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

DOUTORADO EM FÍSICA

D E F E S A D E T E S E

Elias Oliveira Serqueira

Data: 17/12/2010 Ata nº 001/2010

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

S486e Serqueira, Elias Oliveira, 1979 –
Estudo de parâmetros espectroscópicos de íons de Nd^{3+} no sistema vítreo SNAB (SiO_2 – Na_2CO_3 – Al_2O_3 – B_2O_3) nanoestruturado com nanocristais de CdS / Elias Oliveira Serqueira – 2010.
212 f. : il.

Orientador: Noelio Oliveira Dantas.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia

1. Análise espectral – Teses. 2. Íons – Teses. I. Dantas, Noelio Oliveira. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 535.33

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

ESTUDO DE PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS DE ÍONS DE Nd^{3+} NO SISTEMA VÍTREO SNAB (SiO_2 – Na_2CO_3 – Al_2O_3 – B_2O_3) NANOESTRUTURADO COM NANOCRISTAIS DE CdS

Uberlândia, 17 de Dezembro de 2010

Elias Oliveira Serqueira

ELIAS OLIVEIRA SERQUEIRA

ESTUDO DE PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS DE ÍONS DE Nd^{3+} NO SISTEMA VÍTREO SNAB (SiO_2 – Na_2CO_3 – Al_2O_3 – B_2O_3) NANOESTRUTURADO COM NANOCRISTAIS DE CdS

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientação: Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.

Uberlândia

Dezembro de 2010

ESTUDO DE PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS DE ÍONS DE Nd^{3+} NO SISTEMA VÍTREO SNAB (SiO_2 – Na_2CO_3 – Al_2O_3 – B_2O_3) NANOESTRUTURADO COM NANOCRISTAIS DE CdS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas

Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Profa. Dra. Maria José Valenzuela Bell

Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF

Prof. Dr. Antônio Medina Neto

Universidade Estadual de Maringá - UEM

Prof. Dr. José de los Santos Guerra

Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt

Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Uberlândia

Dezembro de 2010

Elias Oliveira Serqueira

Em especial, aqueles que nos ombros apoiei.

A minha esposa, Patrícia A. Roberto.

Todos aqueles que me amam e me desejam o bem.

AGRADECIMENTOS

A **DEUS**, por ter me dado sabedoria e saúde para a realização desse trabalho.

À minha **Família**.

Ao **Prof. Noelio** pelo apoio, incentivo, dedicação, interesse, paciência e amizade com que me orientou ao longo deste trabalho.

Aos **Jovens Pesquisadores** do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (**LNMIS**).

Aos **secretariados** e **técnicos** do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (INFIS/UFU).

Aos **professores/pesquisadores** do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (INFIS/UFU).

A todos o meu respeito e sincero agradecimento.

Se por acaso eu me esqueci de alguém, minhas sinceras desculpas.

RESUMO

Neste trabalho, evidências experimentais foram observadas para a transferência de energia a partir de nanocristais de CdS, sintetizados pelo método de fusão, para íons de Nd^{3+} embebidos em sistemas vítreos (**SNAB**: **S**iO_2 – **N**a_2O – **A**l_2O_3 – **B**$_2O_3$). Essas amostras com pontos quânticos (PQ) dopadas com neodímio foram investigadas por combinação das técnicas de absorção óptica (AO), fotoluminescência (PL) e fotoluminescência com resolução temporal (PLRT). A transferência de energia radiativa e não radiativa entre PQs e os níveis dos íons Nd^{3+}, a nosso conhecimento não relatado antes, podem ser claramente observados nos espectros de PL, nos quais os vales da banda de emissão correspondem exatamente aos picos de absorção de energia dos íons do dopante. Os dados PLRT reforçam este mecanismo de transferência de energia em que a crescente sobreposição entre a banda PL de CdS e AO dos Nd^{3+} diminui os níveis de emissão estimulada a partir dos íons dopantes.

O controle de parâmetros espectroscópicos foram observados nos de íons de Nd^{3+} embebidos no sistema vítreo SiO_2 – Na_2O – Al_2O_3 – B_2O_3. Os parâmetros $\Omega_{2,4,6}$, e outros foram determinados pela Teoria de Judd-Ofelt. Verificou-se que esses parâmetros foram fortemente dependentes da concentração de Nd^{3+}, indicando uma mudança do campo ligante. Este trabalho apresentará e discutirá os possíveis mecanismos responsáveis por alterações nos parâmetros de Judd-Ofelt. Além disso, os mecanismos de transferência de energia não radiativos, tais como migração de energia, relaxação cruzada perdas de fônons de rede e radicais OH^-, serão propostos para explicar a diminuição do tempo de vida de Nd^{3+} observando a transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

Acredita-se que estes resultados possam inspirar uma investigação mais aprofundada de sistemas similares para, assim, permitir alcançar possíveis dispositivos ou aplicações de lasers.

Palavra-Chave: ótica, espectroscopia, novos materiais, sistemas vítreos, terra-rara, Teoria Judd-Ofelt, nanocristais.

ABSTRACT

In this work, experimental evidences have been observed for energy transfer from CdS nanocrystals, synthesized by the fusion method, to Nd^{3+} ions embedded in vitreous substrates (**SNAB**: **S**iO_2 – **N**a_2O – **A**l_2O_3 – **B**$_2O_3$). These dot samples doped with neodymium have been investigated by combined optical absorption (OA), photoluminescence (PL), and time-resolved photoluminescence (PLRT) techniques. Radiative and non-radiative energy transfers between CdS dot and Nd^{3+} ion levels, to our knowledge not reported before, can be clearly observed in the PL spectra where the emission band valleys correspond exactly to the energy absorption peaks of the doping ion. The PLRT data reinforce these energy transfer mechanisms in which the increasing overlap between the CdS PL band and the OA to the Nd^{3+} levels decreases stimulated emissions from the doping ions.

The spectroscopic parameter control was observed in Nd^{3+} ions embedded in a SiO_2 – Na_2O – Al_2O_3 – B_2O_3 glass system. The parameters $\Omega_{2,4,6}$ and others were determined by the Judd-Ofelt Theory. It was found that these parameters were strongly dependent on Nd^{3+} concentration, indicating a linking field change. This paper will present and discuss possible mechanisms responsible for changes in the Judd Ofelt parameters. Furthermore, non-radiative energy transfer mechanisms such as energy migration, cross relaxation and losses from networked phonons and OH^- radicals, will be proposed to explain the observed decrease in $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ transition lifetime of Nd^{3+}.

We believe that these results will inspire further investigation of similar systems and allowing possible access devices or applications of lasers.

Keyword: optic, spectroscopy, new materials, glass system, rare-earth, Theory Judd-Ofelt, nanocrystals

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Reflexão e refração da luz em um meio qualquer. 10

Figura 1.2 – Polarização da luz refletida. 11

Figura 1.3 – Coeficiente de reflexão para uma interface vidro-ar (MARION,1995). 12

Figura 1.4 – Probabilidade de Transição em função da frequência. 16

Figura 1.5 – Processos de transições eletrônicas: (a) absorção, (b) emissão estimulada, (c) emissão espontânea. 17

Figura 1.6 – Espectro eletromagnético. 20

Figura 1.7 – Esquema de um sistema de dois níveis ilustrando os fenômenos de absorção estimulada, emissão espontânea a emissão estimulada. 21

Figura 1.8 – Distribuição espectral da densidade de radiação térmica ρ_ω em diversas temperaturas. Fonte: fisica.fe.up.pt/fisica12/parte3.html. 27

Figura 1.9 – Diagrama de energia de um laser de três níveis de energia. 32

Figura 1.10 – Diagrama de energia de um laser de quatro níveis de energia. 32

Figura 1.11 – Diagrama de energia para um laser de íons de Argônio. 33

Figura 1.12 – Dependência do coeficiente de absorção em função da intensidade de radiação incidente na faixa da óptica não linear. 34

Figura 1.13 – Desdobramento de níveis proveniente das interações representado por um simples diagrama de energia quando H_{cc} é fraco. 38

Figura 1.14 – Representação de uma transição do estado J para J'. 55

Figura 1.15 – Representação de transições de um dado estado para outros demais de um íon de Nd^{3+}. 56

Figura 1.16 – a) Processo de transição ideal em que determina o tempo de vida radiativo e b) Processo de transição real onde ocorre processos não radiativos e radiativos. 58

Figura 1.17 – Gráfico logaritmo da equação (1.233) para os valores de C e α obtidos com o melhor ajuste dos valores observados em uma amostra ZBLA dopada com Er^{+3} a uma temperatura de T = 80 K (SHINN, 1983). 60

Figura 1.18 – Esquemas de relaxação cruzada entre íons vizinhos. $E_{i\rightarrow j}$ é a diferença de energia entre o estado i e o estado j e S é a probabilidade por unidade de tempo de ocorrência do processo de RC (MINISCALCO, 1993). 62

Figura 1.19 – Arranjo atômico que se denomina como hexagonal em que estrutura cristalina do tipo wurtzita (NEVES, 2002; WOGGON, 1997). Fonte: www.chemexplore.net/antifluorites.htm. b) Rede recíproca para uma estrutura do tipo wurtzita (NEVES, 2002; WOGGON, 1997). 63

Figura 1.20 – Representação bidimensional: (A) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3; (B) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade (ZARZYCKI, 1991). 64

Figura 1.21 – Definição de temperatura de transição vítrea T_g. Variação de quantidades derivadas: coeficiente de expansão α (ou calor específico C_p) (ZARZYCKI, 1991). 65

Figura 1.22 – Processo Termodinâmico de 2ª ordem (ZARZYCKI, 1991). 65

Figura 1.23 – Curva de análise térmica diferencial de vidros (AYTA, 2010). 66

Figura 1.24 – Mecanismo de crescimento controlado pela interface (ZARZYCKI, 1991). 67

Figura 1.25 – Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho. 71

Figura 1.26 – Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que portadores. Fonte: www.photonics.com/Article.aspx?AID=31908. 72

Figura 1.27 – Representação da formação de um éxciton, banda de valência, banda de condução e energia de gap. 73

Figura 1.28 – Ilustração do modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio. 74

Figura 1.29 – Cadeia diatômica linear com átomos de massas m_1 e m_2 formando uma base, e espaçamento entre as bases igual a a. 80

Figura 1.30 – Modos de Vibração de uma cadeia diatômica linear (ASHCROFT, 1976). 82

Figura 1.31 – Esquema do movimento vibracional dos átomos em uma cadeia diatômica linear. (a) modo óptico transversal (TO) e (b) o acústico transversal (TA) (KITTEL, 1978). 83

Figura 2.1 – a) Esquema de DTA e (b) Termograma de um vidro (EL-MONEIM, 2002). 90

Figura 2.2 – Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas (Fonte: SHIMADZU). 90

Figura 2.3 – Representação da técnica de microscopia de força atômica. (a) Sistema de aquisição de imagens, (b) imagens da amostra em 3D e (c) em 2D. (Fonte: SHIMADZU). 91

Figura 2.4 – (a) e (b) Esquema simplificado de um espectrofotômetro e (c) um espectro de absorção óptica de íons de Nd^{3+} em amostra vítrea (CHEN, 2005). Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Lei_de_Beer-Lambert. 93

Figura 2.5 – Modelo de transição eletrônica de bandas de energia Fonte: www.ipac.caltech.edu/level5/Sept03/Li/Li4.html. 95

Figura 2.6 – Esquema simplificado do aparato experimental de uma fotoluminescência utilizado para aquisição de dados espectrais. 95

Figura 2.7 – (a-d) Possíveis maneiras para a recombinação radiativa de portadores. a) Recombinação banda a banda; b) Recombinação através de um nível doador c) Recombinação através de um nível receptor; d) Recombinação não radiativa através de um nível intermediário. (BV banda de valência, BC banda de condução). 96

Figura 2.8 – (a) espectro de emissão e (b) diagrama de níveis eletrônicos ou estados de energia de um íon qualquer contendo processos de excitação, transição radiativa de emissão espontânea (setas sólidas) e transições não radiativas através de fônons (seta inclinada) (CHEN, 2005). 97

Figura 2.9 – Densidade de energia correspondente à equação (1.90). 97

Figura 2.10 – Aparato experimental de aquisição de tempo de vida. 98

Figura 2.11 – Esquema do Espalhamento Raman. Ω representa uma frequência vibracional da rede cristalina. 99

Figura 2.12 – Mecanismos do Espalhamento Raman, em que Ω é uma frequência correspondente a uma da(s) frequência(s) vibracional(is) molecular(es) do material. 100

Figura 2.13 – Espectro Raman de CCl_4 utilizando a linha de excitação $\lambda_{exc} = 488 \quad nm$. (NAKAMOTO, 1997). 100

Figura 2.14 – Efeito Raman (RODELLA, 2001). 101

Figura 2.15 – Esquema da posição geométrica dos feixes em um experimento de lente térmica em modo descasado. 103

Figura 2.16 – Esquema de aquisição de dados de lente térmica. 106

Figura 3.1.1 – Termograma da matriz vítrea SNAB, aquecida à taxa de 20°C/min. 113

Figura 3.2.1 – Espectro de absorção óptica da matriz vítrea não dopada e dopada com 5 Nd_2O_3 (wt%) e o espectro de fluorescência dos íons de Nd^{3+} embebidos na matriz vítrea SNAB dopada com 5 Nd_2O_3 (wt%). 118

Figura 3.2.2 – Comportamento dos parâmetros de JO $\Omega_{2,4,6}$ e $1/\Omega_6$ em função da concentração de Nd_2O_3 na matriz vítrea SNAB. 119

Figura 3.2.3 – Taxa de Branching (β_{teo}), obtido pelos cálculos de Judd-Ofelt e Taxa Branching Experimental ($\beta_{\exp}$), obtidos das medidas de fluorescência em função da concentração crescente de Nd_2O_3 embebidos na matriz vítrea SNAB. 122

Figura 3.2.4 – Dependência do tempo de vida fluorescente ($\tau_{\exp}$) e do tempo de vida radiativo (τ_{rad}) (inset) do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} obtidos utilizando a Teoria de Judd-Ofelt em função da concentração crescente de Nd_2O_3. 123

Figura 3.2.5 – (a) Espectro de absorção no infravermelho do vidro SNAB dopado com diferentes concentrações de Nd_2O_3 na faixa de 2200 - 3200 nm (4545 - 3125 cm^{-1}). O inset mostra processos de transferência de energia não radiativa $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ dos íons de Nd^{3+} para os modos de vibração do radical OH^-. (b) Espectro Raman: SNAB, SNAB + 2Nd_2O_3 (wt%) e Nd_2O_3. 125

Figura 3.2.6 – Secção eficaz de emissão de diferentes transições dos íons de Nd^{3+} do estado $^4F_{3/2}$ para os estados $^4I_{9/2,11/2,13/2}$ em função da concentração crescente de Nd_2O_3 embebidos na matriz vítrea SNAB. 127

Figura 3.3.1 – Imagem de microscopia de força atômica (AFM) da amostra SNAB + 2[Nd_2O_3 + CdS-bulk] (wt%) tratada a 560°C por 10 horas. 133

Figura 3.3.2 – (a) Espectros de AO e (b) PL da amostra SNAB + 2[CdS (bulk) + Nd_2O_3] (wt%) tratadas a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas. 134

Figura 3.3.3 – (a) Parâmetro de intensidade JO ($\Omega_{2,4,6}$) e (b) qualidade espectroscópica ($\chi = \Omega_4 / \Omega_6$) de íons de Nd^{3+} na amostra SNAB + 2[CdS (bulk) + Nd_2O_3] (wt%) tratadas a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas. 135

Figura 3.3.4 – Inverso de Ω_6 para os íons de Nd^{3+} na amostra SNAB + 2[CdS (bulk) + Nd_2O_3] (wt%) tratadas a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas. 137

Figura 3.3.5 – Taxa de branching (a) teórico e (b) experimental da transição eletrônica $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2,\,11/2,13/2}$, dos íons de Nd^{3+} na amostra SNAB + 2[CdS (bulk) + Nd_2O_3] (wt%) tratadas a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas. 138

Figura 3.3.6 – (a) Tempo de vida radiativo e luminescente do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} na amostra SNAB + 2[CdS (bulk) + Nd_2O_3] (wt%) tratadas a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas. (b) Eficiência quântica dos íons de Nd^{3+} nas mesmas amostras. 139

Figura 3.3.7 – Secção de eficaz de emissão da transição eletrônica $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2,\,11/2,13/2}$, dos íons de Nd^{3+} na amostra SNAB + 2[CdS (bulk) + Nd_2O_3] (wt%) tratadas a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas. 140

Figura 3.4.1 – Espectro de AO and PL de NC crescidos em amostra sob um modelo da SNAB dopada e tratada por 2 h. 143

Figura 3.4.2 – Representação do processo de transferência de energia não-radiativa e radiativa dos NCs de CdS para os íons de Nd^{+3}. 144

Figura 3.4.3 – Espectro AO e PL da matriz vítrea dopada submetida a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 h. A absorção abaixo 500 nm ocorre devido o redshift induzido com o gap óptico de CdS clusters (480 nm) e dos pontos quânticos de CdS (450 nm), assim como o modelo vítreo SNAB, em que mostra uma saturação abaixo de 300 nm. Algumas adsorções são sensitíveis a tratamentos térmicos. 146

Figura 3.4.4 – (a) Tamanho médio dos NCs de CdS e (b) tempo de vida de emissão do estado $^4F_{3/2}$ mostrado na Figura 4.4.2, em função do tempo de tratamento térmico. 146

Figura 3.5.1 – Detalhes da Técnica de Lente Térmica. M1, M2, M3 e M4 são espelhos de prata, L1 e L2 são lentes convergentes e PD é um fotodiodo ligado a um osciloscópio. 149

Figura 3.5.2 – Imagens de Microscopia de força Atômica das amostras vítreas SNAB + 2[Nd_2O_3 + CdS-bulk](wt%) tratadas por 560° por 2 e 10 horas. 152

Figura 3.5.3 – Espectros de AO da matriz vítrea SNAB e da amostra vítrea SNAB + 2[Nd_2O_3 + CdS-bulk] (wt%) a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas. O *inset* mostra o raio médio estimado do nanocristais de CdS em função do tempo de tratamento térmico. 153

Figura 3.5.4 – Sinal de Lentes Térmicas das amostras SNAB, SNAB + 2CdS (wt%), SNAB + 2[Nd_2O_3 + CdS-bulk] (wt%) submetida a 560°C por 2 horas. O inset mostra o comportamento da difusividade térmica de SNAB, SNAB + 2CdS (wt%), SNAB + 2[Nd_2O_3 + CdS-bulk] (wt%) em função do tempo de tratamento térmico. 154

Figura 3.5.5 – Difusividade Térmica em função da concentração (X) na SNAB + XNd_2O_3 (wt%). 156

Figura 3.6.1 – Espectros Raman da Matriz Vítrea SNAB e ela dopada com concentrações crescentes de íons de Nd^{3+} à temperatura ambiente (300K), utilizando a linha de excitação de 514,5 nm do laser de argônio. 157

Figura 3.6.2 – Espectros Raman das amostras SNAB, SNAB + 2CdS-bulk (wt%) e SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3] (wt%) submetidas a um tratamento térmico de 560°C com tempos crescentes. Estes espectros foram obtidos à temperatura ambiente (300K) utilizando a linha de excitação de 514,5 nm do laser de argônio. 158

Figura 3.7.1 – (a) Espectros de absorção óptica da matriz vítrea SNAB dopada com 2 (% wt) Nd_2O_3 (linha sólida estreita vermelha) e o espectro de emissão (linha sólida azul), obtidos á temperatura ambiente (300 K). (b) Atenuação óptica. Fonte: http://www.gta.ufrj.br/grad/08_1/wdm1/Atenuaoelimitaesdasfibraspticas.html 161

Figura 3.7.2 – Dependência da largura da meia altura das bandas de emissão PL, centradas em torno de 880, 1060 e 1330 nm, em função da concentração Nd_2O_3. 162

Figura 3.8.1 – Tempo de vida do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} embebidos na matriz vítrea SNAB com concentração crescente, utilizando a linha de excitação 808 nm (1,534 eV; 12376 cm^{-1}) de um laser de diodo. 163

Figura 3.8.2 – Tempo de Vida do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} em função da concentração crescente de Nd_2O_3 na matriz vítrea SNAB utilizando a linha 532 nm de um laser de diodo. 164

Figura 3.8.3 – Tempo de vida do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} em função da linha de excitação na amostra SNAB + 2 Nd_2O_3 (wt%). 165

Figura 3.9.1 – Esquema que descreve o processo de transferência de energia. Um éxciton dentro de um dos nanocristais de Si pode transferir sua energia ou a um centro de luminescência intrínseca ou à terra rara. 166

Figura 3.9.2 – Intensidade PL em 1,54 μm em função do fluxo de fótons do laser de bombeio. Os dados são extraídos à temperatura ambiente de nanocristais de Si dopados com Er implantado com 3 x 10^{15} Er/cm^2 (FRANZÓ, 1999). 170

Figura 3.9.3 – (a) Espectro de emissão dos íons de Nd^{3+} na matriz vítrea SNAB em função da potência de excitação ao utilizar uma linha de excitação de 457,9 nm. (b) Intensidade PL de pico de emissão dos íons de Nd^{3+}. 172

Figura 3.9.4 – (a) Espectro de emissão dos nanocristais de CdS na matriz vítrea SNAB em função da potência de excitação ao utilizar uma linha de excitação de 457,9 nm. Os nanocristais são provenientemente do tratamento térmico da matriz vítrea SNAB com 2(%wt) CdS bulk à 560°C por 2 horas. (b) Intensidade de emissão em função da potência do laser. 172

Figura 3.9.5 – Espectro de AO e emissão dos íons de Nd^{3+} e dos nanocristais de CdS na matriz vítrea SNAB ao utilizar uma linha de excitação de 457,9 nm em função da potência. Observa-se que os vales aumentam em função da potência do laser indicando eficiente transferência de energia. 173

Figura 3.9.6 – Intensidade de pico PL normalizado para o máximo pico PL dos espectros PL das amostras SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3] (wt%), tratada à 560°C por 2h, em função da potência utilizando a linha de excitação de 457,9 nm. 174

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Transições permitidas para um átomo de hidrogênio. 19

Tabela 1.2 – Parâmetros espectroscópio obtidos de um vidro cerâmica dopado com íons de Nd^{3+} com concentração de $1,24x10^{20}$ íons/cm^3 (STREK, 2007). 54

Tabela 1.3 – Probabilidade de transição radiativa, taxa de Branching, tempo de vida radiativa e eficiência quântica de íons de Nd^{3+} (CHOI, 2005). 57

Tabela 1.4 – Valores de secção de emissão de íons de Nd^{3+} em vários materiais. (LU, 2008) 58

Tabela 1.5 – Energia Fônica de vários compostos vítreos (SHINN, 1983). 61

Tabela 1.6 – Parâmetro de rede (a), energia do gap à temperatura ambiente (*denota valor a baixa temperatura), tipo de gap e estrutura cristalina para os semicondutores II-VI (GRAHN,1999) 62

Tabela 1.7 – Valores de Raios de Bohr do éxciton de alguns semicondutores (WISE, 2000). 75

Tabela 2.1 – Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea SNAB e ponto de fusão de cada composto químico. 87

Tabela 2.2 – Valores da densidade da água em função da temperatura. (Fonte: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_index_reticulos_cristalinos.pdf). 109

Tabela 3.2.1 – Parâmetros de JO ($\Omega_\lambda \times 10^{-20}\ cm^2$) de íons de Nd^{3+} em diferentes hospedeiros (PECORARO , 2000). 120

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 01
REFERÊNCIAS 04

CAPÍTULO 1
1 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS 05
1.1 – ÁTOMO COM UM ELÉTRON 05
1.2 – INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA 06
1.2.1 – TRATAMENTO DA LUZ COMO ONDA ELETROMAGNÉTICA 07
1.2.2 – REFLEXÃO DA LUZ 09
1.2.3 – POLARIZAÇÃO POR REFLEXÃO 10
1.2.4 – COEFICIENTE DE REFLEXÃO DA LUZ 11
1.2.5 – TEORIA DE PERTURBAÇÃO INDEPENDENTE E DEPENDENTE DO TEMPO DEVIDO AO CAMPO ELÉTRICO 12
1.2.6 – TRANSIÇÕES ESPECTROSCÓPICAS 18
1.2.7 – REGRAS DE SELEÇÃO 19
1.2.8 – TRANSIÇÕES ESPONTÂNEAS E ESTIMULADAS 20
1.2.9 – TEMPO DE VIDA DE UM ESTADO EXCITADO 27
1.2.10 – INVERSÃO DE POPULAÇÃO DE UMA TRANSIÇÃO 28
1.2.11 – AMPLIFICAÇÃO ÓPTICA E SATURAÇÃO DE UM ESTADO 33
1.3 – HAMILTONIANO DE ÁTOMOS PESADOS 37
1.3.1 – POTENCIAL DE CAMPO CRISTALINO 39
1.3.2 – MOMENTO DE DIPOLO 40
1.4 – MODELO PROPOSTO POR JUDD E OFELT 40
1.4.1 – TRANSIÇÃO DIPOLO-MAGNÉTICO 43
1.4.2 – TRANSIÇÃO DIPOLO ELÉTRICO 44
1.4.3 – MÉTODO DE APROXIMAÇÃO 46
1.4.4 – APLICAÇÃO NOS ÍONS TERRAS-RARAS 49
1.4.5 – TAXA DE TRANSIÇÃO ELETRÔNICA 55
1.4.6 – TEMPO DE VIDA 56
1.4.7 – TAXA DE BRANCHING (β_{teo}) 56
1.4.8 – SECÇÃO EFICAZ DE EMISSÃO 57

1.4.9 – EFICIÊNCIA QUÂNTICA 58
1.5 – PROCESSOS NÃO RADIATIVOS 59
1.5.1 – PROCESSOS MULTIFÔNONS 60
1.5.2 – RELAXAÇÃO CRUZADA 61
1.6 – SEMICONDUTORES 62
1.7 – PROPRIEDADE DE SÓLIDOS E AMORFOS 63
1.7.1 – TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (Tg) E DE CRISTALIZAÇÃO (Tc) 64
1.7.2 – CRESCIMENTO DE CRISTAIS 69
1.7.3 – CONFINAMENTO QUÂNTICO 71
1.7.4 – ÉXCITONS 73
1.7.5 – RAIO DE BOHR 73
1.7.6 – MODELO DA APROXIMAÇÃO DE MASSA EFETIVA 76
1.7.7 – DISPERSÃO DE TAMANHOS DOS PONTOS QUÂNTICOS 77
1.8 – ESPECTROSCOPIA RAMAN 78
1.8.1 – VIBRAÇÕES DA REDE CRISTALINA: FÔNONS 78
1.8.2 – FÔNONS: QUASE-PARTÍCULAS 83
REFERÊNCIAS 84

CAPÍTULO 2

2 – MATERIAIS E MÉTODOS 87
2.1 – MÉTODO DE FUSÃO 87
2.2 – PREPARO DAS AMOSTRAS 88
2.3 – CARATERIZAÇÕES FÍSICAS 89
2.3.1 – ANALISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) 89
2.3.2 – ANALISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) 90
2.4 – CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS 91
2.4.1 – ABSORÇÃO ÓPTICA (AO) 91
2.4.2 – FOTOLUMINESCÊNCIA (PL) 94
a) Fotoluminescência de uma estrutura de bandas 94
b) Fotoluminescência de um átomo isolado ou íon 96
2.4.3 – FOTOLUMINESCÊNCIA COM RESOLUÇÃO TEMPORAL 98
2.5 – TEORIA DO ESPALHAMENTO RAMAN 99
2.6 – LENTES TÉRMICAS – DIFUSIVIDADE TÉRMICA 102

2.6.1 – DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO DE LENTE TÉRMICA 105
2.7 – DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE 108
REFERÊNCIAS 110

CAPÍTULO 3
3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES 112
3.1 – DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g) 112
3.2 – CONTROLE DOS PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICO DE FLUORESCÊNCIA DE ÍONS DE Nd3+ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO NO SISTEMA VÍTREO SiO_2 – Na_2O – Al_2O_3 – B_2O_3 112
3.3 – ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE ÍONS DE Nd^{3+} EM MATRIZ VÍTREA NANO-ESTRUTURADA 128
3.4 – TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE OS NANOCRISTAIS DE CdS e ÍONS DE NEODÍMIO EMBEBIDOS NA MATRIZ VÍTREA SNAB 141
3.5 – DIFUSIVIDADE TÉRMICA DO SISTEMA VÍTREO SNAB DOPADO COM NANOCRISTAIS DE CdS E Nd^{3+} 147
3.6 – DETERMINAÇÃO DO SÍTIO DO ÍON DE Nd^{3+} NO SISTEMA VÍTREO SNAB NANOESTRUTURADO COM NANOCRISTAIS DE CdS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN 157
3.7 – ESTUDO DA LUMINESCÊNCIA DE ÍONS DE Nd^{3+} NO SISTEMA VÍTREO SNAB, VISANDO APLICAÇÃO EM TELECOMUNICAÇÕES 159
3.8 – CONTROLE DO TEMPO DE VIDA LUMINESCENTE DOS ÍONS DE Nd^{3+} EMBEBIDOS NO SISTEMA VÍTREO SiO_2 – Na_2CO_3 – Al_2O_3 – B_2O_3 162
3.9 – DETERMINAÇÃO DA SECÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA DE NANOCISTAIS DE CdS PARA ÍONS DE Nd^{3+} EM UM SISTEMA VÍTREO 165
REFERÊNCIAS 174

CAPÍTULO 4
4.1 – CONCLUSÃO 181
4.2 – CONCLUSÃO GERAL 184
4.3 – FUTUROS TRABALHOS 185
REFERÊNCIAS 185

APÊNDICE A **187**
Energy transfer between CdS nanocrystals and neodymium ions embedded in vitreous substrates. 188

APÊNDICE B **191**

Control of spectroscopic fluorescence parameters of Nd^{3+} ions as a function of concentration in a SiO_2 - Na_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 glass system. 192

APÊNDICE C **193**

Thermal diffusivity of a SNAB glass system doped with CdS nanocrystals and Nd^{3+}. 194

APÊNDICE D **195**

Optical Spectroscopy of Nd^{3+} ions in a nanostructured glass matrix. 196

APÊNDICE E **197**

Ajuste parcial dos tempos de vida utilizando a Teoria de Stokowski. 198

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos têm surgido diversos dispositivos ópticos devido à pesquisa científica de novos materiais. Desde o surgimento do laser de estado sólido, o íon de Nd^{3+} tem sido utilizado como dopante de materiais para serem desenvolvidos como dispositivos ópticos, como, por exemplo, meio ativo de laser.

O íon de Neodímio apresenta um sistema de 4 níveis de energia, o que favorece a um sistema laser eficiente. Além disso, o íon pode atingir uma eficiência muito elevada dependendo do material no qual for inserido (KRUPKE, 1971). O íon de Nd^{3+} apresenta emissões na faixa das janelas ópticas; por isso, ele pode ser muito empregado nas telecomunicações, além de apresentar uma forte emissão no infravermelho empregado na medicina e na indústria (MONCORGÉ, 1997; GELSKEY, 1998). Desta forma, o neodímio (Nd^{3+}) é o íon mais preferido e utilizado em dispositivos ópticos, por apresentar propriedades ópticas mais relevantes na construção destes. Em decorrência disto, inúmeros trabalhos espectroscópicos surgiram, objetivando estudar suas características em diversas matrizes vítreas (YARIV, 1989; WEBER, 1980; WEBER, 1985; FERNÁDEZ, 1994; CHOI, 2005; BADU, 2007; JAYASIMHADRI, 2007; BALDA, 2009).

Um material hospedeiro muito eficiente é o cristal YAG (Garnet de alumínio e ytrio) quando dopado com íons de Nd^{3+}, conhecido como Nd:YAG. Mas a partir de um material cristalino não se pode obter uma fibra óptica para ser aplicada como amplificador óptico, uma vez que o íon de Nd^{3+} tem uma sobreposição de banda de absorção e emissão em torno de 880 nm, que corresponde a uma das faixas das janelas ópticas. Diante disto, um sistema adequado a hospedeiro de íons de Terras-Raras (TR), podendo obter fibra óptica, é um sistema vítreo. No entanto, o material que constitui o dispositivo laser, tipicamente, pode aquecer, provocando uma diminuição de polarização, torção de feixes, efeito de lente térmica, entre outros processos, especialmente em regime de alta potência. Desta forma, esse material deve apresentar características como alta difusividade térmica e resistência mecânica, obtendo bom desempenho do laser e alto poder de bombeio (PAOLONI, 2004; MARTINS, 2010). Assim, cresce a pesquisa cientifica para obter um material hospedeiro de íons TR que seja mais adequado a dopar esses íons visando aplicações em sistemas lasers, telecomunicações, dispositivos ópticos, entre outros.

Dessa maneira, propõe-se um sistema vítreo SNAB ($40SiO_2$. $30Na_2CO_3$. $1Al_2O_3$. $29B_2O_3$) e SNAB com nanocristais de CdS como hospedeiros de íons de Neodímio. Esse sistema é conhecido pelo grupo de pesquisa onde desenvolveu este trabalho. Uma vez que a matriz vítrea SNAB, além de ser transparente no visível (VIS) e no infravermelho (IV), nanocristais semicondutores são favoráveis a crescer, como CdS, CdSe, PbS, PbSe, CdSSe. Um sistema vítreo com NCs poderá modificar as propriedades ópticas e os parâmetros espectroscópicos dos íons de TR. Assim, para estudar as propriedades ópticas dos íons de Nd^{3+} poderá ser utilizada a Teoria de Judd-Ofelt, com base nos resultados experimentais, com o objetivo de obter os principais parâmetros espectroscópicos: parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_λ); Probabilidade de Transição; Taxa de Branching; Tempo de Vida Radiativo através da Fotoluminescência com Resolução Temporal; Secção Eficaz de Emissão e Eficiência Quântica. Além das propriedades ópticas, também é possível verificar a transferência de energia dos NCs de CdS para os íons de Nd^{3+} no sistema vítreo SNAB, uma vez que as bandas de emissão dos NCs de CdS sobrepõem as bandas de absorção ópticas dos íons de Nd^{3+}.

No Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) a pesquisa com novos materiais com nanocristais iniciou-se no ano de 2000, publicando-se os primeiros trabalhos sobre pontos quânticos de PbS, PbSe (DANTAS, 2002; QU, 2003) e CdS_XSe_{1-X} (MENDES Jr, 2003) em vidros óxidos e, também, novos materiais com íons de Terras-Raras (DANTAS, 2002; QU, 2003; SERQUEIRA, 2006).

Diante da dependência das propriedades ópticas dos íons de Neodímio e dos nanocristais semicondutores, quando inseridos em diferentes materiais, sugeriu-se uma nova matriz vítrea hospedeira, SNAB, com o objetivo geral de estudar os parâmetros espectroscópicos de íons de Nd^{3+} na matriz vítrea SNAB com nanocristais de CdS, utilizando técnicas espectroscópicas, como: Absorção Óptica (AO), Análise Térmica Diferencial (DTA), imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM), Fotoluminescência (PL), Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT), Espectroscopia Raman, Lente Térmica (LT), Índice de Refração; e modelos teóricos, como a Aproximação de Massa Efetiva (BRUS, 1984) e a Teoria de Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962).

Para atingir o objetivo geral, esta pesquisa baseou-se nos seguintes objetivos específicos:

i) Crescer nanocristais de CdS na matriz vítrea SNAB, sintetizada pelo método de fusão, quando submetidos a determinados tratamentos térmicos;

ii) Sintetizar a matriz vítrea SNAB dopada com concentrações crescentes de óxido de neodímio (Nd_2O_3);

iii) Estudar as propriedades ópticas e os parâmetros espectroscópicos de CdS e íons de Nd^{3+} na matriz vítrea SNAB, respectivamente, por: Absorção Óptica, Fotoluminescência, Fotoluminescência com Resolução Temporal, Espectroscopia Raman, Índice de Refração;

iv) Crescer nanocristais de CdS na matriz vítrea SNAB, dopando com determinadas concentrações de Nd_2O_3;

v) Estudar os parâmetros espectroscópicos de íons de Nd^{3+} na matriz vítrea SNAB contendo nanocristais de CdS de tamanhos diferentes, visando às aplicações ópticas.

Este trabalho divide-se em cinco partes: **Introdução**, a qual mostra a importância de se estudar o íon Neodímio e o nanocristal de CdS; **Fundamentos Teóricos**, em que se expõe toda a teoria empregada na análise dos dados; **Materiais e Métodos**, que sintetiza as amostras vítreas e discute dos métodos experimentais utilizados na obtenção dos dados; **Resultados e Discussões**, onde são expostos todos os resultados, procurando discuti-los de uma forma clara e objetiva; e **Conclusões**, em que são finalizados e otimizados todos os dados experimentais e onde os resultados teóricos obtidos são mostrados.

REFERÊNCIAS

BADU, S. Surendra, BADU, P., JAYASANKAR, C. K., JOSHI, A.S., SPEGHINI, A., BETTINELLI, M.: *Laser transition characteristics of Nd^{3+}-doped fluorophosphate laser glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids 353, 2007, 1402–1406.

BALDA, R., MERINO, R. I., PEÑA, J. I., ORERA, V. M., FERNÁNDES, J.: *Laser spectroscopy of Nd^{3+} ions in glasses with the $0.8CaSiO_3$–$0.2Ca_3(PO_4)_2$ eutectic composition*. Optical Materials 31, 2009, 1319–1322.

BRUS, L. E.: *Electron-electron and electron-hole interaction is small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state*, Journal Chem. Phys, 80 (1984) 9.

CHOI, J. H., MARGARYAN, Alfred, MARGARYAN, Ashot, SHI, F. G.: *Judd–Ofelt analysis of spectroscopic properties of Nd3+-doped novel fluorophosphate glass*, Journal of Luminescence 114 (2005) 167–177.

DANTAS, N. O., QU, Fanyao, ARANTES Jr, J. T.: *Experimental study of absorption and luminescence properties of Er in lead silicate glass*, Journal of Alloys and Compounds 344 (2002) 316–319.

FERNÁDEZ, J., BALDA, R., ARRIANDIAGA, M.A.: *Opt. Mater.* 4 (1994) 91.

GELSKEY, S. C, WHITE, J. M., GELSKEY, D. E., KREMERS, W.: *Vapor emissions resulting from Nd:YAG laser interaction with tooth structure*, Dent Mater 14 (1998) 453–457.

JAYASIMHADRI, M., MOORTHY, L. Rama, RAVIKUMAR, R. V. S. S. N.: *An investigation of the optical properties of Nd^{3+} ions in alkali tellurofluorophosphate glasses*, Optical Materials 29 (2007) 1321–1326.

JUDD, B. R.: *Optical absorption intensities of Rare-Earth Ions*, Physical Review, 127 (1962) 750-761.

KRUPKE, W. F., IEEE J. Quantum Eletron 7 (1971) 153.

MARTINS, Vanessa M., MESSIAS, Djalmir N., DANTAS, Noelio O., NETO, Antônio M., Journal of Luminescence 130 (2010) 2491–2494.

MENDES Jr., D. R., QU, F., ALCALDE, A. M., DANTAS, N. O.: *Photoluminescence and optical absorption in CdS_xSe_{12x} nanocrystals*, Microelectronics Journal 34 (2003) 643–645.

MONCORGÉ, R., CHAMBON, B., RIVOIRE, J. Y., GARNIER, N., DESCROIX, E., LAPORTE, P., GUILLET, H., ROY, S., MARESCHAL, J., PELENE, D., DOURY J., FARGE, P.: Opt. Mater. 12 (1997) 109.

OFELT, G. S.: *Intensities of crystal spectra of Rare-Earth Ions*, Journal of Chemical Physics 37 (1962) 511-520.

PAOLONI, S., HEIN, J., TOPFER, T., WALTHER, H. G.,SAUERBREY, R., EHRT, D., WINTZER, W., Appl. Phys. B 78 (2004) 415.

QU, Fanyao, DANTAS, N. O.: *Energy transfer in Cr^{3+}/Nd^{3+}-codoped lead silicate glasses*, Physica B 327 (2003) 79–87.

SERQUEIRA, Elias O., DANTAS, N O, MONTE, A. F. G. BELL, M. J. V.: *Judd Ofelt calculation of quantum efficiencies and branching ratios of Nd^{3+} doped glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 3628–3632.

SERQUEIRA, E. O., MONTE, A. F. G., DANTAS, N. O., MORAIS, P. C.: *Mean free path for excitation energy migration in Nd^{3+}-doped glasses as a function of concentration*, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 99 (2006) 036105.

SERQUEIRA, E. O., MONTE, A. F. G., MORAIS, P. C., DANTAS, N. O.: *Spatial energy transfer in Nd^{3+}-doped glasses as a function of concentration*, Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 3642–3646

WEBER, M.J.: *Ab initio calculations of the optical properties of ions in glass*, J. Non-Crystalline Solids 73 (1985) 351.

WEBER, M.J.: *Glass for neodymium fusion lasers*, J. Non-Crystalline Solids 42 (1980) 189.

YARIV, Amon: Quantum Electronics, 3ed, California Institute of Technology, 1989.

CAPÍTULO I - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 – ÁTOMO COM UM ELÉTRON

O átomo com um elétron é um sistema tridimensional, contendo duas partículas, um núcleo e um elétron, que se movem sob a influência de uma atração mútua de natureza coulombiana, que simultaneamente atrai os dois constituintes. Sejam m_1, m_2 as massas do núcleo e do elétron e $(+Ze)$ e $(-e)$ suas cargas, respectivamente.

A equação de Schrödinger, independentemente do tempo, para esse caso é dada por (EISBERG, 1979; GASIOROWICZ, 1979):

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi \,, \tag{1.1}$$

onde μ é a massa reduzida, $\hbar$ a constante de Dirac, V a energia potencial e E a energia do estado Ψ.

Para tratar-se de um problema de campo central, pode-se utilizar a técnica de separação de variáveis para a função de onda, da seguinte forma:

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi). \tag{1.2}$$

A solução da equação (1.1) é a função de onda para o átomo de um elétron, dada por:

$$\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = C_{nlm}\, \mathrm{e}^{-\frac{r}{na_0}} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^{l} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \mathrm{P}_l^{\mathrm{m}}(\cos\theta)\, \mathrm{e}^{\mathrm{im}\phi} \,, \tag{1.3}$$

onde C_{nlm} são constantes de normalização para os números quânticos n, l e m, $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ denominados polinômios associados de Laguerre, dados por:

$$L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2\,r}{n\,a_0}\right) = \sum_{k=0}^{n-l-1}(-1)^k \frac{\left[(n+l)!\right]^2}{(n-l-1-k)!\;(2\mathrm{l}+1+k)!\;\mathrm{k}!}\left(\frac{2\,r}{n\,a_0}\right)^{\mathrm{k}} \,, \tag{1.4}$$

e

$$a_0 = \frac{4\pi\,\varepsilon_0\,\hbar^2}{\mu\,e^2} \tag{1.5}$$

As funções harmônicas esféricas constituem soluções angulares para todo problema de campo central, dadas por:

$$Y_l^m(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\,P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}\ . \tag{1.6}$$

As funções, $P_l^m(\cos\theta)$ são conhecidas na literatura matemática como funções associadas de Legendre, em que podem ser encontradas a partir de

$$P_l^m(x)=(1-x^2)^{\frac{m}{2}}\frac{d^m P_l(x)}{dx^m}, \qquad 0\le \mathrm{m}\le l\ . \tag{1.7}$$

Para generalizar a equação (1.7), utilizam-se, também, os valores negativos de m, em que se obtém:

$$P_l^{-m}(x)=(-1)^m\ \mathrm{P}_l^{\mathrm{m}}(x). \tag{1.8}$$

Toda a tríade de números quânticos é necessária para se identificar as autofunções, pois a sua forma matemática depende do valor de cada tríade quântica.

Reunindo as condições, em que satisfazem os números quânticos, tem-se:

$$n=1,2,3,4,... \tag{1.9}$$

$$l=0,1,2,3,...\quad ...,\ n-1. \tag{1.10}$$

$$m=-l,-l+1,-l+2,...\quad ...,0,...\quad ...,l-2,l-1,l. \tag{1.11}$$

Finalmente, o autovalor da equação (1.1) é o valor da energia do estado n, dado por:

$$E_n=-\frac{\mu Z^2e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2n^2}\ . \tag{1.12}$$

1.2 – INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

O estudo da interação da radiação com a matéria é importante por verificar o comportamento dos elétrons em um átomo ou em uma molécula na presença de um campo eletromagnético, permitindo entender o mecanismo da absorção óptica, as emissões induzida e espontânea, o índice de refração, a susceptibilidade elétrica da matéria, entre outros.

1.2.1 – TRATAMENTO DA LUZ COMO ONDA ELETROMAGNÉTICA

A luz é uma perturbação dos campos elétricos e magnéticos acoplados às variantes no tempo e no espaço. Para explicar o fenômeno da luz deve-se começar com as equações de Maxwell para um meio isotrópico qualquer que podem ser dadas por (JAKSON, 1983; MARION,1995):

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{D}=\rho; \qquad (1.13) \qquad\qquad \vec{\nabla}\cdot\vec{H}=0; \qquad (1.15)$$

$$\vec{\nabla}\times\vec{E}=-\frac{d\vec{B}}{dt}; \qquad (1.14) \qquad\qquad \vec{\nabla}\times\vec{H}=\vec{J}+\frac{d\vec{D}}{dt}; \qquad (1.16)$$

onde $\vec{D}=\varepsilon\vec{E}$ é o vetor deslocamento, $\vec{B}=\mu\vec{H}$ a indução magnética, $\vec{J}=\sigma\vec{E}$ a densidade de corrente, ρ a densidade de cargas livres, $\vec{E}$ e $\vec{H}$ os vetores dos campos elétricos e magnéticos, respectivamente. Os coeficientes ε e μ são a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do meio dielétrico, respectivamente, e σ a condutividade do meio.

Aplicando o rotacional, $\vec{\nabla}\times$, na equação (1.14), obtém-se

$$\vec{\nabla}\times\left(\vec{\nabla}\times\vec{E}\right)=-\vec{\nabla}\times\frac{d\vec{B}}{dt}, \qquad (1.17)$$

utilizando a identidade matemática $\vec{\nabla}\times\left(\vec{\nabla}\times\vec{E}\right)=-\vec{\nabla}\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{E}\right)-\vec{\nabla}^2\vec{E}$ na equação (1.17) resulta em

$$-\vec{\nabla}\left(\vec{\nabla}\vec{E}\right)-\vec{\nabla}^2\vec{E}=-\mu\frac{d\left(\vec{\nabla}\times\vec{H}\right)}{dt}, \qquad (1.18)$$

substituindo as equações (1.13) e (1.16) na equação (1.18), obtém-se

$$-\vec{\nabla}\left(\frac{\rho}{\varepsilon}\right)-\vec{\nabla}^2\vec{E}=-\mu\frac{d\left(\vec{J}+\frac{d\vec{D}}{dt}\right)}{dt}, \qquad (1.19)$$

$$\vec{\nabla}^2\vec{E}-\mu\sigma\frac{d\vec{E}}{dt}-\mu\varepsilon\frac{d^2\vec{E}}{dt^2}=-\vec{\nabla}\left(\frac{\rho}{\varepsilon}\right). \qquad (1.20)$$

A equação (1.20) descreve o vetor campo elétrico em um meio isotrópico qualquer, em que a presença deste pode gerar uma densidade de cargas livres ρ, em um meio condutor, σ. Para um caso particular, em que o dielétrico não apresenta cargas livres na presença do campo elétrico, então a equação (1.20) tem-se

$$\vec{\nabla}^2\vec{E} - \mu\varepsilon\frac{d^2\vec{E}}{dt^2} = 0\,, \tag{1.21}$$

analogamente, para o campo magnético no mesmo dielétrico, obtém-se:

$$\vec{\nabla}^2\vec{H} - \mu\varepsilon\frac{d^2\vec{H}}{dt^2} = 0\,. \tag{1.22}$$

Comparando as equações (1.21) e (1.22) com a de uma onda propagando-se em um meio qualquer, dada por

$$\vec{\nabla}^2\phi - \frac{1}{v^2}\frac{d^2\phi}{dt^2} = 0\,, \tag{1.23}$$

verifica-se que a velocidade da onda é dada por:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu\varepsilon}}\,. \tag{1.24}$$

Já se o meio for o vácuo, a velocidade da onda é

$$\frac{1}{\sqrt{\mu_0\,\varepsilon_0}} = c\,, \tag{1.25}$$

que é denominada de velocidade da luz no vácuo. A razão destas velocidades resulta em

$$\frac{c}{v} = \frac{\dfrac{1}{\sqrt{\mu_0\,\varepsilon_0}}}{\dfrac{1}{\sqrt{\mu\;\varepsilon}}} = \frac{1}{\sqrt{\mu_0\,\varepsilon_0}}\frac{\sqrt{\mu\;\varepsilon}}{1} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_0}\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}} = \sqrt{\mu_r\,\varepsilon_r}\,, \tag{1.26}$$

onde $\mu = \mu_r\,\mu_0$, $\varepsilon = \varepsilon_r\,\varepsilon_0$ e μ_r são a permeabilidade magnética relativa e ε_r a permissividade elétrica relativa.

A grandeza física dada pela equação (1.26) é definida como índice de refração do meio, como:

$$n = \sqrt{\mu_r\,\varepsilon_r}\,. \tag{1.27}$$

Para um caso particular, quando o meio apresenta propriedades magnéticas desprezíveis, pode-se assumir que $\mu_r = 1$, então: $n = \sqrt{\varepsilon_r}$.

Se ocorrer uma polarização do dielétrico da forma $\vec{P} = \chi\varepsilon_0\vec{E}$, onde χ é a susceptibilidade elétrica do meio, então o vetor deslocamento pode ser reescrito como:

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P} = (1+\chi)\,\varepsilon_0\vec{E} = \varepsilon\vec{E}\,, \tag{1.28}$$

$$\varepsilon_r = (1+\chi). \tag{1.29}$$

Finalmente, o índice de refração é dado como:

$$n(\omega) = \sqrt{(1+\chi(\omega))}. \tag{1.30}$$

Assim como a susceptibilidade elétrica está relacionada com o alinhamento dos dipolos elétricos do meio, o índice de refração depende da composição e da estrutura atômica do material.

A equação diferencial (1.21) é bem conhecida, em que uma das suas soluções é da forma

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_0\, e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}, \tag{1.31}$$

onde $\vec{E}_0$ é a amplitude do vetor campo elétrico. A equação (1.31) é uma função de onda plana (frente de onda plana). Aplicando os operadores da equação (1.21) na equação (1.31), obtém-se:

$$\vec{\nabla}^2\vec{E} = \vec{\nabla}^2\left(\vec{E}_0\, e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}\right) = -k^2\left(\vec{E}_0\, e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}\right) \tag{1.32}$$

$$\frac{d^2\vec{E}}{dt^2} = \frac{d^2\left(\vec{E}_0\, e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}\right)}{dt^2} = -\omega^2\left(\vec{E}_0\, e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}\right). \tag{1.33}$$

Substituindo as equações (1.32) e (1.33) na equação (1.21), obtém-se:

$$k^2 = \mu\varepsilon\omega^2. \tag{1.34}$$

Comparando-se as equações (1.25) e (1.26) com a equação (1.34), tem-se que:

$$n^2(\omega) = \frac{c^2k^2}{\omega^2} \tag{1.35}$$

e

$$\chi(\omega) = \frac{c^2k^2}{\omega^2} - 1. \tag{1.36}$$

1.2.2 – REFLEXÃO DA LUZ

A reflexão da luz, quando o campo elétrico $\vec{E}$ for paralelo ao plano incidente, é dada por (JAKSON, 1983; MARION, 1995):

$$\frac{\vec{E}_0^{(refratado)}}{\vec{E}_0^{(incidente)}} = \frac{2\,n\cos\theta_i}{n^2\cos\theta_i + \sqrt{n^2 - sen^2\,\theta_i}}, \tag{1.37}$$

$$\frac{\vec{E}_0^{(refletido)}}{\vec{E}_0^{(incidente)}} = \frac{n^2\cos\theta_i - \sqrt{n^2 - sen^2\,\theta_i}}{n^2\cos\theta_i + \sqrt{n^2 - sen^2\theta_i}}, \tag{1.38}$$

assumindo que um dos meios seja o ar, com índice de refração n_{ar} = 1, e outro um meio qualquer com índice de refração n, mostrado na Figura 1.1. Para uma onda refletida, a convenção de sinal é a da polarização paralela ao plano de incidência. Isto significa que, se n > n_{ar} = 1, há uma inversão de fase da onda refletida.

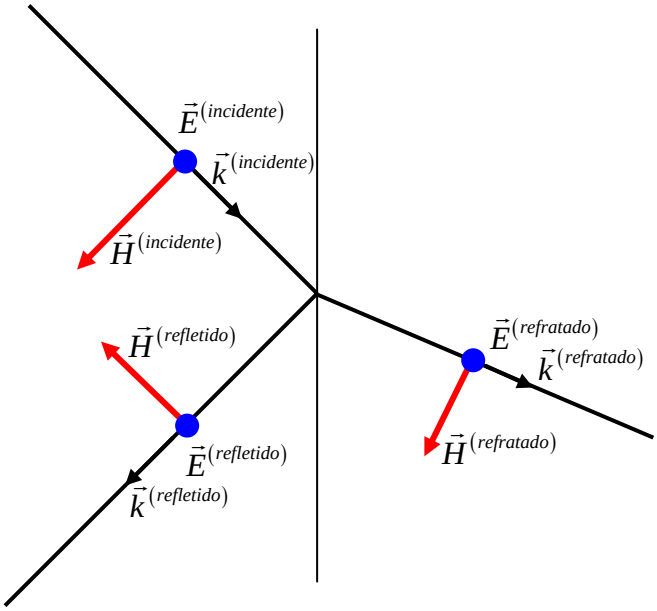


Figura 1.1 – Reflexão e refração da luz em um meio qualquer.

1.2.3 – POLARIZAÇÃO POR REFLEXÃO

Para uma polarização paralela ao plano de incidência, há um ângulo de incidência, denominado ângulo de Brewster, em que não se apresenta onda refletida. Assumindo que o meio apresenta propriedades magnéticas desprezíveis, $\mu_r = 0$, verifica-se que a amplitude da onda refletida se anula, nas equações (1.37) e (1.38), quando o ângulo de incidência é igual ao ângulo de Brewster:

$$\theta_{iB} = \arctan(n). \tag{1.39}$$

Para o índice de refração $n = 1,5$, o ângulo de Brewster é $\theta_{iB} \cong 56°$. Se uma onda plana não polarizada incide sobre uma interface plana sob o ângulo de Brewster, a radiação refletida é completamente plano-polarizada, com o vetor polarização perpendicular ao plano de incidência, como mostra a Figura 1.2.

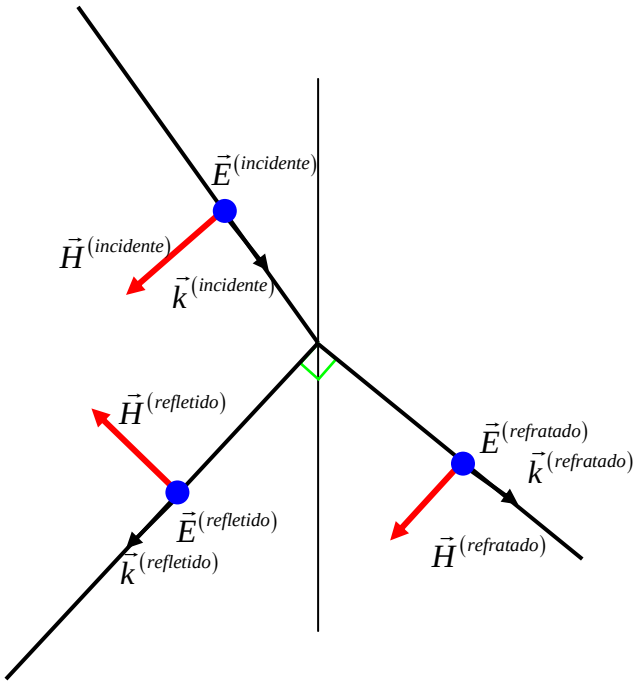


Figura 1.2 – Polarização da luz refletida.

1.2.4 – COEFICIENTE DE REFLEXÃO DA LUZ

O coeficiente refletido (MARION,1995) ou transmitido para o caso do campo elétrico $\vec{E}$, perpendicular e paralelo ao plano de incidência, a qual é obtida pelo cálculo da componente da normal do vetor de Poynting para várias ondas. Para o caso perpendicular:

$$R_{per} = \frac{\left\langle \vec{S}_{refletido} \right\rangle_{per} \cdot \left(-\hat{N}\right)}{\left\langle \vec{S}_{incidente} \right\rangle_{per} \cdot \hat{N}} = \frac{\left|E^0_{refletido}\right|^2}{\left|E^0_{incidente}\right|^2} = \frac{\sin^2\left(\theta_{refração} - \theta_{incidente}\right)}{\sin^2\left(\theta_{refração} + \theta_{incidente}\right)} \tag{1.40}$$

$$T_{per} = \frac{\left\langle \vec{S}_{refração} \right\rangle_{per} \cdot \left(-\hat{N}\right)}{\left\langle \vec{S}_{incidente} \right\rangle_{per} \cdot \hat{N}} = \frac{n\cos\left(\theta_{refração}\right)}{\cos\left(\theta_{incidente}\right)} \frac{\left|E^0_{refração}\right|^2}{\left|E^0_{incidente}\right|^2} = \frac{\sin\left(2\theta_{incidente}\right)\sin\left(2\theta_{refração}\right)}{\sin^2\left(\theta_{refração} + \theta_{incidente}\right)}. \tag{1.41}$$

Para o caso do campo elétrico paralelo ao plano de incidência, pode ser obtido como

$$R_{par} = \frac{\tan^2\left(\theta_{refração} - \theta_{incidente}\right)}{\tan^2\left(\theta_{refração} + \theta_{incidente}\right)} \tag{1.42}$$

$$T_{par} = \frac{\sin\left(2\theta_{incidente}\right)\sin\left(2\theta_{refração}\right)}{\sin^2\left(\theta_{refração} + \theta_{incidente}\right)\cos^2\left(\theta_{incidente} - \theta_{refração}\right)}. \tag{1.43}$$

O coeficiente de reflexão para um vidro ordinário $n = 1,5$ é mostrado na Figura 1.3 para o caso da luz incidente a partir do ar. O coeficiente de reflexão paralela desaparece para um determinado ângulo, em que é chamado de ângulo de Brewster.

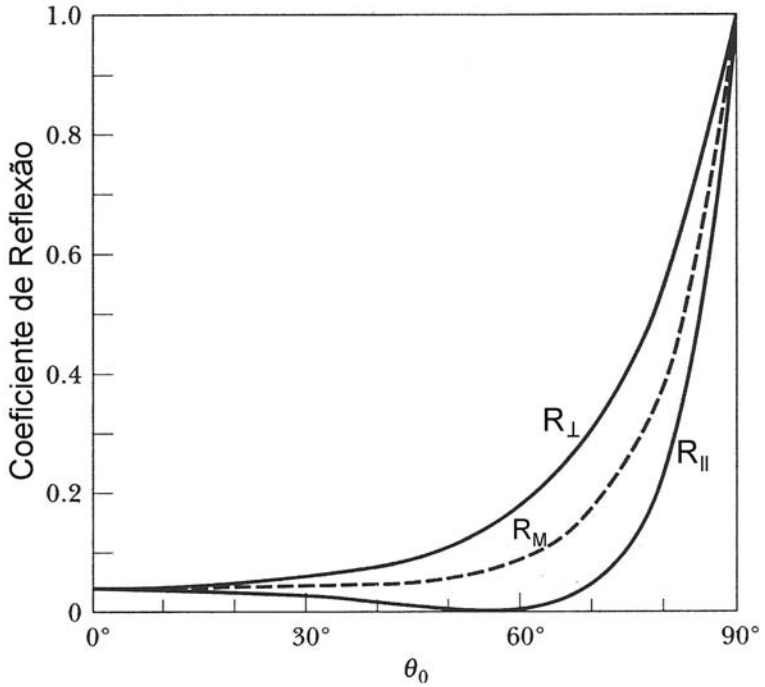


Figura 1.3 – Coeficiente de reflexão para uma interface vidro-ar (MARION, 1995).

1.2.5 – TEORIA DE PERTURBAÇÃO INDEPENDENTE E DEPENDENTE DO TEMPO DEVIDO AO CAMPO ELÉTRICO

O estudo da Teoria de Perturbação Independente do Tempo restringe-se a situações em que a energia potencial é independente do tempo $V(\vec{r},t) = V(\vec{r})$. Neste caso, a equação de Schrödinger é dada por:

$$H\Psi = i\hbar \frac{d\Psi}{dt}, \tag{1.43}$$

pela separação de variável pode ser resolvida como

$$\Psi = (\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\, e^{-i\frac{E}{\hbar}t}, \tag{1.44}$$

onde $\psi(\vec{r})$ satisfaz a equação de Schrödinger independente do tempo

$$H\,\psi(\vec{r}) = E\,\psi(\vec{r}) \tag{1.45}$$

Para determinar a probabilidade de transição entre um nível de energia e outro, é necessário introduzir um potencial dependente do tempo, em que a perturbação origina-se do campo elétrico de uma onda eletromagnética. Se a porção do Hamiltoniano for pequena, se comparada com a parte independente do tempo, ela poderá ser tratada como uma perturbação. Logo, propõe-se o desenvolvimento da Teoria da Perturbação Dependente do Tempo e o estudo de importantes aplicações: a absorção ou emissão de um átomo.

Para um sistema de dois níveis, inicialmente, supõem-se dois estados de um sistema ψ_a e ψ_b. Seus autoestados do Hamiltoniano não perturbado, H^0, são dados por:

$$H^0\psi_a = E_a\psi_a \qquad \text{e} \qquad H^0\psi_b = E_b\psi_b \;, \tag{1.46}$$

Estes autoestados são ortonormais, ou seja: $\langle \psi_a | \psi_b \rangle = \delta_{ab}$.

Um determinado estado pode ser expresso em função da combinação linear desses termos, em particular $\Psi(0) = c_a\psi_a + c_b\psi_b$. Esse estado pode evoluir no tempo sendo reescrito como $\Psi(t)$, que é simplesmente o estado de um sistema até o instante t, dado por:

$$\Psi(0) = c_a\psi_a e^{-i\frac{E_a}{\hbar}t} + c_b\psi_b e^{-i\frac{E_b}{\hbar}t}, \tag{1.47}$$

onde $|c_a|^2$ é a probabilidade de encontrar a partícula no estado ψ_a correspondendo ao autovalor E_a. Normalizando $\Psi(t)$ requer que

$$|c_a|^2 + |c_b|^2 = 1. \tag{1.48}$$

O sistema perturbado requer uma perturbação dependente do tempo, $H'(t)$. A diferença, agora, é que c_a e c_b sejam função de t:

$$\Psi(0) = c_a(t)\psi_a e^{-i\frac{E_a}{\hbar}t} + c_b(t)\psi_b e^{-i\frac{E_b}{\hbar}t}. \tag{1.49}$$

O problema é determinar os coeficientes c_a e c_b em função do tempo t. Se, por exemplo, a partícula iniciar no estado ψ_a ($c_a = 1$, $c_b = 0$) e alguns instantes depois t_1 encontrar $c_a = 0$, $c_b = 1$, isto significa que a partícula realizou uma transição de ψ_a para ψ_b.

Para determinar os valores de $c_a(t)$ e $c_b(t)$, a função $\Psi(t)$ deve satisfazer a equação de Schrödinger dependente do tempo, mostrada na equação (1.43), em que o Hamiltoniano total pode ser dado por:

$$H = H^0 + H'(t). \tag{1.50}$$

Ao comparar as equações (1.43), (1.49) e (1.50), podem-se obter:

$$\begin{aligned}
&\left(H^0 + H'(t)\right)\left(c_a(t)\psi_a e^{-i\frac{E_a}{\hbar}t} + c_b(t)\psi_b e^{-i\frac{E_b}{\hbar}t}\right) = \\
&= c_a(t)H^0\psi_a e^{-i\frac{E_a}{\hbar}t} + c_b(t)H^0\psi_b e^{-i\frac{E_b}{\hbar}t} + c_a(t)H'(t)\psi_a e^{-i\frac{E_a}{\hbar}t} + c_b(t)H'(t)\psi_b e^{-i\frac{E_b}{\hbar}t} = \\
&= i\hbar\left[\frac{dc_a(t)}{dt}\psi_a e^{-i\frac{E_a}{\hbar}t} + \frac{dc_b(t)}{dt}\psi_b e^{-i\frac{E_b}{\hbar}t} + c_a(t)\left(-i\frac{E_a}{\hbar}\right)\psi_a e^{-i\frac{E_a}{\hbar}t} + c_b(t)\left(-i\frac{E_b}{\hbar}\right)\psi_b e^{-i\frac{E_b}{\hbar}t}\right].
\end{aligned} \tag{1.51}$$

De acordo com a equação (1.46), alguns termos da equação (1.51) podem ser eliminados, em que ela é reescrita como:

$$c_a(t)H'(t)\psi_a e^{-i\frac{E_a}{\hbar}t} + c_b(t)H'(t)\psi_b e^{-i\frac{E_b}{\hbar}t} = i\hbar\frac{dc_a(t)}{dt}\psi_a e^{-i\frac{E_a}{\hbar}t} + i\hbar\frac{dc_b(t)}{dt}\psi_b e^{-i\frac{E_b}{\hbar}t}. \tag{1.52}$$

A equação (1.52), ao isolar $\frac{dc_a(t)}{dt}$ e realizando o produto de toda equação com ψ_a, verificando a ortogonalidade de ψ_a e ψ_b, pode-se obter:

$$\frac{1}{i\hbar}\left[c_a(t)\langle\psi_a|H'(t)|\psi_a\rangle e^{-i\frac{E_a}{\hbar}t} + c_b(t)\langle\psi_a|H'(t)|\psi_b\rangle e^{-i\frac{E_b}{\hbar}t}\right]e^{i\frac{E_a}{\hbar}t} = \frac{dc_a(t)}{dt}. \tag{1.53}$$

O elemento de matriz pode ser escrito como $H'_{ij} = \langle\psi_i|H'(t)|\psi_j\rangle$, em que a equação (1.53) é reescrita como:

$$\frac{dc_a(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\left[c_a(t)H'_{aa} + c_b(t)H'_{ab}\, e^{-i\frac{E_b - E_a}{\hbar}t}\right]. \tag{1.54}$$

Similarmente para o estado ψ_b, pode ser obtido como

$$\frac{dc_b(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\left[c_b(t)H'_{bb} + c_a(t)H'_{ba}\, e^{i\frac{E_b - E_a}{\hbar}t}\right]. \qquad (1.55)$$

As equações (1.54) e (1.55) podem determinar os coeficientes $c_a(t)$ e $c_b(t)$, que são completamente equivalentes para a equação de Schrödinger dependente do tempo, para o sistema de dois níveis. Tipicamente, os elementos de matriz na diagonal de H' desaparecem. Diante disto, as equações (1.54) e (1.55), que tem $H'_{aa} = H'_{bb} = 0$, podem ser escritas como:

$$\frac{dc_a(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}c_b(t)H'_{ab}\, e^{-i\omega_0 t}; \qquad (1.56)$$

$$\frac{dc_b(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}c_a(t)H'_{ba}\, e^{i\omega_0 t}; \qquad (1.57)$$

onde $\omega_0 = \frac{E_b - E_a}{\hbar}$ é a frequência de transição, ou seja, a frequência correspondente à diferencia energeticamente entre os níveis “a” e “b”.

Assumindo que H' seja “pequeno” suficiente para resolver as equações (1.56) e (1.57) pelo processo de sucessivas aproximações, suponha que a partícula esteja inicialmente no estado $c_a(0) = 1$, $c_b(0) = 0$. Se a perturbação for nula, isto favorece um processo de ordem zero: $c_a^{(0)}(t) = 1$, $c_b^{(0)}(t) = 0$. Para calcular a aproximação de primeira ordem, inserem-se os valores de ordem zero ao lado direito das equações (1.56) e (1.57).

A solução de primeira ordem é dada por:

$$\frac{dc_a^{(1)}(t)}{dt} = 0 \longrightarrow c_a^{(1)}(t) = 1, \qquad (1.58)$$

$$\frac{dc_b^{(1)}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}c_a(t)H'_{ba}\, e^{i\omega_0 t} \longrightarrow c_b^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t c_a(t)H'_{ba}\, e^{i\omega_0 t}dt. \qquad (1.59)$$

Finalmente, ao substituir estas expressões à direita das equações (1.56) e (1.57), obtém-se a aproximação de segunda ordem, dada como:

$$c_a^{(2)}(t) = 1 - \frac{1}{\hbar^2}\int_0^t H'_{ab}\, e^{-i\omega_0 t}\left(\int_0^t c_a(t')H'_{ba}\, e^{i\omega_0 t'}dt'\right)dt. \qquad (1.60)$$

A luz consiste de oscilações transversas do campo elétrico e magnético em relação à direção de propagação. Um átomo, sob uma perturbação de uma onda

eletromagnética, responde primeiramente à componente elétrica. Se o comprimento de onda é longo, comparado ao comprimento do átomo ou molécula, pode-se ignorar a variação espacial do campo. O átomo (ou a molécula) fica exposto ao campo elétrico senoidal $\vec{E} = E_0 e^{i\omega t}\,\hat{k}$, onde E_0 é a amplitude do campo elétrico, assumindo que a luz é monocromática e polarizada na direção z. A parte da Hamiltoniana perturbada é $H'(z,t) = -qE_0 z\, e^{i\omega t}$, onde q é a carga do elétron. Evidentemente, com $H'_{ba} = -\varsigma E_0\, e^{i\omega t}$ para $\varsigma = q\langle b|z|a\rangle$, a equação (1.59) resulta em:

$$c_b^{(1)} = \frac{\varsigma E_0}{2\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_0+\omega)t}-1}{(\omega_0+\omega)} + \frac{e^{i(\omega_0-\omega)t}-1}{(\omega_0-\omega)}\right]. \tag{1.61}$$

A probabilidade de transição desta partícula é dada por:

$$P_{a\to b}(t) = \left|c_b^{(1)}\right|^2 = \left(\frac{|\varsigma| E_0}{\hbar}\right)^2 \frac{\sin^2\left[(\omega_0-\omega)t/2\right]}{(\omega_0-\omega)^2}. \tag{1.62}$$

A probabilidade de transição em função da frequência ω é mostrada na Figura 1.4, em que apresenta um máximo quando $\omega = \omega_0$. Isso era esperado, pois, para um oscilador clássico, a ressonância ocorre quando $\omega = \omega_0$. O átomo absorve ou emite energia $E_b - E_a = \hbar\omega_0$ do campo eletromagnético. Se a energia E_b for maior que a E_a, e se a transição ocorrer de E_a para E_b, $E_a \to E_b$, acontece um processo eletrônico chamado de absorção; se $E_b \to E_a$, o processo é chamado de emissão. Esses possíveis processos são mostrados na Figura 1.5.

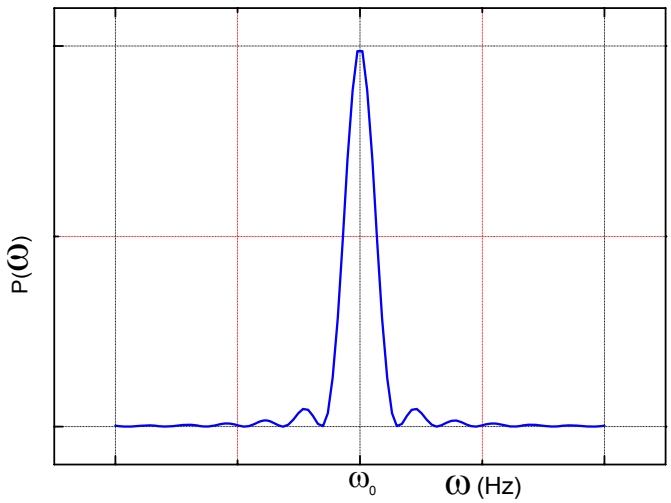


Figura 1.4 – Probabilidade de Transição em função da frequência.

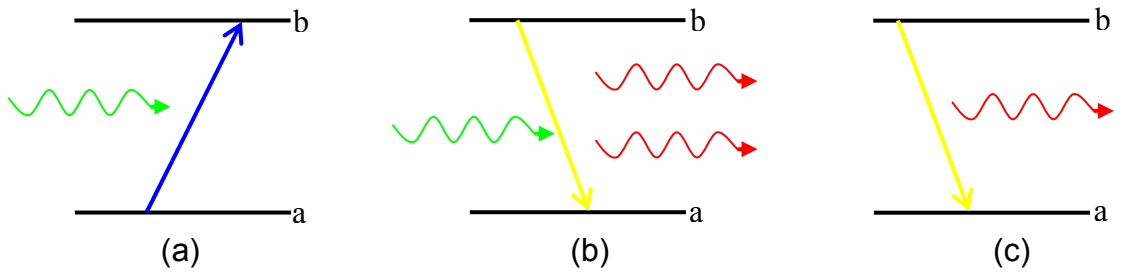


Figura 1.5 – Processos de transições eletrônicas: (a) absorção, (b) emissão estimulada, (c) emissão espontânea.

A probabilidade de transição eletrônica é proporcional à densidade de energia do campo eletromagnético. Assim, para uma onda eletromagnética, a densidade é $u = 1/2\,\varepsilon_0 E_0^2$, em que a probabilidade pode ser determinada como:

$$P_{a\to b}(t) = \frac{2u}{\varepsilon_0 \hbar^2}|\varsigma|^2 \frac{\sin^2\left[(\omega_0-\omega)t/2\right]}{(\omega_0-\omega)^2}. \tag{1.63}$$

A densidade de energia pode ser dada como $\rho(\omega)d\omega$, em que é a densidade de energia na faixa de frequência $d\omega$; assim, a probabilidade de transição total é dada, agora, como:

$$P_{a\to b}(t) = \frac{2}{\varepsilon_0 \hbar^2}|\varsigma|^2 \int_0^\infty \rho(\omega)\frac{\sin^2\left[(\omega_0-\omega)t/2\right]}{(\omega_0-\omega)^2}d\omega. \tag{1.64}$$

Como a luz é monocromática, pode-se assumir que a densidade de energia no espaço das energias seja constante, assim:

$$P_{a\to b}(t) = \frac{2}{\varepsilon_0 \hbar^2}|\varsigma|^2 \rho(\omega_0)\frac{t^2}{2}\int_0^\infty \frac{\sin^2\left[(\omega_0-\omega)t/2\right]}{\left[(\omega_0-\omega)t/2\right]^2}d\omega, \tag{1.65}$$

a integral resulta em $2\pi/t$; desta forma encontra-se

$$P_{a\to b}(t) = \frac{\pi|\varsigma|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2}\rho(\omega_0)t, \tag{1.66}$$

observe que a probabilidade de transição eletrônica é proporcional ao tempo t. Tipicamente, o que se observa é a taxa de transição R, a qual pode ser determinada pela relação $R = dP/dt$. Em particular, a taxa de transição é agora constante e dada por:

$$R_{a\to b} = \frac{dP_{a\to b}(t)}{dt} = \frac{\pi\,\rho(\omega_0)}{\varepsilon_0\,\hbar^2}|\varsigma|^2, \tag{1.67}$$

Neste caso, a transição eletrônica ocorrerá se (e somente se) o módulo do momento de dipolo for não nulo, $|\varsigma| \neq 0$.

1.2.6 – TRANSIÇÕES ESPECTROSCÓPICAS

Quando o elétron sofre uma transição, ou seja, uma mudança de um estado com números quânticos n_1, l_1, m_1, para outro com n_2, l_2, m_2, ocorre a variação de energia ΔE. Nessa variação cria-se ou aniquila-se um fóton de radiação eletromagnética de frequência ω, dada por $\Delta E = \hbar\omega$. Assim, a frequência pode ser dada como:

$$\omega = \frac{\mu Z^2 e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^3}\left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2}\right). \tag{1.68}$$

1.2.7 – REGRAS DE SELEÇÃO

A transição eletrônica nem sempre pode ocorrer de um estado qualquer para outro. Segundo a Mecânica Quântica, a transição de um elétron do orbital “d” ($\ell = 2$) para o “s” ($\ell = 0$) é proibida, pois o fóton não carrega consigo o momento angular em excesso, ou ainda, a transição do orbital “s” para outro “s” também é proibida por não ter a variação do momento. Pode-se determinar a transição eletrônica pela regra de seleção definida como cálculo do elemento de matriz do momento de dipolo, dada por:

$$\varsigma_{fi} = \langle f | \hat{\varsigma} | i \rangle, \tag{1.69}$$

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

$$\vec{\varsigma} = -e\,\vec{r}\,. \tag{1.70}$$

Se o valor do elemento de matriz do momento de dipolo elétrico for nulo, $\varsigma_{fi} = 0$, a transição é proibida, e, se for diferente de zero, $\varsigma_{fi} \neq 0$, a transição é permitida e a sua intensidade é proporcional ao módulo quadrático do elemento de matriz do momento de dipolo, como, por exemplo,

$$\varsigma_{z,fi} = -e\langle f | z | i \rangle = -e\int \Psi_f^* \, z \, \Psi_i d\tau\,; \tag{1.71}$$

$$\varsigma_{z,fi} = -e\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{+\infty} R^*_{nf,lf}\ r\ R_{nf,lf} r^2 dr \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y^*_{lf,mf}\ Y_{1,0}\ Y_{li,mi}\ sen\theta\ d\theta\ d\phi\,. \qquad (1.72)$$

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

$$l_f = l_i \pm 1\,; \qquad (1.73)$$

$$m_f = m_i\,, \qquad (1.74)$$

ou seja,

$$\Delta l = \pm 1\,; \qquad (1.75)$$

$$\Delta m = 0\,. \qquad (1.76)$$

Como exemplo, a Tabela 1.1 mostra possíveis transições para um átomo de hidrogênio.

Tabela 1.1 – Transições permitidas para um átomo de hidrogênio.

Orbital	s	p	d	f
s	--	Permitida	--	--
p	Permitida	--	Permitida	--
d	--	Permitida	--	Permitida
f	--	--	Permitida	--

Pelas Leis da Mecânica Quântica, a transição via dipolo elétrico entre os estados 4f são proibidas (Regra de Laporte). Essa proibição ocorre devido a todos os níveis de uma mesma configuração possuírem a mesma paridade para suas funções de onda. Porém, transições de configurações 4f são observadas nos íons de Terras Raras (TR). Em 1962, Bryan R. Judd e G. S. Ofelt chegaram a um modelo que reproduziu satisfatoriamente os resultados experimentais, utilizando-se, nos cálculos, funções de onda que continham as misturas de estados 4f. Este modelo ficou conhecido como a Teoria de Judd-Ofelt (JO).

Um dos objetivos deste trabalho de pesquisa é utilizar a Teoria de Judd-Ofelt para obter parâmetros espectroscópicos dos dados experimentais obtidos, contribuindo nas análises destes. Desta forma, será descrita a referida teoria que trata de transições eletrônicas nos íons de Terras-Raras. Para isso, primeiramente, será realizado um estudo sobre o Hamiltoniano de átomos pesados.

1.2.8 – TRANSIÇÕES ESPONTÂNEAS E ESTIMULADAS

Para compreender o princípio de lasers e suas aplicações, é essencial compreender a interação da radiação com a matéria. As propriedades quânticas dominam o campo da física molecular e espectroscopia molecular. Em ambas, as radiações e a matéria são quantizadas. A radiação corresponde ao espectro eletromagnético apresentado na Figura 1.6, que varre uma faixa de comprimentos de ondas longos metricamente para comprimentos de onda curtos da fração de angstroms. A luz visível é apenas uma pequena parte do espectro eletromagnético. Para uma determinada frequência de radiação ω, os fótons da radiação são os que têm energias quantizadas E com apenas um valor dado pela famosa relação de dispersão de Planck

$$E = \hbar\omega \quad . \tag{1.77}$$

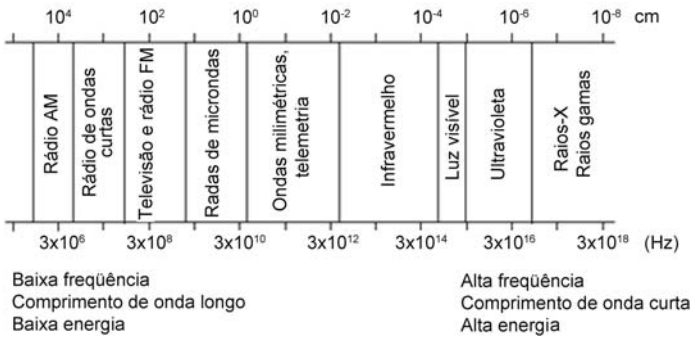


Figura 1.6 – Espectro eletromagnético.

As energias dos átomos ou das moléculas são também quantizadas, mostrando que os níveis energéticos somente podem ter determinados valores quantizados. No sistema molecular podem-se distinguir eletrônicos, vibracionais, rotacionais ou níveis adicionais atribuídos à interação com um campo magnético externo. Elétrons ou moléculas podem saltar entre os níveis de energia quantizados. Essas transições são estimuladas por fótons da radiação. Durante as transições, os átomos ou as moléculas absorvem ou emitem radiação. Estes processos podem ser classificados como absorção estimulada, emissão estimulada e emissão espontânea. Um esquema desses processos pode ser visto na Figura 1.7.

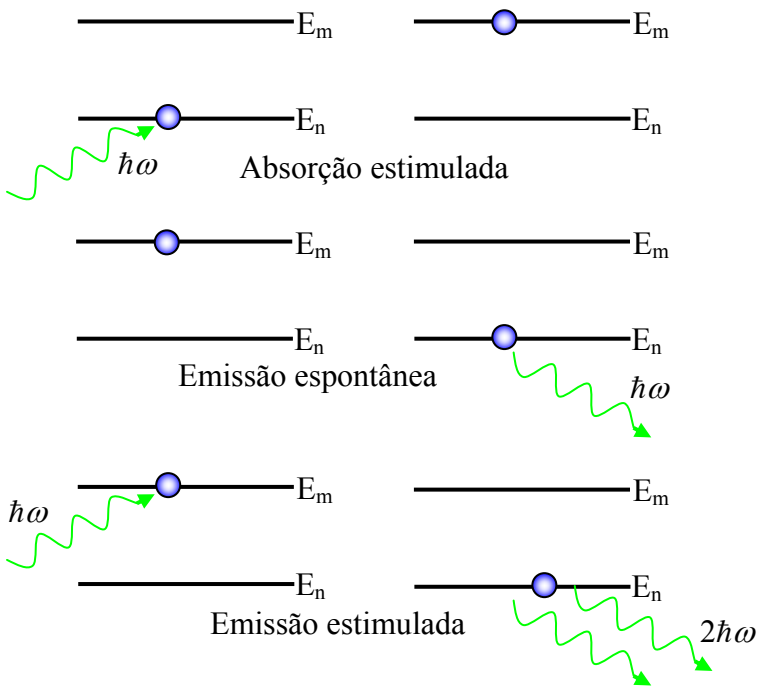


Figura 1.7 – Esquema de um sistema de dois níveis ilustrando os fenômenos de absorção estimulada, emissão espontânea a emissão estimulada.

Estimulando a absorção, nota-se um processo em que os sistemas atômicos ou moleculares submetidos a um campo eletromagnético de frequência ω absorvem um fóton com energia $\hbar\omega$. Como resultado da absorção, o átomo ou a molécula são elevados de um estado n a um superior m de maior energia. A absorção estimulada ocorre apenas quando a energia do fóton corresponde precisamente à separação das energias participantes do par de estados quânticos, dadas por:

$$E_m - E_n = \hbar\omega\,, \tag{1.78}$$

onde E_n e E_m são as energias do estado inicial n e o estado final m, ω é a frequência angular da radiação incidente, e $\hbar$ é a constante de Planck $(\hbar = h/2\pi)$. Se a condição $\omega = \omega_0$ for satisfeita, diz-se que a radiação ω está em ressonância com a transição molecular ω_0.

Quase imediatamente (geralmente após nano- ou picossegundos), as moléculas excitadas retornam do estado superior, m, para o menor estado, n, através da emissão de um fóton. Este processo é conhecido como emissão espontânea. A emissão espontânea é obviamente um efeito quântico, porque na Física Clássica o sistema pode ficar em um estado energético definitivo e com o

tempo infinitamente longo, quando nenhum campo externo é aplicado. A emissão espontânea na faixa espectral do visível é chamada de luminescência ou de fluorescência, quando ocorre a transição entre estados da mesma configuração, ou fosforescência, quando os estados inicial e final têm diferentes configurações. A emissão espontânea não está ligada com a radiação incidente, de qualquer maneira. A radiação incidente não afeta o tempo de vida do estado excitado de uma molécula da qual a emissão espontânea é emitida. Além disso, a emissão espontânea não é coerente, ou seja, os fótons emitidos não têm uma fase definida em relação aos outros. A emissão provém independente dos átomos ou moléculas, que não estão relacionados à fase com os outros.

Quando o campo eletromagnético externo é forte, a emissão não pode dar lugar apenas ao processo espontâneo, mas também sob o processo estimulado pelo campo. Este tipo de emissão é chamado de emissão estimulada, no qual o que foi estimulado na absorção é induzido pela radiação externa. Na emissão estimulada um fóton da radiação incidente interage com uma molécula que está num estado energético m maior. A interação resulta em uma dada energia quântica do campo de radiação por uma molécula, seguido por uma emissão simultânea e desprendendo do nível superior m para o nível mais baixo n. Em outras palavras, se uma molécula já está em um estado excitado, então se recebe um fóton, em que a energia quântica é igual à diferença de energia entre o seu nível atual e o nível mais baixo; assim, pode-se estimular uma transição inferior a esse estado, produzindo um segundo fóton da mesma energia. Em contraste com a emissão espontânea, a emissão estimulada exibe uma coerência de fase com o campo da radiação externa. Ela indica que a fase φ do campo elétrico incidente $E = E_0 \cos\left(\omega t + \vec{k} \cdot \vec{r} + \varphi\right)$ e da radiação de emissão estimuladas são os mesmos. Estes fótons emitidos têm tempo definido e uma relação de fase com o campo externo, e eles também possuem um tempo definido e a fase em relação uns com outros. Assim, a luz emitida tem um elevado grau de coerência. A coerência é um efeito quântico e requer um tratamento de mecânica quântica da interação entre a radiação e a matéria, que está além do escopo desta tese. No entanto, o conceito de coerência também pode ser entendido por meio de uma descrição clássica da radiação. Na descrição clássica das relações externas, um campo eletromagnético induz em um meio uma polarização forçada dos momentos de dipolo, oscilando em uma fase coerente com a fase da radiação

incidente. Os momentos de dipolo oscilante emitem radiação, por sua vez, coerente com as suas próprias oscilações. Uma descrição detalhada das interações clássicas entre o campo e os osciladores induzidos pode ser encontrada na literatura (HAKEN, 1984).

As transições estimuladas têm várias propriedades importantes:

i) a probabilidade de uma transição estimulada entre os estados m e n é diferente de zero apenas para o campo de radiação externa estar em ressonância com a transição, em que a energia do fóton $\hbar\omega$ da radiação incidente é igual à energia da diferença entre os estados, $E_m - E_n = \hbar\omega$;

ii) a radiação eletromagnética incidente e da radiação gerada pelas transições estimuladas têm as mesmas frequências, fases, plano de polarização e direção de propagação. Assim, a emissão estimulada é, de fato, completamente indistinguível a partir da estimulação do campo de radiação externa;

iii) a probabilidade de uma transição estimulada por unidade de tempo é proporcional à densidade energia do campo externo ρ_ω, que é a energia por unidade da frequência angular do intervalo entre ω e $\omega + d\omega$ no volume da unidade.

As propriedades de absorção estimulada, emissão estimulada e emissão espontânea discutidas até agora podem ser descritas usando as seguintes relações:

$$W_{nm}^{A} = B_{nm}\rho_\omega \quad \text{para absorção estimulada;} \tag{1.79}$$

$$W_{mn}^{SE} = B_{mn}\rho_\omega \quad \text{para emissão estimulada;} \tag{1.80}$$

$$W_{mn}^{SPE} = A_{mn} \quad \text{para emissão espontânea;} \tag{1.81}$$

onde W_{nm}^{A}, W_{mn}^{SE} e W_{mn}^{SPE} denotam as probabilidades de transições para absorção estimulada, emissão estimulada e emissão espontânea por unidade de tempo. As constantes da proporcionalidade B_{nm}, B_{mn} e A_{mn} são chamadas de coeficientes de Einstein.

Podem-se estabelecer relações entre B_{nm}, B_{mn} e A_{mn}. Para este efeito considera-se um ensemble de moléculas quânticas em equilíbrio com o campo das suas próprias radiações (absorvida e fótons emitidos), que é chamada radiação térmica. Este tipo de equilíbrio é muitas vezes considerado em física, e um exemplo espetacular de sua aplicação é a fórmula de Planck para a radiação de corpo negro.

Inicialmente, supõe-se que as moléculas quânticas são representadas por dois níveis quânticos não degenerados. Uma vez que o sistema está em equilíbrio com a radiação de campo, o número de transições por unidade de tempo a partir do estado superior $m \rightarrow n$ tem de ser igual ao número de transições a partir do estado inferior $n \rightarrow m$

$$N_{m \rightarrow n} = N_{n \rightarrow m} \ . \tag{1.82}$$

O número de transições, N, depende das probabilidades de transição por unidade de tempo W e do número de moléculas no estado inicial. A equação (1.82) pode ser escrita como

$$W_{m \rightarrow n} n_m = W_{n \rightarrow m} n_n \ . \tag{1.83}$$

Para o sistema em equilíbrio, as populações dos níveis quânticos são descritas pela distribuição Boltzmann

$$n_m = n_n e^{\left(-\frac{E_m - E_n}{K_B T}\right)} \ . \tag{1.84}$$

onde K_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura em Kelvin. Além disso, a probabilidade total das emissões $m \rightarrow n$ é a soma das emissões espontâneas W_{mn}^{SPE} e das emissões estimuladas W_{mn}^{SE}

$$W_{m \rightarrow n} = W_{mn}^{SPE} + W_{mn}^{SE} \ . \tag{1.85}$$

assim, realizando as substituições das equações (1.80 e 1.81) na equação (1.85), obtém-se,

$$W_{m \rightarrow n} = A_{mn} + B_{mn} \rho_\omega \ . \tag{1.86}$$

A probabilidade total da absorção $W_{m \rightarrow n}$ é igual à probabilidade de absorção estimulada W_{mn}^{A}, dada pela equação (1.79)

$$W_{m \rightarrow n} = W_{mn}^{A} = B_{nm} \rho_\omega \ . \tag{1.87}$$

Inserindo as equações (1.86) e (1.87) na equação (1.83) pode-se escrever como

$$\left(A_{mn} + B_{mn} \rho_\omega\right) n_m = B_{nm} \ \rho_\omega \ n_n \ . \tag{1.88}$$

Inserindo a equação (1.84) na equação (1.88) obtém a densidade de radiação ρ_ω

$$\rho_\omega = \frac{A_{mn}}{B_{mn}} \frac{1}{\frac{B_{nm}}{B_{mn}} e^{\left(\frac{E_m - E_n}{K_B T}\right)} - 1} \quad . \tag{1.89}$$

Pode-se comparar a equação (1.89) pela densidade de energia da radiação térmica ρ_ω descrita pela equação de Planck da radiação de corpo negro, dada por

$$\rho_\omega = \frac{\omega^2}{\pi c^3} \frac{\hbar\omega}{\left(e^{\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right)} - 1 \right)} . \tag{1.90}$$

A partir da comparação obtêm-se as seguintes relações para os coeficientes de Einstein

$$B_{nm} = B_{mn} \ , \tag{1.91}$$

e

$$A_{mn} = \frac{\omega^3 \hbar}{\pi c^3} B_{mn} \ . \tag{1.92}$$

Os leitores que estão interessados na derivação da equação de Planck podem ser mais bem visto na literatura (SHIMODA, 1986).

Quando os níveis m e n são degenerados, e os seus graus de degenerescência são g_m e g_n, a equação (1.91) é modificada para a forma

$$g_n B_{nm} = g_m B_{mn} \ . \tag{1.93}$$

Assim, podem-se obter as relações entre os coeficientes de Einstein. A primeira equação (1.91) indica que a probabilidade de emissão estimulada é igual à probabilidade de absorção estimulada. Uma dica prática a partir desta relação é que materiais caracterizados por uma forte absorção são esperados pela ocorrência, também, de uma grande emissão estimulada. A equação (1.92) indica que um material em que ocorre emissão espontânea não apresenta qualquer emissão estimulada. Essas relações simplesmente determinam as principais condições que devem ser levadas em conta quando se procuram materiais a serem empregados como o meio ativo de um laser.

Para obter um melhor conhecimento sobre a interação entre estes três processos calcula-se o coeficiente $\omega^3\hbar/\pi c^3$ na equação (1.92) para determinar a relação entre emissão espontânea A_{mn} e emissão estimulada B_{mn}. Para um laser de Argônio, em que o meio ativo são íons de argônio, apresenta uma emissão em torno de $\lambda = 514\,nm$ correspondente a $\omega = 36{,}64\,x\,10^{14}\,rad/s$, e o coeficiente $\omega^3\hbar/\pi c^3$ é em torno de $6\,x\,10^{-14}$. Isto indica que o coeficiente de emissão estimulada, B_{mn}, é muito maior do que o coeficiente de emissão espontânea, A_{mn}. No entanto, não indicam que a intensidade de emissão espontânea é pequena em comparação à intensidade de emissão estimulada. Este fato justifica a oposição do caso da temperatura ambiente ($T = 300K$), em que a emissão estimulada é negligentemente pequena. Na verdade, lembra-se das equações (1.79) e (1.81), em que é dada a emissão estimulada dependente do B_{mn}, bem como sobre a densidade de radiação térmica ρ_ω, em que é negligentemente pequena à temperatura ambiente. A Figura 1.8 mostra as características espectrais da distribuição de densidade da radiação térmica ρ_ω para várias temperaturas. Na temperatura $T = 300K$ a densidade de radiação térmica, ρ_ω, na faixa do visível $\omega = 36{,}64\,x\,10^{14}\,rad/s$ (514 nm) é muito pequena, considerando-se a seguinte relação entre intensidade de emissão espontânea e emissão estimulada calculada das equações (1.90) e (1.92):

$$\rho_\omega = \frac{A_{mn}}{B_{mn}} \frac{1}{e^{\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right)} - 1} \quad , \tag{1.94}$$

$$\frac{A_{mn}}{B_{mn}\rho_\omega} = e^{\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right)} - 1 \quad , \tag{1.95}$$

$$\frac{A_{mn}}{B_{mn}\rho_\omega} = 1{,}96\,x\,10^{40} \quad . \tag{1.96}$$

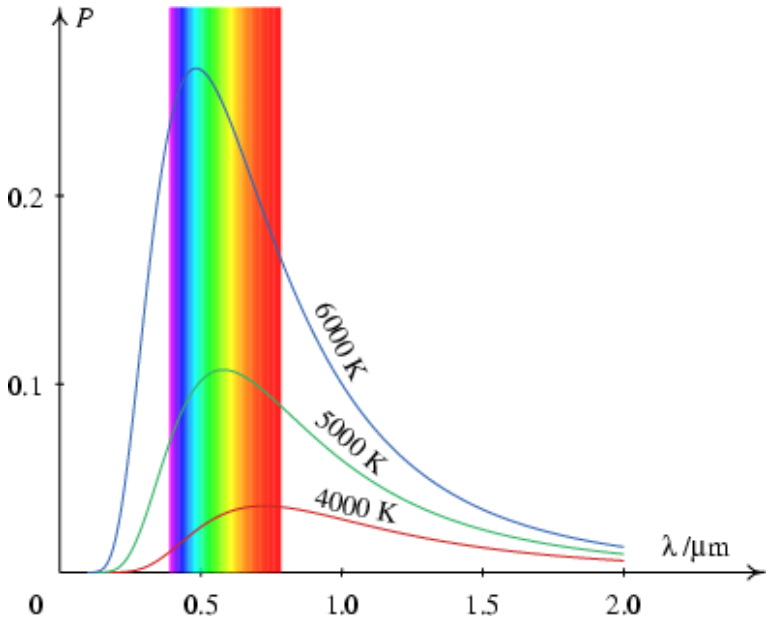


Figura 1.8 – Distribuição espectral da densidade de radiação térmica ρ_ω em diversas temperaturas. Fonte: fisica.fe.up.pt/fisica12/parte3.html

Pode-se calcular através da equação (1.95) que somente nas elevadas temperaturas como, por exemplo, 40000K, a intensidade de emissão estimulada torna-se comparável com a intensidade de emissão espontânea.

1.2.9 – TEMPO DE VIDA DE UM ESTADO EXCITADO

Suponha, agora, que você tenha uma garrafa cheia de átomos, com $N(t)$ deles no estado excitado. Como resultado da emissão espontânea, esse número irá diminuir à medida que o tempo passa, mais especificamente, em um intervalo de tempo dt você vai perder uma fração deles $A\,dt$

$$dN_b = -AN_b dt\,. \tag{1.97}$$

Resolvendo a equação (1.97) para $N_b(t)$ encontra-se

$$N_b(t) = N_b(0)e^{-At}\,. \tag{1.98}$$

Evidentemente, o numero remanescente no estado excitado decresce exponencialmente, com um tempo constante:

$$\tau = \frac{1}{A}\,, \tag{1.99}$$

onde τ é chamado de tempo de vida do estado (tecnicamente este é o tempo em que é tomado $N_b(t)$ para chegar $e^{-1} \approx 0,368$ do valor do estado inicial). Tipicamente, um átomo excitado tem muitos modos de decaimentos diferentes; assim, o tempo de vida é dado como:

$$\tau = \frac{1}{A_1 + A_2 + A_3 \ldots} = \sum_j \frac{1}{A_j} . \tag{1.100}$$

O cálculo do tempo de vida de uma emissão estimulada de um oscilador quântico é dado por $A_{b\to a} = \left(\omega^3 \hbar / \pi^2 c^3\right) B_{b\to a}$, onde $B_{b\to a} = \left(\pi / \varepsilon_0 \hbar^2\right) |\varsigma|^2$; assim, a taxa de transição

$$A_{b\to a} = \frac{\omega^3}{\pi \varepsilon_0 \hbar c^3} |\varsigma|^2 , \tag{1.101}$$

em correspondência, o tempo de vida é

$$\tau_b = \frac{\pi \varepsilon_0 \hbar c^3}{\omega^3 |\varsigma|^2} . \tag{1.102}$$

1.2.10 – INVERSÃO DE POPULAÇÃO DE UMA TRANSIÇÃO

O laser pode iniciar-se quando ocorre uma inversão de população do meio ativo, o que leva ao predomínio dos processos de emissão e absorção. Em um sistema de dois níveis E_m e E_n não é possível atingir a inversão da população, em que $n_n = n_m$ é um limite superior. Na prática, os meios ativos, tais como gases, líquidos e sólidos, têm sempre mais do que dois níveis de energia. Em lasers reais, um meio ativo, normalmente, envolve um grande número de níveis de energia complexos, incluindo o processo de emissão e relaxamento. No entanto, as principais características da inversão de população e de mecanismos de bombeamento podem ser entendidas por alguns estudos bastante simplificados, incluindo três e quatro níveis de energia. A Figura 1.9 mostra um típico esquema de energia laser de três níveis, como o laser de rubi.

Os três níveis de sistema são caracterizados por energias E_0, E_1, E_2 com $E_1 > E_2$. Inicialmente, todos os átomos ou moléculas se encontram no nível mais baixo de energia, E_0. A excitação, fornecendo um bombeamento de energia

$\Delta E = E_1 - E_0$, transfere certo número de moléculas a partir do nível E_0 para o nível energeticamente mais elevado E_1. Normalmente, o nível E_1 representa uma banda larga, de modo que o bombeamento possa ser realizado ao longo de uma faixa energética. As moléculas excitadas em E_1 retornam ao nível fundamental E_0 escolhendo um dos dois possíveis caminhos: i) diretamente radiativa ou não radiativa, retornando ao E_0; ou ii) indiretamente, dividindo-se em transição não radiativa $E_1 \rightarrow E_2$, seguida por uma transição radiativa para o estado fundamental $E_2 \rightarrow E_0$. Na realidade, na maioria dos lasers que tem moléculas excitadas, a transição é realizada pelo caminho indireto (ii), em que ocorre a dissipação de energia com rápidas transições não radiativas para o nível intermediário E_2, estado metastável. O estado metastável representa um estado excitado em que uma molécula excitada torna-se armadilhada devido às transições proibidas. As transições proibidas são as que quebram as regras de seleção das transições moleculares dentro da aproximação via dipolo. Por exemplo, a transição eletrônica singleto-tripletos é proibida dentro da aproximação de dipolo, embora ela ocorra em sistemas reais. As moléculas excitadas podem permanecer num estado metastável por tempos muito longos – microssegundos, e mesmo milissegundos. Para a comparação do maior tempo de vida do estado eletrônico excitado, ela é de apenas 10^9 s ou menor. A existência de um estado metastável facilita a realização da inversão de população e, de fato, é de extrema importância para ocorrer à ação laser. No que diz respeito ao fato de que a vida no estado E_2 é muito mais longa do que a do estado E_1, é possível criar a inversão da população entre os estados E_2 e E_0 ($E_2 > E_0$) por bombeamento do sistema de E_0 para E_1. Quando a condição de inversão de população $n_2 > n_0$ é alcançada, a intensidade de emissão no ressonador óptico torna-se maior do que a absorção e estimula-se a radiação, produzindo a saída do feixe a laser.

Para as pequenas intensidades de radiação, não atingindo a saturação (que é o equilíbrio entre os ganhos e as perdas), a emissão estimulada pode ser descrita na forma análoga à da fórmula de absorção Beer-Lambert:

$$I_L = I_0 \, e^{-\alpha(\omega)L}, \tag{1.103}$$

onde I_0 é uma intensidade de luz incidente e I_L é uma intensidade após a passagem pelo percurso óptico L. Nos processos de absorção, o coeficiente de $\alpha(\omega)$ é positivo, porque $I_0 > I_L$ é chamado de coeficiente de absorção. Quando a inversão de população é criada, $n_2 > n_0$, o sistema começa a emitir radiação, de modo que $I_L > I_0$ e um $\alpha(\omega)$ coeficiente de expressão tem de ser negativo. A situação deste tipo de expressão Beer-Lambert pode ser escrita como

$$I_L = I_0\, e^{-B(\omega)L}, \tag{1.104}$$

onde $B = -\alpha$ é chamado coeficiente de ganho de baixo sinal. A equação (1.104) diz que a luz é adquirida $e^{-B(\omega)L}$ vezes passando por um percurso óptico de comprimento L.

Para tornar a situação mais realista, devem-se considerar as perdas na cavidade óptica causada pela dispersão, refração, difração, aquecimento médio da dispersão e absorção das componentes do meio ativo que são inativos em transições laser. Denotando perdas como α_S ($\alpha_S > 0$), pode-se modificar a equação (1.104) para a forma

$$I_L = I_0\, e^{-(B(\omega)+\alpha_S)L} \quad . \tag{1.105}$$

Inicialmente, a radiação óptica em um ressonador não tem propriedades típicas de um feixe de radiação laser. Um meio ativo, no qual acaba de iniciar a ação laser, emite uma mistura de emissão espontânea e emissão estimulada em cada sentido com luz monocromática, não polarizada. No entanto, no que diz respeito ao fato de que o meio ativo se situa entre dois espelhos de um ressonador óptico, o processo de radiação ordenando se inicia; primeiro por causa da condição da onda fundamental da equação (1.31) e pelo fato de o número de modos na cavidade óptica ser bastante reduzido, em que a luz monocromática propaga-se mais ao longo do eixo ressonador óptico; em segundo lugar, torna-se a luz polarizada e coerente. A coerência é a característica distintiva da luz laser proveniente de diferentes fontes de radiação – tanto o alto grau de correlação das frentes de onda, da fase e da correlação no tempo. Este recurso é chamado de coerência espacial e temporária; em terceiro lugar, múltiplas reflexões sobre espelhos criam *feedbacks* positivos, porque a luz propaga-se no ressonador várias vezes através de um meio ativo. Após 2n passagens através do ressonador óptico de comprimento L, obtêm-se

$$G^{(2n)} = \frac{I_L^{(2n)}}{I_o} = \left(R_1 R_2\right)^n \, e^{-2n\left(B(\omega)-\alpha_S\right)L} \quad , \tag{1.106}$$

onde $G^{(2n)}$ é a relação entre a intensidade $I_L^{(2n)}$ após $2n$ passagens através do ressonador óptico de comprimento L e da intensidade inicial. I_0, R_1 e R_2 são os coeficientes de reflexão sobre os espelhos Z_1 e Z_2, respectivamente.

Os lasers podem ser divididos em laser de onda contínua (*Continuous Wave* - CW) e laser pulsado. Para o laser CW, a intensidade da luz emitida é constante no tempo. Este regime de trabalho é alcançado quando o ganho é igual às perdas depois do tempo de ida e volta através do ressonador. O fator B na equação (1.106), no limite de $G^{(2n)} = 1$, é chamado de ganho de B_t. Quando $G^{(2n)} > 1$ (o ganho alcançado após a ida e volta através do ressonador), todas as passagens seguintes causam uma amplificação da luz emitida pelo laser. Esta condição é necessária para trabalhar em um laser de regime de pulso.

O exemplo mais característico de um laser de três níveis, com um estado metastável como discutido acima, é o laser rubi. O meio ativo deste laser é um cristal cor de rubi (Al_2O_3), onde uma pequena fração dos íons de alumínio Al^{3+} são substituídos pelos íons de cromo Cr^{3+}. O cristal é bombeado por uma lâmpada de *flash* excitando os íons Cr^{3+} a partir do nível eletrônico fundamental E_0 ao nível excitado E_1, que é efetivamente feito de uma série de subnível resultante da interação entre um elétron e as vibrações da rede cristalina. A rápida transição não radiativa a partir do estado E_1, caracterizada por um tempo de vida em torno de 50 ns, causa a população do nível metastável E_2 do íon de Cr^{3+}, em que tem um tempo de vida em torno de 5 ms. Se o *flash* emite luz, suficientemente intenso, bombeando-a, é possível produzir a inversão de população criada no meio ativo laser entre os níveis E_2 e E_0, mostrados na Figura 1.9.

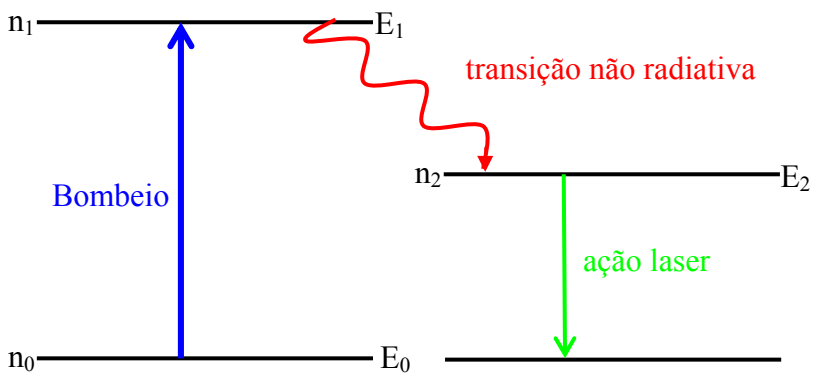


Figura 1.9 – Diagrama de energia de um laser de três níveis.

A inversão de população pode ser conseguida aumentando a população do estado acima do metastável ou diminuindo a população do estado abaixo. Este último não pode ser utilizado no laser de três níveis, porque a transição laser ocorre entre o estado metaestável excitado E_2 e o menor nível de energia – o estado fundamental E_0. Isto indica que há uma competição entre o esvaziamento e a população do estado E_0, o que leva a uma eficiência muito menor da inversão de população que pode ser conseguida no laser de quatro níveis na Figura 1.10.

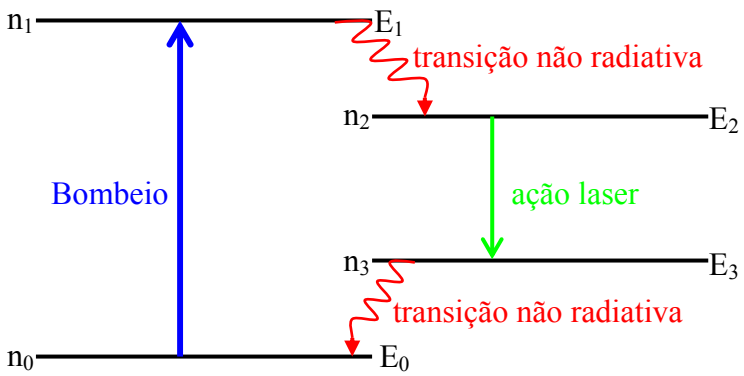


Figura 1.10 – Diagrama de energia de um laser de quatro níveis.

Neste caso, o nível E_3 preenchido com o resultado da transição laser $E_2 \rightarrow E_3$ é esvaziado rapidamente em uma transição de baixa radiação $E_3 \rightarrow E_0$. O sistema de quatro níveis permite um considerável aumento na eficiência de inversão da população sem adicionar energia de bombeio.

Um exemplo mais característico do laser de quatro níveis é um laser de neodímio Nd:YAG (o meio ativo sólido é o cristal de garnet alumínio ítrio (YAG) dopado com íons de neodímio - Nd^{3+}) e um laser corante (meio ativo líquido). O laser de íons de argônio, Ar^{+}, frequentemente utilizado em laboratórios de espectroscopia molecular, não é um laser de quatro níveis. No entanto, pode ser tratado como um caso especial de um laser de quatro níveis, com um bombeio preliminar causando a ionização dos átomos de Argônio mostrados na Figura 1.11.

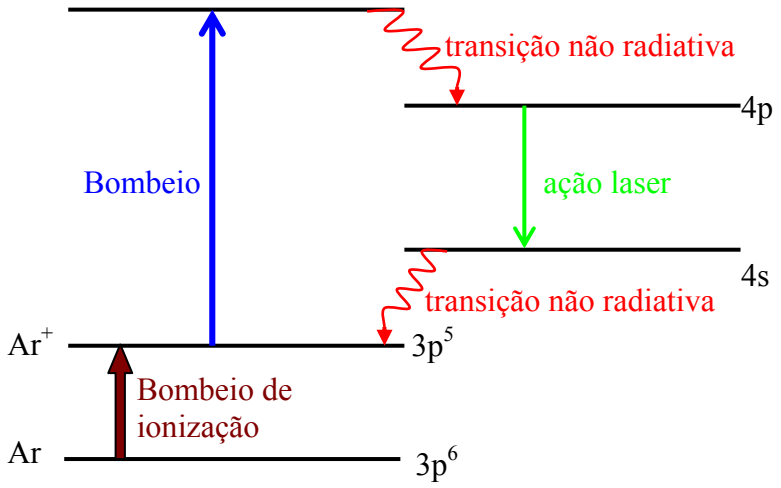


Figura 1.11 – Diagrama de energia para um laser de íons de Argônio.

1.2.11 – AMPLIFICAÇÃO ÓPTICA E SATURAÇÃO DE UM ESTADO

Em equilíbrio termodinâmico, a população dos estados de energia é descrita pela distribuição Boltzmann. Isto indica que, em qualquer temperatura, a maioria das moléculas normalmente fica em estados de menor energia. Esta afirmação não é sempre verdade, pois níveis de rotação exibem um alto grau de degeneração; e uma vez que as probabilidades de transições estimuladas a partir do menor estado energético para o estado energeticamente mais elevado (absorção) e deste estado para o estado de menor energia (emissão estimulada) são iguais, o número total de transições para cima é maior que o número de transições descendentes, bem como o sistema absorve a energia de radiação.

$$\frac{\partial \rho_{\omega}}{\partial t} < 0, \qquad (1.107)$$

onde ρ_{ω} é a densidade de energia do campo externo, que é a energia por unidade de frequência angular a partir do intervalo entre ω e $\omega + d\omega$ em unidade volume.

A fim de amplificar a radiação incidente $(\partial\rho_\omega/\partial t > 0)$, a inversão de população tem de ser atingida quando

$$\frac{n_m}{g_m} > \frac{n_n}{g_n}, \tag{1.108}$$

onde n_m e n_n é o número de moléculas em m e n níveis energéticos, e g_m e g_n são números de degenerescência dos níveis de energia.

Quando a inversão de população é atingida, a tradicional equação de Beer-Lambert $I = I_0 \exp(-\alpha\, x)$ perde o seu sentido. É pressuposto de que o coeficiente de absorção α é constante, válido apenas na óptica linear, quando a radiação incidente é de baixa intensidade e a variação do equilíbrio termodinâmico é negligente. Quanto maior intensidade da radiação for empregada, mais e mais moléculas são transferidas para um nível maior de energia e o estado de saturação é alcançado:

$$\frac{n_m}{g_m} = \frac{n_n}{g_n}. \tag{1.109}$$

Isto indica que o sistema seja transparente, não ocorrendo absorção e emissão de energias dominantes. A equação de Beer-Lambert $I = I_0 \exp(-\alpha\, x)$ pode ser mantida formalmente se assumir que α = 0. Com o crescimento da intensidade de radiação incidente, o sistema atinge o estado denominado inversão de população, que é $n_m/g_m > n_n/g_n$ e começa a emitir mais energia do que ele absorve (formalmente o coeficiente de absorção torna-se negativo $\alpha < 0$). A Figura 1.12 ilustra estas três situações.

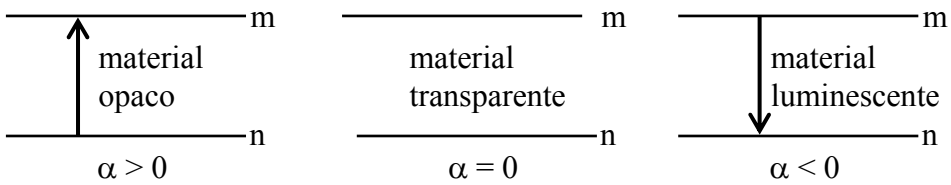


Figura 1.12 – Dependência do coeficiente de absorção em função da intensidade de radiação incidente na faixa da óptica não linear.

Estima-se qual magnitude da intensidade do feixe de bombeio têm de ser utilizados para atingir o estado de saturação. Para simplificar, considere o sistema de dois níveis $n \to m$, embora, como foi dito anteriormente, apenas a saturação

$n_m/g_m = n_n/g_n$ pode ser alcançada, e não a inversão de população. Assumindo que $N_0 = n_n + n_m$ seja o número total de moléculas por unidade de volume, n_n e n_m são os números de moléculas no nível n e m. O número de população no nível m é descrito por

$$\frac{dn_m}{dt} = W(n_n - n_m) - \frac{n_m}{\tau}, \tag{1.110}$$

onde

$$W = B_{mn}\rho_\omega . \tag{1.111}$$

Na equação (1.110), o primeiro termo caracteriza processos de absorção e emissão estimulados, enquanto o segundo termo descreve a emissão espontânea ou o decaimento do estado excitado de baixa radiação caracterizado por um tempo de vida τ. Expressando n_m com $\Delta n = n_n - n_m$,

$$N_0 = n_n + n_m = (n_n - n_m) + 2n_m = \Delta n + 2n_m , \tag{1.112}$$

e substituindo na equação (1.110), obtém-se

$$\frac{1}{2}\frac{d(\Delta n)}{dt} = -W\,\Delta n + \frac{N_0}{2\tau} - \frac{\Delta n}{2\tau} = -\Delta n\left(W + \frac{1}{2\tau}\right) + \frac{N_0}{2\tau} . \tag{1.113}$$

Supondo que o estado estacionário é atingido, $d\Delta n/dt = 0$, obtém-se da equação (1.113) a identidade dada como

$$-\Delta n\left(W + \frac{1}{2\tau}\right) + \frac{N_0}{2\tau} = 0 . \tag{1.114}$$

Resolvendo a equação (1.114) tem-se

$$\Delta n = \frac{N_0}{2W\tau + 1} . \tag{1.115}$$

Quando a intensidade da luz aumenta, W aumenta enquanto Δn decrescente. A probabilidade W está relacionada com a densidade da radiação incidente, de acordo com a equação (1.111). Pode-se mostrar que W está relacionada com a intensidade de radiação I (que é a energia de fótons por superfície de 1 cm^2 durante o tempo de 1 s) como segue

$$W = \frac{\sigma I}{h\nu}, \tag{1.116}$$

onde σ é a secção transversal de absorção. A secção transversal de absorção σ está relacionada com o coeficiente de absorção α por $\alpha = \sigma N$, onde N é o número de moléculas por $1\ cm^3$. A dimensão da secção transversal de absorção σ é o

cm^2, e os valores típicos estão na faixa de $10^{12} - 10^{24} cm^2$, dependendo da faixa espectral. Para a faixa do visível são da ordem de $10^{16} cm^2$. Substituindo a equação (1.116) na (1.115), obtém-se

$$\Delta n = \frac{N_0}{2\frac{\sigma I}{h\nu}\tau + 1}. \tag{1.117}$$

Assumindo que a intensidade de saturação seja

$$I_S = \frac{h\nu}{2\sigma\tau}. \tag{1.118}$$

A equação (1.117) pode ser reescrita como:

$$\Delta n = \frac{N_0}{\frac{I}{I_S} + 1}. \tag{1.119}$$

O parâmetro I_S é chamado de parâmetro de saturação, que é uma importante medida da inversão de população. Quando $I = I_S$, recebe um $\Delta n = (1/2)N_0$, e $n_1 = (3/4)N_0$, $n_2 = (1/4)N_0$ na equação (1.119). Isto indica que, embora a inversão de população ainda não tenha sido realizada, uma significativa fração de moléculas já está no estado excitado E_2. A plena saturação será alcançada através de um maior aumento da intensidade, quando $I >> I_S$, $\Delta n \to 0$ e $n_2 = n_1$. O parâmetro de saturação, I_S, tem uma simples interpretação física, uma vez que a equação (1.118) pode ser reformulada para obter

$$\frac{I_S\,\sigma}{h\nu} = \frac{1}{2\tau}. \tag{1.120}$$

O termo $I_S\,\sigma/h\nu$ denota a taxa média de absorção por unidade de energia de radiação, enquanto que $1/(2\tau)$ descreve a taxa média de relaxamento espontâneo. Portanto, o parâmetro de saturação I_S denota tal intensidade de luz incidente, em que a taxa de bombeio do sistema (transições ascendentes) é igual à taxa de relaxamento espontâneo (transições descendentes). Quando isto acontece, a saturação começa a se desenvolver. Admitindo que $\sigma = 10^{-16} cm^2$ e a taxa de relaxação é da ordem de $\tau = 10^{-6} s$, pode-se calcular a intensidade de saturação I_S em cerca de $1 - 2\,kW/cm^2$. Um típico laser de Argônio de 1 W, utilizado em experimentos de espalhamento Raman espontâneo, emite um feixe de intensidade

da ordem de $I = 1\,W/(0{,}1\,mm)^2$ e então $I = 0{,}1\,kW/cm^2$. Assim, a intensidade não é alta o suficiente para induzir a inversão de população e para o bombeio, por exemplo, de um corante ou laser de safira. Maiores potências como de $5-8\,W$ são necessárias para atingir esse objetivo.

A condição da equação (1.120) determina o parâmetro de saturação para lasers que trabalham no regime contínuo. A saturação é uma condição para lasers pulsantes:

$$I_S\,\tau_p = \frac{h\nu}{\gamma\sigma}, \tag{1.121}$$

onde τ_p é a duração de pulso, $\gamma = 1 + g_2/g_1$, quando $g_2 = g_1$ logo $\gamma = 2$. Esta alteração resulta do fato de que τ_p é mais curto que o tempo de vida τ, caracterizando o sistema de relaxamento, que não é essencialmente longo.

1.3 – HAMILTONIANO DE ÁTOMOS PESADOS

Para átomos pesados observam-se transições que são proibidas pela Mecânica Quântica. Diante disso, determinou-se um Hamiltoniano do sistema e aplicaram-se métodos de aproximações.

Inicialmente, admitiu-se que os estados eletrônicos dos átomos pesados sofreriam interações com as cargas elétricas encontradas no cristal constituído por este. Essas interações seriam provenientes de um campo elétrico gerado pelo potencial do campo cristalino. Assim, o Hamiltoniano do sistema seria da forma:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{LS} + H_{cc}\,. \tag{1.122}$$

A parte H_{ee} está relacionada com a interação elétron-elétron, em que contém dois parâmetros chamados de parâmetros de Racah. Estes se referem à separação dos termos de íon livre devido à Repulsão Coulombiana entre os elétrons. É importante observar que os parâmetros, ao fornecerem a energia de repulsão intereletrônica para o íon livre, fornecem também o tipo de ligação predominante entre o íon dopante e os ligantes. Quanto menor o seu valor na presença do campo cristalino em comparação ao íon livre, mais covalente o caráter da ligação dopante-ligante.

A parte H_{LS} é chamada de Hamiltoniano de interação de spin-órbita. Esta interação gera desdobramentos adicionais dos níveis do íon livre em cristais,

causados pela interação entre o momento orbital e o momento de spin do elétron do orbital.

Já o H_{cc}, chamado de Hamiltoniano do campo cristalino, é responsável pelo desdobramento dos termos de energia dos íons livres na presença de um campo cristalino. Este parâmetro depende da carga efetiva dos ligantes, do valor médio do raio orbital e da distância íon-ligante.

O Campo Cristalino H_{cc} pode receber certas denominações, como fraco, médio e forte, de acordo com sua intensidade quando comparados à H_{ee} e à H_{LS} , assim como mostra a Figura 1.13.

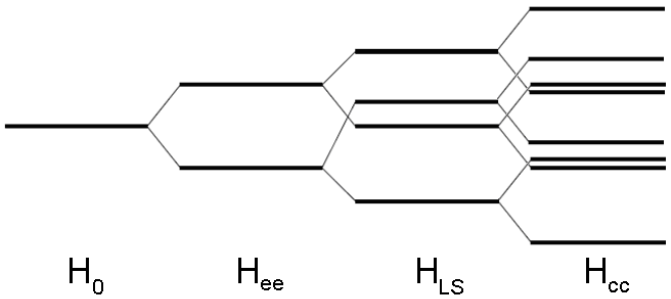


Figura 1.13 – Desdobramento de níveis provenientes das interações, representado por um simples diagrama de energia quando H_{cc} é fraco.

Primeiramente, para um campo cristalino forte ($H_{cc} > H_{ee} > H_{LS}$), este deve ser maior que o acoplamento spin-órbita e da mesma ordem de grandeza que a interação eletrostática. É característico nos íons do grupo do Paládio ($4d^n$) e da Platina ($5d^n$). O valor da energia correspondente ao desdobramento gerado por esse campo apresenta acima de 20000 cm^{-1}, ou seja, energia maior que 2,48 eV (500 nm).

Pode-se definir um campo cristalino médio quando apresenta valor menor que a interação eletrostática e maior que a interação spin-órbita ($H_{ee} > H_{cc} > H_{LS}$). Este é característico nos metais de transição do grupo do ferro ($3d^n$). O desdobramento gerado pelo campo cristalino é da ordem de 10000 – 20000 cm^{-1}, isto é, 1,24 – 2,48 eV (1000 – 500 nm).

Finalmente, define-se campo cristalino fraco quando apresenta valor menor que as demais interações ($H_{ee} > H_{LS} > H_{cc}$). Este caracteriza os Lantanídeos ($4f^n$) e os Actinídeos ($5f^n$). Os desdobramentos são da ordem de 50 – 400 cm^{-1}, correspondendo a 6,2 – 49,6 meV (200 – 25 μm)

Reescrevendo o Hamiltoniano do sistema, vem:

$$H=\left(\frac{-\hbar^2}{2}\sum_i\frac{1}{m_i}\nabla^2-\sum_i\frac{Ze^2}{\left|\vec{r}_i-\vec{R}_0\right|}\right)+\sum_{j>i}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i-\vec{r}_j\right|}+\sum_i\xi_i\vec{L}\cdot\vec{S}+\sum_i\sum_j\frac{Ze^2}{\left|\vec{r}_i-\vec{R}_j\right|}\ . \quad (1.123)$$

O primeiro termo entre parênteses representa a interação de cada elétron com o núcleo, isto é, considerado como uma interação devido ao campo central e pertencente ao Hamiltoniano não perturbado (H_0).

O segundo termo representa a interação eletrostática entre os elétrons dos próprios íons Lantanídeos, ou seja, os Terras Raras (H_{ee}).

O terceiro termo pertence à Interação spin-órbita, dos elétrons dos íons dos Terras Raras (H_{LS}).

Finalmente, o último termo representa a interação devida ao campo cristalino (V_{cc}), que corresponde à interação do elétron do íon Terra Rara com os íons circunvizinhos que se encontram numa posição $\vec{R}_j$. O campo cristalino depende exclusivamente das características do material hospedeiro e existem certos parâmetros que modelam as características próprias de cada material.

1.3.1 – POTENCIAL DE CAMPO CRISTALINO

O potencial cristalino pode ser expresso mediante uma expansão do potencial eletrostático em função dos polinômios de Legendre $P_k(\cos\theta_k)$. Então

$$\frac{Ze^2}{\left|\vec{r}_i-\vec{R}_j\right|}=\frac{Ze^2}{R_j}\sum_{l=0}\left(\frac{r_i}{R_j}\right)^l P_l\left(\cos\Theta_{ij}\right)\ . \quad (1.124)$$

$$P_l\left(\cos\Theta_{ij}\right)=\frac{4\pi}{(2l+1)}\sum_{m=-l}Y_{lm}^*\left(\theta_j,\varphi_j\right)Y_{lm}\left(\theta_i,\varphi_i\right)\ . \quad (1.125)$$

Finalmente, o Hamiltoniano do potencial cristalino em termos dos harmônicos esféricos pode ser expresso como:

$$\frac{Ze^2}{\left|\vec{r}_i-\vec{R}_j\right|}=Ze^2\sum_{l=0}\sum_{m=-l}\frac{r_i^l}{R_j^{l+1}}\sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}}Y_{lm}^*\left(\theta_j,\varphi_j\right)\sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}}Y_{lm}\left(\theta_i,\varphi_i\right). \quad (1.126)$$

Reescrevendo a equação (1.41)

$$=\sum_{l=0}\sum_{m=-l}\left[\frac{Ze^2}{R_j^{l+1}}\sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}}Y_{lm}^*\left(\theta_j,\varphi_j\right)\right]r_i^l\left[\sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}}Y_{lm}\left(\theta_i,\varphi_i\right)\right] \quad (1.127)$$

$$= \sum_{l,m} A_{lm}\, r_i^{\,l}\, C_m^{(l)} \ , \tag{1.128}$$

onde

$$C_m^{(l)} = \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} Y_{lm}(\theta_i, \varphi_i) \ , \tag{1.129}$$

$$A_{lm} = \frac{Ze^2}{R_j^{\,l+1}} \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} Y_{lm}^*(\theta_j, \varphi_j) \ . \tag{1.130}$$

O Hamiltoniano pode ser reescrito como

$$V_{cc} = \sum_{l,m} A_{lm} D_m^{(l)} \ , \tag{1.131}$$

onde

$$D_m^{(l)} = r_i^{\,l}\, C_m^{(l)} \ , \tag{1.132}$$

$$Y_{lm}(\theta_i, \varphi_i) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l-1)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta_i) e^{(im\varphi_i)} \ , \tag{1.133}$$

$$P_l^m(x = \cos\theta_i) = (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^m P_l(x)}{dx^m} \ . \tag{1.134}$$

1.3.2 – MOMENTO DE DIPOLO

O novo operador momento dipolo elétrico pode ser expresso em termos do harmônico esférico, como $P = -e\sum_i \sum_m r_i C_m^{(l)}(\theta_i, \varphi_i)$, onde r_i é a coordenada radial do i-ésimo elétron. $C_{l,m}$ é o m-ésimo componente do harmônico esférico de ordem l e θ_i, φ_i são as coordenadas do i-ésimo elétron. Para o íon Terra Rara, o campo cristalino geralmente é fraco se comparado à interação eletrônica e spin-órbita, em que permite considerar o campo cristalino como uma perturbação.

1.4 – MODELO PROPOSTO POR JUDD E OFELT

Adotando o modelo estático e expandido do campo cristalino V_{cc} em uma série harmônica esférica, obtém-se a seguinte expansão (JUDD, 1962; OFELT, 1962):

$$V_{cc} = \sum_{t,p} A_{tp} D_p^{(t)} \ , \tag{1.135}$$

onde A_{tp} são parâmetros em que se depende especificamente da simetria cristalina fundamental. Este potencial pode ser separado em termos de paridade t par e de paridade t ímpar, dado como:

$$\mathrm{H} = H + V_{cc}^{par} + V_{cc}^{impar} \ , \tag{1.136}$$

onde *H* é o operador de paridade par (eletrostática, spin-órbita) e V_{cc}^{par} o potencial do campo cristalino de ordem t pares. Este tem a funcionalidade de misturar os estados e V_{cc}^{impar} o potencial de termos t ímpares, em que estes geram a degenerescência dos estados starks. Podendo resumir como:

$$\mathrm{H}\left|\phi_a\right\rangle = \left(H + V_{cc}^{par}\right)\left|\phi_a\right\rangle = E_a^*\left|\phi_a\right\rangle , \tag{1.137}$$

onde

$$\left|\phi_a\right\rangle = \sum A_a \left| f^x \alpha SLJJ_z \right\rangle \ , \tag{1.138}$$

a soma se estende ao longo dos números quânticos e o número “A” é real.

Segundo Condon e Shortley (CONDON, 1935), define-se que a linha de força entre dois níveis a e b é dada por:

$$S(a,b) = \sum_{\alpha,\beta} \left|\left\langle \alpha \left|\hat{v}\right| \beta \right\rangle\right|^2 \ , \tag{1.139}$$

onde $\hat{v}$ é o operador momento dipolo elétrico (**P**) ou magnético (**M**), e a e b são as componentes dos estados α e β, respectivamente. Os operadores momento dipolo magnético e elétrico são dados por:

$$\vec{M} = -\frac{e}{2\mu c} \sum \left(\vec{l}_i + 2\vec{s}_i\right) , \tag{1.140}$$

$$\vec{P} = -e \sum_i \vec{r}_i \ , \tag{1.141}$$

respectivamente, onde e é a carga e μ a massa do elétron.

Adotou-se a descrição de Racah do tensor irredutível nos operadores das equações (1.140 – 1.141), e utilizou-se a conversão de fase de Fano e Racah. A componente tensorial do vetor $\vec{v}$ é dada por:

$$v_1^{(1)} = \frac{-iv_x + v_y}{\sqrt{2}} \ , \tag{1.142}$$

$$v_0^{(1)} = iv_z \ , \tag{1.143}$$

$$v_{-1}^{(1)} = \frac{iv_x + v_y}{\sqrt{2}} \quad . \tag{1.144}$$

Nesta notação, suprimiu-se as constantes $-e/2\mu c$ e $-e$. Reescrevendo o cálculo da equação (1.140) e (1.141) vem

$$M = \sum L_i^{(1)} + 2S_i^{(1)} \quad , \tag{1.145}$$

$$P^{(1)} = \sum_i rC_i^{(1)} \quad , \tag{1.146}$$

onde $C_i^{(1)}$ é um operador tensorial normalizado do polinômio de Legendre e o subscrito i indica que este é um operador de uma partícula. A linha de força é dada por:

$$S(a,b) = \sum_{\alpha,\beta} \left(\left| \langle \alpha | \hat{v}_1^{(1)} | \beta \rangle \right|^2 + \left| \langle \alpha | \hat{v}_0^{(1)} | \beta \rangle \right|^2 + \left| \langle \alpha | \hat{v}_{-1}^{(1)} | \beta \rangle \right|^2 \right) \quad . \tag{1.147}$$

Uma vez que a radiação do íon com o cristal é polarizada, separa-se a linha de força em dois termos como indicado nos parênteses, denotando o primeiro termo por $S\sigma$ e o segundo por $S\pi$, correspondendo à polarização σ e π para a transição dipolo elétrico, respectivamente.

$$S(a,b) = S_\sigma(a,b) + S_\pi(a,b) \quad . \tag{1.148}$$

Como as polarizações, σ e π são intercargas, então não há sentido em relacioná-las com a transição dipolo magnético.

Os cálculos serão feitos para o ρ-ésimo componente do operador dipolo e o resultado será substituído na equação (1.148), dependendo de qual tipo de transição estará sendo considerada. A probabilidade de transição é relacionada com a linha de força através dos coeficientes de Einstein A e B,

* Emissão espontânea

$$A_{\sigma(\pi)}(\alpha,\beta) = \frac{64\pi^4 \upsilon^3}{3h} S_{\sigma(\pi)}(\alpha,\beta) \quad . \tag{1.149}$$

* Absorção

$$B_{\sigma(\pi)}(\alpha,\beta) = \frac{8\pi^3}{3h^2 c} S_{\sigma(\pi)}(\alpha,\beta) \quad , \tag{1.150}$$

onde υ é a frequência em cm^{-1} entre os dois considerados, e a integral da radiação ao longo de uma esfera de forma que qualquer efeito angular pode ser desconsiderado.

1.4.1 – TRANSIÇÃO DIPOLO MAGNÉTICO

A teoria para a transição do dipolo magnético é bem conhecida, e por isso a aplicação para o campo cristalino é um problema a ser visto. Como o operador dipolo magnético é de paridade par, para uma primeira aproximação restringe-se a interação para os estados da configuração para os estados da configuração $4f^X$, o $|\phi_a\rangle$ da equação (1.138). A linha de força do dipolo magnético pode ser definida como:

$$S(J,J') = \left|\left\langle f^x \alpha SLJJ_z \left| \vec{m}_L + \vec{m}_S \right| f^x \alpha S'L'J'J_z' \right\rangle\right|^2 , \tag{1.151}$$

onde

$$\vec{m}_L = -\frac{e}{2\mu c}\vec{L} , \tag{1.152}$$

$$\vec{m}_S = -\frac{e}{\mu c}\vec{S} . \tag{1.153}$$

Então

$$S(J,J') = \left|\left\langle f^x \alpha SLJJ_z \left| -\frac{e}{2\mu c}\vec{L} - \frac{e}{\mu c}\vec{S} \right| f^x \alpha S'L'J'J_z' \right\rangle\right|^2 , \tag{1.154}$$

$$S(J,J') = \left|\left\langle f^x \alpha SLJJ_z \left| -\frac{e}{2\mu c}\vec{L} - \frac{e}{2\mu c}2\vec{S} \right| f^x \alpha S'L'J'J_z' \right\rangle\right|^2 , \tag{1.155}$$

$$S(J,J') = \left(-\frac{e}{2\mu c}\right)^2 \left|\left\langle f^x \alpha SLJJ_z \left| \vec{L} + 2\vec{S} \right| f^x \alpha S'L'J'J_z' \right\rangle\right|^2 . \tag{1.156}$$

A componente ρ-ésimo da linha de força para a transição entre níveis $|f^x \alpha SLJJ_z\rangle$ e $|f^x \alpha S'L'J'J_z'\rangle$ pode ser dada por:

$$S_\rho(a,b) = \left|\sum A(a,J)A(b,J)\left\langle f^x \alpha SLJJ_z \left| M_\rho^{(1)} \right| f^x \alpha S'L'J'J_z' \right\rangle\right|^2 , \tag{1.157}$$

onde o somatório estende-se ao longo do conjunto dos números quânticos $\alpha SLJJ_z$ e $\alpha' S'L'J'J_z'$.

Nesta notação, o elemento de matriz da equação (1.157) é

$$\left\langle f^x \alpha SLJJ_z \left| M_\rho^{(1)} \right| f^x \alpha S'L'J'J_z' \right\rangle = \delta_{\alpha,\alpha'}\, \delta_{L,L'}\, \delta_{S,S'}\, i(-1)^{J-J_z} M , \tag{1.158}$$

onde

$$M = g(SLJ)\sqrt{J(J+1)}\begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -J_z & \rho & J_z' \end{pmatrix}, \quad J' = J \ , \tag{1.159}$$

$$M = \sqrt{(S+L+1)^2 - J^2}\sqrt{J^2 - (L-S)^2}\begin{pmatrix} J & 1 & J-1 \\ -J_z & \rho & J_z' \end{pmatrix}, \ J' = J-1 \ , \tag{1.160}$$

$$M = \sqrt{(S+L+1)^2 - (J+1)^2}\sqrt{(J+1)^2 - (L-S)^2}\begin{pmatrix} J+1 & 1 & J \\ -J_z & \rho & J_z' \end{pmatrix}, \ J' = J+1 \ , \tag{1.161}$$

e $g(SLJ)$ é o fator g de Landré.

$$g(SLJ) = 1 + J\,\frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \ . \tag{1.162}$$

Define-se como regra de seleção para o dipolo magnético

$$\Delta S = 0 \ , \tag{1.163}$$

$$\Delta L = 0 \ , \tag{1.164}$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \ . \tag{1.165}$$

Simplificando os cálculos, obtém-se:

$$M(J,J) = \sqrt{\frac{2J+1}{4J(J+1)}}\left\{S(S+1) - L(L+1) + 3J(J+1)\right\} \ , \tag{1.166}$$

$$M(J,J-1) = \left\{\frac{\left[(S+L+1)^2 - J^2\right]\left[J^2 - (L-S)^2\right]}{4J}\right\}^{1/2} \ , \tag{1.167}$$

$$M(J,J+1) = \left\{\frac{\left[(S+L+1)^2 - (J+1)^2\right]\left[(J+1)^2 - (L-S)^2\right]}{4(J+1)}\right\}^{1/2} \ . \tag{1.168}$$

1.4.2 – TRANSIÇÃO DIPOLO ELÉTRICO

O elemento de matriz do operador dipolo elétrico entre dois estados α e β pode ser não nulo somente se α e β não tiverem a mesma paridade. Como os estados do íon livre de configuração $4f^x$ têm a mesma paridade, estados de paridade oposta têm que ser misturados na função de onda, associados com, no mínimo, um dos dois níveis considerados. Isto pode ser feito através da interação vibracional ou pelos termos de ordem ímpares da expansão do potencial estático. A forma tem sido usualmente apropriada para os elementos de transição e ainda tem sido aplicada

para a configuração $4f^x$ da transição vibracional eletrônica, mas em um procedimento de interação individual.

Ao excitar a configuração de paridade oposta, tem qualitativamente os mesmos cálculos como a eletrostática, spin-órbita e o campo cristalino com a separação da configuração $4f^x$, embora a magnitude destas interações não seja a mesma. Considera-se, assim, que as autofunções podem ser expandidas analogamente à equação (1.54). Assim, o estado excitado $|\beta\rangle$, de configuração oposta e de energia E_β, é dado por:

$$|\beta\rangle = \sum A_\beta \left| f^x \alpha_1 S_1 L_1 J_1 J_{1z} \right\rangle \ , \tag{1.169}$$

onde o somatório se estende ao longo dos números quânticos $\alpha_1 S_1 L_1 J_1 J_{1z}$.

Considerando a transição entre dois níveis de configuração $4f^x$ de energia E_a e E_b com autovetores $|\phi_a\rangle$ e $|\phi_b\rangle$ expandidos, como a equação (1.138), e aplicando a teoria de perturbação de primeira ordem no autovetor $|\chi_a\rangle$ de paridade misturada correspondente, a energia E_a pode ser dada por:

$$|\chi_a\rangle = |\phi_a\rangle + \sum \frac{\langle\beta|V_{imp}|\phi_a\rangle}{E_a - E_\beta}|\beta\rangle \ , \tag{1.170}$$

com expansão similar para o nível b.

O elemento de matriz entre dois estados de paridade misturada $|\chi_\alpha\rangle$ e $|\chi_\beta\rangle$ do operador de momento dipolo $\vec{P}^{(1)}$ é dado por:

$$\langle\chi_a|\vec{P}^{(1)}|\chi_b\rangle = \left(\langle\phi_a| + \sum \frac{\langle\phi_a|V_{imp}|\beta\rangle}{E_a - E_\beta}\langle\beta|\right)\vec{P}^{(1)}\left(|\phi_b\rangle + \sum \frac{\langle\beta|V_{imp}|\phi_b\rangle}{E_b - E_\beta}|\beta\rangle\right) \ , \tag{1.171}$$

$$\langle\chi_a|P^{(1)}|\chi_b\rangle = \langle\phi_a|\vec{P}^{(1)}|\phi_b\rangle + \sum \frac{\langle\phi_a|V_{imp}|\beta\rangle}{E_a - E_\beta}\langle\beta|\vec{P}^{(1)}|\phi_b\rangle + \langle\phi_a|\vec{P}^{(1)}\sum \frac{\langle\beta|V_{imp}|\phi_b\rangle}{E_b - E_\beta}|\beta\rangle + \sum \frac{\langle\phi_a|V_{imp}|\beta\rangle}{E_a - E_\beta}\langle\beta|\vec{P}^{(1)}\sum \frac{\langle\beta|V_{imp}|\phi_b\rangle}{E_b - E_\beta}|\beta\rangle \ , \tag{1.172}$$

$$\langle\chi_a|P^{(1)}|\chi_b\rangle = \langle\phi_a|\vec{P}^{(1)}|\phi_b\rangle + \sum \frac{\langle\phi_a|V_{imp}|\beta\rangle}{E_a - E_\beta}\langle\beta|\vec{P}^{(1)}|\phi_b\rangle + \sum \frac{\langle\beta|V_{imp}|\phi_b\rangle}{E_b - E_\beta}\langle\phi_a|\vec{P}^{(1)}|\beta\rangle + \sum \frac{\langle\phi_a|V_{imp}|\beta\rangle}{E_a - E_\beta}\frac{\langle\beta|V_{imp}|\phi_b\rangle}{E_b - E_\beta}\langle\beta|\vec{P}^{(1)}|\beta\rangle \ . \tag{1.173}$$

O primeiro e o último termo se anulam por apresentar a mesma paridade, restando apenas

$$\langle\chi_a|P^{(1)}|\chi_b\rangle = \sum \frac{\langle\phi_a|V_{imp}|\beta\rangle}{E_a - E_\beta}\langle\beta|\vec{P}^{(1)}|\phi_b\rangle + \sum \frac{\langle\beta|V_{imp}|\phi_b\rangle}{E_b - E_\beta}\langle\phi_a|\vec{P}^{(1)}|\beta\rangle \ . \tag{1.174}$$

1.4.3 – MÉTODO DE APROXIMAÇÃO

Reescrevendo o elemento de matriz do momento de dipolo e substituindo o potencial, vem

$$\begin{aligned}\langle \chi_a | P^{(1)} | \chi_b \rangle &= \sum a_M \; a'_{M'} \; A_{tp} \frac{\langle l^N \psi JM | D_q^{(1)} | l^{N-1}(n'l')\psi'' J'' M'' \rangle \langle l^{N-1}(n'l')\psi'' J'' M'' | D_p^{(t)} | l^N \psi' J' M' \rangle}{E(\psi' J') - E(n'l', \psi'' J'')} \\ &+ \sum a'_{M'} \; a_M \; A_{tp} \frac{\langle l^N \psi JM | D_q^{(1)} | l^{N-1}(n'l')\psi'' J'' M'' \rangle \langle l^{N-1}(n'l')\psi'' J'' M'' | D_p^{(t)} | l^N \psi' J' M' \rangle}{E(\psi J) - E(n'l', \psi'' J'')}\end{aligned} \quad . \quad (1.175)$$

A ocorrência da estrutura

$$\left| l^{N-1}(n'l')\psi'' J'' M'' \right\rangle \left\langle l^{N-1}(n'l')\psi'' J'' M'' \right| \; , \qquad (1.176)$$

na equação (1.175) sugere que poderia ser possível adaptar o procedimento de fechamento de alguma forma, unindo assim $D_q^{(1)}$ e $D_p^{(t)}$ em um único operador que atua entre os estados de l^N. O número de somatório deve ser limitado a depender do quanto se faz necessário para assumir que $E(n'l', \psi'' J'')$ seja invariante no que se diz respeito ao n', l', ψ'' ou J''.

A aproximação pode ser feita supondo que a separação com os multipletos da configuração excitada seja desprezível quando comparada com as energias que situam acima das configurações l^N. Isto equivale a supor que $E(n'l', \psi'' J'')$ seja independente de J''. Se os estados l^N são expandidos com a combinação linear dos estados de acoplamento Russel-Saunder do tipo

$$\left\langle l^N \gamma SLJM \right| \; , \qquad (1.177)$$

pode-se realizar uma soma ao longo de J'' e M'' na equação do momento por meio da utilização da seguinte equação:

$$\begin{aligned}&\sum_{J'',M''} \langle l^N \gamma SLJM | D_q^{(1)} | l^{N-1} l' \gamma'' SL'' J'' M'' \rangle \langle l^{N-1} l' \gamma'' SL'' J'' M'' | D_p^{(t)} | l^N \gamma' SL' J' M' \rangle = \\ &\sum_{\lambda} (-1)^{p+q+L+L'} (2\lambda+1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(q+p) & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ L' & L'' & L \end{Bmatrix} \langle l^N \gamma SLJM | T_{q+p}^{(\lambda)} | l^N \gamma' SL' J' M' \rangle\end{aligned} \quad , \quad (1.178)$$

onde $T^{(\lambda)}$ é um tensor e definido como:

$$\langle L | T^{(\lambda)} | L' \rangle = \langle L | D^{(1)} | L'' \rangle \langle L'' | D^{(t)} | L' \rangle \; . \qquad (1.179)$$

A equação (1.178) é equivalente à regra de soma de Biedenharm-Elliott (EDMONDS, 1957). Seja como for, a aproximação conduz a uma simplificação matemática. O análogo da equação (1.178) é

$$\sum_{J'',M''\psi''}\left\langle l^N\gamma SLJM\left|D_q^{(1)}\right|l^{N-1}l'\gamma''SL''J''M''\right\rangle\left\langle l^{N-1}l'\gamma''SL''J''M''\left|D_p^{(t)}\right|l^N\gamma'SL'J'M'\right\rangle=$$

$$\sum_{\lambda}(-1)^{p+q}(2\lambda+1)\begin{pmatrix}1 & \lambda & t\\ q & -(q+p) & p\end{pmatrix}\begin{Bmatrix}1 & \lambda & t\\ l & l' & l\end{Bmatrix}\left\langle l^N\psi JM\left|U_{q+p}^{(\lambda)}\right|l^N\psi'J'M'\right\rangle\times \tag{1.180}$$

$$\times\ \left\langle l^N\left|D_q^{(1)}\right|l^{N-1}(n'l')\right\rangle\left\langle l^{N-1}(n'l')\left|D_p^{(t)}\right|l^N\right\rangle$$

Sabendo que os dois últimos termos

$$\left\langle l^N\left|D_q^{(1)}\right|l^{N-1}(n'l')\right\rangle=\left\langle l^N\left|r\,C_q^{(1)}\right|l^{N-1}(n'l')\right\rangle=\langle nl|r|n'l'\rangle\langle l\|C^{(1)}\|l'\rangle \text{ e}$$

$$\left\langle l^{N-1}(n'l')\left|D_p^{(t)}\right|l^N\right\rangle=\left\langle l^N\left|r\,C_p^{(t)}\right|l^{N-1}(n'l')\right\rangle=\langle nl|r^t|n'l'\rangle\langle l\|C^{(t)}\|l'\rangle, \tag{1.181}$$

onde $U^{(\lambda)}$ é a soma sobre todos os elétrons de tensor de um elétron, $u^{(\lambda)}$, em que

$$\langle l\|u^{(\lambda)}\|l'\rangle=1, \tag{1.182}$$

e ainda

$$\langle nl|r^k|n'l'\rangle=\int_0^\infty\Re^*(nl)r^k\Re(n'l')dr,\qquad \Re(nl)=r^{-1}R(nl), \tag{1.183}$$

onde $R(nl)$ é a parte radial da autofunção de um único elétron.

A equação (1.180) é excelente para fins em que se necessita; no entanto, o procedimento de fechamento pode ser estendido ainda mais. Se assumir que $E(n'l',\psi''J'')$ é invariante com respectivo n', bem como ψ'' e J'', e se toda a descrição da configuração do estado fundamental não conter elétrons com número quântico l', então o fato de que a função radial $R(n'l')$, para todo n', forma um conjunto completo, permite-se escrever

$$\sum_{n'}\langle nl|r|n'l'\rangle\langle n'l'|r^t|nl\rangle=\langle nl|r\,\hat{1}\,r^t|nl\rangle=\langle nl|r^{t+1}|nl\rangle\quad, \tag{1.184}$$

e o problema do cálculo da integral da interconfiguração radial se torna simples.

Uma vez que para todos os íons Terra Raras, tanto as camadas 3d e 4d são preenchidas, esta técnica não poderia ser utilizada para fins, $l'=2$. Por outro lado, não há qualquer objeção que se aplica aos elétrons para $l'=4$, uma vez que o orbital g não está ocupado na configuração fundamental. A eventual ocupação do orbital l' se opõe ao modelo proposto, que prorroga o fechamento de todos os quatro números quânticos n', l', ψ'' e J''.

A equação (1.180) pode ser utilizada para simplificar o primeiro produto do lado direito da equação (1.175). Com a mesma precisão, a substituição pode ser feita para o segundo produto, mas devido à relação

$$\begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(q+p) & p \end{pmatrix} = (-1)^{1+\lambda+t} \begin{pmatrix} t & \lambda & 1 \\ p & -(q+p) & q \end{pmatrix} \quad , \tag{1.185}$$

as duas partes se cancelam, se 1 + λ +t for ímpar.

Na equação (1.175), para que o lado direito não desapareça com toda equação, a condição seria satisfeita se λ fosse par, uma vez que t está associado ao potencial ímpar; logo, t tem que ser ímpar.

O fechamento seria perfeito se, dados n' e l', a energia do denominador

$$E(\psi' J') - E(n'l', \psi'' J'')$$

e

$$E(\psi J) - E(n'l', \psi'' J''), \tag{1.186}$$

em que são supostamente independentes de ψ'' e J'', a diferença poderia assumir iguais, isto é, equivale supor que a configuração $l^{N-1}(n'l')$ esteja muito acima dos estados envolvidos na transição óptica. Embora a teoria poderia ser desenvolvida sem fazer esta hipótese, este procedimento é uma simplificação considerável nos resultados matemáticos. Por isso, substituindo ambas as diferenças na equação (1.186) com única expressão $\Delta E(n'l')$, a equação (1.175) pode, agora, ser escrita de acordo com:

$$\sum a_M \, a'_{M'} \, A_{tp} \frac{\langle l^N \psi JM | D_q^{(1)} | l^{N-1}(n'l')\psi'' J'' M'' \rangle \langle l^{N-1}(n'l')\psi'' J'' M'' | D_p^{(t)} | l^N \psi' J' M' \rangle}{E(\psi' J') - E(n'l', \psi'' J'')} =$$

$$= \sum_{\lambda} \frac{A_{tp}(-1)^{p+q}(2\lambda+1)}{\Delta E(n'l')} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \langle l^N \psi JM | U_{p+q}^{(\lambda)} | l^N \psi' J' M' \rangle \times$$

$$\times \langle nl | r | n'l' \rangle \langle l \| C^{(1)} \| l' \rangle \langle nl | r^t | n'l' \rangle \langle l \| C^{(t)} \| l' \rangle. \tag{1.187}$$

Então o momento pode ser recalculado por:

$$\langle \chi_a | P^{(1)} | \chi_b \rangle = 2 \sum_{\lambda\, n'l'} \frac{A_{tp}(-1)^{p+q}(2\lambda+1)}{\Delta E(n'l')} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -(p+q) & p \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda & t \\ l & l' & l \end{Bmatrix} \times$$

$$\times \langle l^N \psi JM | U_{p+q}^{(\lambda)} | l^N \psi' J' M' \rangle \langle nl | r | n'l' \rangle \langle l \| C^{(1)} \| l' \rangle \langle nl | r^t | n'l' \rangle \langle l \| C^{(t)} \| l' \rangle \quad , \tag{1.188}$$

Assim deriva-se uma nova regra de seleção da equação (1.188), dependendo da natureza da função de onda $|\phi\rangle$ e/ou do campo cristalino. Uma dessas regras de

seleção é que, se λ é par e "J misturado" é desprezível, então $|J-J'|<6$. Este resultado assume-se par se a interação spin-órbita é desprezível e isto é verdade para $|L-L'|$. Outras podem ser obtidas pelo desaparecimento do elemento de matriz reduzido para o qual Judd tem derivado a regra de seleção.

Separando os termos em $n'l'$ da equação (1.188), obtém-se:

$$\begin{aligned}\langle\chi_a|P^{(1)}|\chi_b\rangle = \sum_{\lambda}(-1)^{p+q}(2\lambda+1)A_{tp}\begin{pmatrix}1 & \lambda & t\\ q & -(p+q) & p\end{pmatrix}\langle l^N\psi JM|U^{(\lambda)}_{p+q}|l^N\psi' J'M'\rangle\times \\ \times\left[2\sum_{n'l'}\begin{Bmatrix}1 & \lambda & t\\ l & l' & l\end{Bmatrix}\frac{\langle nl|r|n'l'\rangle\langle l\|C^{(1)}\|l'\rangle\langle nl|r^t|n'l'\rangle\langle l\|C^{(t)}\|l'\rangle}{\Delta E(n'l')}\right]\end{aligned}, \quad (1.189)$$

onde

$$\langle l\|C^{(1)}\|l'\rangle = \sum(-1)^{\frac{l+l'}{2}}\sqrt{(2l+1)(2l'+1)}\begin{pmatrix}l & 1 & l'\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}, \quad (1.190)$$

$$\langle l'\|C^{(t)}\|l\rangle = \sum(-1)^{\frac{l+l'}{2}}\sqrt{(2l+1)(2l'+1)}\begin{pmatrix}l' & t & l\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}. \quad (1.191)$$

Reescrevendo a equação (1.189), tem-se:

$$\langle\chi_a|P^{(1)}|\chi_b\rangle = \sum_{\lambda}(-1)^{p+q}(2\lambda+1)A_{tp}\begin{pmatrix}1 & \lambda & t\\ q & -(p+q) & p\end{pmatrix}\langle l^N\psi JM|U^{(\lambda)}_{p+q}|l^N\psi' J'M'\rangle\Xi(t,\lambda), \quad (1.192)$$

$$\Xi(t,\lambda) = 2\sum_{n'l'}(-1)^{l+l'}(2l+1)(2l'+1)\begin{pmatrix}l & 1 & l'\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}l' & t & l\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{Bmatrix}1 & \lambda & t\\ l & l' & l\end{Bmatrix}\frac{\langle nl|r|n'l'\rangle\langle n'l'|r^t|nl\rangle}{\Delta E(n'l')}. \quad (1.193)$$

O somatório da equação (1.192) executa sobre todos os valores de n' e l', constituindo com $l^{N-1}(n'l')$ existente em uma configuração excitada. Na equação (1.192), o operador U conecta os estados l^N, em que este elemento de matriz pode, portanto, ser calculado pela convencional técnica de operador tensorial.

1.4.4 – APLICAÇÃO NOS ÍONS TERRAS-RARAS

A força de oscilador da transição da componente correspondendo a $\langle\phi_a|$ para $|\phi_a'\rangle$ pode ser estimada determinando a integral radial, os parâmetros do campo cristalino, a soma realizada das equações (1.192) e (1.193) e o resultado do elemento de matriz

$$\langle\chi_a|D^{(1)}_q|\chi_b\rangle, \quad (1.194)$$

substituído por

$$\langle i|D_q^{(1)}|f\rangle \ , \tag{1.195}$$

nas equações (1.150) e (1.139).

Para os íons Terras Raras a linha de absorção corresponde à transição do nível fundamental para um nível excitado. A medida da força de oscilador de tal linha é, portanto, a soma das forças de oscilador de cada componente de linha. Assim, para os íons Terra Raras, as equações (1.150) e (1.139) são reescritas como:

$$f_{cal}(i,f)=\frac{8\pi^2 m\upsilon}{3h}\frac{\chi}{2J+1}\sum_q\left|\langle i|D_q^{(1)}|f\rangle\right|^2 \ , \tag{1.196}$$

onde a soma exerce sobre todos os componentes i e f do estado fundamental e excitado.

Uma fórmula equivalente tem sido proposta por Broer *et al* (BROER, 1945). Utilizando a equação (1.106), veja que a soma sobre i e f reduz a uma soma sobre certos estados do tipo $\langle\phi_a|$ e $|\phi_a'\rangle$. Isto é, não necessariamente introduz a equação (1.138), e pode-se simplesmente tomar os estados $\langle l^N\psi JM|$ e $|l^N\psi' J'M'\rangle$ para os componentes dos níveis fundamental e excitado, respectivamente, e a soma sobre M e M'. Como é de se esperar, todos os números quânticos e sufixos que dependem de uma direção fixa no espaço desaparecem, obtendo-se

$$f_{cal}(i,f)=\frac{8\pi^2 m\upsilon}{3h}\frac{\chi}{2J+1}\sum_{\lambda,t,p}(2\lambda+1)|A_{tp}|^2\begin{pmatrix}1 & \lambda & t\\ q & -(p+q) & p\end{pmatrix}\left|\langle l^N\psi JM|U_{p+q}^{(\lambda)}|l^N\psi' J'M'\rangle\right|^2\Xi^2(t,\lambda), \tag{1.197}$$

$$\Xi(t,\lambda)=\frac{2}{\Delta E(n'l')}\sum_{n'l'}(-1)^{l+l'}(2l+1)(2l'+1)\begin{pmatrix}l & 1 & l'\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}l' & t & l\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{Bmatrix}1 & \lambda & t\\ l & l' & l\end{Bmatrix}\langle nl|r|n'l'\rangle\langle n'l'|r^t|nl\rangle \ , \tag{1.198}$$

Reescrevendo, tal que

$$f_{cal}(i,f)=\frac{8\pi^2 m\upsilon}{3h}\frac{\chi}{2J+1}\sum_{\lambda}\left[\sum_{t,p}(2\lambda+1)|A_{tp}|^2\begin{pmatrix}1 & \lambda & t\\ q & -(p+q) & p\end{pmatrix}\Xi^2(t,\lambda)\right]\left|\langle l^N\psi JM|U_{p+q}^{(\lambda)}|l^N\psi' J'M'\rangle\right|^2, \tag{1.199}$$

e chamando de uma nova constante, o colchete e resolvendo o símbolo 3j

$$f_{cal}(J,J')=\frac{8\pi^2 m\upsilon}{3h}\frac{\chi}{2J+1}\sum_{\lambda=2,4,6}\Omega_\lambda\left|\langle l^N\psi JM\|U^{(\lambda)}\|l^N\psi' J'M'\rangle\right|^2 \ , \tag{1.200}$$

$$\Omega_\lambda=(2\lambda+1)\sum_{t,p}|A_{tp}|^2\begin{pmatrix}1 & \lambda & t\\ q & -(p+q) & p\end{pmatrix}\Xi^2(t,\lambda) \ , \tag{1.201-115}$$

ou ainda

$$\Omega_\lambda=(2\lambda+1)\sum_{t,p}(2t+1)B_t\,\Xi^2(t,\lambda) \ , \tag{1.202}$$

$$B_t = \sum_p \frac{\left|A_{tp}\right|^2}{(2t+1)^2} \ , \tag{1.203}$$

onde U^{λ} é o operador tensorial unitário, calculado e com valor tabelado por W. T. Carnall, invariável de hospedeiro para hospedeiro (CARNALL, 1978).

O procedimento para calcular o elemento de matriz da equação (1.200) executa-se como se segue

i) realiza-se a expansão do tipo

$$\left|l^N \psi J\right\rangle = \sum h(\gamma SL)\left|l^N \gamma SLJ\right\rangle \ , \tag{1.204}$$

onde o coeficiente h do estado acoplado de RS é dado por Wybourne;

ii) avalia-se o novo elemento de matriz por meio da fórmula

$$\left\langle l^N \gamma SLJ \left\| U^{(\lambda)} \right\| l^N \gamma' S' L' J' \right\rangle = \delta_{S,S'} (-1)^{S+L'J+\lambda} \left[(2J+1)(2J'+1)\right]^{1/2} \begin{Bmatrix} L & \lambda & L' \\ J' & S & J \end{Bmatrix} \left\langle l^N \gamma SL \left\| U^{(\lambda)} \right\| l^N \gamma' SL' \right\rangle \ , \tag{1.205}$$

em que pode ser facilmente obtida da equação (2.1.8) de Edmunds;

iii) utiliza-se a tabela do símbolo 6j e as tabelas do elemento de matriz reduzida para o cálculo do lado direito da equação (1.205).

Uma vez que todos os elementos da matriz reduzida de $U^{(\lambda)}$ para $\lambda > 6$ se anulam entre estados eletrônicos f, a força de oscilador depende de três parâmetros Ω_2, Ω_4, Ω_6. Tipicamente, somente o Ω_2 apresenta alta sensibilidade em relação ao meio.

Para a configuração das cargas q_j $(q_j = Z_j e)$ de coordenadas (R_j, θ_j, φ_j), o parâmetro do campo cristalino A_{tp} é dado por:

$$A_{tp} = (-1)^{p+1} \sum_j \frac{eq_j}{R_j^{\,t+1}} C_{-p}^{(t)}(\theta_j, \varphi_j) \ , \tag{1.206}$$

$$C_{-p}^{(t)}(\theta_j, \varphi_j) = \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} Y_{lm}^{*}(\theta_j, \varphi_j) \ . \tag{1.207}$$

Assumindo um valor médio de R. Se cada carga q_j é substituída por uma força de dipolo $\vec{\mu}$, dirigindo-se para o mesmo sentido em relação à origem, e a uma distância R desta, a substituição é dada por:

$$\frac{eq_j}{R_j^{\,t+1}} \frac{\vec{R}}{R} \ \rightarrow \ \vec{\mu} \frac{e(t+1)}{R_j^{\,t+2}} \ , \tag{1.208}$$

a qual pode ser substituída nas equações (1.203) e (1.206). Se utilizar o teorema de adição dos harmônicos esféricos encontra-se

$$B_t = \sum_p \frac{\left|A_{tp}\right|^2}{(2t+1)^2} \qquad \rightarrow \qquad B_t = \left(\frac{\vec{\mu}\, e(t+1)}{(2t+1)R^{t+2}}\right)^2 \sum_{ij} P_t(\cos w_{ij}) \quad , \tag{1.209}$$

onde w_{ij} denota o ângulo entre os valores radiais vistos para os dipolos i e j. Devem-se incluir os termos $i = j$ na soma.

Somente os valores de 3, 5 e 7 para t são interessantes. Para todos os outros valores do símbolo 3j na equação (1.198) se anula colocando $l = 3$. Para $t = 1$ é não nulo, porém o campo elétrico é constante na origem e os íons de Terras Raras não estão em uma posição de equilíbrio.

A Teoria de Judd-Ofelt (JO) é um método muito efetivo em análise das transições radiativas dos íons de Terras Raras, relacionando-se a força de oscilador calculada, f_{cal}, com a experimental, $f_{\exp}$. A força de oscilador, $f_{\exp}$, pode ser obtida pelo espectro de absorção óptica, dada como:

$$f_{\exp}(J, J') = \frac{mc}{\pi N e^2} \int \alpha(\upsilon) d\upsilon = \frac{mc}{\pi N e^2} \Gamma \quad , \tag{1.210}$$

onde N é a concentração de íons/cm^3, c a velocidade da luz (2,9979 x 10^{10} cm/s), e a carga do elétron (4,8 x10^{-10} stc, stc^2 = g cm^3/s^2), m a massa do elétron em repouso (9,106 x 10^{-28} g) e a integral da curva do coeficiente de absorção óptica em cm^{-1} em função da frequência ν em Hertz (Hz). A força de oscilador, f_{cal}^{DE}, pode ser determinada a partir da seguinte equação:

$$f_{cal}^{DE}(J, J') = \frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{\upsilon}{2J+1} \chi_{abs}^{DE} S_{DE}(J, J') \ , \tag{1.211}$$

$$S_{DE}(J, J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left|\left\langle l^N \psi J M \left\| U^{(\lambda)} \right\| l^N \psi' J' M' \right\rangle\right|^2 \quad . \tag{1.212}$$

Fazendo a igualdade entre as forças do oscilador experimental, a calculada e, em seguida, isolando a linha de força, obtém-se

$$\frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{\upsilon}{2J+1} \chi_{abs}^{DE} S_{DE}(J, J') = \frac{mc}{\pi N e^2} \Gamma \ , \tag{1.213}$$

$$S_{DE}(J, J') = \frac{3h}{8\pi^2 m} \frac{2J+1}{\chi_{abs}^{DE}} \frac{mc}{\upsilon \, \pi N e^2} \Gamma \ , \tag{1.214}$$

exclusivamente, esta linha de força pode ser chamada de linha de força experimental, pois pode-se obtê-la a partir da dados semi-empíricos:

$$S_{DE}^{\exp}(J,J') = \frac{3hc}{8\pi^3 e^2}\frac{1}{\chi_{abs}^{DE}\,N}\frac{(2J+1)\Gamma}{\upsilon} \quad . \tag{1.215}$$

Já a linha de força calculada pode ser dada por:

$$S_{DE}^{cal}(J,J') = \sum_{\lambda=2,4,6}\Omega_\lambda \left|\left\langle l^N \psi JM \left\| U^{(\lambda)} \right\| l^N \psi' J' M' \right\rangle\right|^2 \quad . \tag{1.216}$$

Utilizando o método dos mínimos quadrados obtém-se:

$$\frac{d}{d\Omega_\lambda}\sum_J \left(S_{DE}^{\exp}(J,J') - S_{DE}^{cal}(J,J')\right)^2 = 0 \quad . \tag{1.217-131}$$

Assim encontram-se os valores dos parâmetros de JO.

Uma forma de se verificar a acurácia e a precisão dos resultados calculados pode ser obtida através do chamado desvio padrão médio, dado por:

$$\delta_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_J \left[f_{DE}^{\exp}(J,J') - f_{DE}^{cal}(J,J')\right]^2}{N_0 - 3}} \quad , \tag{1.218}$$

onde N_0 é o número de linhas espectrais no espectro para a realização dos cálculos.

O parâmetro Ω_2 é muito sensível ao meio hospedeiro em que contém o íon Terra Rara, pois determinados íons desta natureza apresentam transições hipersensíveis e o comportamento dessas transições apresenta uma relação entre o parâmetro Ω_2 e a ligação covalente. Em geral, Ω_2 é dependente dos efeitos de curto alcance, como a covalência e/ou as mudanças estruturais locais, enquanto que Ω_4 e Ω_6 são os parâmetros de longo alcance relacionados com as propriedades estruturais do meio hospedeiro (LAHOZ, 2005).

Como exemplo, nota-se que determinada transição do íon de Nd^{3+}, na forma de NdI_3 na fase vapor, é 60 vezes maior que em solução aquosa. Pode-se dizer que a influência da grande ligação covalente, relacionada à baixa eletronegatividade das ligações de Iodo e a não usual curta distância intranuclear corresponde excepcionalmente ao baixo número de coordenação. A comparação dos números de onda das bandas de alta transferência de elétrons dos íons de flúor e água, comparados com cristais ou vidros, sugere uma tendência comum da ligação covalente particularmente fraca, o que proporciona valores baixos de Ω_2.

Como Jorgensen e Reisfeld relatam (JORGENSEN, 1983), os parâmetros Ω_4 e Ω_6 estão associados à rigidez do meio em que os íons estão situados. Esses parâmetros são, também, utilizados como indicadores de viscosidade. Em cristais rígidos os valores desses parâmetros são baixos se comparados com as soluções aquosas e os complexos de longas ligações orgânicas.

Uma vez que os parâmetros Ω_4 e Ω_6 são combinados, surge um novo parâmetro, definido como parâmetro de qualidade espectroscópico e dado por:

$$X = \frac{\Omega_4}{\Omega_6} \ . \qquad (1.219)$$

que é criticamente importante em prever a emissão estimulada para o meio ativo do laser. Por exemplo, o YAG dopado com Nd^{3+} apresenta X = 2,4 (WEBER, 1973).

A Tabela 1.2 mostra alguns exemplos de parâmetros JO e espectroscópicos:

Tabela 1.2 – Parâmetros espectroscópicos obtidos de um vidro cerâmica dopado com íons de Nd^{3+} com concentração de $1{,}24 \times 10^{20}$ íons/cm^3 (STREK, 2007).

parâmetros.	800°C	900°C	1200°C
Ω_2 (x 10^{-20} cm^2)	1,6	0,85	0,75
Ω_4 (x 10^{-20} cm^2)	2,86	2,22	2,44
Ω_6 (x 10^{-20} cm^2)	5,14	4,22	3,7
Rms1	0,281	0,276	0,146
X_{Nd}	0,556	0,527	0,658
τ (μs)	251	311	172

O significado físico dos parâmetros de intensidade Judd-Ofelt é ainda controverso. Alguns autores os consideram como uma relação da interação do campo ligante com os estados eletrônicos, enquanto outros os afirmam como característicos de um determinado sistema, não podendo ser comparados e nem considerados com o mesmo significado. Apesar disso, a maioria dos autores atribui as variações nos valores dos parâmetros às mudanças no meio ambiente químico ao redor do íon TR. Reisfeld e Jorgensen (REISFELD, 1984) consideram que Ω_2 indica tanto a covalência entre os íons TR^{3+} e a rede, bem como a simetria local.

Quanto maior o valor deste, maior será a covalência da ligação e menor a simetria em torno do íon.

Uma vez obtidos os valores dos $\Omega's$, determina-se a probabilidade de transição radiativa $A(J,J')$. O próximo parâmetro espectroscópico a ser calculado consiste no tempo de vida radiativo de uma dada transição; para isso, faz-se necessário obter a probabilidade de transição do estado de interesse para todos os demais abaixo dele.

1.4.5 – TAXA DE TRANSIÇÃO ELETRÔNICA

Um elétron de um determinado íon que se encontra inicialmente em um estado J pode mudar seu estado para um novo estado J'. Este fenômeno é chamado de transição eletrônica, como pode ser representado na Figura 1.14. A dependência da quantidade e do tempo determina a taxa de transição.

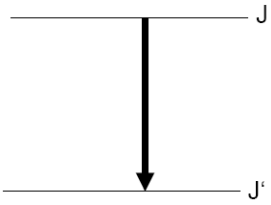


Figura 1.14 – Representação de uma transição do estado J para J'.

A probabilidade de emissão espontânea por unidade de tempo ou taxa de transição, $A(J,J')$, do estado $\left| f^N \psi J \right\rangle$ para $\left| f^N \psi' J' \right\rangle$, pode ser calculada como:

$$A(J,J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h} \frac{\upsilon^3}{(2J+1)} \left[\chi_{DE}^{emi} \, S_{DE}^{cal}(J,J') + \chi_{DM}^{emi} \, S_{DM}^{cal}(J,J') \right], \tag{1.220}$$

onde

$$\chi_{DE}^{emi} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}, \tag{1.221}$$

$$S_{DE}^{cal}(J,J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \left\langle l^N \psi J M \left\| U^{(\lambda)} \right\| l^N \psi' J' M' \right\rangle \right|^2, \tag{1.222}$$

$$\chi_{DM}^{emi} = n^3, \tag{1.223}$$

$$S_{DM}^{cal}(J,J') = \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \left| \left\langle f^x \alpha S L J J_z \left| \vec{L} + 2\vec{S} \right| f^x \alpha S' L' J' J_z' \right\rangle \right|^2. \tag{1.224}$$

A maioria das transições nos Terras Raras é proibida via dipolo magnético. As que são permitidas por este meio exibem intensidade 10 a 100 vezes menores que as de dipolo elétrico (ZONETTI, 1999).

1.4.6 – TEMPO DE VIDA

O tempo de vida pode entendido como o tempo de permanência de um elétron em um determinado estado até que ele decaia emitindo um fóton. Como exemplo, mostra-se o íon de Nd^{3+} na Figura 1.15.

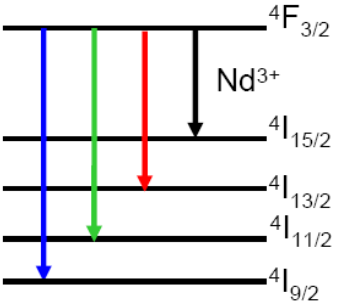


Figura 1.15 – Representação de transições de um dado estado para outros demais de um íon de Nd^{3+}.

Uma vez obtidos os valores dos $\Omega's$, determina-se a taxa de transição radiativa $A(J,J')$. O próximo parâmetro espectroscópico a ser calculado consiste no tempo de vida radiativo de uma dada transição. Para isso, faz-se necessário obter a probabilidade de transição do estado de interesse para todos os demais abaixo dele. A expressão que possibilita o cálculo dessa grandeza é dada por:

$$\tau(J) = \frac{1}{\sum_{J'} A(J,J')} \quad . \tag{1.225}$$

Por exemplo, o tempo de vida do íon de Nd^{3+} pode ser calculado como:

$$\tau\left({}^4F_{3/2}\right) = \frac{1}{A\left({}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2}\right) + A\left({}^4F_{3/2}, {}^4I_{11/2}\right) + A\left({}^4F_{3/2}, {}^4I_{13/2}\right) + A\left({}^4F_{3/2}, {}^4I_{15/2}\right)} \quad . \tag{1.226}$$

1.4.7 – TAXA DE *BRANCHING* (β_{teo})

A taxa de *Branching* (β_{teo}) de fluorescência ou taxa de ramificação pode ser calculada por:

$$\beta(J,J') = \frac{A(J,J')}{\sum_{J'} A(J,J')} \quad . \tag{1.227}$$

Como exemplo, a Tabela 1.3 apresenta alguns valores.

Tabela 1.3 – Taxa de transição radiativa, taxa de *Branching*, tempo de vida radiativa e eficiência quântica de íons de Nd^{3+} (CHOI, 2005).

From $^4F_{3/2}$	1.5 wt%		Phosphate		Fluorophosphate (A)		Fluoride		Sulfide	
	A (s^{-1})	β (%)	A (s^{-1})	β (%)	A (s^{-1})	β (%)	A (s^{-1})	β (%)	A (s^{-1})	β (%)
$^4I_{15/2}$	16	0.4	6.3	2	24	0.8	11.5	5	12	1
$^4I_{13/2}$	188	7.6	250	9	327	10.1	223.1	10	700	7
$^4I_{11/2}$	1087	44.1	1200	45	1563	50.1	1120	50	3800	41
$^4I_{9/2}$	1189	48.3	1200	45	1207	38.7	873	39.5	4700	51
Ref.	Current work		[20]		[21]		[22]		[23]	
	Nd_2O_3 concentration		1 wt%		1.5 wt%		2 wt%		5 wt%	
	$A_T = \Sigma A$ (s^{-1})		3238		2480		2770		2751	
	τ_{-d} (μs)		308		403		358		363	
	Quantum efficiency (%)		60		41		40		36	

1.4.8 – SECÇÃO EFICAZ DE EMISSÃO

Com os valores da taxa de transição radiativa calculados e o correspondente espectro de emissão, a secção de emissão s para uma linha Lorentziana pode ser calculada por:

$$\sigma(J,J') = \frac{\lambda_{emi}^4 A(J,J')}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{efe}} \quad . \tag{1.228}$$

A secção de choque de emissão é dada em cm^2, portanto, λ_p e $\Delta\lambda_{efe}$ devem ser obtidos em cm. Desta forma, o eixo X do espectro de emissão deve ser convertido de nm para cm e c em $cm\,s^{-1}$. O valor de $\Delta\lambda_{efe}$ pode ser calculado como:

$$\Delta\lambda_{efe} = \frac{Área \quad da \quad banda \quad de \quad emissão(PL)}{Intensidade \quad da \quad banda \quad de \quad emissão(PL)}, \tag{1.229}$$

$$\Delta\lambda_{efe} = \frac{\int I_{PL}(\lambda_{emi})d\lambda_{emi}}{I(\lambda_{emi})} \quad . \tag{1.230}$$

Esse parâmetro qualifica se o material é muito eficiente no meio ativo para Emissão Laser. A Tabela 1.4 mostra exemplos de alguns valores da secção de emissão de íons em vários materiais diferentes. No entanto, pode-se verificar a resposta da Emissão Laser por meio de outro parâmetro, chamado de Eficiência Quântica.

Tabela 1.4 – Valores de secção de emissão de íons de Nd^{3+} em vários materiais. (LU, 2008)

Hospedeiro	σ ($x10^{-20}$)
Sílica gel dopado com $Nd(DBM)_3Phen$	1,41
$Nd(DBM)_3Phen$ em PMMA	1,87
Vidro Silicato dopado com Nd^{3+}	1,5
Vidro fosfato e borato dopado com Nd^{3+}	3,2
Vidros dopados com Nd_2O_3	2,6
Polímero dopado com $Nd(NO_3)_3 . 6H_2O$	6,07

1.4.9 – EFICIÊNCIA QUÂNTICA

O tempo de vida radiativo, $\tau(J)$, é calculado de tal forma que todo elétron num estado excitado decai emitindo um fóton, isto é, considerando que não ocorra nenhum tipo de processo de perda de energia na transição, como por exemplo, fônons de rede. Já o tempo de vida experimental é um somatório de fatores de perda de energia, seja na forma de fônons ou de transferência de energia para o mesmo ou outro íon da rede. A Figura 1.16(a) mostra um processo de transição ideal em que determina o tempo de vida radiativo, e a Figura 1.16(b), mostra, supostamente, processos de transição real onde ocorrem processos não radiativos e radiativos.

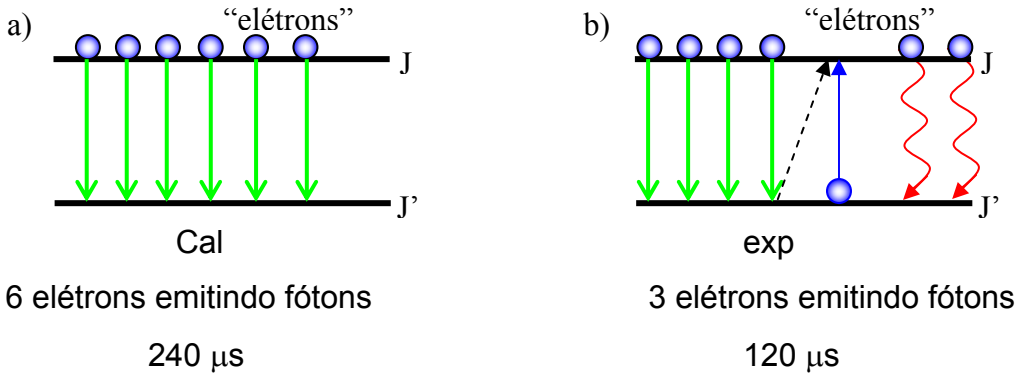


Figura 1.16 – a) Processo de transição ideal em que determina o tempo de vida radiativo; b) Processo de transição real onde ocorrem processos não radiativos e radiativos.

A razão dos tempos de vida experimental e o radiativo pode-se determinar a porção de transição eletrônica radiativa do sistema. Essa razão é chamada de eficiência quântica e dada por:

$$\eta(J) = \frac{\tau_{\exp}(J)}{\tau_{rad}(J)} \ . \tag{1.231}$$

A Tabela 1.3 mostra exemplos de valores de eficiência quântica.

Stokowski estudou o processo de transferência de energia entre íons Nd^{3+} e estabeleceu uma relação entre o tempo de vida do estado de interesse e a concentração (STOKOWSKI, 1993):

$$\tau_{\exp} = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{N}{Q}\right)^n} \ , \tag{1.232}$$

onde τ_0 é o tempo de vida para um sistema diluído, (N) a concentração de íons TR e Q é a concentração de *quenching*. Q é definido como a concentração em que o tempo de vida é reduzido à metade. Para vidros dopados com Nd^{3+} o parâmetro n é igual a 2 quando a fluorescência de *quenching* é dominada por processos de relaxação cruzada. Quanto maior for o valor de Q, menor a sua luminescência de *quenching*, obtendo-se assim um eficiente sistema óptico, a exemplo dos vidros CASM (PECORARO, 2000) com Q = 5,25 x 10^{20} íons/cm^3.

A Teoria de Judd-Ofelt descreve bem as transições radiativas via dipolos elétrico e magnético nos íons Terras Raras. No entanto, nenhum processo não radiativo, como as relaxações do tipo multifônons e os processos de transferência de energia entre os íons, são considerados em sua formulação. Desta forma, os resultados obtidos por esta teoria devem ser comparados com resultados medidos em amostras de baixa concentração, nas quais o principal meio de decaimento seja radiativo.

1.5 – PROCESSOS NÃO RADIATIVOS

Um sistema em que ocorre uma transição de qualquer mecanismo do estado fundamental para um excitado tende a retornar ao fundamental. Uma das formas de relaxação deste sistema é a emissão de fótons, decaindo para o estado de mais baixa energia que o anterior até atingir o estado fundamental. A probabilidade de estas transições ocorrerem é dada pela equação (1.220). Porém, existem outros

processos que procedem da mesma forma e não necessariamente emitem fótons, ou seja, são de naturezas não radiativas. Esta seção é dedicada aos processos não radiativos que são considerados de forma direta e indireta neste trabalho.

1.5.1 – PROCESSOS MULTIFÔNONS

A teoria geral para os processos multifônons é muito complexa, porém, vários métodos para o cálculo das taxas de transição não radiativas são propostos na literatura (WEBER, 1968; PARTLOW, 1967; RISEBERG, 1967; SHINN, 1983). Entretanto, existe uma lei empírica que retrata, de forma razoável, as taxas de transição para qualquer íon lantanídeo:

$$W_{NR} = C\, e^{-\alpha\, \Delta E}\,, \qquad (1.233)$$

onde C e α são constantes positivas características da matriz hospedeira e ΔE é a diferença de energia entre os estados envolvidos no processo.

A Figura 1.17 apresenta um gráfico da equação (1.234) para os valores de $C = 1{,}88\, x\, 10^{10}\ s^{-1}$ e $\alpha = 5{,}77\, x\, 10^{-3}\ cm$, obtidos com o melhor ajuste dos valores observados em uma amostra ZBLA dopada com Er^{+3} a uma temperatura de T = 80 K.

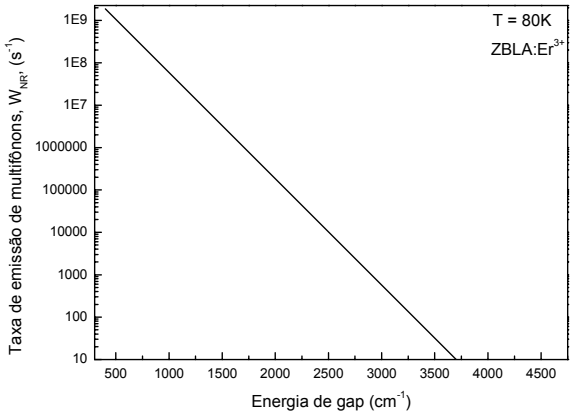


Figura 1.17 – Gráfico logaritmo da equação (1.233) para os valores de C e α obtidos com o melhor ajuste dos valores observados em uma amostra ZBLA dopada com Er^{+3} a uma temperatura de T = 80 K (SHINN, 1983).

Determinados hospedeiros de íons de Terra Rara têm uma vibração de rede característica. De acordo com essas vibrações, o íon Terra Rara pode transferir a energia da transição eletrônica para a rede na forma de fônons. A Tabela 1.5

apresenta alguns exemplos de materiais com seus respectivos valores de energia de fônons.

Tabela 1.5 – Energia fônica de vários compostos vítreos (SHINN, 1983).

Composto	Energia (cm^{-1})
Sílica	1100
ZBLAN	580
Fluoroindatos	507
LaF_3 (Cristal)	200

1.5.2 – RELAXAÇÃO CRUZADA

A Relaxação Cruzada (RC) é um processo de transferência de energia entre íons, que depende da distância destes; logo, ela é dependente da concentração. Existe uma teoria matemática para o tratamento da Relaxação Cruzada, que neste trabalho não apresenta grande relevância (MINISCALCO, 1993).

A Figura 1.7 representa três diagramas, nos quais poderia ocorrer a transferência de energia entre íons. Na Figura 1.18(a), um íon em seu estado fundamental, a partir da interação com um íon vizinho no segundo estado excitado, transfere parte da sua energia para este, antes que ele emita um fóton da sua fluorescência, migrando ambos para o primeiro estado excitado. A energia da configuração inicial (um íon no segundo estado excitado e outro no estado fundamental) e a energia da configuração final (dois íons no primeiro estado excitado) devem ser iguais, ou seja, a conservação da energia deve ser satisfeita no processo. Nas Figuras 1.18(b) e 1.18(c) ocorre o mesmo processo de interação entre os íons, porém, com estados finais diferentes do intermediário.

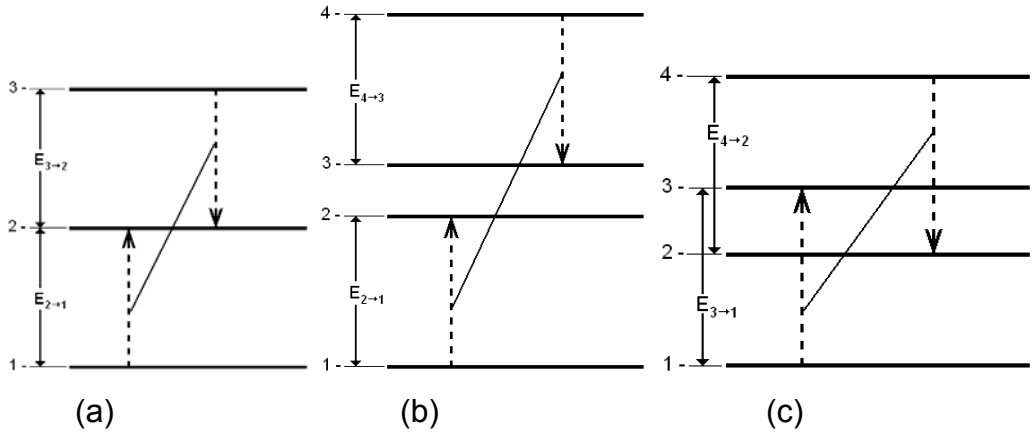


Figura 1.18 – Esquemas de relaxação cruzada entre íons vizinhos. $E_{i\to j}$ é a diferença de energia entre o estado i e o estado j e S é a probabilidade por unidade de tempo de ocorrência do processo de RC (MINISCALCO, 1993).

1.6 – SEMICONDUTORES

O estudo de semicondutores foi o um dos temas de pesquisa para o desenvolvimento deste trabalho, como por exemplo, o CdS.

Na Tabela 1.6, tem-se um resumo das principais propriedades de alguns semicondutores do grupo II-VI.

Tabela 1.6 – Parâmetro de rede (a), energia do *gap* à temperatura ambiente (*denota valor a baixa temperatura), tipo de *gap* e estrutura cristalina para os semicondutores II-VI (GRAHN, 1999).

Material	a (nm)	Eg (eV)	Eg(nm)	Tipo do *Gap*	Estrutura Cristalina
CdS	0,582 0,414; 0,671	2,55 2,51	486 494	direto direto	Cúbica Hexagonal
CdSe	0,605 0,43; 0,701	1,9* 1,75	653 709	direto direto	Cúbica Hexagonal

O CdS pode apresentar-se de duas formas, Cúbica e Hexagonal. Por ser mais comum em nanocristais de CdS, a forma cristalina Hexagonal em que os compostos exibem uma estrutura é chamada de wurtzita (NEVES, 2002; WOGGON, 1997). Esta se consiste em duas redes hcp interpenetrantes, uma contendo o cátion e a outra o ânion, como mostra a Figura 1.19.(a). Os átomos na wurtzita são coordenados tetraedricamente, e essa estrutura é referida como similar à blenda de

zinco (zincblend). A rede recíproca referente à wurtzita também é um hexágono, conforme a Figura 1.19.(b).

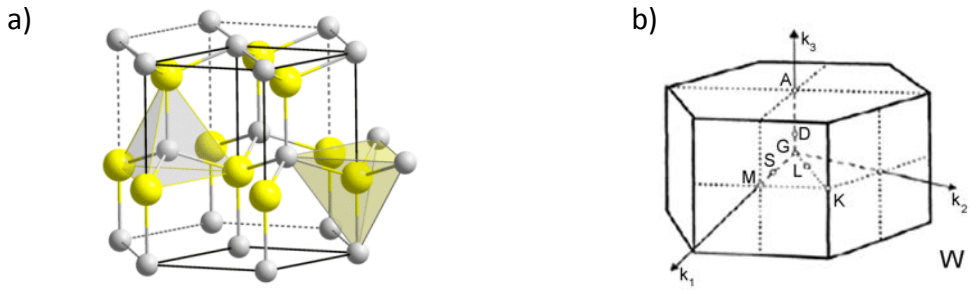


Figura 1.19 – Arranjo atômico que se denomina como hexagonal em uma estrutura cristalina do tipo wurtzita (NEVES, 2002; WOGGON, 1997). Fonte: www.chemexplore.net/antifluorites.htm. b) Rede recíproca para uma estrutura do tipo wurtzita (NEVES, 2002; WOGGON, 1997).

1.7 – PROPRIEDADE DE SÓLIDOS E AMORFOS

Cientificamene, tem-se dificuldade em se definir vidros. Em 1991, Zarzycki (ZARZYCKI, 1991) o definiu como "um vidro é um sólido obtido congelando um líquido sem cristalização" ou estruturalmente: "um vidro é um sólido não-cristalino". Pela definição operacional, subentendem-se vidros como produtos obtidos pelo resfriamento de um líquido; porém, estruturalmente se consideram os termos sólidos não cristalinos, sólidos amorfos e vidros sinônimos. Apesar de todo vidro ser um sólido não cristalino, nem sempre os sólidos não cristalinos são vidros, como, por exemplo, gel.

Os vidros "clássicos" são caracterizados não só pela ausência de cristalinidade, mas sobretudo por passarem progressiva e reversivelmente a um estado cada vez mais fluido à medida em que ocorra variação na temperatura. No decorrer desta mudança ocorre uma modificação de propriedades, denominada transição vítrea. Na Figura 1.20 pode-se visualizar uma representação esquemática das estruturas cristalina e vítrea para uma mesma composição.

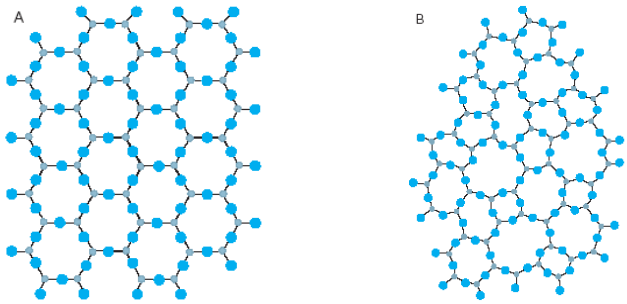


Figura 1.20 – Representação bidimensional: (A) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3; (B) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade (ZARZYCKI, 1991).

Finalmente, adotou-se a seguinte definição: "Um vidro é um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea" (ZARZYCKI, 1991).

1.7.1 – TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (Tg) E DE CRISTALIZAÇÃO (Tc)

Para estudar esse processo com maior precisão, é conveniente estudar a evolução de uma variável termodinâmica, como o calor específico sendo uma função da temperatura T. Esse processo pode ser visto na Figura 1.21.

A partir de um líquido a uma temperatura elevada, a diminuição da temperatura causa primeiramente uma contração em seu volume. Quando o ponto de solidificação (ou congelamento) T_f é atingido, dois fenômenos podem ocorrer:

i) ou o líquido se cristaliza e a descontinuidade ΔV_f surge;

ii) ou o líquido passa para um estado super-resfriado, evitando a cristalização.

No último caso, o ponto representativo segue a extensão da curva ℓ do líquido, além do ponto T, sem descontinuidade, como se o material ignorasse a existência do ponto de solidificação, T_f.

No primeiro caso, ao se completar a cristalização, à medida que o calor é retirado do material, o sólido resultante contrai de novo, sendo a inclinação da curva agora menor do que no estado líquido.

No segundo caso, o material ignora a existência do ponto de solidificação e segue a extensão da curva ℓ do líquido, além do ponto T_f, sem descontinuidade. A diminuição da temperatura continua provocando a contração do líquido super-

resfriado, com uma inclinação (coeficiente angular) da curva igual à da fase líquida original. Assim, a partir de certa temperatura, T_g, o coeficiente angular da curva decresce para se aproximar ou se igualar ao do sólido cristalizado. Esta mudança na curva de esfriamento marca a passagem de um líquido super-resfriado ao vidro, sendo caracterizada por uma temperatura T_g, a qual é chamada de temperatura de transição vítrea ou temperatura de transformação vítrea, mostrada na Figura 1.21.

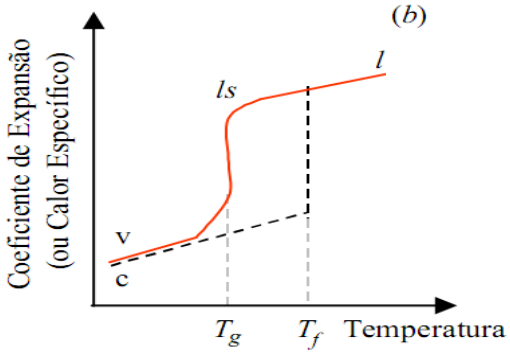


Figura 1.21 – Definição de temperatura de transição vítrea T_g. Variação de quantidades derivadas: coeficiente de expansão α (ou calor específico C_p) (ZARZYCKI, 1991).

No reaquecimento, por causa do aumento ΔC_p do calor especifico, um efeito endotérmico é observado. A temperatura T_g corresponde ao ponto de inflexão sobre a curva $\Delta T = f(T)$, mostrado na Figura 1.22. Diante disso, T_g é um processo termodinâmico de 2ª ordem. Pela matemática, o ponto de inflexão de uma função é onde a derivada de segunda ordem se anula.

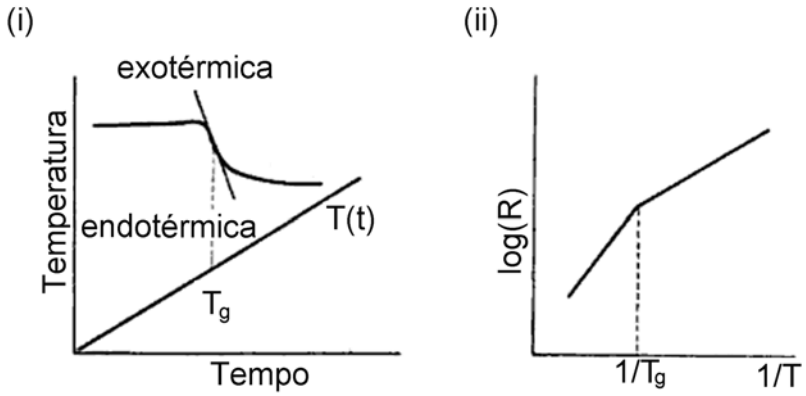


Figura 1.22 – Processo termodinâmico de 2ª ordem (ZARZYCKI, 1991).

A temperatura de transição vítrea, T_g, depende da taxa de resfriamento, $U = -dT/dt$. Essa relação de dependência que conecta a taxa de resfriamento e a

temperatura de transição vítrea T_g foi proposta pela primeira vez por Bartinev-Ritland (GUTZOW, 1996):

$$\frac{1}{T_g} = c_1 - c_2 \log U \tag{1.234}$$

onde c_1 e c_2 são constantes.

A temperatura de cristalização, T_c, é análoga à temperatura de transição vítrea, T_g. Entretanto, devido à diminuição do calor específico ocorre um processo exotérmico. A temperatura T_c corresponde, também, ao segundo ponto de inflexão da curva $\Delta T = f(T)$. Logo, T_c é também um processo termodinâmico de 2ª ordem. A Figura 1.23 apresenta uma curva de análise diferencial térmica de uma amostra vítrea.

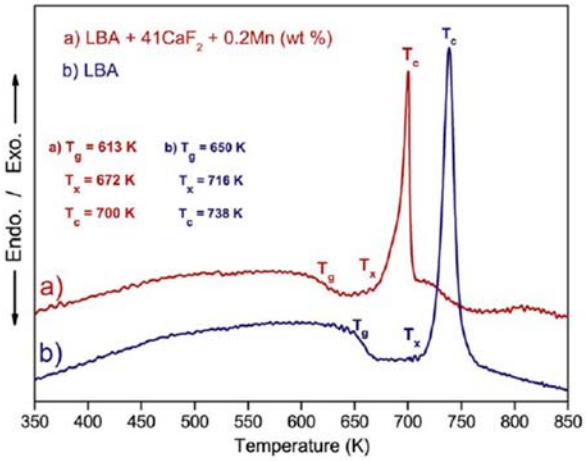


Figura 1.23 – Curva de análise térmica diferencial de vidros (AYTA, 2010).

Supondo que a cristalização seja iniciada por flutuações térmicas localizadas com energia livre suficiente para o líquido vencer estas barreiras, observa-se a formação de uma fase mais ordenada, a qual é denominada de embrião. Aqueles que têm um tamanho crítico são capazes de se desenvolver espontaneamente em uma partícula maior, estável, e são chamados de núcleos.

No crescimento de cristais a partir de um vidro (ou líquido super-resfriado), espera-se que a nova fase formada receberá, da matriz vítrea, unidades estruturais, átomos ou moléculas. Para que isso ocorra, é necessário que a frequência de saltos do vidro para os núcleos seja maior que a efetuada no sentido oposto.

Desta forma pode-se pensar que o esquema apresentado na Figura 1.24 representa a forma com que os átomos estão arranjados nas fases cristal e vítrea e na interface a_0 entre elas.

A interface cristal-líquido pode ser representada por dois potenciais separados pela distância a_0, representada pela Figura 1.24. A mudança na energia molar livre corresponde a cristalização é:

$$\Delta G_v = G_c - G_l, \qquad (\Delta G_v < 0). \tag{1.235}$$

Considere o processo termicamente ativado para a transferência de átomos, na direção, líquido $\rightarrow$ cristal e o processo inverso, cristal $\rightarrow$ líquido. No primeiro caso a barreira da energia livre a ser superada é $\Delta G''$, e no segundo caso, $|\Delta G_v| + \Delta G''$.

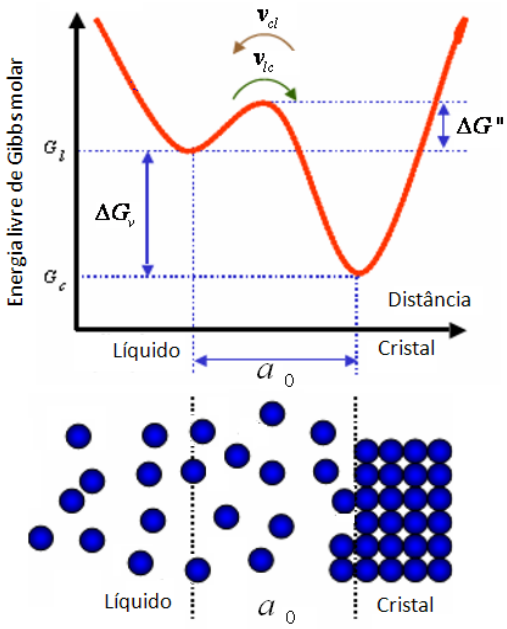


Figura 1.24 – Mecanismo de crescimento controlado pela interface (ZARZYCKI, 1991).

Uma condição necessária para que este tipo de nucleação ocorra é que a matriz seja química, estrutural e energeticamente homogênea.

A força motriz para a formação de um líquido super-resfriado (l') no interior de um cristal (c), de composição idêntica e em condições de pressão e temperatura constantes, é a diferença de energia livre entre as duas fases. Essa diferença é dada por $\Delta G = G_l - G_c$.

Além da variação da energia livre por unidade de volume, durante a nucleação há a formação de uma interface entre as duas fases. A variação de energia livre total envolvida na formação de um embrião esférico e isotrópico de raio r é dada por (GUTZOW 1994; SCHMELZER, 1994):

$$\Delta G_\gamma = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \Delta G_s \,, \tag{1.236}$$

onde ΔG_v é a variação de energia livre por unidade de volume resultante da transformação de uma fase em outra, e ΔG_s corresponde a energia por unidade de área da superfície entre duas fases. ΔG_s pode ser igualada a σ, a tensão interfacial; ΔG_v pode ser dada por $\Delta G_v = \Delta G / V_m$, onde V_m é o volume molar.

Observa-se, ao examinar a equação (1.235), que quando r é pequeno, o termo da energia interfacial predomina e ΔG_r será positivo, o que determina uma condição de instabilidade. Contudo, quando r aumenta, o termo ΔG_v prevalece e ΔG_r é negativo, determinando uma condição de estabilidade. Pode-se vislumbrar a variação da energia livre *versus* o raio do embrião, bem como as componentes da energia superficial e volumétrica. A partir desta pode-se associar a existência de um raio crítico r^*, vinculado a um máximo em ΔG_r, indicado por ΔG^*. As coordenadas deste ponto podem ser obtidas derivando-se a equação 1.235 em relação a r e igualando-se a zero, e, em seguida, substituindo este resultado na expressão da variação da energia livre total. Assim, obtém-se:

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \,, \tag{1.237}$$

e obtém-se

$$\Delta G^* = -\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2} \,. \tag{I1.238}$$

Portanto, embriões de raio menor que r^* são instáveis e se redissolvem, enquanto aqueles de raio maior que r^* são estáveis (denominados núcleos) e tendem a crescer.

A taxa de formação de núcleos é estimada pelo produto do número de núcleos críticos presentes por unidade de volume pela velocidade com que os átomos são ligados ao núcleo. Portanto, para sistemas condensados, a taxa de nucleação, segundo Zanotto e James (ZANOTTO, 1985), é dada por:

$$I = N_v \, v_0 \exp\left[-\frac{\left(\Delta G_D + \Delta G^*\right)}{RT}\right], \tag{1.239}$$

onde ΔG^* é a energia livre de Gibbs para formar um núcleo de tamanho crítico, ou seja, a barreira termodinâmica ($\mathrm{J/mol}$); e ΔG_D é a barreira cinética para a nucleação, ou a energia livre de ativação para nucleação (difusão) (em $\mathrm{J/mol}$), sendo N_v o número de unidades estruturais da fase cristalizada por unidade de volume do líquido e v_0 a frequência de vibração fundamental.

Considerando o intervalo de temperaturas onde as taxas de nucleação foram medidas, A_n pode ser expresso por:

$$A_n = \frac{N_v k_B T}{h}, \tag{1.240}$$

onde h é a Constante de Planck. Esta equação é utilizada para a determinação do fator pré-exponencial teórico.

Para a taxa de nucleação homogênea no regime estacionário, combinam-se as equações (1.237) e (1.240), obtendo-se:

$$I = \frac{N_v k_B T}{\lambda^3 \eta} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right), \tag{1.241}$$

onde $\Delta G^* / k_B T$ é a barreira de nucleação. Para núcleos esféricos, ΔG^* é dada por:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3\Delta G^2}. \tag{1.242}$$

pois foram considerados neste caso os núcleos esféricos, e os termos da barreira termodinâmica ΔG^* são dados por σ, que é a energia livre interfacial por unidade de área entre as fases cristal e líquido, em ($\mathrm{J/m^2}$); V_m é volume molar da fase cristalina ($\mathrm{m^3/mol}$); e ΔG é a diferença de energia livre entre as fases cristal e líquido ($\mathrm{J/mol}$).

1.7.2 – CRESCIMENTO DE CRISTAIS

As considerações teóricas sobre a descrição do crescimento de cristais baseiam-se em três modelos gerais, fundamentados no tipo de interface líquido-cristal e na natureza dos sítios ativos para cristalização (NASCIMENTO, 2004): normal (ou contínuo); crescimento determinado por processos de formação de

núcleos bidimensionais e subsequente aumento; e crescimento competitivo. Por brevidade serão considerados apenas o primeiro e o último mecanismo. Mais detalhes podem ser observados em Gutzow e Chmelzer (GUTZOW, 1994).

Este modelo supõe a interface como rugosa em escala atômica, onde a probabilidade de um átomo (ou molécula) ser adicionado ou removido de um determinado sítio é a mesma para todos os outros na interface, e a fração f desses sítios disponíveis por unidade de área não varia apreciavelmente com a temperatura.

Considere uma interface, líquido superesfriado/cristal, para que estes átomos atravessem λ. Eles precisam vencer uma barreira de energia cinética ΔG_D (e dependendo da fase, também a barreira de energia termodinâmica $|\Delta G| = G_l - G_c$). As frequências de saltos do líquido superesfriado para o cristal, v_{lc}, e vice-versa, v_{cl}, são dadas pelas expressões:

$$v_{lc} = \nu_0 \mathbf{exp}\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) \tag{1.243}$$

e

$$v_{cl} = \nu_0 \mathbf{exp}\left(-\frac{|\Delta G| + \Delta G_D}{RT}\right), \tag{1.244}$$

onde ν_0 é a frequência de salto fundamental. Tem-se que $u = \lambda(v_{lc} - v_{cl})$ é a taxa de crescimento de cristais, e substituindo v_{lc} e v_{cl}, obtém-se:

$$u = \lambda \nu_0 \mathbf{exp}\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right)\left[1 - \mathbf{exp}\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right]. \tag{1.245}$$

A equação (1.245) pode ser expressa da seguinte forma:

$$u = \frac{D_u}{\lambda}\left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right], \tag{1.236}$$

onde D_u é expresso como um coeficiente de difusão efetivo da unidades estruturais. Desta forma, o mecanismo de crescimento normal é tratado como um modelo onde os átomos podem ser adicionados ou retirados da interface líquido-cristal considerando os processos moleculares individuais como simples processos de ativação por saltos.

1.7.3 – CONFINAMENTO QUÂNTICO

O Confinamento Quântico altera, de forma significativa, as propriedades ópticas dos materiais, pois os leva a ter uma estrutura eletrônica que consiste em estados discretos, assemelhando-se aos estados eletrônicos de átomos e moléculas, diferentes dos "quase-contínuos" de energia presentes em semicondutores tipo *bulk* (EFROS, 1982). Os portadores confinados por terem seu movimento limitado ao interior de uma região reduzida geram um aumento da própria energia cinética. Isto faz com que os estados permitidos de energia sofram deslocamentos entre si, o que determina o aumento do *gap* de absorção para o azul (energias maiores) (PRIERO, 1998). Quanto menor o Raio (R) do material, maior é o afastamento entre os níveis de energia, tornando-os discretos.

A Figura 1.25 mostra uma representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho.

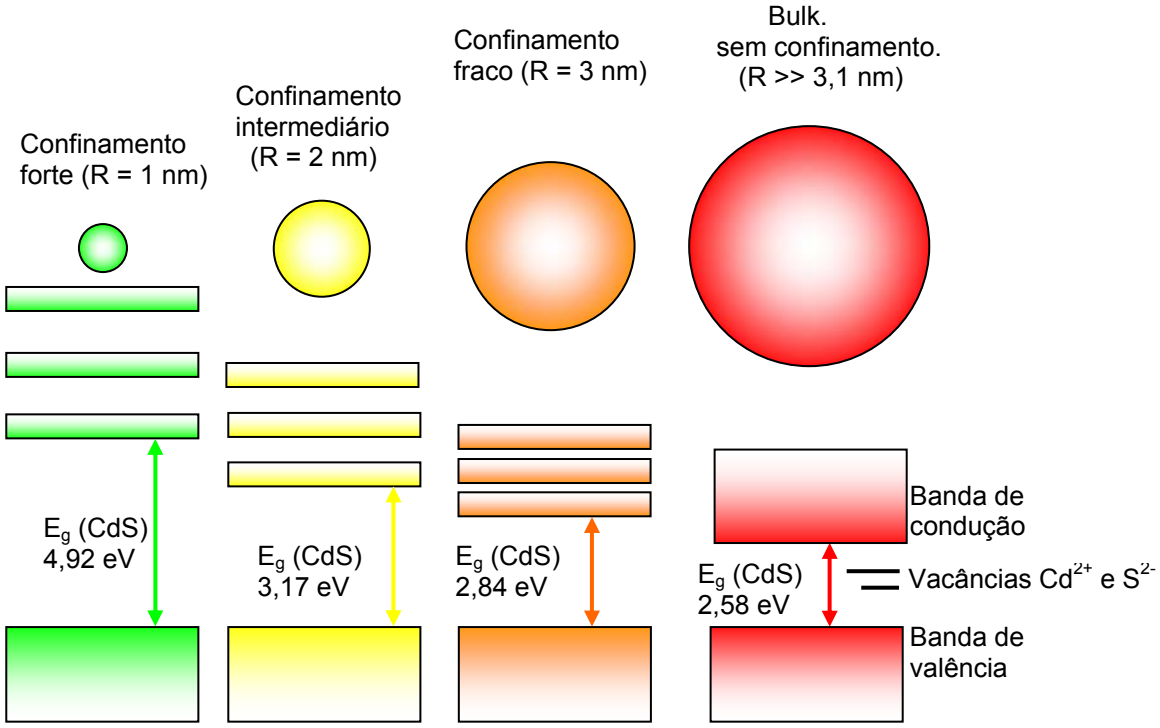


Figura 1.25 – Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho.

Efros e Efros (EFROS, 1982) apresentaram o primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional, assumindo um modelo de bandas parabólicas

com massas m_i (i = e, b correspondendo a elétron ou buraco) e uma simetria esférica, para um ponto quântico de raio R, utilizando a aproximação de função envelope. Este modelo apresenta três casos de confinamento quântico, comparando-se o raio de Bohr (a_B)do material semicondutor *bulk* ao tamanho do ponto quântico (YOFFE, 1993), sendo:

1. **confinamento fraco**, quando o tamanho do ponto quântico é bem maior que o a_B do elétron e do buraco ($R >> a_{Be}$, $R >> a_{Bb}$);

2. confinamento médio, quando o tamanho do ponto quântico é bem maior que o a_B do elétron e bem menor que a_B do buraco ($a_{Be} << R << a_{Bb}$);

3. confinamento forte, quando o tamanho do ponto quântico é bem menor que o a_B do elétron e o buraco ($R << a_{Be}$, $R << a_{Bb}$).

Um sistema de partículas livres tem um espectro de energias contínuas; porém, quando elas estão confinadas numa caixa, a estrutura de bandas contínuas do semicondutor *bulk* transforma-se numa série de transições discretas (PRIERO, 1998). Os espectros de energia, em função do tipo de confinamento quântico, podem ser visualizados na Figura 1.26.

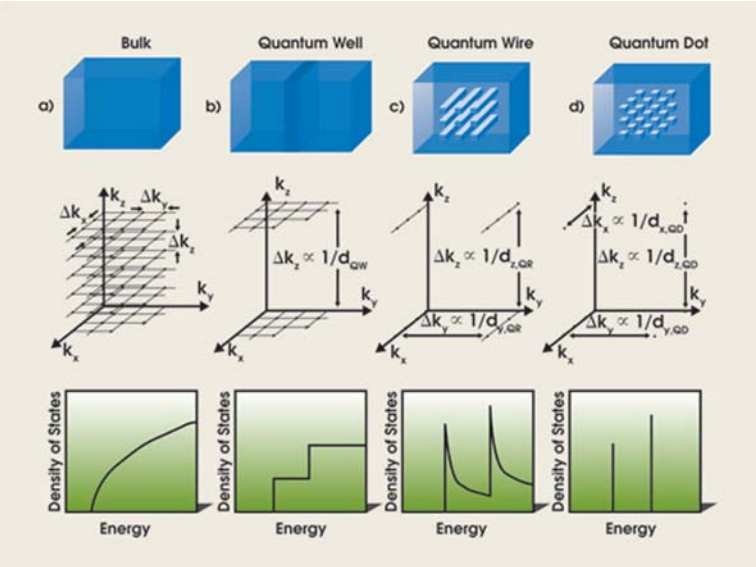


Figura 1.26 – Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que portadores. Fonte: www.photonics.com/Article.aspx?AID=31908.

Antes de definir as equações que descrevem o confinamento quântico é preciso ter conhecimento de alguns conceitos, como: Éxcitons, Raio de Bohr e Massa Efetiva.

1.7.4 – ÉXCITONS

Um elétron pode permanecer ligado a um buraco através de uma atração eletrostática existente entre eles, do mesmo modo que um elétron permanece ligado a um próton (KITTEL, 1978). O sistema ligado elétron-buraco denomina-se éxciton, o qual modifica os espectros de absorção óptica, a baixas temperaturas, criando uma estrutura para energias abaixo do *gap* do material, onde se esperaria não haver absorção. Os níveis de éxciton em relação à banda de condução podem ser visualizados na Figura 1.27.

Quando o material absorve luz, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. No modelo de Wannier, o éxciton é formado por este par elétron-buraco (AGUIAR, 1999). O estado excitado de mais baixa energia é um estado ligado, do tipo do estado fundamental do átomo de hidrogênio, com energia inferior à energia da excitação banda-banda. A descrição de Wannier mostra-se válida para materiais com constante dielétrica alta, em que a interação Coulombiana é fortemente blindada, apresentando pequena variação nas dimensões da célula unitária, permitindo a utilização da aproximação da massa efetiva (AGUIAR, 1999).

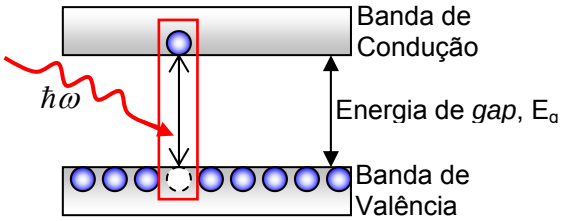


Figura 1.27 – Representação da formação de um éxciton, banda de valência, banda de condução e energia de *gap*.

1.7.5 – RAIO DE BOHR

No modelo de Bohr do átomo de hidrogênio, o elétron se move no espaço livre a uma distância a_0 do núcleo, assim como pode ser visto na Figura 1.28.

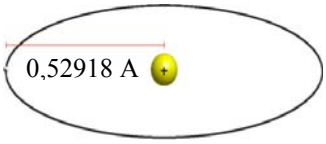


Figura 1.28 – Ilustração do modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio.

$$a_0 = a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_0 e^2} \quad . \tag{1.247}$$

A equação (1.247) pode ser escrita em termos de h, com $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, como:

$$a_B = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_0 e^2} \quad . \tag{1.248}$$

Considere um átomo (ou íon) contendo somente um elétron. O núcleo de carga *Ze* é suficientemente pesado para se manter imóvel, de modo que a energia do elétron será dada por:

$$E = \frac{1}{2} m_0 v^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r} \quad . \tag{1.249}$$

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

$$m_0 \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r^2} \quad . \tag{1.250}$$

No modelo de Bohr só são permitidas órbitas nas quais o momento angular é quantizado, dadas por:

$$L = m_0 v\, r = \frac{nh}{2\pi} \tag{1.251-166}$$

onde $\mathrm{h} = 6,6256 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\,s}$ e $n = 1, 2, \ldots$

Comparando as equações (1.249) e (1.250), obtêm-se os possíveis raios das órbitas:

$$r = \frac{n^2 h^2 \varepsilon_0}{\pi m_0 Z e^2} \quad , \tag{1.252}$$

e

$$r = \frac{4\pi n^2 \hbar^2 \varepsilon_0}{m_0 Z e^2} \, . \tag{1.253}$$

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

$$a_{Bexc} = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty\hbar^2}{m_0 e^2}\left(\frac{1}{m_e^*}+\frac{1}{m_b^*}\right) = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty\hbar^2}{m_0 e^2}\frac{1}{\mu^*} \tag{1.254}$$

onde ε_∞ é a constante dielétrica relativa do meio onde se encontra o elétron e o buraco, m_e^* e m_b^* as massas efetivas do elétron e do buraco, relativas a m_o; m_o é a massa do elétron em repouso, e μ^* é a massa reduzida (REDÍGOLO, 2002).

O Raio de Bohr do éxciton pode ser dividido em Raio de Bohr do elétron (a_{Be}) e Raio de Bohr do buraco (a_{Bb}), podendo estes serem simplificados nas formas das equações:

$$a_{Be} = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2\varepsilon_\infty}{m_0 e^2 m_e^*} \rightarrow a_{Be} = a_B\frac{\varepsilon_\infty}{m_e^*} \tag{1.255}$$

$$a_{Bb} = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2\varepsilon_\infty}{m_0 e^2 m_b^*} \rightarrow a_{Bb} = a_B\frac{\varepsilon_\infty}{m_b^*} \quad . \tag{1.256}$$

A Tabela 1.7 mostra exemplos de valores calculados de Raio de Bohr de alguns materiais.

Tabela 1.7 – Valores de Raios de Bohr do éxciton de alguns semicondutores (WISE, 2000).

Material	*Raio de Bohr do Éxciton (nm)*
CdSe	***6***
PbS	***20***
InAs	***34***
PbSe	***46***
InSb	***54***
CdS	***3,1***

1.7.6 – MODELO DA APROXIMAÇÃO DE MASSA EFETIVA

Os níveis de energia e as funções de onda dos portadores confinados quanticamente dentro de um ponto quântico podem ser calculados em primeira aproximação utilizando o modelo da massa efetiva (ROJAS, 1998). Neste modelo supõe-se que os nanocristais sejam esféricos com barreiras de potencial infinitas na superfície. Supõe-se também que as bandas de valência e de condução são parabólicas da forma:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \tag{1.257}$$

em torno de $k = 0$, onde m* representa a massa efetiva correspondente. A massa efetiva associada com a banda é inversamente proporcional à curvatura da banda de energia em seus extremos. O tamanho finito dos pontos quânticos condiciona que somente determinados valores de k inversamente proporcionais ao raio dos pontos quânticos sejam permitidos. Isto proporciona uma simples explicação do efeito de tamanho sobre o *gap* da banda. Formalmente, o Hamiltoniano que governa este processo é expresso pela relação:

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e} - \frac{\hbar^2 \nabla_b^2}{2m_b} + V(r_e) + V(r_b) - \frac{e^2}{\varepsilon |r_e - r_b|}, \tag{1.258}$$

onde os subíndices e e b se referem às coordenadas do elétron e do buraco respectivamente. $V(r_e)$ e $V(r_b)$ são os potenciais, aos quais o elétron e o buraco localizado estão submetidos, m_e^* e m_b^* representam as massas efetivas do elétron e do buraco e ε é a constante dielétrica do meio. O último termo representa a interação de Coulomb do elétron e do buraco. Efros e Efros (EFROS, 1982) resolveram este Hamiltoniano supondo que a matriz vítrea onde estão presentes os pontos quânticos pode ser modelada como uma barreira de potencial infinita. Considerou a situação extrema, isto é, quando $R < a_e < a_b$, onde R representa o raio do ponto quântico, a_e o raio de Bohr do elétron e a_b o raio de Bohr do buraco. Um tratamento completo do problema foi reportado por Brus (ROJAS, 1998). No seu cálculo, ele considerou a interação de Coulomb como uma perturbação e encontrou

que as transições eletrônicas de menores energias são deslocadas em relação ao *gap* da banda normal pela quantidade ΔE:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1{,}8e^2}{\varepsilon R} \quad . \tag{1.259}$$

Na equação (1.259) o primeiro termo é claramente o mesmo que aparece no Hamiltoniano, enquanto que o segundo termo responde pela correção devido à interação Coulombiana. Aparentemente, a aproximação da massa efetiva dá uma boa compreensão do deslocamento para o azul da borda no espectro de absorção óptica, porém esta não é válida para os pequenos pontos quânticos, devido à descrição simplificada da estrutura de bandas dos portadores e do potencial cristalino como uma barreira esférica de profundidade infinita (ROJAS, 1998). De fato, uma comparação de resultados obtidos (com o modelo da massa efetiva), com resultados experimentais, mostra que as energias de confinamento dos pontos quânticos são consideravelmente superestimadas por este modelo, sendo, portanto, uma equação inadequada para qualquer aproximação experimental realista.

Os pontos quânticos no limite do forte confinamento exibem um espectro óptico discreto controlado pelo tamanho. Para pontos quânticos muito pequenos, a interação de Coulomb é desprezada, e temos:

$$E_{1S1s} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} \cdot , \tag{1.260}$$

A aproximação da massa efetiva de uma banda não leva em conta a sobreposição de bandas, o que é muito importante quando elétrons ou buracos pertencem às bandas degeneradas ou encontram-se muito próximos de outras bandas degeneradas. Além disso, este modelo não leva em conta a não parabolicidade das bandas, cujos efeitos são mais importantes para pequenos pontos quânticos nos quais existem níveis de energia profundos dentro da banda.

1.7.7 – DISPERSÃO DE TAMANHOS DOS PONTOS QUÂNTICOS

A dispersão de tamanhos de nanocristais pode ser determinada a partir dos espectros de absorção óptica. É sabido que a banda de absorção óptica, a depender

da largura à meia altura, pode ser resultante da superposição das contribuições individuais de vários grupos com tamanhos diferentes. Um método para a determinação da dispersão de tamanhos de nanocristais em materiais foi proposto por Wu *et al.* (WU, 1987), levando em consideração um conjunto de nanopartículas com distribuição de tamanhos do tipo gaussiana, dada pela equação:

$$P(a) = \frac{1}{D}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\left[\frac{-(a-a_o)^2}{2D^2}\right], \tag{1.261}$$

onde *D* é o desvio padrão, dado por:

$$D = \sqrt{(a-a_o)^2} \ . \tag{1.262}$$

A dispersão de tamanhos é definida como:

$$\xi = \frac{D}{a_o} \ , \tag{1.263}$$

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

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

$$\xi \cong \frac{W}{4(\hbar\omega - E_g)} \ . \tag{1.264}$$

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

1.8 – ESPECTROSCOPIA RAMAN

Antes de entender a técnica de Espalhamento Raman ou Espectroscopia Raman, faz-se necessário ver o que acontece com as amostras para saber o que está sendo medido.

1.8.1 – VIBRAÇÕES DA REDE CRISTALINA: FÔNONS

Nos sólidos, como se sabe, os átomos interagem entre si através das ligações químicas existentes entre eles (KITTEL, 1978; ASHCROFT, 1976). Sobre cada átomo atuam forças eletrostáticas atrativas e repulsivas, as quais se balanceiam, fazendo com que este átomo oscile em torno de uma posição de equilíbrio r_0.

Como a amplitude de oscilação do segundo átomo em relação a sua posição de equilíbrio é pequena, pode-se expandir sua energia potencial $U(r)$ em série de Taylor em torno de $r = r_0$, como segue:

$$U(r) = U(r_0) + \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0}(r - r_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0}(r - r_0)^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r=r_0}(r - r_0)^3 + \cdots \quad (1.265)$$

A primeira derivada deve ser nula, uma vez que, na posição de equilíbrio, $U(r)$ assume um valor mínimo, ou seja: $(dU/dr)_{r=r_0} = 0$. Assim,

$$U(r) = U(r_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0}(r - r_0)^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r=r_0}(r - r_0)^3 + \cdots \quad (1.266)$$

Diante do fato que $(r - r_0) << r_0$, pode-se expandir apenas até o termo de terceira ordem e fazendo $U_0 = -U(r_0)$ e $x = (r - r_0)$. A equação (1.266) poderá ser reescrita da seguinte forma:

$$U(x) + U_0 = \frac{1}{2}C_1x^2 + C_2x^3 + \cdots, \quad (1.267)$$

onde $C_1 = \left(d^2U/dr^2\right)_{r=r_0}$ e $C_2 = 1/6\left(d^3U/dr^3\right)_{r=r_0}$.

O termo $\frac{1}{2}C_1x^2$, na equação (1.267), representa a energia potencial harmônica que está associada a uma força elástica $\vec{F} = -\vec{\nabla}U_{harm}$, em que na direção *x* é dada por $\vec{F}_x = -\frac{dU_{harm}}{dx}\hat{e}_x = -\frac{d}{dx}\left(\frac{C_1}{2}x^2\right)\hat{e}_x$, obtendo-se:

$$\vec{F}_x = -C_1x\,\hat{e}_x. \quad (1.268)$$

Observa-se que esta força elástica é do tipo Lei de Hooke. Esta aproximação de primeira ordem desenvolvida anteriormente é conhecida como aproximação harmônica. Em muitos casos, mantendo-se a temperatura constante, pode-se usar apenas a energia potencial harmônica, pois os outros termos de ordem superior, com $n > 2$, responsáveis por efeitos anarmônicos, são desprezíveis. Entretanto, efeitos anarmônicos são responsáveis pela dilatação térmica de materiais como, por exemplo, os semicondutores III-V e II-VI, mesmo para baixas temperaturas.

A Figura 1.29 representa uma cadeia diatômica linear com átomos de massas m_1 e m_2, em que o espaçamento entre ele seja a formando uma base.

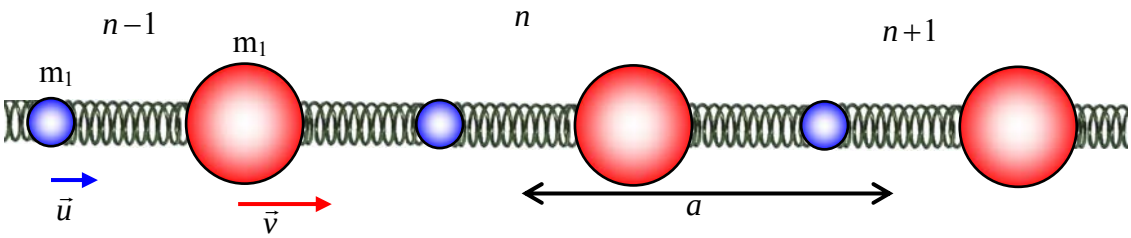


Figura 1.29 – Cadeia diatômica linear com átomos de massas m_1 e m_2 formando uma base, e espaçamento entre as bases igual a a.

Os deslocamentos em relação às posições de equilíbrio são u_n e v_n para os átomos com massas m_1 e m_2, respectivamente, que estão na posição *n*. Desenvolvendo as equações de movimento para cada um dos átomos:

$$m_1 \ddot{u}_n = \sum_m C_m \left(v_{n+m} - u_n \right), \tag{1.269}$$

$$m_1 \ddot{u}_n = -\sum_m C_m \left(u_n - v_{n+m} \right), \tag{1.270}$$

$$m_2 \ddot{v}_n = \sum_m C_m \left(u_{n+m} - v_n \right), \tag{1.271}$$

$$m_2 \ddot{v}_n = -\sum_m C_m \left(v_n - u_{n+m} \right). \tag{1.272}$$

Ao considerar apenas as interações com os primeiros vizinhos, ou seja, $m = -1; 0$, tem-se que: $m_1 \ddot{u}_n = -C_{-1}\left(u_n - v_{n-1}\right) - C_0\left(u_n - v_n\right)$. Já ao considerar a simetria de translação $C_m = C_{-m} \equiv C$, obtém-se:

$$m_1 \ddot{u}_n = -C\left(2u_n - v_n - v_{n-1}\right), \tag{1.273}$$

$$m_2 \ddot{v}_n = -C\left(2v_n - u_n - u_{n+1}\right). \tag{1.274}$$

As soluções temporais são da forma:

$$u_n(t) = e^{i\omega t} \quad \text{e} \quad v_n(t) = e^{i\omega t}, \tag{1.275}$$

onde

$$\ddot{u}_n = -\omega^2 u_n. \tag{1.276}$$

$$\ddot{v}_n = -\omega^2 v_n. \tag{1.277}$$

As soluções das equações (1.276) e (1.277) têm a forma de ondas progressivas:

$$u_{n+m} = u\, e^{i(n+m)Ka}, \tag{1.278}$$

$$v_{n+m} = v e^{i(n+m)Ka}, \tag{1.279}$$

com devidas substituições das equações (1.278) e (1.279) nas equações (1.273) e (1.274), formam um sistema de equações lineares dado por:

$$\left(m_1\omega^2 - 2C\right)u + C\left(1+e^{-ika}\right)v = 0, \tag{1.280}$$

$$C\left(1+e^{ika}\right)u + \left(m_2\,\omega^2 - 2C\right)v = 0. \tag{1.281}$$

A solução não trivial é obtida da condição:

$$\begin{vmatrix} m_1\,\omega^2 - 2C & C\left(1+e^{-ika}\right) \\ C\left(1+e^{ika}\right) & m_2\,\omega^2 - 2C \end{vmatrix} = 0. \tag{1.282}$$

Resolvendo-se este determinante obtém-se a equação quadrática

$$m_1 m_2\,\omega^4 - 2C\left(m_1+m_2\right)\omega^2 + 2C^2\left[1-\cos\left(ka\right)\right] = 0. \tag{1.283}$$

Resultando em

$$\omega^2 = \frac{C}{m_1 m_2}\left\{\left(m_1+m_2\right) \pm \left[m_1^2 + m_2^2 + 2m_1 m_2 \cos\left(ka\right)\right]^{1/2}\right\}. \quad \text{(I1.24) (1.284)}$$

A equação (1.284) corresponde à relação de dispersão para a cadeia diatômica linear. A seguir, serão analisados os casos particulares.

Primeiro caso: ao considerar $k\,a << 1$, pode-se escrever a expansão em Taylor: $\cos\left(ka\right) \approx 1 - \frac{1}{2}k^2a^2 + \cdots$, substituindo-se na equação (1.284) obtém-se outra equação, em que o termo $\frac{m_1 m_2 k^2 a^2}{\left(m_1+m_2\right)^2}$ é bastante pequeno e podendo-se utilizar a expansão na forma: $\left(1-x\right)^n \approx 1 - n\,x + \cdots$, com $x << 1$, resultando em:

$$\omega^2 = \frac{C}{m_1 m_2}\left[\left(m_1+m_2\right) \pm \left(m_1+m_2\right)\left(1 - \frac{1}{2}\frac{m_1 m_2 k^2 a^2}{\left(m_1+m_2\right)^2}\right)\right]. \tag{1.285}$$

A existência do sinal $\left(\pm\right)$ na equação (1.285) permite escrever duas relações de dispersão dada por:

$$\omega_-^2 = \frac{C}{2}\frac{k^2a^2}{\left(m_1+m_2\right)}, \tag{1.286}$$

$$\omega_+^2 = \frac{2C\left(m_1+m_2\right)}{m_1 m_2}\left[1 - \frac{1}{4}\frac{m_1 m_2 k^2 a^2}{\left(m_1+m_2\right)^2}\right] = 2C\left[\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right], \tag{1.287}$$

A relação ω_-^2 de dispersão é chamada de *Modo Acústico de Vibração*, pois também é possível verificar a seguinte relação com a velocidade de grupo: $\omega_- = v_g k$, que é o mesmo resultado obtido pela teoria de propagação de ondas acústicas em meios contínuos. A relação de dispersão ω_+^2 é chamada de *Modo Óptico de Vibração*, pois como nesta frequência os átomos com massas diferentes vibram uns contra os outros, caso eles tenham cargas elétricas opostas é possível excitar este movimento através do campo elétrico de uma onda luminosa.

Segundo caso: na primeira Zona de Brillouin, o vetor de onda k pode assumir valores entre $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$. Diante disso, analisando a equação (1.284) no limite da primeira Zona de Brillouin, a equação (1.284) resulta em

$$\omega^2 = \frac{C}{m_1 m_2}\left[\left(m_1 + m_2\right) \pm \left(m_1 - m_2\right)\right], \tag{1.288}$$

em que se pode obter duas equações, dadas por:

$$\omega_-^2 = \frac{2C}{m_1}, \tag{1.289}$$

$$\omega_+^2 = \frac{2C}{m_2}. \tag{1.290}$$

A relação de dispersão de uma cadeia diatômica linear associa a frequência ω_- ao *Modo Acústico de Vibração*, e a frequência ω_+ ao *Modo Óptico de Vibração*. Assim, foi possível fazer um esboço do gráfico das equações (1.286), (1.287), (1.289) e (1.290) mostrado na Figura 1.30.

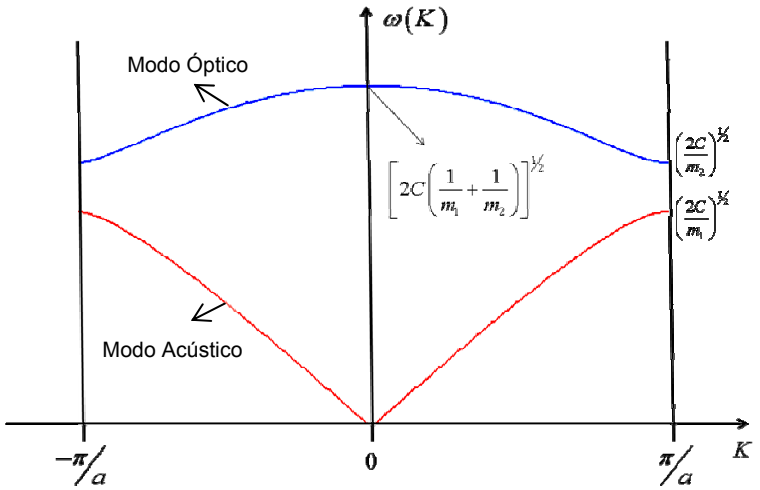


Figura 1.30 – Modos de vibração de uma cadeia diatômica linear (ASHCROFT, 1976).

A Figura 1.31 representa o movimento dos átomos perpendicular ao vetor K, correspondendo aos modos vibracionais transversais.

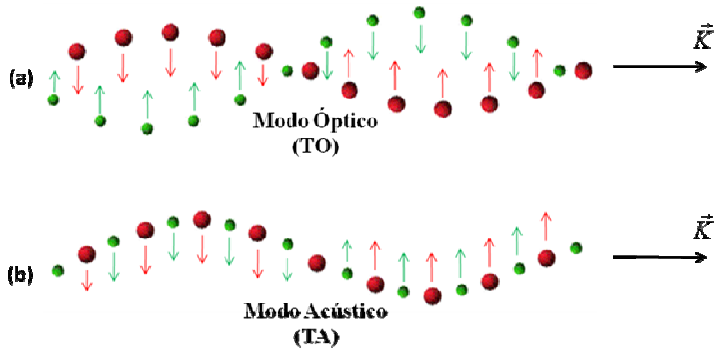


Figura 1.31 – Esquema do movimento vibracional dos átomos em uma cadeia diatômica linear. (a) modo óptico transversal (TO); (b) o acústico transversal (TA) (KITTEL, 1978).

Por este motivo, os dois modos normais de vibração são chamados de transversais: Modo Óptico Transversal (TO) e Modo Acústico Transversal (TA). Além destes modos transversais de vibração (TO e TA), existem também os modos longitudinais de vibração, conhecidos como Modo Acústico Longitudinal (LA) e Modo Óptico Longitudinal (LO). Os modos vibracionais chamados de longitudinais apresentam movimento de vibração na mesma direção do vetor de onda $\vec{K}$ de uma onda progressiva de fônons.

1.8.2 – FÔNONS: QUASE-PARTÍCULAS

Como já são conhecidas, as ondas eletromagnéticas são quantizadas, sendo o *quantum* de energia chamado de fóton. De forma análoga pode-se quantizar as vibrações da rede cristalina através de quase-partículas denominadas fônons. Um fônon é um *quantum* de um modo normal de vibração. A energia de um fônon é dada por $\hbar\omega_{ph}(\vec{q})$, onde $\omega_{ph}(\vec{q})$ é a sua frequência de vibração. Estas frequências dos fônons obedecem algumas das relações de dispersão vistas anteriormente. Dessa forma, os fônons, cujas frequências satisfazem uma relação de dispersão *acústica ou óptica*, são chamados de *fônons acústicos* ou *fônons ópticos*, respectivamente.

Um modo de vibração da rede cristalina pode ser representado por uma oscilação de um oscilador harmônico. Como um fônon é um *quantum* de energia

desses modos vibracionais, e pela mecânica quântica os autovalores de um oscilador quântico, são dados por:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \tag{1.291}$$

em que se pode escrever que a energia total de fônons por:

$$E = \sum_{\vec{q}} \left(n_{\vec{q}} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_{ph}\left(\vec{q}\right), \tag{1.292}$$

onde $n_{\vec{q}}$ é o número de fônons com energia $n_{\vec{q}}\hbar\omega_{ph}\left(\vec{q}\right)$.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. C. de O.; Dissertação mestrado: Dinâmica excitônica em poços quânticos semicondutores. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Instituto de Física "Gleb Wataghin", IFGW, (1999).

ASHCROFT, N. W. and MERMIN, N. D.; Solid State Physics, Thonson, 1976.

BROER, L. J. F., GORTER, C. J., HOOGSCHAGEN, J., Physica 11 (1945) 231.

CARNALL, W. T.: Argonne National Lab. Report. ANL, 78 –XX – 95, 1978.

CONDON, E. U., SHOTLEY, G. H.: The Theory of Atomic Spectra (Cambridge University Press, London, 1935).

EDMONDS, A. R.: *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1957).

EFROS, Al, L.; EFROS, A, L. Interband Absorption Light in a Semiconductor Sphere. Sov. Phys. Semicond., v.16, p. 772 - 775, 1982.

EFROS, Al, L.; EFROS, A, L. Quantum Size Effect in the Optical Spectra of Semiconductor Microcrystals. Sov. Phys. Semicond, v.16, n.7, p. 775 - 778, 1982.

EISBERG, Robert M.: *Fundamentos da Física Moderna*, Ed Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979, p-643.

GASIOROWICZ, Stephen: *Física Quântica*, Ed Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979, p-480.

GRAHN, Holger T.: *Introduction Semiconductor Physics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1999.

GUTZOW, A. DOBREVA. Kinetics of Glass Formation. Nato Asi Series, Sozopol, (1996).

GUTZOW, I. and SCHMELZER, J. W. P.; The Vitreous State, Springer-Verlag (1994).

HAKEN, H, Laser Theory, Springer, Berlin/Heidelberg (1984)

JAKSON, John David: Eletrodinâmica Clássica, 2° Ed, Traduzido por Annita Macedo e Horácio Macedo, Rio de Janeiro, Ed. Guanabara dois, 1983.

JUDD, B. R.: *Optical absorption intensities of Rare-Earth Ions*, Physical Review, 127, 1962, 750-761.

KITTEL, C. Introdução a Física do Estado Sólido. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 572p.

KLIMOV, Victor I., IVANOV, Sergei A., NANDA, Jagjit, ACHERMANN, Marc, BEZEL, Ilya, MCGUIRE, John A., PIRYATINSKI, Andrei, Nature 447, (2007), 441-446, doi:10.1038/nature05839

LAHOZ, F., MARTÍN, I. R., MENDOZA, U. R. Rodríguez-, IPARRAGUIRRE, I., AZKARGORTA, J., MENDIOROZ, A., BALDA, R., FERNÁNDEZ, J., LAVÍN, V., Opt. Mater. 27 (2005) 1762.

MARION, Jerry B., HEALD, Mark A.: Classical Electromagnetic Radiation, 3°Ed, Sunders College Publishing, 1995.

MINISCALCO, W. J.: *Optical and Electronic properties of rare earth íons in glasses* – in: *Rare earth doped fiber lasers and amplifiers*, Digonet, M. J. F., Ed Marcel Dekker, 1993, p. 44.

NASCIMENTO, Cesar Moura: *Absorção saturável reversa em íons Terras-Raras*, dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, 2004.

NETO, J. A.M. Desenvolvimento e Caracterização de Nanoestruturas do Tipo CdTexS1-x em Vidros Borosilicatos. 1992. 104f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.

NEVES, A. A. R. Nanocristais Coloidais de Semicondutores II-VI e IV-VI. 2002. 113f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

OFELT, G. S.: *Intensities of crystal spectra of Rare-Earth Ions*, Journal of Chemical Physics, 37, 1962, 511-520.

PARTLOW, W. D., MOOS, H .W.: *Multiphonon Relaxation in* $LaCl_3$*:* Nd^{3+}, Journal Physical Review, 157, 1967, 252.

PRIERO, R. E. M.; Tese de doutorado: Dinâmica de Femtossegundos em Pontos Quânticos de CdTe. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Instituto de Física "Gleb Wataghin", IFGW, 1998.

REDIGOLO, M. L. Caracterização Óptica de Pontos Quânticos de CdTe em Matrizes Vítreas. 2002. 150f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

REDIGOLO, M. L. Fotoluminescência Resolvida no Tempo em Pontos Quânticos de CdTe. 1998. 70f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

RISEBERG, L. A., GRANDRUD, W. B., MOOS, H. W.: *Multiphonon Relaxation of Near-Infrared Excited States of* $LaCl_3$*:*Dy^{3+}, Physical Review, 159 (1967) 262.

REISFELD, R. JORGENSEN, C. K., in: Handbook on the *Physics and Chemistry of Rare Earth*, ed K. A. Gschneidner and L. Eyring, North Holland, Amsterdam, 1984.

JORGENSEN, C. K., REISFELD, R., J. Less-Common Meth. 93 (1983) 107.

ROJAS, R. F. C. Fabricação e Caracterização de Vidros Dopados com Quantum Dots de PbTe. 1999. 139f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

SHIMODA, K., Introduction to Laser Physics, 2nd edn., Springer Ser. Opt. Sci., vol. 44, Springer, Berlin/Heidelberg (1986)

SHINN, M. D., SIBLEY, W. A., DREXHAGE, M. G., BROWN, R. N.: *Optical transitions of* Er^{3+} *ions in fluorozirconate glass*, Journal Physical Review B, 27 (1983) 6635.

STREK, W., BEDNARKIEWICZ, A., HRENIAK, D., MAZUR, P., LOJKOWSKI, W.: *Fabrication and optical properties of transparent* Nd^{3+}*:YAG nanoceramics*, Journal of Luminescence 122–123 (2007) 70–73.

WEBER, M.: *Radiative and Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in* Y_2O_3, Journal Physical Review 171 (1968) 283.

WEBER, M. J., VARITIMOS, T. E., MATSINGER, B. H., Phys. Rev. B 8 (1973) 47.

WISE, F.W.; Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement, Acc. Chem. Res. 33 (2000) 236803.1-236803.4.

WU, W.; SCHULMAN, J. N.; HSU, T. Y.; EFRON, U.; Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 710.

YOFFE, A. D.; Advances in Physics 42 (1993) 173.

ZANOTTO, E. D. JAMES, P. F.; *Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses*. J. Non-Cryst. Solids 74 (1985) 373-384.

ZARZYCKI, J. Glasses and The Vitreous State. New York: Cambridge University Press, 1991. 505p.

ZARZYCKI, Jerry: *Vidros e o Estado Vítreo*; Tradução: WATANABE, Shigueo, NASCIMENTO, Márcio, PAIÃO, José Roberto; Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1991.

ZONETTI, L. F. C.: *Espectroscopia óptica de vidros dopados com* Er^{3+} *e* Yb^{3+}, Tese de mestrado apresentada no Instituto de Física de São Carlos, 1999.

CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo trata-se da parte experimental da pesquisa, considerando-se os materiais e as técnicas utilizadas.

2.1 – MÉTODO DE FUSÃO

O sistema vítreo SNAB foi escolhido como hospedeiro por ser favorável ao crescimento de NCs de CdS e $Cd_{1-x}Mn_xS$ de alta qualidade e por ser transparente na faixa do espectro eletromagnético entre UV e o NIR, onde ocorrem as tansições eletrônicas permitidas, tanto de absorção como de emissão, dos íons de Nd^{3+} (DANTAS, 2008).

A Tabela 2.1 apresenta as quantidades desejadas de cada composto químico presente nas matrizes vítreas SNAB.

Tabela 2.1 – Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea SNAB e ponto de fusão de cada composto químico.

SNAB: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.29B_2O_3$ (mol%)				
Fórmula Química (mol%)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Massa Parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
$40SiO_2$	60,08	1710	24,0320	467,9225
$30Na_2CO_3$	105,99	270	31,7970	619,1133
$1Al_2O_3$	101,96	2072	1,0196	19,8524
$29B_2O_3$	69,62	450	20,1898	395,1117
Massa Total Parcial (g)			77,0384g	Fator = 19,47081
Massa Total Resultante (g)				1500g

Realizou-se o processo de fusão em fornos de resistência de barras de Carbeto de Silício de alta temperatura, utilizando cadinhos de porcelana em atmosfera rica em Carbono (barras de grafite). Após a fusão da composição química, o *melt* resultante foi realizado um resfriamento rápido, *Quenching*, até em torno de 0°C para evitar a cristalização do material.

Assim, esse *melt* solidifica-se, tornando um vidro (sólido não cristalino que apresenta a propriedade de transição vítrea). A matriz vítrea foi pulverizada e foi realizada uma seleção granulométrica para que apresente homogênea e de fácil processo de refusão para a adição de dopantes. O método de fusão da matriz vítrea com dopantes foi o mesmo adotado para a fusão apenas da matriz vítrea, obtendo-se, desta forma, lâminas vítreas dopadas.

As massas constituintes da matriz vítrea SNAB foram medidas utilizando uma balança de quatro casas decimais e um recipiente limpo; em seguida misturou-se o material químico para que se tornasse homogêneo, garantindo assim uma fusão completa e homogênea. A temperatura de fusão foi realizada em torno de 1400°C durante 30 minutos em um forno de resistência de barras de Carbeto de Silício em atmosfera rica em Carbono, utilizando cadinhos de porcelana como recipiente de fusão. O *melt* foi prensado à temperatura em torno de 0°C, obtendo, desta forma, lâminas de vidro com espessura em torno de 1,2 mm.

Uma vez sintetizada a matriz vítrea SNAB, utilizou-se um almofariz e um pistilo de porcelana para pulverizá-la. O processo de pulverização resultou em um pó da matriz vítrea, em que se realizou uma separação granulométrica através de peneiras de plástico para garantir a não contaminação de ferro ou de qualquer outro tipo de metal. Em seguida, foram medidas as quantias suficientes para a obtenção de determinada amostra para cada tipo de dopante e/ou concentração, separadamente em cadinhos de porcelana. Realizou-se a fusão da matriz vítrea com dopantes a 1300ºC por 10 minutos e foi adotado o mesmo processo de resfriamento realizado apenas para a matriz vítrea.

2.2 – PREPARO DAS AMOSTRAS

As medidas espectroscópicas exigem que as amostras sejam lâminas polidas, para evitar o espalhamento de luz. Diante disso, realizou-se um polimento óptico das amostras vítreas utilizando lixas de água com as especificações do fabricante (600, 1200 e 2000) com a presença de cera de abelha. Finalmente, foram realizadas as caracterizações das amostras, utilizando-se as técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA), Microscopia de

Força Atômica (AFM), Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL), Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT) e Espalhamento Raman.

2.3 – CARATERIZAÇÕES FÍSICAS

2.3.1 – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A análise térmica é uma área que integra o estudo de diversas propriedades dos materiais em função da temperatura. De maneira geral, um experimento de análise térmica consiste em observar algum efeito sobre as propriedades do material quando varia a temperatura (SAMPAIO, 1997). Um material, quando passa de um estado físico para outro, por exemplo, de sólido para líquido, necessita absorver energia; este processo é chamado de endotérmico (DUARTE, 2000). Em oposição a isso, para a cristalização de um líquido superesfriado é necessário que o material libere energia, sendo este o processo exotérmico. Nas medidas de DTA, ocorrendo um fluxo de calor, obtém-se a energia absorvida ou liberada pela amostra durante a transição de fase.

As temperaturas da amostra (T_A) e da referência (T_R) são detectadas e quando uma amostra sofre uma transição de fase, a temperatura desta varia, enquanto que a temperatura da referência permanece seguindo a taxa de aquecimento programada, resultando em uma variação $\Delta T = T_A - T_R$, como um pico sobre uma linha de base. Ao se completar a transição de fase, ΔT volta a um valor constante. Este valor de ΔT é proporcional à diferença de capacidade calorífica entre amostra e referência, e dependente da taxa de aquecimento utilizada, associando-se à emissão de fluxo de calor quando uma reação ou transição ocorre (VAN DER PLAATS, 1990), conforme é mostrado na Figura 2.1 (EL-MONEIM, 2002):

a) b)

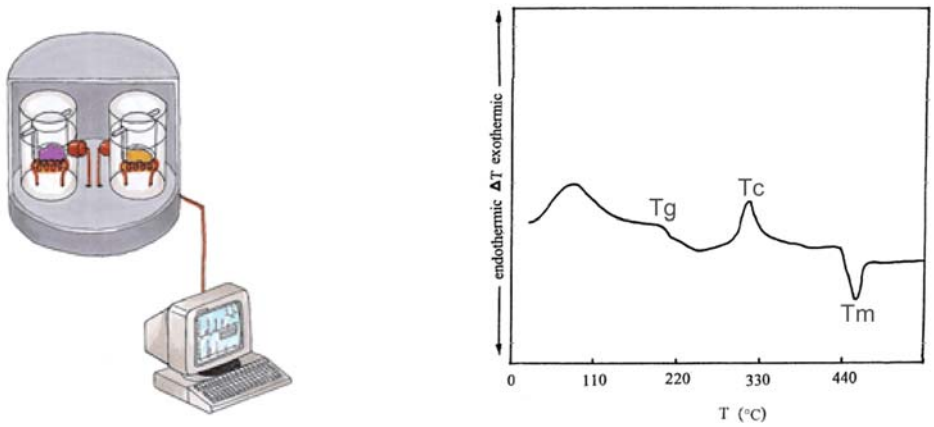


Figura 2.1 – a) Esquema de DTA; (b) Termograma de um vidro (EL-MONEIM, 2002).

2.3.2 – ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Essa técnica permite determinar o tamanho médio dos nanocristais em uma superfície de amostras com NC, em que uma sonda varre essa superfície. A sonda é montada sobre a extremidade livre de um cantiléver. Quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças de interação sonda-amostra surgem e fazem a alavanca defletir. Essa deflexão é monitorada por um detector à medida que a sonda varre a superfície. O sinal de deflexão da alavanca pode ser utilizado pelo computador para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra. A variação de altura da sonda corresponde exatamente à variação topográfica na amostra, e assim a morfologia da amostra é revelada diretamente. A força de interação, que é força de Van der Waals, entre sonda-amostra, pode ser atrativa ou repulsiva, dependendo da distância sonda-amostra, conforme mostra a Figura 2.2.

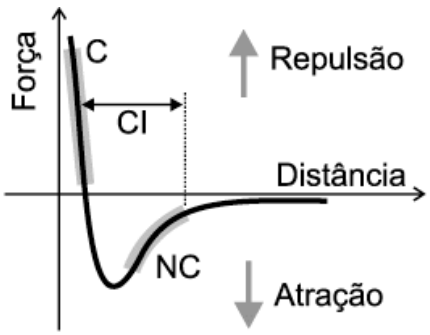


Figura 2.2 – Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas (SHIMADZU).

A Figura 2.3 (a) mostra o esquema específico da AFM, o qual possui os seguintes componentes básicos: laser, agulha, cantiléver, fotodetector de posição; a Figura 2.3 (b) mostra uma imagem de nanocristais em três dimensões na superfície da amostra podendo determinar o tamanho destes; e a Figura 2.3 (c) mostra uma imagem em duas dimensões, permitindo verificar a geometria dos nanocristais, como, por exemplo, o hexagonal.

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

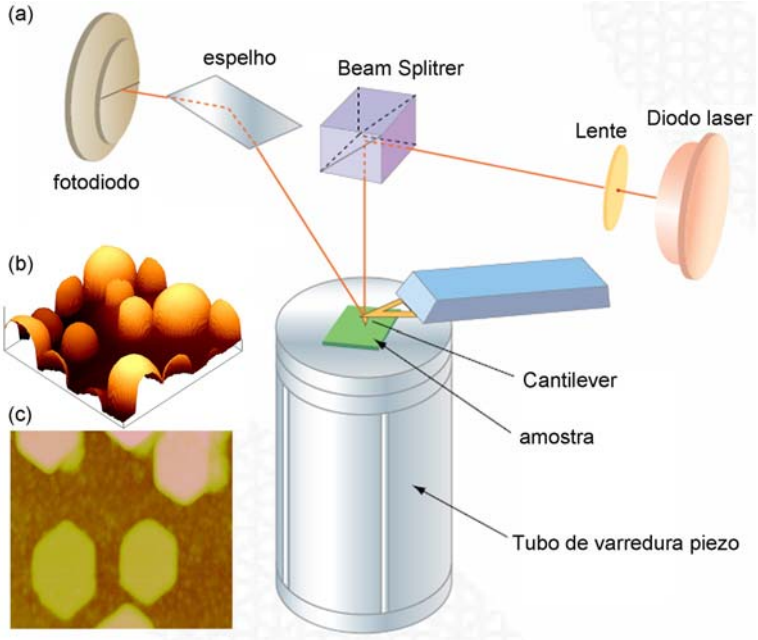


Figura 2.3 – Representação da técnica de microscopia de força atômica. (a) Sistema de aquisição de imagens; (b) imagens da amostra em 3D; e (c) em 2D. (SHIMADZU).

2.4 – CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS

2.4.1 – ABSORÇÃO ÓPTICA (AO)

A análise da uniformidade de tamanhos dos nanocristais pode ser encontrada por análise do espectro de absorção em correspondência às imagens de AFM. Como exemplo, o deslocamento para o vermelho dos espectros de absorção é uma evidência experimental clara do efeito do

confinamento nos pontos quânticos. O espectro de absorção óptica de um determinado material, nas regiões dos espectros infravermelho, visível e ultravioleta, também pode identificar os agentes modificadores. Através de Espectros de Absorção Óptica, é possível acompanhar a cinética de crescimento dos nanocristais em matrizes vítreas, observando a evolução da(s) banda(s) de absorção.

As propriedades ópticas da matéria podem ser modificadas através de inclusões ou exclusões de agentes modificadores, como dopantes e/ou íons modificadores e, também no caso de cristais, imperfeições na rede cristalina. Esse fenômeno pode ser observado em materiais e substâncias orgânicas e inorgânicas, como também em sólidos cristalinos e amorfos. O deslocamento para comprimentos de ondas menores, dos espectros de absorção, são evidências experimentais claras do efeito do confinamento nos nanocristalinos, os pontos quânticos (MEDEIROS, 1991).

O espectro de absorção óptica na região da luz infravermelha é capaz de identificar os grupos moleculares constituintes da matéria ou a presença de elementos estranhos, via modos vibracionais. Este é um dos métodos de identificar a presença da molécula H-O-H (água) e sua quantidade. Já na região do visível e ultravioleta, os fótons incidentes são capazes de provocar excitações eletrônicas dos constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria (estas excitações eletrônicas são medidas no espectro de absorção óptica). A Figura 2.4 mostra um esquema simplificado de um espectrofotômetro e um espectro de absorção óptica de íons de Nd^{3+} em amostra vítrea. A Figura 2.4.(b) é um sistema que relaciona a intensidade com a posição de rotação do dispositivo de dispersão ou grade de difração, assim determinando qual energia, correspondendo ao comprimento de onda, é absorvida pela amostra.

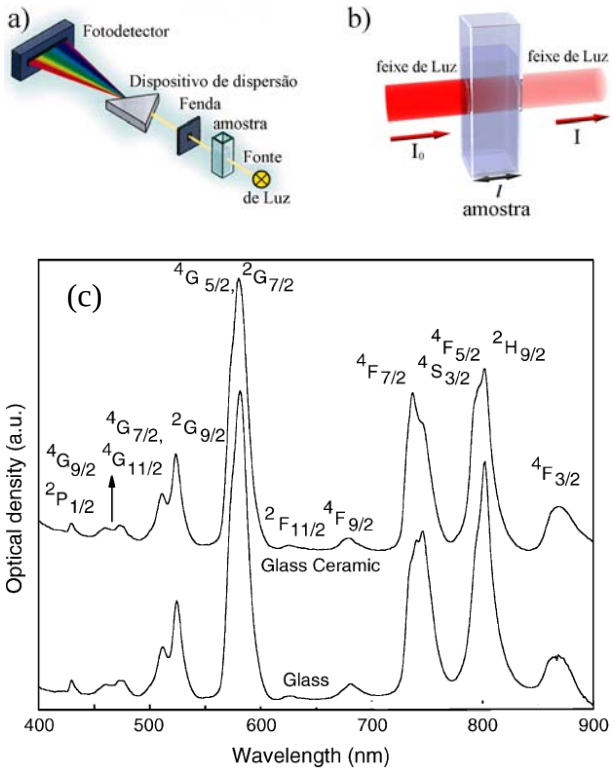


Figura 2.4 – (a) e (b) Esquema simplificado de um espectrofotômetro; (c) espectros de absorção óptica de íons de Nd^{3+} em amostra vítrea e vidro cerâmico (CHEN, 2005). (Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Lei_de_Beer-Lambert)

Os espectros de absorção óptica são obtidos através de espectrofotômetros apropriados para cada região espectral. A maioria dos espectrofotômetros registra diretamente a grandeza absorbância em função do comprimento de onda dos fótons incidentes na amostra. Segundo a Lei de Beer-Lambert, o decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessarem uma amostra de espessura l é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes, dada por:

$$\frac{dI}{dl} = -\alpha I \tag{2.1}$$

onde I é a intensidade da luz transmitida após um dl da amostra. A solução da equação (2.1) é dada por:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha l}, \tag{2.2}$$

onde α é definido como coeficiente de absorção óptica e I_0 é a intensidade de luz incidente na amostra. A unidade de medida tipicamente é o centímetro^{-1} ou cm^{-1}.

A absorbância A ou densidade óptica é dada como:

$$A = \log I_0 / I \,, \tag{2.3}$$

Isolando o coeficiente de absorção óptica da equação (2.2):

$$\alpha = \frac{2,303}{l} A \tag{2.4}$$

2.4.2 – FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

a) Fotoluminescência de uma estrutura de bandas

A técnica de fotoluminescência consiste essencialmente na criação do par elétron-buraco através da absorção da luz incidente em um cristal. O feixe incidente deve possuir fótons com energia $E_{exc} = h\nu_{exc}$ maior ou igual à energia de *gap* (E_g) do cristal ($E_{exc} \geq E_g$), suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Em seguida ocorre um processo denominado termalização, que é a relaxação do elétron para o fundo da banda de condução, e do buraco para o topo da banda de valência, através da criação de fônons (recombinação elétron-buraco não radiativa). Posteriormente, esses elétrons e buracos se recombinam por transição de emissão espontânea, emitindo um fóton com energia correspondente ou não ao valor do *gap* (GFROERER, 2000), mostrado na Figura 2.5. Esse fóton pode ser selecionado por um aparato experimental chamado monocromador para, em seguida, ser medida a sua intensidade por um detector acoplado a esse monocromador. Finalmente, um software pode associar a intensidade de luz com o comprimento de onda resultando em um espectro de emissão, mostrado na Figura 2.6.

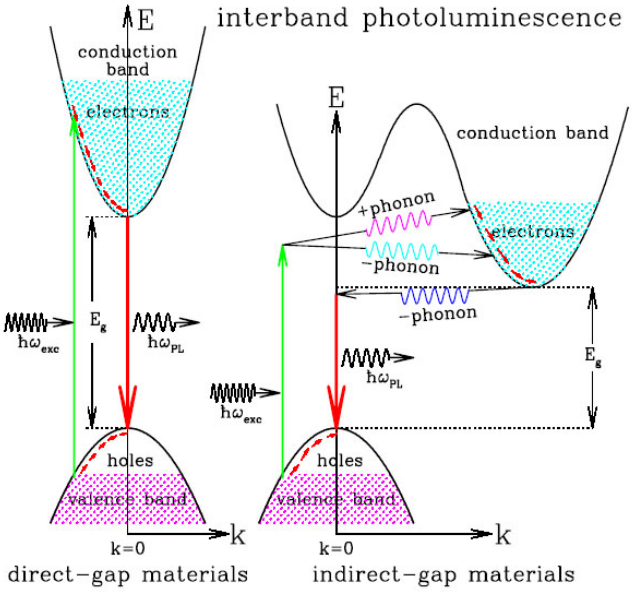


Figura 2.5 – Modelo de transição eletrônica de bandas de energia (Fonte: nedwww.ipac.caltech.edu/level5/Sept03/Li/Li4.html)

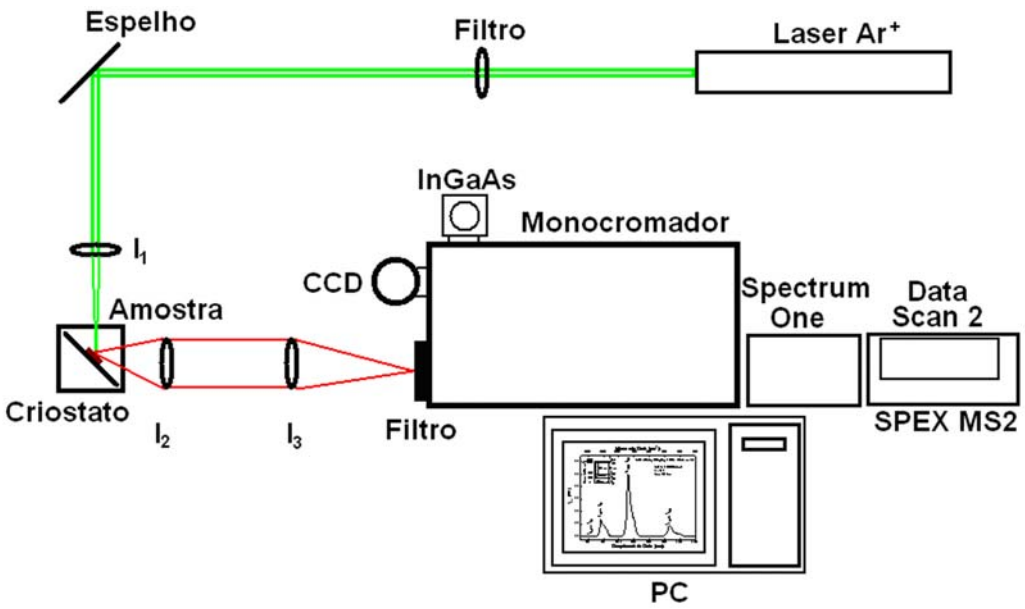


Figura 2.6 – Esquema simplificado do aparato experimental de uma fotoluminescência, utilizado para a aquisição de dados espectrais.

Através de espectros de fotoluminescência, também, é possível acompanhar a cinética do crescimento de nanocristais em matrizes vítreas, através da evolução da(s) banda(s) de emissão, do deslocamento da banda, do formato e da largura de banda em função dos tratamentos térmicos.

A amostra é colocada em um criostato e se utiliza um laser de Argônio como fonte de excitação. O sinal luminescente da amostra é medido por um

detector de InGaAs acoplado a um monocromador SPEX 750 para selecionar o comprimento de onda.

Os processos de recombinação dos portadores podem ocorrer diretamente ou a partir de um nível intermediário chamado armadilha. Esse nível surge devido à presença de defeitos no cristal ou por impurezas. A Figura 2.7 mostra os tipos de transições radiativas que podem ser estudadas pela técnica de fotoluminescência.

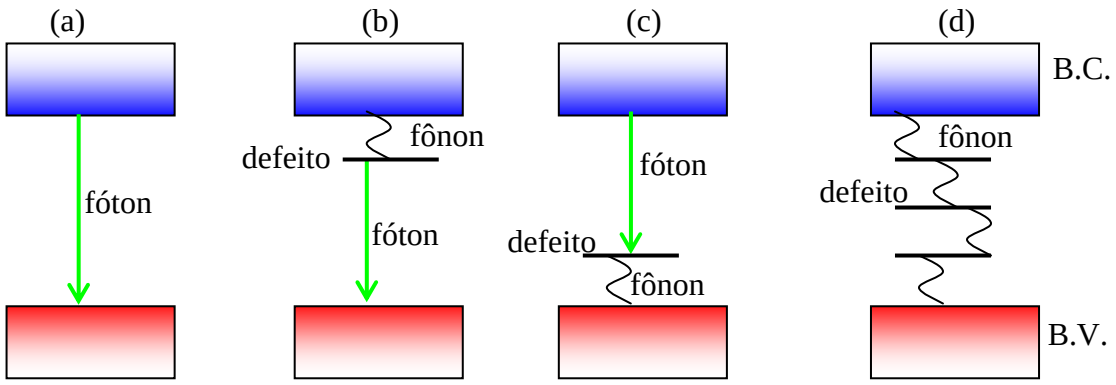


Figura 2.7 – (a-d) Possíveis maneiras para a recombinação radiativa de portadores. a) Recombinação banda a banda; b) Recombinação através de um nível doador c) Recombinação através de um nível receptor; d) Recombinação não radiativa através de um nível intermediário. (BV banda de valência, BC banda de condução).

b) *Fotoluminescência de um átomo isolado ou íon*

O processo de luminescência está relacionado com as transições eletrônicas em um sistema seguido de emissão de um fóton, o qual pode ocorrer entre um estado eletrônico excitado e qualquer outro, desde que a transição não seja proibida, de menor energia, sendo ela liberada pelo sistema, através de fóton da forma $E_{i\text{-}f} = h\upsilon$, onde $E_{i\text{-}f} = E_i - E_f$, conforme ilustrado na Figura 2.8.

Os processos não radiativos (setas inclinadas da Figura 2.8) originam-se de interações de elétrons com fônons da rede vítrea ou cristalina e podem provocar um aumento da temperatura da amostra, dependendo do meio. Verificando-se o comportamento da taxa de probabilidade de transição radiativa, equação (1.67), percebe-se que esta depende da densidade de energia de frequência ω. Desta forma, a frequência de máximo é encontrada

fazendo à derivada da densidade tender à zero; assim verifica-se pelo método numérico que

$$\lim_{\frac{d\rho(\omega)}{d\omega}\to 0} \omega = \frac{2{,}821439372\, K\, T}{\hbar}, \tag{2.1}$$

essa é a máxima densidade de energia radiativa emitida; portanto, a taxa de probabilidade será máxima para essa frequência. A Figura 2.9 mostra o gráfico da densidade de energia correspondente à equação (1.90), onde a equação (2.1) apresenta o seu máximo. Verifica-se que a taxa de probabilidade cresce para valores de frequência menor que a apontada pela equação (2.1), enquanto que a taxa decresce para valores de frequências maiores.

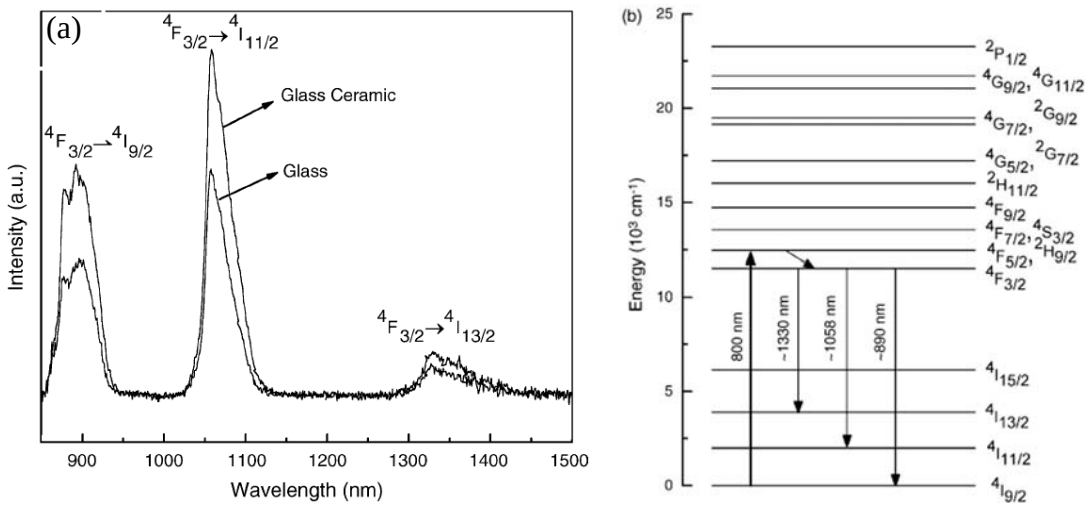


Figura 2.8 – (a) espectro de emissão; (b) diagrama de níveis eletrônicos ou estados de energia de um íon Nd^{3+} contendo processos de excitação, transição radiativa de emissão espontânea (setas sólidas) e transições não radiativas através de fônons (seta inclinada) (CHEN, 2005).

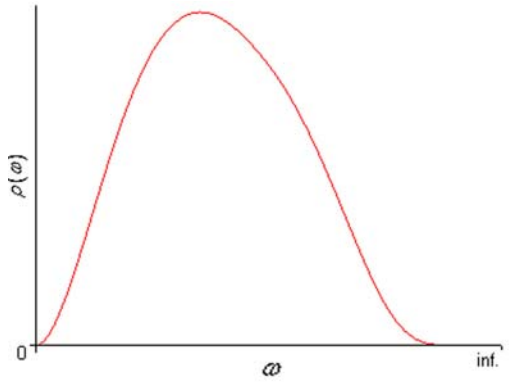


Figura 2.9 – Densidade de energia correspondente à equação (1.90).

2.4.3 – FOTOLUMINESCÊNCIA COM RESOLUÇÃO TEMPORAL

A Figura 2.10 mostra o aparato experimental de aquisição do tempo de vida. Esse experimento mede a luminescência da amostra em função do tempo de corte da excitação.

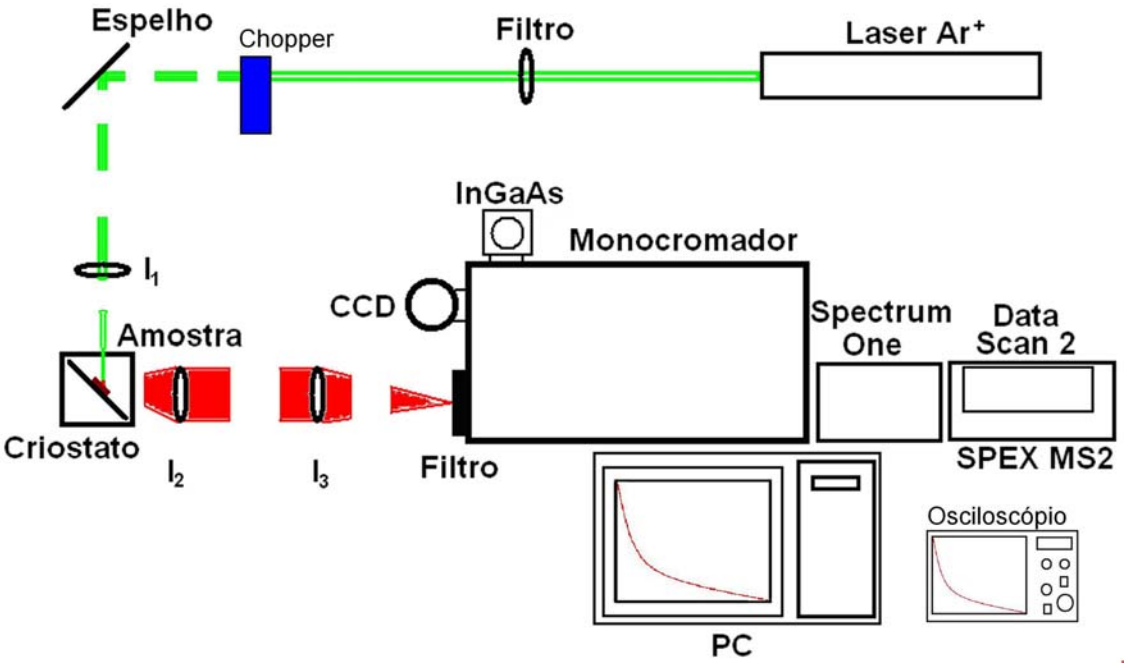


Figura 2.10 – Aparato experimental de aquisição do tempo de vida.

O funcionamento da técnica utilizada, além da convencional fololuminescência, inclui um *chopper* e um osciloscópio. O *chopper* é utilizado para interromper o feixe do laser, sendo que o sinal detectado pelo InGaAs é observado no osciloscópio, o qual registra a intensidade de luz emitida em função do tempo após a ausência de excitação. Mas essa luz é bem definida pelo monocromador, uma vez que este esteja posicionado correspondente ao comprimento de onda de emissão da amostra, λ_{emi}.

A curva de decaimento pode ser ajustada por uma exponencial, em que o coeficiente do expoente é o inverso do tempo de vida.

2.5 – TEORIA DO ESPALHAMENTO RAMAN (ESPECTROSCOPIA RAMAN)

Considere um feixe de luz monocromático com frequência ω_0, não ressonante, incidindo sobre um material. Verifica-se que a luz espalhada contém, além de uma componente mais intensa de frequência igual à do laser, ω_0, outras componentes menos intensas de frequências $\omega_0 \pm \Omega$ (TEIXEIRA DIAS, 1986). A componente da luz que tem a mesma frequência do laser, ω_0, é um espalhamento elástico e é chamado de Espalhamento Rayleigh, enquanto que a componente com frequência deslocada em relação ao laser $\omega_0 \pm \Omega$ é um espalhamento inelástico e é chamado de Espalhamento Raman ou Efeito Raman.

O espalhamento Raman é originário de um processo inelástico dos fótons da luz, e ocorre quando a radiação eletromagnética interage com os modos de vibracionais da rede cristalina do material (LEITE, 2005). A Figura 2.11 representa esquematicamente o mecanismo do espalhamento Raman.

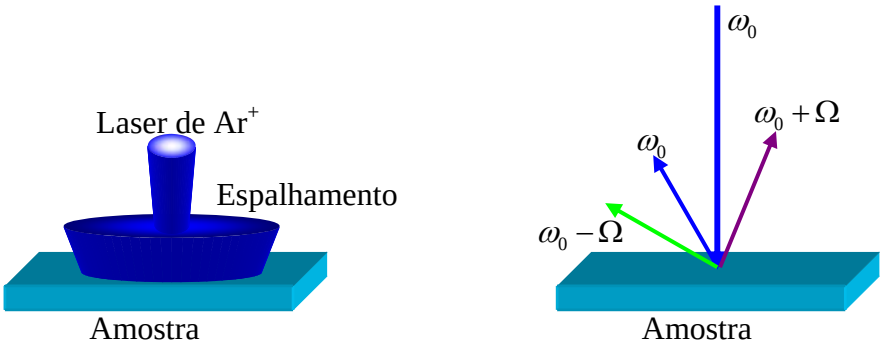


Figura 2.11 – Esquema do Espalhamento Raman. Ω representa uma frequência vibracional da rede cristalina.

O espalhamento Raman possui duas componentes opostas, sendo elas: Stokes e Anti-Stokes. A primeira ocorre quando o fóton espalhado possui frequência menor que a frequência do incidente. A segunda componente ocorre quando a frequência do fóton espalhado é maior que a frequência do incidente. O espalhamento Raman é o resultado da interação fóton-fônon, na qual pode ocorrer a criação de fônons ópticos no sistema (componente Stokes) ou a

aniquilação de fônons no sistema (componente Anti-Stokes). Quando no espalhamento ocorre criação ou aniquilação de apenas um fônon óptico tem-se o Espalhamento Raman de primeira ordem. No entanto, é possível ocorrer um espalhamento onde dois fônons participam, sendo este chamado de Espalhamento Raman de segunda ordem. A Figura 2.12 representa o mecanismo das componentes Stokes e Anti-Stokes para o espalhamento de primeira ordem.

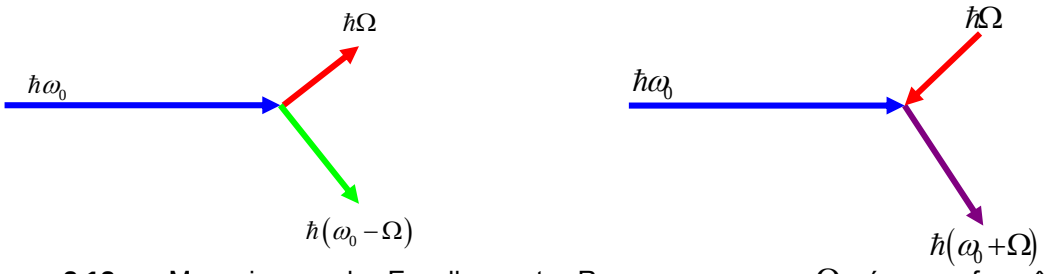


Figura 2.12 – Mecanismos do Espalhamento Raman, em que Ω é uma frequência correspondente a uma da(s) frequência(s) vibracional(is) molecular(es) do material.

No espalhamento Raman Stokes a interação do fóton incidente, de energia $\hbar\omega_0$, com o sistema, resulta na criação de um fônon óptico de energia $\hbar\Omega$; assim, o fóton espalhado tem energia dada por $\hbar(\omega_0-\Omega)$, enquanto que no Anti-Stokes ocorre aniquilação de um fônon óptico, em que a energia $\hbar\Omega$ é somada com a energia do fóton incidente, resultando em um fóton espalhado $\hbar(\omega_0+\Omega)$. A Figura 2.13 mostra um espectro Raman típico de espalhamento Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes.

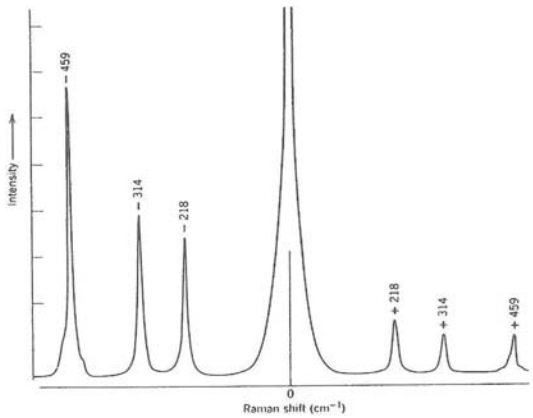


Figura 2.13 – Espectro Raman de CCl_4 utilizando a linha de excitação $\lambda_{exc} = 488 \quad nm$. (NAKAMOTO, 1997).

A banda de espalhamento Rayleigh se encontra no centro muito intenso entre as demais componentes. A posição da banda Stokes corresponde em módulo à banda Anti-Stokes, apresentando uma simetria no espectro. As bandas Stokes são mais intensas devido a sua maior probabilidade de ocorrência. Tal fato acontece pelo fato de a razão entre as intensidades das componentes Raman, Stokes e Anti-Stokes variar com a temperatura, dada como (KONDRATYEV, 1967):

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = e^{-\hbar\omega/K_B T} . \tag{2.2}$$

onde I_{AS} é a intensidade correspondente à banda Anti-Stokes e I_S à Stokes, $\hbar$ a constante de Planck, K_B a de Boltzman e T a temperatura do sistema, amostra. Se o experimento for o micro-Raman, a temperatura determinada pela equação (2.2) é no ponto, spot do laser.

Ao aumentar a temperatura do sistema, aumenta-se também a probabilidade de ocorrer um espalhamento Anti-Stokes, o que resulta em um aumento da intensidade desta componente.

O processo Stokes ocorre com probabilidade maior que o Anti-Stokes à temperatura ambiente, porque o número de moléculas no estado fundamental é muito maior que às excitadas termicamente. A Figura 2.14 representa os espalhamentos Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes.

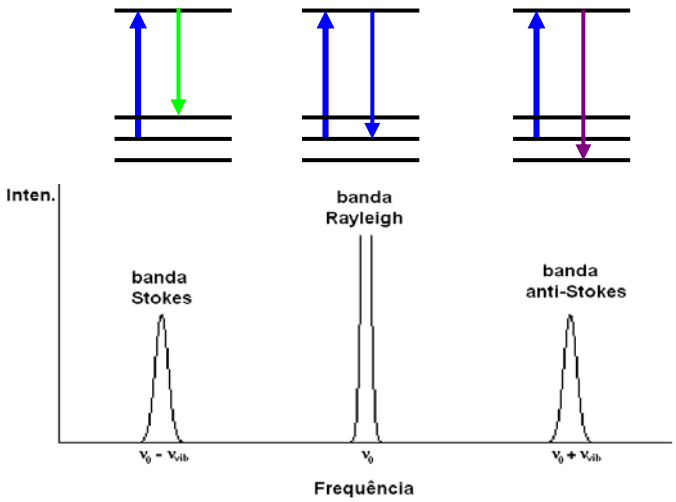


Figura 2.14 – Efeito Raman (RODELLA, 2001).

2.6 – LENTES TÉRMICAS – DIFUSIVIDADE TÉRMICA

O efeito de lente térmica é resultante do processo de interação de um feixe laser com um meio absorvedor e depende do coeficiente de absorção óptica, da polarizabilidade eletrônica, do coeficiente de expansão térmica e da condutividade térmica do material analisado. O desenvolvimento da lente térmica ocorre em intervalos de tempo da ordem de milissegundos, que é o período necessário para que o equilíbrio térmico seja alcançado.

Para a configuração de LT de dois feixes foram desenvolvidos dois arranjos experimentais com os respectivos modelos teóricos; em 1982, Sheldon *et al.* (SHELDON, 1982) apresentaram o modelo teórico para o modo casado; e em 1992, Shen *et al.* (SHEN, 1992) propuseram a modelagem teórica para a configuração descasada, largamente utilizada na atualidade. A seguir, esse último será brevemente descrito.

A Figura 2.18 mostra o experimento de LT no modo descasado, no qual um laser contínuo de excitação com o perfil de feixe Gaussiano (GORDON, 1964) incide em uma amostra absorvedora, criando uma lente térmica. Outro feixe, com as mesmas características do primeiro, mas de intensidade fraca e colinear com esse, também incide sobre a amostra (laser de prova). Toma-se a cintura do laser de prova como a origem de coordenadas, e o eixo óptico do laser de excitação como o eixo z. A amostra é colocada em z_1, e o plano do detector em $z_1 + z_2$. A Figura 2.15 mostra a disposição dos feixes para LT de dois feixes em modo descasado e a relação entre os raios feixes no interior da amostra. ω_{1p} é o raio do feixe de prova na amostra, ou $\omega_{1p} = \omega_p(z1)$; ω_{0p} é o raio do feixe de prova em sua cintura, ou $\omega_{0p} = \omega_p(0)$; e ω_{0e} é o raio do feixe de excitação na sua cintura, ou $\omega_{0e} = \omega_e(0)$, coincidente com o centro da amostra.

A dedução do modelo teórico de lente térmica apresenta importantes itens como:

i) encontrar uma expressão para o aumento local da temperatura $\Delta T(r,t)$;

ii) Calcular a intensidade do campo elétrico resultante no detector, utilizando a teoria de difração de Fresnel.

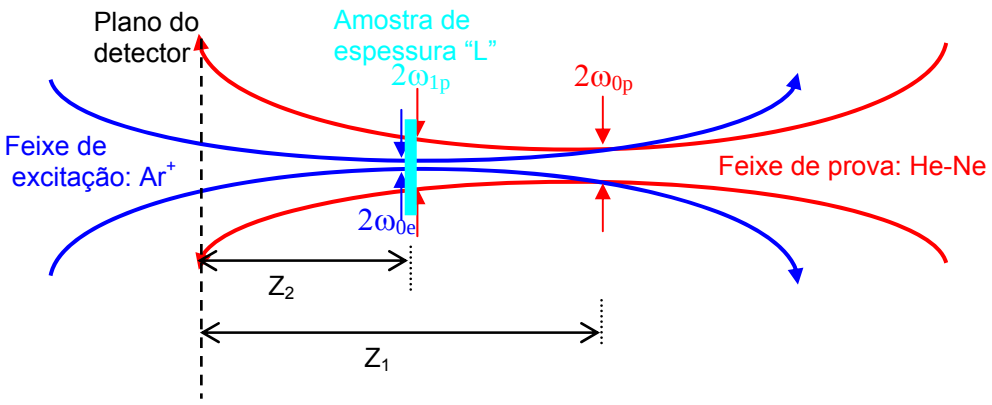


Figura 2.15 – Esquema da posição geométrica dos feixes em um experimento de lente térmica em modo descasado.

A variação local de temperatura induzida na amostra $\Delta T(r,t)$ é determinada a partir da solução da equação de difusão de calor para esse sistema, e a solução é representada na forma:

$$\Delta T(r,t) = \frac{2P_e A_e}{\pi c_p \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \left(\frac{1}{1+\left(2t'/t_c\right)} \right) \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1+\left(2t'/t_c\right)} \right) dt' \,, \tag{2.3}$$

sendo

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}, \tag{2.4}$$

$$D = \frac{\kappa}{\rho\, c_p}, \tag{2.5}$$

t_c um tempo característico relacionado com a formação da lente térmica, D a difusividade térmica, ρ a densidade, κ a condutividade térmica, P a potência do feixe do laser de excitação, A_e o coeficiente de absorção e c_p o calor específico da amostra.

A equação (2.3) trata o calor, produzido pela absorção da energia do feixe de excitação, como uma fonte cilíndrica de calor com distribuição Gaussiana radial, propagando ao longo do eixo z, e a amostra como um meio infinito em relação ao raio do feixe de excitação, ω_{0e}. Supõe-se que, da energia absorvida pela amostra, uma porção dessa energia possa ser convertida em calor e a outra porção em fluorescência. Diante disto, deve-se acrescentar um

fator $\phi = \left(1 - \eta\, \lambda_{exc} / \langle \lambda_{emi} \rangle\right)$ à equação (2.3). η é a eficiência quântica da fluorescência, λ_{exc} é o comprimento de onda do feixe de excitação e $\langle \lambda_{emi} \rangle$ é o comprimento de onda médio de emissão.

As variações da temperatura podem contribuir na distribuição do índice de refração, isto devido à alteração do parâmetro de rede. A variação do índice de refração na amostra funciona como um elemento óptico, provocando uma alteração na frente de onda do feixe de prova (SHELDON, 1982), dado por:

$$\Phi(r,t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \exp\left(-\frac{2r^2/\omega_{0e}^2}{1 + 2t'/t_c} \right) \right] dt' \,, \tag{2.6}$$

onde

$$\theta = -\frac{P_e A_e L}{\kappa \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right) \phi \,, \tag{2.7}$$

λ_p é o comprimento de onda do feixe do laser de prova, κ a condutividade térmica e (ds/dT) o coeficiente térmico da diferença de caminho óptico da amostra no comprimento de onda λ_p. Se toda a energia absorvida pela amostra for convertida em calor, $\phi = 1$. Por outro lado, se parte da energia absorvida pela amostra for convertida, por exemplo, em fluorescência, ϕ é diferente de um e segue como definido anteriormente. $P_e A_e L = P_{ABS}$ é a potência absorvida e L a espessura da amostra. θ é, aproximadamente, a diferença de fase entre o feixe de prova em $r = 0$ e $r = \sqrt{2}\,\omega_{0e}$.

O próximo passo é determinar que efeitos esta distribuição de índice de refração tem sobre a intensidade do feixe para pontos sobre o eixo distante da amostra. Isto pode ser feito a partir da teoria de difração e usando o princípio de Huygens, segundo o qual a amplitude de uma onda com fase complexa em um ponto de um plano de saída é o resultado de uma superposição de ondas de Huygens (*wavelets*), emanando de todos os pontos do plano de entrada.

Utilizando a teoria de difração de Fresnel, a variação da intensidade do feixe do laser de prova no detector, após sofrer o efeito de lente térmica quando o feixe for transmitido pela amostra, pode ser escrita como

$I(t)=\left|U_p(z_1+z_2,t)\right|^2$, com $U_p(z_1+z_2,t)$ sendo a amplitude complexa do feixe de prova no centro do detector, definido como:

$$U_P(z_1+z_2,t)=C\int_0^\infty(1-i\Phi)\exp\left(-(1+iV)g\right)dg \tag{2.8}$$

onde C é uma constante, $g=\left(r/\omega_{1p}\right)^2$, $V=z_1/z_c$ e z_c é a distância confocal do feixe de prova. Substituindo a equação (2.6) na (2.8) e resolvendo-a, pode-se obter uma função, em que o módulo quadrático dela é a intensidade do feixe do laser de prova após sofrer o efeito de lente térmica, quando transmitido pela amostra atingindo o detector.

$$I(t)=I(0)\left\{1-\frac{\theta}{2}\tan^{-1}\left[\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2+V^2\right]\frac{t_c}{2t}+1+2m+V^2}\right]\right\}^2, \tag{2.9}$$

onde

$$m=\left(\frac{\omega_{1P}}{\omega_{0e}}\right)^2, \tag{2.10}$$

$$\theta=-\frac{P_eA_eL}{\kappa\lambda_p}\left(\frac{ds}{dT}\right)\phi, \tag{2.11}$$

onde $I(0)$ é o valor de $I(t)$ quando o tempo t ou θ tende a zero. Os parâmetros m e V são parâmetros geométricos do sistema e são determinados separadamente. Para mais detalhes veja na literatura (PEDREIRA, 2005; JACINTO, 2006; JACINTO, 2008).

A equação (2.9) é a descrição analítica do efeito de lente térmica, que é utilizada para ajustar os dados experimentais. Trata-se de uma equação resolvida no tempo que fornece θ e t_c como grandezas físicas da amostra.

2.6.1 – DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO DE LENTE TÉRMICA

Para a realização dos experimentos de espectroscopia de lente térmica utilizou-se o arranjo experimental no modo descasado, assim como mostra a Figura 2.16.

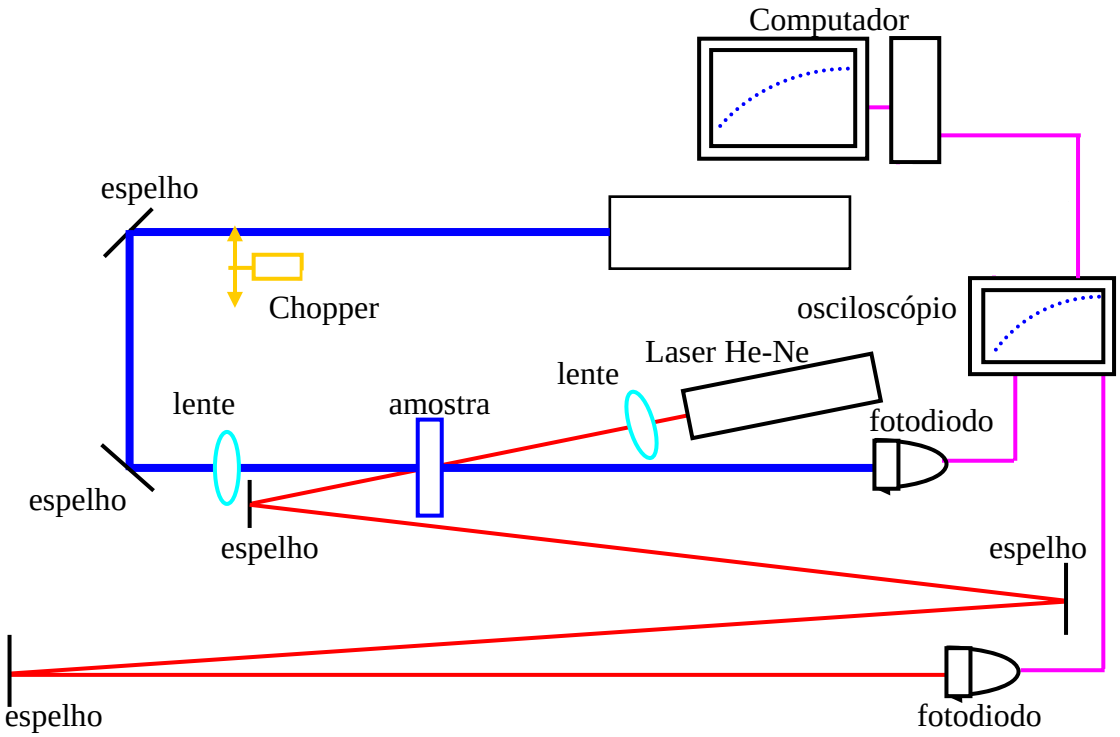


Figura 2.16 – Esquema de aquisição de dados de lente térmica.

Nos experimentos de lente térmica foi utilizado um feixe de laser de prova He-Ne, a 632,8 nm, com baixa potência e um feixe do laser de excitação Argônio, sintonizado em 488,0 nm. A amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação, onde a intensidade é máxima, absorvendo parte da energia de radiação provocando um gradiente de temperatura, portanto uma variação do índice de refração. O tempo de exposição do feixe na amostra é controlado por um *chopper*, cuja frequência é variada de acordo com o tempo de resposta da amostra. Após o feixe de excitação ser transmitido pela amostra, ele é incidido no fotodiodo, que dispara o osciloscópio. No feixe de prova He-Ne sua cintura fica um pouco deslocada em relação à amostra, e ao ser transmitido pela amostra percorre um longo caminho. O sinal é então medido por outro fotodiodo conectado ao osciloscópio, o qual é enviado para um computador.

A cintura do feixe do laser de excitação é um dos principais parâmetros usados no ajuste na curva transiente de lente térmica. Por exemplo, na equação do tempo térmico característico, pode-se notar que a difusividade depende do quadrado da cintura do feixe de excitação. Para realizar a medida da cintura do feixe de um laser, existem duas técnicas padrão. Uma delas

utiliza métodos mecânicos, como por exemplo um *pin hole* para escanear o feixe, e a outra usa câmeras CCD para filmar o feixe, chamada técnica do perfilômetro. Para ambos os lasers, utiliza-se a técnica do perfilômetro. Encontramos os valores das cinturas:

➔ Cintura do feixe do laser de excitação na amostra: $\omega_{0e} = 31,65 \quad \mu m$

➔ Cintura do feixe do laser de prova: $\omega_{0p} = 96,34 \quad \mu m$

➔ Raio do feixe do laser de prova na amostra: $\omega_{1p} = 192,51 \quad \mu m$

Para a aquisição dos dados das lentes térmicas foi adotado o seguinte procedimento: a amostra foi posicionada na cintura do feixe do laser de excitação e a aproximadamente 10 cm da cintura do feixe do laser de prova. O efeito de lente térmica pode ser convergente ou divergente. Se a amostra apresentar um ds/dT negativo, o laser de prova torna-se mais divergente ao ser transmitido e a amostra e o sinal no fotodiodo diminuem. Na outra situação, quando ds/dT positivo, o feixe torna-se mais convergente, aumentando o sinal no fotodiodo. Portanto, o processo de alinhamento consiste sempre em minimizar o sinal do laser de prova após ser transmitido pela amostra quando ds/dT for negativo, ou maximizá-lo, se ds/dT for positivo.

Na equação principal da lente térmica, equação (2.9), dois parâmetros *m* e *V* são de grande importância na montagem do experimento, pois ambos dependem da geometria da montagem. O parâmetro m, que é definido pela equação (2.10), indica o grau de descasamento dos lasers de excitação e de prova. O parâmetro V é definido por $V = z_1/z_c$, em que interfere diretamente no sinal transiente de lente térmica. Foi demonstrado por Sheldon que esse valor deve ser em torno de $V = 1,73$ para o sinal transiente de lente térmica ser o melhor possível. Os parâmetros de montagem desta tese são dados por:

$$m = 36,99$$

$$V = 1,73$$

2.7 – DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

A densidade de um corpo sólido pode ser definida como a relação entre a massa do corpo e o volume. A densidade relativa é característica para cada monólito e depende basicamente de dois fatores: dos elementos químicos que constituem o material e o arranjo da estrutura cristalina (vide material *Retículos Cristalinos e Grupos Espaciais Cristalográficos* (SOARES, 1993).

Se mergulhar no líquido um corpo de forma e volume idênticos aos da porção líquida considerada, não se alteram as condições de equilíbrio para o líquido. Então, as forças hidrostáticas, cujas resultantes são o empuxo (E), continuarão a equilibrar o peso do líquido (P_L),

$$E = P_L = m_L\, g \tag{2.12}$$

onde g é a aceleração do campo gravitacional (m s^{-2}) e m_L é a massa do líquido, sendo $m_L = d_L V_L$, onde d_L é a densidade do líquido (g.cm^{-3}) e V_L é o volume do líquido deslocado (cm^3). O peso do corpo é dado por $P_c = d_c V_c\, g$, onde V_c e d_c são, respectivamente, o volume e a densidade do corpo. Admitindo que este corpo sólido esteja totalmente imerso no líquido, o volume do líquido deslocado V_L é igual ao volume do corpo V_c, assim resultando em:

$$E\, d_C = P_C\, d_L \tag{2.13}$$

Como $d_L < d_C$, resulta que $P_C > E$. Em consequência, o corpo sólido fica sujeito a uma resultante vertical com sentido de cima para baixo, denominada *peso aparente* (P_{AP}), cuja intensidade é dada por:

$$P_{AP} = P_C - E \tag{2.14}$$

Substituindo o empuxo, E, na equação (2.13) pela equação (2.14):

$$d_C = \frac{P_C}{(P_C - P_{AP})} d_L \tag{2.15}$$

fazendo $P_C = m_C\, g$ e $P_{AP} = m_{AP}\, g$, onde m_C e m_{AP} são, respectivamente, a massa do corpo sólido e a massa aparente do corpo, isto é, a massa do corpo sólido quando imerso na água. Finalmente, a densidade relativa do corpo sólido é dada por:

$$d_C = \frac{m_C}{(m_C - m_{AP})} d_L \tag{2.16}$$

A equação (2.16) é utilizada para a determinação da densidade de corpo não poroso. A determinação da densidade pelo Método de Arquimedes envolve unicamente as medidas de massa. Em virtude disto, a densidade pode ser determinada com grande precisão, empregando-se uma balança de precisão.

Em princípio, qualquer líquido pode ser empregado para a determinação da densidade, porém, a água é o mais amplamente empregado. A água a ser utilizada nas medidas de densidade deve ser destilada e recém-fervida. A Tabela 2.2 fornece os valores da densidade da água em função da temperatura.

Tabela 2.2 – Valores da densidade da água em função da temperatura. Fonte: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_index_reticulos_cristalinos.pdf.

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,9999	0,9999	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9999	0,9998
10	0,9997	0,9996	0,9995	0,9994	0,9993	0,9991	0,9990	0,9988	0,9986	0,9984
20	0,9982	0,9980	0,9978	0,9976	0,9973	0,9971	0,9968	0,9965	0,9963	0,9960
30	0,9957	0,9954	0,9951	0,9947	0,9944	0,9941	0,9937	0,9934	0,9930	0,9926
40	0,9922	,09919	0,9915	0.9911	0,9907	0,9902	0,9898	0,9894	0,9890	0,9885
50	0,9881	,09876	0,9872	0,9867	0,9862	0,9857	0,9852	0,9848	0,9842	0,9838

Para determinar a densidade de um sólido utilizando um picnômetro e uma balança, devem-se realizar três medidas que tem por objetivos determinar a massa do sólido e a massa igual ao volume de água.

A densidade do corpo é obtida à temperatura ambiente. Portanto, é necessário corrigir esse valor enquanto em consideração com a densidade da água à temperatura ambiente, cujo valor é dado pela Tabela 2.2.

Inicialmente, deve-se medir a massa do picnômetro (m_0), em seguida a massa do picnômetro com água e o corpo ao lado (m_1). Finalmente, medir a massa do picnômetro com a água e o corpo dentro do picnômetro (m_2). Deve-se medir, também, a temperatura da água no momento das medidas das massas.

Determina-se a densidade sabendo que

Massa do corpo $m_1 - m_0$, (2.17)

Massa de um volume de água igual ao volume do corpo $m_2 - m_0$, (2.18)

Densidade $$d' = \frac{(m_1 - m_0)}{(m_2 - m_0)}, \quad (2.19)$$

Densidade corrigida $$d = \frac{(m_1 - m_0)}{(m_2 - m_0)} d_L^{H_2O}, \quad (2.20)$$

Pode-se utilizar este mesmo método para calcular a densidade de Neodímio inserido na matriz vítrea SNAB; assim, relacionando-o com o número de Avogadro (N_0) obtém a densidade em íons por cm^3.

REFERÊNCIAS

CHEN, Daqin, WANG, Yuansheng, YU, Yunlong, HU, Zhongjian: *Crystallization and fluorescence properties of Nd^{3+}-doped transparent oxyfluoride glass ceramics*, Materials Science and Engineering B 123 (2005) 1–6.

DANTAS, N. O., NETO, E. S. F.,SILVA, R. S., JESUS, D. R., PELEFRINI, F., Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 193115.

DANTAS, N. O.; QU, Fanyao; SILVA, R. S; MORAIS, P. C.; Anti-Stokes Photoluminescence in Nanocrystal Quantum Dots. Journal of Physical Chemistry B 106 (30) (2002) 7453 – 7457.

DUARTE, E. L.; Estudo de Fases Termotrópicas por Microscopia Óptica, Medidas de Densidade, Entálpicas e Espalhamento de Raios-X, Dissertação de mestrado do Instituto de Física da USP/São Paulo (2000).

EL-MONEIM, A. Abd: *DTA and IR absorption spectra of vanadium tellurite glasses*, Materials Chemistry and Physics 73 (2002) 318-322.

FILHO, F. O. P.; Estudos Óticos e Magneto-Óticos em Múltiplos Poços Quânticos com Dopagem Modulada. 1993. 139f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (1993).

GFROERER, T. H.; Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces, Encyclopedia of Analytical Chemistry (2000) 9209-9231.

GORDON, J. P., LEITE, R. C. C., MOORE, R. S., PORTO, S. P. S., WHINNERY, J. R., Bull. Am. Phys. Soc. **9** (1964) 501.

JACINTO, C., BENAYAS, A., CATUNDA, T., GARCÍA-SOLÉ, J., KAMINSKII, A. A., JAQUE, D., J. Chem. Phys. 129 (2008) 104705.

JACINTO, C., MESSIAS, D. N., ANDRADE, A. A., LIMA, S. M., BAESSO, M. L., CATUNDA, T., J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 3582.

KONDRATYEV, V.; The Structure of Atoms and Molecules – Ed. Mir Publishers, Moscow (1967).

LEITE, C. F.; Tese de Doutorado: Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante. Departamento de Física. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, 2005.

MEDEIROS, N. J. A., BARBOSA, L. C., CÉSAR, C. L., ALVES, O. L, GALEMBCK, F., Appl. Phys., Lett. 56 (1991) 2715.

PEDREIRA, P. R. B., Desenvolvimento de um protótipo de Lente Térmica, resolvida no tempo, para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM (2005).

RODELLA, C. B.: *Preparação e Caracterização de Catalisadores de V_2O_5 Suportados em TiO_2*. 2001. 155f. Tese (Doutorado em Física) – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo - Campus de São Carlos, São Carlos, 2001.

SAMPAIO, J. A.; "Investigação de Vidros Aluminato de Cálcio Dopados com íons Terras-Raras". Tese de Mestrado. UNICAMP (1997).

SHELDON, S. J., KNIGHT, L. V., THORNE, J. M., Appl. Opt. **21** (1982) 1663.

SHEN, J., LOWE, Roger D., SNOOK, Richard D., Chemical Physics. **165** (1992) 385.

SHIMADZU – manual.

SOARES, 1993 - http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_index_reticulos_cristalinos.pdf.

TEIXEIRA DIAS, J. J. C.; Espectroscopia Molecular, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, (1986).

VAN DER PLAATS, G.; High Performance Sensor for Heat-flux Differential Scanning Calorimetry. Thermochimica Acta, Volume 166 (1990) 331-336.

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta e discute os resultados experimentais e teóricos obtidos das caracterizações pelas técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA), Absorção Óptica (AO), Microscopia de Força Atômica (AFM), Fotoluminescência (PL), Fotoluminescência com Resolução Temporal (PLRT), Espectroscopia Raman (ER) e pelos cálculos realizados com base na Teoria de Aproximação de Massa Efetiva (TAME) e da Teoria de Judd-Ofelt (TJO). Essas caracterizações foram realizadas nas amostras SNAB, SNAB + xNd_2O_3 (wt%), SNAB + 2CdS-bulk (wt%) e SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3] (wt%). As amostras com CdS foram submetidas a tratamento térmico a uma temperatura de 560°C durante 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas em fornos de resistência elétrica. Esta tese gerou, inicialmente, trabalhos publicados e/ou submetidos que serão apresentados na forma de subcapítulos, exceto o item 3.1, o qual trata sobre a determinação da temperatura de transição vítrea e estabilidade a cristalização do sistema vítreo SNAB.

3.1 – DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g)

A Figura 3.1.1 mostra a curva de termograma de DTA da matriz vítrea SNAB, em que se obteve o valor da temperatura de transição vítrea em torno de T_g = 529ºC. Verifica-se, claramente, que a temperatura de cristalização é indefinida; assim, a matriz SNAB apresenta ser um vidro de difícil cristalização. Diante deste resultado, pode-se concluir que a matriz vítrea SNAB é termicamente estável à temperatura ambiente. Isto é um forte indício de que a matriz vítrea SNAB poderá apresentar uma alta resistência mecânica, podendo ser aplicada como hospedeiro para o meio ativo de laser.

As amostras foram submetidas a um tratamento térmico a uma temperatura levemente acima de T_g, permitindo uma mobilidade suficiente aos íons para a formação e o crescimento dos nanocristais. Portanto, adotou-se a temperatura de T = 560°C para a realização do tratamento térmico.

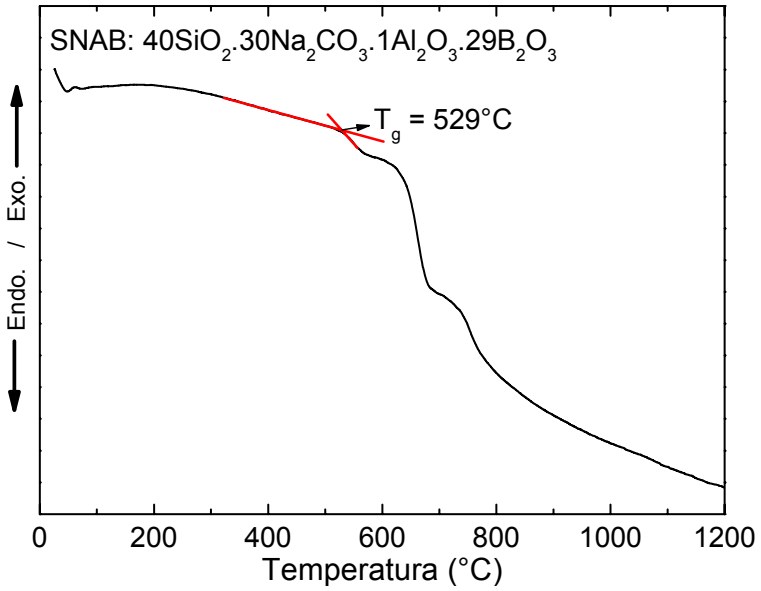


Figura 3.1.1 – Termograma da matriz vítrea SNAB, aquecida à taxa de 20°C/min.

3.2 – CONTROLE DOS PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS DE FLUORESCÊNCIA DE ÍONS DE Nd^{3+} EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO NO SISTEMA VÍTREO SiO_2 – Na_2O – Al_2O_3 – B_2O_3

Evidências experimentais do controle de parâmetros espectroscópicos foram observadas nos de íons de Nd^{3+} embebidos no sistema vítreo SiO_2 – Na_2O – Al_2O_3 – B_2O_3. Os parâmetros $\Omega_{2,4,6}$ e outros foram determinados pela Teoria de Judd-Ofelt. Verificou-se que esses parâmetros foram fortemente dependentes da concentração de Nd^{3+}, indicando uma mudança do campo ligante. Este trabalho apresentará e discutirá os possíveis mecanismos responsáveis por alterações nos parâmetros de Judd-Ofelt. Além disso, os mecanismos de energia não radiativos de transferência, tais como migração de energia, relaxação cruzada, perdas de fônons de rede e radicais OH^-, serão propostos para explicar a diminuição do tempo de vida dos íons de Nd^{3+} observada nas transições $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

Os sistemas vítreos dopados com íons terras-raras (TR) têm atraído um grande interesse nas pesquisas científicas devido às suas aplicações em sistemas ópticos (MOON, 2000; SANGHERA, 1999; GONÇALVES, 2008). Em particular, os íons de Nd^{3+} em determinados hospedeiros são altamente eficientes para aplicações em dispositivos fotônicos, a depender das propriedades espectroscópicas, como, por exemplo, meios ativos de lasers (REEVES, 2009), amplificadores ópticos (MUSSOT,

2009), microchip (SULC, 2007) e guias de onda planar (GONÇALVES, 2008; LIM, 2000; COURROL, 2000; PÉRON, 2009).

Entre as possíveis composições vítreas, o vidro SNAB tem sido proposto como um hospedeiro de pontos quânticos e de íons de Terras Raras, para aplicações ópticas. O vidro SNAB resulta da combinação de óxidos de formação de rede SiO_2 e B_2O_3 juntamente com o óxido modificador de rede Na_2O e o óxido intermediário Al_2O_3. SiO_2 é transparente nas janelas ópticas e B_2O_3 aumenta a transparência do vidro. Na_2O reduz o ponto de fusão e facilita a homogeneização do sistema vítreo, reduzindo os defeitos e as bolhas. Al_2O_3 é adicionado para aumentar a resistência química e as propriedades mecânicas. Trabalhos previamente relatados na literatura têm demonstrado que o hospedeiro vítreo SNAB favorece o controle de crescimento e as propriedades magneto-ópticas dos pontos quânticos semicondutores (CdS (ALCALDE, 2006); CdSSe (ALCALDE, 2006); CdSe (ALCALDE, 2006); PbS (DANTAS, 2002); PbSe (NAVES, 2006; SILVA, 2006)) e semimagneicos (CdMnS (DANTAS, 2008); PbMnS (SILVA, 2007); PbMnSe (DANTAS, 2009)). Além disso, o vidro SNAB está atualmente sendo estudado por codopagem de pontos quânticos semicondutores e íons Terras Raras (DANTAS, 2010). As aplicações potenciais são relacionadas aos dispositivos ópticos, como lasers, amplificador óptico na janela óptica, hospedeiro de detector na faixa do visível (pontos quânticos de CdS, CdSe, CdSSe) e infravermelho próximo (PbS, PbSe), bem como pontos quânticos semimagnéticos que são de interesse na *spintronic* e na computação quântica.

A Teoria de Judd-Ofelt tem sido fundamental para analisar quantitativamente as propriedades espectroscópicas de íons TR (JUDD, 1962; OFELT, 1962; MAJCHROWSKI, 2010; AGARWAL, 2009; LUO, 2009). Esta teoria permite a determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt Ω_λ (λ = 2, 4, 6) a partir dos quais se determinam parâmetros ópticos, como taxas de probabilidade de emissão espontânea e de ramificação; secção de emissão; tempo de vida radiativo; eficiência quântica; e largura de linha efetiva. A depender destes parâmetros, pode-se pré-determinar se um material hospedeiro de íons de TR é favorável para aplicações em dispositivos ópticos.

Este trabalho tem como objetivo principal controlar os parâmetros espectroscópicos de fluorescência dos íons de Nd^{3+} embebidos no sistema vítreo SiO_2 - Na_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 em função da concentração. O sistema vítreo SiO_2 -

Na_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 foi escolhido como hospedeiro por ser transparente na faixa do espectro eletromagnético do ultravioleta (UV) ao infravermelho próximo (NIR), onde ocorrem as principais transições eletrônicas permitidas de absorção e emissão de íons de Nd^{3+} (DANTAS, 2009; JUDD, 1962; OFELT, 1962; CARNALL, 1968; SESHADRI, 2010). As transições de dipolos elétrico e magnético são permitidas devido à mistura das funções de onda dos estados de paridade oposta à configuração $4f^n$ de íons de Terras Raras. A força de oscilador de dipolo elétrico entre o estado inicial $\left| f^N[\alpha SL]J \right\rangle$ e o estado final $\left| f^N[\alpha' S' L']J' \right\rangle$, segundo a Teoria de Judd-Ofelt, pode ser escrita como

$$f^{ED}(J,J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h}\frac{E}{(2J+1)}\chi\sum_{\lambda=2,4,6}\Omega_\lambda \left|\left\langle f^N[\alpha SL]J\left\|U^{(\lambda)}\right\|f^N[\alpha' S' L']J'\right\rangle\right|^2, \qquad (3.2.1)$$

onde m é a massa do elétron, c a velocidade da luz, E o número de onda da transição ou energia, h a constante de Planck, J o momento angular do estado inicial, $\left| f^N[\alpha SL]J \right\rangle$, $\chi = (n^2+2)^2/9n$ é o fator de correção do campo central, n o índice de refração de número de onda E, Ω_λ o parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt e $\left|\left\langle f^N[\alpha SL]J\left\|U^{(\lambda)}\right\|f^N[\alpha' S' L']J'\right\rangle\right|^2$ é o elemento de matriz reduzido do operador tensor $U^{(\lambda)}$. Neste caso, a força de oscilador quadrupolo é desprezível (YATSIMIRSKII, 1979).

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_λ $(\lambda = 2,4,6)$ podem ser obtidos através da força de oscilador experimental dada por

$$f^{\exp}(\lambda) = \frac{mc}{\pi e^2 N}\int \alpha(\lambda)d\lambda, \qquad (3.2.2)$$

onde N é a concentração de íons de TR por unidade de volume (íons/cm^3) e $\alpha(\lambda)$ o coeficiente de absorção do comprimento de onda λ. De acordo com a regra de seleção da Teoria de Judd-Ofelt, a força de oscilador experimental ($f^{\exp}$) pode ser expressa como $f^{\exp} = f^{ED} + f^{MD}$ quando existir a transição do tipo dipolo magnético (f^{MD}).

As taxas de transições radiativas (A) podem ser obtidas pela expressão

$$A(J,J') = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)\lambda^3}\chi e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left|\left\langle f^N \psi_J \left\| U^{(\lambda)} \right\| f^N \psi_{J'} \right\rangle\right|^2 . \qquad (3.2.3)$$

A taxa de *Branching* de emissão para as transições de provenientes de um estado inicial para os demais pode ser obtida da probabilidade de transição radiativa $A(J,J')$ por utilizar a seguinte equação (CHOI, 2005):

$$\beta\left({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}\right) = \frac{A\left({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}\right)}{\sum_{J'} A\left({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}\right)}, \qquad (3.2.4)$$

onde o somatório inclui até J' ($J' = 9/2, 11/2, 13/2$ e $15/2$).

Para comparar os dados teóricos obtidos aplicando a equação (3.2.4), a relação da integral da banda de emissão com os experimentais, $\int I(\lambda)d\lambda$, e a soma das integrais de todas as bandas de emissão, $\sum\int I(\lambda)d\lambda$, são calculadas. Este resultado da relação da taxa de *Branching* de emissão experimental é representado por:

$$\beta_{\exp} = \frac{\int I(\lambda)d\lambda}{\sum\int I(\lambda)d\lambda} . \qquad (3.2.5)$$

A secção de emissão estimulada entre ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}$, onde o tempo de vida fluorescente (τ) foi medido, é representada por (CHOI, 2005; RATNAKARAM, 2003):

$$\sigma_{em}\left({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}\right) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} A\left({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}\right), \qquad (3.2.6)$$

onde λ_p é o comprimento de onda do pico de emissão, c a velocidade da luz no vácuo, n o índice de refração em cada comprimento de onda do pico de emissão e $\Delta\lambda_{eff}$ a largura de linha efetiva. Isto é utilizado em vez da largura de meia altura pelo fato de a banda emissão ser assimétrica (CHOI, 2005; RATNAKARAM, 2003).

$$\Delta\lambda_{eff} = \frac{\int I(\lambda)d\lambda}{I_{\max}}, \qquad (3.2.7)$$

onde o $I_{\max}$ é a máxima intensidade do pico de emissão fluorescente.

Dois conjuntos de matrizes SNAB com composição nominal $40SiO_2$. 30 Na_2O . 1 Al_2O_3 . 29 B_2O_3 foram sintetizados pelo método de fusão. Estes são não dopados e dopados com íons de Nd^{3+}, resultando lâminas chamadas de SNAB e SNAB + X Nd_2O_3 (wt%), respectivamente. Realizou-se a fusão do pó a 1300°C por 15 minutos em um ambiente rico em Carbono utilizando cadinhos de porcelana, em que o *melt* foi submetido a um rápido resfriamento. O espectro de Absorção Óptica (AO) foi obtido utilizando um espectrofotômetro SHIMADZU UV-3600, o espectro de fotoluminescência (PL) e PL resolvida no tempo (PLRT), onde a amostra foi excitada por um laser He-Cd, $\lambda_{exc} = 325\,nm$ e coletada por uma fotomultiplicadora que detecta fótons de 350 a 900 nm. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

A Figura 3.2.1 mostra os espectros de Absorção Óptica da matriz vítrea SNAB não dopada e dopada com 5,0 Nd_2O_3 (wt%) e o espectro de fluorescência dos íons de Nd^{3+} embebidos na matriz vítrea SNAB dopada com 5,0 Nd_2O_3 (wt%). Com base na literatura (CARNALL, 1968), foi possível identificar as bandas AO e, a partir disso, obteve-se o valor dos níveis de energia dos íons de Nd^{3+} embebidos na matriz vítrea SNAB. Observa-se que o *gap* óptico da matriz vítrea SNAB é relativamente grande, permitindo a observação das transições eletrônicas permitidas dos íons de Nd^{3+} de maior energia, (isto é, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2D_{5/2}$), correspondendo à banda centrada em torno de 350 nm (28571 cm^{-1}).

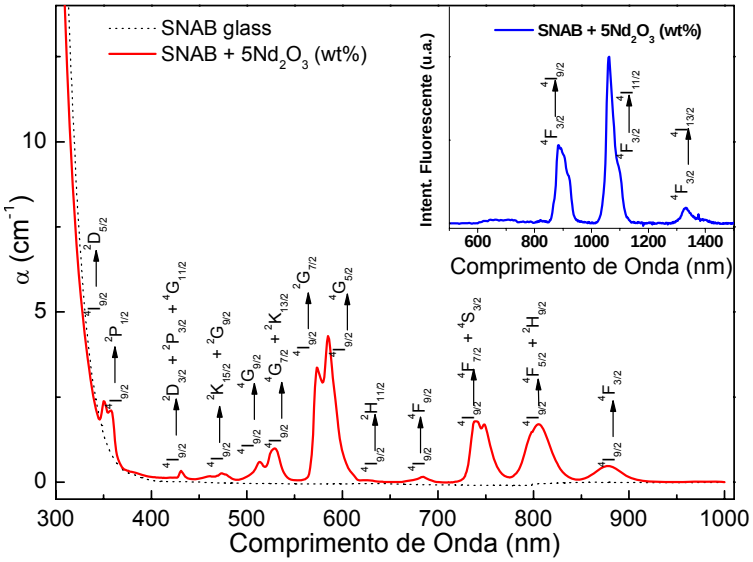


Figura 3.2.1 – Espectro de Absorção Óptica da matriz vítrea não dopada e dopada com 5,0 Nd_2O_3 (wt%) e o espectro de fluorescência dos íons de Nd^{3+} embebidos na matriz vítrea SNAB dopada com 5,0 Nd_2O_3 (wt%).

A Figura 3.2.2 mostra o comportamento dos parâmetros de JO, Ω_2, Ω_4, Ω_6 e $1/\Omega_6$ em função da concentração de íons de Nd^{3+} embebidos na matriz vítrea SNAB. É importante notar que o uso da teoria de JO é normalmente restrito ao cálculo dos parâmetros $\Omega_{2,4,6}$ quando a concentração dos Terras Raras é baixa (o que significa que essa concentração iria interferir na estrutura do vidro); ela pode ser utilizada quando as concentrações dos íons Terras Raras influenciarem o próprio vidro (ALCALDE, 2006; DANTAS, 2002; KUMAR, 2009; YU, 2007).

Observa-se que o parâmetro Ω_2 aumenta de 0,8 x 10^{-20} para 1,7 x 10^{-20} cm^2 em função da concentração até X = 3,0. Após este valor, o parâmetro é constante. O comportamento do parâmetro Ω_6 é similar ao de Ω_2, enquanto que Ω_4 permanece praticamente constante na faixa de concentrações apresentada. Em todos os casos, a seguinte relação dispersão foi observada: $\Omega_4 > \Omega_2 > \Omega_6$.

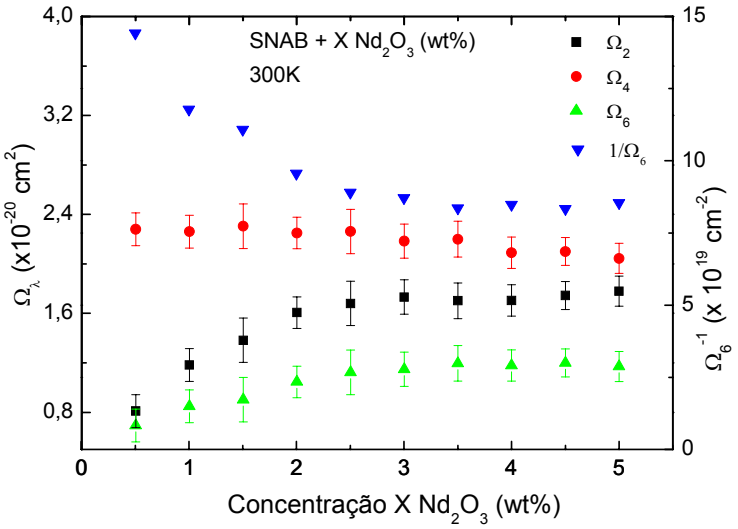


Figura 3.2.2 – Comportamento dos parâmetros de JO $\Omega_{2,4,6}$ e $1/\Omega_6$ em função da concentração de Nd_2O_3 na matriz vítrea SNAB.

De acordo com a literatura, Ω_2 revela a dependência da covalência entre íons TR^{3+} e ânions ligantes e à assimetria do ambiente local ao redor do sítio de TR^{3+}. Desta forma, quanto menor o valor de Ω_2, mais centrossimétrico é o sítio do íon e mais iônica é a ligação química com os ligantes (AGARWAL, 2009; SESHADRI, 2010; JORGENSON, 1971; REISFELD, 1975; REISFELD, 1977; MECH, 2008; FREEMAN, 2058; NEMEC, 2003). Outra interpretação para o comportamento de Ω_2 poderia ser a partir da mudança estrutural no sistema vítreo, devido às concentrações moderadamente altas de TR. Segundo a Teoria de Judd-Ofelt, esses parâmetros fenomenológicos são dados por (JUDD, 1962; OFELT, 1962):

$$\Omega_t = (2t+1)\sum_{p,s}\left|A_{s,p}\right|\Xi_{(s,t)}(2s+1), \qquad (3.2.8)$$

onde as duas principais contribuições para o parâmetro Ω_t surgem a partir de termos $A_{s,p}$ e Ξ. O termo $A_{s,p}$ é associado com o campo cristalino de parâmetro de rank com o componente inicial, relacionando as mudanças estruturais nas proximidades do íon Terra Rara, que é expresso pela seguinte relação (JUDD, 1962; OFELT, 1962):

$$A_{s,p} = (-1)^p \left[\frac{(s-p)!}{(s+p)!} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_n g_n \frac{e^z}{r_n^{z+1}} P_z^p(\cos\phi_n) e^{-i\,p\,\theta_n} , \qquad (3.2.9)$$

o parâmetro g_n é a carga do ligante localizado na posição (r_n, ϕ_n, θ_n) em coordenadas esféricas, com relação à posição do íon TR. De acordo com essa expressão, a distribuição radial dentro do sítio do Terra Rara é dominante para o parâmetro menor que s.

Neste trabalho, Ω_2 cresce, indicando que a simetria diminuiu em função da concentração de Nd_2O_3 na matriz vítrea SNAB.

Na literatura (YU, 2007; JORGENDON, 1971) relata que $1/\Omega_6$ é proporcional à ionicidade do íon no campo ligante. Em outras palavras, quanto maior $1/\Omega_6$, mais ligações iônicas e menos covalentes terá o ion na amostra. A Figura 3.2.2 mostra que o comportamento de $1/\Omega_6$ é dependente com a concentração de Nd_2O_3 na matriz vítrea SNAB. Verifica–se que $1/\Omega_6$ decresce quando aumenta a concentração, isto é, a ionicidade do íon de Nd^{3+} no campo ligante decresce com a concentração de Nd_2O_3 na matriz vítrea. Contudo, o aumento da concentração modifica o potencial de campo cristalino devido à quebra de simetria em torno do íon e aumenta a covalência deste.

A tabela 3.2.1 mostra os parâmetros de JO ($\Omega_\lambda \times 10^{-20}\ cm^2$) dos íons de Nd^{3+} em diferentes hospedeiros. Uma comparação dos cálculos obtidos dos parâmetros de JO com os da tabela mostra que os íons Nd^{3+} na matriz vítrea SNAB com baixa concentração de Nd_2O_3 apresentam maior simetria e menor covalência.

Tabela 3.2.1 – Parâmetros de JO ($\Omega_\lambda \times 10^{-20}\ cm^2$) de íons de Nd^{3+} em diferentes hospedeiros (PECORARO, 2000).

Host	Ω_2	Ω_4	Ω_6
CANB glass	4,40	5,20	2,70
CANS glass	3,70	5,00	2,90
ED-2	3,30	4,68	5,18
LSCA	3,34	4,42	2,02

A literatura (JORGENSEN, 1983) revela que Ω_6 é proporcional à rigidez do hospedeiro. Neste trabalho, a matriz SNAB, quando são embebidos íons de Nd^{3+}, apresenta rigidez menor que as amostras da Tabela 3.2.1.

É interessante observar que a maioria dos vidros já estudados na literatura aponta para uma diminuição dos parâmetros Ω_2 e Ω_6 com o aumento da concentração de Nd^{3+}, entre eles: borato de bismuto, aluminosilicato de sódio, borato chumbo sódio, borato de potássio, fosfato alcalino misturado com potássio sódio (REISFELD, 1977) e vidro cerâmico de oxifluoreto (MECH, 2008). Consequentemente, esses vidros apresentam diminuição da taxa de emissão espontânea e aumento do tempo de vida das transições, partindo do nível $^4F_{3/2}$. A literatura (YAMASHITA, 2007) relata uma variação dos parâmetros de Judd-Ofelt em um vidro de borosilicato com composição semelhante à do vidro SNAB, em que as tendências semelhantes foram observadas: Ω_2 passou de 6,26 para 4,14 x 10^{-20} cm^2; Ω_4 foi de 2,39 x 10^{-20} para 3,25 x 10^{-20}; e Ω_6 a partir de 2,49 x 10^{-20} passou para 3,07 x 10^{-20} cm^2, quando a concentração do íon Terra Rara (Tb^{3+}) foi de 5 para 20 (wt%).

A Figura 3.2.3 mostra a dependência da taxa de *Branching* (β_{teo}) obtida através da equação (3.2.4) para as transições $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}$ em função da concentração de Nd_2O_3 na matriz vítrea SNAB e a taxa de *Branching* experimental ($\beta_{\exp}$) dos espectros de PL, determinada através da equação (3.2.5) para efeito de comparação. Disso, pode ser visto que o comportamento das taxas de *Branching* teórica e experimental estão de boa concordância, sugerindo a validade dos cálculos de Judd Ofelt.

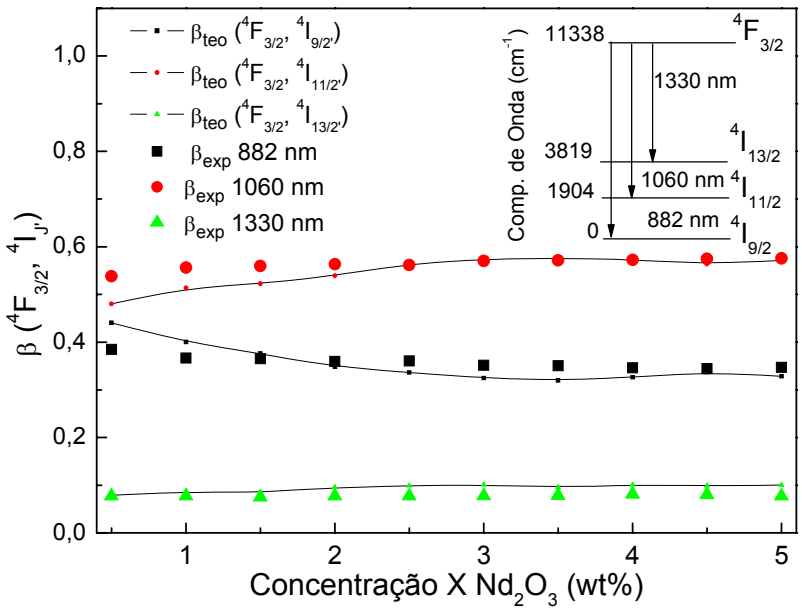


Figura 3.2.3 – Taxa de *Branching* (β_{teo}), obtida pelos cálculos de Judd-Ofelt e taxa de *Branching* experimental ($\beta_{\exp}$), obtida das medidas de fluorescência em função da concentração crescente de Nd_2O_3 embebidos na matriz vítrea SNAB.

A Figura 3.2.4 mostra a dependência do tempo de vida fluorescente ($\tau_{\exp}$) e o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} em função da concentração crescente de Nd_2O_3. Verifica-se uma expressiva diminuição de $\tau_{\exp}$ à medida que a concentração de Nd_2O_3 aumenta. Para analisar esta dependência, Stokowski (PECORARO, 2000; STOKOWSKI, 1993) determinou uma relação entre o tempo de vida experimental e a concentração de íons de TR^{3+} apresentada pela seguinte expressão:

$$\tau = \frac{\tau_0}{1+\left(\frac{N}{Q}\right)^n}, \qquad (3.2.10)$$

onde τ_0 é o tempo de vida para um sistema diluído, N a concentração de íons TR e Q é a concentração de *Quenching*. Q é definido como a concentração em que o tempo de vida é reduzido à metade. Para vidros dopados com Nd^{3+}, o parâmetro n é igual a 2 quando a fluorescência de *Quenching* é dominada por processos de relaxação cruzada. Quanto maior for o valor de Q, menor a sua luminescência de

Quenching (decréscimo da luminescência), obtendo-se assim um eficiente sistema óptico, a exemplo dos vidros CASM (PECORARO, 2000) com $Q = 5,25 \times 10^{20}$ íons/cm^3. Neste trabalho obteve-se $Q = 6,08$ Nd_2O_3 (wt%) (ou $5,09 \times 10^{20}$ íons/cm^3) e $n = 1,09$ foi obtido. O sistema vítreo SiO_2 - Na_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 apresenta uma qualidade similar aos vidros CASM e o decréscimo do tempo de vida não é predominado pelo fenômeno da relaxação cruzada.

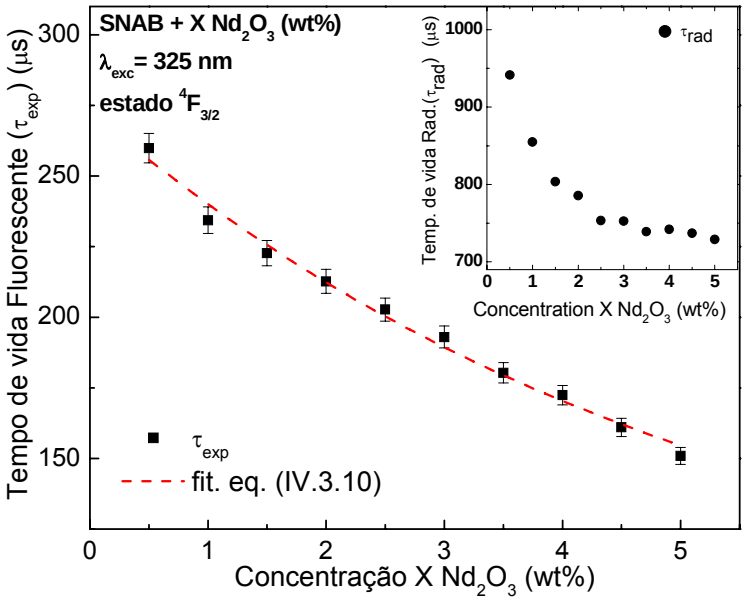


Figura 3.2.4 – Dependência do tempo de vida fluorescente ($\tau_{\exp}$) e do tempo de vida radiativo (τ_{rad}) (inset) do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} obtidos utilizando-se a Teoria de Judd-Ofelt em função da concentração crescente de Nd_2O_3.

Para comparação, o inset da Figura 3.2.4 mostra o tempo de vida radiativo obtido utilizando a Teoria de JO. Como esta teoria assume que todas as transições envolvidas nos cálculos são radiativas, pode-se concluir que as transições $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ apresentam aumento da emissão espontânea à medida que a concentração de Nd^{3+} aumenta. Tal aumento é atribuído à mudança do ambiente químico ao redor dos íons Nd^{3+}, resultando na diminuição do tempo de vida do estado $^4F_{3/2}$. Uma comparação entre os tempos de vida radiativos obtidos por Judd-Ofelt e a fluorescência indica que a eficiência quântica (definida como a razão $\tau_{\exp}/\tau_{rad}$) é em torno de 25% ($\eta = 0,25 \pm 0,04$). Diante disso, vários fatores podem ser diretamente responsáveis pela diminuição dos tempos de

vida do $^4F_{3/2}$ dos íons Nd^{3+}, quando inseridos na matriz vítrea SNAB, tais como: a) concentrações relativamente altas de íons de Nd^{3+}, causando relaxação cruzada; b) presença de hidroxilas na matriz vítrea SNAB hospedeira dos íons de Neodímio, ocasionando os fenômenos de transferência de energia entre Nd^{3+} e OH^-; c) fônons de alta energia da própria matriz vítrea SNAB, absorvendo parte das transições radiativas.

De acordo com o modelo de Stokowski (PECORARO, 2000; STOKOWSKI, 1993), o mecanismo de decréscimo do tempo de vida em função da concentração de Nd_2O_3 não é dominado pelo mecanismo da relaxação cruzada. Já os outros processos são, também, confirmados por vários pesquisadores (DESIRENA, 2006; YANG, 2004; XU, 2003; LIU, 2003; YAN, 1995; PETERS, 1998). Eles explicam a diferença nos resultados baseados em duas razões: primeiro devido à presença do radical OH^- nas composições, considerada uma das mais importantes fontes de *Quenching* (DESIRENA, 2006; YANG, 2004; XU, 2003; LIU, 2003; YAN, 1995; PETERS, 1998); e segundo devido à alta energia de fônon da matriz hospedeira (DESIRENA, 2006; YANG, 2004; XU, 2003).

Para investigar mais a fundo estas hipóteses, foram realizadas medidas de absorção infravermelha e de espalhamento Raman. A Figura 3.2.5(a) exibe os espectros no infravermelho distante para os vidros SNAB dopados com diversas concentrações de Nd_2O_3. Verifica-se que há uma forte absorção na região em torno de 2790 nm (3584 cm^{-1}), característica da absorção de radicais OH^- (NIE, 2008). Além disso, pode ser visto que a concentração destes radicais é praticamente independente da concentração de Nd_2O_3.

A presença de OH^- na matriz vítrea SNAB pode resultar uma transferência de energia devido a transições eletrônicas não radiativas dos íons de Nd^{3+}, diminuindo o tempo de vida da fluorescência do estado $^4F_{3/2}$, como mostrado na Figura 3.2.4. Esse mecanismo de transferência de energia poderá ser explicado assumindo que as transições $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ dos íons de Nd^{3+} poderão ocorrer por meio de relaxações não radiativas associadas a excitações de três e dois fônons correspondentes aos modos vibracionais dos radicais OH^-, respectivamente. A migração da energia seguida por um *Quenching* em OH^- resulta em uma redução do tempo de vida, como é mostrado no inset da Figura 3.2.5(a).

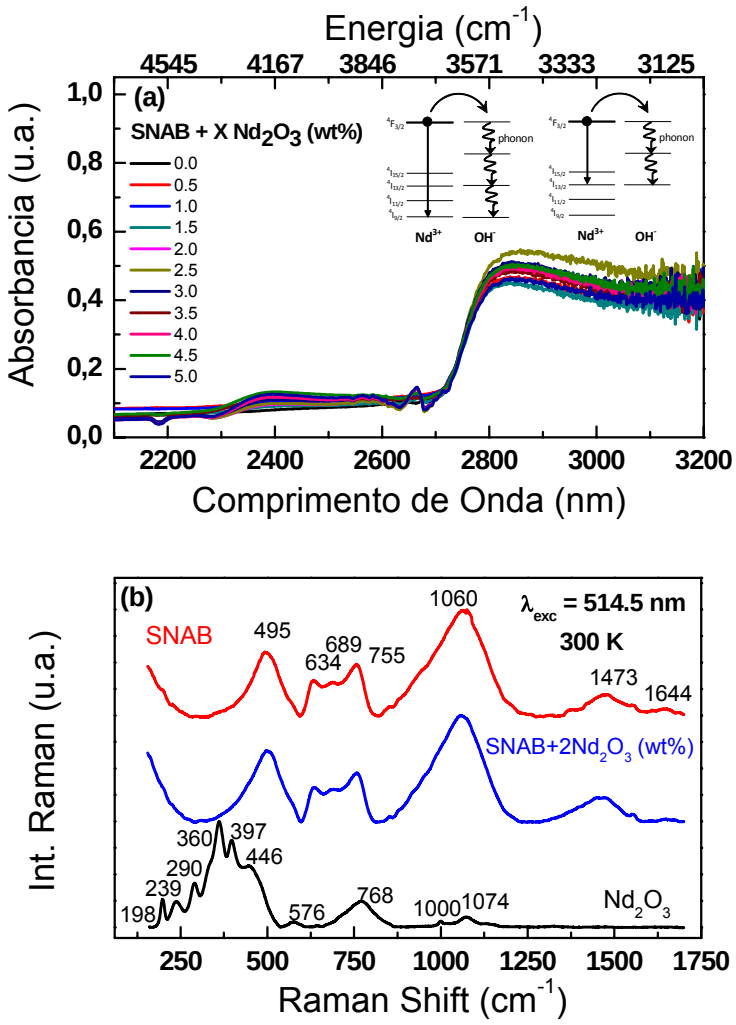


Figura 3.2.5 – (a) Espectro de absorção no infravermelho do vidro SNAB dopado com diferentes concentrações de Nd_2O_3 na faixa de 2200 - 3200 nm (4545 - 3125 cm^{-1}). O inset mostra processos de transferência de energia não radiativa $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ dos íons de Nd^{3+} para os modos de vibração do radical OH^-. (b) Espectro Raman: SNAB, SNAB + $2Nd_2O_3$ (wt%) e Nd_2O_3.

Para comparação, a Figura 3.2.5 mostra os espectros Raman do sistema vítreo SNAB não dopado e dopado com $2Nd_2O_3$ (wt%) e somente Nd_2O_3, para efeito de comparação. O espectro Raman do pó de Nd_2O_3 também é mostrado. O espectro do vidro SNAB mostra modos vibracionais com energia máxima em torno de 1060 cm^{-1}. O espectro Raman do Nd_2O_3 indica que a diferença de energia entre os níveis de interesse do Nd^{3+} também coincidem com as energias de fônons do vidro SNAB.

Na Figura 3.2.5(b) pode ser vista a máxima energia de fônon para a matriz vítrea SNAB é 1060 cm^{-1}, enquanto que a diferença de energia para as transições $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (11338 cm^{-1} (882 nm)), $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (9434 cm^{-1} (1060 nm)) e $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (7519 cm^{-1} (1330 nm)) é de 11, 9 e 7 fônons, respectivamente (Figura

3.2.1). Assim, as transições $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (11338 cm^{-1} (882 nm)), $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (9434 cm^{-1} (1060 nm)) e $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (7519 cm^{-1} (1330 nm)) podem facilmente transferir a energia multifônon do íon Nd^{3+} para o hospedeiro SNAB.

É bem conhecida a taxa de relaxação multifônon, dada por (MIYAKAWA, 1970):

$$W_{MP}(T) = C_p \exp[-\alpha\, \Delta E](1+n(T))^p \qquad (3.2.11)$$

$$n(T) = \left[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1\right]^{-1}$$

onde C_p e α são parâmetros não radiativos que dependem do material hospedeiro, ΔE representa a energia de *gap* entre os dois níveis sucessivos, e $p = \Delta E/\hbar\omega$ é o número de fônons emitido no processo de relaxação. O processo de emissão multifônon a partir do nível $^4F_{3/2}$ para o nível $^4I_{11/2}$ é de $\Delta E = 9434\, cm^{-1}$ e requer a emissão múltipla de fônons em torno de nove fônons devido à máxima energia de fônon no sistema vítreo SNAB ser de 1060 cm^{-1}. Desta forma, a taxa de ralação multifônon do estado $^4F_{3/2}$ deverá ser muito pequena. O curto tempo de vida experimental para todas as amostras seriam, sobretudo, devido à migração de energia excitada entre os íons de Nd^{3+}, seguido da transferência de energia de impurezas intencionalmente introduzidas e/ou defeitos perto de íons de Nd^{3+}.

Considerando-se os processos não radiativos a partir do nível $^4F_{3/2}$ de Nd^{3+} – normalmente o processo de migração de energia ressonante entre íons de Nd^{3+} (relaxação cruzada), pode-se ver que a ressonância ocorra para $^4F_{3/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4G_{7/2} + {}^2K_{13/2}$, $^4I_{13/2}$, interação Nd-Nd. Neste caso, a energia migra para um íon vizinho e é excitado no estado $^4F_{3/2}$, que favorece a transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4G_{7/2} + {}^2K_{13/2}$, permitida pela Teoria de JO. As outras relaxações cruzadas, $^4F_{3/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4G_{9/2} + {}^2K_{15/2}$, $^4I_{11/2}$, e $^4F_{3/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, $^4F_{3/2}$, não são processos de ressonância. Isso pode explicar o fato de que o relaxamento cruzado não é um processo dominante (uma vez que o expoente de cerca de n = 1 foi obtido para o ajuste da equação (3.2.10)).

A Figura 3.2.6 mostra a dependência da secção choque de emissão obtida a partir da equação (3.2.6), da transição do estado $^4F_{3/2}$ para os estados $^4I_{9/2,11/2,13/2}$ dos íons de Nd^{3+} embebidos no sistema vítreo SiO_2 – NaO_2 – Al_2O_3 – B_2O_3 em função da concentração crescente de Nd_2O_3. Pode ser visto que a secção eficaz da transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ cresce com a concentração de Nd_2O_3. Já a secção eficaz da transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ decresce e $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ tende a crescer a partir da concentração de 1,5 Nd_2O_3 (wt%).

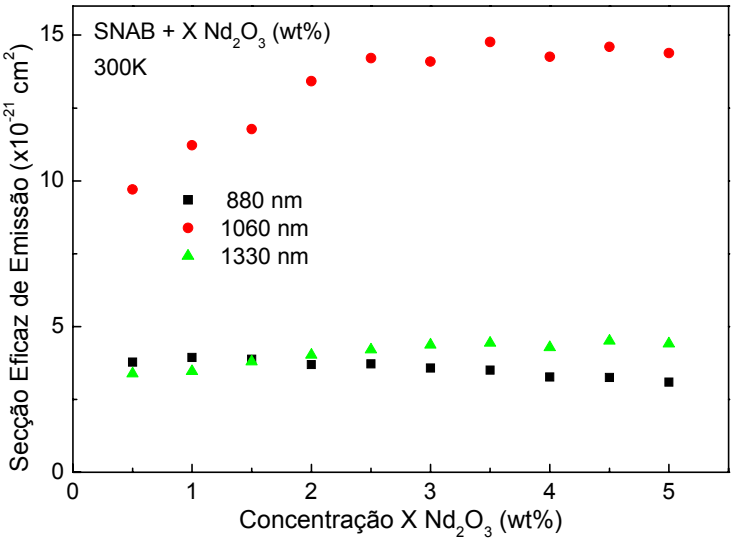


Figura 3.2.6 – Secção eficaz de emissão de diferentes transições dos íons de Nd^{3+} do estado $^4F_{3/2}$ para os estados $^4I_{9/2,11/2,13/2}$ em função da concentração crescente de íons Nd_2O_3 embebidos na matriz vítrea SNAB.

Em conclusão, os íons de Nd^{3+} embebidos no sistema vítreo SiO_2 - Na_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 foram sintetizados utilizando o método de fusão. Suas propriedades ópticas foram estudadas por meio de Absorção Óptica, fotoluminescência, Raman e medidas do tempo de vida. Os parâmetros de Judd-Ofelt, as taxas radiativas, o tempo de vida radiativo, *Branching ratios* e a secção eficaz de emissão foram calculados. Neste trabalho, o sistema vítreo SiO_2 – Na_2O – Al_2O_3 – B_2O_3 com concentrações crescentes de Nd_2O_3 apresentou parâmetros de JO dependentes da concentração de Nd_2O_3 (wt%).

Verificou-se que estes parâmetros preveem o aumento da secção de choque das transições em 1060 nm e 1330 nm. Uma diminuição do tempo de vida

experimental da transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ com o aumento da concentração de Nd^{3+} foi também observada. Isto foi atribuído a processos de migração de energia, relaxação cruzada e perdas por fônons da rede e por radicais OH^-.

Concluímos, também, que a relaxação cruzada e os modos vibracionais (rede vítrea e OH^-) contribuem para o decréscimo do tempo de vida do nível $^4F_{3/2}$ de Nd^{3+}.

A possibilidade de controlar os parâmetros radiativos do sistema (a secção eficaz de emissão estimulada nas transições 1060 e 1330 nm, íons de Nd^{3+} embebidos no sistema vítreo SiO_2 – Na_2O – Al_2O_3 – B_2O_3), torna atraente a aplicação em dispositivos fotônicos no infravermelho próximo.

3.3 – ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE ÍONS DE Nd^{3+} EM MATRIZ VÍTREA NANOESTRUTURADA

Este trabalho apresenta a caracterização óptica de íons Nd^{3+} em vidros nanoestruturados (SiO_2-Na_2CO_3-Al_2O_3-B_2O_3) com nanocristais de CdS, sintetizados pelo método de fusão. Medidas de absorção, espectroscopia de luminescência e de tempo de vida foram realizadas para determinar as propriedades radiativas de vidros. O ganho e o *Quenching* de emissão de Nd^{3+} foram investigados na presença de nanocristais de CdS. O *Quenching* de emissão do Nd^{3+} foi atribuído ao mecanismo de conversão ascendente e aos processos não radiativos, tais como decaimento multifônon e transferência de energia, enquanto o ganho de emissão foi devido ao aumento do campo local produzido pelos nanocristais de CdS. As mudanças no ambiente químico em torno de nanocristais de CdS foram também confirmadas por cálculos de Judd-Ofelt.

Sistemas vítreos codopados com íons de Terras Raras (TR) e nanocristais (NCs) semicondutores têm atraído grande interesse em pesquisas por causa de suas aplicações em sistemas ópticos (MOON, 2000; SANGHERA, 1999; GONÇALVES, 2008). O papel dos NCs como sensitizadores de íons TR tem sido investigado e NCs de CdS têm recebido especial atenção devido ao seu elevado coeficiente de absorção e à banda de *gap* direto, em que pode ser ajustado de acordo com as dimensões do NC. A influência dos NCs semiconductores sobre as propriedades radiativas de íons TR tem sido demonstrada, particularmente com Eu^{3+}, Tb^{3+}, Er^{3+}, Pr^{3+} e Nd^{3+} (SCHIMIDT, 1998; BOKATIAL, 2010; CHOI, 2007;

LOPES, 2006; DANTAS, 2010). Entre os íons TR, o Nd^{3+} é atualmente o foco em aplicações, tais como o meio ativo laser (REEVES, 2009), amplificadores ópticos (MUSSOT, 2009), microchips (SULC, 2007) e guias de ondas planares, devido a sua emissão na faixa do infravermelho próximo em 1060 nm (GONÇALVES, 2008; LIM, 2000; COURROL, 2000; SHAW, 1994; PÉRON, 2009).

No entanto, existe uma falta de dados a partir da análise baseada na teoria de Judd-Ofelt sobre as propriedades espectroscópicas de íons de TR embebidos em sistemas vítreos codopados com nanopartículas semicondutoras (JUDD, 1962; OFELT, 1962; MAJCHROWSKI, 2010; AGARWAL, 2009; LUO, 2009; YU, 2010). É bem sabido que este tipo de análise produz os chamados parâmetros de Judd-Ofelt, $\Omega_{2,4,6}$, os quais podem ser utilizados para encontrar a probabilidade de emissão espontânea, a taxa de probabilidade de *Branching* (*Branching ratio*), a secção de emissão, o tempo de vida radiativo e a largura de linha efetiva. Estes parâmetros podem ser utilizados para pré-determinar se um material hospedeiro de íons TR é favorável para aplicações em dispositivos ópticos.

O principal objetivo desta pesquisa foi avaliar os parâmetros de espectroscopia de fluorescência de íons de Nd^{3+} embebidos em um sistema vítreo SiO_2 – Na_2O – Al_2O_3 – B_2O_3 na presença de NCs de CdS em função do tratamento térmico. O sistema vítreo SiO_2 – Na_2O – Al_2O_3 – B_2O_3 foi escolhido como hospedeiro devido a sua transparência a partir do ultravioleta (UV) ao infravermelho (NIR), onde as principais transições eletrônicas dos íons de Nd^{3+} ocorrem (JUDD, 1962; DANTAS, 2008; CARNALL, 1968; PIATKOWSKI, 2009; BABU, 2010; SESHADRI, 2010). As transições de dipolos elétrico e magnético são permitidas devido à mistura de funções de onda dos estados de paridade oposta à configuração $4f^n$ de íons de Terras Raras.

Segundo a Teoria de Judd-Ofelt, a força de oscilador de dipolo elétrico, entre o estado inicial $\left| f^N[\alpha SL]J \right\rangle$ e o estado final $\left| f^N[\alpha' S' L']J' \right\rangle$, é dada como

$$f^{ED}(J,J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h}\frac{E}{(2J+1)}\chi\sum_{\lambda=2,4,6}\Omega_\lambda \left|\left\langle f^N[\alpha SL]J \left\| U^{(\lambda)} \right\| f^N[\alpha' S' L']J' \right\rangle\right|^2, \qquad (3.3.1)$$

onde m é a massa do elétron, c a velocidade da luz, E o número de onda da transição ou energia, h a constante de Planck, J o momento angular do estado

inicial, $\left| f^N[\alpha SL]J \right\rangle$, $\chi = (n^2+2)^2/9n$ o fator de correção do campo central, n o índice de refração de número de onda E, Ω_λ o parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt e $\left|\left\langle f^N[\alpha SL]J \middle\| U^{(\lambda)} \middle\| f^N[\alpha' S' L']J' \right\rangle\right|^2$ representa os elementos de matriz reduzidos do operador tensor $U^{(\lambda)}$. É importante relatar que a força de oscilador quadrupolo não é considerada por sua contribuição ser desprezível (YATSIMIRSKII, 1979).

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_λ $(\lambda = 2,4,6)$, podem ser obtidos através da força de oscilador experimental dada por

$$f^{\exp}(\lambda) = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\lambda) d\lambda \,, \tag{3.3.2}$$

onde N é a concentração de íons de TR por unidade de volume (íons/cm^3) e $\alpha(\lambda)$ o coeficiente de absorção de comprimento de onda λ. Quando a transição dipolo magnético (f^{MD}) estiver presente, a força de oscilador experimental ($f^{\exp}$) pode ser expressa como $f^{\exp} = f^{ED} + f^{MD}$.

As taxas de transições radiativas (A) podem ser obtidas pela expressão

$$A(J,J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left|\left\langle f^N[\alpha SL]J \middle\| U^{(\lambda)} \middle\| f^N[\alpha' S' L']J' \right\rangle\right|^2 . \tag{3.3.3}$$

A taxa de *Branching* de emissão para as transições de provenientes de um estado inicial (no caso do nível $^4F_{3/2}$) para os demais pode ser obtida a partir da probabilidade de transição radiativa $A(J,J')$ por utilizar a seguinte equação (CHOI, 2005):

$$\beta\left(^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}\right) = \frac{A\left(^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}\right)}{\sum_{J'} A\left(^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}\right)} , \tag{3.3.4}$$

onde o somatório inclui até J' ($J' = 9/2, 11/2, 13/2$ e $15/2$).

Para se comparar os dados teóricos da equação (3.3.4) com os experimentais, a relação da integral da banda de emissão, $\int I(\lambda) d\lambda$, e a soma das

integrais de todas as bandas de emissão, $\sum\int I(\lambda)d\lambda$, são calculadas. Este resultado na taxa de *Branching* de emissão experimental é representado por:

$$\beta_{\exp} = \frac{\int I(\lambda)d\lambda}{\sum\int I(\lambda)d\lambda}. \tag{3.3.5}$$

A secção eficaz de emissão estimulada para a transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}$ é dada por (CARNALL, 1968; PIATKOWSKI, 2009):

$$\sigma_{em}\left({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}\right) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} A\left({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'}\right), \tag{3.3.6}$$

onde λ_p é o comprimento de onda do pico de emissão, c a velocidade da luz no vácuo, n o índice de refração para o comprimento de onda do pico de emissão e $\Delta\lambda_{eff}$ a largura de linha efetiva. É dado por (CHOI, 2005; RATNAKARAM, 2003):

$$\Delta\lambda_{eff} = \frac{\int I(\lambda)d\lambda}{I_{\max}}, \tag{3.3.7}$$

onde o $I_{\max}$ é a máxima intensidade do pico de emissão fluorescente.

O tamanho das nanopartículas pode ser estimado utilizando um simples modelo de confinamento, baseado na aproximação da massa efetiva (BRUS, 1984). Neste caso, a energia do éxciton do estado mais baixo nos NCs de raio R menor que o Raio de Bohr de éxciton pode ser estimada por:

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu R^2} - 1.8\frac{e^2}{\varepsilon R} \tag{3.3.8}$$

onde E_g é a energia de *gap* do material *bulk*, μ é a massa efetiva reduzida, e a carga elementar e ε é a constante dielétrica, a qual pode ser utilizada para estimar o tamanho médio dos nanocristais de CdS. Para o CdS, os parâmetros utilizados

foram: $E_g = 2,58\ eV$, $\mu = 0,134 m_0$ (onde m_0 é a massa do elétron livre), $\varepsilon = 8,36$ (BRUS, 1984; LIPPENS, 1989).

A matriz vítrea SNAB com composição nominal $40SiO_2 \bullet 30Na_2CO_3 \bullet 1Al_2O_3 \bullet 29B_2O_3$ (mol%) foi sintetizada pelo método de fusão, tanto sem dopantes como dopada com íons de Nd^{3+} e CdS *bulk*, obtendo, respectivamente, SNAB e SNAB + 2[Nd_2O_3 + CdS (bulk)] (wt%). Estas amostras foram sintetizadas a 1300°C por 15 minutos em uma atmosfera rica em Carbono, utilizando cadinhos de porcelana, em que o *melt* foi submetido a uma taxa de resfriamento rápida. Em seguida, amostras da matriz vítrea SNAB dopada foram submetidas a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas, para induzir a nucleação e o crescimento dos NCs de CdS por difusão dos íons de Cd^{2+} e S^{2-} resultantes da fusão de CdS *bulk*.

Os espectros de Absorção Óptica (AO) foram obtidos utilizando um espectrofotômetro SHIMADZU UV-3600. Os espectros de fotoluminescência (PL) foram obtidos utilizando uma fotomultiplicadora que detecta na faixa de 350 a 900 nm e um laser de He-Cd (λ_{ex} = 325 nm). Os tempos de vida do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} ($^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) foram obtidos através do decaimento da luminescência do espectro de PL com resolução temporal (PLRT) utilizando um laser de He-Cd (λ_{ex} = 325 nm). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas com *Multimode Nanoscope IIIa* (*Digital Instruments - Veeco*). Todas as imagens de AFM foram obtidas à temperatura ambiente.

A Figura 3.3.1 mostra as imagens de microscopia de força atômica para as amostras SNAB + 2[Nd_2O_3 + CdS-bulk] (wt%) tratadas termicamente a 560°C por 10 horas. A imagem exibe claramente a natureza nanoestruturada do presente sistema SNAB. O histograma indica a formação de nanocristais (dots de CdS) com tamanho médio em torno de 4,7 nm, bem como as partículas em torno de 7 nm. As partículas posteriores deverão apresentar um comportamento de *bulk like*, quando considerada sua absorção de luz. Além disso, as partículas de big- e nanotamanho podem ser vistas nas imagens de AFM com tamanho médio em torno de 50 a 100 nm.

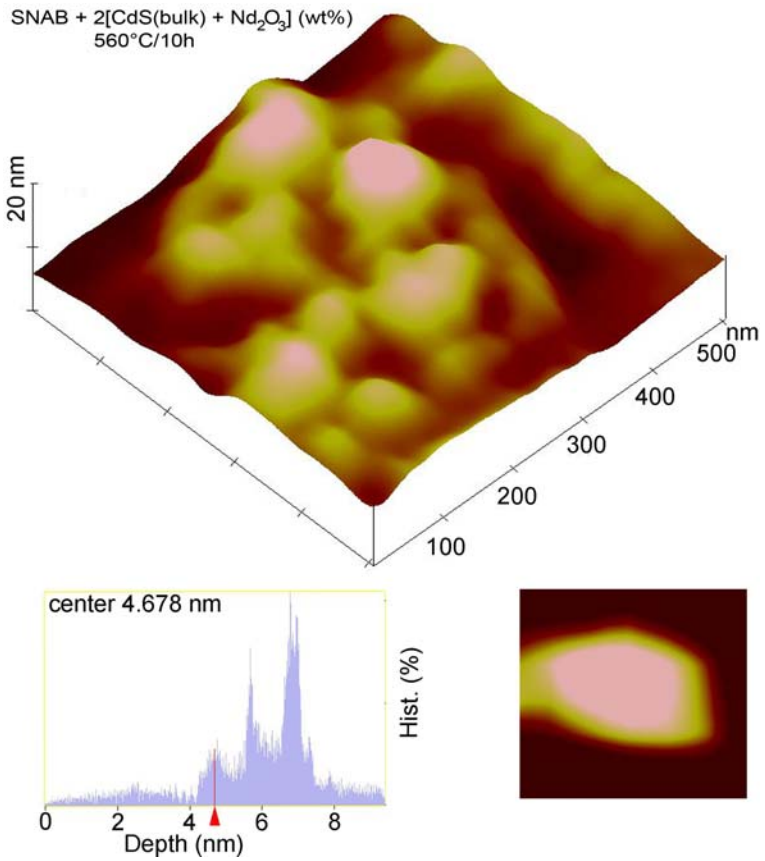


Figura 3.3.1 – Imagem de microscopia de força atômica (AFM) da amostra SNAB + 2[Nd_2O_3 + CdS-bulk] (wt%) tratada a 560°C por 10 horas.

A Figura 3.3.2(a) mostra os espectros AO do QD de CdS crescidos no sistema vítreo SNAB submetidos a 560°C por tempos crescentes de tratamento térmico. Duas bandas de AO podem ser observadas: uma sensível ao tratamento térmico que exibe um *redshift*, e a outra permanece inalterada em torno de 480 nm (energia de *gap* do CdS *bulk*, E_g = 2,58 eV). A banda AO que ocorre *redshift* exibe as propriedades de confinamento quântico e está associada à emissão do QD. As bandas de AO dos íons Nd^{3+} permaneceram constantes e mostram os formatos de linha e de intensidade não afetadas pelos tratamentos térmicos. Esses resultados fornecem mais evidências de que os íons dopantes não foram incorporados nos NC de CdS durante o crescimento. Finalmente, as probabilidades de transição dos íons Nd^{3+} mudam quando se troca o meio hospedeiro de um amorfo por uma estrutura cristalina (PAPAMANTELLOS, 1974; TURNBULL, 1950). Neste caso, a intensidade da banda em 580 nm diminui e a estrutura Stark das bandas em 780, 810, 880 nm é modificada devido à influência do campo cristalino (ABRIL, 2004). Nesse estudo encontra-se indicação de que os íons de Nd^{3+} continuam imersos na matriz vítrea

SNAB durante o tratamento térmico. A Figura 3.3.2(b) exibe a PL das amostras. Pode-se verificar que a emissão observada desvia para o vermelho, apresentando sensível ao tempo de tratamento térmico. Além disso, não há deslocamento para o vermelho nos picos de absorção de energia dos íons de Nd^{3+} e nos vales na banda de emissão dos NCs de CdS. Em vez disso, eles continuam exatamente centrados nas posições de absorção dos íons Nd^{3+}. Portanto, esses resultados reforçam as evidências da eficiente transferência de energia a partir dos NC de CdS para os íons de Nd^{3+} embebidos no sistema vítreo SNAB.

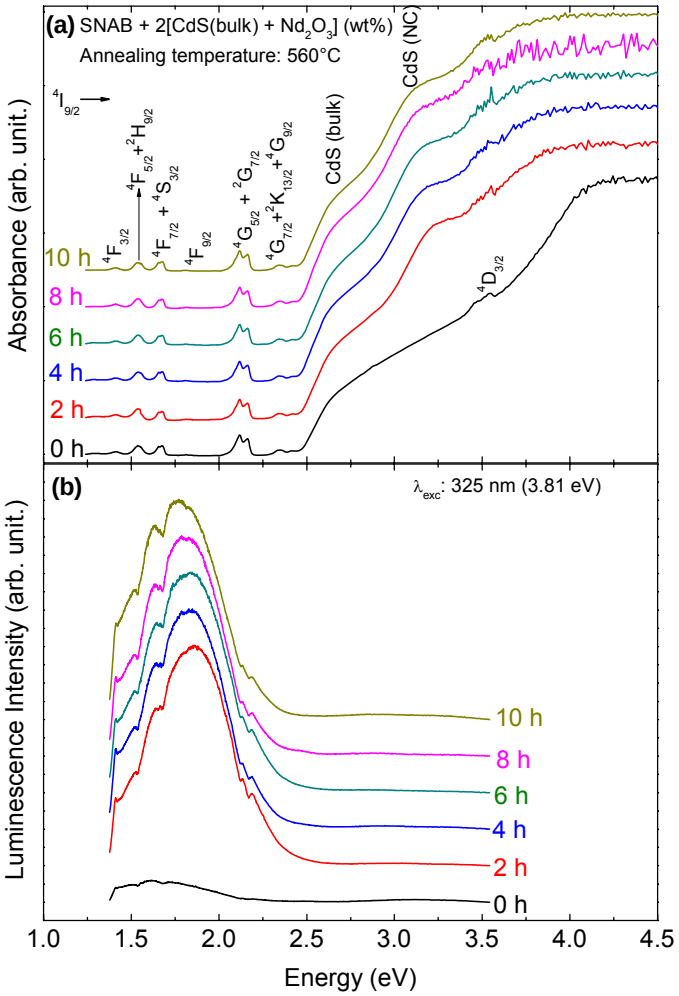


Figura 3.3.2 – (a) Espectros de AO e (b) PL da amostra SNAB + 2[CdS (bulk) + Nd_2O_3] (wt%) tratada a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas.

A Figura 3.3.3(a) mostra o parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt e o parâmetro de qualidade χ ($\chi = \Omega_4/\Omega_6$) para os íons de Nd^{3+} nas amostras SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3](wt%) tratadas termicamente a 560°C por 2, 4, 6, 8 e 10 horas.

Pode ser visto que Ω_2 diminui com o tempo de tratamento térmico, indicando que os NCs de CdS crescidos aumentam a simetria em torno dos íons de Nd^{3+}. Neste estudo, Ω_2 a simetria diminui ligeiramente com o tempo de tratamento térmico, isto é, o campo ligante em torno do Nd^{3+} torna-se mais simétrico com o tempo (TANABE, 1993; TANABE, 1999).

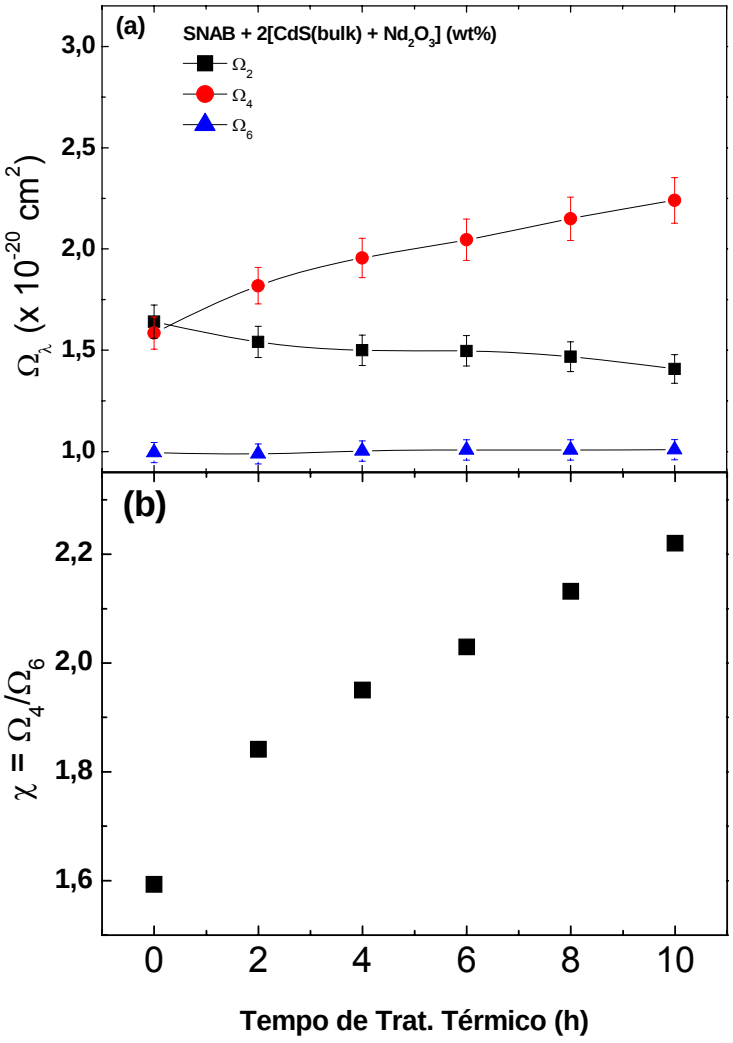


Figura 3.3.3 – (a) Parâmetro de intensidade JO ($\Omega_{2,4,6}$); (b) Qualidade espectroscópica ($\chi = \Omega_4/\Omega_6$) de íons de Nd^{3+} na amostra SNAB + 2[CdS (bulk) + Nd_2O_3] (wt%) tratada a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas.

O parâmetro de JO Ω_4 está relacionado com o efeito de covalência de longo alcance da rede (NAGENO, 1993; TAKEBE, 1994; OOMEN, 1989). Este parâmetro aumenta em função do tempo de tratamento térmico indicando que cresce o efeito

de longo alcance (NAGENO, 1993; TAKEBE, 1994). O parâmetro Ω_6 é proporcional à rigidez do hospedeiro (JORGENSEN, 1983). A literatura mostra que a amostra NdF_3 demonstra que a rigidez vítrea aumenta no vidro-cerâmico, indicando uma melhoria nas propriedades mecânicas (ABRIL, 2004). Neste estudo, os valores de Ω_6 foram constantes para as amostras SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3](wt%) tratadas a 560°C por 2, 4, 6, 8 e 10 horas indicando uma rigidez constante. O parâmetro de qualidade espectroscópica χ é mostrado na Figura 3.3.3(b). Este parâmetro aumentou de forma constante neste trabalho indicando que o tratamento térmico elevou a qualidade espectroscópica da amostra SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3](wt%), quando aquecida a 560°C por 2, 4, 6, 8 e 10 horas.

É importante ressaltar que a intensidade de emissão a partir do nível $^4\mathbf{F}_{3/2}$ pode ser completamente caracterizada pela relação dos parâmetros de intensidade Ω_4 e Ω_6, devido ao valor zero dos elementos de matriz reduzidos $<^4F_{3/2}||U^2||^4I_J>$ no caso de Nd^{3+}. Segundo a literatura, se χ é maior que a unidade, a intensidade da transição $^4\mathbf{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\mathbf{I}_{9/2}$ é mais forte que a transição $^4\mathbf{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\mathbf{I}_{11/2}$. Para fins de comparação, os valores de χ dos vidros atuais são semelhantes aos de um vidro dopado com Nd^{3+} (BALDA, 2007; ZAMBELLI, 2004; SERQUEIRA, 2006), sugerindo a possibilidade da emissão de laser da transição $^4\mathbf{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\mathbf{I}_{9/2}$, em 1.33 μm.

O aumento de Ω_4 em função do tempo de tratamento térmico indica possíveis efeitos de longo alcance sobre a matriz vítrea SNAB nanoestruturada, como, por exemplo, um aumento na densidade de empacotamento do vidro (NAGENO, 1993; TAKEBE, 1994). Este fato mostra que mais cátions de Nd dissolvem na matriz vítrea e a distância entre adjacentes cátions de Nd^{3+} diminui. Isto aumenta a probabilidade da força de repulsão entre os cátions Nd vizinhos e, portanto, aumenta Ω_4. Isto reforça a visão de que os íons de Nd^{3+} estão embebidos na matriz vítrea e não incorporados nos NCs de CdS.

A Figura 3.3.4 mostra o parâmetro $1/\Omega_6$ dos íons de Nd^{3+} na matriz vítrea SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3](wt%) tratada a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas. Isto comprova que $1/\Omega_6$ diminui com o tempo de tratamento térmico. Por isso, há evidências de que o tratamento térmico contribuiu no aumento da simetria e reduziu a amorfização das amostras. Em principio, a alta simetria no campo ligante aumenta Ω_2 e a alta covalência reduz Ω_6 (TANABE, 1993; TANABE, 1999). Contudo, este

resultado sugere que a ligação Nd-O se torna menos iônica com o aumento do tempo de tratamento térmico.

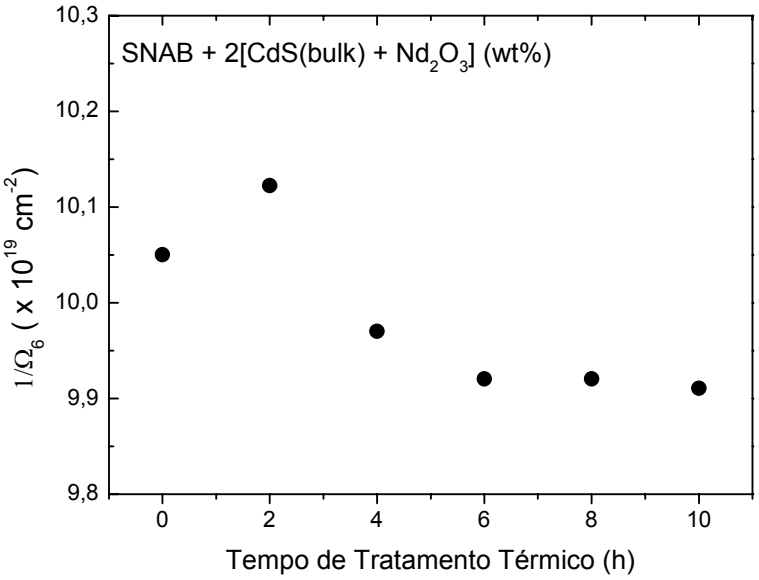


Figura 3.3.4 – Inverso de Ω_6 para os íons de Nd^{3+} na amostra SNAB + 2[CdS (bulk) + Nd_2O_3] (wt%) tratada a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas.

A Figura 3.3.5 mostra a razão de *Branching* – (a) teórica e (b) experimental das transições $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2,\ 11/2,\ 13/2}$ – dos íons de Nd^{3+} na amostra SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3](wt%) tratada a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas. Pode-se observar que os cálculos com base na equação (4) são boas aproximações das obtidas a partir das áreas sob as bandas nos espectros de luminescência (equação (3.3.5)).

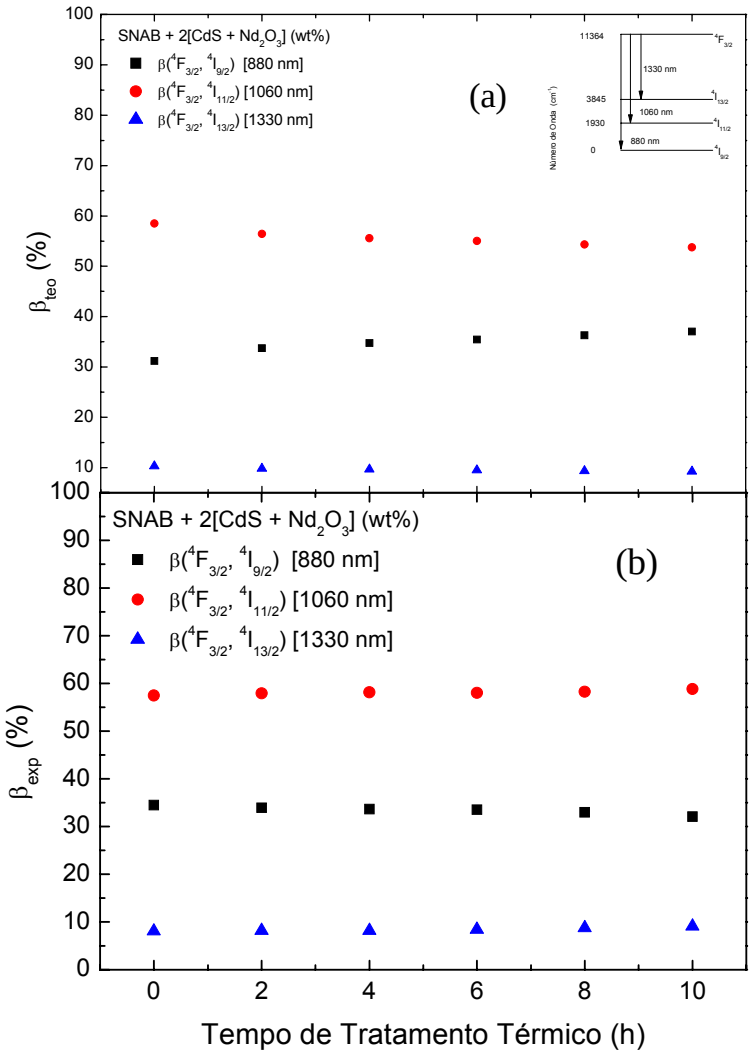


Figura 3.3.5 – Taxa de *Branching* (a) teórico e (b) experimental da transição eletrônica $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2,\,11/2,13/2}$, dos íons de Nd^{3+} na amostra SNAB + 2[CdS (bulk) + Nd_2O_3] (wt%) tratada a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas.

A Figura 3.3.6(a) mostra o tempo de vida radiativo e luminescente do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} na amostra SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3](wt%) tratada a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas. Isto mostra que o tempo de vida luminescente é muito menor que o radiativo, podendo ser explicado assumindo que ocorram processos não radiativos de decaimento dos multifônons e a transferência de energia entre íons de Nd^{3+} e radiativos e/ou não radiativos transferindo para os NCs de CdS. Isso demonstra que a emissão dos NCs aumenta à sobreposição as bandas de absorção dos íons de Nd^{3+}. A taxa entre o tempo de vida luminescente e radiativo resulta na eficiência quântica vista na Figura 3.3.6(b). A máxima eficiência quântica foi observada com seis horas de tratamento térmico.

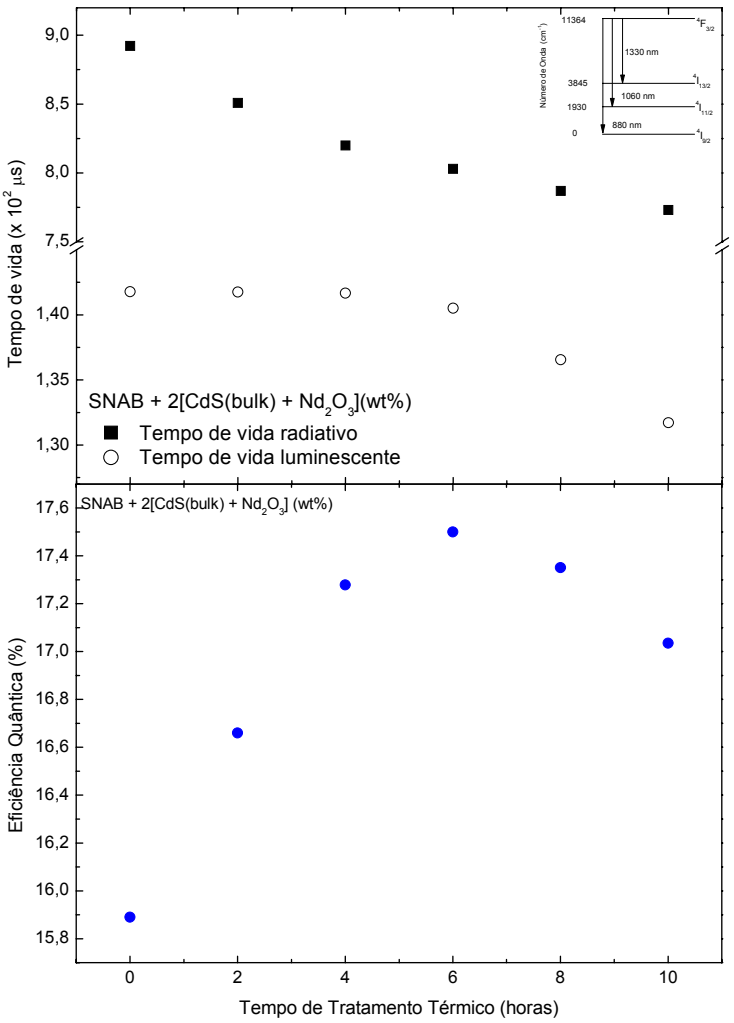


Figura 3.3.6 – (a) Tempo de vida radiativo e luminescente do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} na amostra SNAB + 2[CdS (bulk) + Nd_2O_3] (wt%) tratada a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas. (b) Eficiência quântica dos íons de Nd^{3+} nas mesmas amostras.

A Figura 3.3.7 mostra a secção eficaz de emissão das transições $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2,\ 11/2,\ 13/2}$, dos íons de Nd^{3+} na amostra SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3](wt%) tratada a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas. Isto mostra que a secção de emissão da transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ cresce com o tempo de tratamento térmico e, depois de quatro horas, já na $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ a secção decresce. Verifica-se que a secção de emissão da transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, a 1060 nm é maior que as demais e atinge um máximo de 1,6 x 10^{-20} cm^2.

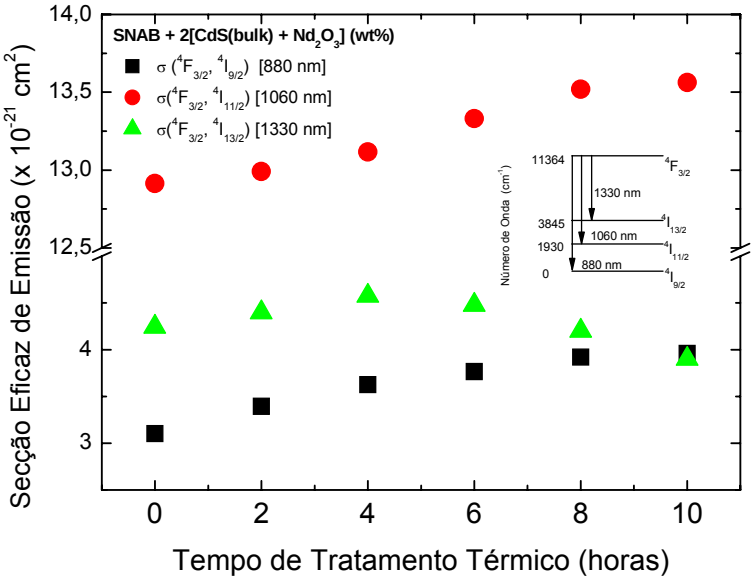


Figura 3.3.7 – Secção eficaz de emissão da transição eletrônica $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2,\,11/2,\,13/2}$, dos íons de Nd^{3+} na amostra SNAB + 2[CdS (bulk) + Nd_2O_3] (wt%) tratada a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas.

Poucos estudos puderam ser encontrados na literatura que utilizam a Teoria de Judd-Ofelt para verificar a influência dos íons de TR na presença de NCs semicondutores e com as propriedades espectroscópicas de íons de TR. Um estudo realizado por Haldar e Padra (HALDAR, 2009) investiga os aumentos nas emissões de Eu^{3+} na presença de nanopartículas de ouro. Este estudo demonstrou um aumento significativo no parâmetro Ω_2 quando nanopartículas estão presentes no sistema. Kassab *et al.* também utilizaram parâmetros de JO para prever as propriedades espectroscópicas em vidros de ZnO-TeO_2-Yb/Tm com nanopartículas de prata (KASSAB, 2010).

Conclui-se que as propriedades ópticas dos íons de Neodímios podem ser influenciadas quando embebidas em uma matriz vítrea SNAB nanoestruturada com nanocristais de CdS. Neste estudo, verificou-se que o tratamento térmico da amostra SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3](wt%) tratada a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas aumenta relativamente a eficiência quântica e influencia a secção de emissão. Além disso, os cálculos de Judd-Ofelt demonstraram a influência dos NCs de CdS com as propriedades ópticas de Nd^{3+}. Acredita-se que estes resultados possam inspirar uma investigação mais aprofundada do sistema para possíveis aplicações em dispositivos, em particular um laser operando em 1,33 μm.

3.4 – TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE OS NANOCRISTAIS DE CdS e ÍONS DE NEODÍMIO EMBEBIDOS NA MATRIZ VÍTREA SNAB

As evidências experimentais foram observadas, provavelmente, pela primeira vez quanto à transferência de energia radiativa de nanocristais (NCs) de CdS para íons de Nd^{3+} embebidos no sistema vítreo SiO_2 – Na_2CO_3 – Al_2O_3 – B_2O_3 sintetizado pelo método de fusão. Este sistema vítreo nanoestruturado com nanocristais de CdS e dopado com íons de Nd^{3+} foi investigado pelas técnicas de Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência Resolvida no Tempo (PLRT). A transferência de energia radiativa dos NCs de CdS para os íons de Nd^{3+} foi observada, claramente, com base nos espectros PL, em que os vales na banda de emissão correspondem, exatamente, às transições eletrônicas de absorção $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ e $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+}. Os dados PLRT reforçam este mecanismo de transferência de energia, em que com o aumento da superposição da banda emissão PL dos NCs de CdS com as bandas de AO das transições $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ e $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} contribui para a diminuição do tempo de vida da emissão estimulada do estado $^4F_{3/2}$.

Os Nanocristais Dopados (NC) têm atraído especial atenção devido às suas propriedades melhoradas em aplicações como *displays* de alto brilho e marcadores fluorescentes (NORRIS, 2008), em relação aos materiais *bulk*. Recentemente, têm-se estudado as propriedades ópticas de vidros dopados com Terras Raras (RT) e nanoestruturados com Nanocristais (NCs) semicondutores (LOPES, 2006; ARAGÓ, 2008; CHONG, 2008; CHEN, 2009), e Nanopartículas (NPs) metálicas (WAN, 2008; KASSAB, 2009), quanto aos processos de transferência de energia envolvidos nesses sistemas. Diante da grande relevância científica deste tema, este trabalho apresenta evidências experimentais, provavelmente observadas pela primeira vez quanto à transferência de energia radiativa de nanocristais de CdS para íons de Nd^{3+} embebidos no sistema vítreo SiO_2 – Na_2CO_3 – Al_2O_3 – B_2O_3 sintetizado pelo método de fusão. É sabido pela comunidade científica que o íon de Neodímio (Nd^{3+}) é um dos mais amplamente investigados, tanto em cristais como em vidros, devido ao seu sistema de quatro níveis (MACFARLANE, 1998; FLÓREZ, 2001). O sistema vítreo SNAB foi escolhido como hospedeiro por ser favorável ao crescimento de NCs de CdS e $Cd_{1-x}Mn_xS$ (DANTAS, 2008) de alta qualidade e por ser transparente na faixa do espectro eletromagnético que vai do UV ao NIR, onde ocorrem as transições

eletrônicas permitidas, tanto de absorção como de emissão, dos íons de Nd^{3+} (JUDD, 1962; OFELT, 1962; CARNALL, 1968). A transferência de energia ocorre de NCs de CdS para íons de Nd^{3+}, uma vez que, a depender do tamanho dos NCs, eles emitem a faixa do espectro eletromagnético que superpõe as transições eletrônicas de absorção $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ e $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ destes íons (SERQUEIRA, 2006).

A matriz vítrea SNAB com composição nominal $40SiO_2 \bullet 30Na_2CO_3 \bullet 1Al_2O_3 \bullet 29B_2O_3$ (mol%) foi sintetizada pelo método de fusão, tanto sem dopantes como dopada com íons de Nd^{3+} e CdS *bulk*, obtendo, respectivamente, SNAB e SNAB + 2[Nd_2O_3 + CdS (bulk)] (wt%). Estas amostras foram sintetizadas a 1300°C por 15 minutos em uma atmosfera rica em Carbono, utilizando cadinhos de porcelana, em que o *melt* foi submetido a uma taxa de resfriamento rápida. Em seguida, amostras da matriz vítrea SNAB dopada foram submetidas a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas, para induzir a nucleação e o crescimento dos NCs de CdS por difusão dos íons de Cd^{2+} e S^{2-} resultantes da fusão de CdS *bulk*.

Os espectros de Absorção Óptica (AO) foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro VARIAN 500 SCAN. Os espectros de Fotoluminescência (PL) foram obtidos utilizando uma fotomultiplicadora que detecta na faixa de 350 a 900 nm e um laser de He-Cd (λ_{ex} = 325 nm). Os tempos de vida do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} foram obtidos através dos espectros de PLRT ($^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) utilizando um laser de He-Cd (λ_{ex} = 325 nm). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

A Figura 3.4.1 mostra os espectros de AO e PL do sistema vítreo SNAB dopado com NCs de CdS crescidos com tratamento térmico de duas horas. Diante destes espectros, há fortes evidências quanto à transferência de energia radiativa dos NCs de CdS para os íons de Nd^{3+}, uma vez que os vales na banda de emissão PL estão centrados, exatamente, nas posições das transições eletrônicas de absorção $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ e $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+}. A larga e intensa banda de emissão PL dos QD aparece superpondo-se as linhas finas e a baixa intensidade no espectro de absorção e emissão dos íons de Nd^{3+}. A largura desta banda poderá ser atribuída à dispersão de tamanho dos NCs de CdS e, principalmente, por ser resultante de dois processos de recombinações: i) BC para BV; ii) níveis de defeitos, criados por

vacâncias de Cd^{2+} e S^{2-} (SMYNTYNA, 2007), para BV. Por outro lado, o espectro de AO dos íons de Nd^{3+} abrange emissões radiativas (580 – 600 nm) e não radiativas (750 a 800 nm) dos níveis dos NCs de CdS. O diagrama dos níveis de energia na Figura 3.4.2 ilustra a transferência de energia radiativa e não radiativa entre os QD de CdS e Neodímio embebidos no sistema vítreo SNAB. A intensa emissão de PL na faixa do visível, originando do QD de CdS, depende do seu tamanho, distribuição de tamanho e densidade de defeitos. As técnicas ópticas complementares sugerem a possibilidade de concordância entre a transferência de energia radiativa e não radiativa dependendo da separação espacial entre os íons de Nd^{3+} no sistema vítreo SNAB, a qualidade e o ambiente local da emissão do QD. A faixa de energia do espectro desses NCs de CdS força a sobreposição das transições eletrônicas do Nd^{3+} chamada de $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ and $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$. A transição AO e PL está indicada por setas para cima (verde) e para baixo (azul) na Figura 3.4.2, respectivamente. Nota-se que o vale na banda de emissão PL da Figura 3.4.1 está centrado exatamente no pico de absorção do Nd^{3+}, indicando a transferência de energia dos NC de CdS para os íons dopantes.

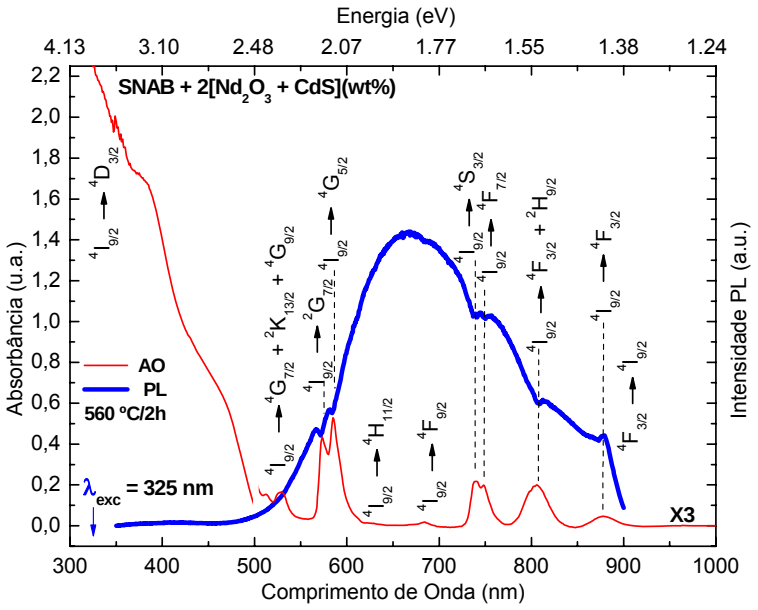


Figura 3.4.1 – Espectro de AO e PL de NC crescidos em amostra sob um modelo da SNAB dopada e tratada por duas horas.

Para aplicações, é sempre desejável que haja a transferência de energia eficiente entre pontos quânticos e íons de Nd^{3+}, processos semelhantes ao explorar

laser de Nd:YAG ou Nd:YVO_4. A fraca intensidade e a forma de linha de absorção indicam o único sítio dopado no sistema vítreo, mas não a incorporação dos íons de Nd^{3+} na estrutura dos pontos quânticos. Certamente, apenas uma pequena fração dos fótons emitidos a partir dos pontos quânticos pode encontrar um íon de Nd^{3+} embebido no sistema vítreo SNAB. Os picos de absorção de baixa intensidade significam que esses estados não foram totalmente ocupados durante a absorção, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ e $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, de fótons emitidos pelos NCs de CdS. No entanto, o aumento do tamanho médio dos pontos quânticos aumenta a sobreposição entre a ressonância PL e o estado de energia $^4F_{3/2}$. Outra evidência de transferência de energia eficiente é também apoiada pelos tempos de vidas relatados: dezenas de nanossegundos para a emissão dos pontos quântico de CdS (ROHWER, 2007; DARUGAR, 2006) e centenas de picossegundos para o decaimento dos elétrons dos níveis $^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$, $^2I_{7/2} + {}^4G_{5/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$, $^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ e $^4F_{3/2}$ para o $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} (PAYNE, 1998). Veja a Figura 3.4.2:

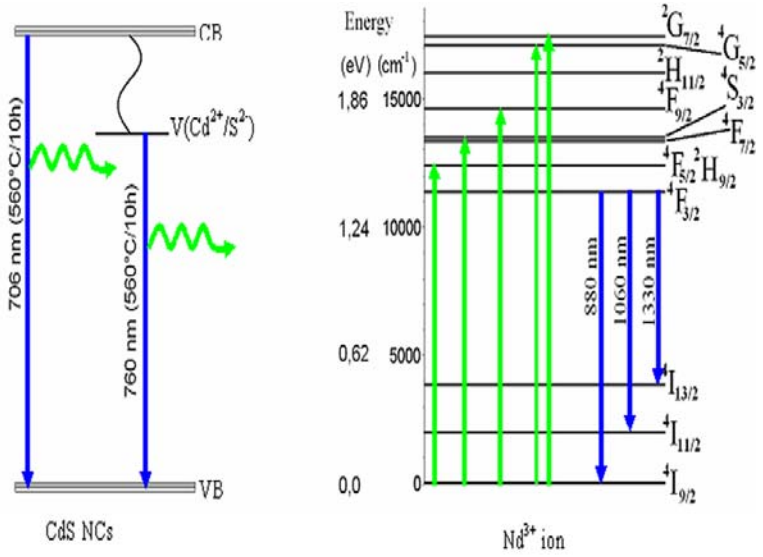


Figura 3.4.2 – Representação do processo de transferência de energia não radiativa e radiativa dos NCs de CdS para os íons de Nd^{+3}.

A Figura 3.4.3(a) mostra os espectros AO do QD de CdS crescidos no sistema vítreo SNAB submetido a 560°C por tempos crescentes de tratamento térmicos. Duas bandas de AO podem ser observadas: uma sensível ao tratamento térmico que exibe um *redshift*, e a outra que permanece inalterada em torno de 480 nm (energia de *gap* do CdS bulk, E_g = 2,58 eV). A banda AO que ocorre *redshift*

exibe as propriedades de confinamento quântico e está associada à emissão do QD. As bandas de AO dos íons Nd^{3+} permaneceram constantes e mostram o formato de linha e intensidade não afetada pelos tratamentos térmicos. Esses resultados fornecem mais evidências de que os íons dopantes não foram incorporados nos NCs de CdS durante o crescimento, porque é eletronicamente impossível substituir Cd^{2+} por Nd^{3+}; assim, não foi determinada a presença de $Cd_{(1-x)}Nd_xS$ complexos ou NdS, estruturas que emitem em diferentes faixas. Finalmente, as probabilidades de transições dos íons Nd^{3+} mudam quando se altera o meio hospedeiro de um amorfo para uma estrutura cristalina (CHEN, 2005; PAPAMANTELLOS, 1974; FUJII, 2005; TURNBULL, 1950). Neste caso, é observada uma diminuição da intensidade da banda em 580 nm e a estrutura Stark das bandas em 780, 810, 880 nm é modificada devido à influência do campo cristalino (ABRIL, 2004). Esses resultados indicam que os íons de Nd^{3+} continuam imersos na matriz vítrea SNAB durante o tratamento térmico. A Figura 3.4.3(b) mostra as emissões PL correspondentes ao espectro da Figura 3.4.3(a), quando é observado o desvio para o vermelho das emissões sensível ao tempo de tratamento térmico. Também não há desvio para o vermelho dos picos da absorção de energia dos íons de dopagens e os vales na banda de emissão dos pontos quânticos de CdS são detectados. Em vez disso, eles continuam exatamente centrados nas posições de absorção dos íons Nd^{3+} e estes resultados reforçam as evidências de eficiente transferência de energia a partir dos NC de CdS para os íons de Nd^{3+} embebidos no sistema vítreo SNAB.

Finalmente, a Figura 3.4.4(a) mostra o tamanho médio dos pontos quânticos de CdS em função do tempo de tratamento térmico. Os tamanhos médios (raio médio) dos pontos quânticos de CdS foram estimados utilizando um modelo baseado na aproximação da massa efetiva (BRUS, 1984), o que resultou em 4,10 (2,05), 4,28 (2,14), 4,40 (2,20), 4,48 (2,24) e 4,56 nm (2,28 nm) para amostras tratadas por 2, 4, 6, 8 e 10 horas, respectivamente. A Figura 3.4.4 mostra que o tempo de vida do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} obtidos a partir do espectro PLRT diminui com o aumento do tempo de tratamento térmico e ocorre o deslocamento para o vermelho nas emissões PL visto na Figura 3.4.3(b). A maior sobreposição entre PL e os picos de absorção $^4\mathbf{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\mathbf{F}_{5/2} + {}^4\mathbf{H}_{9/2}$ e $^4\mathbf{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\mathbf{F}_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} favorece a redução do tempo de vida da emissão estimulada do estado $^4\mathbf{F}_{3/2}$ (BIGGEMANN, 2005).

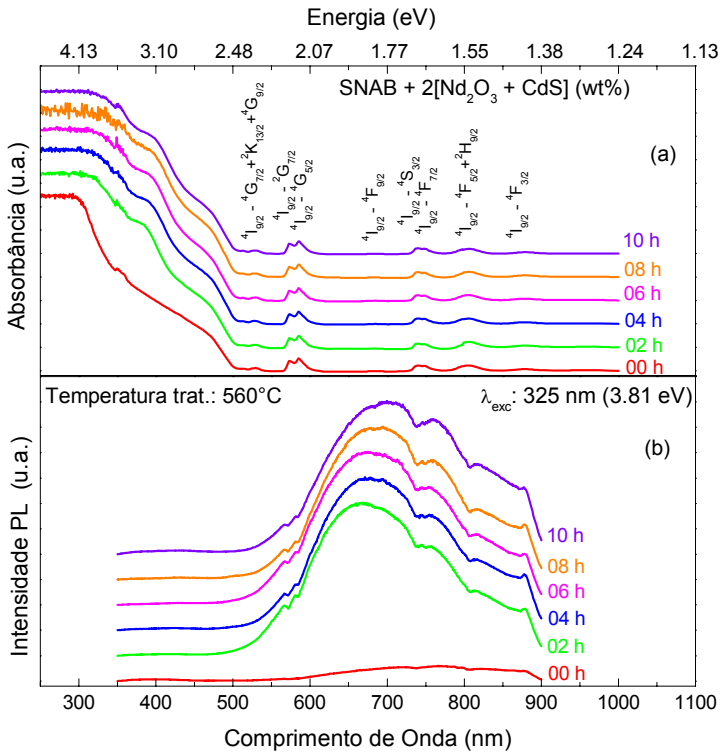


Figura 3.4.3 – Espectro AO e PL da matriz vítrea dopada submetida a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas. A absorção abaixo de 500 nm ocorre devido ao *redshift* ser induzido no *gap* óptico dos *clusters* (480 nm) e dos pontos quânticos de CdS (450 nm), bem como a matriz vítrea SNAB, a qual mostra uma saturação abaixo de 300 nm. Alguma adsorção é sensitível a tratamentos térmicos.

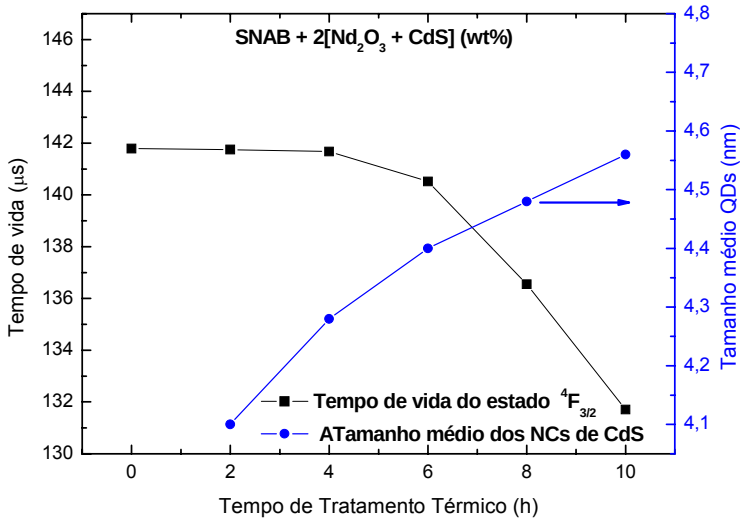


Figura 3.4.4 – (a) Tamanho médio dos NCs de CdS; (b) Tempo de vida da emissão do estado $^4F_{3/2}$ mostrado na Figura 3.4.2, em função do tempo de tratamento térmico.

Conclui-se que controlamos o crescimento de NCs de CdS no sistema vítreo SNAB dopado com íons de Nd^{3+} por meio de tratamentos térmicos. Estes resultados mostram que os íons dopantes têm permanecido na matriz vítrea SNAB durante o

tratamento térmico. Observou-se, também, as evidências de transferência de energia entre os NCs de CdS e os íons de Nd^{3+} devido à sobreposição entre as estruturas dos pontos quânticos e dos níveis de energia na larga faixa da radiação eletromagnética. Finalmente, tem-se demonstrado que o tempo de vida da emissão estimulada do estado $^4\mathbf{F}_{3/2}$ do Neodímio diminui à medida que a intensidade da banda de emissão PL torna-se ressonante aos estados $^4\mathbf{F}_{5/2}$ e $^4\mathbf{F}_{3/2}$. Acredita-se que estes resultados possam inspirar uma investigação mais aprofundada de sistemas similares e a procura de dispositivos possíveis ou aplicações de lasers.

3.5 – DIFUSIVIDADE TÉRMICA DO SISTEMA VÍTREO SNAB DOPADO COM NANOCRISTAIS DE CdS E Nd^{3+}

Neste trabalho relata-se a difusividade térmica do sistema vítreo SiO_2 - Na_2CO_3 - B_2O_3 - Al_2O_3 (SNAB) dopado com nanocristal semicondutor de CdS e íons de Nd^{3+}. A difusividade térmica (D) foi obtida pela técnica de lentes térmicas. Este trabalho mostra que D decresce acima que 30% quando SNAB é dopado com nanocristais de CdS. O efeito é discutido em termos de transporte de calor por fônons, bem como espalhamento de interface e superfície.

O vidro dopado com Nanocristais (NCs) semicondutores e os íons de Terras Raras (TR) têm atraído a atenção devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas e à potencial aplicação tecnológica para aplicações em display de alto brilho, lasers e marcadores fluorescentes (NORRIS, 2008). A maioria dos semicondutores nanocristalinos estudados pertencem ao grupo II-VI e uma atenção especial tem sido dada para o CdS e o CdSe. Entre os íons Terras Raras, Nd^{3+} tem sido amplamente estudado devido às suas acentuadas transições intra-4f, que são fortemente protegidas pelas camadas mais externas. Consequentemente, suas energias de transição são praticamente independentes do hospedeiro e da temperatura. Além disso, os íons de Nd^{3+} podem ser excitados por diversos mecanismos, tais como excitação direta, energia de migração ou conversão ascendente (MACFARLANE, 1988; FLÓREZ, 2001; SERQUEIRA, 2006; SERQUEIRA, 2006; SERQUEIRA, 2006), e apresentam transições radiativas entre UV e infravermelho próximo.

O sistema vítreo SNAB foi utilizado devido à sua viabilidade de dopar com nanocristais de $Pb_{1-x}Mn_xS$ (SILVA, 2007; SILVA, 2008) $Cd_{1-x}Mn_xS$ (DANTAS, 2008),

e $Pb_{1-x}Mn_xSe$ (DANTAS, 2009), e por ser transparente na faixa do ultravioleta ao infravermelho próximo. Em particular, este sistema vítreo dopado com Nd^{3+} CdS têm mostrado uma forte transferência de energia do CdS para Nd^{3+}, melhorando o desempenho óptico do sistema (DANTAS, 2010).

Mesmo havendo um extenso número de trabalhos reportados de vidros dopados com nanocristais com propriedades magnéticas e ópticas (SILVA, 2007; SILVA, 2008; DANTAS, 2008; DANTAS, 2009), existem poucos estudos sobre suas características térmicas (RAJI, 2004; ALBOR-AGUILERA, 2009, EL-BOLOSSY, 2008; BISWAS, 2009), como a difusividade térmica (D) e a condutividade térmica (K), quando se considerar o desempenho do dispositivo óptico e os problemas térmicos que devem ser avaliados, especialmente a dissipação de calor. Neste trabalho, provavelmente pela primeira vez, as propriedades térmicas de vidros ópticos SNAB dopados com nanocristais de CdS e íons de Nd^{3+} foram investigadas.

A condutividade térmica é uma propriedade que determina quanto o calor flui de um material, enquanto a difusividade térmica (D) determina o quão rapidamente o calor flui deste material. Para dissipar o calor de forma eficiente deseja-se elevado K, enquanto que os materiais de baixo K são para dispositivos termoelétricos.

Tipicamente as falhas e a deterioração de dispositivos optoeletrônicos, tais como lasers, originam-se a partir do calor, induzindo tensões produzidas por acumulação térmica. É sabido, também, que as perdas de polarização, a distorção do feixe, a lente térmica, e até mesmo as fraturas em sistemas de laser de alta potência podem ser atribuídas ao aquecimento do meio ativo (PAOLONI, 2004; MARTINS, 2010). Além disso, a taxa de difusão de calor determina a resistência ao choque térmico.

Para superar esses problemas, novos materiais têm sido propostos. Nesse sentido, os nanocompósitos têm merecido uma atenção especial, uma vez que apresentam diferentes características térmicas em comparação ao modelo *bulk* (SHUKLA, 2009). Esses materiais podem ser adaptados de acordo com as desejadas propriedades térmicas, ópticas e mecânicas. Espera-se que o sistema vítreo dopado com os Terras Raras pode ser opticamente e termicamente otimizado por uma dopagem adequada com as nanopartículas.

Algumas técnicas, principalmente a fotoacústica (AGGARWAL, 2005) a laser de *flash* (ROSSO, 2006), têm sido utilizadas para a obtenção de D e K na maioria dos sólidos. Mais recentemente, a chamada técnica de lentes térmicas (LT) tem-se

revelado muito útil na obtenção de D em sólidos. Ela é vantajosa em relação às técnicas convencionais, porque é remota, não destrutiva e rápida (geralmente na escala de milissegundos). Embora LT tenha sido utilizado em uma ampla faixa de materiais como vidro, polímeros e cristais líquidos, esta foi somente utilizada para determinar D em soluções coloidais dopadas com nanocristais semicondutores (RAJI, 2004; ALBOR-AGUILERA, 2009; EL-BOLOSSY, 2008; BISWAS, 2009; ROSSO, 2006). Ao nosso conhecimento, esta é a primeira vez que a técnica de LT foi utilizada para determinar a contribuição dos nanocristais semicondutores e íons de Nd^{3+} para a difusividade térmica de uma matriz vítrea hospedeira. Este resultado é importante quando se consideram os infinitos dispositivos optoeletrônicos, em que o resfriamento é um dos mais importantes desafios técnicos a se superar.

O experimento de lente térmica foi realizado de acordo com a configuração experimental do modo descasado de feixes duplos (JACINTO, 2006; BAESSO, 1994), mostrado na Figura 3.5.1. Os feixes laser de excitação e de prova são superpostos na amostra, tomando um pequeno angulo α em torno de $\alpha = 10°$:

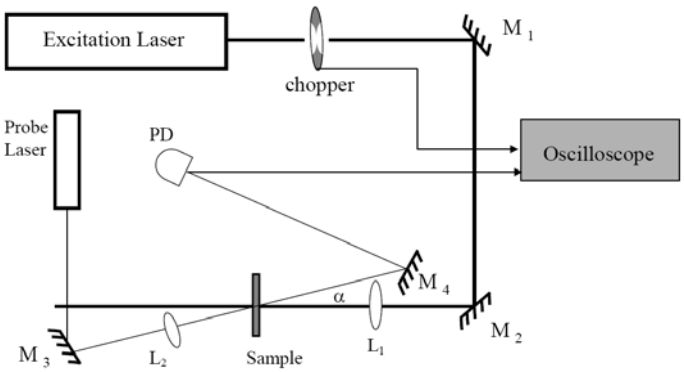


Figura 3.5.1 – Detalhes da técnica de Lente Térmica. M1, M2, M3 e M4 são espelhos de prata, L1 e L2 são lentes convergentes e PD é um fotodiodo ligado a um osciloscópio.

O feixe laser de excitação incide na amostra e uma fração da energia absorvida é convertida em calor. Como consequência, o feixe de bombeio gera um gradiente de temperatura, que por sua vez, produz um gradiente de índice de refração. Em seguida, dando origem ao efeito de lente térmica, a amostra se comporta como uma lente convergente ou divergente. O efeito de lente TL é testado por um feixe de prova e medido por um fotodetector PD (Figura 3.5.1).

Por meio de um modelo teórico, o sinal transiente da lente térmica (isso significa que a intensidade do feixe de prova em função do tempo) é ajustado.

Desde que a intensidade do feixe de prova é detectada pelo fotodetector PD, a amostra deve ser semitransparente.

A evolução temporal da intensidade no feixe de prova é medida na região de campo distante. O sinal transiente de lente térmica é dado por (JACINTO, 2006):

$$I(t) = I(0)\left[1 + \frac{\theta}{2}\tan^{-1}\left(\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2\right]\frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2}\right)\right]^2 \qquad (3.5.1)$$

onde $t_c = \omega_e^2 / 4D$ é o tempo característico, $m = \omega_{1p}/\omega_e$ e $V = Z_1/Z_c$. Z_c é a distância confocal do feixe de prova, Z_1 é a distância entre a cintura do feixe e prova e a amostra, ω_{1p} é o raio do feixe de prova na amostra, ω_e é o raio do feixe laser de excitação na amostra, e $I(0) = I(t)$ quando o tempo transiente t é zero. θ é a diferença de fase induzida pelo efeito de lente, medida entre a fase do feixe de prova no centro do feixe $r = 0$ e r= $\sqrt{2}\omega_e$, onde r é a distância radial do feixe do centro na amostra. Segundo a teoria (JACINTO, 2006), θ é dado por:

$$\theta = -\frac{P A_e L}{K \lambda_p}\varphi\frac{ds}{dT} \qquad (3.5.2)$$

onde K é a condutividade térmica, ds/dT é o coeficiente de temperatura do caminho óptico, φ a fração de energia absorvida convertida em calor, P é a potencia do laser transmitido, λ_p é o comprimento de onda do laser de prova, A_e é o coeficiente de Absorção Óptica e L é a espessura da amostra. As medidas adicionais são da cintura do feixe laser medidas por meio de um perfilômetro CCD na posição da amostra.

A matriz vítrea SNAB com composição nominal $40SiO_2 \bullet 30Na_2CO_3 \bullet 1Al_2O_3 \bullet 29B_2O_3$ (mol%) foi sintetizada pelo método de fusão, tanto sem dopantes como dopada com íons de Nd^{3+} e precursores de nanocristais de CdS, obtendo as seguintes amostras vítreas: SNAB + xNd_2O_3, (wt%) com x = 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; SNAB + 2CdS-bulk (wt%); SNAB + 2[Nd_2O_3 + CdS-bulk] (wt%). Estas amostras foram sintetizadas a 1300°C por 15 minutos em uma atmosfera rica

em Carbono, utilizando cadinhos de porcelana. O *melt* foi rapidamente resfriado por ser prensado entre duas chapas a 0°C e resultando em lâminas de vidros. Em seguida, determinou-se a temperatura de transição vítrea (T_g = 529°C) da matriz SNAB por Análise Térmica Diferencial (DTA). As amostras SNAB + 2CdS-bulk e SNAB + 2[Nd_2O_3 + CdS-bulk] (wt%) foram submetidas a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas, para induzir a nucleação e o crescimento dos nanocristais de CdS na matriz vítrea SNAB por difusão dos íons de Cd^{2+} e S^{2-} resultantes da fusão de CdS-*bulk*. As amostras foram cortadas com as seguintes dimensões: 1 cm x 1 cm x 2 mm.

Os espectros de Absorção Óptica (AO) foram obtidos na faixa de 200 a 3300 nm, utilizando um espectrofotômetro SHIMATD UV-3600. As medidas do transiente de LT foram realizadas utilizando-se a configuração de duplo feixe de configuração, modo descasada. O laser de He-Ne a 632,5 nm foi utilizado como feixe de prova e um laser de Ar^+ a 488 nm como feixe de bombeio (excitação), de 10 a 100 mW. Os diâmetros dos feixes de prova e excitação na amostra foram medidos com o perfilômetro como $\omega_e = 31,6\ \mu m$ e $\omega_p = 192,5\ \mu m$, respectivamente. O grau do modo descasado dos feixes de excitação e prova na amostra, e a posição geométrica do feixe de prova, foram medidos como $m = 37$ e $V = 1,73$, respectivamente. A curva transiente $I(t)$ é provida pelo feixe de prova e detectada por um fotodiodo conectado ao osciloscópio digital Tektronix TDS2020.

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas com *Multimode Nanoscope IIIa* (*Digital Instruments - Veeco*). Todas as imagens de AFM foram obtidas à temperatura ambiente.

A Figura 3.5.2 mostra as imagens de AFM, para as amostras vítreas SNAB + 2[Nd_2O_3 + CdS-bulk] (wt%) tratadas a 560°C para 2 e 10 horas (Figura 3.5.2(a) e 3.5.2(b), respectivamente). O tamanho médio dos nanocristais foi observado para o aumento em função do tempo de tratamento térmico crescente. Para a amostra com duas horas de tratamento térmico, o tamanho médio foi em torno de 4,18 nm (inset na Figura 3.5.2(a)), enquanto que para 10 horas de tratamento térmico, o tamanho médio foi de 4,8 nm. Partículas com tamanho médio em torno de 10 nm também foram apresentadas. Adicionalmente, pôde ser também visto que até mesmo as grandes nanopartículas foram formadas com dimensões na faixa de 50 a 100 nm.

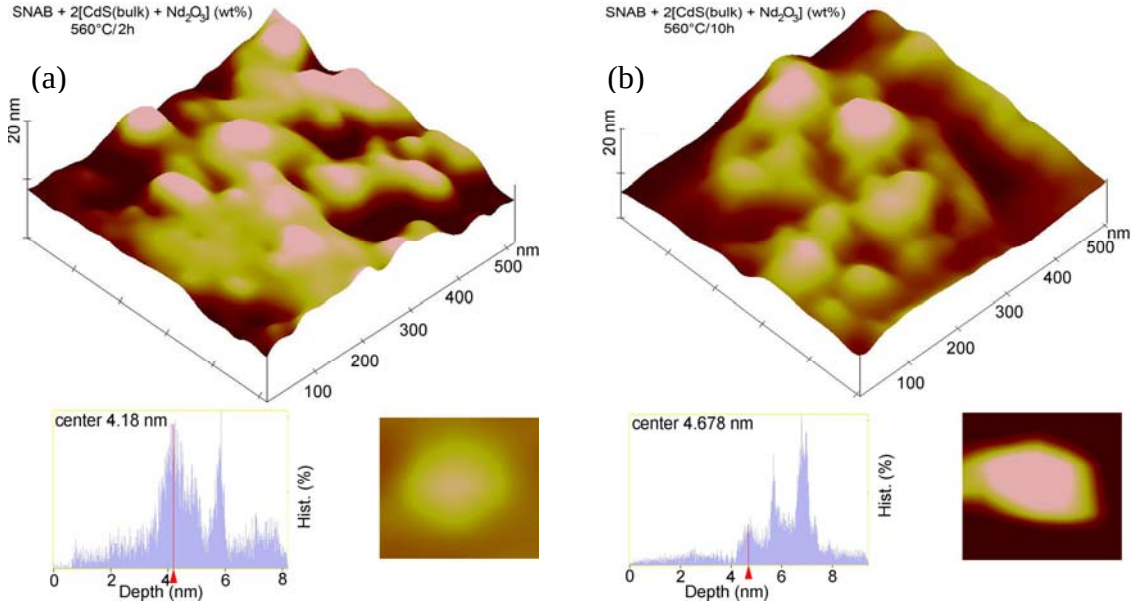


Figura 3.5.2 – Imagens de microscopia de força atômica das amostras vítreas SNAB + 2[Nd_2O_3 + CdS-bulk](wt%) tratadas por 560° por duas e 10 horas.

A Figura 3.5.3 mostra os espectros de AO da matriz vítrea SNAB e da amostra vítrea SNAB + 2[Nd_2O_3 + CdS-bulk] (wt%) a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas. As bandas de absorção são originadas a partir das transições eletrônicas dentro do 4f do Nd^{3+} e de cristais de CdS. A forma observada foi da faixa espectral de 500 nm a 1000 nm. Este último espectro pode ser separado em duas contribuições diferentes: uma da banda centrada em 480 nm (2,58 eV), independente do tratamento térmico, e os outros em torno de 400 nm, os quais deslocam para baixas energias em função do tempo crescente de tratamento térmico. De acordo com o modelo proposto por Brus, baseado na aproximação de massa efetiva (BRUS, 1984), os cristais de CdS com efeitos de confinamento quântico apresentam bandas de absorção deslocadas para energias mais altas. Neste caso, a energia do estado mais baixo de éxcitons em NCs de R são de raio menor que o Raio de Bohr éxciton, a_B, o qual pode ser estimado por:

$$E_{conf}(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1{,}8\frac{e^2}{\varepsilon R} \qquad (3.5.3)$$

onde E_g é a energia de *gap* do material *bulk*, μ a massa efetiva reduzida, e a carga elementar e ε a constante dielétrica. De acordo com a energia estimada dos nanocristais de CdS, foram utilizados os seguintes parâmetros: $E_g = 2{,}58\,eV$,

$\mu = 0{,}154 m_0$ (onde m_0 é a massa do elétron em repouso) e $\varepsilon = 5{,}7$ (BRUS, 1984; GRAHN, 1999). De acordo com a equação (3.5.3), as partículas com tamanhos maiores que apresentam as bandas de absorção tendem à absorção do CdS *bulk* a 2,58 eV (480 nm). O limite de tamanho é em torno de 10 nm, isto é, as partículas de tamanho maiores apresentam um comportamento de absorção do *bulk like*. O insert da Figura 3.5.3 mostra o raio médio estimado dos nanocristais de CdS em função do tempo de tratamento térmico, baseado na banda de absorção em torno de 400nm, que se desloca para energias mais altas em função do tempo crescente de tratamento térmico.

Esse resultado está de acordo com as imagens de AFM, as quais indicam a formação de partículas com tamanho que varia entre 4,18 nm e 4,678 nm com o tratamento térmico, e o comportamento de *bulk*, com tamanhos maiores que 10 nm.

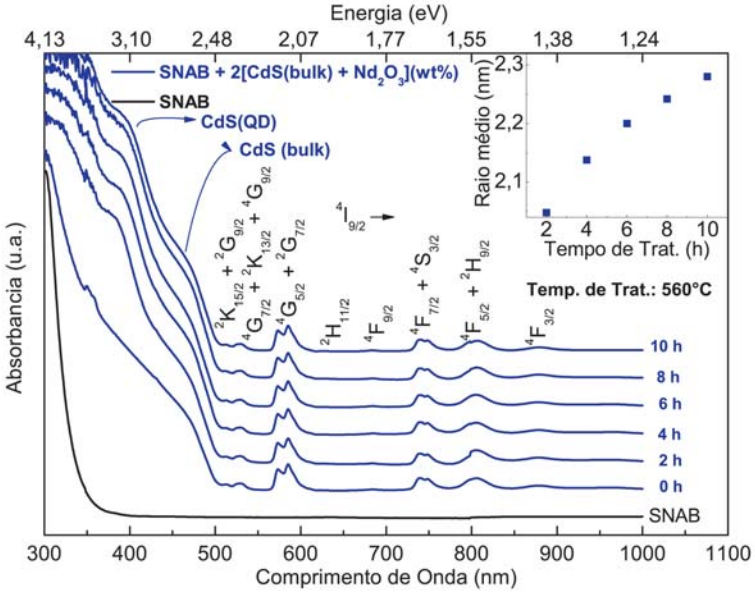


Figura 3.5.3 – Espectros de AO da matriz vítrea SNAB e da amostra vítrea SNAB + 2[Nd_2O_3 + CdS-bulk] (wt%) a 560°C por 0, 2, 4, 6, 8 e 10 horas. O inset mostra o raio médio estimado dos nanocristais de CdS em função do tempo de tratamento térmico.

A Figura 3.5.4 mostra o sinal transiente típico de lentes térmicas para as amostras de SANB, SNAB + 2CdS (wt%) e SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3](wt%) submetidas a 560°C por duas horas. De acordo com a equação (3.5.2), pode-se perceber que todas as amostras apresentam um sinal de convergência, uma vez que $I(t) > I(0)$, indicando que ds/dT é positivo para todas as amostras. O inset mostra o comportamento de D em função do tempo de tratamento térmico das

amostras SNAB, SNAB + 2CdS (wt%) e SNAB + 2[CdS + Nd_2O_3] (wt%). O vidro SNAB não dopado é indicado para fins de comparação. Pode-se observar que há uma dependência muito pequena de D sobre o tempo de tratamento térmico em todas as amostras. Além disso, o hospedeiro vítreo SNAB apresenta alta difusividade térmica, independentemente do tempo de tratamento térmico. Por outro lado, a difusividade térmica é em torno de 30% menor para SNAB + 2CdS (wt%) e SNAB 2[CdS + Nd_2O_3] (wt%) do que para a matriz vítrea SNAB não dopada.

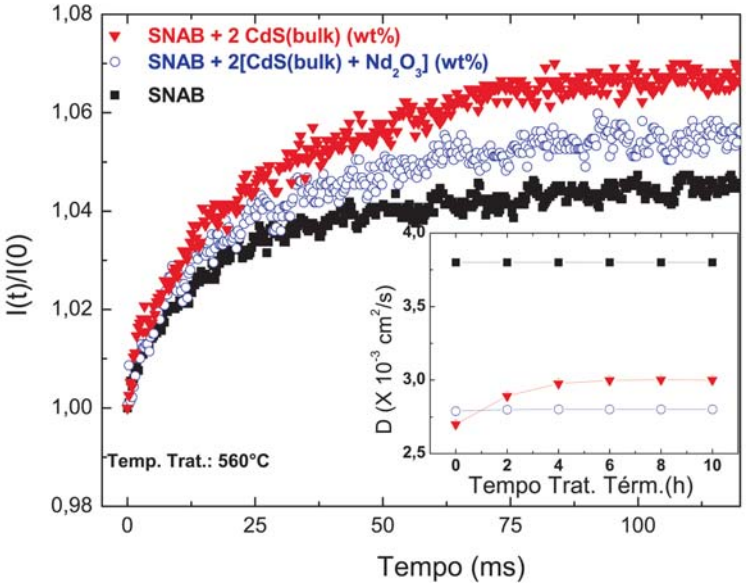


Figura 3.5.4 – Sinal de lentes térmicas das amostras SNAB, SNAB + 2CdS (wt%), SNAB + 2[Nd_2O_3 + CdS-bulk] (wt%) submetidas a 560°C por duas horas. O inset mostra o comportamento da difusividade térmica de SNAB, SNAB + 2CdS (wt%), SNAB + 2[Nd_2O_3 + CdS-bulk] (wt%) em função do tempo de tratamento térmico.

Sabe-se que a condutividade térmica de um material *bulk* é dada por $K = C v_s \lambda/3$, onde v_s é a velocidade do fônon média, λ é o livre caminho médio do fônon e C a capacidade térmica. λ é limitado pela interação anarmônica com outros fônons ou pelo espalhamento com imperfeições, elétrons ou impurezas. Como D é relacionado com K por $D = K/\rho C$, onde ρ é a densidade, então $D = v_s \lambda/\rho$ (WAN, 2008; YANG, 2007; YANG, 2008; JACINTO, 2008).

Por outro lado, o comportamento da condutividade térmica e da difusividade térmica de materiais nanocompósitos é ainda assunto de debate na literatura (WAN, 2008; YANG, 2007). Alguns dos sistemas mais investigados são os chamados

nanofluidos (metálicos ou de nanocristais semicondutores em solventes líquidos, como água, etanol e outros), onde o aumento surpreendente na difusividade térmica foi relatado com uma pequena adição de nanopartículas metálicas.

O modelo que considera a dependência do tamanho do nanocristal semicondutor com D e K, quando comparado com o semicondutor *bulk*, tem sido reportado na literatura (WAN, 2008). Tais modelos também incluem o espalhamento da interface, dimensionalmente. Pelo fato de ρ ter um efeito desprezível com tamanho (YANG, 2007), as principais contribuições para D e K com o tamanho do cristal são reduzidas para nanoescalas, sendo determinadas por v_s e λ. No entanto, outros efeitos, tais como a dispersão na interface em nanopartículas e o transporte de fônons nas interfaces (que pode ser parcialmente polido ou parcialmente difuso), desempenham também um papel importante no transporte térmico. Tem sido demonstrado que D decresce com o aumento da superfície ou interface nas nanopartículas (YANG, 2008). Em outras palavras, uma superfície mais rugosa corresponde a uma maior probabilidade de espalhamento difuso, resultando em uma redução de D. A interface rugosa é benéfica, proporcionando melhorias em materiais termoelétricos, o que é a questão central no desenvolvimento de materiais avançados para as aplicações de dispositivos termoelétricos.

Desta forma, os resultados mostrados na Figura 3.5.4 podem ser entendidos considerando-se que os tamanhos dos nanocristais não mudam significativamente. Por conseguinte, uma mudança considerável em D e K não é esperada. Além disso, a concentração de nanocristais semicondutores é baixa, indicando que o vidro SNAB é dominante no transporte de calor. Assim sendo, a diminuição de D na SNAB + 2 CdS (wt%) e SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3] (wt%) significa que os nanocristais de CdS e Nd^{3+} introduzem um mecanismo de transporte de calor adicional devido à interface e à superfície refletora.

A Figura 3.5.5 mostra a difusividade térmica em função da concentração (X) da SNAB + XNd_2O_3 (wt%). O decréscimo de D com a concentração crescente de Nd^{3+} podem ser atribuídos a variações adicionais de densidade local, devido aos diferentes átomos e vacâncias, especialmente o oxigênio, que é conhecido como eficiente elemento de espalhamento (WAN, 2008; JACINTO, 2008; GAO, 2009; MARQUARDT, 2009). Resultados similares foram observados em cristais lasers dopados com Yb^{3+} (WAN, 2008).

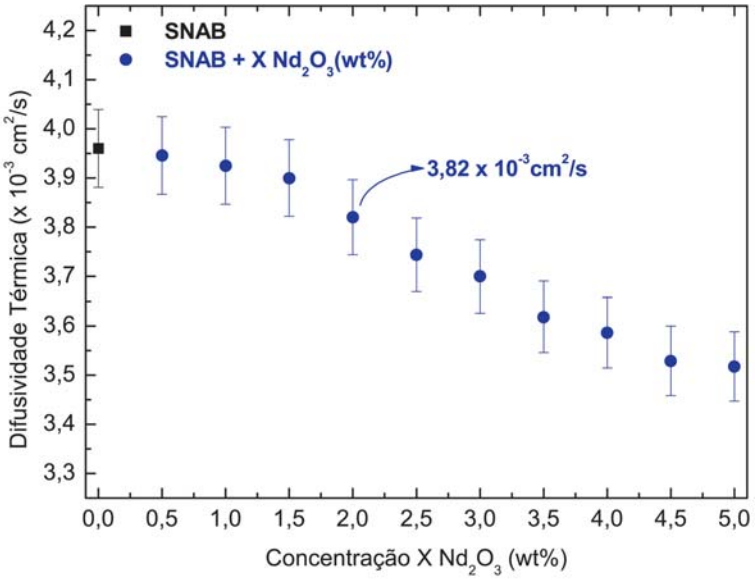


Figura 3.5.5 – Difusividade térmica em função da concentração (X) na SNAB + XNd_2O_3 (wt%).

Em conclusão, foi demonstrado que Lente Térmica é uma técnica sensível para se determinar a difusividade térmica de vidros dopados com nanocristais semicondutores e íons de Nd^{3+}. A técnica tem a vantagem de ser remota, rápida e não destrutiva, além de não requerer uma preparação da amostra. A presença de CdS e íons de Nd^{3+} diminui a difusividade térmica do vidro SNAB, e o efeito foi atribuído à interface de espalhamento. Foi também demonstrado que a Difusividade Térmica diminui à medida que aumenta a concentração de Nd^{3+}.

3.6 – DETERMINAÇÃO DO SÍTIO DO ÍON DE Nd^{3+} NO SISTEMA VÍTREO SNAB NANOESTRUTURADO COM NANOCRISTAIS DE CdS UTILIZANDO A ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 3.6.1 mostra os espectros Raman da matriz vítrea SNAB e ela dopada com concentrações crescentes de Nd_2O_3 à temperatura ambiente (300K), utilizando a linha de excitação de 514,5 nm do laser de Argônio. Observa-se que as bandas Raman não se alteram em função da concentração crescente de Nd_2O_3 na matriz vítrea SNAB. Isto é um forte indício de que os íons de Nd^{3+} não estão ligados quimicamente com outros quaisquer íons da rede vítrea. Diante disso, os íons de Nd^{3+} poderão estar na forma intersticial no meio da matriz vítrea, e isso explica a não modificação dos espectros AO.

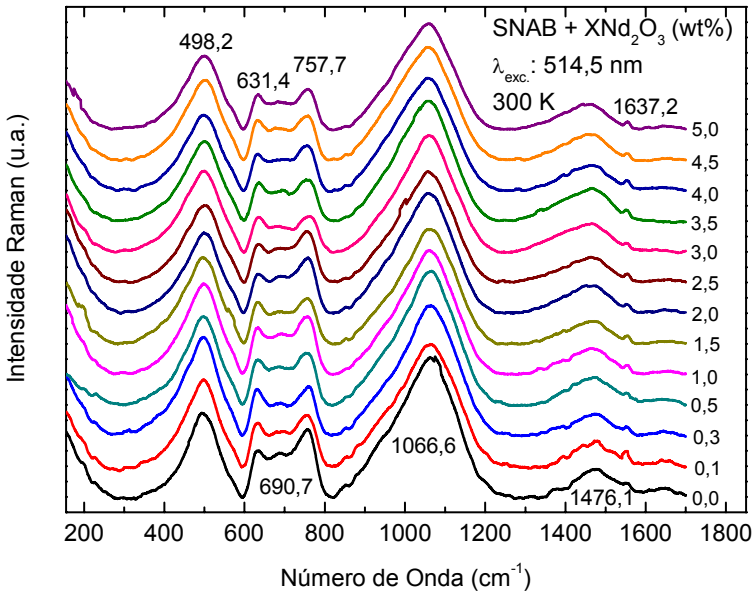


Figura 3.6.1 – Espectros Raman da matriz vítrea SNAB e ela dopada com concentrações crescentes de íons de Nd^{3+} à temperatura ambiente (300K), utilizando a linha de excitação de 514,5 nm do laser de Argônio.

A Figura 3.6.2 mostra os espectros Raman das amostras SNAB, SNAB + 2CdS-bulk (wt%) e SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3] (wt%) submetidas a um tratamento térmico de 560°C com tempos crescentes. Estes espectros foram obtidos à temperatura ambiente (300K) utilizando-se a linha de excitação de 514,5 nm do laser de Argônio. Observa-se que a amostra SNAB + 2CdS (wt%) apresenta uma das bandas centrada em torno de 303 cm^{-1}, a qual poderá se associar ao modo

vibracional do Cd-S. Isso reforça o crescimento dos pontos quânticos de CdS na matriz vítrea SANB, devido ao CdS *bulk* apresentar o modo vibracional em torno de 302 cm^{-1} (NIEN, 2008). É sabido que o tamanho dos pontos quânticos semicondutores pode variar o valor do modo vibracional em torno de 302 cm^{-1} (NIEN, 2008).

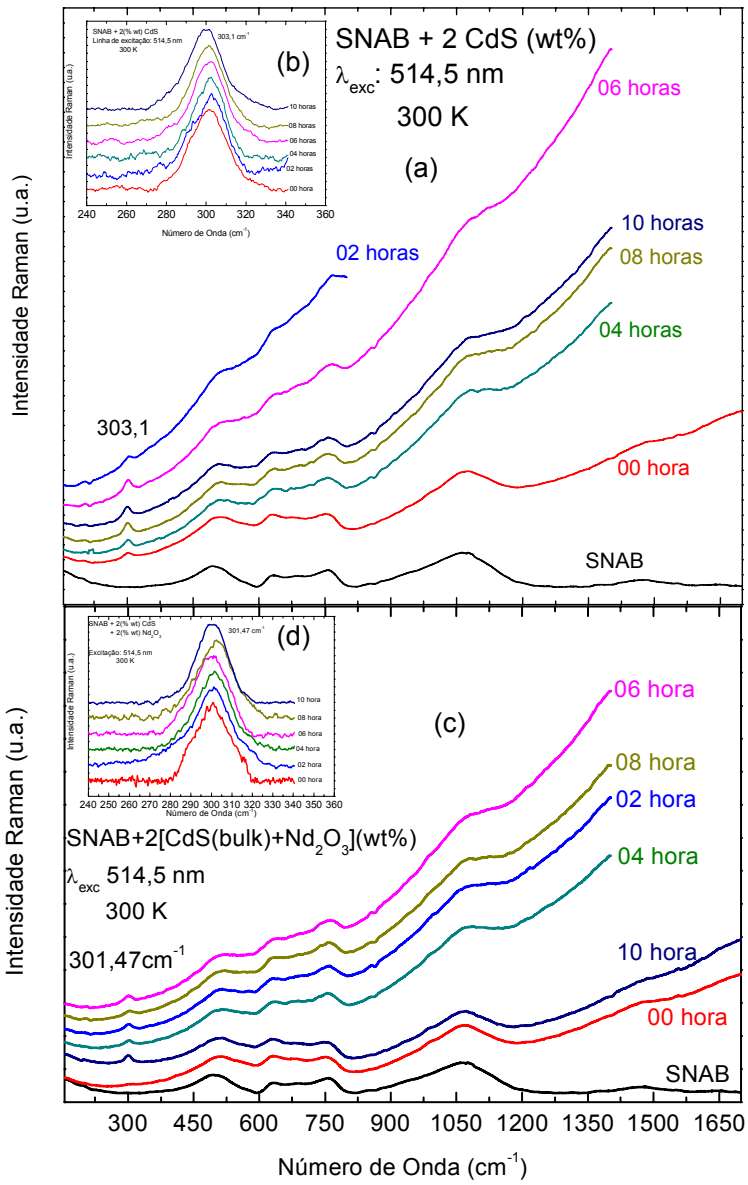


Figura 3.6.2 – Espectros Raman das amostras SNAB, SNAB + 2CdS-bulk (wt%) e SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3] (wt%) submetidas a um tratamento térmico de 560°C com tempos crescentes. Estes espectros foram obtidos à temperatura ambiente (300K) utilizando-se a linha de excitação de 514,5 nm do laser de Argônio.

Verifica-se que na Figura 3.6.2, ao se dopar a matriz vítrea SNAB com dois (wt%) CdS, surge apenas uma única banda, mantendo-se constantes as demais bandas Raman relacionadas à matriz vítrea. A inclinação das curvas nos espectros Raman poderá estar associada a uma forte luminescência da amostra vítrea. Observa-se que a amostra SNAB + 2CdS (wt%) não tratada termicamente apresenta uma banda em torno de 303,1 cm^{-1} e 301,47 cm^{-1}, indicando que ocorreu a formação de nanocristais no processo de síntese, assim como mostra os espectros AO.

Como existem bandas associadas aos modos de CdS e da matriz vítrea SNAB, nos espectros das amostras SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3] (wt%) não existem modos relacionados à NdS; logo, os íons de Nd^{3+} estão presentes na matriz vítrea SNAB intersticial. Por isso os espectros de AO apresentam-se inalterados quando ocorre a nucleação e os crescimentos dos nanocristais de CdS.

Conclui-se que a matriz vítrea SNAB é favorável à dopagem de Nd_2O_3 e CdS-*bulk* e ao crescimento de nanocristais de CdS. A literatura apresenta um estudo de transferência de energia dos nanocristais de CdS para os íons de Nd^{3+} via fótons (DANTAS, 2010). É sabido que o cristal de CdS apresenta a transição eletrônica banda-a-banda, como também dos níveis de defeitos intrínsecos (SMYNTYNA, 2007; YORDANOV, 2006), os quais são de origem de vacâncias de Cádmio como também de Enxofre, e isso justifica a existência de uma larga banda de emissão. Neste trabalho é reforçada a transferência e a energia via fótons pelo fato de os íons estarem imersos intersticialmente na matriz vítrea SNAB e pelos nanocristais de CdS não apresentarem níveis de defeitos devido à presença dos íons de Nd^{3+}, como, por exemplo, -S-Nd-S- ou -Cd-Nd-Cd-.

3.7 – ESTUDO DA LUMINESCÊNCIA DE ÍONS DE Nd^{3+} NO SISTEMA VÍTREO SNAB, VISANDO À APLICAÇÃO EM TELECOMUNICAÇÕES

O sistema de transmissão de informação de telecomunicações utiliza pulsos de luz, apresentando quatro faixas no espectro eletromagnético em que cada faixa é chamada de janela óptica. Estas janelas ópticas são localizadas em regiões do espectro eletromagnético onde se apresenta menor atenuação possível. A primeira janela óptica está posicionada em torno de 0,8 a 0,9 μm, a segunda de 1,25 a 1,35 μm, a terceira de 1,5 a 1,57 μm e a quarta de 1,57 a 1,65 μm. Diante disso, qualquer

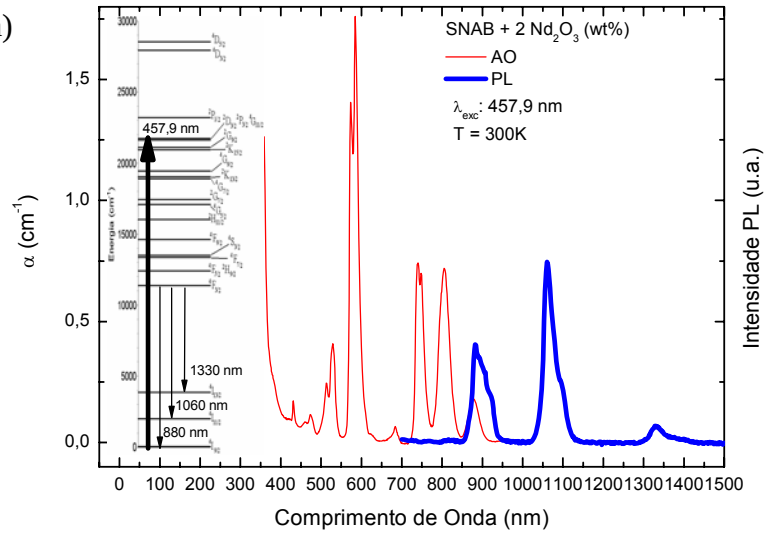
dispositivo óptico que apresente propriedades ópticas nessa região pode ser utilizado para as telecomunicações.

A Figura 3.7.1 mostra os espectros de Absorção Óptica da matriz vítrea SNAB dopada com 2 Nd_2O_3 (wt%) (linha sólida estreita vermelha) e o espectro de emissão (linha sólida azul), obtidos à temperatura ambiente (300 K). Verifica-se que nos espectros ocorre uma sobreposição da banda AO com a larga banda PL, centradas em torno de 880 nm. Assim, essas amostras apresentam bandas de absorção e bandas de emissão na mesma posição espectral, ou seja, absorvem onde emitem, isso indica que estas podem ser aplicadas nas telecomunicações como amplificadores ópticos na primeira janela óptica. Pode ser aplicada, também, como um meio ativo para lasers, pois apresenta emissões tanto na primeira janela, em 880 nm, como na segunda janela, emitindo em torno de 1330 nm.

Assim, é importante verificar a largura meio altura dessas bandas, pois quanto mais larga, maior o número de canais num sistema de telecomunicação. A Figura 3.7.2 mostra a dependência da largura meio altura das bandas de emissões PL dos íons de Nd^{3+}, centradas em torno de 880, 1060 e 1330 nm, na matriz vítrea SNAB em função da concentração de Nd_2O_3. Observa-se que a largura meio altura das bandas de emissão PL, centradas em torno de 1060 e 1330 nm, apresenta um comportamento constante em função da concentração de íons de Neodímio. Já a banda de emissão PL, centrada em torno de 880 nm, apresenta uma dependência com a concentração, de valor máximo de 50 nm, para a concentração de 5,0 Nd_2O_3 (wt%). Essa dependência com a concentração, aparentemente, tende a saturar a partir de 5,0Nd_2O_3 (wt%).

Este fato pode ser explicado considerando que a concentração pode alterar as taxas de transições entre os níveis Stark nos estados $^4F_{3/2}$ e $^4I_{9/2}$. Isto pode ser admitido quando os íons de Nd^{3+} ocupam sítios diferentes na medida em que se aumenta a concentração de Nd_2O_3 na matriz vítrea SNAB.

(a)



(b)

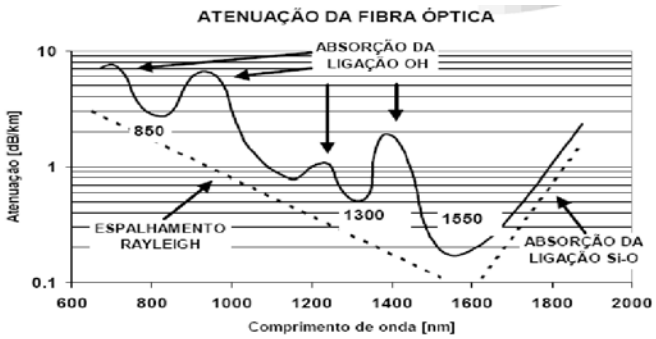


Figura 3.7.1 – (a) Espectros de Absorção Óptica da matriz vítrea SNAB dopada com 2 (% wt) Nd_2O_3 (linha sólida estreia vermelha) e o espectro de emissão (linha sólida azul), obtidos à temperatura ambiente (300 K). (b) Atenuação óptica. Fonte: http://www.gta.ufrj.br/grad/08_1/wdm1/Atenuaoelimitaesdasfibraspticas.html

Diante desses resultados, observa-se que a matriz vítrea SNAB é uma excelente hospedeira, relativamente, para grandes concentrações de íons de Neodímio, visando utilizá-la em dispositivos ópticos por apresentar absorção e emissão em torno de 880 nm e uma dependência com a concentração de Nd^{3+}.

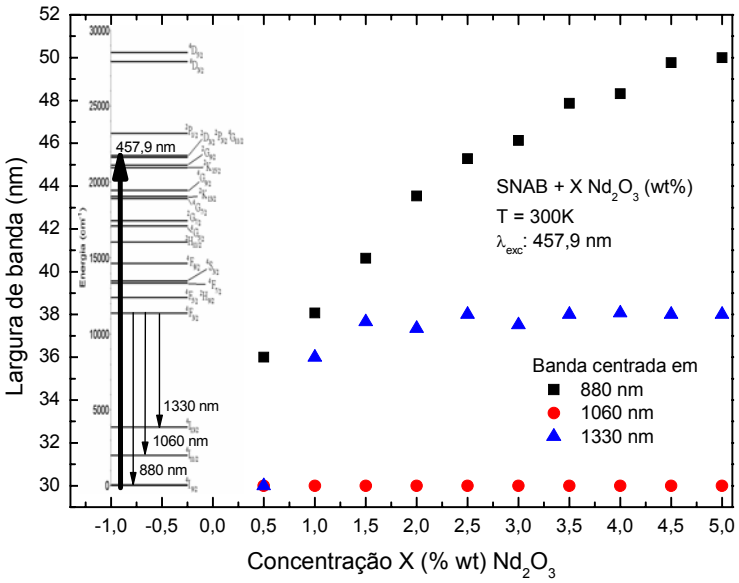


Figura 3.7.2 – Dependência da largura de meia altura das bandas de emissão PL, centradas em torno de 880, 1060 e 1330 nm, em função da concentração Nd_2O_3.

3.8 – CONTROLE DO TEMPO DE VIDA LUMINESCENTE DOS ÍONS DE Nd^{3+} EMBEBIDOS NO SISTEMA VÍTREO SiO_2 – Na_2O – Al_2O_3 – B_2O_3

É sabido que a concentração é inversamente proporcional à distância entre íons, quando estes são imersos em um determinado volume material. Portanto, pode-se afirmar que, quanto maior a quantidade de íons em uma unidade de volume, menor a distância entre eles. A diminuição da distância entre os íons aumenta a interação entre eles. Essas possíveis interações podem ser do tipo relaxação cruzada, em que geram e aumentam as taxas de transições não radiativas e diminuindo, assim, as radiativas.

A Figura 3.8.1 mostra o tempo de vida do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} embebidos na matriz vítrea SNAB com concentração crescente, utilizando a linha de excitação 808 nm (1,534 eV; 12376 cm^{-1}) de um laser de diodo. Pode-se estimar o tempo de vida obtendo o coeficiente da simples exponencial ajustada na curva de decaimento da luminescência, o qual é medido com a técnica de fotoluminescência resolvida no tempo da transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ correspondendo ao comprimento de onda 1060 nm (1,1696 eV; 9434 cm^{-1}).

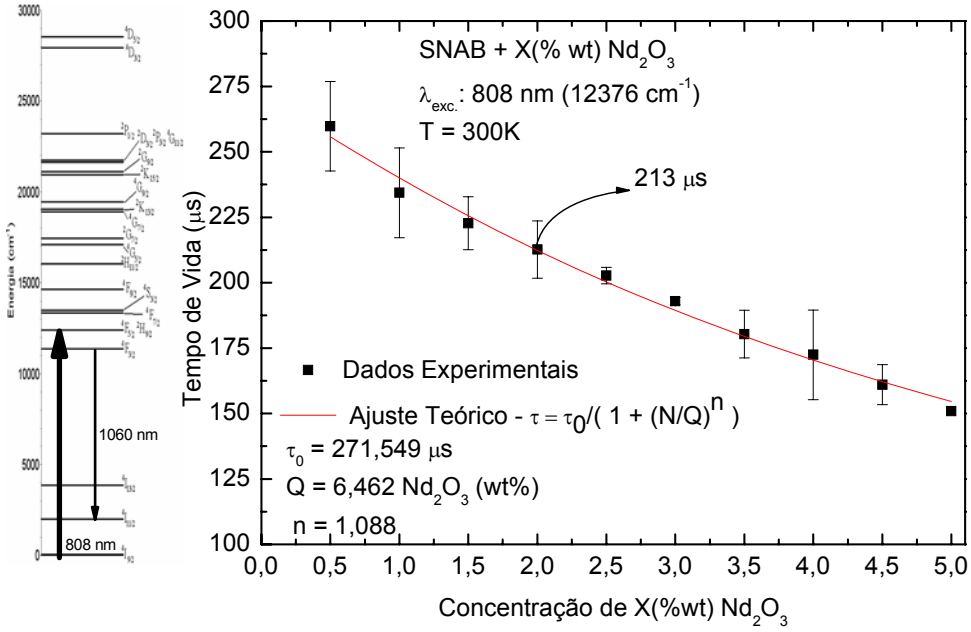


Figura 3.8.1 – Tempo de vida do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} embebidos na matriz vítrea SNAB com concentração crescente, utilizando a linha de excitação 808 nm (1,534 eV; 12376 cm^{-1}) de um laser de diodo.

O tempo de vida em função da concentração de Nd_2O_3 foi ajustado utilizando-se a equação de Stokowski (STOKOWSKI, 1993). Para vidros dopados com Nd^{3+}, o parâmetro n é igual a 2 quando a fluorescência de *Quenching* é dominada por processos de relaxação cruzada. Quanto maior for o valor de Q, menor a sua luminescência de *Quenching*, obtendo-se assim um eficiente sistema óptico, como, por exemplo, o dos vidros CASM (PECORARO, 2000) com Q = 5,25 x 10^{20} íons/cm^3. Neste trabalho obteve-se Q = 6,46 Nd_2O_3 (wt%) e n = 1,09; isto significa que o sistema vítreo SiO_2 - Na_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 apresenta uma qualidade espectroscópica compatível com o vidro CASM, e o decréscimo do tempo de vida não é predominado pelo mecanismo da relaxação cruzada. Verifica-se que o tempo de vida da amostra SNAB + $2Nd_2O_3$ (wt%) é dado por τ = 213 µs.

A Figura 3.8.2 apresenta o tempo de vida do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} embebidos na matriz vítrea SNAB com concentração crescente, utilizando a linha 532 nm (2,330 eV; 18797 cm^{-1}) de um laser de diodo. Para um regime não ressonante, verifica-se que o tempo de vida também diminui com a concentração, e isto reforça que esta é responsável pelo decréscimo do tempo de vida dos íons Terras Raras em sistemas vítreos. Observa-se que o ajuste realizado pela equação

de Stokowski não apresenta os mesmos valores já determinados e verifica-se que o tempo de vida da amostra SNAB + $2Nd_2O_3$ (wt%) é de τ = (201 ± 3)μs.

Assim sendo, estes resultados mostram que o tempo de vida é influenciado num regime não ressonante.

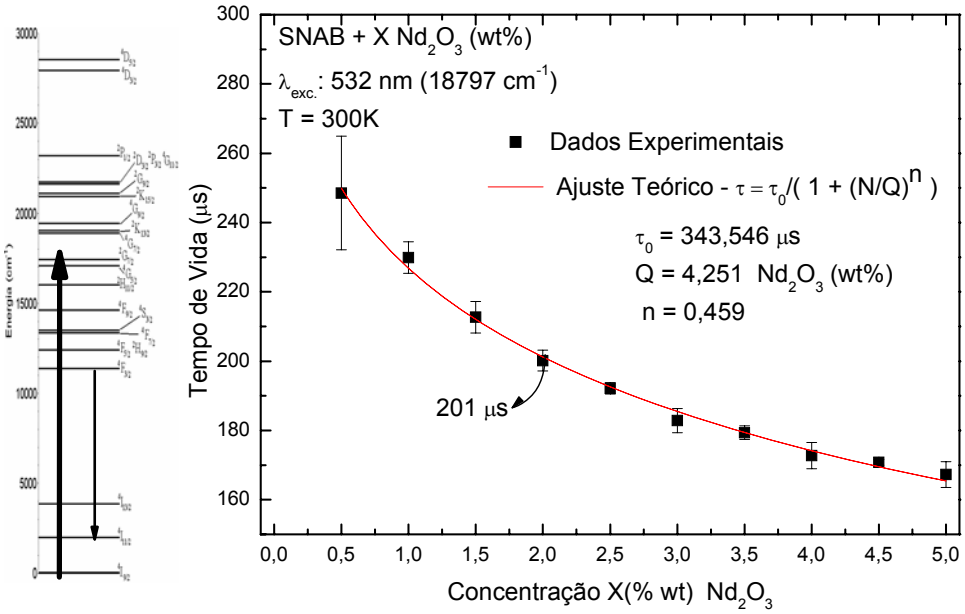


Figura 3.8.2 – Tempo de vida do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} em função da concentração crescente de Nd_2O_3 na matriz vítrea SNAB utilizando a linha 532 nm de um laser de diodo.

A Figura 3.8.3 mostra o tempo de vida do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} em função da linha de excitação na amostra SNAB + 2 Nd_2O_3 (wt%). Observa-se que, quando se aumenta, energeticamente, a linha de excitação de 808 para 532 nm, o tempo de vida da amostra SNAB + $2Nd_2O_3$ (wt%) diminui de 213 para 201 μs. Continuando a aumentar a linha de excitação para 325 nm (3,815 eV; 30769 cm^{-1}), o tempo de vida muda para 185 μs. Assim, em um sistema de excitação ressonante pode-se medir o máximo valor do tempo de vida do estado excitado, como, por exemplo, o $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+}. Isto reforça a teoria de transição em que a probabilidade de transição é maior à medida que se torna ressonante.

Quando a linha de excitação se afasta, energeticamente, do estado $^4F_{3/2}$, obtém-se um sistema não ressonante, onde o tempo de vida tende a diminuir com a diferença da energia de excitação e o estado de interesse. Diante disso, o tempo de vida é influenciado em um regime ressonante e não ressonante.

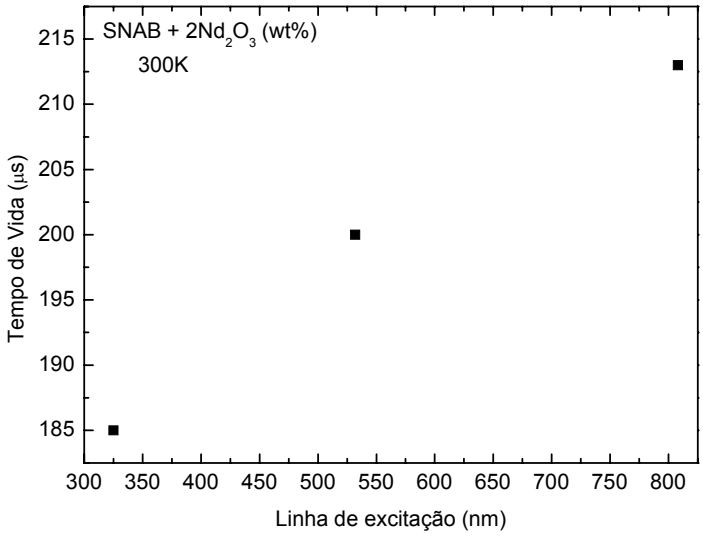


Figura 3.8.3 – Tempo de vida do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} em função da linha de excitação na amostra SNAB + 2 Nd_2O_3 (wt%).

3.9 – DETERMINAÇÃO DA SECÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA DE NANOCRISTAIS DE CdS PARA ÍONS DE Nd^{3+} EM UM SISTEMA VÍTREO

O estudo das propriedades ópticas dos íons de Nd^{3+} na matriz vítrea com NCs de CdS foi realizado e mostra a transferência de energia dos NCs para os íons. Agora, propõe-se uma descrição quantitativa da transferência de energia através de um modelo físico relatado na literatura (FANZÓ, 1999), em que ocorre um processo de transferência da energia de nanocristais de Si para íons de Er^{3+}, relatando um sistema de alta eficiência.

De acordo com o modelo de transferência de energia proposto por Franzo (FANZÓ, 1999), pode ser descrito pelas seguintes três equações de taxas:

$$\frac{dN_{exc}}{dt} = \sigma\phi N - \frac{N_{exc}}{\tau}, \tag{3.9.1}$$

$$\frac{dN_c^*}{dt} = \frac{N_{exc}}{\tau_{tr}^c} - \frac{N_c^*}{\tau_d^c}, \tag{3.9.2}$$

$$\frac{dN_{TR}^*}{dt} = R^* - \frac{N_{TR}^*}{\tau_d^{TR}}. \tag{3.9.3}$$

A equação (3.9.1) descreve a formação de éxciton (N_{exc}) com o nanocristal. Este primeiro termo é a taxa de geração proporcional à geração de uma secção de choque, σ, para o bombeio de um laser de fluxo de ϕ e para uma concentração de nanocristal de N. O segundo termo representa a recombinação do éxciton com um tempo de recombinação característico τ. A equação (3.9.2) descreve a excitação do centro de luminescência (N_c^*) verificado para o nanocristal relacionado à luminescência em torno de 850 nm. O primeiro termo representa a excitação dos centros proporcional à concentração de éxciton num tempo de transferência de energia característico, τ_{tr}^c, enquanto que o segundo termo descreve a de-excitação com o tempo típico de τ_d^c (envolvendo processos radiativos e não radiativos), como mostra a Figura 3.9.1. A equação (3.9.3) descreve a excitação dos Terras Raras (TR) num processo de recombinação de excitação e de-excitação dos íons de TR excitados, onde N_{TR}^* representa a concentração de TR excitados, R^* é o aumento efetivo da população dos TR numa transferência de energia do éxciton para o estado excitado apropriado do TR, e τ_d^{TR} é o tempo de decaimento TR excitado tomando processos radiativos e não radiativos. A intensidade luminescente a partir dos centros luminescentes a 850 nm e a partir dos TR é dada respectivamente por:

$$I_c \propto \frac{N_c^*}{\tau_{rad}^c} \tag{3.9.4}$$

$$I_c \propto \frac{N_{TR}^*}{\tau_{rad}^{TR}} \tag{3.9.5}$$

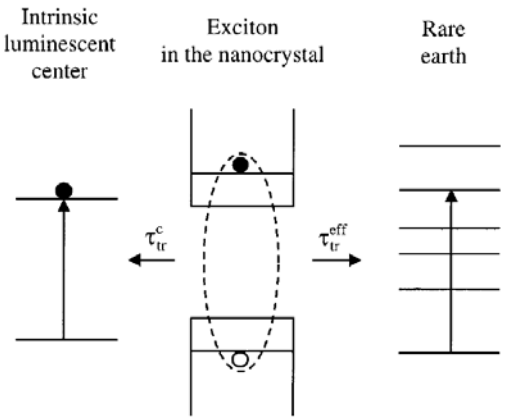


Figura 3.9.1 – Esquema que descreve o processo de transferência de energia. Um éxciton dentro de um dos nanocristais de Si pode transferir sua energia para um centro de luminescência intrínseca ou para o Terra Rara (FANZÓ, 1999).

onde τ_{rad}^{c} e τ_{rad}^{TR} sendo o tempo de decaimento radiativo do centro e do TR excitado, respectivamente. A determinação da intensidade de luminescência, portanto, consiste na determinação da concentração de centros excitados (N_c^*) e de íons TR excitados (N_{TR}^*), através da relação das taxas (3.9.1) e (3.9.3).

Primeiro deve-se encontrar as soluções de estado estacionário para estas equações. Para a equação (3.9.1) a solução é simples:

$$\frac{dN_{exc}}{dt} = \sigma\phi N - \frac{N_{exc}}{\tau} = 0 \quad \Rightarrow \quad N_{exc} = \sigma\phi N\tau \tag{3.9.6}$$

Portanto, a população de éxciton no estado estacionário é proporcional à concentração de nanogrãos, à secção de geração, para o fluxo de fótons, e ao tempo de recombinação τ. Após a descrição relatada, assume-se que um éxciton pode recombinar fornecendo sua energia para o centro luminescente (associado a cada nanogrão) com o tempo de transferência característica τ_{tr}^{c} ou excitando íons TRs. Estes dois processos estão em competição um com outro. É claro que a transferência de energia para os íons de TR depende da disponibilidade de tal íon estar perto do éxciton nos nanogrãos. Pode-se descrever esta transferência através do tempo de interação efetivo τ_{tr}^{ef} igual a:

$$\tau_{tr}^{ef} = \frac{\tau_{tr}^{TR}}{N_{TR}\Lambda} \tag{3.9.7}$$

Nesta fórmula, N_{TR} é a concentração total TR e foi descrita a interação éxciton e Terras Raras através de um volume de interação, Λ. Somente os íons RE dentro do volume, Λ, podem absorver a energia do éxciton com um tempo de transferência por íon de τ_{tr}^{TR}. Desta forma, $N_{TR}\Lambda$ representa o número médio de íons TRs contido no volume, Λ. Nota-se que todos os íons Terras Raras podem ser excitados, e aqueles que já estão em um estado excitado podem ser ainda mais excitados para um mais elevado. O tempo de recombinação dos éxcitons será então dado por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{tr}^{ef}} + \frac{1}{\tau_{tr}^{c}} \tag{3.9.8}$$

A concentração de éxciton de um estado estacionário pode ser descrita como:

$$N_{exc} = \sigma\phi N \frac{\tau_{tr}^{ef}\tau_{tr}^{c}}{\tau_{tr}^{ef} + \tau_{tr}^{c}} \tag{3.9.9}$$

É evidente que a concentração éxciton no estado estacionário diminui à medida que decresce τ_{tr}^{ef}, ou seja, como o aumento da concentração dos TR e como resultado de uma possível nova rota de recombinação. Este efeito, por sua vez, afeta a população do estado estacionário dos centros luminescentes excitados N_c^*. De fato, a solução do estado estacionário para a equação (3.9.2) é:

$$\frac{dN_c^*}{dt} = \frac{N_{exc}}{\tau_{tr}^c} - \frac{N_c^*}{\tau_d^c} = 0 \;\rightarrow\; N_c^* = \frac{\tau_d^c}{\tau_{tr}^c} N_{exc} \;\rightarrow\; N_c^* = \sigma\phi N \frac{\tau_d^c \tau_{tr}^{ef}}{\tau_{tr}^{ef} + \tau_{tr}^c} \qquad (3.9.10)$$

onde foram utilizados os resultados da equação (3.9.9). A partir dos dados mostrados na Figura 1 sabemos que, como a concentração de TRs aumenta a transferência de energia do éxciton para os íons de TRs (com um tempo de τ_{tr}^{ef}), torna-se um mecanismo dominante no que diz respeito à transferência do éxciton ao centro luminescente em 850 nm (com um tempo τ_{tr}^c). Portanto, à medida que aumenta N_{TR}, τ_{tr}^{ef}, se torna muito menor do que τ_{tr}^c. Neste regime, a intensidade da luminescência dos centros estacionários é descrita por:

$$I_c \propto \frac{N_c^*}{\tau_{rad}^c} = \frac{1}{\tau_{rad}^c} \sigma\phi N \frac{\tau_{tr}^{ef}\,\tau_{tr}^c}{\tau_{tr}^c + \tau_{tr}^{ef}} = \sigma\phi N \frac{\tau_{tr}^{ef}\,\tau_{tr}^c}{\tau_{rad}^c\,\tau_{tr}^c\left(1 + \frac{\tau_{tr}^{ef}}{\tau_{tr}^c}\right)} \approx \sigma\phi N \frac{\tau_{tr}^{ef}\,\tau_{tr}^c}{\tau_{rad}^c\,\tau_{tr}^c}\left(1 - \frac{\tau_{tr}^{ef}}{\tau_{tr}^c}\right) \approx \sigma\phi N \frac{\tau_{tr}^{ef}\,\tau_{tr}^c}{\tau_{rad}^c\,\tau_{tr}^c}$$

$$= \sigma\phi N \frac{\tau_{tr}^c}{\tau_{rad}^c\,\tau_{tr}^c} \frac{\tau_{tr}^{TR}}{N_{TR}\Lambda} \qquad (3.9.11)$$

onde utilizaram-se as equações (3.9.4), (3.9.7) e (3.9.10). Nota-se que a intensidade da luminescência de nanocristais decresce com o aumento da concentração de TRs de acordo com os dados experimentais.

Analisemos a intensidade da luminescência dos TRs. Primeiramente, deve-se resolver a equação (3.9.3) e encontrar uma solução para a população dos TRs no estado excitado apropriado em que ocorre a luminescência (N_{TR}^*). A fim de resolver a equação (3.9.3) uma hipótese plausível, ela deve ser feita por R^*. Este termo representa o número efetivo de excitações dos TRs para o estado excitado apropriado (por exemplo, um íon de Nd^{3+} sobre o primeiro estado excitado) por unidade de volume e tempo. Isto difere de N_{exc}/τ_{tr}^{ef}, em que esta última taxa leva em consideração todas as excitações provocando o íon TR a um dos vários estados excitados (claro que, se um íon TR está excitado em um estado altamente excitado

que pode, posteriormente, decair para o estado excitado adequado). Este processo tem, no entanto, certa probabilidade de ocorrer e nem todos os íons excitados irão fazê-lo. Além disso, podemos considerar que alguns dos éxcitons, eventualmente, excitem o íon de TR para um elevado estado a partir do estado excitado, diminuindo assim a população N_{TR}. Pode-se então supor que a taxa efetiva de excitação R^* tem a seguinte expressão:

$$R^* = \frac{N_{exc}\left(N_{TR} - N_{TR}^*\right)\Lambda\eta}{\tau_{tr}^{TR}} - \frac{N_{exc}N_{TR}^*\Lambda}{\tau_{tr}^{TR}}\left(1-\eta\right) \;\Rightarrow\; R^* = \frac{N_{exc}\left(\eta N_{TR} - N_{TR}^*\right)\Lambda}{\tau_{tr}^{TR}} \qquad (3.9.12)$$

O primeiro termo da equação (3.9.12) representa a taxa de enchimento do estado excitado. Isto é proporcional à população éxciton N_{exc}, à concentração de íons de TR que já não estão no mesmo nível ($N_{TR} - N_{TR}^*$), ao volume de interação Λ, dividida pelo tempo de transferência τ_{tr}^{TR} e multiplicada pela probabilidade de que, uma vez excitado, o TR está, e, em seguida, decai populando o nível adequado. Note que nem todos os íons RE dentro do volume podem ser excitados para o estado adequado, mas apenas aqueles que ainda não estão nesse estado (ou seja, ($N_{TR} - N_{TR}^*$)). Além disso, apenas uma fração η (com $\eta \leq 1$) dos íons excitados irá decair para o estado excitado e, consequentemente, aumentando a população excitada N_{TR}^*. O segundo termo da equação (3.9.12) descreve um decréscimo de N_{TR}^* devido ao fato de que o íon TR, no nível adequado, pode ser excitado para um estado mais elevado, assim, tornando vazio esse nível. É claro que uma fração dessas excitações irá retornar ao nível inicial metaestável, enquanto uma fração ($1-\eta$) será perdida para sempre, e, assim, diminuir a taxa efetiva de excitação.

A solução da equação (3.9.3) para um estado estacionário, sob a condição descrita na equação (3.9.12), utilizando o resultado da equação (3.9.6), é:

$$N_{TR}^* = \frac{\sigma_{ef}\tau_d^{TR}\phi}{\sigma_{ef}\tau_d^{TR}\phi + 1}\eta N_{TR} \qquad (3.9.13)$$

onde temos definido

$$\sigma_{ef} = \frac{\Lambda N \tau}{\tau_{tr}^{TR}}\sigma \qquad (14)$$

σ_{ef} é a secção transversal efetiva para a excitação ao nível adequado ($^4\mathbf{F}_{3/2}$ para o nível do Neodímio). Isso é o produto de vários parâmetros assim a excitação do TR

requer várias etapas e representa a secção transversal de todo o processo. A forma da população de TR excitado (N_{TR}^{*}), obtido a partir da equação (3.9.13), é bastante interessante, pois demonstra o aumento da concentração do TR excitado com o aumento de potência de bombeio. Para pequenos valores de ϕ, o aumento é linear, enquanto que, para valores elevados de ϕ, a concentração excitada tende a saturar para a quantidade total de íons TR N_{TR} multiplicada pelo fator η.

Um comportamento similar deve ser observado para a intensidade de luminescência em função da potência de bombeio (através da equação (3.9.5)). De fato, a intensidade de luminescência deve se comportar de acordo com a seguinte expressão:

$$\frac{I_{TR}}{I_{TR}^{MAX}} = \frac{\sigma_{ef}\,\tau_d^{TR}\,\phi}{\sigma_{ef}\,\tau_d^{TR}\,\phi + 1} \qquad (3.9.15)$$

Tem-se agora calculadas as principais características da presente descrição. Na seção seguinte, faz-se-á uma comparação direta com os dados experimentais.

A literatura relata a dependência da luminescência em 1,54 mm com a potência de bombeio à temperatura ambiente de nanocristais de Si dopados com Er, e os dados e a intensidade máxima normalizada são relatados na Figura 3.9.2 (FRANZÓ, 1999).

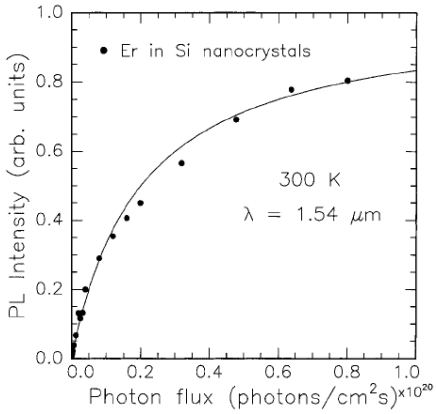


Figura 3.9.2 – Intensidade PL em 1,54 μm em função do fluxo de fótons do laser de bombeio. Os dados são extraídos à temperatura ambiente de nanocristais de Si dopados com Er implantado com 3 x 10^{15} Er/cm^2 (FRANZÓ, 1999).

Estes dados podem ser ajustados através da utilização da equação (3.9.15), o único parâmetro ajustado, e o produto $\sigma_{ef}\tau_d^{TR}$. O ajuste também é relatado na Figura

3.9.2 como uma linha contínua, produzindo um valor $\sigma_{ef}\tau_d^{TR} = 5\times10^{20} cm^2 s$; é uma medida independente do decaimento da luminescência no tempo dos Er nos nanocristais de Si (τ_d^{TR}), os quais permitem obter σ_{ef}. Tem-se na verdade este tempo de decaimento medido através do bombeamento do sistema no estado estacionário e mecanicamente ao utilizar um shopper no feixe do laser. Os resultados são mostrados na Figura 3.9.2 para os dois de 17 K e 300 K e mostram um tempo de decaimento de 3 ms. É interessante notar que esse tempo de decaimento da luminescência em 1,54 μm é quase independente da temperatura.

As Figuras 3.9.3 (a) e (b) mostram os espectros de emissão dos íons de Nd^{3+} na matriz vítrea SNAB em função da potência de excitação ao utilizar uma linha de excitação de 457,9 nm e a intensidade PL do pico de emissão dos íons de Nd^{3+}, respectivamente. Verifica-se que a dependência das intensidades PL com a potência do laser é linear. Quando a taxa de transição do estado fundamental para o estado excitado é linear, esperara-se que a taxa de transição do estado excitado para o fundamental também seja linear (isso para baixas taxas de transições de excitações correspondendo à potência do laser de excitação). Este comportamento já não é visto para os nanocristais de CdS. As Figuras 3.9.4 (a) e (b) mostram os espectros de emissão dos nanocristais de CdS na matriz vítrea SNAB em função da potência de excitação ao se utilizar uma linha de excitação de 457,9 nm e as intensidades de emissão em função da potência do laser, respectivamente. Os nanocristais são provenientes do tratamento térmico da matriz vítrea SNAB com 2(%wt) CdS *bulk* a 560°C por duas horas. Esta curva apresenta um comportamento de saturação dos estados excitados no nanocristal de CdS crescidos na matriz vítrea SNAB.

A Figura 3.9.5 mostra os espectros de AO e a emissão dos íons de Nd^{3+} e dos nanocristais de CdS na matriz vítrea SNAB, ao se utilizar uma linha de excitação de 457,9 nm em função da potência. Observa-se que os vales aumentam em função da potência do laser, indicando eficiente transferência de energia. Os íons de Nd^{3+} absorvem os fótons tanto do laser de excitação como também os fótons emitidos pelos nanocristais de CdS; se não apresentassem eficiente transferência de energia, os vales permaneciam constantes. A Figura 3.9.4(b) mostra um comportamento não linear da intensidade do PL do pico de emissão em 880, 1060 e 1330 nm dos íons de Nd^{3+} os quais podem estar relacionados com a transferência de energia dos nanocristais de CdS para os íons.

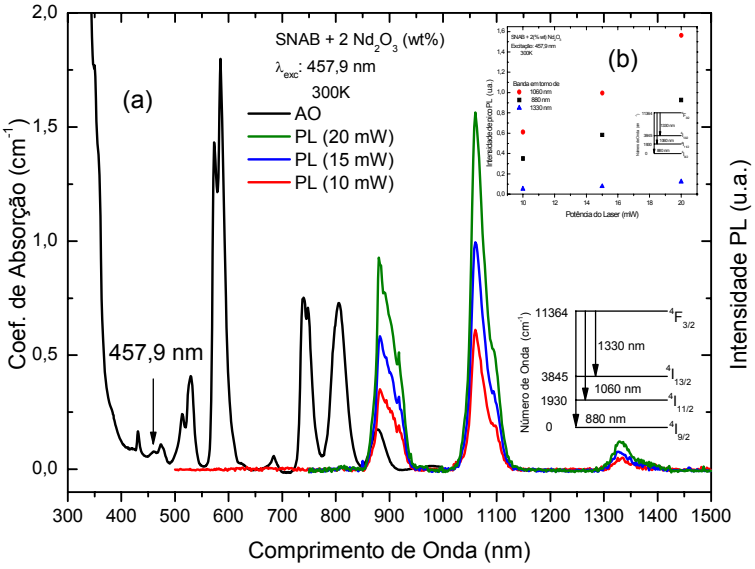


Figura 3.9.3 – (a) Espectro de emissão dos íons de Nd^{3+} na matriz vítrea SNAB em função da potência de excitação ao utilizar uma linha de excitação de 457,9 nm. (b) Intensidade PL de pico de emissão dos íons de Nd^{3+}.

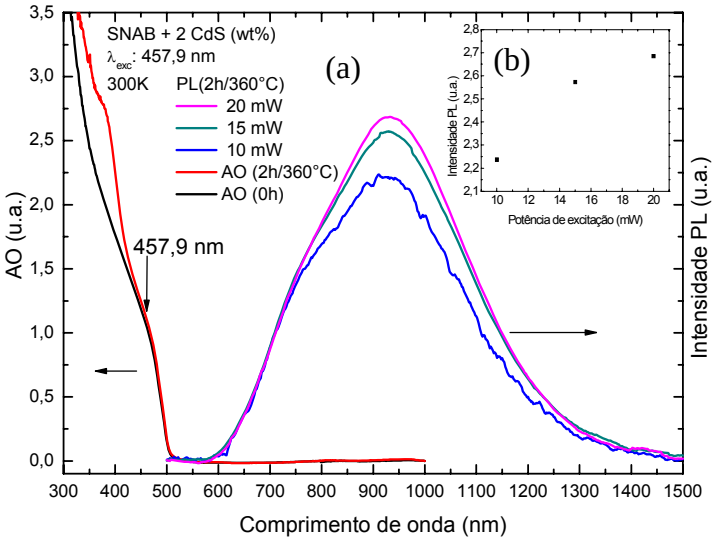


Figura 3.9.4 – (a) Espectro de emissão dos nanocristais de CdS na matriz vítrea SNAB em função da potência de excitação ao se utilizar uma linha de excitação de 457,9 nm. Os nanocristais são provenientemente do tratamento térmico da matriz vítrea SNAB com 2(%wt) CdS *bulk* a 560°C por duas horas. (b) Intensidade de emissão em função da potência do laser.

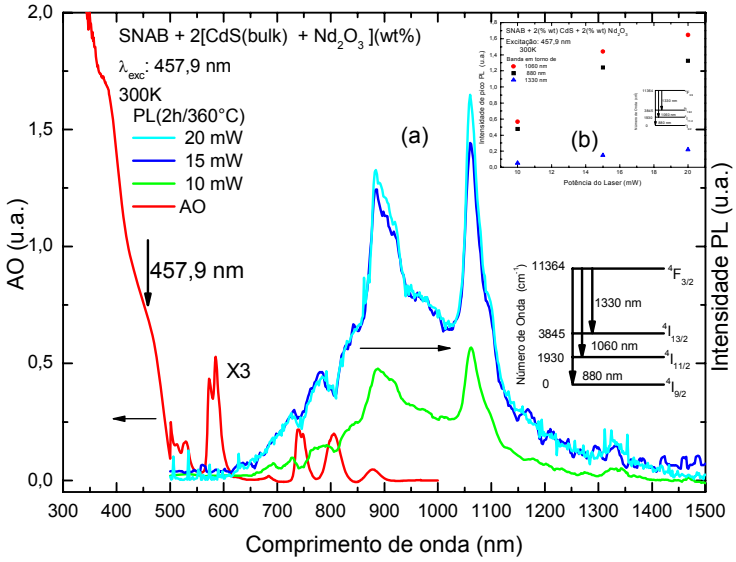


Figura 3.9.5 – Espectro de AO e emissão dos íons de Nd^{3+} e dos nanocristais de CdS na matriz vítrea SNAB ao se utilizar uma linha de excitação de 457,9 nm em função da potência. Observa-se que os vales aumentam em função da potência do laser, indicando eficiente transferência de energia.

A Figura 3.9.6 mostra a intensidade de pico PL normalizado para o máximo pico PL dos espectros PL das amostras SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3] (wt%), tratada a 560°C por duas horas, em função da potência e utilizando a linha de excitação de 457,9 nm. Observa-se que as intensidades aumentam em função da potência do laser, indicando eficiente transferência de energia.

O ajuste da Figura 3.9.6 possibilitou a obtenção de α, e agora se pode obter o valor da secção de choque efetiva, σ_{ef}, dividindo α pelo tempo de vida τ do estado $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} na matriz vítrea, contendo nanocristal de CdS tratada termicamente a 560°C por duas horas. O tempo de vida para essa amostra foi de 141,75 μs (141,75 x 10^{-6}s); assim, a secção foi encontrada como σ_{ef} = 5,5279 x 10^{-16} cm^2 indicando eficiente transferência de energia.

Conclui-se que a amostra vítrea SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3] (%wt) é um sistema de alta eficiência de transferência de energia se comparado ao resultado da literatura.

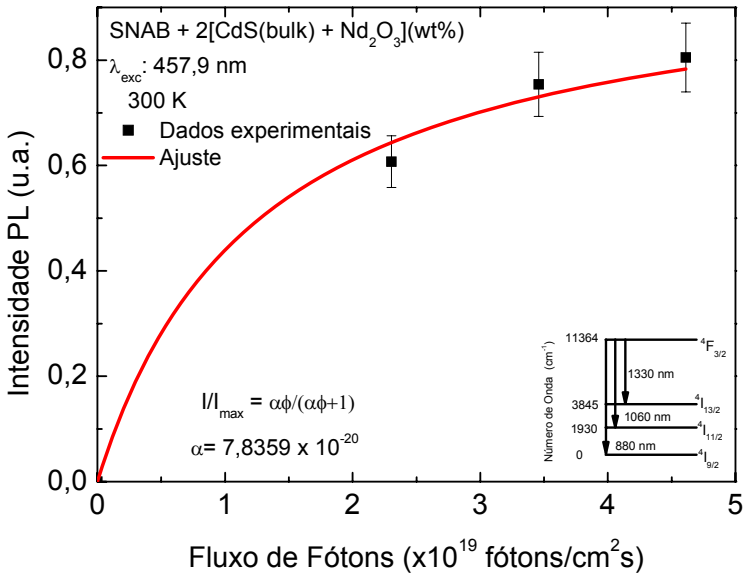


Figura 3.9.6 – Intensidade de pico PL normalizado para o máximo pico PL dos espectros PL das amostras SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3] (wt%), tratada a 560°C por duas horas, em função da potência utilizando a linha de excitação de 457,9 nm.

REFERÊNCIAS

ABRIL, M., RAMOS, J. Méndez-, MARTÍN, I. R., MENDOZA, U. R. Rodríguez-, LAVÍN, V., TORRES, A. Delgado-,RODRÍGUES, V. D., J. Appl. Phys. 95 (2004) 5271.

AGARWAL, A., PAL, I., SANGHI, S., AGGARWAL, M. P., Opt. Mater. 32 (2009) 339.

AGGARWAL, R. L., RIPIN, D. J., OCHOA, J. R., FAN, T. Y., J. Appl. Phys. 98 (2005) 103514

ALBOR-AGUILERA, M. L., GONZÁLEZ-TRUJILLO, M. A., CRUZ-OREA, A.,TUFIÑO-VELAZQUEZ, M., Thin Solid Films 517 2009 2335

ALCALDE, A., RIBEIRO, A. A., DANTAS, N. O., MENDES JR, D. R., MARQUES, G. E., GINER, C. Trallero-, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 3618.

ARAGÓ, J. Planelles, LOPES, B. Julián-, CORDONCILLO, E., ESCRIBANO, P., PELLÉ, F., VIANA, B., SANCHES, C., J. Mat. Chem. 18 (2008) 5169.

BABU, S. S., RAJESWARI, R., JANG, K., JIN, C. E., JANG, K. H., SEO, H. J., JAYASANHAR. C. K., J. Lumin.130 (2010) 1021 – 1025.

BAESSO, M. L., SHEN, J., SNOOK, R. D., J. Appl. Phys. 75 (1994) 3732.

BALDA, R., FERNANDEZ, J, ARRIANDIAG, M. A., NAVARRO, J. M. Fernandez-, J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 086223.

BIGGEMANN, D., TESSLER, L. R., Opt. Mater. 27 (2005) 773.

BISWAS, K. G., SANDS, T. D., COLA, B. A., XU, X. F., Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 223116

BOKATIAL, L., RAI, S., J. Lumin. 130 (2010) 1857-1862.

BRUS, L. E., J. Chem. Phys. 80 (1984) 4403

CARNALL, W. T., FIELDS, P. R., RAJNAK, K., J. Chem. Phys 49 (1968) 4424.

CHEN, D., YU, Y., HUANG, P., WENG, F., LIN, H., WANG, Y., Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 041909.

CHEN, D., WANG, Y., YU, Y., HU, Z., Mater. Sci. and Eng. B 123 (2005) 1.

CHOI, J. H., MARGARYAN, A., MARGARYAN, A., SHI, F. G., J. Lumin. 114 (2005) 167.

CHOI, K. M., Materials Chemistry and Physics 103 (2007) 176-182.

CHONG, M. K., ABIYASA, A. P., PITA, K., YU, S. F., Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 151105.

COURROL, L. C., MALDONADO, E. P., GOMES, L., VIEIRA, N. D., RANIERI, I. M., MORATO, S. P., Opt. Mater. 14 (2000) 81.

DANTAS, N. O., NETO, E. S. F., SILVA, R. S., JESUS, D. R., PELEGRINI, F., Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 193115.

DANTAS, N. O., QU, F., SILVA, R. S., MORAIS, P. C**.,** *J. Phys. Chem. B 106 (*2002) 7453.

DANTAS, N. O., SERQUEIRA, E. O., CARMO, A. P., BELL, M. J. V., ANJOS, V., MARQUES, G. E., Opt. Lett. 35 (2010) 1329.

DANTAS, N. O., SILVA, R. S., PELEGRINI, F., MARQUES, G. E., Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 263103.

DARUGAR, Q., QIAN, W., EL-SAYED, M. A., Appl. Phys. Lett. 88, 261108 (2006).

DESIRENA, H., ROSA, E. de La, TORRES, L. A. Díaz-, KUMAR, G. A., Opt. Mater. 28 (2006) 560.

EL-BOLOSSY, T. A., ABDALLAH, S., ABDALLAH, T., MOHAMED, M. B., NEGM, S., TALAAT, H., Eur. Phys. J. Special Topics 153 (2008) 365

ELLISON, A. J. G., HESS, P. C., J. Geophys. Res. 95 (1990) 15717.

FLÓREZ, A., MARTÍNEZ, J. F., FLÓREZ, M., PORCHER, P., J. Non-Cryst. Solids 284 (2001) 261.

FRANZÒ, G., VINCIGUERRA, V., PRIOLO, F., Appl. Phys. A 69 (1999) 3–12

FREEMAN, A. J., WATSON, R. E., Phys. Rev. 127 (1962) 2058.

FUJII, M., YAMAGUCHI, Y., TAKASE, Y., NINOMIYA, K., HAYASHI, S., Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 211919.

GAO, W. L., ZHANG, H. J., LIU, D., XU, M., WANG, J. Y., YU, Y. G., JIANG, M. H., SUN, S. Q., XIA, H. R., BOUGHTON, R. I., J. Appl. Phys. 105 (2009) 023507

GONÇALVES, R. R., GUIMARÃES, J. J., FERRARI, J. L., MAIA, L. J. Q., RIBEIRO, S. J. L., J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 4846.

GRAHN, H. T: *Introduction to Semiconductor Physics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., (1999).

HALDAR, K. K., PATRA, A., Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 063103

JACINTO, C., BENAYAS, A., CATUNDA, T., GARCÍA-SOLÉ, J., KAMINSKII, A. A., JAQUE, D. J. Chem. Phys. 129 (2008) 104705

JACINTO, C., MESSIAS, D. N., ANDRADE, A. A., LIMA, S. M., BAESSO, M. L., CATUNDA, T., J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 3582

JORGENSEN, C. K., REISFELD, R., J. the Less Common Metals 93 (1983) 107.

JORGENSON, C. K., Modern Aspects of Ligand Field Theory. North Holland, Amsterdam (1971).

JUDD, B. R., Phys. Rev. 127 (1962) 750.

KASSAB, L. P. R., FERREIRA-FREITAS, L., OZGA, K., BRIK, M. G., WOJCIECHOWSKI, A., Optics & Laser Technology 42 (2010) 1340.

KASSAB, L. R. P., SILVA, D. S., ALMEIDA, R., ARAÚJO, C. B., Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 101912.

KUMAR, G. N. H., RAO, J. L., PRASAD, K. R., RATNAKARAM, Y. C., J. Alloys and Compounds 480 (2009) 208.

LIM, K. S., LEE, C.W., KIM, S. T., SEO, H. J., KIM, C. D., J. Lumin. 87–89 (2000) 1008.

LIPPENS, P. E., LANNOO, M., Phys. Rev. B 39 (1989) 10935.

LIU, Z., QI, C., DAI, S., JIANG, Y., HU, L., Opt. Mater. 21 (2003) 789.

LOPES, B. Julián-, PLANELLES, J.,CODONCILLO, E., ESCRIBANO, P., ASCHELOUNG, P., SANCHES, C., VIANA, B., PELLÉ, F., J. Mat. Chem. 16 (2006) 4612.

LUO, Y., CHEN, B., WU, W., YU, X., YAN, Q., ZHANG, Q., J. Lumin. 129 (2009) 1309.

MACFARLANE, R. M., TONG, F., SILVERSMITH, A. J., LENTH, W., Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 1300.

MAJCHROWSKI, A., JAROSZEWIZ, L. R., SWIRKOWICZ, M., MIEDZINSKI, R., PIASECKI, M., KITYK, I. V., WOJCIECHOWSKI, A., BRIK, M.G., Mater. Lett. 64 (2010) 295.

MARQUARDT, H., GANSCHOW, S., SCHILLING, F. R., Phys. Chem. Minerals 36 (2009) 107

MARTINS, V. M., MESSIAS, D. N., DANTAS, N. O., NETO, A. M., J. Lumin. 130 (2010) 2491.

MECH, A., Polyhedron 27 (2008) 393.

MIYAKAWA, T., DEXTER, D. L., Phys. Rev. B 1 (1970) 2961.

MOON, J. A., SCHAAFSMA, D. T., Fiber Integrat. Opt. 19 (2000) 201.

MUSSOT, A., PARQUIER, M. Le, BERRIER, B., PERARD, M., SZRIFTGISER, P., Opt. Communications 282 (2009) 988.

NAGENO, Y., TAKEBE, H., MORINAGA, K., J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 3081.

NAVES, P. M., GONZAGA, T. N., MONTE, A. F. G., DANTAS, N. O., J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 3633.

NEMEC, P., JEDELSKÝ, J., FRUMAR, M., J. Non-Cryst. Solids 326-327 (2003) 325.

NIE, Q., LI, X., DAI, S., XU, T., JIN, Z., ZHANG, X., Spectrochimica Acta Part A 70 (2008) 537.

NIEN, Yung-Tang, ZAMAN, Badruz, OUYANG, Jianying, CHEN, In-Gann, HWANG, Chii-Shyang, YU, Kui, Materials Letters 62 (2008) 4522–4524

NORRIS, D. J., EFROS, A. L., ERWIN, S. C., Science 319 (2008) 1776.

OFELT, G. S., J. Chem. Phys. 37 (1962) 511.

OOMEN, E. W. J. L., VAN DONGEN, A. M. A., J. Non-Cryst. Solids 111 (1989) 205.

PAOLONI, S., HEIN, J., TOPFER, T., WALTHER, H. G., SAUERBREY, R., EHRT, D., WINTZER, W., Appl. Phys. B 78 (2004) 415.

PAPAMANTELLOS, P. Schobinger-, FISCHER, P., NIGGLI, A., KALDIS, E., HILDEBRANDT, V., J. Phys. C: Solid State Phys. 7 (1974) 2023.

PAYNE, S. A., BIBEAU, C., J. Lum. 79 (1998) 143.

PECORARO, E., SAMPAIO, J. A., NUNES, L. A. O., GAMA, S., BAESSO, M. L., J. Non-Cryst. Solids 277 (2000) 73.

PÉRON, O., ARFUSO, C. Duverger-, JESTIN, Y., BOULARD, B., FERRARI, M., Opt. Mater. 31 (2009) 1288.

PETERS, P. M., WALTER, S. N. Houde-, J. Non-Cryst. Solids 239 (1998) 162.

PIATKOWSKI, D., WISNIEWSK, K., KOEPKEC, C. Z., NAFTALY, M., Optical Materials 31 (2009) 541 – 547.

RAJI, P., SANJEEVIRAJA, C., RAMACHANDRAN, K., Cryst. Res. Technol. 39 (2004) 617

RATNAKARAM, Y. C., CHAKRADHAR, R. P. S., RAMESH, K.P.,RAO, J. L., RAMAKRISHNA, J., J. Phys.: Cond. Matter 15 (2003) 6715.

REEVES, R. J., POLLEY, C., CHOI, J. C., J. Lumin. 129 (2009) 1673.

REISFELD, R., Struct. Bond. 22 (1975) 123.

REISFELD, R., JORGENSEN, C. K., Lasers and Excited States of Rare Earths, Springer-Verlag, (Berlin, New York – 1977).

ROHWER, L. E. Shea-, MARTIN, J. E., J. of Lum. 127 (2007) 499.

ROSSO, V., LOICQ, J., GALSTIAN, T., RENOTTE, Y., LION, Y., Opt. Mater. 28 (2006) 1041

SANGHERA, J. S., AGGARWAL, I. D., J. Non-Cryst. Solids 256-257 (1999) 6.

SCHIMIDT, T., MULLER, G., SPANHEL, L., KERKEL, K., FORCHEL, A., Chem. Mater. 10 (1998) 65-71.

SERQUEIRA, E. O., DANTAS, N. O., MONTE, A. F. G. BELL, M. J. V., J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 3628

SERQUEIRA, E. O., MONTE, A. F. G., DANTAS, N. O., MORAIS, P. C., J. Appl. Phys 99 36105 (2006).

SERQUEIRA, E. O., MONTE, A. F. G., MORAIS, P. C., DANTAS, N. O., J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 3642

SESHADRI, M., RAO, K. V., RAO, J. L., RAO, K. S. R. K., RATNAKARAM, Y. C., J. Lumin. 130 (2010) 536.

SHAW, L. B., CHANG, R. S. F., DJEU, N., Phys. Rev. B 50 (1994) 6609-6619.

SHUKLA, N. C., LIAO, Hao-Hsiang, ABIADE, J. T., MURAYAMA, M., KUMAR, D., HUXTABLE, S. T., Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 151913.

SILVA, R. S., MORAIS, P. C., ALCALDE, A. M., QU, F., MONTE, A. F. G., DANTAS, N. O., J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 3522.

SILVA, R. S., MORAIS, P. C., MOSINIEWICZ-SZABLEWSKA, E., CUEVAS, R. F., CAMPOY, J. C. Q., PELEGRINI, F., QU, Fanyao, DANTAS, N. O., J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 165005

SILVA, R. S., MORAIS, P. C., QU, Fanyao, ALCALDE, A. M., DANTAS, N. O., SULLASI, H. S. L., Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 253114

SILVA, R. S., MORAIS, P. C., SULLASI, H. S. L., AYTA, W. E. F., QU, F., DANTAS, N. O., IEEE Transactions on Magnetics 43 (2007) 3124

SMYNTYNA, V., SKOBEEVA, V., MALUSHIN, N., Radiat Meas 42, 693 (2007).

STOKOWSKI, S. E., SAROYAN, R. A., WEBER, M. J., Lawrence Livermore National Laboratory, M-095, Rev. 2, November, 1981, in: DIGONNET, J. F. Michel, Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Marcel Dekker, 47, 1993.

SULC, J., JELÍNKOVÁ, H., NEJEZCHLEB, K., SKODA, V., Opt. Mater. 30 (2007) 50.

TAKEBE, H., NAGENO, Y., MORINAGA, K., J. Am. Ceram. Soc. 77, 2132 (1994).

TANABE, S., J. Non-Cryst. Solids 259 (1999) 1.

TANABE, S., HANADA, T., OHYAGI, T., SOGA, N., Phys. Rev. B 48, 10591 (1993).

TURNBULL, D., J. Appl. Phys. 21, 1022 (1950).

WAN, N., XU, J., LIN, T., ZHANG, X., XU, L., Appl. Phys. Lett. 92, 201109 (2008).

WAN, C., QU, Z., HE, Y., LUAN, D., PAN, W., Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 085901

XU, S., YANG, Z., DAI, S., YANG, J., HU, L., JIANG, Z., J. Alloys and Compounds 361 (2003) 313.

YAMASHITA, T., CHISHI, Y., J. Appl. Phys. 102 (2007) 123107.

YANBO, Q., NING, D., MINGYING, P., LUYUN, Y., DAMPING, C., JIANRONG, Q., CONSHAN, Z., AKAI, T., J. Rare Earths 24 (2006) 765.

YAN, Y., FABER, A. J., WAAL, H., J. Non-Cryst. Solids 181 (1995) 283.

YANG, C. C., ARMELLIN, J., LI, S. 2008 J. Phys. Chem. B 112 1482

YANG, C. C., LI, S., 2007 Phys. Rev. B 75 165413

YANG, J., DAI, S., DAI, N., WEN, L., HU, L., JIANG, Z., J. Lumin. 106 (2004) 9.

YATSIMIRSKII, K. B., DAVIDENKO, N. K., Coord. Chemistry Reviews 27 (1979) 223.

YORDANOV, Georgi G., ADACHI, Eiki, DUSHKIN, Ceco D., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 289 (2006) 118–125

YU, S., YANG, Z., XU, S., Glass. Journal of Fluorescence (2010) (article in press)

YU, Y., CHEN, D., MA, E., WANG, Y., HU, Z., Spectrochimica Acta Part A 67 (2007) 709.

ZAMBELLI, M., SPEGHINI, A., INGLETTO, G., LOCATELLI, C., BETTINELLI, M., VETRONE, F., BOYER, J. Christopher, CAPOBIANCO, J. A., Opt. Mater. 25 (2004) 215.

CONCLUSÃO

Determinadas concentrações de íons de Neodímio embebidos na matriz vítrea SNAB apresentaram propriedades ópticas relevantes para a aplicação em dispositivos ópticos.

As propriedades ópticas desses íons foram estudadas utilizando-se técnicas experimentais de espectroscopia de Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL), Raman e a Teoria de Judd-Ofelt. O espectro de AO da matriz vítrea SNAB não apresentou bandas na faixa do ultravioleta (UV) ao infravermelho (IV), próximos. Diante deste fato, pode-se concluir que a matriz SNAB, do ponto de vista óptico, é uma boa hospedeira de íons de Neodímio por não apresentar bandas na referida faixa.

Os íons de Neodímio, quando inseridos na matriz vítrea SNAB, apresentaram as transições $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (882 nm; 11364 cm^{-1}) e $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1330 nm; 7519 cm^{-1}), as quais são muito utilizadas em telecomunicações e/ou emissões lasers, por estarem na faixa das janelas ópticas. Pode-se controlar a largura de banda correspondente às transições $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ através da concentração de íons de Nd^{3+} embebidos na matriz vítrea SNAB.

Além disso, percebeu-se que a taxa de transição da emissão PL em torno de 1330 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) não muda significativamente com a concentração de íons de Neodímio, isto com base nos espectros PL e com os cálculos da Teoria de Judd-Ofelt. Observou-se, também, que a largura de meia altura dessa banda de emissão apresentou-se constante. Este é um dado relevante observado nesta pesquisa em relação às emissões lasers, em que se pode obter uma forte emissão com a largura de banda constante quando há baixa concentração de íons de Neodímio embebidos na matriz vítrea SNAB.

A taxa de transição da emissão em torno de 882 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) apresentou um comportamento praticamente constante em função da concentração de íons de Nd^{3+}. Já a largura à meia altura dessa banda de emissão PL cresce em função da concentração desses íons embebidos na matriz vítrea SNAB. Este resultado observado nesta pesquisa pode ser considerado relevante, em que se pode ter uma considerável largura à meia altura dessa banda de emissão, com altas concentrações de íons de Neodímio, possibilitando maior número dos canais de transmissão de sinais nessa banda.

A transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1060 nm; 9434 cm^{-1}), dentre as três principais para os elétrons dos íons de Neodímio, foi a que apresentou maior emissão. Portanto, percebe-se que essa emissão corresponde à grande taxa de transição eletrônica dos íons de Neodímio. Este aspecto foi confirmado não somente através dos espectros de fotoluminescência, como, também, através da Teoria de Judd-Ofelt, para esses íons de Neodímio inseridos na matriz vítrea SNAB. Além disso, notou-se que a emissão correspondente a essa transição, por ser relativamente forte, poderá ser utilizada como laser de alta potência.

O tempo de vida é um parâmetro experimental que permite avaliar a qualidade do hospedeiro dopado com íons e a eficiência de emissão. Obteve-se um tempo de vida do estado $^4F_{3/2}$ de 225 μs, sendo a emissão mais forte em torno de 1060 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) para uma concentração SNAB + 1,5 Nd_2O_3 (wt%) correspondente a 1,36 x 10^{20} íons/cm^3. Já no YAG:Nd^{3+}, a concentração de Nd^{3+} em cristais usados em lasers é de N = 1,38 x 10^{20} íons/cm^3, o tempo de vida é de 260 μs, com forte emissão em 1064 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) (CATUNDA, 2004). Entende-se que a matriz vítrea SNAB pode ser utilizada como um eficiente hospedeiro e oferece uma relevante estabilidade nos íons de Nd^{3+}.

A literatura relata a dependência do decaimento da emissão luminescente com a temperatura e a densidade de potência de excitação, com base em medidas complementares da emissão espontânea amplificada, apresentando evidências de emissão estimulada de Nd^{3+} no meio hospedeiro SiN_x:H (TESSLER, 2005; BIGGEMANN, 2005).

Neste trabalho verificou-se que o tempo de vida do estado $^4\mathbf{F}_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} decresce, devido a fatores como a Relaxação Cruzada (RC) e a migração de energia para rede e para o radical OH^- na forma de fônons. Esses dois últimos fatores não são modificados com a concentração crescente de Nd_2O_3, portanto não influenciam a concentração. Por outro lado, a Relaxação Cruzada (RC) poderia influenciar fortemente o decréscimo do tempo de vida em função da concentração crescente de Nd_2O_3; no entanto, o modelo de Stokowski (STOKOWSKI, 1993) confirmou que a RC não é um processo predominante (ou seja, $n < 2$). Logo, pode-se associar a emissão estimulada ao decréscimo do tempo de vida com a concentração crescente de Nd_2O_3, uma vez que, quando a concentração aumenta, o processo estimulado força o decaimento de mais de um átomo por átomo excitado, resultando no decréscimo do tempo de vida observado.

A literatura relata que o tempo de vida é o inverso da taxa de transição (veja capitulo I). Como o tempo de vida decresce quando a intensidade de excitação aumenta e isso ocorre por um fator 2 quando a excitação aumenta de intensidade por um fator 4. Portanto, se a luminescência aumentar fortemente com a intensidade de excitação logo poderá ser atribuída à emissão estimulada. Ademais, verificou-se uma taxa de 2,4 na inclinação do gráfico da luminescência em função da potência de excitação na amostra SNAB + $2Nd_2O_3$ (wt%).

Sendo assim, o sistema vítreo SNAB contribui para a emissão estimulada dos íons de Nd^{3+}. Observa-se que a eficiência quântica média de 25% deverá ser considerada comparando-se ao sistema vítreo SNAB por ser obtida a partir do tempo de vida estimulado. A literatura relata que se deve determinar a eficiência quântica a partir da emissão espontânea, segundo a Teoria de Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962; CHOI, 2005; SERQUEIRA, 2006).

Como a matriz vítrea SNAB é favorável ao crescimento de nanocristais de CdS, e verificou-se também que a dopagem de íons de Nd^{3+} era espectroscopicamente favorável, então adotou-se inicialmente uma determinada concentração de Nd_2O_3 e de CdS-*bulk* para ser adicionada a ela. Foram obtidas amostras da seguinte forma: SNAB + 2CdS-bulk(wt%) e SNAB +2[CdS-bulk + Nd_2O_3](wt%), as quais foram submetidas a tratamentos térmicos para induzir o crescimento de nanocristais de CdS. A técnica utilizada como caracterização determinou a presença desses nanocristais de CdS em ambas as amostras. Como o objetivo deste trabalho é o estudo da transferência de energia, seria interessante no futuro realizar um estudo mais detalhado acerca da influência dos íons de Nd^{3+} no crescimento dos nanocristais.

Os parâmetros de JO dos íons de Nd^{3+} na matriz vítrea SNAB nanoestruturada com NCs de CdS apresentaram-se menores do que no sistema vítreo SNAB com $2Nd_2O_3$ (wt%), indicando o nanoestruturado como sendo o mais favorável a sistemas lasers. Por exemplo, no sistema vítreo SNAB os parâmetros são Ω_2 = 1,61 x 10^{-20} cm^2, Ω_4 = 2,25 x 10^{-20} cm^2, Ω_6 = 1,05 x 10^{-20} cm^2, enquanto que no sistema nanoestruturado os valores variam em torno de Ω_2 = 1,51 x 10^{-20} cm^2, Ω_4 = 1,96 x 10^{-20} cm^2, Ω_6 = 1,00 x 10^{-20} cm^2.

Os espectros de PL mostram claramente a transferência de energia dos NCs de CdS para os íons de Nd^{3+} através da presença dos vales na bandas de emissão

dos NCs que sobrepõem as bandas de AO dos íons de Nd^{3+} embebidos na matriz vítrea SNAB. Como as bandas nos espectros Raman de Nd_2O_3 puro não estão presentes nos espectros SNAB +2Nd_2O_3 e SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3](wt%), então entende-se que os íons de Nd^{3+} não estão realizando ligações com o oxigênio. Comparando os espectros Raman de SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3](wt%) e SNAB + 2CdS-bulk (wt%), verifica-se que não se apresenta diferença relevante; logo, compreende-se que os íons estão imersos na matriz vítrea SNAB e a transferência de energia é via fótons.

À medida que aumenta o tempo de tratamento térmico nas amostras SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3](wt%), o raio médio dos NCs de CdS aumenta para, assim, ocorrer um deslocamento para o vermelho (*redshift*) nos espectros de AO e PL da banda correspondente aos NCs. Por outro lado, as bandas correspondentes aos íons de Nd^{3+} ficaram fixas. Desta forma, há a sobreposição das bandas de luminescência dos NCs de CdS com as bandas de absorção dos íons de Nd^{3+}; segundo a literatura, quando isso ocorre, favorece um sistema eficiente de transferência de energia. A maior eficiência quântica, segundo a Teoria de JO, ocorre nas amostras SNAB + 2[CdS-bulk + Nd_2O_3](wt%), as quais foram as tratadas por seis horas.

A secção de emissão dos íons de Nd^{3+} são influenciadas pelos NCs de CdS. Comparando o sistema vítreo SNAB com o sistema nanostruturado, os NCs de CdS podem aumentar a secção de emissão, como, por exemplo, $\sigma_{(880\ nm)}$ = 3,694 x 10^{-21} cm^2, $\sigma_{(1060\ nm)}$ = 13,42 x 10^{-21} cm^2, $\sigma_{(1330\ nm)}$ = 4,026 x 10^{-21} cm^2, enquanto a secção de emissão dos íons de Nd^{3+}na matriz SNAB nanoestruturada foram maiores que no sistema vítreo SNAB (conforme a Figura 3.5.7). Isto indica que a matriz nanoestruturada é mais favorável aos sistemas lasers do que o sistema vítreo SNAB.

CONCLUSÃO GERAL

Diante da análise dos dados experimentais e teóricos, pode-se concluir que a matriz vítrea SNAB possibilita obter a eficácia nos sistemas ópticos, assim constituindo-se que é um material potencial a ser utilizado em dispositivos ópticos, como, por exemplo, lasers e amplificadores ópticos. O sistema pode se tornar mais

eficiente quando, na mesma amostra, apresentar nanocristais semicondutores, possibilitando a sobreposição de bandas (*overlap*). Isto é:

i) O sistema vítreo SNAB apresenta:

➔ Estabilidade à cristalização;

➔ Alta difusividade térmica;

ii) O sistema SNAB + 2 [CdS(bulk) + Nd_2O_3] (wt%) apresenta:

➔ Transferência de energia radiativa de NCs de CdS para íons de Nd^{3+};

➔ Alta difusividade térmica;

➔ Alta eficiência quântica;

➔ Controle dos parâmetros espectroscópicos em função do tamanho de NCs de CdS;

➔ Matriz SNAB nanoestruturada com NCs de CdS é um excelente meio hospedeiro para íons de Nd3+, quando comparada, por exemplo, a SNAB + 2Nd2O3 (wt%) e a outros sistemas hospedeiros, visando ao desenvolvimento de dispositivos ópticos.

Acredita-se que estes resultados possam inspirar uma investigação mais aprofundada de sistemas similares para se procurar dispositivos possíveis ou aplicações de lasers.

V.3 – FUTUROS TRABALHOS

Estudar a influência dos TRs na cinética de crescimento dos NCs.

Estudar as amostras, como SNAB + [yCdS + xNd2O3](wt%), para tempos de tratamentos crescentes.

REFERÊNCIAS

BIGGEMANN, Daniel, TESSLER, Leandro R., Optical Materials 27 (2005) 773.

CATUNDA, Tomaz: *Espectroscopia de índice de refração não-linear em sólidos dopados*, Notas apresentadas na Escola de Verão Jorge André Swieca em Belo Horizonte, 2004, p-18.

CHOI, J. H., MARGARYAN, A., MARGARYAN, A., SHI, F. G., J. Lumin. 114 (2005) 167.

JUDD, B. R., Phys. Rev. 127 (1962) 750.

OFELT, G. S., J. Chem. Phys. 37 (1962) 511.

SERQUEIRA, E. O., MONTE, A. F. G., DANTAS, N. O., MORAIS, P. C., J. Appl. Phys 99 36105 (2006).

STOKOWSKI, S. E., SAROYAN, R. A., WEBER, M. J., Lawrence Livermore National Laboratory, M-095, Rev. 2, November, 1981, in: DIGONNET, J. F. Michel, Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Marcel Dekker, 47, 1993.

TESSLER, L. R., BIGGEMAN, D., Optical Materials (2005), these Proceedings.

Apêndice A

Energy transfer between CdS nanocrystals and neodymium ions embedded in vitreous substrates

N. O. Dantas,[1] E. O. Serqueira,[1] A. P. Carmo,[2] M. J. V. Bell,[2] V. Anjos,[2] and G. E. Marques[3,*]

[1]*Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores-LNMIS, Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902, Uberlândia, Minas Gerais, Brazil*

[2]*Grupo de Espectroscopia de Materiais, Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Juiz de Fora, Minas Gerais, Brazil*

[3]*Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Física, 13560-905, São Carlos, São Paulo, Brazil*

**Corresponding author: gmarques@df.ufscar.br*

Received December 17, 2009; accepted February 27, 2010;
posted March 25, 2010 (Doc. ID 121576); published April 22, 2010

Experimental evidence has been observed for energy transfer from CdS nanocrystals, synthesized by the fusion method, to Nd^{3+} ions embedded in vitreous substrates. These dot samples doped with neodymium have been investigated by combined optical absorption (OA), photoluminescence (PL), and time-resolved photoluminescence (PLRT) techniques. Radiative and nonradiative energy transfers between CdS dot and Nd^{3+} ion levels, to our knowledge not reported before, can be clearly observed in the PL spectra where the emission band valleys correspond exactly to the energy absorption peaks of the doping ion. The PLRT data reinforce these energy transfer mechanisms in which the increasing overlap between the CdS PL band and the OA to the Nd^{3+} levels decreases stimulated emissions from the doping ions. © 2010 Optical Society of America

OCIS codes: 160.5690, 160.3380, 160.0160, 260.0260.

Doped nanocrystals (NCs) have attracted special attention due to their improved properties in applications such as high brightness displays, lasers and fluorescent markers [1], as compared to bulk materials. The optical properties of glass templates doped with rare earths and nanostructured with semiconductors NCs [2–5] or metallic nanoparticles[6,7] have recently been studied regarding the energy transfer between system components. Given the scientific importance, this work presents experimental evidence of the energy transfer from CdS NCs to Nd^{3+} ions embedded in a $40SiO_2-30Na_2CO_3-1Al_2O_3-29B_2O_3$ (mol. %) (SNAB) matrix that is synthesized by the fusion method, where the powders are melted at 1300°C for 15 min and the final melt is subjected to a rapid cooling. The Nd^{3+} plus bulk CdS-doped template, SNAB+2[Nd_2O_3+CdS(bulk)] (wt. %), will be referred as to SNAB-doped. The Nd^{3+} doping of crystalline and amorphous materials has been highly studied because of its lowest four-level structure [8,9]. The SNAB matrix was chosen not only because it favors the growth of high-quality CdS and $Cd_{1-x}Mn_xS$ [11] NCs but, more important, because it is transparent to electromagnetic radiation from the UV to the near-IR, a range where light absorption and emission between the Nd^{3+} energy levels occur [12–14]. The energy transfer between dots and ions may occur because special sizes of CdS NCs emit photons in the energy range that overlaps the neodymium transitions $^4I_{9/2}\rightarrow{}^4F_{7/2}+{}^4S_{3/2}$, $^4I_{9/2}\rightarrow{}^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$, and $^4I_{9/2}\rightarrow{}^4F_{3/2}$ [10]. Different SNAB-doped templates were subjected to 560°C for 0, 2, 4, 6, 8, and 10 h, and this heat treatment not only enhances the diffusion of Cd^{2+} and S^{2-} ions liberated during the fusion of bulk CdS but also stimulates the nucleation and growth of the CdS NCs.

The optical absorption (OA) spectra were obtained by using a VARIAN 500 SCAN spectrometer, and the photoluminescence (PL) spectra were excited by the line $\lambda_{ex}=325$ nm of the He–Cd laser and collected by a photomultiplier working between 350 and 900 nm. All measurements were taken at room temperature.

Figure 1 shows the OA and PL spectra of CdS dots grown on SNAB-doped and annealed for 2 h. The broader and highly intense PL dot emission appears superimposed on thinner and lower-intensity lines in the absorption and emission spectra of the Nd^{3+} ions. The broad PL linewidth of a sample can be attributed

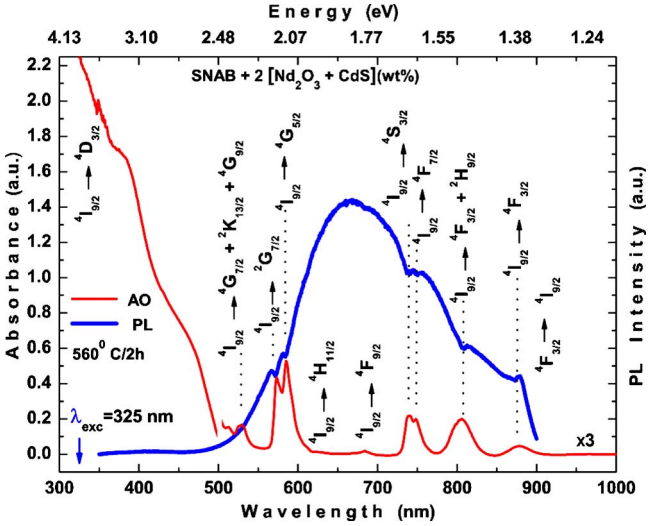


Fig. 1. (Color online) AO and PL spectra of NC samples grown over a SNAB-doped template treated for 2 h.

 © 2010 Optical Society of America

to dot size dispersion and to Cd^{2+} and S^{2-} vacancy levels usually present in the CdS NCs [15]. On the other hand, the Nd^{3+} OA spectrum encompasses radiative (580–600 nm) and nonradiative (750–800 nm) emission from the dot levels. The diagram of the energy levels in Fig. 2 illustrates the radiative and nonradiative energy transfers between CdS dots and neodymium embedded in the substrate. The intense PL emission in the visible range, originating in the CdS dots, depends on the dot size, size distribution, and defect density. These complementary optical techniques suggest possible competition between radiative and nonradiative energy transfer depending on the spatial separation between the Nd^{3+} ions in the glass substrate and the quality and the local environment of the emitting dot. The energy range of these CdS NC spectra strongly overlaps the Nd^{3+} electronic transitions labeled $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$, and $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$. The OA and PL transitions are indicated by the upward (green) and downward (blue) arrows in Fig. 2, respectively. Note that the valleys in the PL emission bands of Fig. 1 are centered exactly at the Nd^{3+} absorption peaks, indicating energy transfer from CdS NCs to doping ions.

For applications, it is always desirable to have efficient energy transfer between dots and Nd^{3+} ions, processes similar to those explored in Nd:YAG or Nd:YVO_4 lasers. The weak intensity and sharp absorption lines indicate single-site doping in the SNAB matrix but not the incorporation of Nd^{3+} ions into the dot structure. Certainly, only a small fraction of photons emitted from the dots can find a Nd^{3+} ion embedded in the substrate. The low-intensity absorption peaks mean that these states were not fully occupied during the absorption, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$, and $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, of photons emitted from the CdS NCs. However, increasing average dot size leads to increasing overlap between the PL resonances and the $^4F_{3/2}$ energy states. Other evidence of efficient energy transfer is also provided by the reported lifetimes: tens of nanoseconds [16–18] for CdS dot emission and hundreds of picoseconds [18] for the emissions $^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$, $^2I_{7/2} + {}^4G_{5/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$, $^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$, and $^4F_{3/2}$ (see Fig. 2).

Figure 3(a) shows the OA spectra of CdS dots grown in the SNAB-doped matrices subjected to 560 °C for increasing annealing times. Two OA bands can be observed: one is sensitive to thermal treatments and displays redshift, and the other remains unchanged around 480 nm (bulk gap energy $E_{gCdS} = 2.58$ eV). The OA band that experiences redshift displays quantum confinement properties and is associated with the dot emission. The OA bands of the Nd^{3+} ions remained constant, showing line shapes and intensities not affected by thermal treatments. These results provide further evidence that the doping ions were not incorporated into CdS NCs during growth, because it is electronically impossible to replace Cd^{2+} with Nd^{3+}; thus, we neither detect the presence of $Cd_{1-x}Nd_xS$ complexes nor NdS NCs, structures that emit in different ranges. Finally, the transition probabilities in Nd^{3+} ions change when the hosting medium changes from amorphous to crystalline [19–22]. In this case a decrease of the band intensity at 580 nm is observed, and the Stark structure of the bands at 740, 810, and 880 nm is modified by influences of the crystal fields [23]. Our finds indicate that Nd^{3+} ions remain immersed in the SNAB matrix during thermal treatment. Figure 3(b) shows PL emissions corresponding to the OA spectra of Fig. 3(a), where the observed redshift of emissions is sensitive to the annealing time. Also no redshift of the

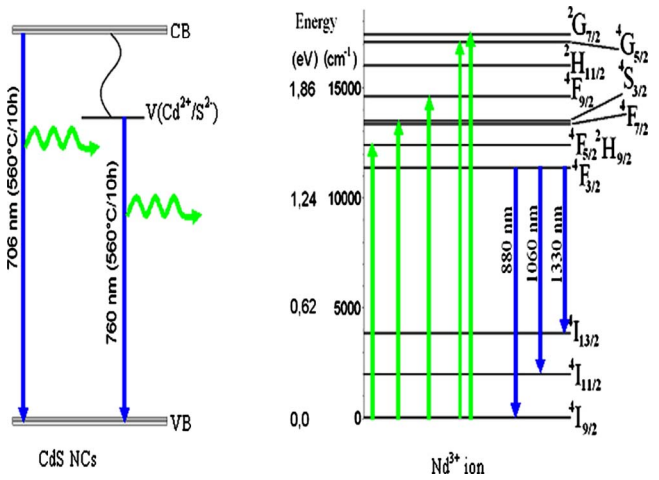


Fig. 2. (Color online) Representation of radiative and nonradiative energy transfer processes from CdS NCs to the Nd^{3+} ions.

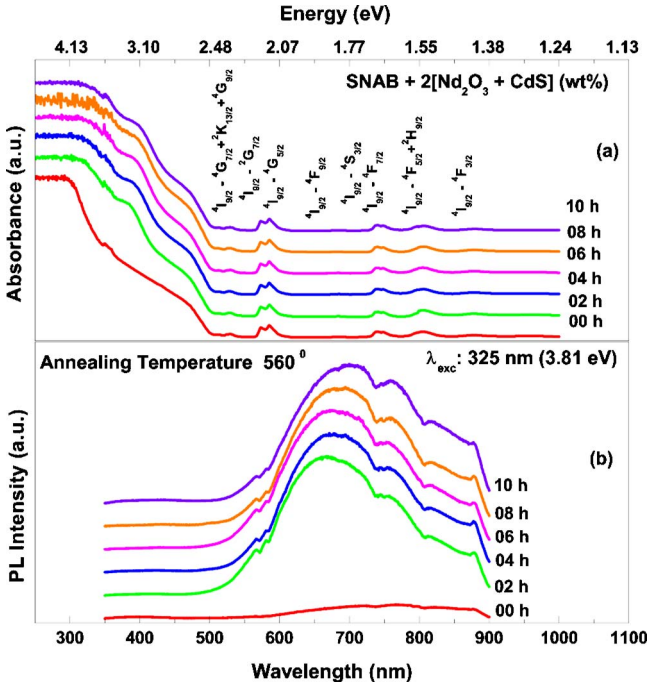


Fig. 3. (Color online) AO and PL spectra of the SNAB-doped matrix subjected to 560 °C for 0, 2, 4, 6, 8, and 10 h. The absorption below 500 nm occurs because of redshift induced on the optical gap CdS clusters (380 nm) and CdS (450 nm) dots, as well as in the SNAB glass template, which shows saturation below 300 nm. Some adsorption is sensitive to thermal treatment.

absorption energy peaks of doping ions and the emission band valleys of CdS QDs is detected. Instead, they remain centered exactly in the absorption positions of the Nd^{3+} ions, and these results support evidence for efficient energy transfer from NCs to neodymium embedded in the SNAB matrix.

Finally, Fig. 4(a) shows the average size of CdS dots as a function of annealing time. The average sizes for CdS NCs were estimated by using a model based on the effective mass approximation [24], which resulted in 2.05, 2.14, 2.20, 2.24, and 2.28 nm for samples treated for 2, 4, 6, 8, and 10 h, respectively. Figure 3(b) shows that the lifetime of the $^4F_{3/2}$ neodymium state obtained from the time-resolved photoluminescence spectra decreases with increasing annealing time and causes the redshift in the PL emissions seen in Fig. 3(b). A larger overlap between PL and the absorption peaks $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^4H_{9/2}$ and $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ of doping ions favors the reduction of stimulated emission lifetime of the $^4F_{3/2}$ states [25].

In conclusion, we have learned how to gain some control of the growth of CdS NCs in a SNAB matrix doped with neodymium by selecting appropriate annealing times. Our results have shown that the doping ions have remained in the glass matrix during thermal treatment. We have also observed evidence of energy transfer between CdS NCs to Nd^{3+} ions because of the strong superposition between dots and ions level structures in a broad range of electromagnetic radiation. Finally, we have demonstrated that the stimulated emission lifetime from the $^3F_{3/2}$ state of neodymium decreases as the intensity of the PL emission band becomes resonant to the $^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ states. We believe that these results may inspire further investigation of similar systems and the search for possible device or laser applications.

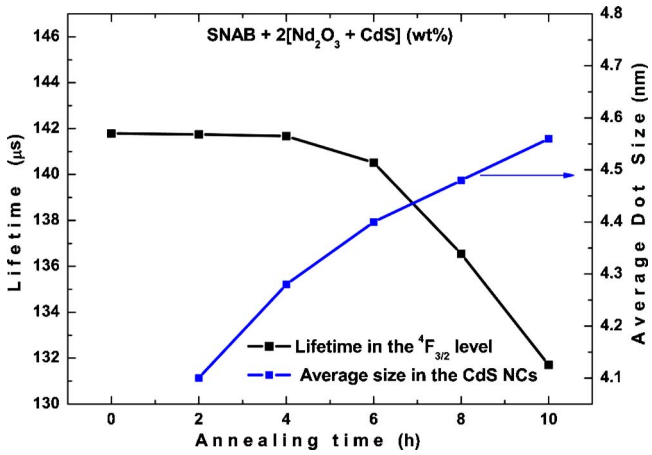


Fig. 4. (Color online) (a) Average size of CdS NCs and (b) emission lifetime from the $^4F_{3/2}$ state shown in Fig. 2, as a function of annealing time.

The authors acknowledge financial support from the Brazilian agencies MCT/CNPq, FAPEMIG, FAPESP, and CAPES.

References

1. D. J. Norris, A. L. Efros, and S. C. Erwin, Science **319**, 1776 (2008).
2. B. Julián-López, J. Planelles, E. Cordoncillo, P. Escribano, P. Ascheloung, C. Sanchez, B. Viana, and F. Pellé, J. Mater. Chem. **16**, 4612 (2006).
3. J. Planelles-Aragó, B. Julián-López, E. Cordoncillo, P. Escribano, F. Pellé, B. Viana, and C. Sanchez, J. Mater. Chem. **18**, 5169 (2008).
4. M. K. Chong, A. P. Abiyasa, K. Pita, and S. F. Yu, Appl. Phys. Lett. **93**, 151105 (2008).
5. D. Chen, Y. Yu, P. Huang, F. Weng, H. Lin, and Y. Wang, Appl. Phys. Lett. **94**, 041909 (2009).
6. N. Wan, J. Xu, T. Lin, X. Zhang, and L. Xu, Appl. Phys. Lett. **92**, 201109 (2008).
7. L. R. P. Kassab, D. S. da Silva, R. de Almeida, and C. B. de Araújo, Appl. Phys. Lett. **94**, 101912 (2009).
8. R. M. Macfarlane, F. Tong, A. J. Silversmith, and W. Lenth, Appl. Phys. Lett. **52**, 1300 (1988).
9. A. Flórez, J. F. Martínez, M. Flórez, and P. Porcher, J. Non-Cryst. Solids **284**, 261 (2001).
10. E. O. Serqueira, A. F. G. Monte, N. O. Dantas, and P. C. Morais, J. Appl. Phys. **99**, 36105 (2006).
11. N. O. Dantas, E. S. F. Neto, R. S. Silva, D. R. Jesus, and F. Pelegrini, Appl. Phys. Lett. **93**, 193115 (2008).
12. B. R. Judd, Phys. Rev. **127**, 750 (1962).
13. G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. **37**, 511 (1962).
14. W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, J. Chem. Phys. **49**, 4424 (1968).
15. V. Smyntyna, V. Skobeeva, and N. Malushin, Radiat. Meas. **42**, 693 (2007).
16. L. E. Shea-Rohwer and J. E. Martin, J. Lumin. **127**, 499 (2007).
17. Q. Darugar, W. Qian, and M. A. El-Sayed, Appl. Phys. Lett. **88**, 261108 (2006).
18. S. A. Payne and C. Bibeau, J. Lumin. **79**, 143 (1998).
19. D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, and Z. Hu, Mater. Sci. Eng., B **123**, 1–6 (2005).
20. P. Schobinger-Papamantellos, P. Fischer, A. Niggli, E. Kaldis, and V. Hildebrandt, J. Phys. C **7**, 2023 (1974).
21. M. Fujii, Y. Yamaguchi, Y. Takase, K. Ninomiya, and S. Hayashi, Appl. Phys. Lett. **87**, 211919 (2005).
22. D. Turnbull, J. Appl. Phys. **21**, 1022 (1950).
23. M. Abril, J. Méndez-Ramos, I. R. Martín, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, A. Delgado-Torres, and V. D. Rodríguez, J. Appl. Phys. **95**, 5271 (2004).
24. L. E. Brus, J. Chem. Phys. **80**(9), 4403 (1984).
25. D. Biggemann and L. R. Tessler, Opt. Mater. **27**, 773 (2005).

Apêndice B

Elsevier Editorial System(tm) for Chemical Physics Letters
Manuscript Draft

Manuscript Number: CPLETT-10-1230R1

Title: Control of spectroscopic fluorescence parameters of Nd3+ ions as a function of concentration in a SiO2 - Na2O - Al2O3 - B2O3 glass system

Article Type: Regular Article

Section/Category: Nanostructures and Materials

Corresponding Author: Dr. Maria Jose Valenzuela Bell, Ph.D

Corresponding Author's Institution: Universidade Federal de Juiz de Fora

First Author: Elias O Serqueira, Ms

Order of Authors: Elias O Serqueira, Ms; Noelio O Dantas, Ph.D; Maria Jose V Bell, Ph.D

Abstract: Experimental evidence of spectroscopic parameter control was observed in Nd3+ ions embedded in a SiO2 - Na2O - Al2O3 - B2O3 glass system. The parameters ⍰2,4,6 and others were determined by the Judd-Ofelt Theory. It was found that these parameters were strongly dependent on Nd3+ concentration, indicating a ligand field change. This paper will present and discuss possible mechanisms responsible for changes in the Judd Ofelt parameters. Furthermore, non-radiative energy transfer mechanisms such as energy migration, cross relaxation and losses from networked phonons and OH- radicals, will be proposed to explain the observed decrease in 4F3/2 → 4I11/2 transition lifetime of Nd3+.

Apêndice C

Elsevier Editorial System(tm) for Chemical Physics Letters
Manuscript Draft

Manuscript Number: CPLETT-10-1898

Title: Thermal diffusivity of a SNAB glass system doped with CdS nanocrystals and Nd3+

Article Type: Regular Article

Section/Category: Nanostructures and Materials

Corresponding Author: Dr. Maria Jose Valenzuela Bell, Ph.D

Corresponding Author's Institution: Universidade Federal de Juiz de Fora

First Author: Elias O Serqueira

Order of Authors: Elias O Serqueira; Noelio O Dantas, PhD; Geraldo H Silva; Virgílio C Anjos, PhD; Maria Jose Valenzuela Bell, Ph.D; Marcelo A Pereira da Silva, PhD

Abstract: This work reports on the thermal diffusivity of the SiO2 - Na2CO3 - B2O3 - Al2O3 (SNAB) glass system doped with semiconductor nanocrystals of CdS and Nd3+ ions. Thermal Diffusivity (D) was obtained by the Thermal Lens technique. It is shown that D decreases up to 30% when SNAB is doped with CdS nanocrystals. The effect is discussed in terms of heat transport by phonons as well as interface and surface scattering.

Suggested Reviewers: Juraci A Sampaio PhD
Researcher, Physical Sciences, Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)
jsampaio@uenf.br
He works with the thermallens technique and has experience with glasses.

Jose G Sole PhD
Dept Fis Mat, Univ Autonoma de Madrid - Spain
jose.garcia_sole@uam.es
He has long experience with optical and thermal properties of glass and glass ceramics (nanostructured glasses)

Stephen E Bialkowski
Dept Chem & Biochem, Utah State Univ, Dept Chem & Biochem, Logan, UT 84322 USA
stephen.bialkowski@usu.edu
He has experience with semiconductors and photothermal spectrometry

Apêndice D

Elsevier Editorial System(tm) for Journal of Luminescence
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Optical Spectroscopy of Nd3+ ions in a nanostructured glass matrix

Article Type: Research Paper

Keywords: Nd3+; CdS; Glasses; luminescence; Judd Ofelt

Corresponding Author: Dr. M. J.V. Bell,

Corresponding Author's Institution:

First Author: Elias O Serqueira, MsC

Order of Authors: Elias O Serqueira, MsC; Noelio O Dantas, PhD; Virgilio Anjos, PhD; Marcelo A Pereira da Silva, PhD; M. J.V. Bell

Abstract: This paper presents the optical characteristics of Nd3+-ions in nano-structured (SiO2-Na2CO3-Al2O3-B2O3) glass with CdS nanocrystals, synthesized by fusion. Absorption, luminescence spectroscopy and lifetime measurements were used to determine radiative glass properties. Nd3+ emission enhancement and quenching were investigated in the presence of CdS nanocrystals. Nd3+-emission quenching was attributed to upconversion mechanisms and nonradiative processes such as multiphonon decay and energy transfer, while the Nd3+-emission enhancement was due to local field enhancement produced by the CdS nanocrystals. Changes in the chemical environment around CdS nanocrystals were also confirmed by Judd-Ofelt calculations.

Apêndice E

Ajuste parcial dos tempos de vida utilizando a Teoria de Stokowski

Segundo a Teoria de JO (JUDD, 1962; OFELT, 1962), os íons de Nd^{3+} podem ser chamados de modificadores de rede na matriz vítrea SNAB quando dopados com concentrações crescentes de Nd_2O_3 (conforme Figura 3.2.2). No entanto, os valores de Ω_2 crescem para as amostras SNAB com concentrações de 0,5 a 3,0 Nd_2O_3 (wt%), indicando a quebra de simetria. Já os valores de Ω_4 são constantes nessa faixa de concentração, mas decrescem para as concentrações de 3,0 até 5,0 Nd_2O_3 (wt%), indicando que o campo a longa distância varia com a concentração de Nd_2O_3. Diante disso, o íon de Nd^{3+} percebe a presença do íon de Nd^{3+} vizinho. À distância, associada à concentração, é suficientemente pequena para que o potencial do íon de Nd^{3+} comece a interferir com o outro íon de Nd^{3+} vizinho. Desta forma, o tempo de vida decresce devido à modificação da rede até a correspondente concentração de 3,0 Nd_2O_3 (wt%) e, em seguida, a relaxação cruzada poderá ser predominantemente responsável pelo decréscimo do tempo de vida do estado $^4\mathbf{F}_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} na matriz vítrea SNAB. A Figura E.1 mostra o ajuste de Stokowski (STOKOWSKI, 1993) para a baixa e a alta concentração de Nd_2O_3 na matriz vítrea SNAB.

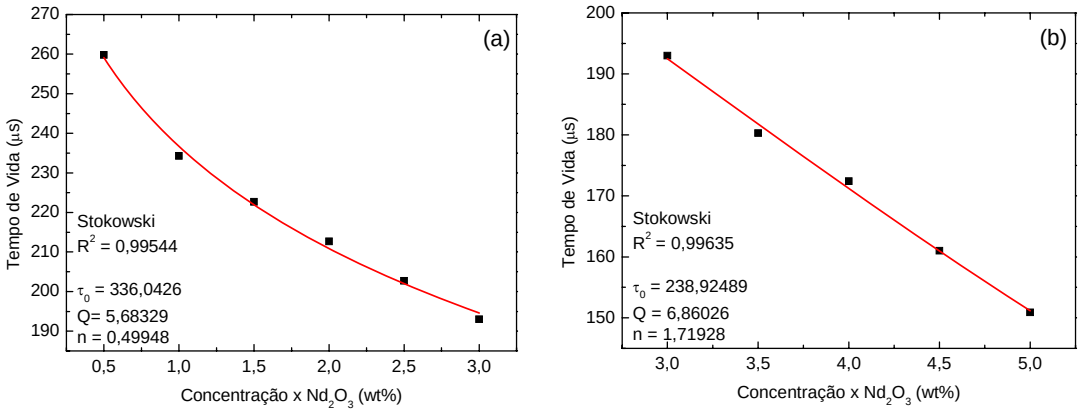


Figura E.1 – Decréscimo do tempo de vida em diferentes faixas de concentrações de Nd_2O_3 na matriz vítrea SNAB.

REFERÊNCIAS

JUDD, B. R., Phys. Rev. 127 (1962) 750.

OFELT, G. S., J. Chem. Phys. 37 (1962) 511.

STOKOWSKI, S. E., SAROYAN, R. A., WEBER, M. J., Lawrence Livermore National Laboratory, M-095, Rev. 2, November, 1981, in: DIGONNET, J. F. Michel, Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Marcel Dekker, 47, 1993.