. Para guiar a discussão, em um resumo simples, a técnica consiste em passar um feixe de laser modulado de perfil gaussiano por uma lente convergente para variar o diâmetro da cintura de feixe ao longo da propagação. A amostra percorre uma certa distância em uma linha longitudinal (por este motivo o nome) ao feixe de luz e devido a presença da amostra, a luz transmitida pode sofrer auto-focalização ou auto-defocalização (dependendo de sua natureza da amostra). O sinal emergente da amostra chega a um detector ao passar por uma íris, capturando a variação da intensidade luminosa no centro do feixe e esta variação permite determinar o índice de refração não linear  $n_2'$  de materiais translúcidos, podendo estes ser sólidos ou líquidos

**Figura 3.1:** Esquema simplificado da montagem do aparato experimental para técnica de ZC da parte refrativa. A amostra caminha longitudinalmente a propagação do feixe e a diferença de fase induzida é capturada com ajuda de um detector.

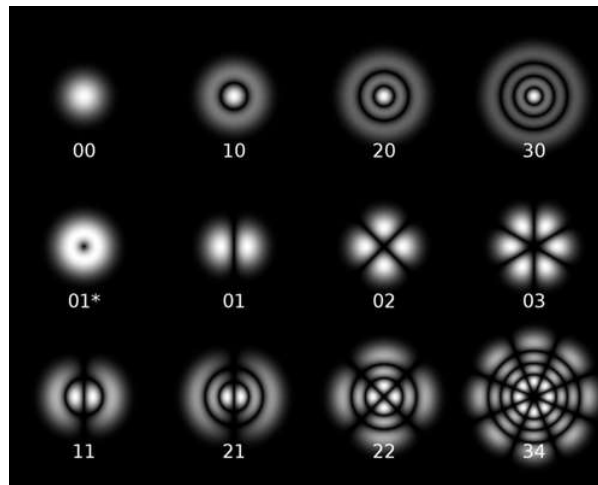


A Figura 3.1 mostra de forma simples e esquemática o processo descrito acima, vamos nas próximas páginas abordar a técnica com mais detalhes.

#### 3.2.1.1. Características e parâmetros do feixe de excitação

O processo de excitação de uma amostra geralmente é realizado com lasers devido a vantagens como ser monocromático e apresentar potências mais elevadas quando comparado a lâmpadas, além de ser uma fonte de luz coerente. O comprimento de onda utilizado é escolhido de posse do espectro de absorção, pois é necessário que a amostra absorva a radiação incidente.

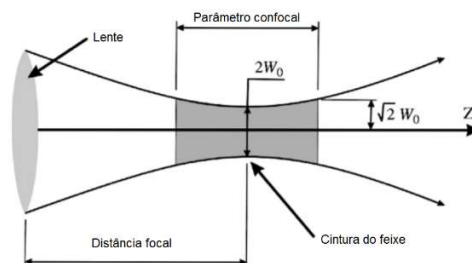
Figura 3.2: Os modos gaussianos de um feixe de módulo  $TEM_{xy}$  <sup>48</sup>



A técnica de ZC é habitualmente utilizada com feixe de excitação com perfil gaussiano de módulo  $TEM_{00}$  <sup>1</sup> conforme na Figura 3.2. Este feixe tem distribuição radial com maior intensidade em seu centro.

Esta técnica é sensível ao efeito de LP, ou seja, a movimentação dos elétrons entre os níveis eletrônicos durante o processo de excitação e decaimento. Estes efeitos tem duração bastante curta, aproximadamente duas a três vezes o tempo de vida do nível eletrônico estudado. A coleta de sinal da técnica utilizada neste trabalho é resolvida no tempo, logo caso a escolha da janela de coleta aumente, começamos ter uma grande contribuição dos efeitos térmicos no sistema e nesta situação temos a formação de lente térmica que será assunto de um tópico a frente.

Figura 3.3: Elementos do feixe ao passar por uma lente <sup>49</sup>. A menor cintura de feixe é obtida posição focal da lente, além disso é mostrada a definição do parâmetro confocal.



O uso da lente nesta técnica tem a função de variar a intensidade do feixe incidente sobre a amostra ao longo do eixo longitudinal de propagação. Como mostrado na Figura 3.3, a luz passa por uma lente convergente e é focalizada em um ponto. O ponto mais estreito tem o

menor diâmetro, ou seja, duas vezes o raio da cintura de feixe ( $2w_0$ ). A cintura de feixe é definida como a posição no eixo  $z$  ( $z_0$ ) em que a intensidade luminosa é máxima.

A distância medida na área hachurada na Figura 3.3 é definida como parâmetro confocal ou parâmetro Rayleigh e descrito matematicamente como:

$$z_c = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (3.37)$$

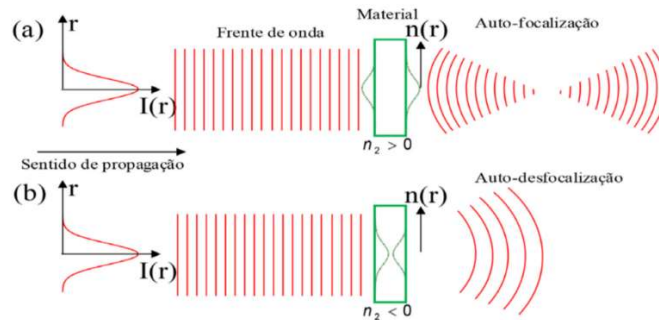
Conhecendo estes parâmetros, a cintura de feixe ao longo do eixo  $z$  pode ser conhecida através da relação <sup>50</sup>:

$$w^2 = w_0^2 \left( 1 + \left( \frac{z - z_0}{z_c} \right)^2 \right) \quad (3.38)$$

### 3.2.2. Diferença de fase induzida

Agora é necessário compreender como o feixe emergente da amostra pode se comportar. Quando a luz interage com a amostra, caso haja efeitos ópticos não lineares, o feixe transmitido poderá sofrer o processo de auto-focalização ou auto-defocalização.

**Figura 3.4:** representação da frente de onda de um feixe gaussiano passando por (a) uma amostra que se comporta como lente convergente ( $n_2 > 0$ ) e (b) outra amostra que se comporta como lente divergente ( $n_2 < 0$ ) <sup>51</sup>.



O feixe de perfil gaussiano, devido a intensidade decrescente radial, altera de forma radial o índice de refração na amostra fazendo com que a amostra se comporte como uma lente convergente ou divergente. Na Figura 3.4 (a) o índice de refração é maior no centro devido a contribuição de  $n_2$ , aumentando seu caminho óptico fazendo com que o material assumira a postura de uma lente de bordas finas, ou seja, convergente. Já na Figura 3.4(b) o processo contrário ocorre, como o índice de refração cai no centro devido a  $n_2'$  ser negativo e a amostra se comporta como uma lente divergente.

Devido a esta diferença de caminho óptico, o feixe emergente tem uma diferença de fase induzida. Esta diferença de fase pode ser descrita por <sup>45-47</sup>:

$$\Delta\Phi_0 = kL_{eff}n'_2I_0 \quad (3.39)$$

onde:

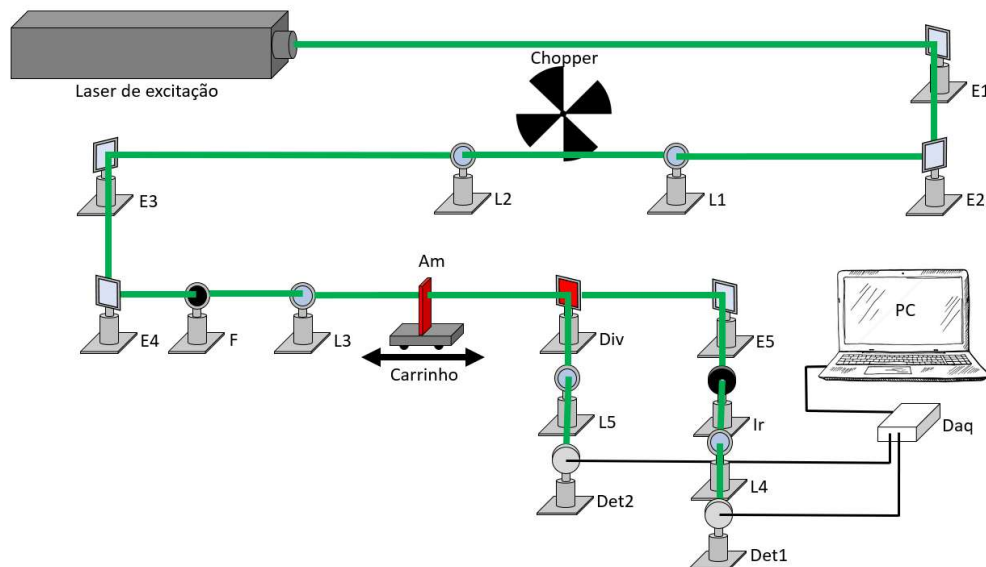
$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (3.40)$$

sendo  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e  $L$  a espessura da amostra.

### 3.2.3. Montagem experimental

Neste ponto, é necessário compreender um pouco mais sobre os sinais coletados. A montagem experimental completa, utilizada para a aquisição dos dados estudados neste trabalho está representado na Figura 3.5.

**Figura 3.5:** Esquema da montagem experimental de ZC utilizado para a coleta dos dados. Os elementos da figura são Ex para espelhos, Lx para lentes, F para filtro de densidade neutra, Am para amostra, Div para divisor de feixe, Ir para íris, Det1 e Det2 para os detectores.



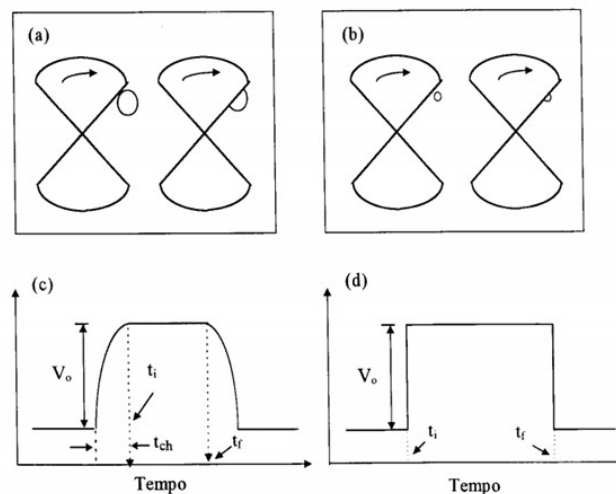
O sistema é composto por um laser de excitação de onda contínua (CW) onde seu comprimento de onda é escolhido analisando o espectro de absorção da amostra a ser estudada. O feixe passa por dois espelhos (E1 e E2) para um ajuste fino de orientação inicial. Em seguida, o feixe é guiado até um conjunto de duas lentes (L1 e L2) que formam um telescópio onde no foco do conjunto é colocado um chopper o qual modula a luz. Dois espelhos (E3 e E4) são colocados para alinhar o feixe e fazer com que ele corra paralelo ao eixo de movimento de carrinho. Para variar a potência incidente nas amostras, é usado um filtro (F) de densidade neutra. Uma lente (L3) é usada para variar a intensidade do feixe de excitação ao longo do eixo

de propagação. Ao passar pela amostra e o feixe transmitido passa por um divisor de feixe (Div). Neste ponto, este aparato permite a coleta de dois sinais distintos simultaneamente.

### 3.2.4. Fator de correção temporal

Quando um chopper é usado para modular a luz, sabemos que sua velocidade linear é muito menor que a velocidade da luz e isso traz uma distorção no sinal. Para isto, o chopper é colocado no foco do telescópio para diminuir este efeito, pois quanto maior é o diâmetro do feixe no momento do corte, maior é a distorção do sinal. Uma boa maneira de visualizar isto, é observar as Figura 3.6 (a) e (b) onde são representados, respectivamente, um feixe de maior e menor diâmetro. Neste caso, é intuitivo pensar que o tempo de corte do segundo caso é menor que do primeiro devido ao tempo necessário para que o chopper cubra totalmente o feixe.

Figura 3.6: Chopper cortando feixe de (a) diâmetro grande e (b) diâmetro pequeno. As figuras (c) e (d) representam o sinal coletado por um feixe real e (b) o sinal ideal 9.



O sinal coletado é temporal e em intervalos de tempo bastante curtos, logo qualquer elemento que distorça o sinal em função do tempo pode tornar a técnica menos precisa durante a coleta de sinal. A Figura 3.6 (c) representa o corte real de um chopper mecânico. Note que quando comparado com a Figura 3.6 (d) onde temos a representação de um corte perfeito, temos uma distorção no sinal devido ao tempo de corte do chopper ( $t_{ch}$ ). Logo quanto menor for o diâmetro do feixe, menor é o tempo e mais preciso é o sinal coletado. Para compensar este tempo de corte, é usado um fator de correção 9:

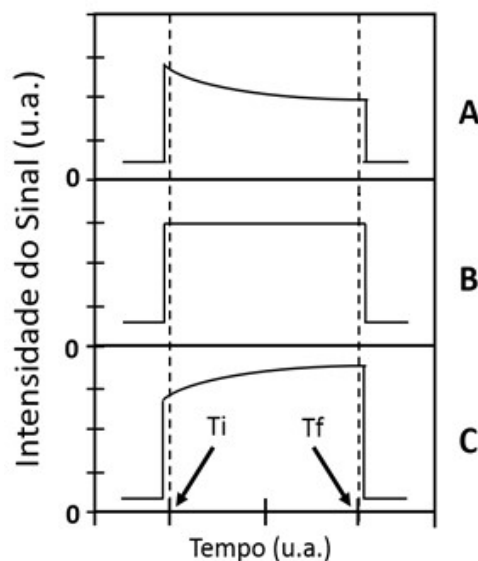
$$f_{c.temp.} = e\left(-\frac{t_i}{\tau}\right) - e\left(-\frac{t_f}{\tau}\right) \quad (3.41)$$

onde  $t_i$  e  $t_f$  são o tempo inicial e final de captura do sinal, respectivamente, e  $\tau$  é o tempo de vida experimental da amostra analisada. Com este fator, é possível minimizar o efeito do corte mecânico sobre as extremidades do sinal coletado, bastando multiplicar este fator de correção na equação que ajusta o sinal. A equação de z-scan ainda não foi apresentada, mas será definida como a Equação (3.44).

### 3.2.5. Sinal coletado no osciloscópio

O sinal capturado por ambos os detectores é a tensão elétrica proporcional a intensidade luminosa incidente em função do tempo para a posição em que a amostra se encontra. Este sinal é representado na Figura 3.7 e vai auxiliar na interpretação do sinal em cada uma das configurações.

Figura 3.7: Sinal capturado no osciloscópio representando a intensidade luminosa no detector em função do tempo.



Ambos os sinais da Figura 3.7 evoluem no tempo onde é definido o tempo inicial de coleta ( $T_i$ ) e o tempo final ( $T_f$ ). Na situação A, a subida do sinal ocorre quando o chopper permite a passagem de luz. Com o passar do tempo, o sinal sofre uma atenuação devido a interação com a amostra e o sinal termina quando o chopper fecha a passagem de luz. A razão dos valores da intensidade de  $T_f$  e  $T_i$  determina o valor do sinal para aquela posição específica, neste caso teremos um sinal menor que 1. Na situação B, ocorre o mesmo processo, mas a amostra não gera mudança na intensidade luminosa sobre o detector, logo o sinal será 1. Por último, na situação C, após a interação, o sinal luminoso sobre o detector aumenta e a resposta



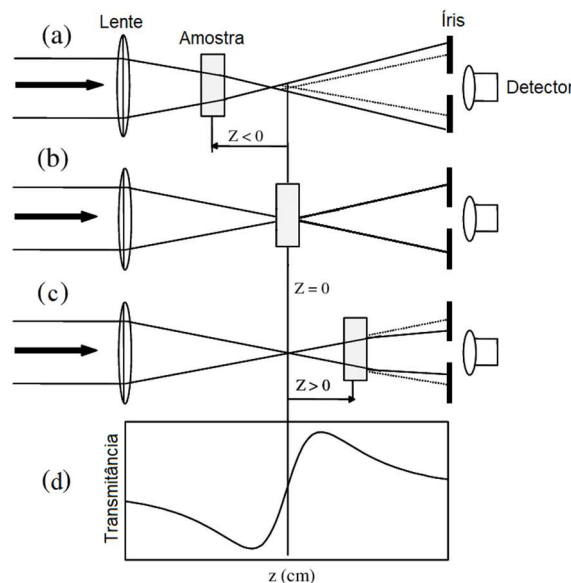
será um sinal maior que 1. Este processo é feito para todos os pontos estudados ao longo do eixo de movimentação do carrinho.

Os detectores usados neste experimento possuem configuração de coleta de dados diferente, ambos usam lentes para capturar o máximo possível de sinal, mas um dos detectores utiliza uma íris espacial para permitir o monitoramento apenas da parte central do feixe.

### 3.2.6. Fenda fechada ou sinal refrativo

O detector (Det1) visto na Figura 3.5, posicionada atrás de uma íris, é o responsável pela coleta do sinal refrativo ou o sinal de fenda fechada (nome devido a utilização da íris). Quando a luz interage com a amostra, esta irá se comportar como uma lente convergente ou divergente, fazendo com que o feixe transmitido seja desviado. Para melhor ilustrar, vamos assumir uma amostra que tenha  $n_2 > 0$ , ou seja, se comporta como uma lente convergente.

Figura 3.8: Relação da posição de uma amostra com  $n_2 > 0$  com o sinal refrativo obtido. Figura adaptada <sup>52</sup>.

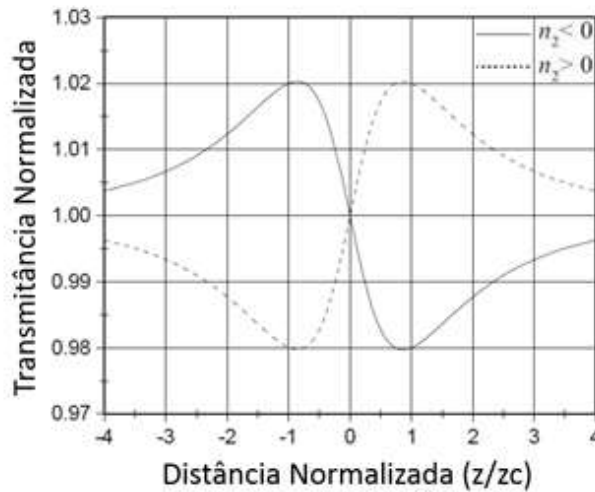


Quando uma amostra com  $n_2 > 0$  é colocada à frente da lente, como mostra a Figura 3.8, e à medida que a amostra se aproxima do foco, a intensidade incidente aumenta e a amostra passa a se comportar como uma lente convergente. Na Figura 3.8 (a) a amostra se encontra inicialmente antes do foco e o foco do feixe é formado mais cedo devido a interação com a amostra, fazendo com que o feixe tenha um maior diâmetro em relação a íris, veja que neste caso a intensidade do sinal coletado pelo detector diminui, conforme pode ser visto na Figura 3.8 (d). Na configuração de fenda fechada queremos a variação do sinal devido aos efeitos populacionais, logo a utilização da íris permite que apenas o centro do feixe de luz transmitido

seja coletado pelo detector. O sinal obtido pelo detector está relacionado a mudança do diâmetro da área iluminada, quanto maior é a área iluminada, menor é o sinal. Quando a amostra chega no foco, Figura 3.8 (b), o feixe atravessa a amostra com raios paralelos e não gera desvio na trajetória do feixe original e não gera variação na área iluminada sobre a íris. Já na Figura 3.8 (c), a amostra está após o foco e ela consegue convergir a luz, diminuindo a área iluminada sobre a íris e consequentemente aumentando a intensidade do sinal coletado.

O sinal obtido na Figura 3.8 (d) é característico um sinal de fenda fechada com uma amostra com  $n_2 > 0$  caminhando uma determinada distância próxima do foco. Já o sinal de uma amostra com  $n_2 < 0$  o comportamento é exatamente o oposto como mostrado na Figura 3.9.

Figura 3.9: Sinal refrativo (fenda fechada) de ZC para amostras com  $n_2 > 0$  e  $n_2 < 0$ . Figura adaptada<sup>47</sup>.



A presença da íris, apesar de tornar a técnica mais sensível, diminui o sinal luminoso havendo a necessidade de um fator de correção para o sinal expresso por<sup>46</sup>:

$$\Delta\phi = (1 - A_b)^{0,25} \Delta\phi_0 \quad (3.42)$$

onde:

$$A_b = 1 - e^{-\frac{r_a^2}{w}} \quad (3.43)$$

sendo  $r_a$  o raio de abertura da íris e o  $w$  o raio do feixe incidente sobre a íris.

A parte real do índice de refração não linear é extraído da transmitância normalizada (parte refrativa) (Figura 3.9) e pode ser ajustado pela utilizando a equação <sup>45-47</sup>:

$$T(x) = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (3.44)$$

onde:

$$x = \frac{z}{z_c} \quad (3.45)$$

permitindo correlacionar a transmitância normalizada e a diferença de fase induzida. Esta equação ajusta uma função com dois extremos contendo um pico e um vale.

Outra relação que pode ser útil e é uma alternativa a Equação (3.44) na análise dos dados é a relação <sup>45-47</sup>:

$$n'_2 = 0,1153 \lambda^2 \left( \frac{\Delta T_{pv} \Delta Z_{pv}}{L_{eff} P} \right) \quad (3.46)$$

onde

$$\Delta T_{pv} = 0,406 |\Delta \phi| \quad (3.47)$$

$$\Delta Z_{pv} \cong 1,7 z_c \quad (3.48)$$

A Equação (3.46) é bastante útil, pois  $\Delta T_{pv}$  é a diferença de intensidade entre a posição do pico e o vale e  $\Delta Z_{pv}$  é a diferença de distância entre a posição de pico e vale do sinal, ou seja, estes parâmetros podem ser extraídos de forma direta do sinal obtido.

Note que a discussão do sinal referente a parte refrativa considerou ao ajuste do sinal com a Equação (3.44). No entanto, existem alguns fatores de correção encontrados nas Equações (3.41), (3.42) e (3.47), que faz com que a equação de ajuste, levando em conta o uso de chopper e a íris seja dada por:

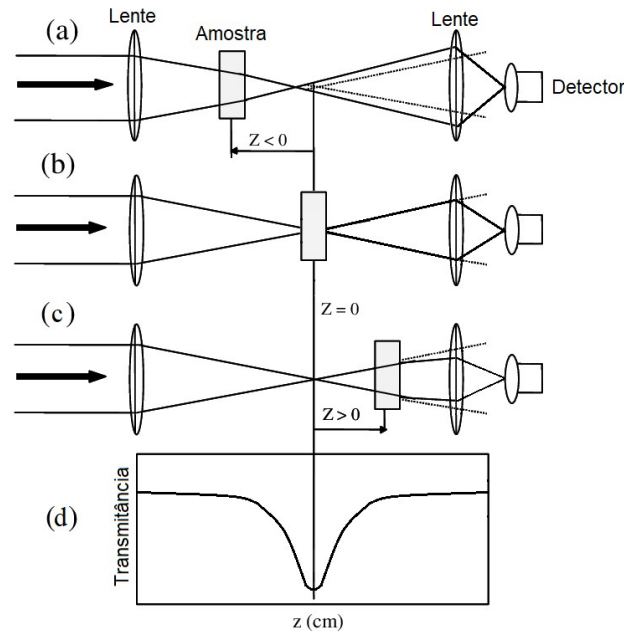
$$T(x) = 1 + \frac{4\Delta T_{pv} \left( e^{\left(-\frac{t_i}{\tau}\right)} - e^{\left(-\frac{t_f}{\tau}\right)} \right) x}{(0,406(1 - A_b)^{0,25})(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (3.49)$$

Uma observação importante é que a Equação (3.49) apenas ajusta o sinal normalizado, que é o sinal refrativo dividido pelo sinal absorutivo. O sinal absorutivo será discutido a seguir.

### 3.2.7. Fenda aberta ou sinal absorutivo

Na montagem experimental da Figura 3.5 existe um segundo detector (Det2) que utiliza apenas uma lente para capturar todo sinal vindo da amostra. Esta parte da técnica é sensível a variações da absorção da amostra em função da intensidade incidente na amostra. A Figura 3.10 mostra de forma esquemática o processo de obtenção do sinal. Neste caso, aqui está representado uma amostra que possui um sinal absorutivo saturado reverso.

Figura 3.10: Relação da posição de uma amostra com  $n_2'' > 0$  com o sinal absortivo reverso obtido. Figura adaptada<sup>52</sup>



Em baixas intensidades, longe do foco, como no caso da Figura 3.10 (a) e Figura 3.10 (c), a absorção do material praticamente não muda, ou seja, a intensidade da luz transmitida pela amostra permanece praticamente constante, mas à medida que a amostra se aproxima do foco, Figura 3.10 (b), pode ocorrer dois processos distintos. No primeiro a amostra passa a absorver mais luz que antes fazendo com que o sinal transmitido diminua como representado em Figura 3.10 (d) ou a amostra absorve menos fótons, fazendo com que o sinal seja um pico para cima. O caso da absorção saturada (pico para cima) ocorre devido ao bombeio excitar todos os elétrons do estado fundamental, ou seja, há luz atravessando a amostra, mas não há elétrons disponíveis para absorvê-la. Já o caso a absorção reversa saturada (pico para baixo) são atribuídos a mecanismos como absorção de dois fótons, três fótons.

A variação da transmitância obtida através do sinal absortivo é proporcional a variação da parte imaginária do índice de refração não linear ( $n_2''$ ) e pode ser relacionado por<sup>45-47</sup>:

$$\Delta T = 1 + \frac{\Delta A x}{1 + x^2} \quad (3.50)$$

onde:

$$\Delta A = k L_{eff} I_0 n_2'' \quad (3.51)$$

sendo  $L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}$  onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e  $L$  a espessura da amostra. A Equação (3.50) ajusta um sinal que possui um pico ou vale. Neste trabalho, o processamento do sinal

não necessita ser corrigido pelo fator da íris, já que todo sinal chega ao detector, mas o fator de correção do tempo do chopper foi utilizado modificando a expressão de ajuste para:

$$\Delta T = 1 + \frac{\Delta A \left( e^{\left(-\frac{t_i}{\tau}\right)} - e^{\left(-\frac{t_f}{\tau}\right)} \right) x}{1 + x^2} \quad (3.52)$$

Como mencionado ao final da análise do sinal refrativo, o sinal absorutivo é usado para a normalização do sinal, pois caso este sinal exista, afetara diretamente a intensidade da luz emergente da amostra e o detector com a íris irá registrar este sinal como se fosse houvesse uma maior convergência ou divergência do feixe, trazendo um sinal errado e assimétrico como será mostrado na análise dos dados.

### 3.3. Lente térmica

A técnica espectroscópica de lente térmica (LT) faz parte do grupo de espectroscopia fototérmica que consiste no processo de absorção da luz, modificando o estado térmico do material, ou seja, parte da luz é convertida em fônons e consequente geração de calor no sistema<sup>53</sup> e assim modificando as propriedades ópticas do material.

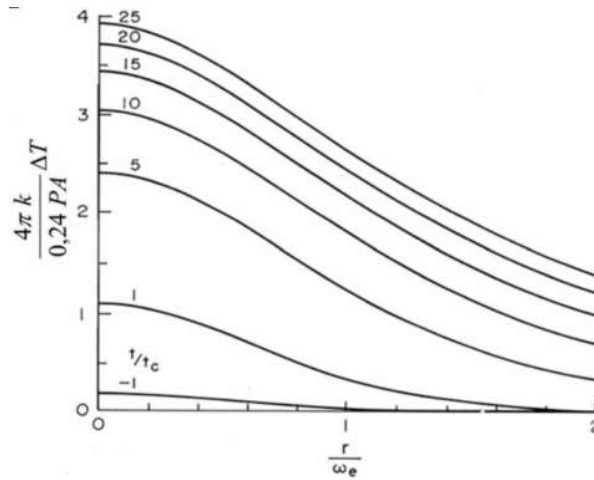
Em resumo, a LT consiste em irradiar uma amostra com um feixe de perfil gaussiano TEM<sub>00</sub> onde a amostra absorve parte da luz, produzindo um gradiente radial de temperatura. O aquecimento produzido irá gerar uma variação no índice de refração com formato de lente espacial onde o feixe passa a ser desviado como se a amostra se comportasse como uma lente convergente ou divergente.

A técnica de LT é muito semelhante à de ZC, ambas consistem em incidir um feixe sobre a amostra e verificar a diferença de fase induzida no feixe transmitido, no entanto há duas diferenças importantes. O ZC busca informações sobre os efeitos populacionais dos materiais que ocorre em tempos muito curtos, da ordem do tempo de vida, enquanto na LT o tempo de coleta é dez vezes maior que a ordem do tempo de vida da amostra. A segunda diferença é que na técnica de LT a amostra fica parada durante a coleta dos dados, ou seja, é uma técnica mais simples de ser montada, além da coleta dos dados ser mais rápida.

#### 3.3.1. Formação da lente térmica

Devido ao perfil gaussiano do feixe, o perfil de aquecimento também é radial como visto na Figura 3.11. Este perfil pode ser obtido teoricamente resolvendo a equação de difusão do calor não homogênea<sup>54</sup>.

**Figura 3.11: Distribuição de temperatura  $\Delta T(r)$  na LT para diferentes tempos de exposição <sup>54</sup>.  $P$  é a potência de excitação,  $\alpha$  o coeficiente de absorção,  $\omega_{0e}$  o raio do feixe de excitação na amostra e  $t_c$  é um tempo característico da LT.**



Como pode ser percebido na Figura 3.11, o aquecimento na posição central do feixe de excitação é maior e aos poucos o calor difunde para as bordas. O tempo de formação da LT é normalmente na ordem de milissegundos que é o tempo necessário para o equilíbrio térmico, e está diretamente relacionado com a distribuição de temperatura. O tempo característico de formação da LT  $t_c$  pode ser expresso por:

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} \quad (3.53)$$

onde:

$$D = \frac{K}{\rho c_p} \quad (3.54)$$

sendo  $D$  a difusividade térmica do material que diz o quão rápido o calor se difunde na amostra,  $K$  é a condutividade térmica,  $\rho$  a densidade,  $c_p$  o calor específico e  $\omega_{0e}$  é a cintura do feixe de excitação. Na Figura 3.11 ainda é possível perceber um padrão estacionário quando  $t \gg t_c$ .

A variação do índice de refração devido ao gradiente de temperatura induzido na amostra provoca uma diferença de fase no feixe de prova que pode ser escrita como <sup>55</sup>:

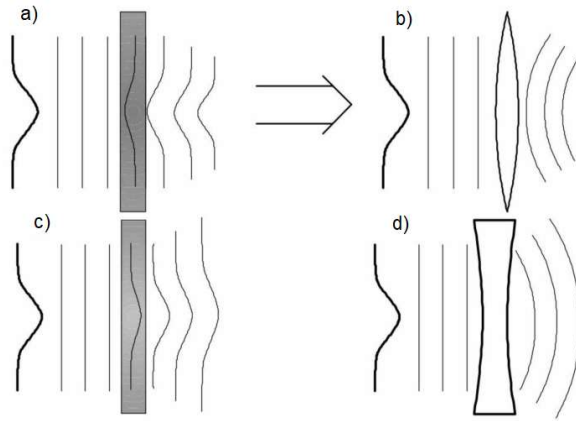
$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (3.55)$$

onde  $dn/dT$  é o coeficiente térmico do índice de refração,  $\Delta T$  é a distribuição de temperatura gerado pelo feixe laser e  $n_0$  é o índice de refração linear do material.

A Equação (3.55) mostra que o índice de refração é alterado devido a um parâmetro que depende da temperatura, neste caso o  $dn/dT$ . Vale lembrar que o aumento do índice de refração está relacionado com a redução da velocidade da luz no meio. Quando o centro da amostra sofre

um aumento no índice de refração, a frente de onda sofre um atraso, Figura 3.12 (a), se comportando como uma lente convergente, Figura 3.12 (b). Já no caso da redução do índice de refração, a frente de onda sofre um avanço, Figura 3.12 (c) fazendo o sistema se comportar como uma lente divergente, conforme Figura 3.12 (d).

**Figura 3.12:** a) Transmissão de um feixe gaussiano num material com índice de refração aumentando radialmente com a temperatura b) Aumento do caminho óptico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente convergente. (a) Transmissão de um feixe gaussiano num material com índice de refração diminuindo radialmente com a temperatura (b) Redução do caminho óptico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente divergente. Figura adaptada<sup>56</sup>.



A técnica foi originalmente desenvolvida para o tratamento de líquidos trazendo informações sobre  $dn/dT$ . Para um sólido isotrópico e de espessura  $L$ , o sinal de LT é proporcional ao coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura ( $dS/dT$ ), em que é avaliado a variação no comprimento do caminho óptico  $S(r, t) = n(r, t)L$  com a temperatura. O parâmetro  $dS/dT$  leva em conta a variação do índice de refração, do coeficiente de expansão térmica linear e do coeficiente de stress térmico do material em função da temperatura<sup>26,45</sup>. Na condição que a espessura da amostra é muito maior que a cintura do feixe de excitação a relação de  $dS/dT$  com  $dn/dT$  é dado por:

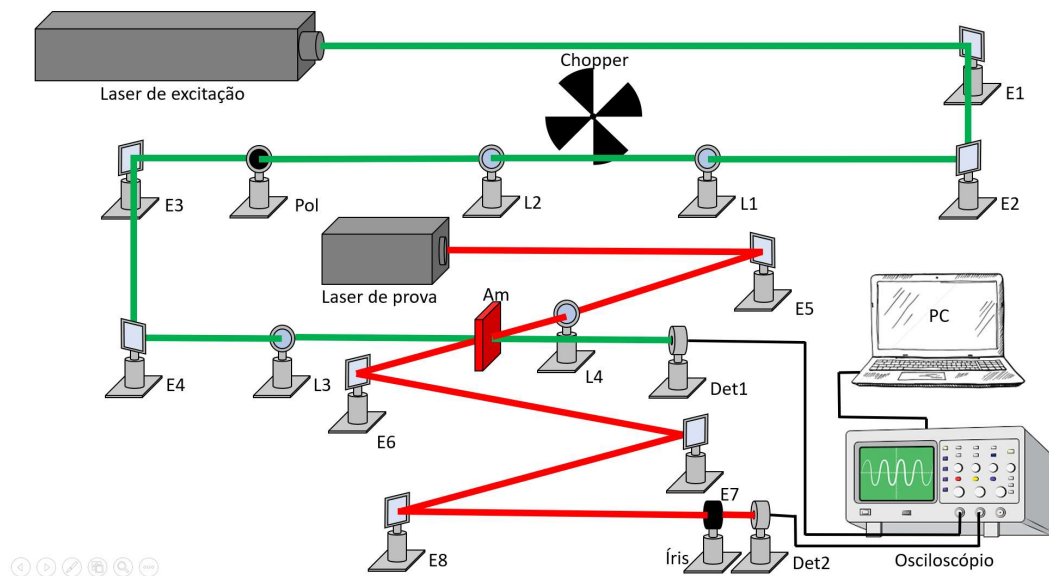
$$\frac{dS}{dT} = \frac{dn}{dT} + \delta(n_0 - 1)(1 + \nu) + \frac{n_0^3}{4} Y \delta(q_{\parallel} + q_{\perp}) \quad (3.56)$$

onde  $dS/dT = 1/L \, ds/dT$  e  $\delta = 1/L \, dL/dT$  é o coeficiente de expansão linear,  $\nu$  é a razão de Poisson,  $Y$  é o módulo de Young,  $q_{\parallel}$  e  $q_{\perp}$  são os coeficientes de stress óptico para as orientações paralela e perpendicular relativa à polarização do feixe incidente. Esta nova notação não muda a ideia de formação de LT discutido na Figura 3.12.

### 3.3.2. Montagem experimental

Existem dois aparatos para coleta de sinal de LT, a de feixe único<sup>57,58</sup> onde o feixe de excitação sofre os desvios ópticos devido aos efeitos térmicos da amostra e o aparato com dois feixes<sup>59</sup>, onde um segundo feixe é usado como feixe de prova. A diferença é que o uso de dois feixes aumenta a sensibilidade da técnica na detecção do sinal quando comparado a técnica de feixe único. Neste trabalho é usada a montagem com feixe duplo, proposta por Shen *et al.*<sup>59</sup>.

**Figura 3.13: Montagem do aparato utilizado na coleta dos dados de LT. A legenda é E<sub>x</sub> são espelhos, L<sub>x</sub> são lentes convergentes, Am é a amostra, Det<sub>x</sub> são os detectores.**



Na montagem apresentada na Figura 3.13, é usado um laser de excitação CW cujo comprimento de onda é absorvido pela amostra. O feixe é modulado por um chopper, passa por uma lente (L3) e no foco desta a amostra é colocada. O feixe transmitido incide em um detector (Det1) que é usado como trigger. O segundo laser, denominado feixe de prova, não deve ser absorvido pela amostra. Este é focalizado por uma lente (L4) e a amostra é posicionada além do foco. A luz transmitida chega a um detector (Det2) sensível a variação da intensidade luminosa devido ao processo de auto-focalização ou auto-defocalização. Ambos os sinais chegam a um osciloscópio e são processados com a ajuda de um computador (PC).

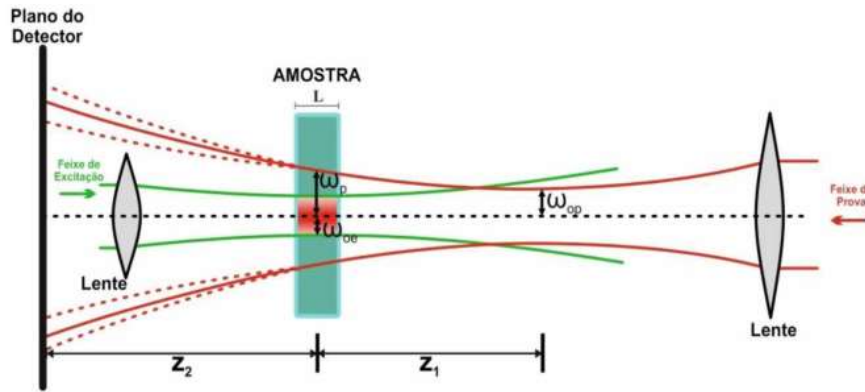
### 3.3.3. Parâmetros e equação da lente térmica

Os feixes de prova e excitação são posicionados de forma diferente em relação a amostra. Na Figura 3.14 fica claro que a cintura do feixe de excitação ( $\omega_{0e}$ ) fica exatamente na



amostra e a cintura do feixe de prova ( $\omega_{0p}$ ) está a uma distância  $z_1$  da amostra. As linhas pontilhadas vermelhas representam a divergência e convergência do feixe de prova devido a presença do feixe de excitação. O sinal convergente ou divergente significa  $dS/dT$  positivo e negativo, respectivamente

**Figura 3.14:** Esquema dos parâmetros para o aparato de LT com feixes descasados onde  $z_1$  é a distância da amostra a cintura do feixe de prova,  $z_2$  é a distância da amostra ao plano do detector que deve ser muito maior que o parâmetro confocal  $z_c$  do laser de excitação.  $\omega_{0e}$  e  $\omega_{0p}$  são os raios do feixe de excitação e de prova e  $\omega_p$  o raio do feixe de prova na posição da amostra. Figura extraída de Filho <sup>60</sup>.



Shen *et al.* <sup>59</sup> derivaram uma expressão que relaciona a variação da intensidade da luz em campo distante em função do tempo. De acordo com a teoria de difração de Fresnel-Kirchhoff, a expressão é dada por:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (3.57)$$

onde:

$$m = \left( \frac{\omega_p}{\omega_{0e}} \right)^2, V = \frac{z_1}{z_c} \text{ com } z_c \ll z_2 \quad (3.58)$$

sendo estes os parâmetros geométricos da montagem experimental onde  $\omega_p$  é cintura do feixe de prova sobre a amostra.  $I(t)$  o sinal transiente e  $I(0)$  o sinal quando  $t$  ou  $\theta$  for zero.  $\theta$  é um parâmetro proporcional a diferença de fase induzida pelos efeitos térmicos da amostra proporcionados pelo feixe de excitação definido por <sup>59</sup>:

$$\theta = \frac{P\alpha L_{eff}}{K\lambda_p} \frac{dS}{dT} \varphi \quad (3.59)$$

onde  $P$  é a potência incidente,  $\lambda_p$  o comprimento de onda do feixe de prova e  $\varphi$  é a fração de calor gerado pelo sistema estudado ou eficiência térmica. É bastante comum a Equação (3.59) expressa por:

$$\theta = \frac{\theta}{P_{abs}} = C\varphi \text{ com } C = \frac{1}{K\lambda_p} \frac{dS}{dT} \quad (3.60)$$

onde  $\theta$  é o sinal de LT normalizado pela potência absorvida,  $C$  é uma constante que depende da condutividade térmica do material, do comprimento de onda do feixe de prova e do coeficiente de variação do caminho óptico térmico, o que indica que essa constante não depende da concentração dos dopantes na matriz hospedeira. A potência absorvida  $P_{abs}$  pode ser expressa por <sup>61,62</sup>:

$$P_{abs} = P_{inc} \frac{(1 - R)[1 - e^{-\alpha L}]}{[1 - Re^{-\alpha L}]} \quad (3.61)$$

onde  $P_{inc}$  é a potência incidente do feixe do laser de excitação  $R$  é a refletância da matriz. O denominador representa as reflexões internas do feixe dentro da amostra.

A eficiência térmica ( $\varphi$ ) é a fração de energia que é convertida em calor pelo sistema, logo ela permite acessar informações sobre a eficiência quântica ( $\eta$ ) do sistema que nada mais é do que a fração de energia que é transformada em luz. Para um sistema de um nível de decaimento podemos determinar sua eficiência quântica através da relação:

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \quad (3.62)$$

onde  $\lambda_{exc}$  é o comprimento de onda do feixe de excitação,  $\langle \lambda_{em} \rangle$  é o comprimento de onda médio de emissão.

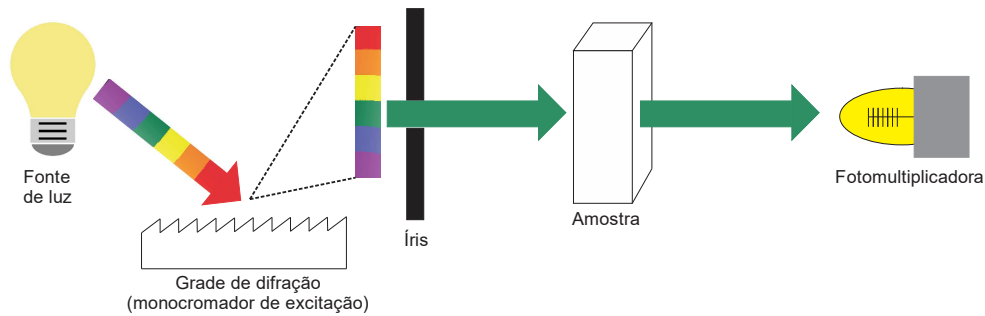
### 3.4. Técnicas complementares

Neste ponto, algumas técnicas serão discutidas brevemente, pois apesar de básicas e muita das vezes não discutidas em alguns trabalhos, são de suma importância para conhecer melhor a dinâmica óptica das amostras aqui estudadas.

#### 3.4.1. Absorção óptica

É uma técnica bastante simples, mas de primordial importância para a escolha dos comprimentos de onda a serem usados na irradiação de qualquer material. Qualquer material por mais transparente que seja absorverá luz em algum ponto do espectro luminoso e isso se deve a energia da radiação incidente ser capaz de promover os elétrons da banda de valência para a banda de condução caracterizando a absorção de um fóton <sup>63</sup>. Os dados apresentados neste trabalho foram obtidos com o aparelho comercial VARIAN 500 SCAN <sup>64</sup>. De maneira simplificada o princípio de funcionamento deste aparelho pode ser esquematizado pela Figura 3.15.

Figura 3.15: Princípio básico de funcionamento de um espectrômetro óptico.



Nos monocromadores comerciais é comum que a fonte de luz seja composta por duas lâmpadas ou mais, para que todo o espectro luminoso possa ser emitido. A luz de excitação chega até uma grade de difração a qual decompõe o espectro luminoso em comprimentos de onda específicos passem por uma fenda permitindo uma faixa muito estreita do comprimento de onda chegue até a amostra. A radiação incidente e que emerge da amostra chega a uma fotomultiplicadora que amplifica o sinal detectado e mapeando a absorção da amostra. Sinais muito pequenos podem não ser capturados por detectores comuns devido à baixa intensidade em comprimentos de onda específicos de uma determinada amostra, sendo necessário a utilização da fotomultiplicadora.

Para se determinar a absorbância ( $A$ ) de uma amostra é necessária fazer o logaritmo da razão da intensidade luminosa sem a amostra ( $I_0$ ) e intensidade luminosa transmitida pela amostra ( $I$ ) visto matematicamente por:

$$A = \log T \quad (3.63)$$

onde:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.64)$$

Neste tipo de análise, é plotada a absorbância em função do comprimento de onda, pois é de grande interesse conhecer os intervalos onde a amostra mais absorve e onde ela é transparente a radiação eletromagnética.

Esta técnica também permite extrair mais uma informação bastante útil para as análises que é o coeficiente de absorção linear. A absorbância leva em conta a espessura da amostra, ou seja, é uma medida extensiva e em contra partilha o coeficiente de absorção consegue prever a transmitância para uma amostra com qualquer espessura.

O coeficiente de absorção pode ser obtido utilizando a expressão:

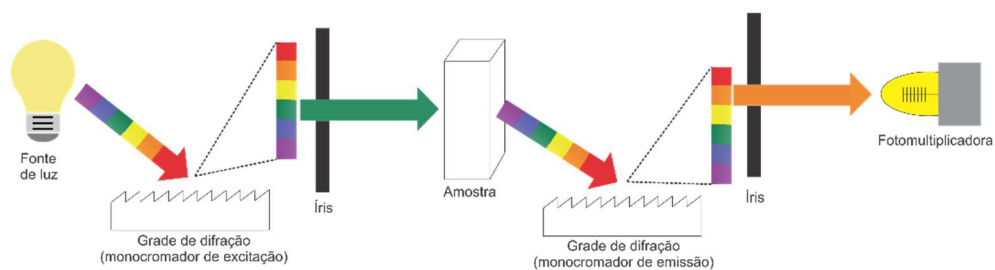
$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{T}{(1-R)^2}\right)}{L} \quad (3.65)$$

onde R é a refletância da amostra.

### 3.4.2. Fotoluminescência

A fotoluminescência (PL) é uma técnica de extrema importância para a caracterização de materiais, pois todo átomo ou material quando excitado tem seus elétrons levados a níveis energéticos maiores, em algum momento estes decairão para um nível menos energético e um fóton com energia igual a diferença energética entre os níveis é emitido. Desta forma é possível identificar de qual transição eletrônica é a assinatura espectroscópica observada, ou melhor, qual é o material responsável pela emissão ou transição eletrônica, sendo então usado como uma maneira de identificar a composição de corpo. Em vários locais é possível encontrar referências que aprofundam um pouco mais no assunto <sup>63</sup>. Os dados coletados neste trabalho foram obtidos com o uso de fontes de luz laser como fonte de excitação e a detecção do espectro luminoso foi obtido com o uso de um espectrômetro comercial da Thorlabs modelo CCS200.

**Figura 3.16: Esquema simplificado de um aparato de coleta de dados de PL.**

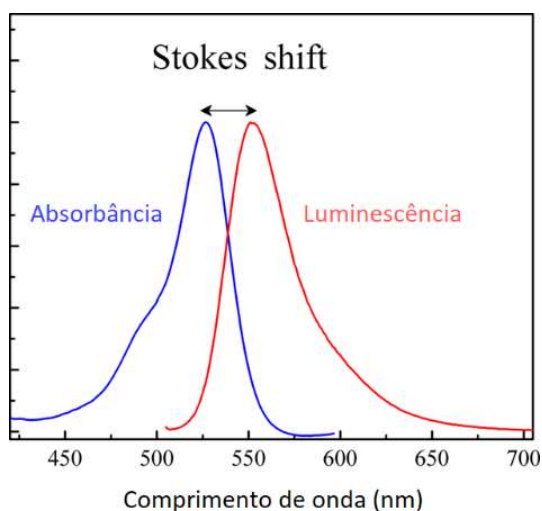


Aqui vamos descrever de forma simplificada o aparato experimental para este tipo de medida. É necessária uma fonte de luz para excitação e caso esta seja policromática, uma grade de difração é usada para selecionar um comprimento de onda específico. No entanto, é bastante comum o uso de fontes laser por serem monocromáticas além de, geralmente, fornecer maior intensidade luminosa. O comprimento de onda escolhido chega à amostra, onde os elétrons são excitados do nível fundamental para a banda de condução, após algum tempo eles decaem para o nível fundamental e o decaimento destes para a banda de valência faz a amostra luminescer e daqui temos o sinal a ser analisado. Duas configurações de coleta de dados são comuns aqui, a primeira utilizando um monocromador que separa os comprimentos de onda da emissão e um detector ou fotomultiplicadora coleta este sinal que está representado na Figura 3.16 ou a

segunda opção que é o uso de um espectrômetro com sensor CCD que é sensível a vários comprimentos de onda e coleta todo o espectro luminoso sem a necessidade de decompor o mesmo.

O sinal obtido é a intensidade luminosa coletada (proporcional a tensão gerada no detector) em função do comprimento de onda. Para ilustrar e mostrar um pouco da importância da absorvância e da PL vejamos a Figura 3.17.

**Figura 3.17: Espectro de absorvância e PL para a Rodamina 6G.**

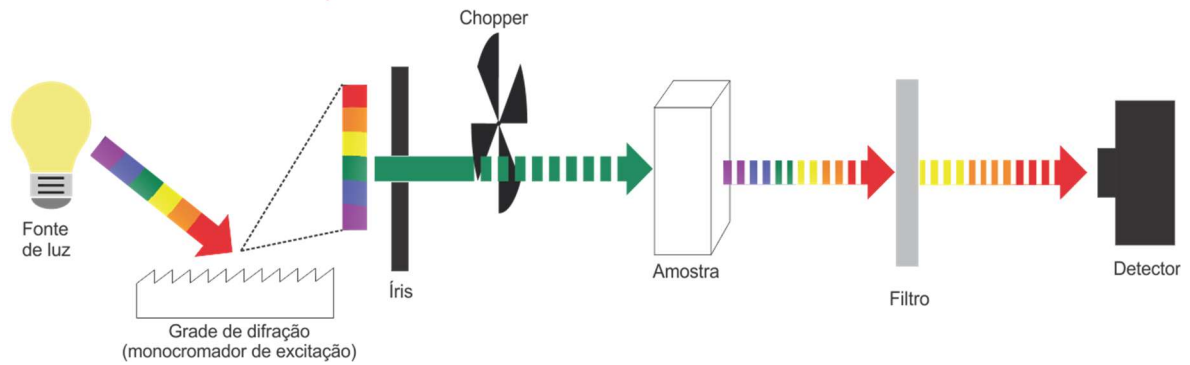


Note que o pico da absorvância de um material sempre terá menor comprimento de onda (maior energia) que o pico da PL, pois para que um material possa luminescer é necessário que a energia seja no mínimo igual ou maior que comprimento de onda de PL e esta diferença de energia é conhecida como Stokes shift. Absorção e fotoluminescência são técnicas consideradas simples e básica, mas de extrema importância para acessar e conhecer as propriedades ópticas de uma determinada amostra.

### **3.4.3. Tempo de vida**

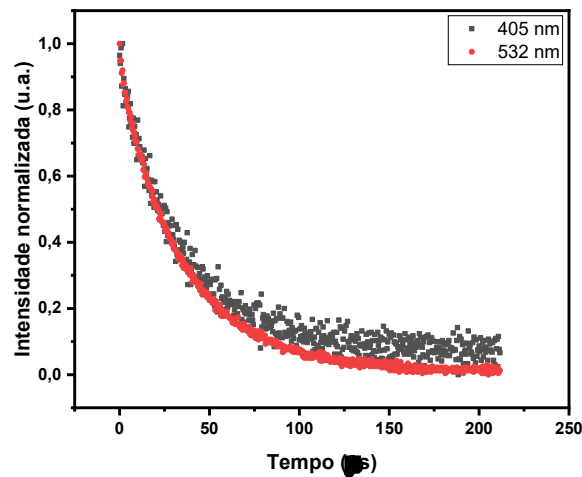
A coleta de dados de tempo de vida permite mensurar o tempo que leva para ocorrer o decaimento radiativo em uma amostra. A técnica consiste em usar uma fonte modulada de luz, podendo ser uma fonte policromática com uso de uma grade de difração ou um laser. Durante abertura do chopper, os elétrons são levados aos níveis mais energéticos, enquanto que no fechamento do chopper, os elétrons no estado excitado decaem para o estado fundamental, emitindo luz. Um detector coleta o sinal luminoso da amostra e captura a variação da intensidade luminosa em função do tempo. Na Figura 3.18 podemos ver os elementos que compõem o aparato experimental.

Figura 3.18: Esquema simplificado de um aparato de coleta de dados de tempo vida.



O sinal coletado pelo detector é uma curva de decaimento exponencial que pode ser facilmente ajustada. O sinal característico pode ser visto na Figura 3.19. Aqui são mostrados dois sinais coletados para diferentes comprimentos de onda de excitação. Filtros são usados para impedir que o feixe de excitação incida no detector.

Figura 3.19: Curva do sinal de decaimento para a amostra P1N1C para dois comprimentos de onda diferentes. O nível de decaimento estudado é o  ${}^4F_{3/2,5}$



O sinal normalizado pode ser ajustado com o auxílio da equação:

$$\frac{I(t)}{I_0} = 1 + Ae^{-t/\tau_{exp}} \quad (3.66)$$

onde  $I(t)$  é a intensidade do sinal normalizado pela intensidade do primeiro ponto,  $t$  o tempo decorrido,  $A$  é a probabilidade do decaimento acontecer e  $\tau_{exp}$  o tempo de vida experimental. Este modelo atende a sistemas com apenas um nível emissor.

De posse do tempo de vida experimental  $\tau_{exp}$  é possível determinar a eficiência quântica de um sistema através da relação:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (3.67)$$

onde  $\tau_{rad}$  é o tempo de vida radiativo do sistema, que pode ser calculado utilizando a teoria de Judd-Ofelt <sup>65</sup>.

## **CAPÍTULO IV**



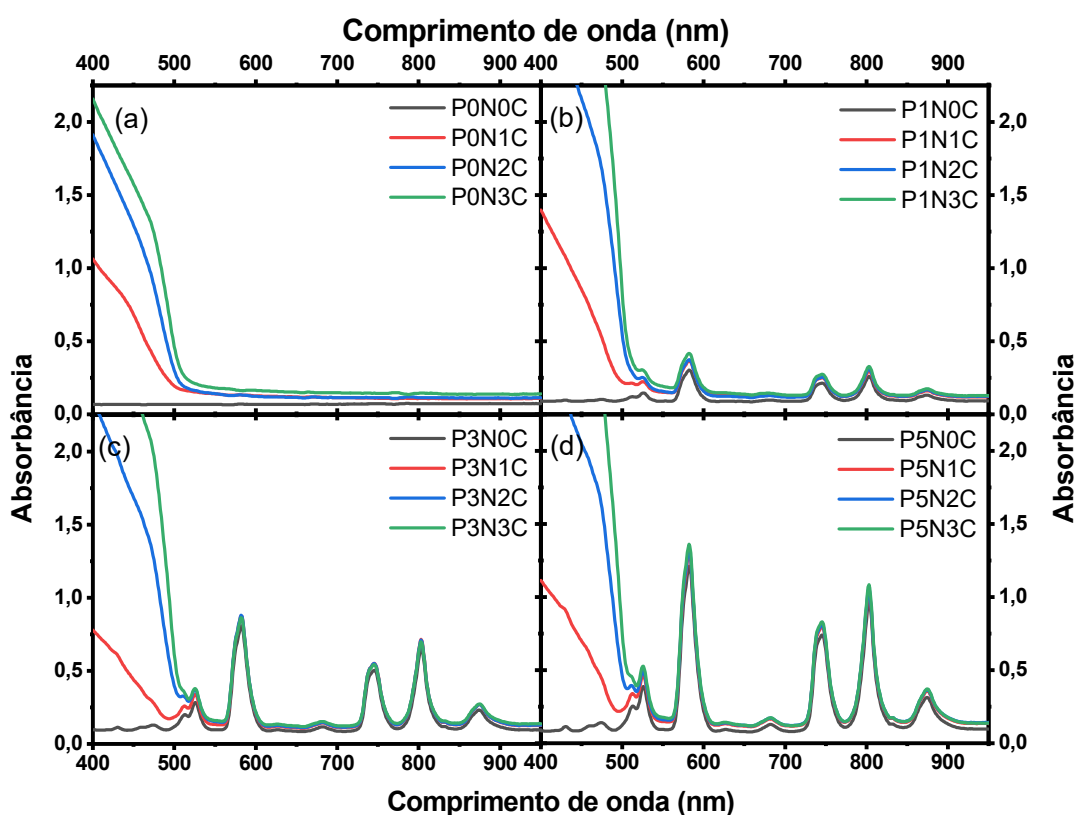
## 4. Análise e discussão dos dados

Este capítulo é destinado a exposição, análise e discussão dos resultados obtidos.

### 4.1. Absorção óptica

Inicialmente todas as amostras da série P<sub>x</sub>NyC foram submetidas a análise de absorção óptica no intervalo entre 400-3300 nm. Abaixo são apresentados os espectros de absorbâncias das amostras.

Figura 4.1: Absorbância das amostras estudadas no trabalho fixando a quantidade de Nd<sup>3+</sup> nos sistemas. Amostras das séries (a) P0NyC, (b) P1NyC, (c) P3NyC e (d) P5NyC.



A Figura 4.1 mostra a absorbância das amostras em função da quantidade de CdS nas matrizes com concentrações fixas de Nd<sup>3+</sup>. A Figura 4.1 (a) mostra que a matriz PANK representada em linha sólida preta é transparente na faixa de 400-950 nm.

Os espectros de absorção das amostras da série P0NyC representados na Figura 4.1(a) mostram bandas largas de absorção que se deslocam para regiões de maiores comprimento de onda com o aumento da concentração de CdS. Tal observação está relacionada com confinamento quântico, onde quanto menor for o comprimento de onda absorvido, maior será o *gap* deste sistema.

Nas Figura 4.1 (b-d) é possível notar que o deslocamento das bandas largas referentes a absorção do CdS segue o mesmo comportamento das amostras dopadas sem  $\text{Nd}^{3+}$ . Além disso é possível observar que os picos de absorção referentes ao  $\text{Nd}^{3+}$  não mudam de posição e que sua intensidade é proporcional a concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  na amostra.

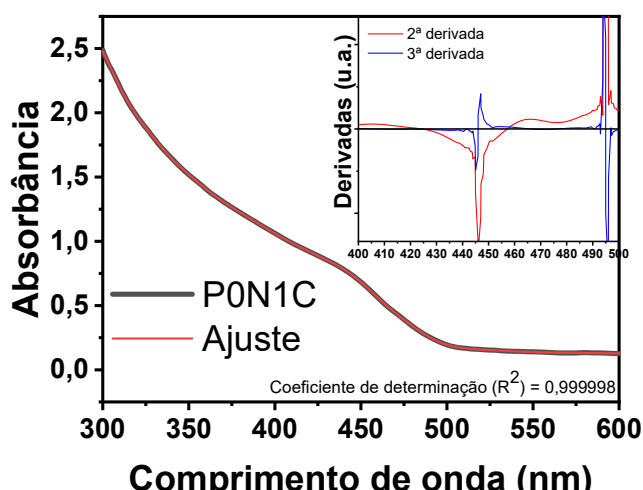
Com a banda larga do espectro de absorção referente ao CdS é possível estimar o diâmetro dos PQs, usando a equação de Yu<sup>66</sup>:

$$D = (-6.652 \times 10^{-8}) \lambda_{abs}^3 + (1.956 \times 10^{-4}) \lambda_{abs}^2 - (9.235 \times 10^{-2}) \lambda_{abs} + 13.29 \quad (4.1)$$

onde  $\lambda_{abs}$  é o comprimento onda do pico de absorção.

É comum determinar a posição dos picos em espectros de forma visual, porém isso não é uma maneira precisa, abrindo margem para uma maior incerteza das posições escolhidas. Para evitar este problema foi utilizado o método de curvatura máxima em concavidade para baixo (curvature maxima in concavedown - CMCD)<sup>67,68</sup>. O método consiste em ajustar qualquer tipo de espectro que necessite de determinar posição de picos que o compõem (absorção, PL, Raman, etc.) com múltiplas gaussianas, de forma a obter um espectro ajustado com o maior  $R^2$  possível (0,999+). De posse deste ajuste é feita a segunda e a terceira derivada. Quando é observado que a terceira derivada cruza a ordenada 0 e a segunda derivada é negativa neste ponto temos a posição de um pico.

**Figura 4.2:** Espectro de absorbância ajustado com 12 gaussianas. No *inset* é apresentado a segunda e terceira derivada retirada do ajuste



Para ilustrar o método CMCD, um ajuste para a amostra P0N1C é apresentado na Figura 4.2. Note que o coeficiente de determinação é próximo de um. De acordo com os resultados das derivadas, quando a terceira derivada corta a abscissa zero, devemos olhar para a segunda

derivada e se esta for negativa temos a identificação de um pico. No *inset* da Figura 4.2 é mostrado um pequeno pedaço das derivadas. Observe que em 445 nm temos um pico e em 495 nm apesar da terceira derivada cortar a abscissa nula, ainda apresenta segunda derivada positiva que não atende a condição de identificação de um pico. Este método foi usado para as amostras P0N1C, P0N2C e P0N3C e foram encontrados os valores de 445, 472 e 480 nm para  $\lambda_{abs}$  respectivamente e usando a Equação (4.1) os diâmetros de 5,06, 6,32 e 6,66 nm ( $\pm 0,10$ ) foram encontrados para as amostras P0N1C, P0N2C e P0N3C respectivamente<sup>69</sup>. Com o comprimento de onda, é possível fazer a relação com a energia associada a  $\lambda_{abs}$ . Esta relação nos mostra que os *gaps* médios dos PQs são 2,79, 2,62 e 2,59 eV para as amostras P0N1C, P0N2C e P0N3C respectivamente<sup>69</sup>. É comum observar *gaps* de aproximadamente 2,53 eV equivalentes a 490 nm<sup>70</sup>.

A mesma análise foi feita para todas as demais amostras e os resultados estão sumarizados na Tabela 4.1, onde estão os valores de comprimento de onda e seu equivalente em energia. É possível notar que o diâmetro médio dos PQs aumenta com a entrada dos íons de  $Nd^{3+}$  e isso é esperado, pois conforme Figura 4.1 é observado um deslocamento do espectro de absorvância para a região de menores energias com a entrada dos íons de  $Nd^{3+}$  afetando o crescimento dos PQs em aproximadamente 10%. Além disso, a partir dos valores da Tabela 5.1 é possível notar que o diâmetro médio nas amostras com  $Nd^{3+}$  praticamente não muda com o aumento da concentração deste dopante.

**Tabela 4.1: *Gap* da banda de CdS para as amostras estudadas. Erros de  $\pm 5$  nm e  $\pm 0,5$  nm. Para comprimento de onda e diâmetro respectivamente.**

Comprimento de onda/nm (Diâmetro/nm)			
Concentração de $Nd^{3+}$ (wt%)	Concentração de CdS (wt%)		
	1	2	3
0	445 (5,07)	472 (6,28)	480 (6,66)
1	462 (5,81)	493 (7,33)	494 (7,38)
3	462 (5,81)	483 (6,82)	495 (7,44)
5	462 (5,81)	482 (6,77)	497 (7,54)

## 4.2. Fotoluminescência

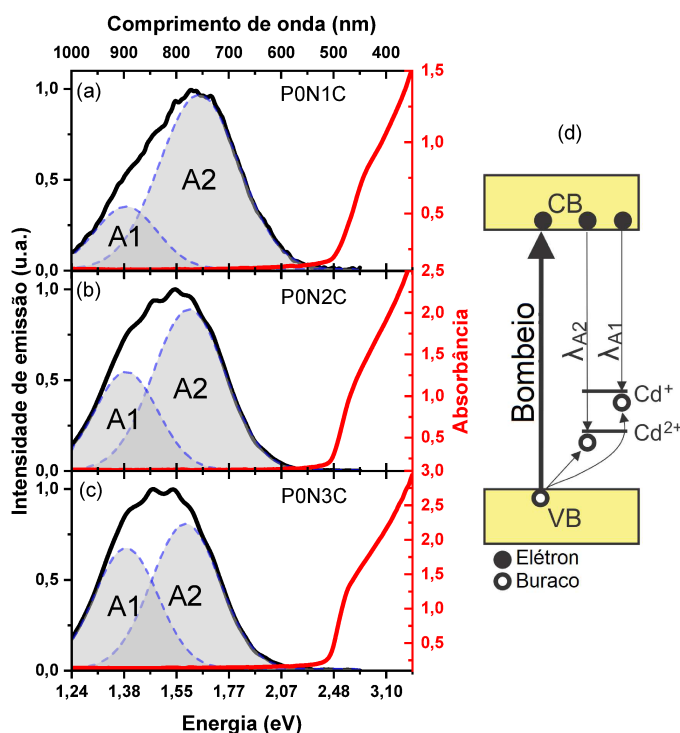
Os espectros de PL foram coletados com espectrômetro portátil com sensor CCD que consegue coletar um espectro na faixa de 200-1000 nm. Neste caso, basta posicionar a amostra,

escolher o comprimento de onda a ser utilizado como bombeio, no caso o uso de laser, além do uso de um filtro passa-alto que impede a coleta do feixe de bombeio. As amostras utilizadas podem conter dois dopantes diferentes que possuem absorção diferente em determinados comprimentos de onda. Isso impacta no processo de PL da amostra, já que a fonte de bombeio no comprimento de onda de 405 nm é absorvido apenas pelos PQs de CdS e um bombeio em 532 nm tem absorção maior para os íons de  $\text{Nd}^{3+}$ . Para a normalização dos espectros de fotoluminescência foi levado em conta a potência incidente, coeficiente de absorção e tempo de integração do aparelho (tempo de coleta).

Os resultados anteriores mostram que o diâmetro dos pontos quântico aumenta com a concentração do dopante CdS, verificado pelo deslocamento do espectro de absorção devido a alteração no confinamento quântico dependente deste diâmetro. No entanto o aumento da concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  não desloca os picos característicos de absorção deste íon, com exceção da intensidade do pico que aumenta com a concentração.

Em um primeiro momento vamos analisar como a variação da concentração dos PQs altera o espectro de emissão. As Figura 4.3 (a-c) mostram os espectros de absorção óptica e PL normalizada das amostras P0N1C, P0N2C e P0N3C excitadas com o comprimento de onda de 405 nm.

**Figura 4.3: Espectro de absorbância e PL ajustado com duas gaussianas para as amostras (a) P0N1C, (b) P0N2C e (c) P0N3C representados pelas curvas vermelha e preta respectivamente. (d) modelo proposto para explicar as bandas A1 e A2 <sup>69</sup>.**



Observou-se que os espectros de PL vão se deslocando para a região de baixas energias com o aumento da concentração de CdS. Este deslocamento é esperado devido à redução no valor do *gap* e consequente aumento no comprimento de onda de emissão.

É possível estudar com mais detalhes o espectro de emissão ajustando-o com múltiplas gaussianas. Um cuidado aqui é que cada gaussiana representa um nível de emissão, logo é preciso conhecer um pouco mais os níveis energéticos de um determinado sistema. Uma observação importante aqui é que estamos analisando os pontos quânticos, caso fossem os íons de  $\text{Nd}^{3+}$  o trabalho seria muito mais simples, pois os níveis são conhecidos e amplamente estudados<sup>14,15,27,39,47</sup>, bastando fixar o pico das gaussianas e ajustar o espectro.

Durante a formação dos PQs, os átomos de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{S}^{2-}$  vão se ligando e se organizando, porém mesmo este tendo estrutura cristalina, não é possível garantir que a superfície seja organizada de forma perfeita e isso pode gerar defeitos de superfície<sup>71,72</sup>. Logo, durante o processo de crescimento dos pontos quânticos é possível que defeitos de superfície possam existir e caso não existissem, uma única emissão centrada na posição do *gap* do PQ seria apresentada, o que não ocorre.

Os espectros normalizados possibilitam a comparação das bandas de PL de espectros diferentes. O ajuste com duas gaussianas foi feito onde o coeficiente de correlação (R) do ajuste foi de 0,9994, 0,9996 e 0,9996 para as amostras P0N1C, P0N2C e P0N3C, respectivamente, as duas bandas foram nomeadas como A1 e A2 para facilitar a identificação. É possível notar que a banda A1 permanece com o pico de emissão em posição fixa para as três amostras além de que a intensidade aumenta com a concentração. Também é possível notar que a largura a meia altura (FWHM) tem uma variação muito pequena, permanecendo praticamente constante. Os valores dos dados podem ser vistos na Tabela 4.2.

Já a banda A2 se desloca para o vermelho, ou seja, os picos de emissão se deslocam para regiões de menor energia. Além disso, a largura a meia altura diminui com o aumento da concentração de CdS. Tal comportamento é um indicativo do crescimento dos nanocristais como aumento da concentração de CdS. Os valores encontrados também estão apresentados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2: Resumo dos dados retirados dos ajustes da Figura 4.3. São apresentados a energia do pico de emissão e a largura a meia altura dos ajustes. Os erros aqui são menores que 1%. Tabela adaptada <sup>69</sup>.**

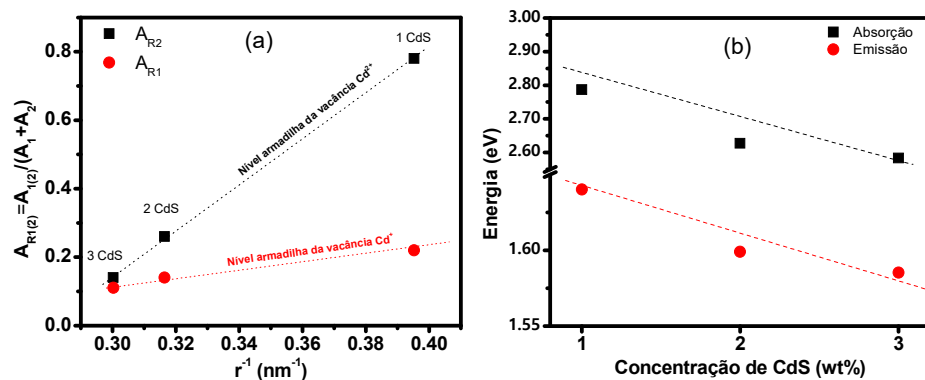
<b>Amostra</b>	<b>Origem da emissão</b>	<b>Energia do pico de emissão/eV (comprimento de onda/nm)</b>	<b>Largura a meia altura/nm</b>
P0N1C	A1 (Cd <sup>+</sup> vacância)	1,38 (895)	140
	A2 (Cd <sup>2+</sup> vacância)	1,64 (756)	178
P0N2C	A1 (Cd <sup>+</sup> vacância)	1,38 (896)	141
	A2 (Cd <sup>2+</sup> vacância)	1,61 (775)	162
P0N3C	A1 (Cd <sup>+</sup> vacância)	1,38 (895)	143
	A2 (Cd <sup>2+</sup> vacância)	1,58 (782)	154

Como primeira aproximação estas bandas ajustadas foram relacionadas à defeitos de superfície de Cd<sup>+</sup> e Cd<sup>2+</sup>, conforme modelo proposto na Figura 4.3 (d), onde a banda A1 está ligada ao Cd<sup>+</sup> e A2 relacionado ao Cd<sup>2+</sup> <sup>70</sup>. Um modelo completo pode ser obtido com o estudo das amostras em função da temperatura.

De acordo com Veamatahau *et al.* <sup>71</sup> e Yang *et al.* <sup>73</sup> o aumento do tamanho dos PQs faz com que a razão superfície-volume diminua e em consequência a proporção de defeitos também reduz. A razão em questão depende da área ser proporcional a  $r^2$  e o volume ser proporcional a  $r^3$ , logo o resultado desta razão fica proporcional a  $r^{-1}$ . Esta afirmação se torna relevante quando olhamos a razão da área integrada das gaussianas que ajustam o espectro em relação área total da banda de emissão. Este resultado mostra a proporção da contribuição do nível em questão em relação a formação do sinal de PL.

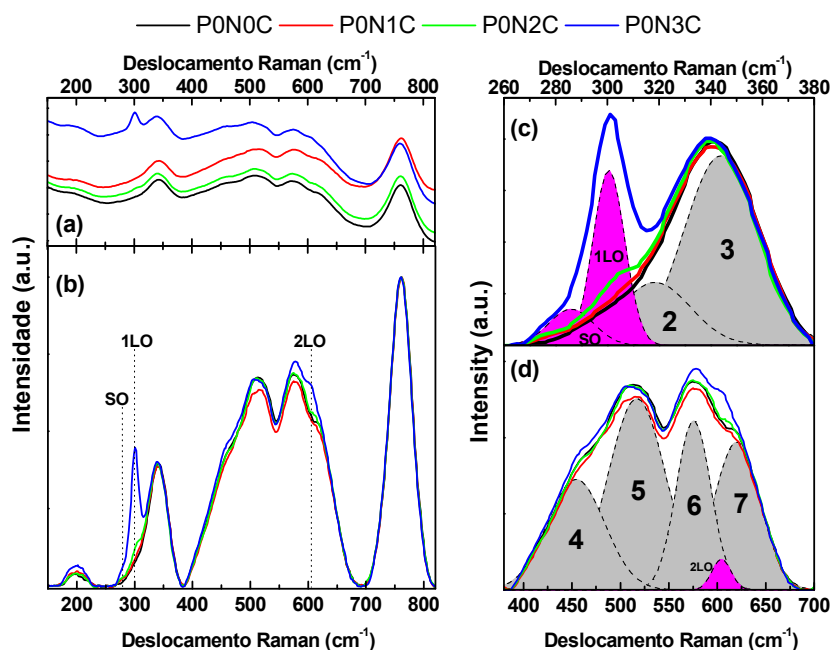
A razão das áreas está apresentada na Figura 4.4 (a) e mostra exatamente isto, à medida que a concentração de CdS cai, a área relativa ao defeito de vacância Cd<sup>+</sup> se torna maior, mostrando que existe um aumento proporcional aos defeitos deste tipo, além de que seu aumento é muito maior que os defeitos relativos à vacância Cd<sup>2+</sup>. Estes defeitos de vacância podem acabar interferindo no campo cristalino próximo a superfície dos PQs podendo afetar a vizinhança. Vale notar, ainda nesta figura, que o crescimento dos PQs não é linear com a concentração, isto mostra que se aumentarmos ainda mais a concentração de CdS de forma que a matriz ainda permaneça amorfa, o tamanho dos PQs não terá grande aumento, pois o sistema já está tendendo ao diâmetro máximo que pode ser alcançado.

Figura 4.4: (a) Razão das bandas A1 e A2 relativas aos defeitos de  $\text{Cd}^+$  e  $\text{Cd}^{2+}$ . (b) Posição dos picos de emissão e absorção para as amostras com diferentes concentrações de CdS, onde as linhas representadas servem de guia para os olhos.



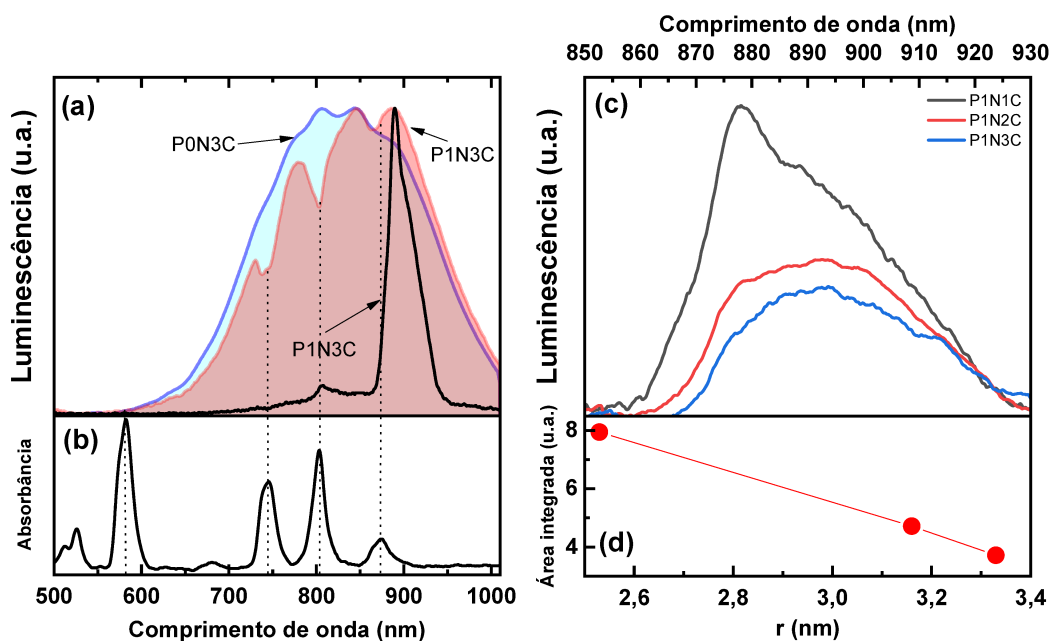
A Figura 4.4 (b) mostra a posição do primeiro éxciton e o pico da banda de vacância de  $\text{Cd}^{2+}$ , vistos na Figura 4.3, que decrescem de forma linear com o aumento da concentração de CdS, evidenciando mais uma vez o crescimento dos PQs, cuja incorporação dos PQs a matriz foi confirmada por Camilo *et al.*<sup>69</sup> utilizando a técnica de espectroscopia Raman e imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Figura 4.5: Espalhamento Raman para as amostras P0N0C, P0N1C, P0N2C e P0N3C. O espectro (a) sem retirada de linha de base e (b) com linha de base para a faixa de 150–820  $\text{cm}^{-1}$ . O ajuste do espectro com bandas gaussianas foi feito para as regiões de (c) 260–380  $\text{cm}^{-1}$  e (d) 380–700  $\text{cm}^{-1}$ .



A linha preta nas Figura 4.5 (a-d) representa o espectro Raman para a matriz PANK. O acréscimo de CdS ao sistema permite o surgimento de 3 modos vibracionais conforme vistos na Figura 4.5 (b) sendo o modo SO relativo aos fônons ópticos de superfície <sup>74</sup> e os outros dois modos 1LO e 2LO associados a um e dois fônons ópticos longitudinais <sup>75-78</sup> relativos aos PQs de CdS. Um excelente ajuste para a amostra P0N3C na faixa de 260-380  $\text{cm}^{-1}$  é feito usando os modos SO e 1LO em conjunto com mais duas bandas relativas à matriz vítrea como visto na Figura 4.5 (c). As amostras com menor concentração de CdS mostram a presença dos mesmos modos, mas de menor intensidade, permitindo afirmar que há incorporação do CdS a matriz. A faixa de 380-700  $\text{cm}^{-1}$  foi ajustada com o uso de quatro gaussianas e o modo 2LO relativo à presença de CdS aparece como visto em Figura 4.5 (d). Apesar deste modo ser menor, fazendo o ajuste das amostras com menor concentração de CdS, é possível notar a presença deste modo. Neste ponto temos uma compreensão básica da adição de CdS na matriz, agora é possível adicionar os íons de  $\text{Nd}^{3+}$  e observar como o sistema se comporta.

**Figura 4.6:** (a) Espectro de PL para as amostras P1N3C e P0N3C excitadas em 405 nm representadas pela linha vermelha e azul respectivamente e em preto a amostra P1N3C excitada em 532 nm. (b) espectro de absorção da amostra de P1N0C. (c) contribuição do íon de  $\text{Nd}^{3+}$  no espectro de PL com linha de base na faixa de 850-930 nm. (d) área integrada das bandas de (c) em função do raio do CdS. A linha vermelha é uma guia para os olhos.



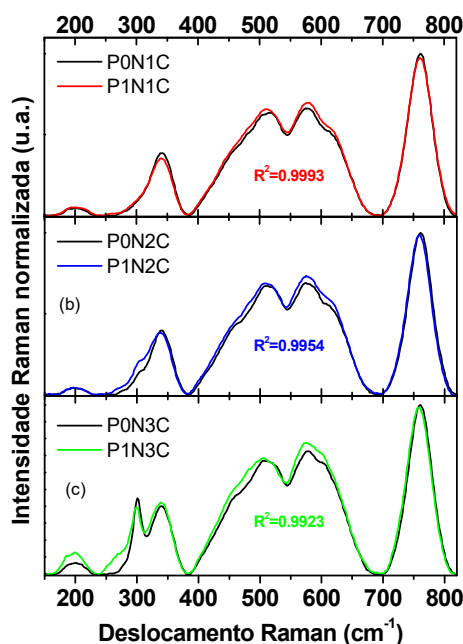
Ainda para o comprimento de onda de 405 nm, com a adição  $\text{Nd}^{3+}$ , a PL apresenta um pico em 890 nm, característico da emissão do íon de  $\text{Nd}^{3+}$ . Para ilustrar isso, a Figura 4.6 (a)



mostra a diferença da PL de P1N3C e P0N3C. Note que emerge uma banda relativa à transição  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ . O íon de  $Nd^{3+}$  não absorve em 405 nm, logo seu bombeio é feito pela PL dos PQs. Isto fica claro quando olhamos os picos de absorção na Figura 4.6 (b) que corresponde aos vales que aparecem no espectro de P1N3C. Analisando a Figura 4.6 (c), que contém apenas o pico relativo da emissão do íon de  $Nd^{3+}$  para as amostras dopadas com 1 wt% de  $Nd^{3+}$  em função do CdS com o sinal normalizado, é possível notar que o aumento do diâmetro dos PQs desfavorece a emissão do íon devido a menor quantidade de defeitos de vacância  $Cd^+$ . Este comportamento é reforçado quando é comparada a área integrada dentre as diferentes concentrações de CdS, presente na Figura 4.6 (d), dos picos observados na Figura 4.6 (c).

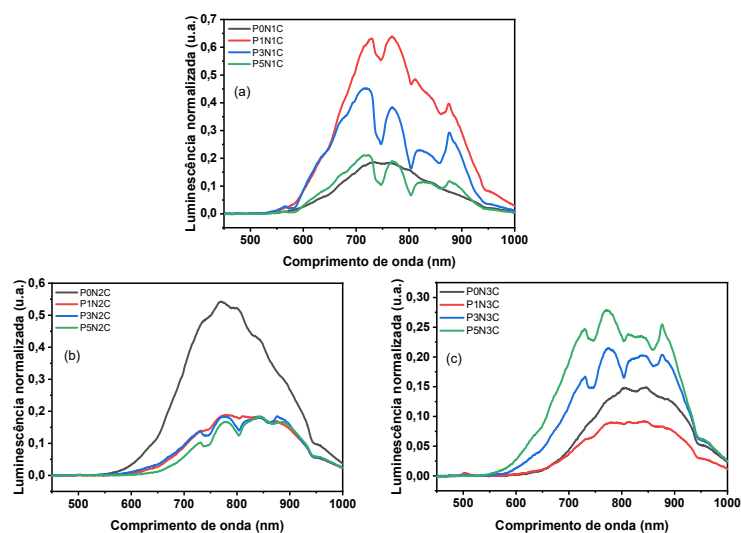
Neste momento, é interessante observar como o espectro Raman muda com a adição dos íons de  $Nd^{3+}$ . Os espectros que comparam amostras com CdS dopadas e não dopadas com  $Nd^{3+}$  são mostrados na Figura 4.7.

**Figura 4.7:** Espectro Raman normalizado para as (a) P0N1C e P1N1C, (b) P0N2C e P1N2C (c) P0N3C e P1N3C.



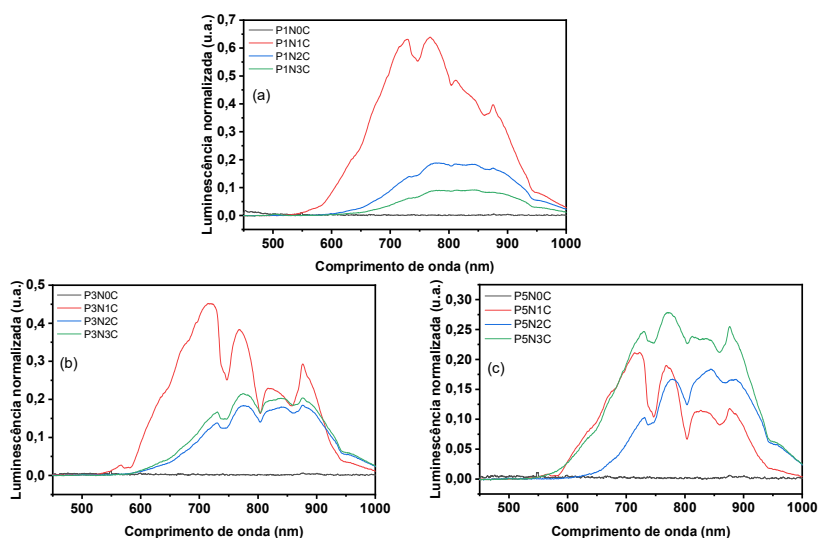
É possível notar na Figura 4.7 que o acréscimo de  $Nd^{3+}$  faz com que as curvas que contém apenas CdS sejam ligeiramente diferentes. A largura a meia altura do modo SO aumenta de 85%, 71% e 135% para P1N1C, P1N2C e P1N3C, respectivamente comparado com as amostras contendo apenas CdS e os outros modos quase não se alteram <sup>69</sup>. Este resultado sugere que o alargamento do modo SO pode estar associado a alteração da conectividade entre vizinhos próximos, neste caso, os íons de  $Nd^{3+}$ .

**Figura 4.8: Espectro de PL para as amostras excitadas para as séries (a) P<sub>x</sub>N1C, (b) P<sub>x</sub>N2C e (c) P<sub>x</sub>N3C com bombeio de 405 nm.**



Os espectros de PL da Figura 4.8 foram obtidos com fonte de bombeio em 405 nm, ou seja, os PQs de CdS são os absorvedores e os íons de Nd<sup>3+</sup> luminescem por transferência de energia. Os espectros foram normalizados pela potência, tempo de integração e coeficiente de absorção para as séries P<sub>x</sub>N1C, P<sub>x</sub>N2C e P<sub>x</sub>N3C e não apresentam um comportamento linear com o aumento da concentração de Nd<sup>3+</sup>. Este comportamento ainda precisa ser analisado com mais cuidado, pois os dados até aqui apresentados apontam que cada concentração de CdS no sistema infere em uma interação distinta para os íons de Nd<sup>3+</sup>.

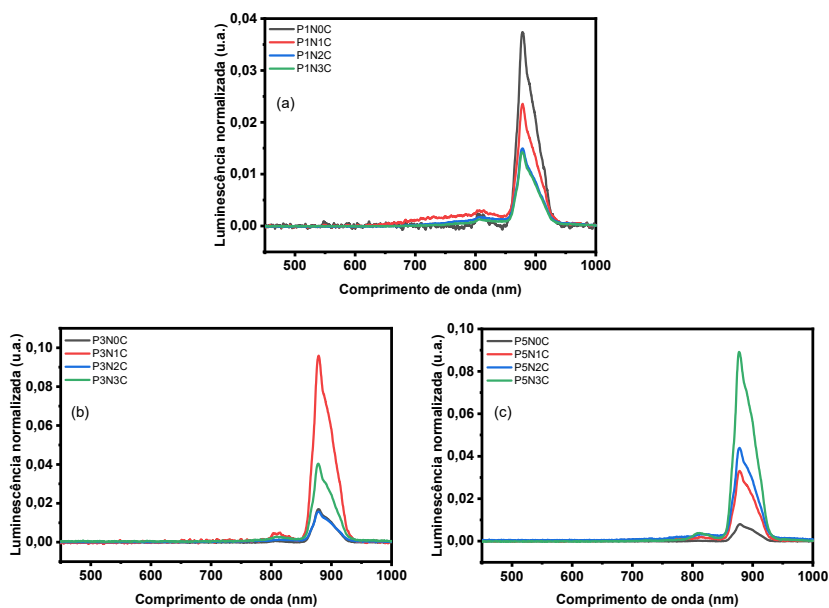
**Figura 4.9: Espectro de PL para as amostras excitadas para as séries (a) P1NyC, (b) P3NyC e (c) P5NyC com bombeio de 405 nm.**



Os dados apresentados na Figura 4.9 apresentam os mesmos dados da figura anterior, mas para as séries P1NyC, P3NyC e P5NyC. Note que as linhas pretas são amostras apenas com  $\text{Nd}^{3+}$  e estas não mostram nenhum sinal de PL. Os dados das Figura 4.16 (a-b) sugerem uma maior intensidade da PL para menores concentrações de  $\text{Nd}^{3+}$ , mas os dados da Figura 4.16 (c) quebra esta tendência. Este resultado aponta novamente a necessidade de uma análise mais detalhada, preferencialmente uma análise estrutural para sanar as dúvidas sobre as suposições já feitas e modelos propostos.

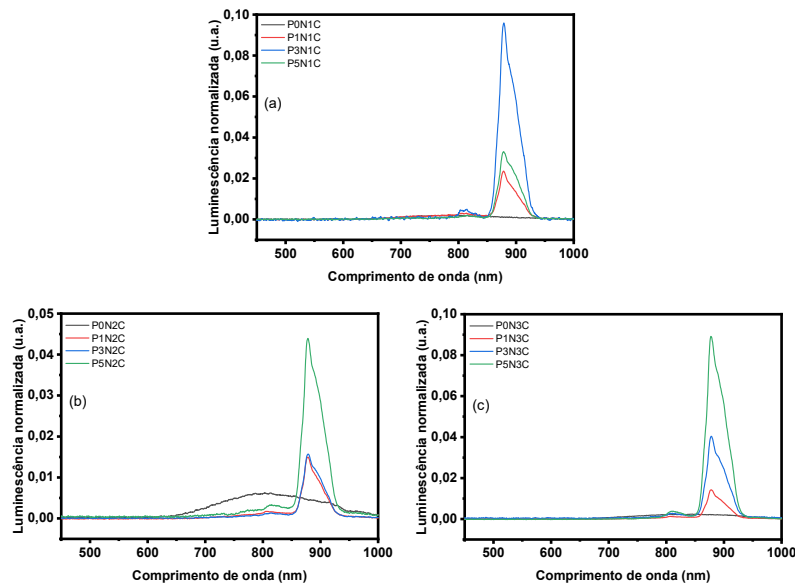
Outra análise importante a se fazer da PL é analisar o resultado da excitação ressonante ao íon de  $\text{Nd}^{3+}$ , ou seja, uma excitação direta sem o intermediário dos PQs. A Figura 4.10 apresenta os resultados da PL com excitação em 532 nm com normalização feita conforme procedimento feito na Figura 4.8.

**Figura 4.10: Espectro de PL para as amostras excitadas para as séries (a) P1NyC, (b) P3NyC e (c) P5NyC com bombeio de 532 nm.**



Na Figura 4.10 são apresentados os espectros de PL para as séries P1NyC, P3NyC e P5NyC são mostradas. Novamente não é possível determinar um padrão para o aumento da concentração de CdS, mas é possível notar que, para concentrações mais altas de  $\text{Nd}^{3+}$  a inserção de CdS pode aumentar a intensidade da PL como pode ser visto Figura 4.10 (c).

Figura 4.11: Espectro de PL para as amostras excitadas para as séries (a) P<sub>x</sub>N1C, (b) P<sub>x</sub>N2C e (c) P<sub>x</sub>N3C com bombeio de 532 nm.



A Figura 4.11 mostra a intensidade de PLs normalizadas para as séries P<sub>x</sub>N1C, P<sub>x</sub>N2C e P<sub>x</sub>N3C. Novamente aqui não é possível notar nenhum padrão específico. Para as amostras com maior concentração de CdS é notado que o maior sinal é obtido para maior concentração de Nd<sup>3+</sup>.

No próximo tópico será exposto uma proposta para explicar a dinâmica eletrônica dos materiais aqui estudados.

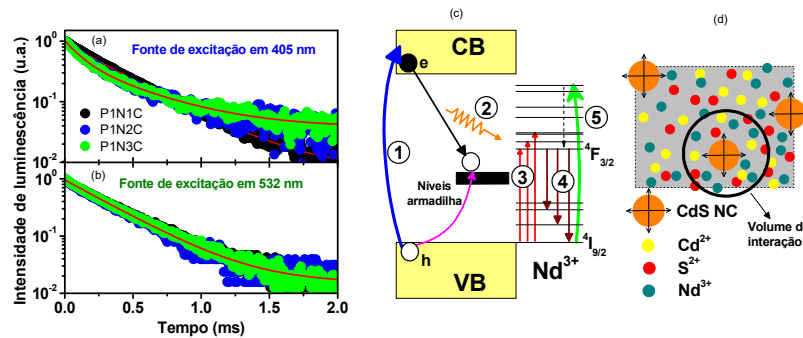
### 4.3. Tempo de vida

A amostra a ser estudada é colocado no porta-amostra e um bombeio utilizando uma fonte de luz laser CW modulada com um chopper na frequência de 300 Hz é feito. O sinal de decaimento da fotoluminescência da amostra após o início da fase escura (momento em que o chopper obstrui a passagem da luz) é coletado com um detector do tipo InGaAs, visto que as emissões do Nd<sup>3+</sup> são acima de 850 nm. O sinal de decaimento é normalizado e então ajustado com equação de decaimento exponencial.

Os dados aqui foram inicialmente coletados para dois comprimentos de onda: 405 e 532 nm. Como o nível emissor do íon de Nd<sup>3+</sup> é o <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>, era esperado que, independentemente do comprimento de onda de excitação, o tempo de vida experimental não fosse alterado com a adição de CdS.

O sinal de decaimento da PL para as amostras P1N1C, P1N2C e P1N3C é apresentado nas Figura 4.12 (a-b). É possível notar que, com excitação em 532 nm, Figura 4.12 (b), os sinais sobrepostos e os tempos de vida, extraído com a Equação (3.66) dão valores, dentro da barra de erro, praticamente constante. Os valores estão apresentados na Tabela 4.3.

**Figura 4.12:** Curva de decaimento de tempo de vida para o nível  $^4F_{3/2}$  para as fontes de excitação de (a) 405 nm e (b) 532 nm. (c) Diagrama dos processos de transferência de energia para ambas as excitações. (d) representação de certo volume da matriz com  $Cd^{2+}$ ,  $S^{2-}$  e  $Nd^{3+}$ . As setas representam o crescimento dos pontos quânticos na matriz.



No entanto, a curva de decaimento para a excitação em 405 nm revela algo diferente. De acordo com a Figura 4.12 (a) as curvas não se sobrepõem e nem são bem ajustadas com uma exponencial de decaimento único. Este resultado aponta que existem dois níveis de decaimento ou íons de  $Nd^{3+}$  em diferentes sítios ao redor dos PQs. Neste caso, foi necessário o uso de uma exponencial dupla para ajustar os dados de forma mais precisa. Estes dados são apresentados na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3:** Tempo de vida e amplitude de probabilidade para o nível  $^4F_{3/2}$  para a matriz dopada com 1 wt% de  $Nd^{3+}$ . R é o coeficiente de correlação.  $b_1$  e  $b_2$  são a probabilidade do decaimento ocorrer.

Amostras	$\lambda_{exc}=405 \text{ nm}$						$\lambda_{exc}=532 \text{ nm}$	
	$\tau_1 (\mu s)$	$b_1 (\text{u.a.})$	$\tau_2 (\mu s)$	$b_2 (\text{u.a.})$	$\tau_{av} (\mu s)$	R	$\tau (\mu s)$	R
P1N1C	369±11	0,86±0,02	139±8	0,14±0,02	336±10	0,9998	343±8	0,9998
P1N2C	440±18	0,44±0,02	115±10	0,57±0,02	256±11	0,9973	326±8	0,9973
P1N3C	449±16	0,42±0,02	113±9	0,56±0,02	257±12	0,9981	332±8	0,9981

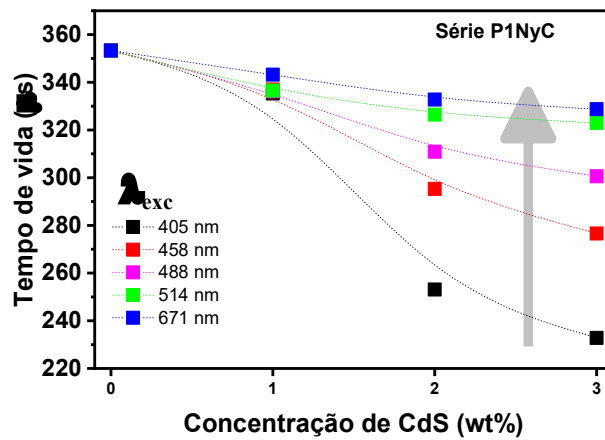
Uma tentativa de explicar este resultado é a representação da Figura 4.12 (d). Durante o processo de síntese, os dopantes  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  são acrescentados a matriz e pelos processos térmicos que as amostras passam, ocorre a nucleação dos pontos quânticos de CdS e estes crescem quando vão incorporando  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{S}^{2-}$  a sua volta e crescem radialmente interagindo com a vizinhança <sup>69</sup>. Por esta representação, os íons ao redor do PQ, que estão dentro do volume de interação, podem se localizar mais próximos ou mais distantes, modificando sua interação. Uma possibilidade que não foi descartada é a possibilidade de haver  $\text{Nd}^{3+}$  dentro dos PQs. Aqui destacamos a necessidade de uma análise estrutural mais precisa para conhecer a estrutura do sistema estudado e compreender como esta vizinhança altera as propriedades ópticas até aqui estudadas.

Um modelo de dinâmica populacional foi proposto na Figura 4.12 (c). Uma excitação em 405 nm ①, cria um par elétron-buraco. Os elétrons na banda de condução recombinam com os buracos armadilhados nos estados de defeito. O processo de recombinação permite a emissão de um fóton ② que combina com as transições dos níveis  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2}$  do íon de  $\text{Nd}^{3+}$  e este os absorve ③. Os elétrons nos níveis excitados do íon de  $\text{Nd}^{3+}$  decaem rapidamente para um estado metaestável  ${}^4\text{F}_{3/2}$  de onde ocorrem as transições eletrônicas  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_J$ , com  $J = 9/2, 11/2$  e  $13/2$  ④. Entretanto os elétrons no nível  ${}^4\text{F}_{3/2}$  dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$  ligados na superfície dos PQs interage via dipolo-dipolo <sup>79</sup> reduzindo o tempo de vida total. Este processo não radiativo é mais provável, pois a relaxação cruzada e os processos de decaimento multifônon são desprezíveis, devido à baixa concentração de íons de  $\text{Nd}^{3+}$  e a necessidade de aproximadamente 7 fônons para a desexcitação <sup>80</sup>. Por outro lado, quando excitado diretamente com 532 nm ⑤, a absorção dos PQs é desprezível comparada a dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$ . Isto implica em uma baixa densidade de pares elétron-buraco nos PQs, reduzindo significativamente a interação com os íons de  $\text{Nd}^{3+}$  na superfície.

Com os dados apresentados até aqui, este modelo explica de forma concisa o modelo com baixa concentração de  $\text{Nd}^{3+}$ . Mais estudos são necessários para propor um modelo que consiga também explicar também os casos que tenham maior concentração de íons de  $\text{Nd}^{3+}$ .

Para fundamentar um pouco mais a possibilidade de existir mais de um sítio, foram coletados os tempos de vida experimental em outros comprimentos de onda.

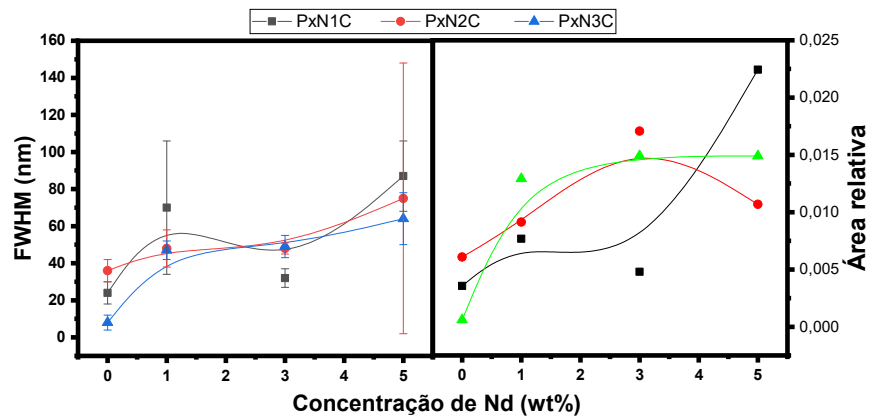
Figura 4.13: Tempo de vida para as amostras da série P1NyC para excitação em vários comprimentos de onda diferentes.



A Figura 4.13 mostra o resultado do tempo de vida das amostras com 1 wt% de  $\text{Nd}^{3+}$  com diferentes concentrações de CdS para diferentes comprimentos de onda. Quando observamos o espectro de absorvância dos PQs, é notável que com o aumento do comprimento de onda, a absorção diminui. É possível notar que com o aumento do comprimento de onda o tempo de vida aumenta significativamente. Este resultado mostra que, usando o bombeio não ressonante para os íons de  $\text{Nd}^{3+}$  o decaimento de um único nível não é dominante.

Como visto na Figura 4.5, existem picos característicos da presença dos PQs de CdS referente a SO, 1LO e 2LO. Um ajuste do espectro Raman com gaussianas foi feito para compreender um pouco mais sobre a interação dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$  com os PQs de CdS. Como a banda referente a 2LO tem pequena intensidade foi analisado apenas a faixa referente aos outros modos. Os resultados não mostraram mudanças significativas no modo 1LO, mas o modo SO apresentou variações na largura a meia altura e na área relativa como mostra a Figura 4.14.

Figura 4.14: (a) Largura a meia altura e (b) área relativa para o modo SO obtido do ajuste do espectro Raman para as amostras das séries PxN1C, PxN2C e PxN3C.



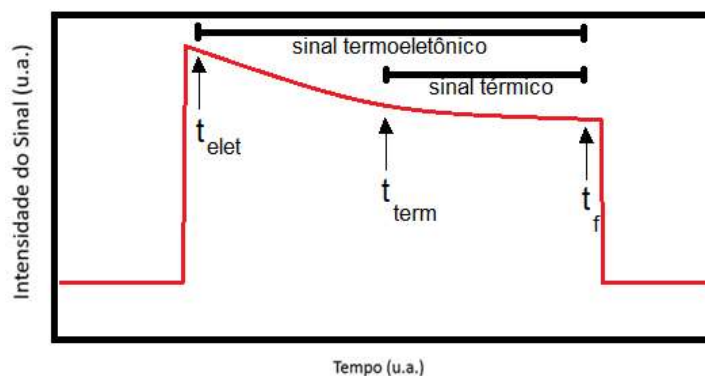
A Figura 4.14 (a) mostra uma tendência no aumento da largura a meia altura do modo SO com o aumento da concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  nas séries  $\text{PxN1C}$ ,  $\text{PxN2Ce}$   $\text{PxN3C}$ . A largura a meia altura está relacionada com a perturbação ou desordem do modo e os resultados revelam uma tendência de aumento dos valores. O aumento da concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  sugere que estes íons podem estar se ligando diretamente a superfície dos PQs.

O mesmo comportamento acontece na Figura 4.14 (b) mostrando o aumento da área relativa com o aumento da concentração de  $\text{Nd}^{3+}$ . Os valores da área relativa foram obtidos pela razão da área das gaussianas em relação a área total do espectro. A comparação de intensidades dos modos permite saber se esta alteração estrutural favoreceu ou não o modo. O modo SO mostrou uma tendência de aumento indicando que a adição de  $\text{Nd}^{3+}$  favorece a este tipo de ligação sendo mais um indicativo que o aumento deste dopante favorece sua adição na superfície dos PQs.

#### 4.4. Z-scan

Para a coleta do sinal de lente populacional a amostra é posicionada, o feixe de luz laser CW modulada em 90 Hz e o sinal é maximizado no detector que possui íris. Quando processo de coleta começa, o carrinho anda uma pequena distância pré-estabelecida, cessa o movimento, coleta o sinal no ponto e este processo é repetido até varrer a distância determinada. Os dados aqui coletados foram tratados com uma técnica usada para tentar remover as contribuições térmicas <sup>81</sup>.

Figura 4.15: Esquema dos intervalos de tempo de coleta para os sinais termoeletrônico e térmico.



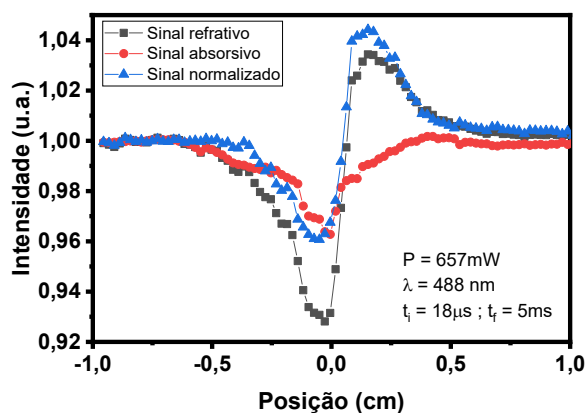


O sinal coletado é dividido em duas partes: a primeira é o intervalo entre o tempo inicial eletrônico ( $t_{\text{elet}}$ ) e o tempo final ( $t_f$ ) onde é coletado o sinal térmico e o sinal eletrônico; a segunda parte é o intervalo entre o tempo inicial térmico ( $t_{\text{term}}$ ) e o tempo final ( $t_f$ ) sendo aqui obtida apenas a contribuição térmica que compõem o sinal de ZC. Como é analisado apenas a parte eletrônica do sinal, um ajuste da parte térmica é realizado para obter a contribuição térmica e o posterior ajuste do sinal termoeletrônico passa a considerar esta contribuição térmica permitindo conhecer apenas a contribuição eletrônica. Outra forma possível de coleta do sinal é com um tempo final mais curto, porém é possível que o sinal coletado possa ser termoeletrônico e por isso preferimos não adotar este método.

Outros detalhes que valem a pena ser mencionados é que os detectores utilizados na captura dos sinais são iguais e possuem uma resistência de  $8\text{ k}\Omega$  para permitir um tempo de reposta mais curto. A íris utilizada para a captura de sinal refrativo permitiu uma redução de 80% do sinal total, notamos durante a coleta dos dados que o uso da íris associado ao uso de uma lente após a íris permite uma coleta de sinal menos sensível a uma inomogeneidade das amostras. Em cada medida realizada é medida a transmitância do ponto medido para obter ao final a absorção local do ponto. Como as amostras são vidros foram feitas coletas em cinco pontos e uma média destes resultados monta o dado final apresentado neste trabalho.

Os dados de LP obtidos com o uso desta técnica foram coletados no comprimento de onda de  $488\text{ nm}$ , onde os PQs têm uma absorção pelo menos 20 vezes maior que a absorção do  $\text{Nd}^{3+}$ , fazendo com que a absorção dos TR seja desprezível neste caso.

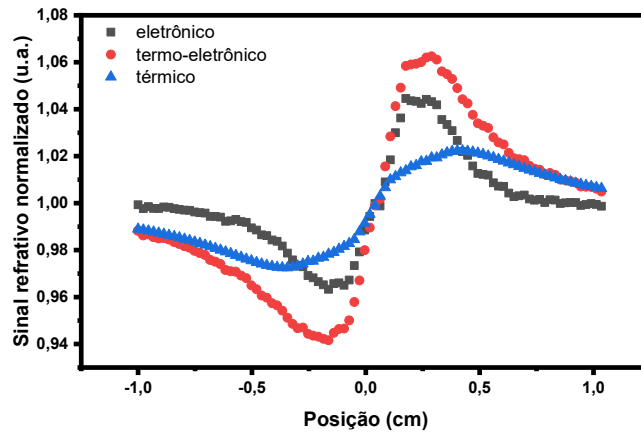
**Figura 4.16: Dados experimentais da fenda fechada e fenda aberta da medida de ZC na amostra P3N1C. A linha que guia os dados são apenas para guiar os olhos.**



No sistema utilizado para as medidas, o tempo inicial de aquisição de dados foi de  $18\text{ }\mu\text{s}$ , devido ao tempo de abertura do chopper. O tempo de vida característico de PQs é na ordem

de nano a picossegundos, ou seja, estes resultados não mostram efeitos de LP dos PQs devido a estes efeitos terem duração de aproximadamente duas a três vezes o tempo de vida do nível estudado. A Figura 4.16 mostra os sinais experimentais absorptivo e refrativo de z-scan coletados para a amostra P3N1C. Observe que o sinal refrativo não é simétrico em relação a ordenada igual a um. Este sinal é assimétrico e isto se deve a existência de um sinal absorptivo. Note que o sinal absorptivo mostra que próximo da abscissa nula o sinal cai evidenciando que a amostra aumenta sua absorção com a intensidade. Para analisar os dados é necessário dividir o sinal refrativo pelo sinal absorptivo que resulta em um sinal simétrico. Essa necessidade é devida a Equação (3.44) ajustar curvas com pico e vale simétricos em relação as extremidades.

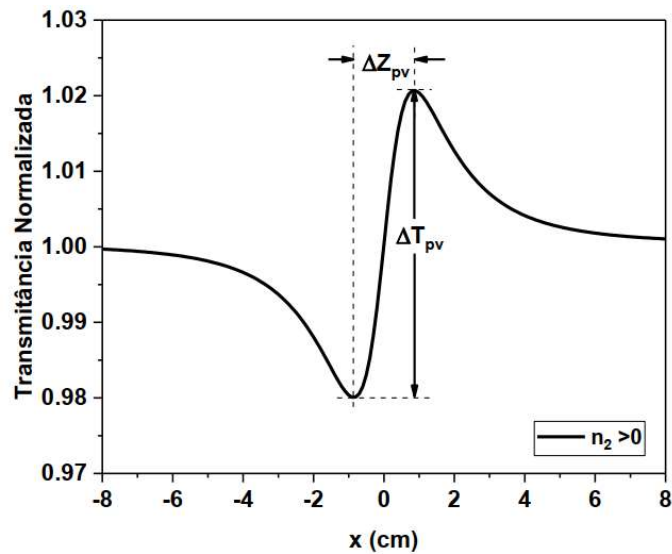
**Figura 4.17: Sinal refrativo térmico e termoeletrônico para a amostra PIN3C. Da subtração destes sinais é possível obter o sinal eletrônico.**



Como a Equação (3.49) considera apenas efeitos eletrônicos (populacionais), é necessário é subtrair o sinal térmico do sinal termoeletrônico para a obtenção do sinal puramente eletrônico como ilustrado na Figura 4.17, assim o sinal obtido pode ser ajustado com a Equação (3.49). Note que quando observamos a intensidade dos sinais termoeletrônico e térmico verifica-se que o sinal eletrônico é dominante sobre o térmico sendo este último principalmente devido aos decaimentos por fônons dos PQs de CdS.

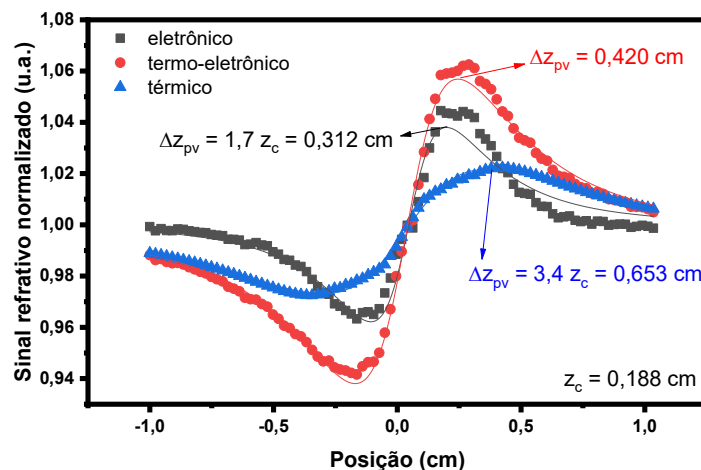
Da curva experimental é possível extrair de forma bastante simples os parâmetros  $\Delta z_{pv}$  e  $\Delta T_{pv}$  que são as distâncias entre o pico e o vale para o eixo das ordenadas e das abscissas, respectivamente, como pode ser visto na Figura 4.18.

Figura 4.18: Visualização dos parâmetros  $\Delta z_{pv}$  e  $\Delta T_{pv}$  para amostras com  $n_2 > 0$ . Figura reproduzida<sup>81</sup>.



Os dados de  $z_c$  apresentados neste trabalho foram obtidos através de ajustes das curvas experimentais, mas poderiam ser extraídos diretamente conforme mostrado na Figura 4.18, pois os valores de  $\Delta T_{pv}$  estão relacionado com a diferença de fase induzida na amostra visto na Equação (3.47) e  $\Delta z_{pv}$  está relacionado com o parâmetro confocal como comentado na Equação (3.48). Os dados obtidos de ajuste ou da medição direta na curva de z-scan são equivalentes, ou seja, apresentam o mesmo valor. No entanto, os dados obtidos do ajuste apresentam um erro experimental menor. Também é possível obter o valor de  $z_c$  conforme mostrado no Apêndice A.

Figura 4.19: Sinal de ZC refrativo termoeletrônico (círculos vermelhos), eletrônico (quadrados pretos) e térmico (triângulos azuis) em função da posição para a amostra PIN3C. Os valores de  $\Delta z_{pv}$  apresentados foram obtidos do ajuste dos dados experimentais (linhas cheias) utilizando a Equação (4.3). O valor de  $z_c$  apresentado aqui foi obtido dos ajustes.



Na Figura 4.19 é possível verificar que o sinal eletrônico possui um  $\Delta z_{pv} \approx 1,7 z_c^{45-47}$  e o sinal térmico  $\Delta z_{pv} \approx 3,4 z_c^{52}$  que são característicos de sinal eletrônico e térmico, respectivamente. Ambos os valores estão em acordo com o obtido para  $z_c$ .

Outra característica interessante dos dados apresentados na Figura 4.19 é que o valor experimental de  $\Delta z_{pv}$  do sinal termoeletrônico fica entre  $\Delta z_{pv}$  dos sinais de LP e LT. Sua posição depende de qual sinal mais contribui em sua composição, neste caso, é notável que a contribuição térmica é de aproximadamente 30-35% do sinal, logo o pico do sinal termoeletrônico está mais próximo do pico do sinal de LP.

Uma segunda possibilidade de obtenção dos parâmetros eletrônicos consiste em ajustar o sinal refrativo térmico e extrair o parâmetro  $\theta$ , que está relacionado com os efeitos térmicos, e usar este parâmetro para ajustar o sinal termoeletrônico e assim obter o parâmetro  $\Delta T_{pv}$ . Para isso basta incluir a Equação (3.49) termo referente a contribuição térmica expressa por <sup>52</sup>:

$$T(x) = \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2x}{(9 + x^2) \frac{t_c(1 + x^2)}{2t_f} + (3 + x^2)} \right] \right\}^2 \quad (4.2)$$

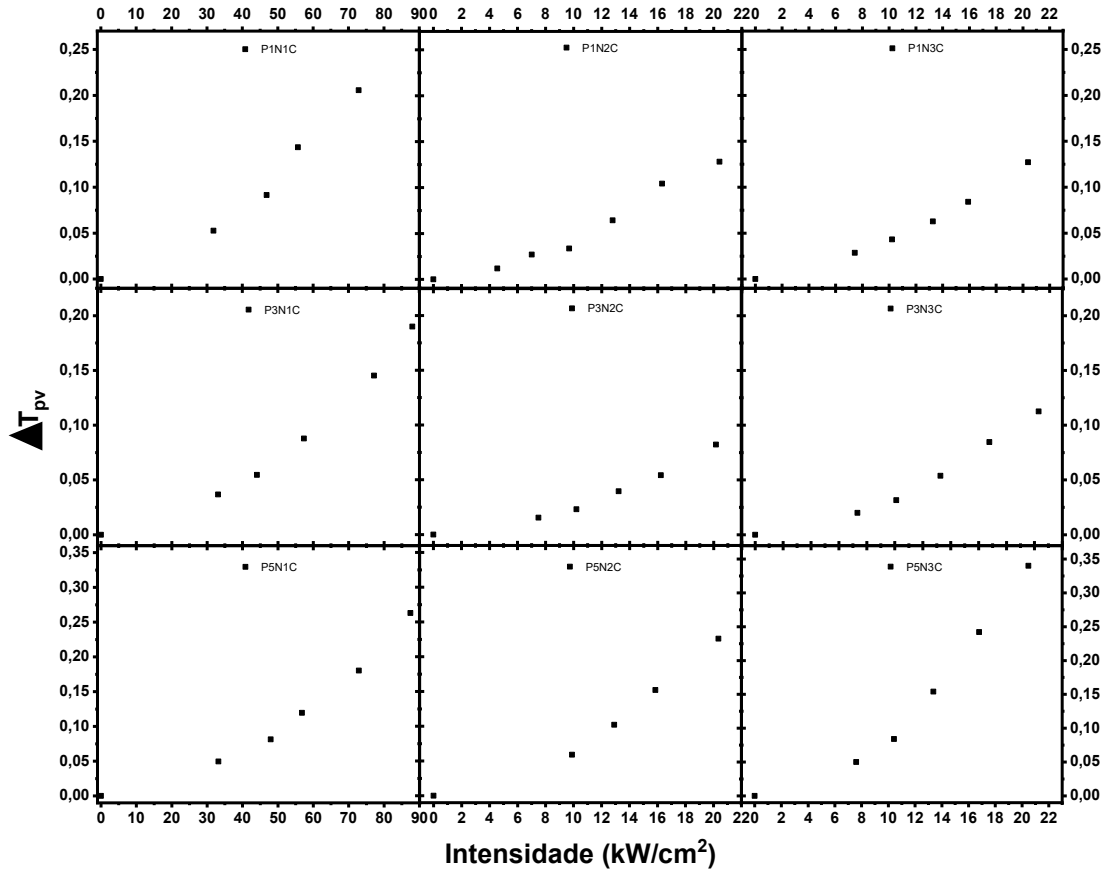
A relação completa corrigida pelos tempos de início e fim será:

$$T(x) = 1 + \frac{4\Delta T_{pv} \left( e^{-\left(\frac{t_i}{\tau}\right)} - e^{-\left(\frac{t_f}{\tau}\right)} \right) x}{(0,406(1 - A_b)^{0,25})(x^2 + 9)(x^2 + 1)} + \left\{ \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2x}{(9 + x^2) \frac{t_c(1 + x^2)}{2t_f} + (3 + x^2)} \right] \right\}^2 - \left\{ \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2x}{(9 + x^2) \frac{t_c(1 + x^2)}{2t_i} + (3 + x^2)} \right] \right\}^2 \quad (4.3)$$

Neste trabalho, o valor do parâmetro  $\theta$  não será apresentado, pois para cada potência em cada amostra estudada há um valor associado, logo haverá uma grande quantidade de dados a serem apresentados. Além disso o foco aqui é o estudo dos efeitos populacionais.

A Figura 4.20 mostra o resultado de  $\Delta T_{pv}$  obtido através dos ajustes para todas as amostras estudadas neste trabalho. Vale ressaltar aqui que este parâmetro sempre é apresentado em módulo e caso o leitor faça o ajuste para uma amostra com  $n_2 < 0$  é esperado que este parâmetro apareça negativo.

Figura 4.20: Sinal de  $\Delta T_{pv}$  para as amostras estudadas em função da intensidade incidente na cintura de feixe.



Como pode ser visto na Figura 4.20, o comportamento do  $\Delta T_{pv}$  em função da intensidade não é linear de acordo com a Equação (3.39) e isso mostra que o sinal é afetado por outro efeito diferente de  $n_2$ . Pilla<sup>82</sup> estudando o íon de  $Nd^{3+}$  a matriz ZBLAN mostrou que a presença deste efeito causa uma tendência de saturação no sinal de z-scan com o aumento de intensidade devido a existência do efeito Auger<sup>83</sup>, no caso dos dados apresentados na Figura 4.20, temos o comportamento oposto, logo este efeito é descartado.

Outra hipótese, que justifica o comportamento observado é a existência de um sinal composto por susceptibilidades de maior ordem ( $\chi^3, \chi^5, \chi^7, \dots$ ), o que implica que os materiais estudados possuem índices de refração de maior ordem ( $n_2 I, n_4 I^2, n_6 I^3, \dots$ ). Este comportamento também foi observado em outros trabalhos na literatura<sup>84-88</sup>. Considerando susceptibilidades de mais alta ordem, é possível reescrever a Equação (3.39) como:

$$\frac{|\Delta T_{pv}|}{I_0} \approx k \left[ \Delta T_{pv} n'_2 L_{eff} + \frac{\Delta T_{pv}}{2} n'_4 L_{eff}^{(2)} I_0 + \dots \right] \quad (4.4)$$

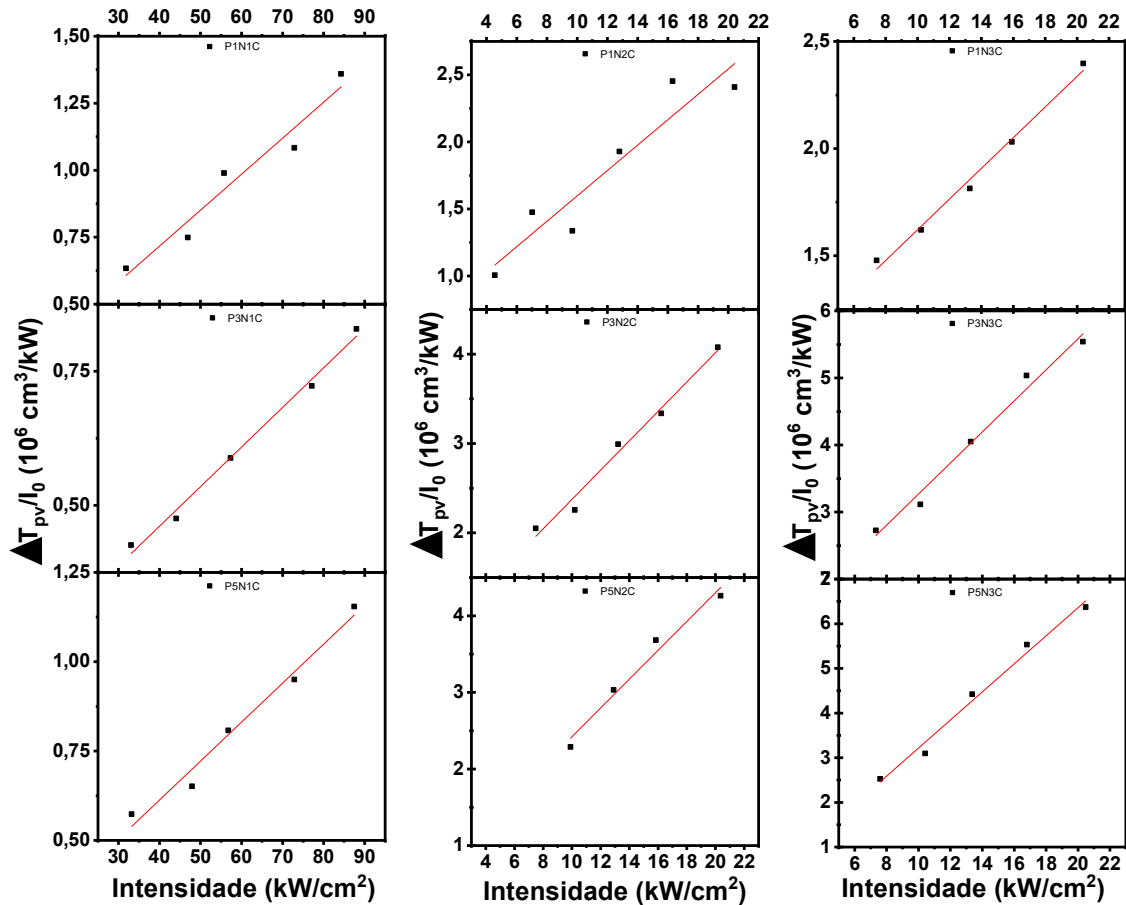
onde:

$$L_{eff}^{(2)} = \frac{1 - e^{-2\alpha L}}{2\alpha} \quad (4.5)$$

correspondente ao comprimento efetivo relacionado ao índice de refração  $n_4$ .

Os dados apresentados na Figura 4.20 agora sofrem uma alteração no eixo das ordenadas e são reapresentados na Figura 4.21, onde é possível notar que o comportamento de  $\Delta T_{pv}/I_0$  em função de  $I_0$  passa a ser linear, apontando que os resultados aqui encontrados possuem sinal composto de  $n_2$  e  $n_4$ . Caso o sinal fosse um arco de parábola, o comportamento indicaria a presença de outra susceptibilidade de ordem maior, no caso  $\chi^7$  e conseqüentemente haveria  $n_6$  presente no sinal obtido no sistema.

Figura 4.21: Sinal de  $\Delta T_{pv}/I_0$  em função de  $I_0$  apresentado para as amostras estudadas.



A partir do ajuste linear dos dados da Figura 4.21 é possível obter a intersecção e o coeficiente de inclinação que se relacionam respectivamente com  $n'_2$  e  $n'_4$  como sugerido na Equação (4.4). Os valores encontrados estão expressos na Tabela 4.4 e de posse destes dados, os valores de  $n'_2$  e  $n'_4$  obtidos estão descritos na Tabela 4.5.

**Tabela 4.4: Resumo dos valores de coeficiente de inclinação e intersecção extraídos dos dados experimentais da Figura 4.21.**

		Intersecção ( $10^{-7} \text{ cm}^3/\text{W}$ )					Coeficiente de inclinação ( $10^{-11} \text{ cm}$ )		
		CdS (wt%)					CdS (wt%)		
		1	2	3			1	2	3
Nd (wt%)	1	0,35	6,50	9,06	Nd (wt%)	1	0,13	9,48	7,16
	3	1,66	7,33	9,51		3	0,74	16,42	23,17
	5	1,77	5,40	8,22		5	1,09	18,82	27,37

**Tabela 4.5: Resumo dos valores de  $n_2'$  e  $n_4'$  obtido com os dados da Tabela 4.4 ajustados com o uso da Equação (4.4).**

		$n_2'$ ( $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$ )					$n_4'$ ( $10^{-14} \text{ cm}^4/\text{W}^2$ )		
		CdS (wt%)					CdS (wt%)		
		1	2	3			1	2	3
Nd (wt%)	1	1,79	13,20	25,62	Nd (wt%)	1	0,06	15,09	16,87
	3	1,36	11,27	22,70		3	0,29	18,55	45,05
	5	1,60	9,21	24,60		5	0,50	24,01	68,75

Trabalhos anteriores mostram que os valores de  $n_2'$  são maiores que  $n_4'$  <sup>84-88</sup>, no caso deste trabalho observamos 3 ordens de grandeza maior.

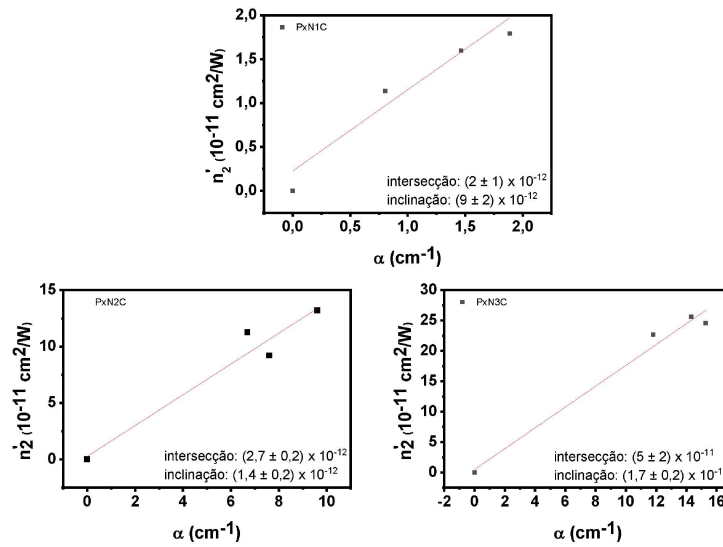
Um olhar um pouco mais atento mostra que, a mudança na concentração de PQs no sistema influencia muito mais que a mudança de concentração de  $\text{Nd}^{3+}$ . Isso faz com que a diferença de polarizabilidade ( $\Delta\alpha$ ) não possa ser calculada de maneira global para estas amostras. Vamos assumir que o acréscimo de PQs no sistema altera o meio que influencia os íons de  $\text{Nd}^{3+}$ , ou seja, vamos assumir que as amostras dopadas com 1 CdS wt% seja uma matriz diferente para o  $\text{Nd}^{3+}$  quando comparada com 2 CdS wt% ou 3 CdS wt%. Isso somente é válido desde que o tamanho dos PQs seja diferente de uma amostra para a outra.

Para determinar  $\Delta\alpha$  é necessário analisar o comportamento de  $n_2'$  em função de  $\alpha$ , assim é possível extrair o coeficiente de inclinação e determina-lo com o auxílio da Equação (4.6).

$$n_2' = \frac{2\pi\lambda f_L^2 \tau_0 \Delta\alpha}{hc n_0} \alpha \quad (4.6)$$

onde  $n_0 = 1,512$  para o comprimento de onda de 488 nm e  $\tau_0$  é o tempo de vida para baixas concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  com valor de 343  $\mu\text{s}$  <sup>89</sup>. A Figura 4.22 apresenta os dados de  $n_2'$  em função de  $\alpha$  onde é possível notar um comportamento linear. O ajuste linear (linha vermelha) representa muito bem os pontos com coeficiente de determinação superior a 0,91.

Figura 4.22: Ajuste linear para os valores de  $n_2'$  em função de  $\alpha$  para as matrizes dopadas com CdS.



Os coeficientes de inclinação obtidos na Figura 4.22 ajustados com a Equação (4.6) fornece o valor de  $\Delta\alpha$  para a matriz dopada com diferentes concentrações de CdS conforme apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Resumo de  $\Delta\alpha$  em função da matriz PANK dopada com CdS.

$\Delta\alpha$ ( $10^{-27} \text{ cm}^3$ )		
PxN1C	PxN2C	PxN3C
1,29	1,91	2,39

Como já discutido na seção 4.2, quando o sistema está dopado com as concentrações de 2 e 3 CdS wt%, o sistema já tende ao *bulk*, assim notamos que o valor de  $\Delta\alpha$  para estas concentrações está saturando diferente do valor obtido para 1 CdS wt% que ainda está distante do *bulk* do CdS.

A matriz PANK dopada apenas com íons de  $\text{Nd}^{3+}$  foi estudada por Souza *et al.*<sup>89</sup> e obteve  $\Delta\alpha = (2,6 \pm 0,2) 10^{-26} \text{ cm}^3$ . Este valor é uma ordem de grandeza maior que o valor obtido neste trabalho. Como o valor de  $\Delta\alpha$  obtido depende apenas dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$ , os resultados aqui apresentados sugerem que a adição de CdS na matriz modifica o meio em que o íon de  $\text{Nd}^{3+}$  está inserido, alterando o campo que distorce as nuvens eletrônicas e alterando a polarizabilidade deste íon, neste caso diminuindo o deslocamento da nuvem eletrônica.

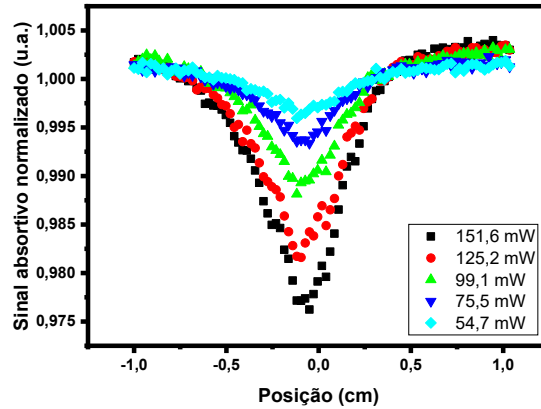
O sinal absorptivo, coletado com o detector 2 representado na Figura 3.5, está relacionado a atenuação/incremento do sinal transmitido devido a efeitos de redução ou aumento da



absorção não linear. Este sinal é proporcional a parte imaginária do índice de refração não linear e o valor de  $n_2''$  está relacionado com a diferença da seção de choque  $\Delta\sigma$ .

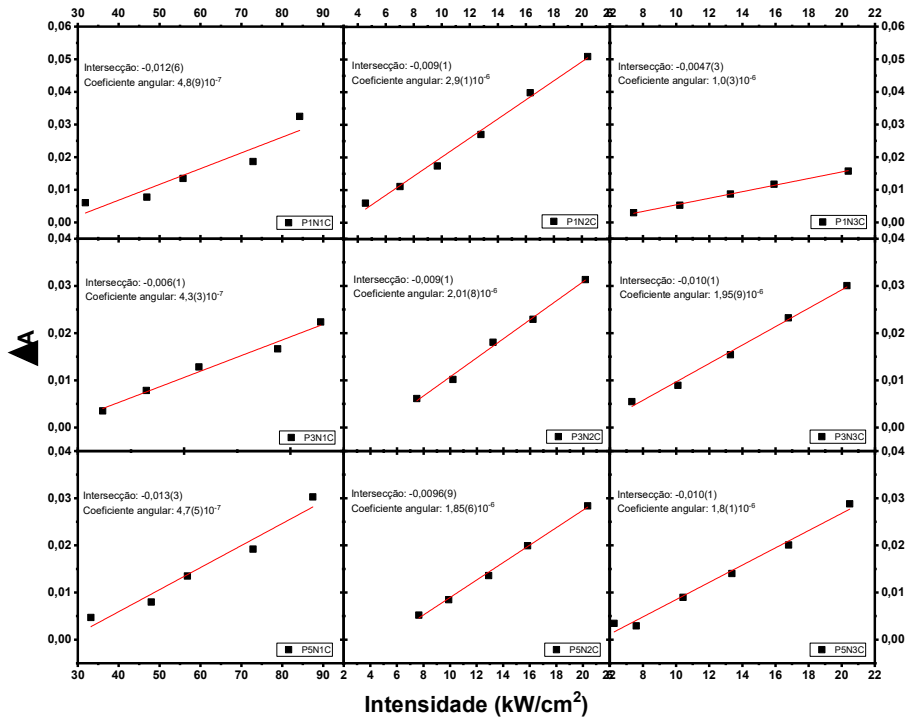
Todas as amostras estudadas neste trabalho apresentam uma curva de absorção saturada reversa (cavidade voltada para baixo) como mostrado na Figura 4.23.

Figura 4.23: Sinal de ZC absorptivo para a amostra P3N3C para diferentes potências.



Os dados experimentais foram ajustados com a Equação (3.52) e o resultado obtido para o parâmetro  $\Delta A$  para as amostras estudadas estão dispostos na Figura 4.24. Todos os sinais obtidos têm comportamento linear e os valores de  $\Delta A$  estão em módulo.

Figura 4.24: Sinal de  $\Delta A$  para as amostras estudadas em função da intensidade incidente na cintura de feixe. A linha vermelha é o ajuste linear dos dados.



Utilizando o coeficiente de inclinação das retas da Figura 4.24 e a Equação (3.51), é possível obter o valor de  $n_2''$ . Estes valores estão sumarizados na Tabela 4.7

**Tabela 4.7: Parte imaginária do índice de refração não linear  $n_2''$ .**

Concentração de Nd <sup>3+</sup> (wt%)	$n_2''$ ( $10^{-11}$ cm <sup>2</sup> /W)		
	Concentração de CdS (wt%)		
	1	2	3
1	-1,93	-9,60	-3,65
3	-3,53	-12,5	-13,4
5	-5,37	-17,8	-21,8

Para obter a diferença de secção de choque  $\Delta\sigma$ , foram utilizadas as Equações (3.33) e (3.34) combinadas, não foi necessário o conhecimento dos valores da população  $N_0$  nem da intensidade de saturação  $I_s$ . De acordo com os valores apresentados na Tabela 4.8 observa-se que os valores de  $\Delta\sigma$  é fortemente influenciado pela presença dos PQs de CdS e tende a uma estabilização a partir da concentração de 2 wt% CdS.

**Tabela 4.8: Diferença da secção de choque para as amostras estudadas. O erro aqui é estimado em 5%.**

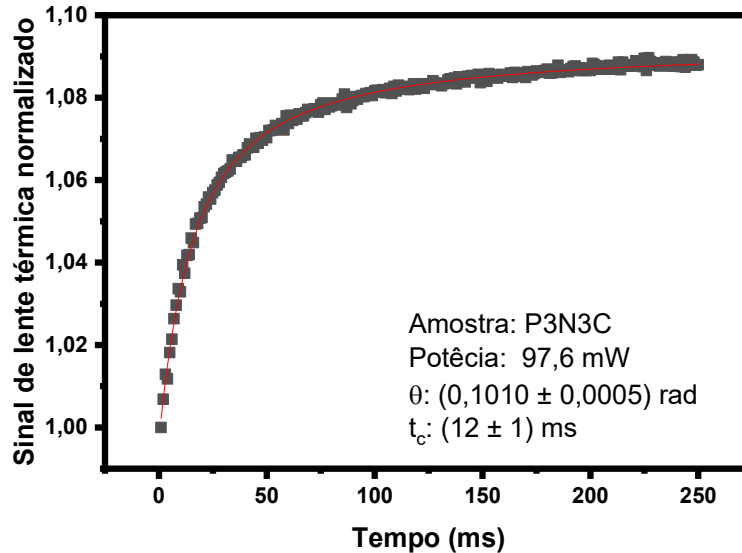
Concentração de Nd <sup>3+</sup> (wt%)	$\Delta\sigma$ ( $10^{-22}$ cm <sup>2</sup> )		
	Concentração de CdS (wt%)		
	1	2	3
1	-21	-55	-51
3	-7,5	-38	-36
5	-7,7	-31	-29

## 4.5. Lente térmica

Os dados de LT aqui apresentados foram coletados para o comprimento de onda de 808 nm e usando um chopper sintonizado em 2 Hz. Os parâmetros geométricos da montagem experimental deste sistema de aquisição foram de  $m = 4,239$  e  $V = 3,899$  e são de suma importância para o ajuste dos dados, logo usar um medidor de diâmetro de feixe, determinar a posição dos focos e a distância entre as lentes é algo que deve ser feito com cuidado<sup>16,26,90</sup>. O laser de prova utilizado tem comprimento de onda de 632,8 nm. O sinal é obtido durante o período de bombeio e o tempo de exposição, é aproximadamente 100 vezes o tempo de vida da amostra, é bem mais longo que o tempo utilizado nas medidas de z-scan, pois aqui o sinal é dominado por efeitos térmicos.

Como as amostras estão em matriz vítrea, para evitar problemas de inomogeneidade no ponto da coleta, cinco pontos foram usados para compor os valores médios dos dados apresentados neste trabalho.

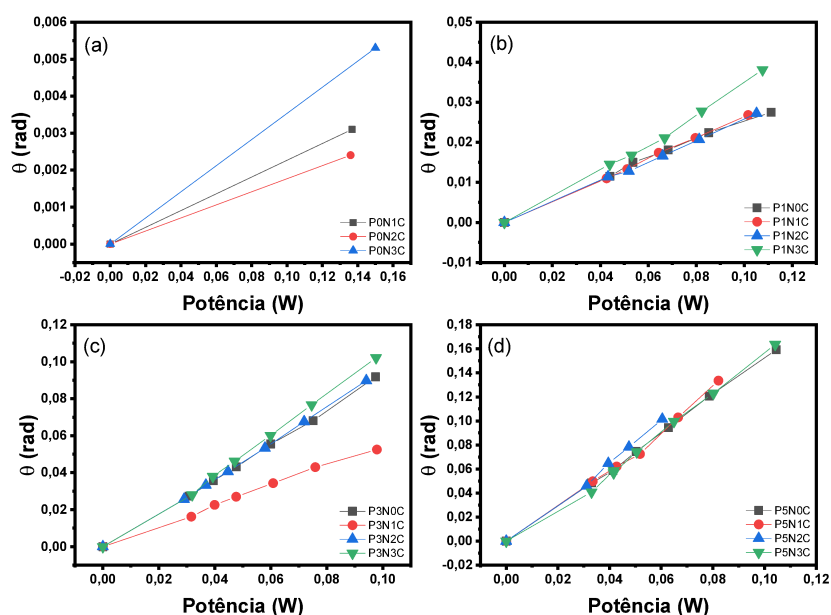
Figura 4.25: Os quadrados representam o sinal de LT para a amostra P3N3C. A linha sólida vermelha é o ajuste do sinal experimental.



A Figura 4.25 mostra o sinal normalizado de LT coletado da amostra P3N3C e o ajuste em linha sólida utilizando a Equação (3.57). O sinal mostrado é característico de todas as amostras estudadas neste trabalho e é o sinal para amostras que apresentam  $dS/dT > 0$ , ou seja, tem formação de LT convergente notado pelo aumento da intensidade de sinal com a evolução temporal.

O parâmetro  $\theta$  extraído dos ajustes das curvas experimentais é apresentado na Figura 4.26 onde cada grupo de dados possui concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  fixa. O comprimento de onda utilizado é absorvido apenas pelo íon de  $\text{Nd}^{3+}$ , logo estes dados apresentam apenas a contribuição térmica deste íon em uma matriz que contém PQs de CdS. É possível notar uma inclinação semelhante nas curvas, indicando que a fração de calor gerada é semelhante para todas as amostras. Uma observação importante sobre a Figura 4.26 (a): as amostras sem os íons de  $\text{Nd}^{3+}$  também foram estudadas neste comprimento de onda, mas seu sinal é muito pequeno e no aparato experimental utilizado foi possível a coleta em apenas uma potência devido a limitação de potência do laser de excitação, assim não é possível fazer afirmações precisas sobre estes dados.

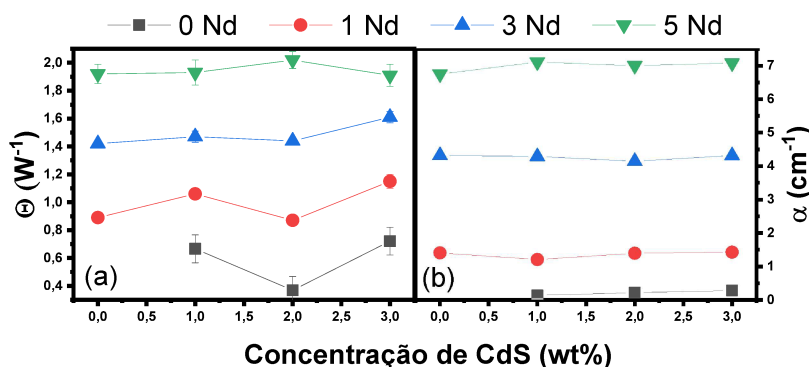
Figura 4.26: Sinal de LT para as amostras estudadas para as séries (a) P0NyC, (b) P1NyC, (c) P3NyC e (d) P5NyC.



A Figura 4.27 apresenta o sinal de lente térmica normalizado  $\Theta \approx \theta/P\alpha L_{\text{eff}}$  e o valor de  $\alpha$  em função da concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  para as séries PxN1C, PxN2C e PxN3C onde é possível observar uma estabilidade nos valores. Os valores de absorção mostrados na Figura 4.27 (b) indicam que a concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  é dominante e que o aumento da concentração de CdS tem pouca influência.

A Figura 4.27 (a) mostra que o parâmetro  $\Theta$  também apresenta valores com comportamento estável e com o uso da Equação (3.60) é possível determinar a fração de calor gerada.

Figura 4.27: (a) Sinal de LT normalizado ( $\Theta$ ) e (b) coeficiente de absorção para as amostras das séries PxN1C, PxN2C e PxN3C. As linhas são guias para os olhos.



De posse dos valores de  $\Theta$  e com auxílio da Equação (3.60), utilizando os valores de  $k = (6,6 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ W/cm K}$ ,  $ds/dT = (1,2 \pm 0,1) 10^{-6} \text{ W}^{-1}$ , que definem a constante  $C$  como  $2,88 \pm 0,09 \text{ W}^{-1}$ , obtidos por Andrade et al.<sup>21</sup> para a matriz PANK e considerando que esse valor não muda com os dopantes, é possível determinar o valor da eficiência térmica destas amostras. Os valores estão sumarizados na Tabela 4.9.

**Tabela 4.9: Fração de calor gerada nas amostras estudadas.**

Eficiência térmica ( $\varphi$ )				
Concentração de $\text{Nd}^{3+}$ (wt%)	Concentração de CdS (wt%)			
	0	1	2	3
0	-	0,2(1)	0,1(1)	0,2(1)
1	0,31(3)	0,37(3)	0,30(3)	0,39(4)
3	0,49(5)	0,51(5)	0,50(5)	0,56(5)
5	0,66(6)	0,67(6)	0,70(6)	0,66(6)

O parâmetro  $\varphi$  representa qual a porcentagem da radiação incidente é convertida em calor. Observando os dados apresentados na Tabela 4.9 é possível que o aumento na concentração de CdS não afeta a fração de calor gerada, pois não são os absorvedores. No entanto, quando há um aumento na concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  observa-se um aumento da fração de calor gerado.

Como o íon de  $\text{Nd}^{3+}$  tem um único nível emissor ( $^4\text{F}_{3/2}$ ) é possível com auxílio da Equação (3.62) determinar sua eficiência quântica de fotoluminescência  $\eta$ . Para isso é necessário determinar o comprimento de onda médio de emissão. Fazendo a área integrada do produto da intensidade do espectro de PL com o comprimento de onda, obtivemos o valor do comprimento de onda médio de emissão de 1040 nm com variação de 0,5% entre todos os valores obtidos. De posse destes dados, os valores encontrados para a  $\eta$  está sumarizado na Tabela 4.10.

**Tabela 4.10: Eficiência quântica determinada através da fração de calor gerada. Os erros dos valores calculados são por volta de 10%.**

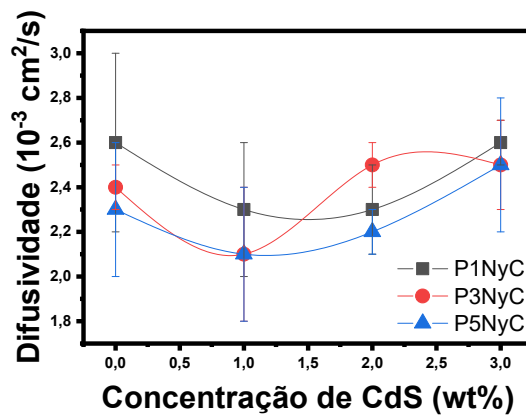
Eficiência quântica de fotoluminescência ( $\eta$ )				
Concentração de $\text{Nd}^{3+}$ (wt%)	Concentração de CdS (wt%)			
	0	1	2	3
1	0,89	0,81	0,89	0,77
3	0,66	0,63	0,64	0,57
5	0,43	0,43	0,39	0,44

Os valores obtidos estão em acordo com os encontrados na literatura para a mesma matriz dopada apenas com  $\text{Nd}^{3+}$  corroborando assim com nossos resultados.

Estes dados mostram que não há transferência de energia dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$  para os PQs de CdS visto que não há nenhuma mudança significativa na fração de calor gerada ou na eficiência quântica de luminescência.

Também determinamos a difusividade térmica a partir do parâmetro  $t_c$  e da Equação (3.53). Os valores obtidos estão apresentados na Figura 4.28 e estão de acordo com o valor de  $D = (2,44 \pm 0,04) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  reportado na literatura <sup>91</sup>. Neste ponto é possível afirmar que as propriedades térmicas estudadas neste trabalho não se alteram com a adição de CdS nesta matriz para uma excitação direta dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$ .

**Figura 4.28: Difusividade térmica determinada pelos valores de  $t_c$  obtido de ajuste das amostras estudadas. As linhas são guias para os olhos.**



## **CAPÍTULO V**

## 5. Conclusões

Nesta dissertação, as propriedades termo-ópticas do vidro fosfato PANK (40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35Na<sub>2</sub>O-5K<sub>2</sub>O) dopadas com íons de Nd<sup>3+</sup> e pontos quânticos de CdS nas proporções PANK + x Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + y CdS com x = 0, 1, 3 e 5 (wt%), e y = 1, 2 e 3 (wt%) foram estudadas. Para o estudo das propriedades termo-ópticas foram realizadas medidas de espectro de absorção, fotoluminescência, tempo de vida, z-scan e lente térmica. Como complemento, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman.

O diâmetro dos pontos quânticos de CdS foi estimado através do espectro de absorção. Observou-se que o aumento da concentração de CdS tem forte influência sobre o aumento no tamanho dos pontos quânticos. A adição de Nd<sup>3+</sup> também aumenta o diâmetro dos pontos quânticos, no entanto o aumento na sua concentração não reflete em um aumento no tamanho do ponto quântico.

O estudo mostrou que as amostras excitadas em 405 nm apresentam um deslocamento na banda de fotoluminescência devido ao aumento de diâmetro dos pontos quânticos de CdS. Com a adição de Nd<sup>3+</sup> aparecem vales no espectro de fotoluminescência indicando um processo de transferência de energia do CdS para o Nd<sup>3+</sup>. As amostras da série P1NyC revelaram que o processo de transferência é mais eficiente para pontos quânticos com menor diâmetro.

Os resultados de tempo de vida para o nível <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> dos íons de Nd<sup>3+</sup> mostram diferentes valores para diferentes comprimentos de onda de excitação. Para uma excitação ressonante ao íon de Nd<sup>3+</sup> foram encontrados valores semelhantes resultados presentes na literatura <sup>21</sup> para a mesma matriz dopada apenas com Nd<sup>3+</sup>. Entretanto uma excitação ressonante com o CdS apresentou um transiente composto por dois tempos de vida atribuídos a existência de sítios distintos para o Nd<sup>3+</sup>. O crescimento radial dos pontos quânticos faz com que os íons de Nd<sup>3+</sup> passem a estar mais próximos da superfície destes.

Uma análise complementar do espectro Raman evidencia que defeitos de superfície nos pontos quânticos aumentam com a redução do diâmetro do ponto quântico. A adição de íons de Nd<sup>3+</sup> altera o modo Raman superficial óptico do CdS, indicando que estes íons se ligam a superfície dos pontos quânticos Nd<sup>3+</sup>.

Os dados de z-scan coletados com excitação em 488 nm apresentaram efeitos refrativos não linear de segunda (n<sub>2</sub>') e quarta (n<sub>4</sub>') ordem bem como efeitos de absorção não linear de segunda ordem (n<sub>2</sub>''). Os resultados mostram que para as matrizes dopadas com diferentes concentrações de CdS, os íons de Nd<sup>3+</sup> apresentam diferença de polarizabilidade distintas. A diferença de polarizabilidade aumentou em 48% da concentração de 1 wt% para 2 wt%, mas



ficou praticamente estável para as concentrações de 2 wt% e 3 wt% e sua ordem de grandeza é uma unidade menor quando comparado com a mesma matriz dopada apenas com  $\text{Nd}^{3+}$  <sup>89</sup>. O aumento da concentração de CdS influencia no valor da diferença da secção de choque de absorção, sendo a maior influência percebida com o aumento da concentração de 1 wt% para 2 wt% devido a maior diferença entre os diâmetros dos pontos quânticos quando comparado com o aumento de 2 wt% para 3 wt%.

Os dados de lente térmica, com excitação ressonante do íon de  $\text{Nd}^{3+}$  em 808 nm, mostram que a fração de calor gerada é proporcional a concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  e independe da concentração de CdS. A eficiência quântica de fotoluminescência das amostras estudadas se revelou semelhante a valores encontrados na literatura para amostras na matriz PANK dopada apenas com  $\text{Nd}^{3+}$ , mostrando que a adição de CdS não influencia no tempo de vida dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$  <sup>89</sup>. A difusividade térmica encontrada também é semelhante a valores encontrados na literatura <sup>91</sup>.

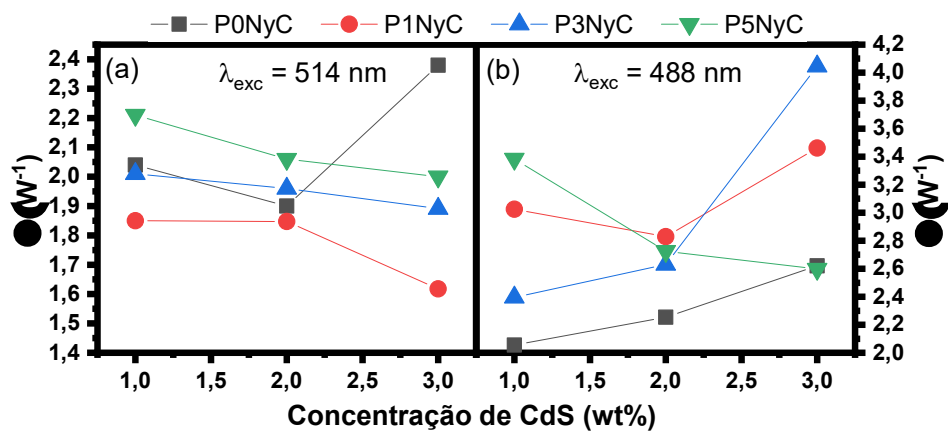
### **Previsão de trabalhos futuros**

As amostras apresentadas neste trabalho foram medidas em baixa temperatura em um primeiro momento para a compressão da dinâmica de PL destes materiais. Esperamos a curto prazo de tempo terminar as análises pertinentes e proceder com a publicação de mais um artigo.

Uma caracterização estrutural como por exemplo EXAFS seria de grande interesse para determinar como os átomos de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{S}^{2-}$  crescem nos pontos quânticos e onde se localizam os íons de  $\text{Nd}^{3+}$  na matriz. Desta forma a desordem no sistema poderia ser comprovada.

Dados de lente térmica em outros comprimentos de onda foram coletados neste trabalho, mas não foram apresentados, pois não foi possível compreender o sistema físico. A Figura 5.1 (a) utiliza excitação em 514 nm ressonante ao íon de  $\text{Nd}^{3+}$ , mas está no fim da banda de absorção de PQs de CdS e a Figura 5.1 (b) com excitação em 488 nm onde apenas os PQs de CdS absorvem não mostram comportamento linear com as concentrações. Aqui há necessidade de escrever uma equação de taxa para este sistema, porém uma primeira tentativa foi realizada semelhante à usada por Martins <sup>16</sup>, mas o modelo falha.

Figura 5.1: Sinal de lente térmica normalizada para as séries P0NyC, P1NyC, P3NyC e P5NyC com bombeio em (a) 514 nm e (b) 488 nm.



# APÊNDICE

## A. Apêndice A: Cintura de feixe

Conhecer a cintura de feixe é útil para determinar parâmetros geométricos nas montagens experimentais de ZC e LT e é um procedimento relativamente simples. Um medidor de diâmetro de feixe varre uma região a frente da lente que focaliza o feixe, coletando a posição em relação a lente e o diâmetro do feixe nesta posição.

A intensidade de um feixe de perfil gaussiano é dada pela expressão:

$$I(r) = I_0 e^{-2r^2/\omega^2(z)} \quad (0.1)$$

onde:

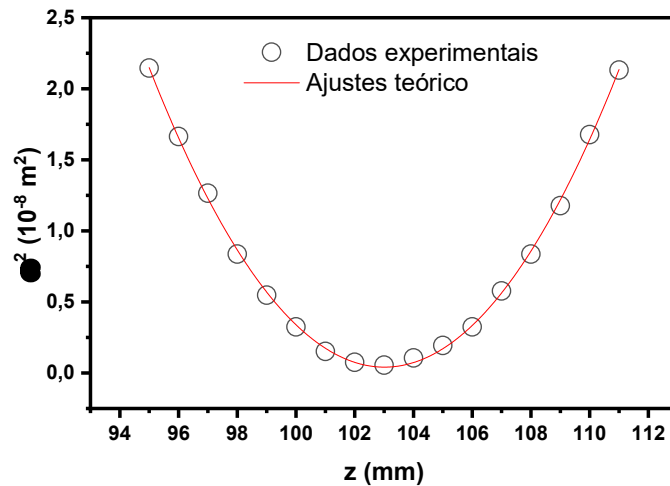
$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_c^2}\right) \quad (0.2)$$

sendo:

$$z_c(z) = \pi\omega_0^2/\lambda \quad (0.3)$$

Colocando os valores do raio ao quadrado obtido com o medidor de diâmetro de feixe ( $\omega^2$ ) em função da posição do medidor em relação a lente ( $z$ ) é obtido um gráfico que pode ser ajustado por uma equação polinomial de segunda ordem.

Figura 1: Quadrado do raio da cintura de feixe na montagem experimental de z-scan utilizando uma lente convergente de 10 cm no comprimento de onda de 488 nm. A linha vermelha é o ajuste teórico.



A Figura 1 apresenta os dados experimentais para a montagem de z-scan utilizada no trabalho. O ajuste teórico feito por  $\omega^2 = az^2 + bz + c$  fornece os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$ . O centro da parábola pode ser obtido determinando a abscissa do vértice dado pela relação  $z_0 = -b/2c$  e

indica a posição onde se encontra a menor cintura de feixe ( $\omega_0$ ). Do ajuste teórico foram obtidos os parâmetros  $a = 0,03283 \pm 0,0002$ ,  $b = -6,76 \pm 0,06$  e  $c = 348 \pm 3$  onde é obtido  $z_0 = 103 \pm 0,5$  mm.

Agora com o valor de  $z_0$  em mãos, é possível determinar o parâmetro confocal ( $z_c$ ), para isso basta deslocar os dados apresentados na Figura 1, subtraindo o valor de  $z_0$  das posições a fim de fazer com que  $\omega_0^2$  vá para a abcissa nula e ajustar novamente os dados. Deste novo ajuste é obtido  $a = 0,03283 \pm 0,0002$ ,  $b = -0,0007 \pm 0,001 \pm 0,06$  e  $c = 0,049 \pm 0,009$  e usando a relação  $z_c = \sqrt{a/c}$ <sup>16,45</sup> é possível determinar o valor  $z_c = 1,23 \pm 0,05$  nm.

Com o uso da Equação (0.3) agora é possível determinar o valor da cintura de feixe para os dados apresentados para a Figura 1 que apresenta valor de  $\omega_0 = 138 \pm 5$  nm.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Zilio, S. C. *Óptica moderna: fundamentos e aplicações*; Universidade de São Paulo. Instituto de Física de São Carlos, 2009. <https://doi.org/10.11606/9788588533424>.
- (2) Sabra, A. I. Theories of Light | History of science and technology <https://www.cambridge.org/br/academic/subjects/history/history-science-and-technology/theories-light-descartes-newton>, <https://www.cambridge.org/br/academic/subjects/history/history-science-and-technology> (accessed 2020 -12 -08).
- (3) Newton, I.; Hemming, G. W.; Burndy Library. *Opticks: Or, A Treatise of the Reflections, Refractions, Inflexions and Colours of Light: Also Two Treatises of the Species and Magnitude of Curvilinear Figures*; Printed for Sam. Smith, and Benj. Walford: London, 1704. <https://doi.org/10.5479/sil.302475.39088000644674>.
- (4) Born, M.; Wolf, E. *Principles of Optics: 60th Anniversary Edition*, 7th ed.; Cambridge University Press, 2019. <https://doi.org/10.1017/9781108769914>.
- (5) Zeilinger, A. Experiment and the Foundations of Quantum Physics. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71* (2), S288–S297. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.S288>.
- (6) Eisberg, R.; Resnick, R. *Física Quântica*; Elsevier, 1979.
- (7) MAIMAN, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature* **1960**, *187* (4736), 493–494. <https://doi.org/10.1038/187493a0>.
- (8) Carolan, J.; Harrold, C.; Sparrow, C.; Martin-Lopez, E.; Russell, N. J.; Silverstone, J. W.; Shadbolt, P. J.; Matsuda, N.; Oguma, M.; Itoh, M.; Marshall, G. D.; Thompson, M. G.; Matthews, J. C. F.; Hashimoto, T.; O'Brien, J. L.; Laing, A. Universal Linear Optics. *Science* **2015**, *349* (6249), 711–716. <https://doi.org/10.1126/science.aab3642>.
- (9) Andrade, A. A. de C. Estudo do índice de refração não linear em cristais e vidros fluoretos dopados. text, Universidade de São Paulo, 1998. <https://doi.org/10.11606/D.76.1998.tde-20112013-115836>.
- (10) Jerzy Zarzycki. *Gasses and the Vitreous State*; Cambridge University Press, 1991.
- (11) Campbell, J. H.; Suratwala, T. I. Nd-Doped Phosphate Glasses for High-Energy/High-Peak-Power Lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *263–264* (0), 318–341. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00645-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00645-6).
- (12) Alysson Steimacher. Determinação de Propriedades Termo-Ópticas de Vidros e Cristais Utilizados Como Meio Ativo Para Lasers de Estado-Sólido Utilizando Técnicas de Interferometria Óptica. Dissertação (mestrado em Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2004, 2004.
- (13) Karabulut, M.; Melnik, E.; Stefan, R.; Marasinghe, G. K.; Ray, C. S.; Kurkjian, C. R.; Day, D. E. Mechanical and Structural Properties of Phosphate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, *288* (1–3), 8–17. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00615-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00615-9).
- (14) Simone Berneschi. Microlaser in Rare Earths Doped Glasses. Dottorato di Ricerca in Ingegneria Elettronica, Informatica e delle Telecomunicazioni, Università Degli Studi Di Bologna, Bologna, 2006, 2006.
- (15) Vanessa Menezes Martins. Desenvolvimento e Caracterização Fototérmica de Novos Materiais Vítreos Dopados Com Íons Emissores Terras-Raras. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009, 2009.
- (16) Vanessa Menezes Martins. Caracterização Óptica de Vidros Fosfato Dopados Com Íons Emissores Terras-Raras de Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> e Pr<sup>3+</sup> e de Pontos Quânticos Coloidais CdSe/ZnS. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013, 2013.
- (17) Paul, A. Chemical Durability of Glass. In *Chemistry of Glasses*; Springer Netherlands: Dordrecht, 1982; pp 108–147. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-5918-7\\_4](https://doi.org/10.1007/978-94-009-5918-7_4).

- (18) Yadav, A. K.; Singh, P. A Review of the Structures of Oxide Glasses by Raman Spectroscopy. *RSC Advances* **2015**, *5* (83), 67583–67609. <https://doi.org/10.1039/C5RA13043C>.
- (19) Messias, D.; Jacinto, C.; Bell, M. J.; Catunda, T. Thermal and Optical Properties of Yb<sup>3+</sup>- and Nd<sup>3+</sup>-Doped Phosphate Glasses Determined by Thermal Lens Technique. *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **2007**, *43*, 751–757. <https://doi.org/10.1109/JQE.2007.902381>.
- (20) Marlon Caetano. Estudo de Sistemas Vítreatos Dopados Com Er<sup>3+</sup> Visando Aplicações Em Fibras e Amplificadores Ópticos. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013., 2013.
- (21) Andrade, A. A.; Pilla, V.; Lourenço, S. A.; Silva, A. C. A.; Dantas, N. O. Fluorescence Quantum Efficiency Dependent on the Concentration of Nd<sup>3+</sup> Doped Phosphate Glass. *Chemical Physics Letters* **2012**, *547*, 38–41. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.07.062>.
- (22) King, H. M. REE - Rare Earth Elements and their Uses [https://geology.com/articles/rare-earth-elements/#:~:text=rare%20earth%20metals,-,Uses%20of%20Rare%20Earth%20Elements,fluorescent%20lighting%20and%20much%20more.\(accessed 2020 -11 -30\)](https://geology.com/articles/rare-earth-elements/#:~:text=rare%20earth%20metals,-,Uses%20of%20Rare%20Earth%20Elements,fluorescent%20lighting%20and%20much%20more.(accessed%202020-11-30)).
- (23) Filho, P. C. de S.; Serra\*, O. A. Terras Raras No Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas. *Química Nova* **2014**, *37* (4), 753–760. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140121>.
- (24) Vermelho, M. V. D. A Study on the Feasibility of a Silica-on-Silicon Blue Upconversion Laser Fabricated by Flame Hydrolysis Deposition, University of Glasgow, 1999.
- (25) Ohlweiler, O. A. *Química Inorgânica*; Edgard Blucher: São Paulo, 1971; Vol. II.
- (26) Andrade, A. A. Aplicações Das Técnicas de Lente Térmica e Z-Scan No Estudo Dos Sólidos Dopados. Tese (Doutorado em Física), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002, 2002.
- (27) M. J . F . Digonnet. *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Revised and Expanded*, 2nd ed.; CRC Press, 2001. <https://doi.org/10.1201/9780203904657>.
- (28) Catunda, T.; Cury, L. A. Transverse Self-Phase Modulation in Ruby and GdAlO<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> Crystals. *J. Opt. Soc. Am. B* **1990**, *7* (8), 1445. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.7.001445>.
- (29) Alivisatos, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science* **1996**, *271* (5251), 933–937. <https://doi.org/10.1126/science.271.5251.933>.
- (30) Cardoso, T. R. Caracterização óptica de vidros PZABP dopados com Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> e nanopartículas de ZnTe, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), 2016.
- (31) Nizamoglu, S.; Mutlugun, E.; Akyuz, O.; Kosku Perkgoz, N.; Volkan Demir, H.; Liebscher, L.; Saprà, S.; Gaponik, N.; Eychmüller, A. White Emitting CdS Quantum Dot Nanoluminescence Hybridized on Near-Ultraviolet LEDs for High-Quality White Light Generation and Tuning. *New Journal of Physics* **2008**, *10* (2), 023026. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/10/2/023026>.
- (32) Sun, Y.; Jiang, Y.; Sun, X. W.; Zhang, S.; Chen, S. Beyond OLED: Efficient Quantum Dot Light-Emitting Diodes for Display and Lighting Application. *Chem Rec* **2019**, *19* (8), 1729–1752. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800191>.
- (33) Stouwdam, J. W.; Janssen, R. A. J. Electroluminescent Cu-Doped CdS Quantum Dots. *Advanced Materials* **2009**, *21* (28), 2916–2920. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200803223>.
- (34) Zheng, Z.; Xie, W.; Lim, Z. S.; You, L.; Wang, J. CdS Sensitized 3D Hierarchical TiO<sub>2</sub>/ZnO Heterostructure for Efficient Solar Energy Conversion. *Scientific Reports* **2014**, *4* (1), 5721. <https://doi.org/10.1038/srep05721>.

- (35) Duan, X.; Huang, Y.; Agarwal, R.; Lieber, C. M. Single-Nanowire Electrically Driven Lasers. *Nature* **2003**, *421* (6920), 241–245. <http://dx.doi.org/10.1038/nature01353>.
- (36) Butaev, M. R.; Kozlovsky, V. I.; Skasyrsky, Y. K. Optically Pumped Semiconductor Laser Based on a Type-II CdS/ZnSe Heterostructure. *Quantum Electron.* **2020**, *50* (7), 683–687. <https://doi.org/10.1070/QEL17245>.
- (37) Suresh, S. Studies on the Dielectric Properties of CdS Nanoparticles. *Applied Nanoscience* **2014**, *4* (3), 325–329. <http://dx.doi.org/10.1007/s13204-013-0209-x>.
- (38) Zhang, M.; Yue, J.; Cui, R.; Ma, Z.; Wan, H.; Wang, F.; Zhu, S.; Zhou, Y.; Kuang, Y.; Zhong, Y.; Pang, D.-W.; Dai, H. Bright Quantum Dots Emitting at  $\sim 1,600$  Nm in the NIR-IIb Window for Deep Tissue Fluorescence Imaging. *Proc Natl Acad Sci USA* **2018**, *115* (26), 6590–6595. <https://doi.org/10.1073/pnas.1806153115>.
- (39) Serqueira, E. O. Estudo de Parâmetros Espectroscópicos de Íons de Nd<sup>3+</sup> No Sistema Vítreo SNAB (SiO<sub>2</sub> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanoestruturado Com Nanocristais de CdS, Universidade Federal de Uberlândia, 2010.
- (40) Mathieu, H.; Richard, T.; Allègre, J.; Lefebvre, P.; Arnaud, G.; Granier, W.; Boudes, L.; Marc, J. L.; Pradel, A.; Ribes, M. Quantum Confinement Effects of CdS Nanocrystals in a Sodium Borosilicate Glass Prepared by the Sol-gel Process. *Journal of Applied Physics* **1995**, *77* (1), 287–293. <https://doi.org/10.1063/1.359389>.
- (41) Malta, O.; Santa-Cruz, P.; Sá, G.; Auzel, F. Fluorescence Enhancement Induced by the Presence of Small Silver Particles in Eu<sup>3+</sup> Doped Materials. *Journal of Luminescence* **1985**, *33*, 261–272. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(85\)90003-1](https://doi.org/10.1016/0022-2313(85)90003-1).
- (42) Boersch, H.; Eichler, H. Beugung an Einem Mit Stehenden Lichtwellen Gepumpten Rubin. *Z. Agnew. Phys.* **1967**, *22*, 378.
- (43) Frenkel, J. *Princípios de Eletrodinâmica Clássica*; Edusp, 1996.
- (44) LIMA, W. J. D. Estudo Das Propriedades Óticas Não Lineares Em Meios Dopados Com Absorvedores Lentos, UFU, Universidade Federal de Uberlândia, 2011.
- (45) Djalmir Nestor Messias. Estudo Das Contribuições Térmica e Eletrônica Na Variação Do Índice de Refração de Materiais Dopados Com Íons Emissores. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006, 2006.
- (46) SHEIKBAHAE, M. High-Sensitivity, Single-Beam N<sub>2</sub> Measurements. *Optics Letters* **1989**, *14*, 955–957. <https://doi.org/10.1364/OL.14.000955>.
- (47) Souza, J. M. de. A utilização da técnica de Z-Scan para o estudo do vidro fosfato PANK dopado com íons Nd<sup>3+</sup> e nanocristais de CdS, Universidade Federal de Uberlândia, 2017.
- (48) Laguerre-Gaussian Modes [http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI\\_ang\\_M01\\_C03/co/Contenu\\_14.html](http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI_ang_M01_C03/co/Contenu_14.html) (accessed 2020 -12 -12).
- (49) Silva Chaves, A. Novel Theoretical and Experimental Results to Z-Scan Technique, 2010. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3323.9520>.
- (50) Koechner, W. *Solid-State Laser Engineering*; MacAdam, D. L., Series Ed.; Springer Series in Optical Sciences; Springer New York: New York, NY, 1976; Vol. 1. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-8519-7>.
- (51) Nalin, M.; Ribeiro, S. J. L.; Manzani, D.; Gonçalves, R. R.; Poirier, G.; Cassanges, F. C.; Matos, C. J. S. de; Mendonça, C. R.; Boni, L. de; Misoguti, L.; Malta, O.; Ledemi, Y.; Messaddeq, S.; Messaddeq, Y. MATERIAIS VÍTREOS E LUZ: PARTE 2. *Química Nova* **2016**. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160017>.
- (52) Jacinto, C.; Messias, D. N.; Andrade, A. A.; Lima, S. M.; Baesso, M. L.; Catunda, T. Thermal Lens and Z-Scan Measurements: Thermal and Optical Properties of Laser Glasses – A Review. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, *352* (32–35), 3582–3597. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.04.025>.



- (53) Haisch, C.; Niessner, R. Light and Sound-Photoacoustic Spectroscopy. *spectrosc eur* **2002**, *14* (5), 10–15.
- (54) Sheldon, S. J.; Knight, L. V.; Thorne, J. M. Laser-Induced Thermal Lens Effect: A New Theoretical Model. *Applied Optics* **1982**, *21* (9), 1663–1669. <https://doi.org/10.1364/AO.21.001663>.
- (55) Jurandir Hillmann Rohling. Preparação e Caracterização Do Vidro Aluminosilicato de Cálcio Dopado Com Terras Raras Para Emissão Laser No Infravermelho Próximo e Médio. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004, 2004.
- (56) Marcelo Martinelli. Medida de Efeitos Óticos Não-Lineares Por Reflexão de Luz Polarizada. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- (57) Gordon, J. P.; Leite, R. C. C.; Moore, R. S.; Porto, S. P. S.; Whinnery, J. R. Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples. *Journal of Applied Physics* **1965**, *36* (1), 3–8. <https://doi.org/10.1063/1.1713919>.
- (58) Hu, C.; Whinnery, J. R. New Thermo-optical Measurement Method and a Comparison with Other Methods. *Applied Optics* **1973**, *12* (1), 72–79. <https://doi.org/10.1364/AO.12.000072>.
- (59) Shen, J.; Lowe, R. D.; Snook, R. D. A Model for Cw Laser Induced Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry. *Chemical Physics* **1992**, *165* (2–3), 385–396. [http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104\(92\)87053-C](http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104(92)87053-C).
- (60) José Carlos Silva Filho. Estudo Dos Parâmetros Termo-Óticos Do Vidro Fosfato PANK:Nd<sup>3+</sup> Em Função Da Temperatura. Dissertação (Mestrado), UFU, Uberlândia - MG., 2017.
- (61) Nelson Guilherme Castelli Astrath. Determinação e Análise de Propriedades Térmicas e Óticas de Sólidos Não Cristalinos Em Altas e Baixas Temperaturas. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- (62) Caird, J. A.; Ramponi, A. J.; Staver, P. R. Quantum Efficiency and Excited-State Relaxation Dynamics in Neodymium-Doped Phosphate Laser Glasses. *Journal of the Optical Society of America B* **1991**, *8* (7), 1391–1403. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.8.001391>.
- (63) Atvars, T. D. Z. Espectroscopia Eletrônica de Absorção. *Revista Chemkeys*. 2018, pp 1–9. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i2.9709>.
- (64) Cary, H. H. Spectrophotometer. US3022704A, February 27, 1962.
- (65) Miniscalco, W. Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses; 2001. <https://doi.org/10.1201/9780203904657.ch2>.
- (66) Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. *Chemistry of Materials* **2003**, *15* (14), 2854–2860. <http://dx.doi.org/10.1021/cm034081k>.
- (67) Buixaderas, E.; Gregora, I.; Savinov, M.; Hlinka, J.; Jin, L.; Damjanovic, D.; Malic, B. Compositional Behavior of Raman-Active Phonons in Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics. *Phys. Rev. B* **2015**, *91* (1), 014104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.014104>.
- (68) dos Santos, W. S.; Carmo, É. J.; Mendez-González, Y.; Nascimento, L. L.; Patrocínio, A. O. T.; Guo, R.; Bhalla, A. S.; M'Peko, J.-C.; Guerra, J. D. S. Innovative Multifunctional Hybrid Photoelectrode Design Based on a Ternary Heterojunction with Super-Enhanced Efficiency for Artificial Photosynthesis. *Scientific Reports* **2020**, *10* (1), 10669. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67768-y>.
- (69) Camilo, N. S.; Filho, J. C. S.; Lourenço, S. A.; Messias, D. N.; Pilla, V.; Silva, A. C. A.; Dantas, N. O.; Andrade, A. A. Study of the Optical and Structural Properties of the Phosphate Glass Doped with CdS Nanocrystals and Co-Doped with Nd<sup>3+</sup> Ions. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, 158126. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158126>.

- (70) Veamatahau, A.; Jiang, B.; Seifert, T.; Makuta, S.; Latham, K.; Kanehara, M.; Teranishi, T.; Tachibana, Y. Origin of Surface Trap States in CdS Quantum Dots: Relationship between Size Dependent Photoluminescence and Sulfur Vacancy Trap States. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (4), 2850–2858. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP04761C>.
- (71) Kobayashi, Y.; Nishimura, T.; Yamaguchi, H.; Tamai, N. Effect of Surface Defects on Auger Recombination in Colloidal CdS Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2* (9), 1051–1055. <https://doi.org/10.1021/jz200254n>.
- (72) Xiao, Q.; Xiao, C. Surface-Defect-States Photoluminescence in CdS Nanocrystals Prepared by One-Step Aqueous Synthesis Method. *Applied Surface Science* **2009**, *255* (16), 7111–7114. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.12.032>.
- (73) Yang, Z.; Lu, L.; Berard, V. F.; He, Q.; Kiely, C. J.; Berger, B. W.; McIntosh, S. Biomanufacturing of CdS Quantum Dots. *Green Chemistry* **2015**, *17* (7), 3775–3782. <http://dx.doi.org/10.1039/C5GC00194C>.
- (74) Dzhagan, V.; Lokteva, I.; Himcinschi, C.; Jin, X.; Kolny-Olesiak, J.; Zahn, D. R. T. Phonon Raman Spectra of Colloidal CdTe Nanocrystals: Effect of Size, Non-Stoichiometry and Ligand Exchange. *Nanoscale Research Letters* **2011**, *6* (1), 79. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-79>.
- (75) Dzhagan, V. M.; Valakh, M. Y.; Himcinschi, C.; Milekhin, A. G.; Solonenko, D.; Yeryukov, N. A.; Raevskaya, O. E.; Stroyuk, O. L.; Zahn, D. R. T. Raman and Infrared Phonon Spectra of Ultrasmall Colloidal CdS Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (33), 19492–19497. <https://doi.org/10.1021/jp506307q>.
- (76) Giugni, A.; Das, G.; Alabastri, A.; Zaccaria, R. P.; Zanella, M.; Franchini, I.; Di Fabrizio, E.; Krahne, R. Optical Phonon Modes in Ordered Core-Shell CdSe/CdS Nanorod Arrays. *Physical Review B* **2012**, *85* (11), 115413. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.115413>.
- (77) Hu, C.; Zeng, X.; Cui, J.; Chen, H.; Lu, J. Size Effects of Raman and Photoluminescence Spectra of CdS Nanobelts. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (40), 20998–21005. <https://doi.org/10.1021/jp407272u>.
- (78) Singh, V.; Sharma, P. K.; Chauhan, P. Surfactant Mediated Phase Transformation of CdS Nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* **2010**, *121* (1), 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.01.019>.
- (79) Meltzer, R. S.; Yen, W. M.; Zheng, H.; Feofilov, S. P.; Dejneka, M. J. Relaxation between Closely Spaced Electronic Levels of Rare-Earth Ions Doped in Nanocrystals Embedded in Glass. *Physical Review B* **2002**, *66* (22), 224202. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.224202>.
- (80) Dantas, N. O.; Serqueira, E. O.; Silva, A. C. A.; Andrade, A. A.; Lourenço, S. A. High Quantum Efficiency of Nd<sup>3+</sup> Ions in a Phosphate Glass System Using the Judd–Ofelt Theory. *Brazilian Journal of Physics* **2013**, *43* (4), 230–238. <https://doi.org/10.1007/s13538-013-0145-y>.
- (81) Santos, J. F. M. dos. Espectroscopia linear e não linear em vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Térbio. text, Universidade de São Paulo, 2019. <https://doi.org/10.11606/T.18.2019.tde-17092019-084428>.
- (82) Pilla, V.; Andrade, A. A.; Catunda, T.; Jenssen, H.; Cassanho, A. Auger Upconversion Process in Cr<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> Doped Solids; Brudny, V. L., Ledesma, S. A., Marconi, M. C., Eds.; Tandil, Argentina, 2001; pp 142–145. <https://doi.org/10.1117/12.437205>.
- (83) Auger, P. *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1923**, *177*, 169.
- (84) Said, A. A.; Sheik-Bahae, M.; Hagan, D. J.; Wei, T. H.; Wang, J.; Young, J.; Stryland, E. W. V. Determination of Bound-Electronic and Free-Carrier Nonlinearities in ZnSe,

- GaAs, CdTe, and ZnTe. *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB* **1992**, *9* (3), 405–414. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.9.000405>.
- (85) Falcão-Filho, E. L.; Araújo, C. B. de; J. J. Rodrigues, J. High-Order Nonlinearities of Aqueous Colloids Containing Silver Nanoparticles. *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB* **2007**, *24* (12), 2948–2956. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.24.002948>.
- (86) Acioli, L. H.; Gomes, A. S. L.; Leite, J. R. R. Measurement of High-order Optical Nonlinear Susceptibilities in Semiconductor-doped Glasses. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *53* (19), 1788–1790. <https://doi.org/10.1063/1.99781>.
- (87) Bindra, K. S.; Kar, A. K. Role of Femtosecond Pulses in Distinguishing Third- and Fifth-Order Nonlinearity for Semiconductor-Doped Glasses. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79* (23), 3761–3763. <https://doi.org/10.1063/1.1424462>.
- (88) Reyna, A. S.; Araújo, C. B. de. High-Order Optical Nonlinearities in Plasmonic Nanocomposites—a Review. *Adv. Opt. Photon., AOP* **2017**, *9* (4), 720–774. <https://doi.org/10.1364/AOP.9.000720>.
- (89) de Souza, J. M.; Messias, D. N.; Dantas, N. O.; Silva, A. C. A.; Pilla, V.; Andrade, A. A. Dependence of the Saturation Intensity with the Dopant Ion Concentration: Application to the Study of Nonlinear Optical Properties in Nd-Doped Phosphate Glass Matrix. *Journal of Luminescence* **2019**, *207*, 374–377. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.040>.
- (90) Silva, C. J. da. Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica. text, Universidade de São Paulo, 2006. <https://doi.org/10.11606/T.76.2006.tde-09042008-094626>.
- (91) Andrade, A. A.; Lourenco, S. A.; Pilla, V.; Silva, A. C. A.; Dantas, N. O. Evidence of Phase Transition in Nd<sup>3+</sup> Doped Phosphate Glass Determined by Thermal Lens Spectrometry. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (4), 1583–1589. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP54206H>.