



REVISTA DA
sbfoton

Vol. 5 - Dez/2024

ISSN-2966-0726

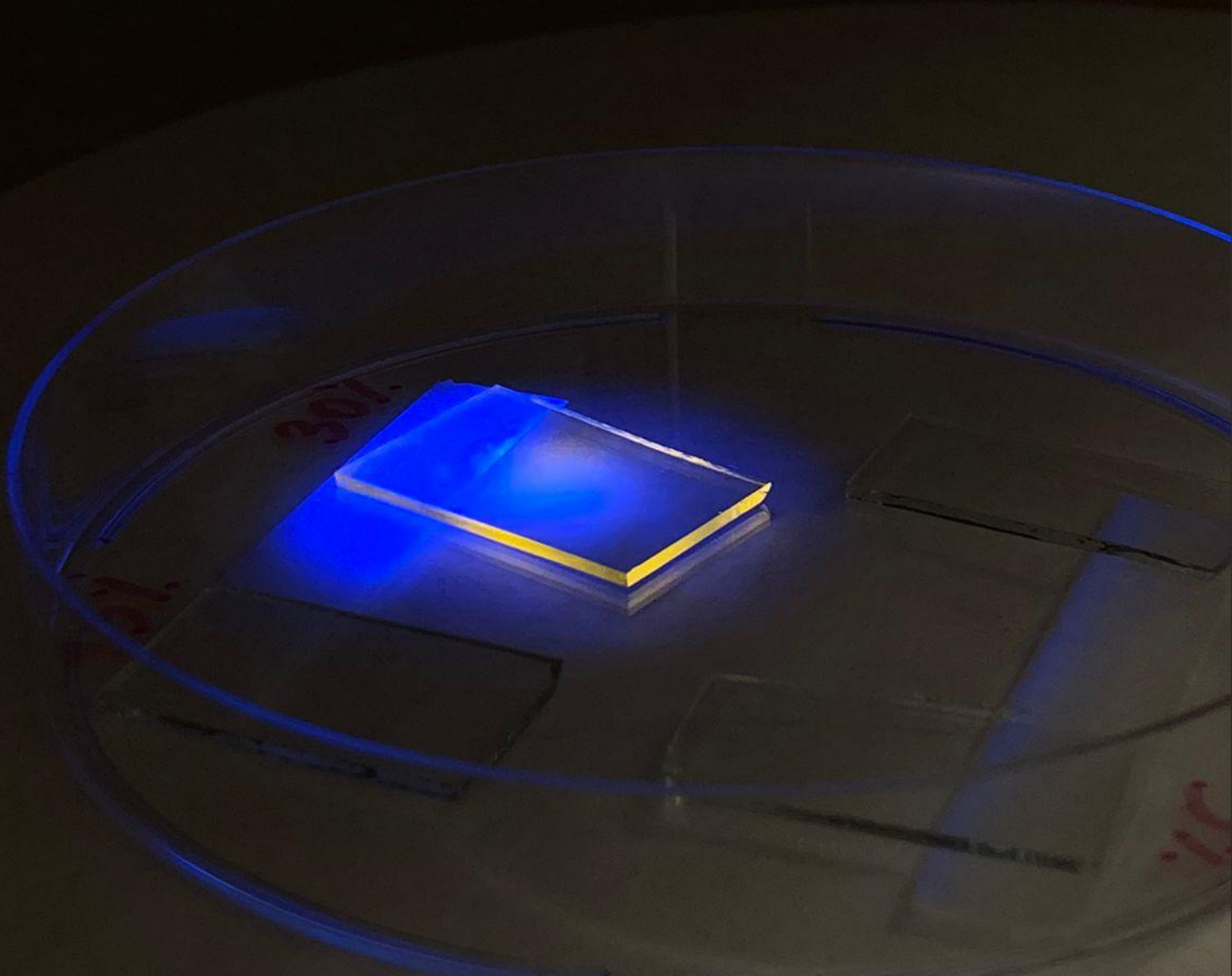


Foto: Laboratório de Componentes e Sistemas para Telecomunicações da UTFPR



Revista de divulgação científica da Sociedade Brasileira de Ótica e Fotônica

Expediente

Editor-chefe

Marcio Peron Franco de Godoy

Corpo Editorial: Alexandre de Almeida Prado Pohl, Cristiano Monteiro de Barros Cordeiro, Eduardo Fontana (*in memorian*), Luciana Reyes Pires Kassab

Colaboradores: Gabriela Pinheiro

Autores dos artigos

Ana Luiza Costa Silva, Eduardo Mobilon, João Batista Rosolem, Marcio Peron Franco de Godoy, Nilson Dias Vieira Junior, Ricardo Elgul Samad e Yina Julieth Onofre Ramirez

Diretoria SBFoton

Presidente: Alexandre de Almeida Prado Pohl/ UTFPR

Diretor Administrativo: Diego José Rátiva Millan/ UPE

Diretor de Relações Institucionais: Denise Zezell/ IPEN

Diretor de Relações com Empresas: Manuel Steidle/ Fundação CERTI

Diretor de Eventos: Luiz Henrique Bonani do Nascimento/ UFABC

Diretor de Publicações: Marcio Peron Franco de Godoy/ UFSCar

Diretor de Educação: Bruno Rodrigues Gama/ Padtec

ISSN 2966-0726

Os artigos publicados nesta Revista representam a visão e opinião dos autores e podem não representar a opinião da Editoria da Revista.

ENDEREÇO

Cidade universitária Zeferino Vaz, Av. Albert Einstein, 400.
Distrito de Barão Geraldo, CEP 13083-852 - Campinas - SP

Carta do Editor

A Revista da SBFoton chega ao seu quinto volume garantindo sua periodicidade semestral. Este volume apresenta um novo *layout* mais moderno, tornando a leitura mais fluida e atrativa. Infelizmente, neste interim, perdemos um membro de nosso corpo editorial, o professor da UFPE Eduardo Fontana. Deixamos aqui nossas condolências à família e amigos.

Esta edição traz discussões atuais de algumas vertentes tais como o uso de criptografias quânticas e pós-quânticas para a transferência segura de dados, a implantação de uma infraestrutura científica brasileira de lasers de altíssima intensidade com caráter multiusuário e o emprego da espectroscopia de fotoluminescência como ferramenta-diagnóstica da caracterização de defeitos em materiais.



Marcio Peron Franco
de Godoy
Editor-Chefe

Mensagem do Presidente

A revista da SBFoton tornou-se um importante canal para disseminação dos avanços da ótica e da fotônica em nosso país. Este quinto volume apresenta a contribuição de importantes grupos de pesquisa nas áreas de comunicação ótica, lasers e de materiais empregados em dispositivos optoeletrônicos. A Sociedade tem envidado esforços no contato e interação com os grupos que atuam em fotônica, oferecendo oportunidade para que possam divulgar suas ações e trabalhos. E a revista é um excelente meio de comunicação, cujo alcance e visibilidade tem aumentado gradativamente.

Desejo a todos uma feliz e prazerosa leitura.

Cordiais Saudações!



Alexandre Pohl

Presidente da SBFoton

SUMÁRIO

3 Carta do Editor

4 Mensagem do Presidente

6 Notícias da SBFoton

7 Criptografia quântica e pós-quântica:
evolução e perspectivas de uso em larga escala

20 Implantação de um laser de altíssima intensidade como
uma infraestrutura científica multiusuário no Brasil

28 Uso de assinaturas ópticas como ferramenta
aplicada à engenharia de defeitos

NOTÍCIAS DA SBFOTON

A [SBFoton](#), fundada em 2017, é pessoa jurídica de direito privado, sob a forma de associação civil sem fins lucrativos, exclusivamente de caráter científico, tecnológico e de inovação. Seus objetivos são o incremento da pesquisa e inovação em ótica e fotônica e a criação no Brasil de um ambiente propício ao seu desenvolvimento.

Seus associados são docentes, pesquisadores, empresários, engenheiros, técnicos, estudantes e empresas, todos interessados no estudo, desenvolvimento e aplicação da luz em diversas áreas do conhecimento.

Faça parte desta sociedade clicando [aqui](#).

NEWSLETTER

A *Newsletter da SBFoton* é um veículo de comunicação quinzenal com as principais notícias de Ótica e Fotônica do Brasil e do mundo. Com mais de 160 edições, conta com editorias especializadas em biofotônica, comunicações e redes óticas, lasers, ótica e instrumentação, ótica integrada e sensores. Além das notícias técnicas, divulga também convites para eventos, conferências e oportunidades profissionais e acadêmicas.

[Acesse](#) as edições anteriores e [assine](#) nossa *newsletter*.

EVENTOS

Com a engajada e motivante participação da comunidade, a SBFoton promoveu entre 11 e 13 de novembro deste ano, na cidade de Salvador, sua sexta conferência internacional. Sob a coordenação geral dos professores Vitaly Felix Rodriguez Esquerre e Karcus Day Rosário Assis, da Universidade Federal da Bahia, foram apresentados 88 trabalhos técnicos em sessões de comunicação ótica, biofotônica, lasers, fotônica integrada, sensores e instrumentação ótica, além de 9 palestras em plenárias com a participação de ilustres convidados nacionais e internacionais.

Um ponto alto das conferências tem sido a competição estudantil com apoio da *IEEE Photonics Society*. No evento deste ano foram premiados 5 estudantes e concedidas 6 menções honrosas, que apresentaram trabalhos de altíssimo nível. Para nós da SBFoton é um orgulho muito grande contribuir para que tais trabalhos sejam conhecidos e reconhecidos pela comunidade acadêmica e por um público mais amplo, que acompanha as atividades na área de ciência e tecnologia realizadas no Brasil. Mais informações sobre o evento podem ser consultadas [aqui](#).



Criptografia quântica e pós-quântica: evolução e perspectivas de uso em larga escala

Eduardo Mobilon e João Batista Rosolem
Fundação CPQD – Soluções de Conectividade
mobilon@cpqd.com.br, rosolem@cpqd.com.br

RESUMO: A crescente demanda por transferência de dados segura e eficiente impulsiona o uso de sistemas de comunicação óptica e soluções criptográficas, essenciais para proteger informações sensíveis de ciberataques. Contudo, o avanço da computação quântica ameaça os métodos tradicionais de criptografia. Como resposta, surgem a criptografia quântica e a pós-quântica, que buscam fortalecer a segurança contra ataques futuros. Este artigo examina a evolução dessas tecnologias e suas aplicações potenciais, abordando suas vantagens e limitações. Também destaca o panorama global de pesquisa e desenvolvimento, incluindo a atuação brasileira em tecnologias quânticas e a importância da padronização para adoção em larga escala.

Palavras-chave: Criptografia quântica. Computação quântica. Distribuição quântica de chaves. Criptografia pós-quântica. Segurança da informação.

ABSTRACT: The increasing demand for secure and efficient data transfer drives the adoption of optical communication systems and cryptographic solutions, critical for protecting sensitive information from cyberattacks. Yet, advances in quantum computing threaten traditional cryptographic methods. In response, quantum and post-quantum cryptography emerge to strengthen security against future attacks. This paper explores the evolution and potential applications of these technologies, discussing their advantages and limitations. It also highlights global research and development efforts, including Brazil's contributions in quantum technologies and the importance of standardization for large-scale adoption.

Keywords: Quantum cryptography. Quantum computing. Quantum key distribution (QKD). Post-quantum cryptography (PQC). Information security.

<http://doi.org/10.5281/zenodo.14659440>



INTRODUÇÃO

No cenário em constante evolução da comunicação moderna, a demanda por transferência de dados mais rápida, eficiente e segura levou à ampla adoção de sistemas de comunicações ópticas devido a sua elevada largura de banda e alcance, muito superiores quando comparadas a outros sistemas de comunicação existentes, como rádio, micro-ondas e cabos coaxiais. A informação transferida e armazenada tornou-se, de longe, o recurso global mais importante e valioso do mundo moderno, produzindo vários tipos de dados que precisam ser protegidos contra os ataques cibernéticos que geram prejuízos enormes a pessoas, organizações e países envolvidos. À medida que a informação atravessa as vastas redes de comunicação, a necessidade de proteger esses dados sensíveis torna-se crucial, de modo que a fragilidade dos canais de comunicações ópticas, em particular, apresenta desafios únicos para manter a privacidade e a segurança dos dados transmitidos. Nesse cenário, sistemas criptográficos desempenham um papel fundamental na garantia da confidencialidade e integridade das informações transmitidas ou armazenadas.

Por outro lado, o rápido avanço da tecnologia de computação quântica representa uma ameaça tangível e iminente à segurança desses sistemas. À medida que os computadores quânticos se aproximam da praticidade, os métodos de criptografia assimétrica clássica usados como parte das soluções de criptografia modernas podem ser comprometidos em algumas décadas, impulsionando o desenvolvimento das técnicas de criptografia quântica e pós-quântica que surgiram em resposta a esses desafios e ameaças significativas à segurança da informação. A primeira na verdade corresponde a métodos de distribuição de chaves e de geração de números aleatórios baseados em princípios da mecânica quântica, enquanto a segunda, corresponde a novos algoritmos clássicos rodando em processadores ou dispositivos clássicos que usam métodos matemáticos mais robustos e resistentes ao poder da computação quântica.

A implementação e uso desses novos tipos de criptografia, em particular as técnicas de distribuição quântica de chaves (*Quantum Key Distribution* – QKD) e os novos algoritmos de criptografia pós-quântica (*Post-Quantum Cryptography* – PQC), tornaram-se um tema de interesse nacional e internacional e a maioria dos países está tentando

ativamente desenvolver seus próprios produtos e redes, a fim de reduzir a dependência de soluções estrangeiras. No momento trava-se uma batalha de convencimento para uso dessas tecnologias e se uma delas é mais eficiente do que a outra.

Este artigo descreve a evolução desses dois tipos de criptografia e sua perspectiva de uso em larga escala.

SISTEMAS CRIPTOGRÁFICOS E A AMEAÇA DA COMPUTAÇÃO QUÂNTICA

Os sistemas criptográficos clássicos podem ser classificados em simétricos, assimétricos e híbridos. Os primeiros utilizam uma mesma chave criptográfica para cifrar e decifrar os dados e sua segurança reside na complexidade dessa chave. Com 256 bits, por exemplo, o espaço de chaves é de 2^{256} ou mais de 10^{77} possibilidades. Trata-se de um sistema ultra seguro, resistente inclusive à computação quântica. Porém, ele exige um mecanismo através do qual a chave seja compartilhada entre os nós Alice e Bob, conforme ilustrado na Figura 1.

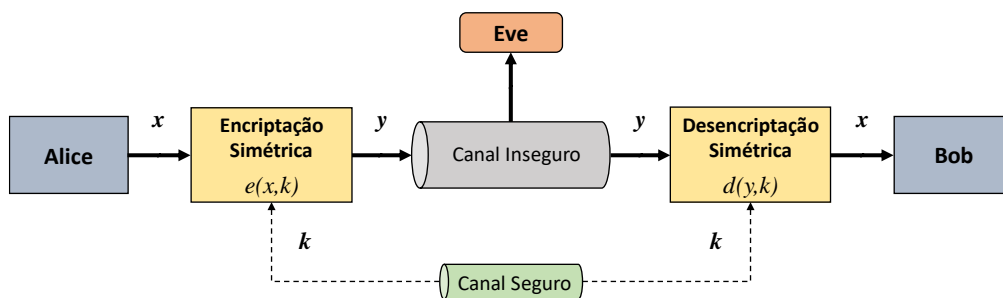


Figura 1 - Sistema criptográfico simétrico.

Esse problema do compartilhamento da chave foi resolvido na década de 1970, com o advento dos sistemas de criptografia de chaves públicas (*Public-Key Cryptography* – PKC) — uma ideia revolucionária proposta por Whitfield Diffie e Martin Hellman [1] com contribuições de Ralph Merkle [2] — nos quais os dados são cifrados com uma chave pública e decifrados com uma privada (de forma assimétrica), conforme ilustrado na Figura 2. Sua segurança é baseada em problemas matemáticos complexos como o do logaritmo discreto e o da fatoração de grandes números, os quais são difíceis de serem resolvidos por algoritmos da computação clássica.

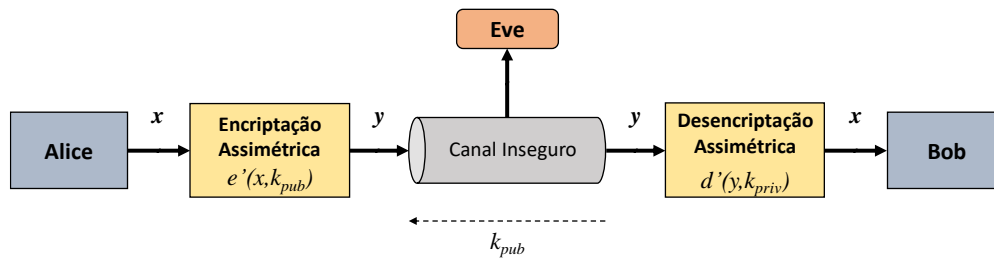


Figura 2 - Sistema criptográfico assimétrico.

No entanto, uma vez que os sistemas assimétricos chegam a ser mil vezes mais lentos que os simétricos, na prática utilizam-se os sistemas híbridos, nos quais os dados são protegidos pela criptografia simétrica (rápida, eficiente e segura) enquanto as chaves são trocadas entre Alice e Bob através da criptografia assimétrica.

A ameaça da computação quântica aos sistemas criptográficos modernos (clássicos) depende basicamente de dois fatores: a existência de um computador quântico especialmente projetado para atacar os sistemas criptográficos e algoritmos quânticos que sejam executados nesses computadores. O chamado *Q-Day* se refere a um evento futuro hipotético no qual a criptografia baseada em computadores clássicos será quebrada pela computação quântica. Em 1994, Peter Shor desenvolveu um algoritmo eficiente (o mais famoso e possivelmente o mais importante descoberto até hoje) para encontrar logaritmos discretos e fatorar inteiros com execução em tempo polinomial [3], destruindo a base de segurança para a maioria dos sistemas criptográficos de chave pública (assimétrica) implantados atualmente. Por sua vez, Lov K. Grover elaborou em 1996 um algoritmo de busca quântica que encontra a entrada esperada com uma aceleração quadrática de \sqrt{N} passos [4], permitindo que um sistema criptográfico simétrico com chaves de 256 bits, por exemplo, seja atacado por força bruta com 2^{128} passos por um computador quântico, o que ainda é um esforço impraticável no atual estado da arte.

Apesar dos progressos significativos, diversos desafios tecnológicos ainda nos colocam distantes dessa realidade, entre os quais o problema da decoerência dos Qubits (*quantum bits*), que constituem a unidade básica de informação da computação quântica, e os erros induzidos por fatores ambientais, impedindo que os computadores quânticos atuais tenham o número de Qubits estáveis necessários para executar os algoritmos de Shor e Grover.



DISTRIBUIÇÃO QUÂNTICA DE CHAVES

Nesse cenário de ameaça à infraestrutura de criptografia clássica, a criptografia quântica surge como uma alternativa tecnológica capaz de alcançar a segurança teórica da informação explorando os princípios físicos da mecânica quântica, como exemplificado pelo teorema quântico de não clonagem e o princípio da incerteza de Heisenberg. Dessa maneira, é possível afirmar que sua segurança permanece indestrutível mesmo diante de avanços futuros do poder computacional.

Como uma das aplicações mais bem-sucedidas da criptografia quântica, a técnica de QKD [5] fornece segurança baseada na teoria da informação e é baseada nas leis da física quântica para distribuir chaves secretas simétricas entre um par de partes confiáveis. Essas chaves secretas podem então ser usadas por sistemas criptográficos simétricos para criptografar mensagens confidenciais a serem transferidas por um canal público. Sistemas QKD são usados, assim, como parte de um sistema criptográfico híbrido para garantir a confidencialidade dos dados transmitidos pelos sistemas de comunicação convencionais, com várias aplicações já sendo exploradas nas áreas de finanças e bancos, governo e defesa, nuvem e centros de dados, infraestrutura crítica, etc.

Conforme mostra a Figura 3, os elementos básicos de um sistema QKD são um transmissor (QKD-Tx) e um receptor (QKD-Rx), cada um dos quais denominado módulo QKD. Um enlace QKD — tipicamente formado por um canal quântico e outro clássico — conecta esses módulos e permite assim o compartilhamento das chaves criptográficas. O canal quântico é reservado para os sinais quânticos, como por exemplo o estado de luz coerente de nível de fóton único para transmitir sequências de bits aleatórias. O canal clássico, por sua vez, é reservado para sincronização e troca de dados necessários para o processo de seleção dos bits que formarão as chaves. Dessa forma, os módulos QKD geram chaves e as fornecem aos aplicativos que criptografam os dados para serem então transmitidos por qualquer enlace de comunicação em uma rede convencional.

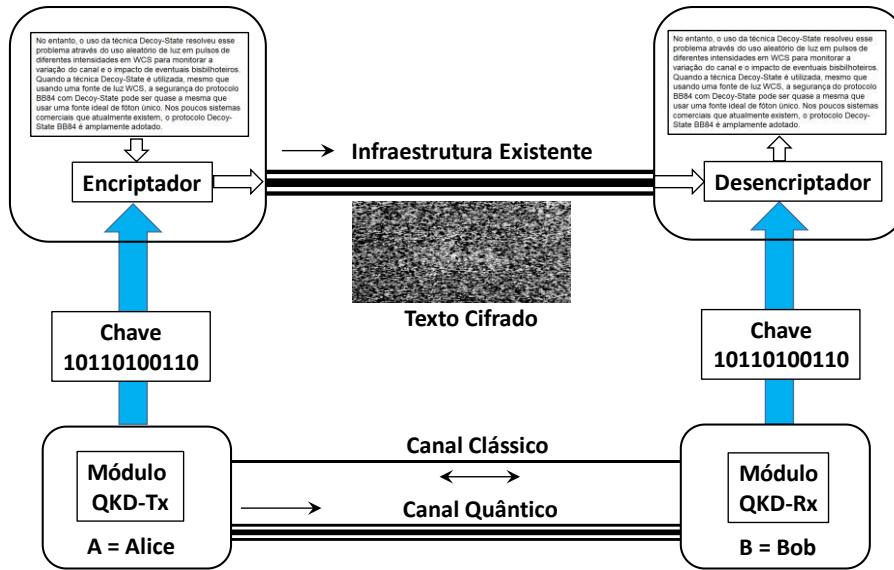


Figura 3 - Ilustração dos elementos de um sistema QKD.

Nos últimos anos, as tecnologias de QKD em enlaces ponto a ponto tiveram progressos significativos em termos de protocolos, dispositivos e sistemas, incluindo demonstrações em enlaces de fibras ópticas, fazendo uso de multiplexação por divisão de comprimentos de onda (*Wavelength Division Multiplexing – WDM*) e fibras especiais, bem como de transmissões por satélites de tecnologia quântica [5]. Adicionalmente, uma variedade de protocolos e dispositivos QKD foram desenvolvidos para melhorar o desempenho dessa técnica, sendo quantificados em termos de taxa da chave secreta, alcance e segurança.

O BB84 foi o primeiro protocolo QKD da história, proposto por Charles Henry Bennett e Gilles Brassard em 1984 [6], sendo então demonstrado com um protótipo experimental em 1992 [7]. Seus estudos são os mais abundantes em profundidade entre todos os protocolos QKD, o que garante sua alta segurança teórica. O protocolo BB84 original deve usar uma fonte ideal de fóton único, porém, como isso ainda não é prático e comercialmente viável, pode-se usar um laser semiconductor comum para preparar o que se chama de estado coerente fraco (*Weak Coherent State – WCS*) [5]. Tal abordagem alternativa é uma maneira prática e barata de criar probabilisticamente pulsos de fóton único e é amplamente empregada em sistemas de criptografia quântica para QKD, permitindo se aproximar de uma fonte ideal de fóton único. Entretanto, uma vez que a luz WCS contém vários fótons, isso abre a possibilidade de ocorrência de ameaças pelo ataque de divisão do número de fótons (*Photon Number Splitting – PNS*). Dessa forma,



sem algum complemento a taxa de chave segura para o protocolo BB84 usando WCS é bastante limitada.

A técnica *Decoy-State* [5] resolveu esse problema através do uso aleatório de luz em pulsos de diferentes intensidades em WCS para monitorar a variação do canal e o impacto de eventuais bisbilhoteiros. Quando ela é utilizada, mesmo com uma fonte de luz WCS a segurança do protocolo BB84 pode ser quase a mesma daquela usando uma fonte ideal de fóton único. Assim, nos poucos sistemas comerciais atualmente existentes, o protocolo *Decoy-State* BB84 é amplamente adotado [5].

Para a implementação de tais técnicas, o transmissor QKD deve preparar os estados quânticos como portadores de informações da chave. Tal processo, conhecido como preparação do estado quântico, consiste principalmente na seleção de bases, preparação de estados e modulação de intensidade de pulso (modulação *do Decoy-State*). Inicialmente, o transmissor e o receptor QKD selecionam dois conjuntos de bases ortogonais (base de codificação para Tx e base de medição para Rx), de modo que, uma vez que cada conjunto de bases contém dois estados quânticos ortogonais, quatro estados quânticos serão preparados no transmissor. O pulso curto emitido pela fonte WCS é usada como portadora de informação e é combinada com modulação de intensidade para atingir o *Decoy-State*. Nesse protocolo o pulso do estado quântico pode ser modulado em três intensidades diferentes que podem ser usadas como o estado do sinal, estado de isca e estado de vácuo, respectivamente. A codificação da informação é o processo no qual o transmissor carrega aleatoriamente o estado quântico utilizado para codificar as informações principais no pulso correspondente. De acordo com a sequência de números aleatórios, os estados quânticos que precisam ser codificados no pulso de luz são primeiro determinados através de uma correspondência convencional com os dígitos binários (0, 1). Então, com base em determinada informação de estado quântico, o estado usado para codificar a informação da chave é modulado em um pulso correspondente, enquanto as informações dos bits são salvas.

A seguir, a transmissão de estado quântico é o processo no qual um transmissor envia um pulso de estado quântico carregado com informações importantes para o receptor através de um canal quântico, por exemplo via fibra óptica ou espaço livre. O transmissor registra a intensidade do pulso emitido e a informação da chave codificada,



enviando também sinais de sincronização ao receptor para permitir a detecção correta dos sinais do estado quântico.

Por fim, a medição do estado quântico pelo receptor consiste na aquisição da chave bruta nos processos de detecção e decodificação. O receptor primeiro seleciona aleatoriamente uma base de medição para medir os pulsos carregados com estados quânticos enviados pelo transmissor, detecta o sinal de fóton demodulado em detectores de fóton único e registra a resposta desses detectores para obter a chave bruta. O pós-processamento do protocolo BB84 é completado através da troca de informações entre as partes transmissoras e receptoras usando o canal clássico. Esse processo de destilação da chave usa autenticação para garantir a consistência e integridade das informações trocadas.

As empresas que hoje fornecem os equipamentos para QKD passaram por um longo processo de desenvolvimento laboratorial, testes em campo e testes pré-comerciais. Alguns desses produtos foram implementados pela indústria nos últimos anos, com destaque para empresas como a Toshiba e ID Quantique [8-9]. Já do ponto de vista da coexistência da tecnologia de QKD com a infraestrutura de telecomunicações existente, há inúmeros desafios a serem superados. As fibras ópticas instaladas são invariavelmente sujeitas a perturbações devido às mudanças nas condições ambientais e ao seu estresse físico, que por sua vez causam perturbações nos estados quânticos transmitidos. Elas também causam perdas de potência devido às emendas e curvas acentuadas. Adicionalmente, no uso compartilhado em sistemas WDM, o ruído existente provindo de amplificação óptica paralela também pode comprometer o desempenho da técnica de QKD.

Para avançar em larga escala de implantação comercial de sistemas QKD é necessário um extenso processo de padronização, que de fato vem ocorrendo. Atualmente, várias atividades de padronização em tecnologias quânticas estão em andamento em todo o mundo [10-11]. Todavia, apesar dos esforços dispensados por todos os atores envolvidos na iniciativa, ainda existem desafios significativos a serem superados para que o ecossistema integrado idealizado seja de fato estabelecido.

Em 2020 a Agência de Segurança Nacional dos EUA (*National Security Agency – NSA*) avaliou a usabilidade e as limitações técnicas atuais da criptografia quântica, em especial da técnica de QKD [12], listando cinco principais deficiências:



- QKD é somente uma solução parcial pois não possui um mecanismo de autenticação;
- QKD requer equipamento especial;
- QKD aumenta os custos de infraestrutura e os riscos de ameaças internas;
- Garantir e validar a QKD é um desafio significativo;
- QKD aumenta o risco de ataques de negação de serviço.

Uma publicação recente analisa e oferece caminhos para superar cada um desses problemas [13] e, dadas as suas propriedades complementares, o uso da técnica de QKD em combinação com os algoritmos de PQC parece fortalecer a estratégia de defesa pós-quântica.

CRIPTOGRAFIA PÓS-QUÂNTICA

De modo complementar, os novos algoritmos de PQC constituem uma resposta direta ao avanço da computação quântica e as suas implicações para a segurança dos sistemas criptográficos tradicionais. Alternativas começaram a ser exploradas desde os anos 2000, até que em 2016 o Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos EUA (*National Institute of Standards and Technology* – NIST) lançou uma chamada formal para submissões de algoritmos de criptografia pós-quântica, iniciando uma competição global para identificar, analisar e padronizar algoritmos de criptografia que possam resistir à computação quântica.

As principais abordagens que utilizam problemas matemáticos de difícil solução tanto na computação clássica quanto na quântica são [14-15]:

- *Lattice-based Cryptography*: algoritmos baseados em problemas de redes, como o LWE (*Learning With Errors*) e o SIS (*Short Integer Solution*). Exemplos incluem Kyber e Dilithium;
- *Code-based Cryptography*: baseada em problemas de decodificação de códigos de correção de erros, como o esquema McEliece;
- *Hash-based Cryptography*: algoritmos que utilizam funções *hash* para assinatura digital, como SPHINCS+;



- *Multivariate Polynomial Cryptography*: algoritmos baseados na dificuldade de solução de sistemas de equações polinomiais multivariadas, como o Rainbow;
- *Isogeny-based Cryptography*: baseada na dificuldade de encontrar isogenias entre curvas elípticas, como o SIKE.

Em julho de 2022, o NIST anunciou quatro algoritmos principais que avançaram para a fase final de padronização [16]:

- *CRYSTALS–Kyber*: um algoritmo de criptografia de chave pública baseado em problemas de rede conhecido por sua eficiência e segurança;
- *CRYSTALS–Dilithium*: um algoritmo de assinatura digital projetado para ser robusto e eficiente, também baseado em problemas de rede;
- *SPHINCS+*: um algoritmo de assinatura digital baseado em *hash*, notável por sua abordagem sem suposições, o que significa que sua segurança não depende de suposições matemáticas específicas;
- *FALCON*: outro algoritmo de assinatura digital baseado em problemas de rede, conhecido por seu tamanho de assinatura pequeno e alta segurança.

Os três primeiros já possuem versões finais das padronizações FIPS (*Federal Information Processing Standard*) [17-19], publicadas em agosto de 2024. Outros quatro algoritmos candidatos seguem para uma quarta rodada de estudos e avaliação: BIKE, Classic McEliece, HQC e SIKE.

O governo americano está adotando diversas iniciativas para preparar seus sistemas de segurança nacional para a era da computação quântica, focando na migração para criptografia pós-quântica. Nesse intuito, o Conjunto de Algoritmos Comerciais de Segurança Nacional (*National Security Algorithm Suite – CNSA*) é uma seleção de algoritmos criptográficos promulgado pela NSA que serve como base criptográfica para proteger as informações dos sistemas de segurança nacional dos EUA até o nível ultrassecreto. Em setembro de 2022, a NSA anunciou o CNSA 2.0, que inclui suas primeiras recomendações para algoritmos criptográficos pós-quânticos (*CRYSTALS–Kyber* e *CRYSTALS–Dilithium*) e espera uma migração completa dos equipamentos de redes de comunicação até 2030. Em dezembro de 2022, o governo americano estabeleceu a Lei de Preparação para Segurança Cibernética de Computação Quântica, que exige que as agências federais “migrem sistemas para criptografia pós-quântica, que seja resiliente contra os ataques de computadores quânticos e computadores padrão”.



CRIPTOGRAFIA QUÂNTICA NO CPQD

Alinhado às iniciativas da comunidade científica mundial e às necessidades particulares do Brasil na área de segurança cibernética no domínio quântico, o CPQD vem articulando atividades de PD&I para exploração das tecnologias de geração quântica de números aleatórios, distribuição quântica de chaves e algoritmos de criptografia pós-quântica.

Espera-se ainda a montagem de um *testbed* a partir de soluções comerciais para integração dessas tecnologias, permitindo seu uso por empresas e universidades parceiras para a realização de experimentos com aplicações em áreas como *blockchain*, inteligência artificial, redes de comunicação, computação em nuvem, simuladores e dispositivos seguros para a Internet das coisas.

CONCLUSÃO

A PQC é considerada segura com base no conhecimento atual. Entretanto, diferentemente da técnica de QKD, não oferece segurança incondicional. Se novos algoritmos quânticos forem desenvolvidos no futuro com a capacidade de resolver de modo mais eficiente os problemas matemáticos nos quais os algoritmos PQC são baseados, ela poderia ser comprometida. Alternativamente, a técnica de QKD constitui a solução mais segura a longo prazo, uma vez que apresenta segurança incondicional garantida por princípios físicos fundamentais da mecânica quântica.

Embora no momento ocorra uma batalha de convencimento para uso dessas duas tecnologias e se uma delas é mais eficiente do que a outra, é possível que ocorra a convivência das duas abordagens por algum tempo e talvez até uma hibridização [20] na sua adoção.



REFERÊNCIAS

- [1] W. Diffie and M. Hellman, “New Directions in Cryptography”. IEEE Transactions on Information Theory, vol. 22, no. 6, pp. 644–654, November 1976. <https://doi.org/10.1109/TIT.1976.1055638>.
- [2] Ralph C. Merkle, “Secure Communications Over Insecure Channels”. Communications of the ACM, vol. 21, no. 4, pp.294–299, 1978. <https://doi.org/10.1145/359460.359473>.
- [3] P. W. Shor, “Algorithms for Quantum Computation: Discrete Logarithms and Factoring”. Proceedings of the 35th Annual Symposium on Foundations of Computer Science, pp. 124–134, 1994. <https://doi.org/10.1109/SFCS.1994.365700>.
- [4] Lov K. Grover, “A Fast Quantum Mechanical Algorithm for Database Search”. Proceedings of the 28th ACM Symposium on Theory of Computing (STOC), pp. 212–219, 1996. <https://doi.org/10.1145/237814.237866>. Updated version available at <https://doi.org/10.48550/arXiv.quant-ph/9605043>.
- [5] Y. Cao, Y. Zhao, Q. Wang, J. Zhang, S. X. Ng and L. Hanzo, "The Evolution of Quantum Key Distribution Networks: On the Road to the Qinternet," in IEEE Communications Surveys & Tutorials, vol. 24, no. 2, pp. 839-894, Secondquarter 2022. <https://doi.org/10.1109/COMST.2022.3144219>.
- [6] Bennett, C. H. and Brassard, G., “Quantum Cryptography: Public Key Distribution and Coin Tossing”. Proceedings of the International Conference on Computers, Systems & Signal Processing, Bangalore, India, pp. 175-17, 1984. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2003.06557>.
- [7] Bennett, C. H., Bessette, F., Brassard, G., et al., “Experimental Quantum Cryptography”. Journal of Cryptology, vol. 5, pp. 3–28, 1992. <https://doi.org/10.1007/BF00191318>.
- [8] R. Daws, “Toshiba and Orange demo quantum-secure fibre data transmission”, Telecoms Tech News, February 22, 2024, disponível em <https://www.telecomstetnews.com/news/2024/feb/22/toshiba-orange-demo-quantum-secure-fibre-data-transmission/>.
- [9] R. Le Maistre, “SK Telecom, IDQ et al form Quantum Alliance”, TelecomTV, Mar 8, 2024, disponível em: <https://www.telecomtv.com/content/security/sk-telecom-idq-et-al-form-quantum-alliance-49878/>.
- [10] Liu, R., et al.: Towards the industrialization of quantum key distribution in communication networks: a short survey. IET Quant. Comm. 3(3), 151– 163 (2022). <https://doi.org/10.1049/qtc2.12044>.
- [11] Van Deventer, O., Spethmann, N., Loeffler, M. et al. Towards European standards for quantum technologies. EPJ Quantum Technol. 9, 33 (2022). <https://doi.org/10.1140/epiqt/s40507-022-00150-1>.
- [12] National Security Agency (NSA). Quantum key distribution (QKD) and quantum cryptography (QC). <https://www.nsa.gov/Cybersecurity/Quantum-Key-Distribution-QKD-and-Quantum-Cryptography-QC/>.
- [13] Renato Renner and Ramona Wolf, “The debate over QKD: A rebuttal to the NSA’s objections”. arXiv [quant-ph]. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2307.15116>.
- [14] Bernstein, D., Lange, T., “Post-Quantum Cryptography”. Nature, vol. 549, pp. 188–194, 2017. <https://doi.org/10.1038/nature23461>.
- [15] Daniel J. Bernstein, Johannes Buchmann, and Erik Dahmen (editors). Post-Quantum Cryptography. Springer Berlin, Heidelberg, ISBN 9783540887010, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-88702-7>.
- [16] NIST IR 8413-upd1. Status Report on the Third Round of the NIST Post-Quantum Cryptography Standardization Process. <https://doi.org/10.6028/NIST.IR.8413-upd1>.



- [17] FIPS 203. Module-Lattice-Based Key-Encapsulation Mechanism Standard. August 2024. <https://doi.org/10.6028/NIST.FIPS.203>.
- [18] FIPS 204. Module-Lattice-Based Digital Signature Standard. August 2024. <https://doi.org/10.6028/NIST.FIPS.204>.
- [19] FIPS 205. Stateless Hash-Based Digital Signature Standard. August 2024. <http://doi.org/10.6028/NIST.FIPS.205>.
- [20] D. Marchsreiter and J. Sepúlveda, "A PQC and QKD Hybridization for Quantum-Secure Communications", 26th Euromicro Conference on Digital System Design (DSD), Golem, Albania, 2023, pp. 545-552, <https://doi.org/10.1109/DSD60849.2023.00081>



Implantação de um laser de altíssima intensidade como uma infraestrutura científica multiusuário no Brasil

Nilson Dias Vieira Junior¹ e Ricardo Elgul Samad²
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN
[¹nilsondiasvieirajr@gmail.com](mailto:nilsondiasvieirajr@gmail.com), [²resamad@gmail.com](mailto:resamad@gmail.com)

RESUMO: Foi aprovado pela FINEP um projeto para a implantação de um sistema laser de intensidade relativística, destinado a servir como infraestrutura de pesquisa multiusuário. O laser será instalado no IPEN e deverá entrar em operação em 2026. O laser, com potência de pico de 15 TW, gerará pulsos de 35 fs e 500 mJ em 800 nm, a 10 Hz. Este sistema funcionará, inicialmente, como um acelerador compacto de elétrons e prótons. Também poderá criar condições extremas semelhantes às encontradas no interior das estrelas e possibilitará a microfusão nuclear, abrindo novos horizontes no campo da fotônica nuclear. Essas características ampliarão o espectro de radiação eletromagnética disponível à comunidade científica brasileira.

Palavras-chave: Aceleradores compactos a laser. Condições extremas. Fotônica nuclear. Lasers relativísticos. Microfusão nuclear.

ABSTRACT: FINEP has approved a project to implement a relativistic intensity laser system, intended to serve as a multi-user research infrastructure. The laser will be installed at IPEN and is expected to begin operating in 2026. The laser, with a peak power of 15 TW, will generate 35 fs, 500 mJ pulses at 800 nm, at 10 Hz. This system will initially function as a compact electron and proton particle accelerator. It will also be able to create extreme conditions similar to those found inside stars and will enable nuclear micro-fusion, opening new horizons in the field of nuclear photonics. These characteristics will expand the spectrum of electromagnetic radiation available to the Brazilian scientific community.

Keywords: Compact accelerators. Extreme conditions. Nuclear photonics. Relativistic Lasers. Nuclear micro-fusion.

<http://doi.org/10.5281/zenodo.14659180>

INSERÇÃO INTERNACIONAL DO PROJETO NO CENÁRIO CIENTÍFICO

A interação da luz com a matéria tem contribuído significativamente para o conhecimento humano. Aproximadamente um terço dos Prêmios Nobel em Física está relacionado a essa área. A invenção do laser em 1960 e a técnica de amplificação de pulsos com varredura de frequência (*Chirped Pulse Amplification – CPA*) em 1985 foram marcos importantes reconhecidos com os prêmios Nobel de 1964 para Townes, Basov e Prokhorov, e de 2018 para Mourou e Strickland, respectivamente. A CPA elevou a intensidade luminosa dos lasers para mais de 10^{23} W/cm² [1] como mostrado na figura 1, uma evolução de 24 ordens de magnitude em comparação com a intensidade solar de 0,1 W/cm² na superfície terrestre.

Atualmente, há uma corrida global para desenvolver sistemas com maior potência, visando alcançar o limite de Schwinger [2] e criar matéria do vácuo, liderada pelo projeto chinês do laser de 100 PW [3]. As intensidades focalizadas, possibilitadas por sistemas laser atualmente em operação, geram campos elétricos, magnéticos e pressões extremas, similares às encontradas no interior de estrelas, permitindo avanços na astrofísica experimental em escala de laboratório, assim como outras aplicações como a aceleração de partículas por laser, estudos de microfusão e geração dos eventos mais curtos produzidos pela humanidade, na escala de attossegundos.

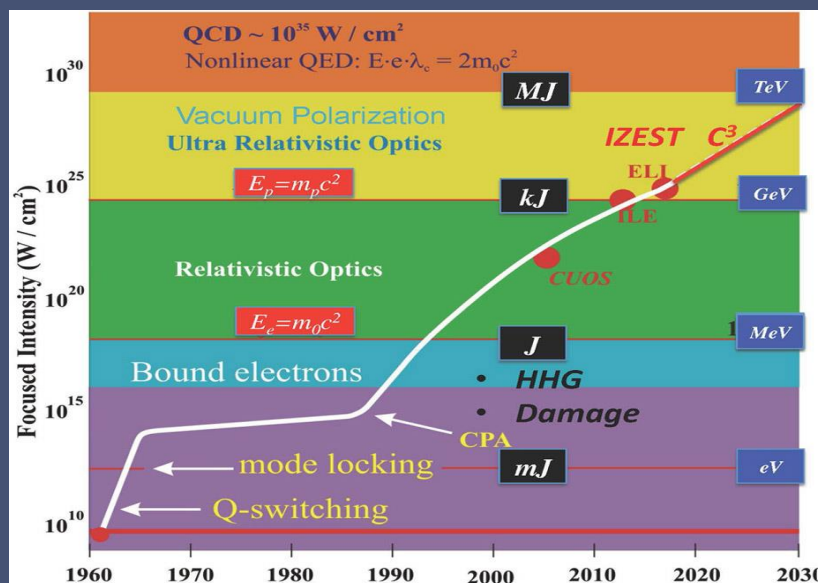


Figura 1 - Evolução da intensidade dos lasers e indicação dos eventos científicos em cada patamar. (reproduzido de Mourou e Tajima [4]).



No início deste século, a OCDE recomendou à IUPAP (*International Union of Pure and Applied Physics*) a criação do Comitê Internacional de Lasers de Ultra-Alta Intensidade (ICUIL), com base em estudos do Fórum de Ciências Global sobre lasers de alta intensidade e curta duração. Esse comitê foi fundado em 2004 [5], e o Brasil participou das reuniões iniciais por iniciativa do Conselho Superior da FAPESP. Atualmente, há cerca de uma centena de sistemas laser de intensidade relativística ($> 10^{19} \text{ W/cm}^2$) no mundo, mas nenhum no hemisfério sul, como mostrado na figura 2 [6]. Para suprir essa ausência, propusemos à Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) implementar no país uma infraestrutura para realizar variados experimentos em áreas como física nuclear, eletrônica quântica, física de plasmas, de estado sólido e biologia, e suas aplicações. A CNEN encampou a proposta para criar este laboratório no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), que é um de seus institutos. Exemplos de iniciativas similares, de maior escala, incluem o ELI [7] (*Extreme Light Infrastructure*), as redes LaserNetUS [8] e Laserlab-Europe [9], além de programas na Ásia.

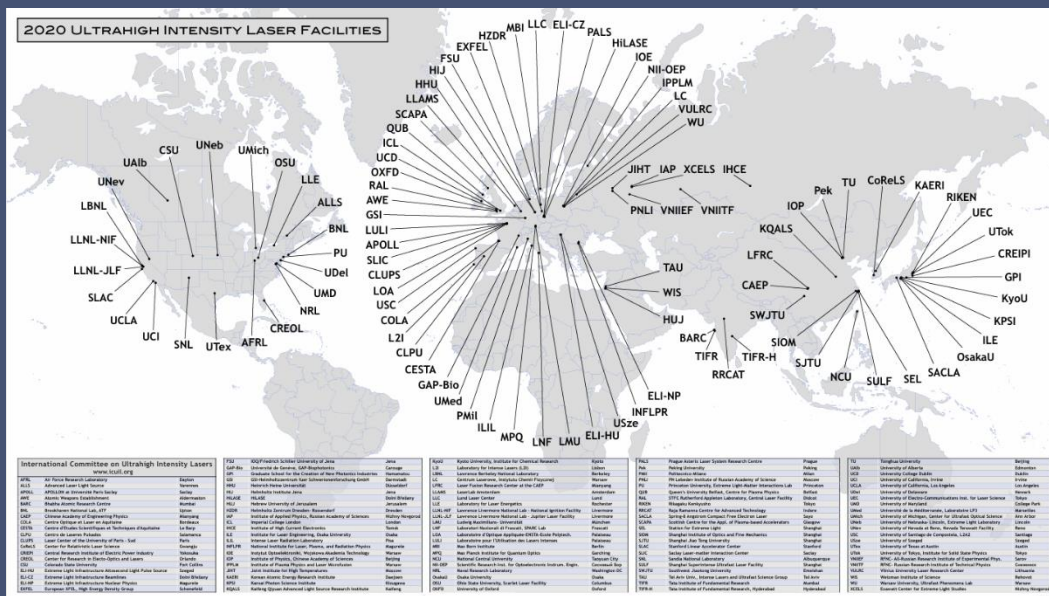


Figura 2 - Localização dos sistemas lasers com intensidades maiores que 10^{19} W/cm^2 .

A rede LaserNetUS, na América do Norte, mostrada na figura 3, possui 13 laboratórios, incluindo o laser Diocles, da Universidade de Nebraska-Lincoln (UNL). O IPEN colaborou com a UNL de 2017 a 2023, com apoio do projeto SPRINT FAPESP

#2018/25961-7. Esse projeto se expandiu e foi complementado pelo projeto K097, aprovado no ciclo 3 da LaserNetUS, financiado pelo Departamento de Energia dos EUA (DoE/USA). Esta iniciativa visou a aceleração de elétrons via técnica LWFA [10] (*Laser Wakefield Acceleration*), para ser testada tanto no laser Diocles da UNL quanto no do IPEN, em um regime não linear com intensidades intermediárias.

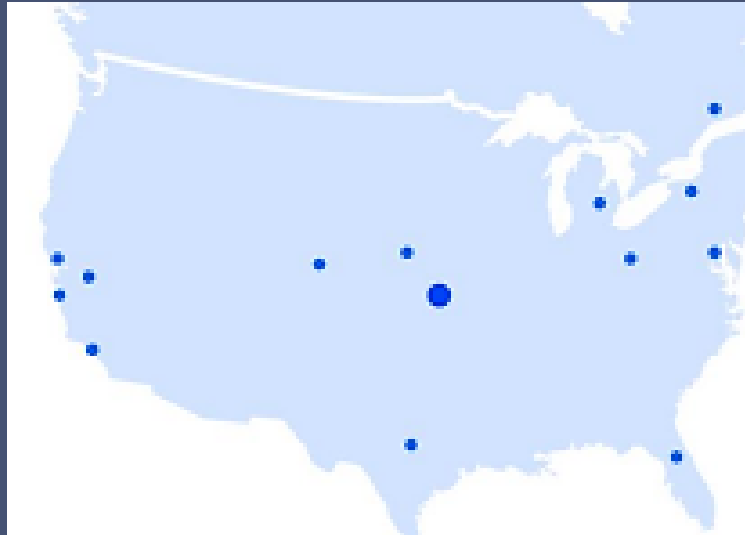


Figura 3 - Lasers de alta intensidade compoendo a organização LaserNetUS [8].

Esta colaboração objetivou, como prova de conceito em fotônica nuclear, utilizar feixes de elétrons acelerados por lasers para gerar raios γ por Bremsstrahlung, e induzir reações nucleares para produzir o radioisótopo ^{99}Mo [11]. Este radioisótopo decai no ^{99}Tc , que é amplamente usado na radiofarmácia [12] mundial, atendendo a 2 milhões de procedimentos anuais no Brasil, e o IPEN é responsável por 90% de sua produção. O ^{99}Mo é atualmente gerado em reatores nucleares de pesquisa, e existe uma busca por rotas alternativas para a sua produção. Uma possibilidade é o uso de elétrons acelerados por laser, com potencial de simplificar, baratear e descentralizar a produção deste radioisótopo. Simulações iniciais estimaram a capacidade de gerar ^{99}Mo , e agora usamos aprendizado de máquina para aprimorar a geração de feixes de elétrons e otimizar o rendimento das reações fotonucleares, já que as simulações mostram que os primeiros resultados foram insuficientes para atender à demanda médica.



Os resultados obtidos na colaboração com a LaserNetUS nos permitiram especificar um sistema laser para a implementação de uma infraestrutura de pesquisa no Brasil. Para maior flexibilidade experimental, optamos por um sistema com 15 TW de potência, gerando pulsos de 35 fs e 500 mJ, com taxa de repetição de 10 Hz, e capacidade de focalização do feixe para próximo do limite de difração. Nosso grupo submeteu esta proposta à chamada de Centros Temáticos 2023 da FINEP, com o título “Lasers de ultra-alta intensidade: uma infraestrutura científica para estudo da matéria em condições extremas”, e recebemos a aprovação em outubro de 2024. Este sistema terá a capacidade de acelerar elétrons e prótons, e produzir nêutrons, em pacotes com duração de picossegundos ou menos, além de ser adequado como plataforma para novos experimentos como em microfusão nuclear e plasmas de alta temperatura, assim como testar novos processos de aceleração.

A implementação deste projeto visa dotar o Brasil de uma infraestrutura de pesquisa com intensidades relativísticas, proporcionando oportunidades de formação e pesquisa local, além de conectar jovens cientistas a grandes centros internacionais. Atualmente, dezenas de milhares de cientistas trabalham na área globalmente, enquanto o Brasil tem poucos profissionais e estudantes atuantes, limitando seu acesso aos avanços científicos e tecnológicos resultantes destas atividades. Com este equipamento, o primeiro desafio será a aceleração de elétrons em regime não-linear para energias relativísticas; o próximo será a aceleração de prótons e subsequente criação de uma fonte de nêutrons impulsionada por laser via reações nucleares, alinhando-se com tendências globais e possibilitando futuras aplicações industriais e científicas. A figura 4 mostra a energia cinética de prótons acelerados por pulsos relativísticos em função da intensidade do laser. Com o laser de 15 TW proposto, poderemos atingir $2 \cdot 10^{19} \text{ W/cm}^2$ de intensidade, indicada pela linha vermelha na figura 4, gerando prótons com energias superiores a 10 MeV, capazes de induzir uma grande quantidade de reações nucleares no topo da mesa óptica, inaugurando o campo de fotônica nuclear no país. Com essas radiações, pode-se ampliar o espectro eletromagnético gerado para o VUV e até raios γ . Além dos pulsos laser e de partículas estarem sincronizados, o que possibilita experimentos de bombeio-prova, esses

fenômenos ocorrem em escalas de tempo muito curtas, até attossegundos, permitindo investigação em novas áreas.

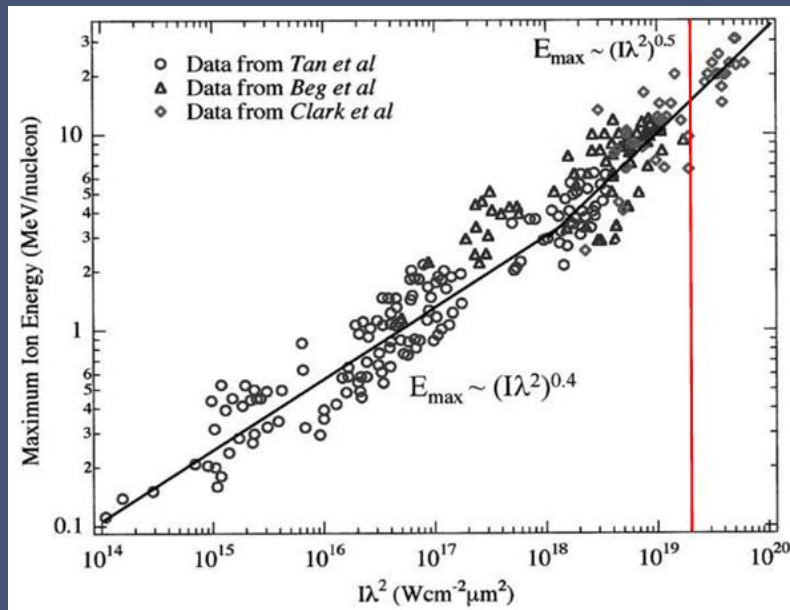


Figura 4 - Evolução da energia cinética dos prótons em função da intensidade dos lasers[13].

As atividades descritas estão em fase inicial de entendimento, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, e o sistema no IPEN é um ponto de partida em torno do qual novas atividades poderão ser nucleadas. Os grandes laboratórios globais também buscam novas ideias e estão abertos a colaborações, como o grupo do IPEN já realizou com a LaserNetUS. Em setembro de 2024, a conferência ICUIL 2024 promoveu um workshop sobre a integração da ciência de lasers de alta intensidade na América Latina, incentivando a cooperação local e futuras alianças com grandes centros. O primeiro passo será formar uma comunidade de usuários, tendo como exemplo o LNLS, preparando o Brasil para se integrar a essa ciência em nível global e futuramente construir uma grande infraestrutura científica de lasers de alta intensidade.

CRONOGRAMA E PREPARAÇÃO DE PROPOSTAS

A adequação do laboratório do IPEN para a operação do laser, juntamente com o seu comissionamento e montagem e instrumentalização de uma câmara de experimentos em vácuo, deverá levar 18 meses após a liberação de recursos. Com isso,



a previsão de entrada em operação é para meados de 2026, e após testes e ajustes iniciais, estimamos poder executar propostas externas de utilização no 2º semestre de 2026. O sistema será instalado no campus da USP em São Paulo, no Centro de Lasers e Aplicações do IPEN, instituto da Comissão Nacional de Energia Nuclear, e será gerido pelo Dr. Nilson Dias Vieira Junior, e coordenado tecnicamente pelo Dr. Ricardo Elgul Samad.

Interessados em desenvolver ideias com este sistema podem contatar um dos coordenadores, que encaminharão as propostas ao grupo de apoio do projeto, composto por 31 pesquisadores de diversas áreas. As propostas passarão por uma avaliação final de viabilidade experimental e mérito científico/tecnológico. A comunidade científica é convidada a submeter projetos, individualmente ou em grupos, para explorar essa infraestrutura, que visa criar provas de primeiros princípios. Haverá uma dinâmica de aprendizado conjunto, alinhando o Brasil aos avanços globais na área.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Dr. Spero Penha Morato e à Dra. Martha Marques Ferreira Vieira pela revisão criteriosa deste texto de divulgação e aos órgãos de suporte financeiro FINEP, FAPESP e CNPq.



REFERÊNCIAS

- [1] J. W. Yoon, et al., "Realization of laser intensity over 10^{23} W/cm²," *Optica* 8, 630-635 (2021). DOI:[10.1364/optica.420520](https://doi.org/10.1364/optica.420520)
- [2] J. Schwinger, "On Gauge Invariance and Vacuum Polarization," *Phys. Rev.* 82, 664-679 (1951). DOI:[10.1103/PhysRev.82.664](https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.664)
- [3] Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, "The front end of Station of Extreme Light (SEL) 100 PW laser facility in Shanghai" (2024), acessado em outubro 2024, http://english.siom.cas.cn/Newsroom/rp/202207/t20220701_307101.html.
- [4] "Exploring fundamental physics at the highest-intensity laser frontier", in *News from SPIE*, (2012), p. <https://spie.org/news/4221-exploring-fundamental-physics-at-the-highest-intensity-laser-frontier#> =
- [5] The International Committee on Ultra-High Intensity Lasers, "ICUIL History" (2024), acessado em outubro 2024, 2024, <https://www.icuil.org/about-icuil/history.html>.
- [6] The International Committee on Ultra-High Intensity Lasers, "ICUIL World Map" (2024), acessado em outubro 2024, 2024, <https://www.icuil.org/downloadss/laserlabs.html?highlight=WyJ3b3JsZCIsIndvcmxkI3MlLCJtYXAiLCJ3b3JsZCBtYXAiXQ==>.
- [7] ELI-ERIC, "ELI" (2024), acessado em outubro 2024, 2024, <https://eli-laser.eu/>.
- [8] U.S. Department of Energy - Office of Science, "High Intensity Laser Research | LaserNetUS" (2023), acessado em <https://lasernetus.org/>.
- [9] MBI Laserlab Europe, "Laserlab Europe" (2024), acessado em outubro 2024, 2024, <https://www.laserlab-europe.eu/>.
- [10] E. P. Maldonado, et al., "Study of quasimonoenergetic electron bunch generation in self-modulated laser wakefield acceleration using TW or sub-TW ultrashort laser pulses," *AIP Adv.* 11, 065116 (2021). DOI:10.1063/5.0052831
- [11] N. D. Vieira, et al., "Laser wakefield electron accelerator: possible use for radioisotope production," in *2021 SBFoton International Optics and Photonics Conference (SBFoton IOPC)*, eds., of 1-6 (2021). DOI:10.1109/SBFotonIOPC50774.2021.9461976
- [12] IPEN, "CENTRO DE RADIOFARMÁCIA" (2024), acessado em outubro 2024, 2024, https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=632.
- [13] I. Spencer, et al., "Laser generation of proton beams for the production of short-lived positron emitting radioisotopes," *Nucl. Instrum. Meth. B* 183, 449-458 (2001). DOI:10.1016/s0168-583x(01)00771-6



Uso de assinaturas ópticas como ferramenta aplicada à engenharia de defeitos

Yina Julieth Onofre Ramirez¹, Ana Luiza Costa Silva¹ e Marcio Peron Franco de Godoy¹

¹ Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

mgodoy@ufscar.br

RESUMO: As demandas crescentes por soluções energéticas, ambientais e tecnológicas exigem o desenvolvimento ou aprimoramento de materiais com funcionalidades específicas. Em óxidos semicondutores, o controle dos defeitos estruturais através de ajustes no processo de síntese, tratamento térmico e adição de impurezas mostra-se eficaz para modular algumas propriedades funcionais e, adicionalmente, induz algumas alterações nas propriedades de emissão óptica. Estas alterações permitem identificar algumas “assinaturas” correlacionadas às modificações introduzidas e podem ser exploradas por meio da técnica de espectroscopia de fotoluminescência. Neste artigo, apresentamos algumas destas assinaturas que, vinculadas a uma abordagem de engenharia de defeitos, oferecem uma alternativa para a otimização de determinadas funcionalidades do ZnO em aplicações como dispositivos optoeletrônicos e sensores de gás.

Palavras-chave: Engenharia de defeitos. Fotoluminescência. Óxidos semicondutores.

ABSTRACT: The increasing demands for energy, environmental sustainability, and technological solutions require developing or enhancing materials with specific functionalities. In semiconductor oxides, controlling structural defects through adjustments in the synthesis process, annealing, and the addition of impurities proves to be effective and, additionally, induces some changes in optical properties. These changes make it possible to identify some “signatures” correlated to the modifications introduced and can be explored using the photoluminescence spectroscopy technique. In this article, we show some of these signatures that, linked to a defect engineering approach, offer an alternative for optimizing some ZnO functionalities in applications such as optoelectronic devices and gas sensors.

Keywords: Defect engineering. Photoluminescence. Semiconductor oxides.

<http://doi.org/10.5281/zenodo.14699751>



INTRODUÇÃO

Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU [1] demandam novas inovações tecnológicas que se correlacionam com a produção de materiais acessíveis e com características específicas que permitem o aprimoramento de funcionalidades. De fato, a pesquisa em materiais avançados é uma área promissora, englobando metais, dielétricos, orgânicos e biológicos, assim como estruturas híbridas. Dentre este amplo conjunto, os óxidos semicondutores destacam-se devido a sua robustez e possuem grande potencial para oferecer soluções em diversas áreas: no campo energético (células solares, supercapacitores, baterias), no sensoriamento (sensores de gases poluentes, fotocondutores) e de componentes eletroeletrônicos (varistores, transistores, tiristores e outros dispositivos de alta potência). As propriedades dos óxidos semicondutores podem ser moduladas por meio de estratégias relacionadas à produção, como dopagem ou controle de defeitos estruturais. Além de suas aplicações funcionais, é interessante notar a sensibilidade de suas propriedades ópticas a estes mecanismos de controle e, uma das formas de avaliá-los de maneira não-destrutiva e eficiente, é através da espectroscopia de fotoluminescência (PL).

Neste artigo, apresentamos uma introdução ao tema de engenharia de defeitos, utilizando a PL como uma ferramenta interessante de diagnóstico na caracterização de materiais. Em particular, trabalhamos com este enfoque no Grupo de Óxidos Semicondutores (GOx) da UFSCar (www.gox.ufscar.br), onde adquirimos experiência no crescimento e caracterização de filmes finos obtidos pela técnica de spray-pirólise, com destaque à fenomenologia em sistemas fotoassistidos.

EMISSÕES ÓPTICAS

A interação da luz com a matéria é explorada por cientistas desde o final do século XIX e revelou comportamentos fascinantes relativos à natureza dos átomos e ao advento da física quântica. Ao absorver luz de um determinado comprimento de onda, os elétrons constituintes do átomo ganham energia, "saltando" de um estado de menor energia, chamado estado fundamental, para um estado de maior energia, denominado



estado excitado. Porém, como a natureza age no sentido de minimizar a energia, logo estes elétrons retornam ao estado fundamental, liberando a energia excedente na forma de luz – um fóton – cuja energia corresponde exatamente à diferença entre estes dois estados. O resultado é uma emissão de luz com comprimento de onda bem definido, formando padrões únicos para cada elemento químico – uma espécie de assinatura espectral – que evidencia a natureza quântica da matéria, teoria essa que foi desenvolvida durante o século XX, desde o modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio até modelos mais sofisticados para átomos complexos. A Figura 1(a) mostra as transições que originam as assinaturas ópticas para o íon de érbio (Er^{3+}): após a absorção discreta de luz na região do ultravioleta (por exemplo, $\sim 3,6$ eV), esse íon pode emitir luz em diversas energias ao retornar ao seu estado original [2], como esquematizado no diagrama.

Em um sólido, por outro lado, os níveis discretos de energia se sobrepõem, formando bandas de energia com algumas características análogas ao átomo isolado: a última banda ocupada por elétrons é chamada de banda de valência (BV), enquanto a outra é conhecida como banda de condução (BC). Em materiais isolantes e semicondutores, essas bandas são separadas por uma região proibida, chamada de *bandgap*, como esquematizado na Figura 1(b). Quando um sólido é iluminado por um fóton de energia igual ou superior ao valor do *bandgap* (E_g) deste material, os elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução, deixando um buraco ou lacuna na BV – Figura 1(b). Após estes portadores fotoexcitados sofrerem um processo de termalização, relaxando para os pontos de energia mínima na banda de condução e valência, eles se recombinam liberando energia na forma de luz com valores próximos a E_g . Esse fenômeno é denominado de fotoluminescência (PL).

A natureza dos materiais semicondutores, com um comportamento elétrico entre metais e isolantes, deve-se à formação de níveis discretos de energia dentro deste *bandgap*, relacionados a defeitos ou impurezas na estrutura cristalina. Esses defeitos podem ser intencionais, como na dopagem — controlando a concentração de elementos adicionais inseridos na rede cristalina — ou não intencionais, resultantes de contaminação ou perda de estequiometria durante o processo de síntese. Alguns defeitos comuns são as vacâncias e os elementos intersticiais. As vacâncias correspondem à ausência de um ou mais átomos na estrutura cristalina, enquanto os

átomos intersticiais são aqueles que se deslocam de suas posições originais, causando distorções na rede cristalina. Controlar o tipo e a densidade destes defeitos intrínsecos é uma maneira de otimizar algumas funcionalidades tais como a absorção e emissão ópticas, a sensibilidade da superfície a determinados analitos e as características da condução eletrônica, determinando uma estratégia atraente de modulação de propriedades chamada de engenharia de defeitos.

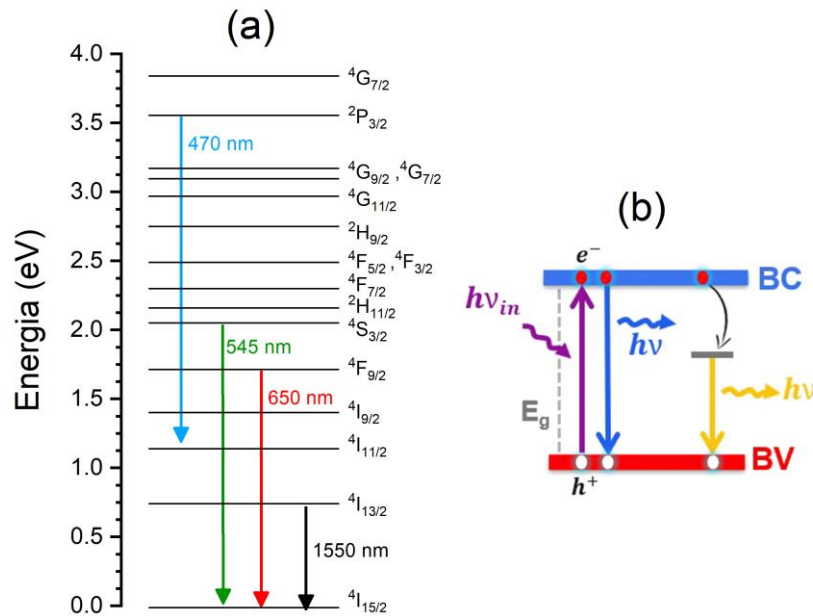


Figura 1 - (a) Diagrama de energia do íon de érbio (Er^{3+}) com suas transições de energia características. (b) Modelo de bandas de um semiconductor indicando o *bandgap* (E_g), os processos de excitação ($h\nu_{in}$) e emissão ($h\nu$) de luz e ilustrando o comportamento dos pares de elétrons (e^-) e buracos (h^+) durante a interação com a luz.

ENGENHARIA DE DEFEITOS EM FILMES DE ZNO

O processo de preparação de amostras por spray-pirólise baseia-se na pulverização de uma solução precursora sobre um substrato aquecido a uma temperatura que favorece a pirólise do precursor em condições de atmosfera ambiente. A facilidade em alterar o precursor permite uma versatilidade na produção de óxidos binários, ligas ternárias e compósitos de maneira sustentável, com custos reduzidos e potencial para escalonamento da produção. No caso do óxido de zinco (ZnO), o precursor utilizado é o acetato de zinco. Para ajustar as propriedades deste óxido e torná-lo adequado para diversas aplicações, como fotocatalise, fotocondução e sensores de gás,



empregam-se duas principais estratégias para modificar a cristalinidade e os defeitos na estrutura do material: (i) durante a síntese, variando a concentração do precursor, e (ii) por meio de tratamentos térmicos em atmosfera controlada em filmes já formados. Em ambos os casos, as propriedades de fotoluminescência oferecem uma ferramenta valiosa para investigação.

Em materiais com *bandgap* largo, como o ZnO, as emissões ópticas geralmente se dividem em duas bandas principais: uma na região do ultravioleta, associada ao *bandgap*, e outra na região do visível-infravermelho, relacionada aos defeitos. Em amostras de ZnO com boa qualidade cristalina, a emissão no ultravioleta é intensa, situada em torno de 370 nm, enquanto a região do visível exibe uma banda larga resultante da sobreposição de diversas emissões de níveis de defeitos, conforme mostrado na Figura 2. A identificação da natureza desses níveis é um tema controverso na literatura, mas nossos estudos colaborativos com Cabral *et al.* [3] sugerem que as emissões de menor energia (1,8 eV) estão associadas às vacâncias de zinco, enquanto as de maior energia (2,5 eV) correspondem a oxigênio intersticial. A banda amarela, com energia de 2,1 eV, foi historicamente atribuída às vacâncias de oxigênio e, apesar de esses defeitos ocorrerem com facilidade devido à sua menor energia de formação, sua probabilidade de emissão óptica é baixa. Com o auxílio de cálculos envolvendo a teoria do funcional densidade (DFT), atribuímos esta faixa de emissão aos defeitos ionizados de oxigênio intersticial e/ou complexos de vacâncias de oxigênio e zinco.

O tratamento térmico *a posteriori*, realizado a 500 °C em atmosfera controlada, contribui para um melhor ordenamento cristalino, possibilitando um aumento no tamanho dos cristalitos em até 100%. É interessante notar o efeito da atmosfera controlada em tratamentos térmicos nesta faixa de temperatura nas emissões ópticas (Fig. 2(a)). Em uma atmosfera inerte (Argônio), inferimos uma redução na densidade de defeitos devido à diminuição da intensidade da emissão no visível. Entretanto, nota-se também o deslocamento do pico de emissão no UV, demonstrando um aumento na densidade de armadilhas rasas próximas às bandas eletrônicas de condução e valência. Para atmosferas oxidantes e redutoras, existe a possibilidade de induzir determinados defeitos e, do ponto de vista de emissões ópticas, isso é evidenciado pelo forte acréscimo da banda no visível e o deslocamento para menores energias da emissão associada ao *bandgap*. A análise qualitativa destes espectros revela um aumento da



densidade de vacâncias de zinco (1,8 eV), quando empregada uma atmosfera de nitrogênio. Isso sugere uma natureza redutora nas reações de superfície dentro da faixa de temperatura empregada. Por outro lado, quando o ZnO é tratado em atmosfera de oxigênio, observa-se um aumento na emissão associada a complexos de vacâncias ionizados.

Outra estratégia no controle de defeitos no ZnO ocorre durante o processo de síntese. Como a formação do filme ocorre devido à pirólise da substância precursora contida em uma solução aquosa pulverizada, procura-se variar a concentração do agente precursor através da variável molaridade M (número de mols por litro de solvente). A Figura 2(b) exibe a fotografia de filmes de ZnO com mesma espessura preparados com o emprego de uma molaridade de acetato de zinco de 5×10^{-1} , com aparência opaca, e de 5×10^{-3} , com alta transparência.

No caso de menor molaridade, como há um número menor de moléculas que contém Zn, aumenta-se seu livre caminho médio, maximizando a formação de nucleações com a conseqüente melhoria na cristalinidade do filme, em um processo semelhante à deposição de vapor químico. No entanto, em molaridades maiores, nota-se um filme com aspecto mais granular. Os espectros de luminescência na Figura 2(b) também corroboram estas observações, exibindo uma emissão relativa muito baixa da banda de defeitos do visível em comparação à emissão da amostra opaca. Em condições de temperatura ambiente, a emissão no ultravioleta do filme transparente, em 3,288 eV, também se encontra em uma região mais próxima ao *bandgap* aceito do ZnO (3,370 eV), com uma largura de linha de 215 meV, em contraste com o ZnO opaco, centrado em 3,067 eV, com largura de linha de 320 meV. Investigações em função da temperatura permitem um estudo mais aprofundado sobre a natureza destas emissões.

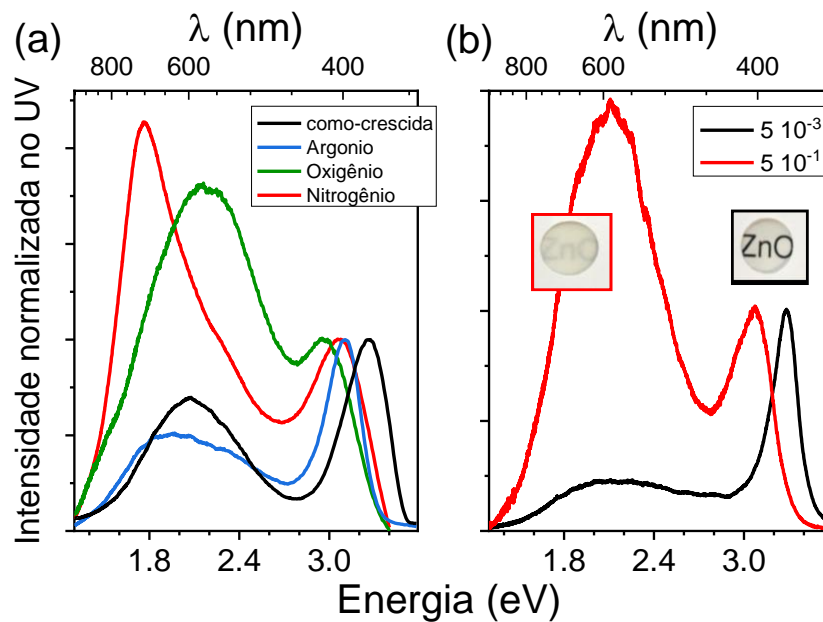


Figura 2 - Os espectros de fotoluminescência de ZnO obtidos em temperatura ambiente com excitação em 325 nm evidenciam duas abordagens: (a) efeitos de tratamento térmico em atmosfera controlada e (b) efeitos de condição de síntese associadas à molaridade da solução precursora empregada na spray-pirólise.

Em outra abordagem, quando um elemento diferente (impureza) é incorporado ao sólido, ocorre uma distorção no arranjo inicial de átomos devido ao deslocamento da posição inicial dos átomos. Isto afeta a interação eletrostática entre seus vizinhos, resultando no aumento ou diminuição de E_g . No caso da incorporação de íons de metais de transição (MT) ou terras-raras (TR), o campo elétrico (campo cristalino) da matriz causa também um desdobramento da energia dos orbitais atômicos da impureza. Esta separação de energia (orbitais d dos metais de transição e os orbitais f das terras raras) dá origem a emissões ópticas específicas, considerando as transições eletrônicas permitidas, os sítios de ocupação tetraédricos ou octaédricos, e a valência destes íons. Um bom exemplo ocorre na utilização do ZnO como matriz. Quando dopado com um elemento que possui estados de valência distintos, a PL pode ser uma ferramenta complementar para determinar a ocupação do dopante na rede cristalina, como no caso do cobalto (Co), que apresenta os estados de oxidação mais comuns +2 e +3 em coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente.

A Figura 3(a) exibe a emissão óptica do ZnO dopado com cobalto (MT) também preparado por spray-pirólise. Nota-se uma emissão na região vermelha do espectro visível em 1,85 eV associada à transição eletrônica entre os níveis de energia 2E e 4A_2 .



Esta emissão é uma assinatura característica do íon na valência +2 (Co^{2+}), indicando uma alta probabilidade de ocupação substitucional do Co no lugar do Zn em um sítio tetraédrico da estrutura cristalina do ZnO. Adicionalmente, no ZnO puro, observa-se uma banda de emissão larga, mas de baixa intensidade, ao redor de 2,25 eV. Quando dopado com cobalto, evidencia-se uma emissão mais intensa, dominante ao redor de 2,66 eV (região azul). Esta sintonização de defeitos por meio de impurezas oferece a possibilidade de correlacionar determinadas características que potencializam o desempenho do material em diversas aplicações, como no caso de sensores de gás de ozônio. A dopagem com cobalto acarretou uma detecção seletiva do gás ozônio 36 vezes maior do que para uma matriz de ZnO pura, com a vantagem de detecção de níveis tão baixos quanto 21 ppb[4].

A mesma estratégia adotada para alterar a cristalinidade durante a síntese (através da molaridade da solução precursora) causa efeitos interessantes na emissão óptica de íons terra-raras como no caso do érbio exibido na Figura 3(b). A emissão do Er^{3+} no infravermelho em torno de 1,5 μm (0,8 eV), atribuída à transição $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$, é utilizada amplamente na tecnologia de comunicações por fibra óptica[5]. Podemos notar que a cristalinidade da matriz impactou na largura de linha da emissão dominante de 5,2 meV para 7,1 meV conforme a cristalinidade decresce. Por outro lado, uma deconvolução indica um maior efeito *Stark* no caso da cristalinidade aprimorada, uma vez que o campo médio cristalino aumenta para um maior ordenamento dos cristalitos hexagonais que constituem a matriz de ZnO[5]. Do ponto de vista de aplicações, as bandas estreitas são preferíveis na comunicação óptica tradicional e amplificação de canais específicos, enquanto as bandas largas são necessárias para sistemas de multiplexação em larga escala, amplificadores e sensores ópticos multifuncionais.

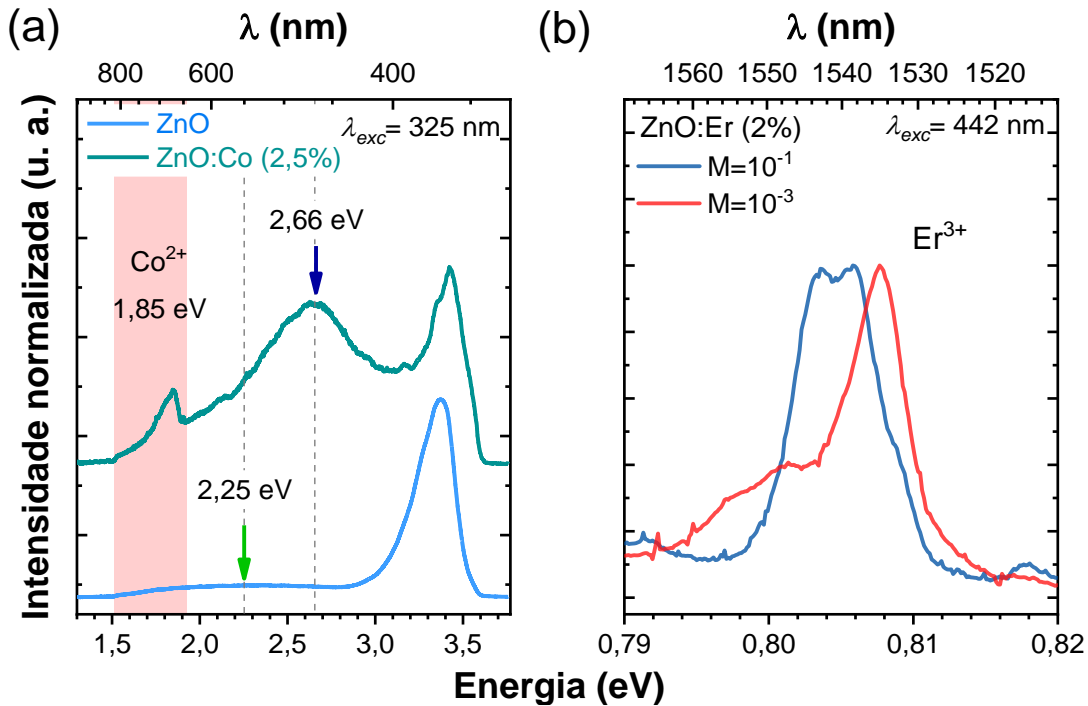


Figura 3 - (a) Espectros de PL do ZnO puro e dopado com 2,5 % de cobalto, obtidos utilizando uma fonte de excitação de luz ultravioleta ($\lambda_{exc} = 325$ nm). A faixa vermelha indica a região de emissão do íon de Co^{2+} e as setas indicam a região de emissão da banda larga associada aos defeitos da matriz de ZnO. (b) Espectros de PL do ZnO dopado com 2% de érbio para uma maior ($M=10^{-1}$) e menor ($M=10^{-3}$) molaridade, obtidos usando luz azul ($\lambda_{exc} = 442$ nm) como fonte de excitação.

CONCLUSÕES

A fotoluminescência, técnica não-destrutiva e acessível, possui grande versatilidade na caracterização de sistemas diversos. Neste artigo, mostramos que o monitoramento de emissões ópticas é uma ferramenta diagnóstica aplicável na engenharia de defeitos do óxido de zinco. Por meio da variação da molaridade adotada na síntese por spray-pirólise ou pelo uso de atmosferas controladas no pós-tratamento térmico foi possível modular a cristalinidade e os tipos de defeitos neste material. Como consequência, associamos as emissões ópticas a assinaturas específicas, tais como as características de metais de transição, como o cobalto, e o alargamento de linhas de emissão devido ao campo cristalino, como no caso do érbio.



REFERÊNCIAS

- [1] Objetivos de Desenvolvimento Sustentável | As Nações Unidas no Brasil, (n.d.). <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs> (accessed November 29, 2024).
- [2] M.A. Omary, H.H. Patterson, Luminescence Theory, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (1999) 1186–1207. <https://doi.org/10.1006/RWSP.2000.0160>
- [3] L. Cabral, V. Lopez-Richard, J.L.F. Da Silva, G.E. Marques, M.P. Lima, Y.J. Onofre, M.D. Teodoro, M.P.F. de Godoy, Insights into the nature of optically active defects of ZnO, J Lumin 227 (2020) 117536. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2020.117536>.
- [4] Y.J. Onofre, A.C. Catto, S. Bernardini, T. Fiorido, K. Aguir, E. Longo, V.R. Mastelaro, L.F. da Silva, M.P.F. de Godoy, Highly selective ozone gas sensor based on nanocrystalline Zn_{0.95}Co_{0.05}O thin film obtained via spray pyrolysis technique, Appl Surf Sci 478 (2019) 347–354. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.01.197>.
- [5] C. Ianhez-Pereira, A.D.G. Rodrigues, M.P.F. de Godoy, Tailoring Stark effect in the 1.54 μm emission of Er-doped ZnO thin films, Scr Mater 192 (2021) 102–105. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2020.10.013>.



REVISTA DA

sbfoton

Vol. 5 - Dez/2024

