



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA - IF
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



CARLOS ALBERTO ALVES DE VASCONCELOS

**ESTUDO DO SISTEMA VÍTREO $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ DOPADO COM Er^{3+} E
NANOESTRUTURADO COM NANOPARTÍCULAS DE Ag: APLICAÇÕES
TECNOLÓGICAS**

Maceió

2020

CARLOS ALBERTO ALVES DE VASCONCELOS

**ESTUDO DO SISTEMA VÍTREO $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ DOPADO COM Er^{3+} E
NANOESTRUTURADO COM NANOPARTÍCULAS DE Ag: APLICAÇÕES
TECNOLÓGICAS**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Física da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obter o grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.
Coorientador: Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva.

Maceió - AL

2020

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4 - 661

V331e Vasconcelos, Carlos Alberto Alves de.
Estudo do sistema vítreo TeO_2 – ZnO dopado com Er^{3+} e nanoestrutura do com nanopartículas de Ag : aplicações tecnológicas / Carlos Alberto Alves de Vasconcelos. – 2020.
113 f. : il.

Orientador: Noelio Oliveira Dantas.
Coorientador: Wagner Ferreira da Silva.
Dissertação (mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física, Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 108-113.

1. Vidros teluretos. 2. Nanopartículas de prata. 3. Érbio. 4. Transferência de energia. I. Título.

CDU: 538.9

Folha de Aprovação



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física

Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14, Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL, Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

*“Estudo do sistema vítreo TeO₂ – ZnO dopado com Er³⁺ e
nanoestruturado com nanopartículas de Ag: Aplicações tecnológicas”*

por

Carlos Alberto Alves de Vasconcelos

A Banca Examinadora composta pelos professores Noelio Oliveira Dantas (orientador e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Wagner Ferreira da Silva (coorientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Marcelo Leite Lyra, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, e Alessandra dos Santos Silva, Professora Visitante da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 13 de fevereiro de 2020


Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas


Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva


Prof. Dr. Marcelo Leite Lyra


Profa. Dra. Alessandra dos Santos Silva

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus pela oportunidade de estar aqui concluindo este sonho, à minha mãe, Maria José Correia de Araújo, pelo amor que tem dado a mim e por todo o seu apoio para que eu atingisse este objetivo, ao meu pai José Alves de Vasconcelos (*in memoriam*) por permitir que eu estudasse ainda quando era jovem.

Ao Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas pela incrível orientação, paciência, apoio, conselhos e motivações.

Ao Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva pelo grande apoio, paciência, ensinamentos e muita compreensão, e por toda a ajuda nas medidas de luminescência.

A Prof.^a Dr.^a. Anielle Christine Almeida Silva pela grande ajuda nas medidas de Espalhamento Raman e aquisições de imagens de microscopias de força atômica (AFM) e magnética (MFM).

Ao Prof. Dr. Marcelo Leite Lyra por acreditar em mim e aceitar fazer parte da banca examinadora.

A Prof.^a Dr.^a. Alessandra dos Santos Silva por ter disponibilidade e aceitar fazer parte da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Jonathas Matias pela escrita de Guias de Ondas, contribuindo com o enriquecimento deste trabalho, visando aplicações tecnológicas.

Ao Prof. Dr. Artur da Silva Gouveia Neto pela ajuda, emprestando um notebook, para finalização deste trabalho.

Ao meu ex professor e amigo Erisvaldo Souza.

Aos professores do IF-UFAL que acreditaram em mim.

À Iara Bezerra da Silva Cavalcante por todo apoio, compreensão, força e ajuda. Aos colegas do IF que me ajudaram por meio de conselhos e conversas no IF-UFAL. Ao meu amigo, Allex Ferreira Fradique, por ter me ajudado e incentivado a ingressar no programa de pós-graduação em física. Enfim, a todos que me ajudaram de forma direta e indireta.

Resumo

Neste trabalho sintetizamos e analisamos as propriedades ópticas e estruturais de dois grupos de matrizes vítreas 60TeZn e 80TeZn com composições nominais 60TeO₂.40ZnO (mol%) e 80TeO₂.20ZnO (mol%), respectivamente. Estas matrizes vítreas foram dopadas com Er₂O₃ e co-dopadas com prata metálica: 60TeZn+[xEr₂O₃ + yAg] (peso%) e 80TeZn+[xEr₂O₃ + yAg] (peso%), com $x = 0,0; 1,0$ e $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$; visando possíveis aplicações tecnológicas, como sensor térmico e guia de ondas. Neste contexto, para confirmar a formação e o tamanho das nanopartículas (NPs) de prata, as amostras foram analisadas por microscopia de força atômica/magnética (AFM/MFM). Já para estudar o efeito da ressonância de plasmon de superfície dessas NPs nas propriedades ópticas de íons érbio (Er³⁺), as amostras vítreas foram analisadas por espalhamento Raman, absorção óptica (AO), fotoluminescência (PL), fotoluminescência com resolução temporal (PLRT). Com efeito, a partir dos espectros Raman identificamos a presença de dois grupos estruturais TeO₃ e TeO₄, típicos de vidros à base de TeO₂ presentes nestes dois grupos de amostras, e observamos que a matriz vítrea 60TeZn foi a que apresentou a maior energia de fônon (756 cm⁻¹) quando comparada com a matriz vítrea 80TeZn (663 cm⁻¹). Os espectros AO apresentam as transições $^4I_{15/2} \rightarrow (^4I_{13/2}, ^4I_{11/2}, ^4I_{9/2}, ^4F_{9/2}, ^2H_{11/2})$, características de íons Er³⁺, bem como a presença de hidroxila (OH⁻). Os espectros PL, usando linhas de excitações em 378 e 405 nm, apresentam emissões de íons Er³⁺ em torno de 450, 530, 538, 553, 560 e 660 nm. Além disso, observamos a partir dos espectros PL e PLRT que a incorporação de prata influenciou nos picos de emissão na região espectral verde, bem como no tempo de vida do estado $^4S_{3/2}$ de íons Er³⁺ que diminui à medida que as amostras são excitadas por um comprimento de onda próximo da ressonância de plasmon de superfície das NPs de prata (405 nm). Esse efeito foi atribuído ao processo de emissão estimulada que ocorreu em torno de 540 nm, gerado pela emissão de prata sob excitação em 378 e 405 nm. Um fator importante também evidenciado em nossos estudos foi uma provável contaminação por platina do cadinho durante o processo de síntese das amostras. Já na parte das aplicações em sensores térmicos, a amostra 60TeZn1Er1Ag foi a que apresentou a maior sensibilidade térmica relativa, aproximadamente 2,1 % C⁻¹ em 30 °C. Além disso, observamos que foi possível fabricar guias de ondas nas amostras a partir da utilização de um laser pulsado. Por fim, a partir dos resultados obtidos, acreditamos que as

amostras aqui estudadas possuem grande potencial para atuarem como sensor térmico, para a fabricação de dispositivos ópticos como guia de ondas, bem como em telecomunicação.

Palavras-Chaves: Nanopartículas de prata. Ressonância de plasmon de superfície. Érbio. Aplicações tecnológicas.

Abstract

In This work we synthesize and analyze the optical and structural properties of two groups of glass matrices 60TeZn and 80TeZn with nominal compositions 60TeO₂.40ZnO (mol%) and 80TeO₂.20ZnO (mol%), respectively. These glassy matrices were doped with Er₂O₃ and co-doped with metallic silver: 60TeZn+[xEr₂O₃+yAg] (weight%) and 80TeZn+[xEr₂O₃+yAg] (weight%), with x=0.0; 1.0 and y=0.0; 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.9 and 1.0; aiming at possible technological applications, such as thermal sensor and waveguide. In this context, to confirm the formation and size of silver nanoparticles (NPs), the samples were analyzed by atomic/magnetic force microscopy (AFM/MFM). To study the effect of the surface plasmon resonance of these NPs on the optical properties of erbium ions (Er³⁺), the glassy samples were analyzed by Raman scattering, optical absorption (AO), photoluminescence (PL), photoluminescence with temporal resolution (PLRT). Indeed, from the Raman spectra we identified the presence of two structural groups TeO₂ and TeO₄, typical of TeO₂ of TeO₂ based glasses present in these two groups of samples, and we observed that the 60TeZn glass matrix was the one that presented the highest phonon energy (756 cm⁻¹) when compared to the 80 TeZn glass matrix (663 cm⁻¹). The spectra AO present the transitions ⁴I_{15/2}→ (⁴I_{13/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{9/2}, ⁴F_{9/2}, ²H_{11/2}), characteristics of Er³⁺, as well as the presence of hydroxyl (OH⁻). The spectra beyond excitation lines at 378 and 405 nm, have Er³⁺ ion emissions around 450, 530, 538, 553, 560 and 660 nm. In addition, we observed from the PL and PLRT spectra that the incorporation of silver influenced the emission peaks in the green spectral region, as well as the lifetime ⁴S_{3/2} state of Er³⁺ ions which decreases as the samples are excited by a wavelength close to the surface plasmon resonance of silver NPs (405 nm). This effect was attributed to the stimulated emission process that occurred around 540 nm, generated by the emission of silver under excitation at 378 and 405 nm. An important factor also evidenced in our studies was a probable platinum contamination of the crucible during the sample synthesis process. In terms of thermal sensor applications, the 60TeZn1Er1Ag sample showed the highest relative thermal sensitivity, approximately 2.1% C⁻¹ at 30 °C. In addition, we observed that it was possible to manufacture waveguides in the samples using a pulsed laser. Finally, from the results obtained, we believe that the samples studied here have great potential to act as

thermal sensor, for the manufacture of optical devices such as waveguide, as well as in telecommunication.

Keys-Words: Silver nanoparticles. Erbium. Surface plasmon resonance. Technologic applications.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Esquema bidimensional ilustrando o arranjo atômico do (a) Cristal e do (b) Vidro.....	17
Figura 2.2- Variação do volume de um material formador de vidro em função da temperatura, T_g é a temperatura de transição vítrea e T_m temperatura de fusão desse material.....	18
Figura 2.3- Influência da taxa de resfriamento I sobre a posição de T_g	20
Figura 2.4- Estruturas do óxido de telúrio presentes em vidros teluretos. (a) TeO_4 , bipirâmide trigonal, (b) TeO_{3+1} , (c) TeO_3 , pirâmide trigonal. As esferas pretas representam os átomos de telúrio e as esferas brancas os átomos de oxigênio.....	24
Figura 2.5- Unidades estruturais cristalinas presentes em um vidro Telureto quando: (a) α - TeO_2 (b) β - TeO_2 (c) γ - TeO_2	24
Figura 2.6- Representação esquemática de um amplificador óptico de fibra óptica dopada com Érbio.....	27
Figura 3.1- Diagrama dos níveis de Energia para íons TRs.....	32
Figura 3.2- Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia dos íons TRs devido aos três efeitos: elétron-elétron, spin-órbita e campo cristalino.....	33
Figura 3.3- Diagrama de níveis de Energia para o íon de Érbio (Er^{3+}).....	34
Figura 4.1- Representação de um processo de absorção.....	36
Figura 4.2- Representação esquemática de emissão estimulada.....	36
Figura 4.3- Esquema representando uma emissão espontânea.....	37
Figura 4.4- Esquema mostrando como ocorre a amplificação de uma emissão gerada pela emissão da NP, neste caso para a transição verde do íon (Er^{3+}), em torno de 560 nm.....	40
Figura 4.5- Processo de relaxação por efeito cascata e multifônons.....	42
Figura 5.1- Espectros de absorção de NPs de ouro em vários tamanhos.....	47
Figura 5.2- Esquema mostrando a oscilação de plasmon em uma nanoesfera de metal.....	48
Figura 5.3- Esquema mostrando a transferência de energia de uma NP para um íon TR. As setas verticais indicam transições radiativas e as inclinadas indicam criação e extinção de fônons enquanto as curvas indicam as transferências de energia (radiativa ou não radiativa) entre NP metálica e íon TR.....	53
Figura 6.1- Redução da intensidade da luz ao atravessar uma amostra.....	56
Figura 6.2- Diagrama de níveis de energia de um íon qualquer, contendo processos de excitação (seta azul para cima), transições radiativas por emissão espontânea (setas para baixo) e transições não radiativas (setas vermelhas onduladas) através de fônons.....	58
Figura 6.3- (a) Representação esquemática dos componentes do espectrofluorímetro NanoLog [®] (HORIBA) utilizado em nossos experimentos de fotoluminescência, e (b) a foto do equipamento.....	59
Figura 6.4- Esquema mostrando as duas componentes que os fótons espalhados por espalhamento Raman podem apresentar. Ω_i representa uma frequência vibracional do sistema ou amostra.....	62
Figura 6.5- Esquema mostrando as duas componentes que os fótons espalhados por ER podem apresentar.....	62
Figura 7.1- Foto das amostras utilizadas neste trabalho. (a) $80TeZn+[xEr_2O_3+yAg]$ (peso%) e $60TeZn+[xEr_2O_3+yAg]$ (peso%), com $x = 0,0$ ou $x = 1,0$ e $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$	65

Figura 7.2- Imagens bidimensionais de MFA (painel a esquerda) /MFM (painel a direita) das amostras do sistema vítreo 80TeZn puras (a) e dopadas com (b) 0,5 % Ag e (c) 1,0 % de Ag.	66
Figura 7.3- Espectros Raman das amostras das matrizes vítreas 60TeZn e 80TeZn utilizando uma fonte de excitação laser em 785 nm.	67
Figura 7.4- Espectros Raman a temperatura ambiente dos sistemas vítreos (a) 60TeZn e (b) 80TeZn puros e dopados com íons de érbio (1 wt%) e co-dopados com concentrações crescentes de prata, utilizando uma fonte de excitação laser em 785 nm.	68
Figura 7.5- Absorção óptica das amostras 60TeZn+[xEr ₂ O ₃ +yAg] (peso%), com x = 0,0 ou x = 1,0 e y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 e 1,0. <i>Inset:</i> Região ampliada deste espectro de absorção óptica.	69
Figura 7.6- Absorção óptica das amostras 80TeZn+[xEr ₂ O ₃ +yAg] (peso%), com x = 0,0 ou x = 1,0 e y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 e 1,0. <i>Inset:</i> Região ampliada deste espectro de absorção óptica.	70
Figura 7.7- Espectros de absorção óptica das amostras 60TeZn1Er1Ag e 80TeZn1Er1Ag.	71
Figura 7.8- Espectro de excitação, normalizado pelo pico em 378 nm, das amostras 60TeZn1Er _x Ag (x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 e 1,0) e da amostra com 0,0 % Er ³⁺ e 0,0 % Ag (60TeZn0Er0Ag), correspondente à emissão em 540 nm.	72
Figura 7.9- Espectro de excitação, normalizando pelo pico em 378 nm, das amostras 80TeZn1Er _x Ag (x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; e 1,0) e da amostra com 0,0% Er ³⁺ e 0,0 % Ag (80TeZn0Er0Ag), correspondente à emissão em 540 nm.	73
Figura 7.10- (a) Diagrama simplificado dos níveis de energia do Er ³⁺ com as principais emissões. (b) Valores das energias correspondentes às transições mostradas no diagrama de energia.	74
Figura 7.11- Espectro de excitação, normalizado pelo pico em 378 nm, das amostras 60TeZn1Er1Ag e 80TeZn1Er1Ag, correspondente à emissão em 540 nm.	75
Figura 7.12- (a) Espectro de emissão, normalizado pelo pico em 538 nm, das amostras 60TeZn1Er _x Ag (x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 e 1,0), correspondente à excitação em 378 nm (26,4x10 ³ cm ⁻¹). (b) Diagrama simplificado dos níveis de energia do Er ³⁺ e as correspondentes emissões observadas nos espectros. (c) Região ampliada do espectro em torno dos picos 553 e 560 nm.	76
Figura 7.13- (a) Espectro de emissão, normalizado pelo pico em 538 nm, das amostras 80TeZn1Er _x Ag (x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 e 1,0), correspondente à excitação em 378 nm (26,4x10 ³ cm ⁻¹). (b) Diagrama simplificado dos níveis de energia do Er ³⁺ e as correspondentes emissões observadas nos espectros. (c) Região ampliada do espectro em torno dos picos 553 e 560 nm.	77
Figura 7.14- (a) Razão das intensidades entre os picos com emissão em 538 e 553 nm ($R_1 = I_{538nm}/I_{553nm}$), e entre os picos com emissão em 538 nm e 560 nm ($R_2 = I_{538nm}/I_{560nm}$) das amostras (a) 60TeZn1Er _x Ag e (b) 80TeZn1Er _x Ag, com x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 e 1,0, correspondente à excitação em 378 nm (26,4x10 ³ cm ⁻¹).	79
Figura 7.15- (a) Espectro de emissão, normalizado pelo pico em 538 nm, das amostras 60TeZn1Er1Ag e 80TeZn1Er1Ag, correspondente à excitação em 378 nm (26,4x10 ³ cm ⁻¹).	81
Figura 7.16- Espectro de emissão, normalizado pelo pico em 538 nm, das amostras (a) 60TeZn1Er _x Ag e (b) 80TeZn1Er _x Ag, para x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 e 1,0, e das amostras (c) 60TeZn1Er1Ag e 80TeZn1Er1Ag, correspondente à excitação em 405 nm (24,7x10 ³ cm ⁻¹).	

(d) Diagrama simplificado dos níveis de energia do Er^{3+} e as correspondentes emissões observadas nos espectros.....	82
Figura 7.17- (a) Razão das intensidades entre os picos com emissão em 538 e 553 nm ($R_1 = I_{538\text{nm}}/I_{553\text{nm}}$), e entre os picos com emissão em 538 nm e 560 nm ($R_2 = I_{538\text{nm}}/I_{560\text{nm}}$) das amostras (a) $60\text{TeZn1Er}x\text{Ag}$ e (b) $80\text{TeZn1Er}x\text{Ag}$. (c) Razão das intensidades entre os picos com emissão em 450 e 538 nm ($R_3 = I_{450\text{nm}}/I_{538\text{nm}}$) da amostra $80\text{TeZn1Er}x\text{Ag}$, com. Em todos os gráficos $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$, e a excitação foi em 405 nm ($24,7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$).....	83
Figura 7.18- Diagrama dos níveis de energia dos íons de Er^{3+} e das NPs de prata, mostrando as principais transições estudadas e os efeitos de transferência de energia e campo local em que as setas curvas pretas indicam as transferências de energia das NPs de prata para os íons de érbio na forma radiativa (emissão estimulada) e não radiativa ao passo que a seta em azul indica o efeito de plasmon.....	85
Figura 7.19- Log da intensidade em função do tempo da amostra $60\text{TeZn1Er}1\text{Ag}$ (com prata) e $60\text{TeZn1Er}0\text{Ag}$ (sem prata) para excitação em 520 nm , correspondente à emissão em 560 nm . (b) Log da intensidade em função do tempo, da amostra $60\text{TeZn1Er}0,9\text{Ag}$ para várias excitações ($378, 405$ e 520 nm), correspondente à emissão em 560 nm	87
Figura 7.20- Tempo de vida em função do comprimento de onda de excitação da amostra (a) $60\text{TeZn1Er}x\text{Ag}$ e $80\text{TeZn1Er}x\text{Ag}$ ($x = 1,0; 0,9; 0,7; 0,5; 0,3; 0,1$ e $0,0$), correspondente à emissão em 560nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) para três excitações: $378, 405$ e 520 nm . Os valores dos tempos de vida estão descritos na Tabela 3 e 4, para a amostra $60\text{TeZn1Er}x\text{Ag}$ e $80\text{TeZn1Er}x\text{Ag}$, respectivamente.....	88
Figura 7.21- Espectro de excitação das amostras (a) $60\text{TeZn}x\text{Ag}$ e (b) $80\text{TeZn}x\text{Ag}$ para várias concentrações de prata ($x = 0,0; 0,1; 0,5$ e $1,0$), correspondente à emissão em 540 nm , normalizado pelo pico mais intenso entre elas.....	92
Figura 7.22- Espectro de emissão da amostra (a) $60\text{TeZn}x\text{Ag}$ e (b) $80\text{TeZn}x\text{Ag}$ para várias concentrações de prata ($x = 0,0; 0,1; 0,5$ e $1,0$), correspondente à excitação em 378 nm , normalizado pelo pico mais intenso entre elas.....	93
Figura 7.23- Espectro de emissão da amostra (a) $60\text{TeZn}x\text{Ag}$ e (b) $80\text{TeZn}x\text{Ag}$ para várias concentrações de prata ($x = 0,0; 0,1; 0,5$ e $1,0$), correspondente à excitação em 405 nm , normalizado pelo pico mais intenso entre elas.....	94
Figura 7.24- Espectro de emissão da amostra (a) $60\text{TeZn}x\text{Ag}$ e (b) $80\text{TeZn}x\text{Ag}$ para várias concentrações de prata ($x = 0,0; 0,1; 0,5$ e $1,0$), correspondente à excitação em 520 nm , para mostrar que tanto a prata como a platina não absorvem neste comprimento de onda analisado.....	95
Figura 7.25- Espectro de emissão da amostra $60\text{TeZn}01\text{Ag}$ (sem Er^{3+}) e $60\text{TeZn1Er}01\text{Ag}$ (com Er^{3+}) referente à excitação em 520 nm , para evidenciar a contaminação com Er^{3+} que ocorreu na amostra $60\text{TeZn}01\text{Ag}$	95
Figura 7.26- Espectro de emissão da amostra $60\text{TeZn}01\text{Ag}$ (sem Er^{3+}) e $60\text{TeZn1Er}01\text{Ag}$ (com Er^{3+}) referente à excitação em 520 nm , para evidenciar a contaminação com Er^{3+} que ocorreu na amostra $60\text{TeZn}01\text{Ag}$	96

Figura 8.1- Espectro de emissão das amostras a) 60TeZn1Er1Ag e b) 80TeZn1Er1Ag para várias temperaturas, correspondente à excitação em 366 nm.....	97
Figura 8.2- Razão dos picos de intensidade em 540 e 560 nm ($R = I_{540\text{nm}}/I_{560\text{nm}}$) em função da temperatura, das amostras (a) 60TeZn1Er1Ag e (b) 80TeZn1Er1Ag, correspondente à excitação em 366 nm.....	98
Figura 8.3- Sensibilidade térmica relativa (S_r) em função da temperatura das amostras 60Tzn1Er1Ag e 80TeZn1Er1Ag, correspondente à excitação em 366 nm, para a razão entre os picos de intensidade em 540 e 560 nm ($R = I_{540\text{nm}}/I_{560\text{nm}}$) do Er^{3+}	99
Figura 8.4- Esquema mostrando o processo de criação do guia de onda utilizando um laser pulsado: O laser é focalizado por uma objetiva, numa região aproximadamente 100 μm abaixo da superfície da amostra. Na região do foco ocorre então uma redução no índice de refração do material devido à interação com o laser pulsado. A amostra é então movimentada na direção x, a uma velocidade constante de 500 $\mu\text{m}/\text{s}$, formando assim uma faixa nesta direção. Após isto, a amostra é transladada 30 μm na direção y e uma nova faixa é escrita na amostra nas mesmas condições. Devido à redução no índice de refração que ocorre nas faixas, será gerado um guia de onda entre eles, ou seja, devido ao processo de reflexão interna total, a luz ficará confinada entre as faixas.....	100
Figura 8.5- a) Na região fora do guia não há propagação, ou seja, não há confinamento da luz. b) Entre as faixas, ou seja, na região do canal, ocorre a propagação (confinamento) da luz. O tamanho da objetiva está fora de escala, está muito menor do que realmente é, ela foi colocada apenas como ilustração para indicar a sua posição em relação amostra.....	101
Figura 8.6- Perfil transversal de intensidade na saída do guia de onda feito na amostra 80TeZn1Er1Ag mostrando a) a posição das faixas, b) a direção de varredura do detector para a aquisição do perfil de intensidade mostrado na figura c).....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação dos óxidos.....	22
Tabela 2- Configuração eletrônica dos íons Terras raras.....	29
Tabela 3- Comparação das posições espectrais teóricas e observadas das bandas de plasmon	51
Tabela 4- Amostras que foram sintetizadas.....	64
Tabela 5- Tempo de vida da amostra 60TeZn1Er _x Ag ($x = 1,0; 0,9; 0,7; 0,5; 0,3; 0,1$ e $0,0$) para excitação em 378, 405 e 520 nm, correspondente à emissão em 560 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow$ $^4I_{15/2}$).....	89
Tabela 6- Tempo de vida da amostra 80TeZn1Er _x Ag ($x = 1,0; 0,9; 0,7; 0,5; 0,3; 0,1$ e $0,0$) para excitação em 378, 405 e 520 nm, correspondente à emissão em 560 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow$ $^4I_{15/2}$)..	89

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1. Definições de vidro.....	17
2.2. Temperatura de transição vítrea e formação de um vidro.....	18
2.3. Formação dos Vidros.....	20
2.4. Vidros Teluretos.....	22
2.4.1. Estrutura dos Vidros Teluretos.....	23
2.5. Guias de Onda.....	25
2.6. Fibras Ópticas.....	25
2.7. Amplificador Óptico.....	26
2.7.1. Introdução.....	26
2.7.2. Amplificador Óptico de Vidro Telureto dopado com Érbio.....	27
3. TERRAS RARAS.....	28
3.1. Introdução.....	28
3.2. Propriedades Gerais.....	28
3.3. Propriedades espectroscópicas dos íons TR^{3+}	30
3.4. Érbio.....	33
4. TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS.....	35
4.1. Introdução.....	35
4.2. Transições Radiativas.....	35
4.2.1. Absorção.....	35
4.2.2. Emissão estimulada.....	36
4.2.3. Emissão espontânea.....	37
4.2.4. Tempo de vida.....	37
4.3. Transições Não Radiativas por multifônons.....	40
5. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	42
5.1. Introdução.....	42
5.2. Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado.....	44
5.3. Interações entre Nanopartículas Metálicas e Íons Terras Raras.....	51
6. CARACTERIZAÇÕES.....	55
6.1. Absorção Óptica (AO).....	55

6.2. Fotoluminescência.....	57
6.3. Fotoluminescência Com Resolução Temporal.....	59
6.4. Espalhamento: O Efeito Raman.....	61
6.5. Microscopia de Força Atômica/ Magnética (AFM/MFM).....	63
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	64
7.1. Síntese das Amostras.....	64
7.2. Imagens de Microscopia de Força Atômica e Magnética.....	65
7.3. Espectros Raman.....	66
7.4. Espectros de Absorção Óptica (AO).....	68
7.5. Espectros de Excitação ($\lambda_{em} = 540 \text{ nm}$).....	72
7.6. Espectros de Fotoluminescência.....	75
7.7. Tempo de Vida.....	86
7.8. Espectros de excitação e emissão das amostras sem Er^{3+}	92
8. Aplicações.....	97
8.1. Utilização de vidros teluretos dopados com érbio para atuarem como sensor térmico.....	97
8.2. Guias de ondas em vidros teluretos dopados com érbio.....	100
9. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	103
Referências.....	106

1. INTRODUÇÃO

Vidros teluretos apresentam propriedades que os tornam atrativos para aplicações em fotônica, como, por exemplo, transparência na faixa do visível ao infravermelho próximo (350 a 6000 nm) do espectro eletromagnético, não higroscópicos, fator de estabilidade térmica relativamente alto, energia de fônon relativamente baixa na faixa de 750 a 900 cm^{-1} , alta solubilidade para íons terras raras (TRs), larga susceptibilidade não linear de terceira ordem, índice de refração em torno de 2.0 e temperatura de transição vítrea T_g em torno de 360°C (BOIRUCHON *et al.*, 2019 e GOMES, 2016). Portanto, esses vidros além de serem bons hospedeiros de TRs também nucleiam com facilidade NPs metálicas, tais como, prata e ouro (SILVA *et al.*, 2010; AMJAD *et al.*, 2012). A inserção de prata, por exemplo, em sistemas vítreos teluretos tem se mostrado eficiente com o intuito de aumentar as bandas de absorção e emissão. Uma vez que o campo elétrico da luz incidente excita a densidade de cargas superficiais (plasmons superficiais) dessas NPs, isto favorece a dipolos elétricos induzidos e gera um efeito de aumento do campo elétrico local. Esse efeito intensifica a excitação dos íons TRs próximos das NPs (KASSAB *et al.*, 2009). O confinamento da luz em escala nanométrica, no caso específico para estruturas metálicas, é conferido graças à ação coletiva dos elétrons livres desses materiais que ao entrarem em ressonância com a frequência da radiação incidente produzem campos intensos (KASSAB *et al.*, 2010). Além disso, sistemas vítreos teluretos dopados com TRs e NPs metálicas são promissores nas telecomunicações devido aos efeitos causados por essas NPs nas propriedades espectroscópicas de íons TRs.

Diante das interessantes propriedades de sistemas vítreos teluretos, justifica-se neste projeto de pesquisa o estudo do efeito da concentração de prata nos parâmetros espectroscópicos de íons Er^{3+} , bem como o efeito da composição das matrizes do sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ nesses parâmetros. Isto, visando aplicações tecnológicas, como, por exemplo, fibras ópticas, amplificadores ópticos, guias de ondas e nanotermometria. Portanto, essas possíveis aplicações motivaram o desenvolvimento desta pesquisa.

Os objetivos deste trabalho foram basicamente os seguintes:

- 1) Sintetizar matrizes vítreas à base de dióxido de telúrio e óxido de zinco dopadas com Er_2O_3 e co-dopadas com prata metálica, visando a formação de nanopartículas de prata metálica;

- 2) Estudar e caracterizar as amostras por espectroscopia de Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL), Fotoluminescência Resolvida no Tempo (PLRT), espalhamento Raman (para determinação da energia de fônons da rede vítrea) e Microscopias de Força Atômica/Magnética (AFM/MFM);
- 3) Estudar o efeito que as nanopartículas de prata têm sobre as propriedades ópticas das amostras do sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ dopado com Er^{3+} , tais como: emissão, absorção, energia de fônon e tempo de vida;
- 4) Verificar como o aumento da concentração de TeO_2 , bem como da concentração de prata metálica ocorre alguma alteração na energia de fônon das amostras.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

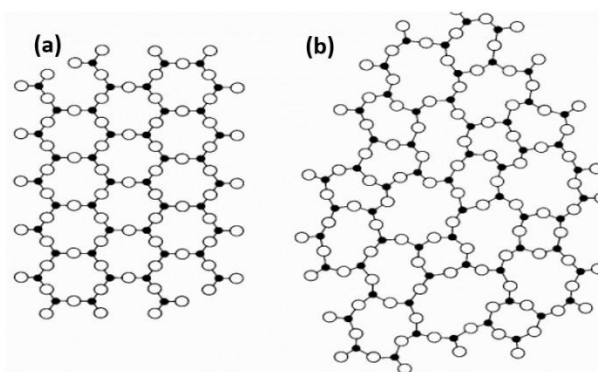
2.1. Definições de vidro

Vidro é definido como um sólido não cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea. Em geral, os vidros são obtidos através do método de fusão/resfriamento, que consiste na fusão de uma mistura da composição química com estequiometria adequada geralmente em altas temperaturas, seguida de um rápido resfriamento. Esta composição química fundida preserva a estrutura, energia e volume de um líquido. Entretanto, durante o resfriamento, o arranjo estrutural do material submetido ao processo de fusão pode seguir dois caminhos diferentes de acordo com a taxa de resfriamento utilizada e viscosidade do material, uma vez que as unidades formadoras podem se organizar de um modo ordenado ou desordenado (ZARZYCKI, 1991).

A definição de vidro não impõe restrição de como o sólido é obtido e enfatiza o processo de transição vítrea, que é ausência da estabilidade interna do material não cristalino. Por exemplo, certos filmes à base de Si e Ge que se cristalizam a temperaturas altas e se precipitam num material não cristalino instável. Estes não são considerados vidros, pois os mesmos não possuem temperatura de transição vítrea T_g , a qual é extremamente importante para caracterizar um material de natureza vítrea (ZARZYCKI, 1991).

A Figura 2.1 (a) abaixo representa uma ilustração bidimensional de um arranjo simétrico e periódico de um cristal de composição P_2O_5 , enquanto a b) ilustra uma representação bidimensional da estrutura desordenada de um vidro do mesmo composto, onde este apresenta uma estrutura sem simetria e periodicidade.

Figura 2.1- Esquema bidimensional ilustrando o arranjo atômico do (a) Cristal, e do (b) Vidro.



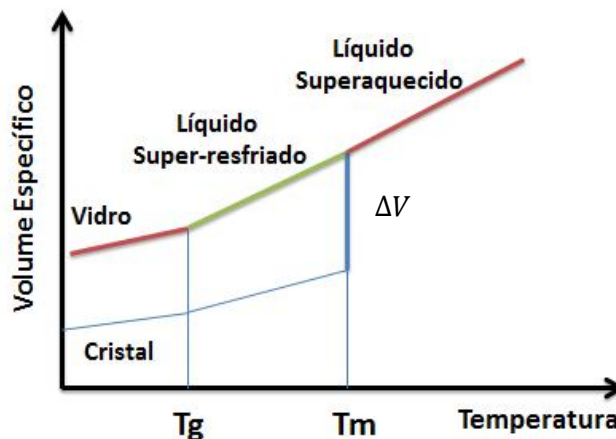
Fonte: Zarzycki, 1991.

2.2. Temperatura de transição vítrea e formação de um vidro

Para produzir um vidro é preciso resfriar um líquido a uma temperatura elevada, a uma taxa suficientemente rápida, de modo que não ocorra o processo de cristalização. À medida que a temperatura diminui a viscosidade aumenta o que gera um congelamento progressivo do líquido até que este solidifique. O entendimento do estado físico de um vidro depende da temperatura de transição vítrea T_g e das condições de vitrificação.

Para compreender melhor o processo pelo qual um vidro se forma e sua temperatura de transição vítrea, é necessário conhecer como varia o volume específico V de um líquido superaquecido em função da temperatura T . Por meio da figura 2.2 é possível acompanhar como ocorre esta evolução.

Figura 2.2- Variação do volume de um material formador de vidro em função da temperatura, T_g é a temperatura de transição vítrea e T_m temperatura de fusão desse material.



Fonte: Zarzycki, 1991.

A evolução se inicia com um líquido superaquecido, o resfriamento produz no líquido uma contração no seu volume. A substância vai se resfriando até que atinja a temperatura de fusão T_m , após atingir este ponto, dois fenômenos podem ocorrer:

- 1) O líquido cristaliza-se e a descontinuidade ΔV aparece;
- 2) O líquido passa por um estado super-resfriado sem ser cristalizado.

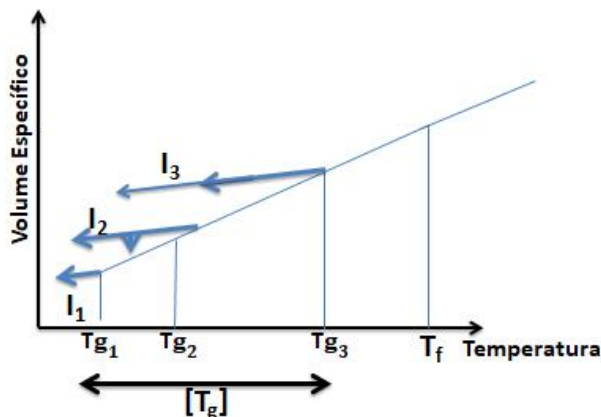
No primeiro caminho tomado pela substância, à medida que se retira calor do material, o volume do sólido continua a diminuir e, portanto, a inclinação da curva se torna menor do que

no estado líquido. O trecho em azul na figura 2.2 representa o processo de cristalização em que há líquido+cristal.

No segundo caminho tomado pelo material, este ignora a existência do ponto de solidificação e segue a extensão da curva do líquido sem descontinuidade. A redução da temperatura continua a fazer o líquido super-resfriado sofrer contração, a uma dada temperatura T_g o que corresponde a uma viscosidade de 10^{13} dPas, até que este se solidifique rapidamente fazendo com que o coeficiente angular da curva V em função de T se iguale ao da curva do cristal. A mudança na curva de resfriamento marca a passagem do líquido super-resfriado para o estado vítreo, esta passagem é caracterizada pela *temperatura de transição vítrea* T_g . A transição de fase, no diagrama volume específico versus temperatura, é caracterizada por um ponto cujas derivadas à esquerda e à direita são distintas, como se pode ver na figura 2.2. A transição da fase líquida para o estado vítreo é um processo de segunda ordem, pois o líquido super-resfriado ao passar por T_g passa a apresentar variáveis termodinâmicas secundárias (coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico) e variáveis mecânicas (módulo de elasticidade e capacidade de deformação plástica) diferentes das que possuía antes. É importante também ressaltar que no ponto T_g que marca a mudança do líquido para o vidro é um ponto de coexistência, ou seja, tem-se tanto sólido (vidro) quanto líquido.

A posição de T_g não é fixa, mas varia com a taxa de resfriamento do líquido super-resfriado, ao contrário de T_m que não varia. A taxa elevada de resfriamento tem o efeito de aumentar T_g , como se pode ver na figura 2.3, porém se a taxa de resfriamento for pequena a temperatura T_g desloca-se para valores menores. Devido o fato de T_g variar com o resfriamento, é mais adequado falar em intervalo de transição vítrea indicado por $[T_g]$, em que os limites superior e inferior marcam as taxas de resfriamento mais baixa e mais alta, respectivamente.

Figura 2.3- Influência da taxa de resfriamento I sobre a posição de Tg.



Fonte: Zarzycki, 1991.

Os valores de Tg dependem das condições experimentais, portanto podendo apresentar pequenas variações.

2.3. Formação dos Vidros

Devido à grande variedade de substâncias que forma o vidro, é difícil encontrar critérios que possam ser aplicados igualmente em todos os casos. Por conta da sua importância prática, os vidros óxidos ganham uma atenção especial.

Levando em conta os trabalhos de Goldschmidt, Zachariasen (1932) criou um conjunto de regras que são fundamentais para a teoria de formação de vidros. As interações existentes entre os átomos em um vidro, e também em um cristal, devem ser semelhantes, isso porque ambos (vidros e cristais) possuem propriedades mecânicas semelhantes.

Analogamente aos cristais, os vidros apresentam uma estrutura tridimensional estendida. Entretanto, por meio da técnica de difração de Raios-X observa-se que a rede do vidro ou estrutura não é simétrica e tampouco periódica. Com efeito, a estrutura pode ser analisada em função dos poliedros de coordenação, aos quais os cátions estão rodeados por um número variado de íons de oxigênio (triangulares, tetraédricos ou octaédricos) que são encontrados nos cristais, também deveriam ocorrer em vidros, mas com orientações bem diversas entre si.

Após a realização de análises sistemáticas de estruturas formadas por diferentes poliedros de coordenação, Zachariasen demonstrou que um óxido simples de fórmula molecular A_mO_n é formador vítreo e deve satisfazer as seguintes regras:

- 1) O número de coordenação de A deve ser pequeno, ou seja, o número de oxigênios que se ligam a A não pode ser grande; em geral atinge 5, no caso de vidros fosfatos;
- 2) Os átomos de oxigênio não podem se ligar com mais de dois átomos A ;
- 3) O poliedro formado por átomos de oxigênio só compartilha vértices;
- 4) Pelo menos três vértices de cada poliedro de oxigênio devem ser compartilhados com outros poliedros, isto segundo Zarzycki, 1991.

Os óxidos A_2O e AO não satisfazem as regras de Zachariasen, sob nenhuma condição. Conseqüentemente, não formam vidros. Um exemplo de óxido que não forma vidro é o óxido de sódio (NaO).

As regras de 2 a 4 são satisfeitas pelos óxidos:

- A_2O_3 , quando os átomos de oxigênio formam triângulos ao redor de cada átomo A ;
- A_2O_5 e AO_2 , quando os átomos de oxigênio formam tetraedros ao redor de cada átomo A ;
- AO_3 , A_2O_7 e AO_4 , quando os átomos de oxigênio formam octaedros ao redor de cada átomo A ;
- AO_4 , quando os átomos de oxigênio formam cubos ao redor de cada átomo A (Zachariasen, 1932).

Por meio de um exame sistemático diferente das propriedades de coordenação dos cátions em diferentes óxidos cristalinos, Zachariasen concluiu que somente os óxidos de fórmulas moleculares são capazes de formar vidros: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 .

Numa estrutura vítrea, existem os formadores e os modificadores de vidro, em que os primeiros são responsáveis pela formação da rede tridimensional estendida aleatória. Já os últimos são elementos que ocupam os interstícios da rede do vidro (já que não fazem parte diretamente da mesma), enfraquecendo as ligações químicas e, portanto a energia necessária para rompê-las, isso tem efeito, por exemplo, no ponto de fusão do vidro, diminuindo-o (AKERMAN, 2000).

Tabela 1. Classificação dos óxidos.

Formadores vítreos	Modificadores	Intermediários
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	CaO	CdO
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₅	MgO	-
V ₂ O ₅	-	-

Fonte: Santos, 2006.

2.4. Vidros Teluretos

Como foi mencionado acima, a respeito das características dos vidros teluretos, vamos fazer uma pequena revisão das características que justificam seu bom uso para dispositivos ópticos. Estes apresentam alto índice de refração, em torno de (~ 2.0), se comparado a outros vidros como vidros silicato, fosfato, etc., baixa energia de fônons, em torno de ($\sim 700 \text{ cm}^{-1}$), exibe larga janela de transmissão do visível ao infravermelho, apresenta estabilidade química, alta não linearidade óptica, maior intervalo entre a temperatura de cristalização e a temperatura de transição vítrea (KASSAB, *et al.*, 2009).

Os vidros à base de óxido de telúrio (TeO₂) são explorados como hospedeiros de terras raras devido suas novas características ópticas com diversas aplicações. TeO₂ é um material promissor como aplicador óptico. Além disso, também mostra propriedades interessantes na estrutura e na capacidade de formação de vidro, ou seja, o composto TeO₂ é um formador na presença de outro óxido, neste caso, ZnO. Nas estruturas de TeO₂, circunstância de coordenação de Te muda de TeO₄ para TeO₃ com a adição de dopantes alcalinos ou aumento da temperatura.

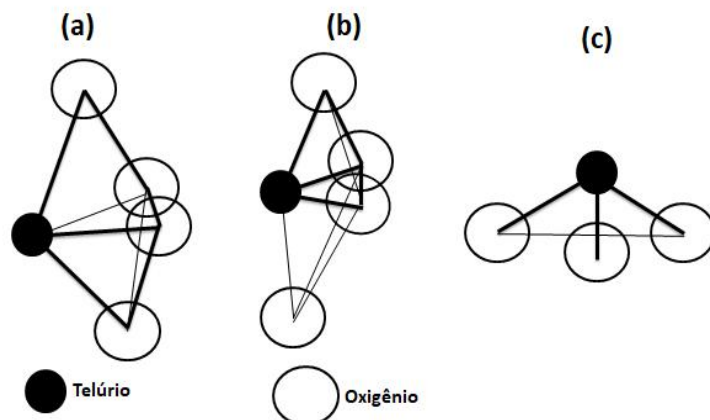
Dandan *et al.*, (1998) reportaram recentemente que o elemento (Te) calcogênio poderia aumentar significativamente a capacidade de transmissão, resistência à umidade e transparência nas bandas de laser nas regiões de infravermelho médio, sendo muito utilizado em materiais ópticos com dopantes de íons terras raras adequados.

2.4.1. Estrutura dos Vidros Teluretos

O uso do composto TeO_2 é plausível por ser a forma mais estável do óxido de telúrio em temperaturas mais elevadas, uma vez que, o TeO é facilmente oxidado em TeO_2 . Os vidros teluretos possuem duas formas estáveis $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\beta\text{-TeO}_2$, a primeira forma se chama paratelureto e a segunda se chama telureto. A estrutura dos vidros teluretos se refere apenas à primeira forma, ou seja, à forma $\alpha\text{-TeO}_2$ de maior estabilidade termodinâmica. Durante um processo de aquecimento a estrutura TeO_2 se transforma na forma cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$, desde que a forma $\beta\text{-TeO}_2$ não se apresente durante este processo de aquecimento. A estrutura básica é formada pela forma bipiramidal trigonal (TeO_4) ligada por vértices no $\alpha\text{-TeO}_2$ e por arestas no $\beta\text{-TeO}_2$. Estudos recentes sobre a cristalização de material telureto mostram que este ao ser cristalizado apresenta outra forma cristalina, a qual foi denominada $\gamma\text{-TeO}_2$, ou seja, além das duas formas estáveis (α e β) apresentadas pelo óxido de telúrio também podemos encontrar esse óxido na forma γ que é um tipo de polimorfo metaestável. Como sabemos da geometria molecular, os compostos assumem formas geométricas organizadas quando estão na forma de cristais, isto é, cubos, piramidais, rômnicas, etc. A estrutura da forma γ se apresenta na forma de bipirâmide trigonal distorcida (TeO_4E) a qual possui um vértice ocupado por um par de elétrons livres (NOGUEIRA, 2003).

Logo, os vidros teluretos com telúrio na forma de TeO_2 apresentam alta estabilidade térmica, ou seja, um intervalo longo de transição vítrea. Através de várias técnicas experimentais (difração de raios X, espectroscopia Raman e etc.) é possível investigar a estrutura desses vidros. Com essas técnicas é possível concluir que os vidros teluretos têm unidades estruturais semelhantes às encontradas nos polimorfismos de TeO_2 . Essas unidades são bem descritas como uma distorção da estrutura cristalina do paratelureto. Com efeito, podemos relatar três estruturas para TeO_n como se pode ver na Figura 2.4 abaixo. O número de coordenação do Te^4 pode ser igual a 4, 3 ou um número entre 3 e 4, em geral 3,35 segundo (OSÓRIO, 2007), descrito como 3+1.

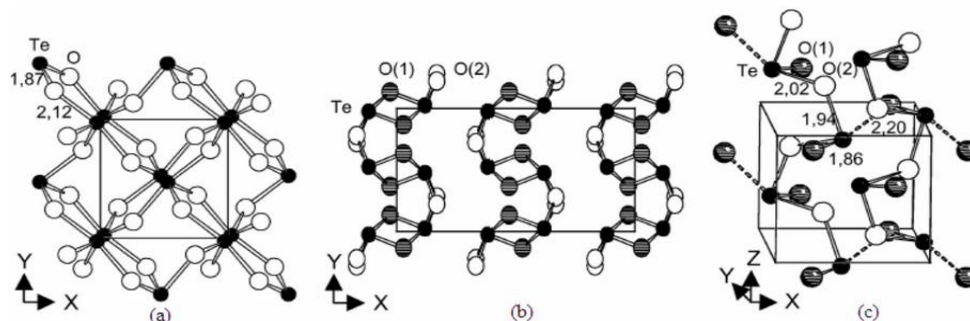
Figura 2.4- Estruturas do óxido de telúrio presentes em vidros teluretos (a) TeO_4 , bipirâmide trigonal, (b) TeO_{3+1} , (c) TeO_3 , pirâmide trigonal. As esferas pretas representam os átomos de telúrio e as esferas brancas os átomos de oxigênio.



Fonte: Nogueira, 2003.

A Figura 2.4 representa as unidades estruturais presentes em vidros teluretos obtidas por técnicas de difração por Raios X e Nêutrons. A fase $\gamma\text{-TeO}_2$ é uma estrutura intermediária entre o estado cristalino e a estrutura vítrea. Segundo Idalgo e Araújo (2007) as fases cristalinas $\alpha\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$ são fases polimorfas do dióxido de telúrio TeO_2 , onde a última fase é considerada uma estrutura metaestável. Ambas as estruturas são essencialmente construídas a partir de uma estrutura básica TeO_4 interconectada por pontes simples de Te-O-Te com algumas pequenas diferenças. Enquanto a estrutura do $\alpha\text{-TeO}_2$ é formada por uma rede tridimensional de TeO_4 conectadas por pontes simétricas de Te-O-Te, a estrutura $\gamma\text{-TeO}_2$ é formada por unidades de TeO_4 ligadas alternadamente por pontes quase simétricas de Te-O-Te.

Figura. 2.5- Unidades estruturais cristalinas presentes em um vidro telureto quando: (a) $\alpha\text{-TeO}_2$ (b) $\beta\text{-TeO}_2$ (c) $\gamma\text{-TeO}_2$.



Fonte: Mallawany, 1998.

2.5. Guias de Onda

Uma das aplicações para os sistemas vítreos desta pesquisa foi para possível utilização na fabricação de guias de ondas. Assim, faremos uma breve descrição sobre a definição de guia de onda. Nas próximas seções também apresentaremos outras possibilidades (que não exploramos ainda) de aplicações possíveis para o nosso material.

Segundo Vogel (1994), denomina-se “guia de onda” qualquer estrutura que tem como finalidade gerar um “guiamento” para ondas eletromagnéticas ao longo de determinadas direções do espaço. Na transmissão de dados, os impulsos luminosos são mais eficientes do que os impulsos elétricos, principalmente a longas distâncias. Podem ser encontrados diversos tipos de guias de onda, como exemplo, a fibra óptica, em geral, o guiamento de uma onda num material é feito usando a técnica DLW (Direct Laser Writing). Esta técnica consiste em escrever sobre um material utilizando um laser de femtossegundo, onde o guiamento da luz deste tipo de laser gera mudanças no índice de refração nas regiões do material onde ocorre o guiamento. Essas mudanças podem ocorrer por meio de compressões e dilatações na rede. Lasers desse tipo são utilizados para fabricar guias de onda, pois apresentam a possibilidade de controlar as propriedades do material a partir da escolha adequada dos parâmetros de inscrição da estrutura que se deseja fabricar (VOGEL, 1994; SILVA, 2011).

2.6. Fibras Ópticas

Uma fibra óptica é formada por um núcleo de índice de refração maior e uma casca que possui um índice de refração menor, a luz então sofre reflexão interna total na interface núcleo-casca, propagando-se assim ao longo da fibra.

A fibra óptica também apresenta benefícios adicionais devido ao fato de serem fabricadas com diâmetro pequeno, grandes extensões, as quais chegam a 10 km, são leves, possuem baixa atenuação óptica, ou seja, o sinal é pouco absorvido na sua propagação ao longo desta, são flexíveis, custo relativamente baixo e possuem imunidade às interferências eletromagnéticas (Olshansky, 1979).

De acordo com Ribeiro (2003) os melhores comprimentos de onda para transmissão em fibras ópticas são aqueles que ficam em torno de 850, 1300 e 1550 nm, onde estes comprimentos de onda correspondem à primeira, segunda e terceira janela óptica. Tais comprimentos de onda são usados na transmissão por apresentarem baixos coeficientes de atenuação óptica para comprimentos de onda maiores que 850 nm. Outro fator que pode

comprometer a transmissão do sinal na fibra óptica é a dispersão cromática, a qual é diretamente proporcional ao comprimento de onda. Por outro lado, as fibras de casca com furos (*Holey fibers*), feitas de vidros compostos, não têm os problemas relacionados com o descasamento das propriedades físicas entre a casca e o núcleo, já que a casca e o núcleo podem ser feitos de um mesmo vidro. Neste caso, a diferença entre os índices de refração da casca e do núcleo provém da microestrutura da casca, isto é, dos buracos de ar nela contidos, em vez da diferença entre as propriedades dos respectivos vidros.

2.7. Amplificador Óptico

Faremos uma breve descrição sobre amplificadores ópticos, com ênfase no uso dos vidros teluretos dopados com íons Er^{3+} .

2.7.1. Introdução

Conforme Osório (2007), vários trabalhos científicos, nesta vertente, vêm sendo publicados. Os últimos voltados para aplicações em dispositivos fotônicos, como sensores, amplificadores ópticos e lasers.

Recentemente, os sistemas vítreos teluretos têm ganhado espaço até mesmo na medicina, sendo utilizados para a execução de cirurgias, pois vidros dopados com érbio (Er) apresentam emissão e absorção em 2800 nm (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$), comprimento de onda na região espectral onde a água inicia sua banda de absorção, com aplicação em meio ativo para laser. Nesta faixa espectral a água apresenta absorção elevada, sendo interessante para cortes em tecidos que possuem concentração de água elevada (OSÓRIO, 2007).

Todavia, neste trabalho, buscou-se estudar as propriedades ópticas de amostras de um sistema vítreo telureto com diferentes composições e concentração de dopantes, um dos objetivos é encontrar uma melhor combinação de seus compostos e uma concentração ideal, para aplicações em amplificadores ópticos que será fruto de estudos futuros (OSÓRIO, 2007).

Os desenvolvimentos de amplificadores de fibra óptica têm contribuído de maneira eficaz para a evolução da transmissão de dados em guias de onda de longa distância. Com sua utilização, foi possível a regeneração do sinal, sem a necessidade de conversão do sinal óptico para eletrônico e depois de amplificado, a conversão de eletrônico para óptico novamente. Com isto, a taxa de Bits e a quantidade de canais, cresceram surpreendentemente.

2.7.2. Amplificador Óptico de Vidro Telureto dopado com Érbio

Para obter ganho em um amplificador à base de fibra dopada com érbio é necessário que os íons deste elemento estejam numa população em maior número, ou seja, que haja uma inversão de população, condição necessária para que ocorra o efeito laser. O nível de inversão é fixado por uma fonte de bombeio. Ao aumentar a potência de bombeio, o nível de inversão diminui, isto porque os fótons de bombeio são absorvidos pelos elétrons do nível fixado, ou seja, a população diminui por absorção de estado excitado o que reduz o ganho do amplificador. O efeito de aumentar a potência de bombeio e diminuir o ganho do amplificador é chamado efeito de saturação ou compressão de ganho (OHISH *et al.*,1998).

Os amplificadores de fibra dopada operam com pequena compressão de ganho o que minimiza o ruído. Isto reduz a taxa de emissão espontânea, reduzindo, a absorção de estado excitado, ou seja, a emissão espontânea amplificada.

A Figura 2.6 abaixo mostra um esquema de como um amplificador óptico funciona. Nela vemos que a fibra dopada com érbio (Er^{3+}) recebe um sinal com baixa intensidade. Isto se deve à atenuação óptica. Ao emergir a intensidade sai amplificada, tal amplificação é explicada a partir da emissão estimulada (SANTOS, 2006).

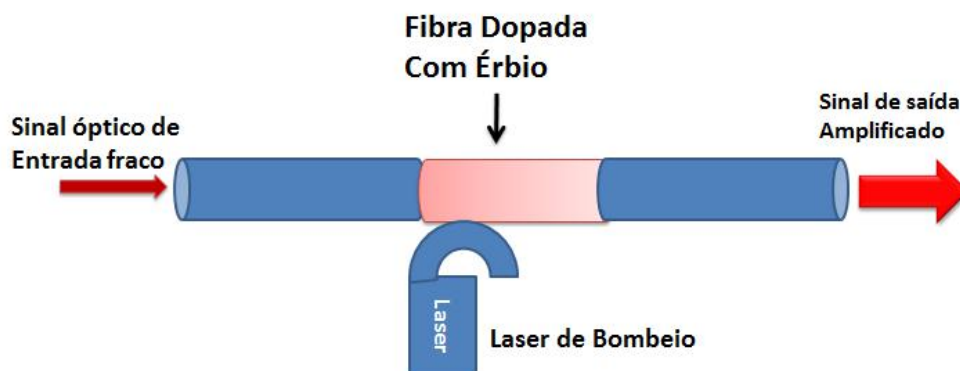


Figura 2.6- Representação esquemática de um amplificador óptico de fibra óptica dopada com Érbio.

Fonte: Modificado de Santos, 2006.

3. TERRAS RARAS

3.1. Introdução

Johan Gadolin descobriu, em 1794, um minério de cor preta que possuía um elevado peso atômico em que a partir desse se extraiu a gadolinita, a qual ficou conhecida como um novo TR. Já em 1803, outro óxido foi extraído de outro minério por Jons Jacob e Wilhelm Hisinger, conhecido como Cerita. Por meio do tratamento da gadolinita foi possível isolar os seguintes elementos: Gadolínio (Gd), Ytérbio (Yb), Érbio (Er), Lutécio (Lu), Túlio (Tm), Hólmio (Ho) e Disprósio (Dy). Já na análise da cerita foi possível extrair os seguintes elementos: Cério (Ce), Lantâneo (La), Samário (Sm), Európio (Eu), Praseodímio (Pr) e Neodímio (Nd). Ainda que estes se denominem terras raras, os mesmos não são escassos na natureza sendo que estão presentes em 0,02% em peso. A raridade desses elementos advém da dificuldade de se extrair estes dos minérios que os contêm. Estes elementos formam cátions trivalentes TR^{3+} , sendo os mais estáveis, porém outros possuem estados bivalentes e tetravalentes (CARMO, 2007; NASCIMENTO, 2004).

3.2. Propriedades Gerais

As camadas que participam das ligações do elemento TR são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas. Os íons TRs possuem em comum a camada 4f incompleta, que é comprimida e blindada do ambiente externo pelas camadas fechadas $5s^2$ e $5p^6$, causando uma pequena influência sobre os níveis eletrônicos às perturbações da vizinhança, isto é, o campo cristalino da vizinhança impõe apenas pequenas perturbações à camada interna 4f. Devido à blindagem mencionada acima, a Hamiltoniana de um sistema composto por um lantanídeo numa matriz cristalina deve ser resolvida levando-se em conta uma aproximação de campo fraco. A Hamiltoniana dos íons TRs na matriz hospedeira é dada por:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{LS} + H_{CC}. \quad (3.1)$$

Onde H_0 é a interação de cada elétron com o núcleo; H_{ee} é a interação entre os pares de elétrons dos próprios íons TRs chamada de interação Colombiana; H_{LS} é a interação spin-órbita devido ao acoplamento entre o momento angular de spin e o momento angular orbital e, H_{CC} é a interação com o campo cristalino, ou seja, a interação dos elétrons dos íons TRs com os íons da matriz hospedeira.

Tabela 2 - Configuração eletrônicas dos íons terras raras.

Elemento	Configuração
Sc(21)	[Ar]3d ¹ 4s ²
Y(39)	[Kr]4d ¹ 5s ²
La(57)	[Xe]5d ¹ 6s ²
Ce(58)	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Pr(59)	[Xe]4f ³ 6s ²
Nd(60)	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Pm(61)	[Xe]4f ⁵ 6s ²
Sm(62)	[Xe]4f ⁶ 6s ²
Eu(63)	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Gd(64)	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Tb(65)	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Dy(66)	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
Ho(67)	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
Er(68)	[Xe]4f ¹² 6s ²
Tm(69)	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Yb(70)	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Lu(71)	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Fonte: Romão, 2011.

Através da aproximação de campo fraco é possível solucionar a Hamiltoniana, perturbando a solução do sistema do íon livre com a interação spin-órbita e em seguida a perturbação devido ao campo cristalino. A solução da parte da Hamiltoniana que não sofre a ação do desdobramento do campo cristalino (Efeito Stark) é representada em notação espectroscópica. As transições que são observadas seriam proibidas pelas Regras de Laporte que impediriam transições entre estados da mesma paridade, ou seja, elétrons em orbitais f com os mesmos momentos angulares ou ainda estados que possuem função de onda de mesma paridade. Porém, o campo cristalino pode quebrar a degenerescência dos estados misturando os estados do nível 4f com estados vazios 6s e 5d, se a vizinhança do íon não estiver situada num centro de inversão. Tais transições entre os níveis oriundos dessa mistura são permitidas por dipolo elétrico forçado (CONDON, 1935; JUDD, 1963).

Ytérbio e Lutécio são os únicos elementos que possuem a camada 4f completa (Tabela 2). No Sc, Y e La os orbitais parcialmente preenchidos são respectivamente o 3d, 4d e 5d que

são internos às camadas $4s^2$, $5s^2$ e $6s^2$ (Tabela 2). Entre os Lantanídeos, todos podem apresentar o estado de oxidação $3+$. Alguns, no entanto, aparecem também em estados $2+$ e $4+$. As camadas externas totalmente preenchidas tornam as terras raras quimicamente muito semelhantes. As diferenças aparecem nas propriedades físicas como, por exemplo, as estruturas cristalinas formadas por um único elemento, as propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada $4f$ e principalmente as propriedades ópticas, que serão discutidas mais detalhadamente a seguir.

3.3. Propriedades espectroscópicas dos íons TR^{3+}

Sabe-se que os íons lantanídeos de valência $3+$ têm seus elétrons da camada $4f$ blindados pelos elétrons das camadas $5s$ e $5p$. É como se estas duas camadas produzissem uma proteção natural das influências externas, ou seja, do campo cristalino produzido pelo meio material em que os íons TRs estão inseridos. Portanto, estes níveis de energia apresentam caráter atômico em diferentes meios hospedeiros. Além disso, estes íons possuem uma grande quantidade de níveis de energia que dão origem às emissões que vão desde o ultravioleta ao infravermelho. Porém, a maioria das transições ocorre dentro do espectro visível.

Os mecanismos que explicam as transições dos íons TRs, são os mecanismos via dipolo elétrico e dipolo magnético, os quais foram explicados pelas teorias de Judd-G. Ofelt. Segundo estes, as transições que ocorrem nos íons TRs são devidas a uma mistura entre os estados da camada $4f^N$ e $5d$. Desta mistura surge o conceito de transição de dipolo elétrico, o qual pode ser explicada tanto qualitativamente quanto quantitativamente.

Em relação à absorção e à luminescência dos TRs, podemos destacar o seguinte:

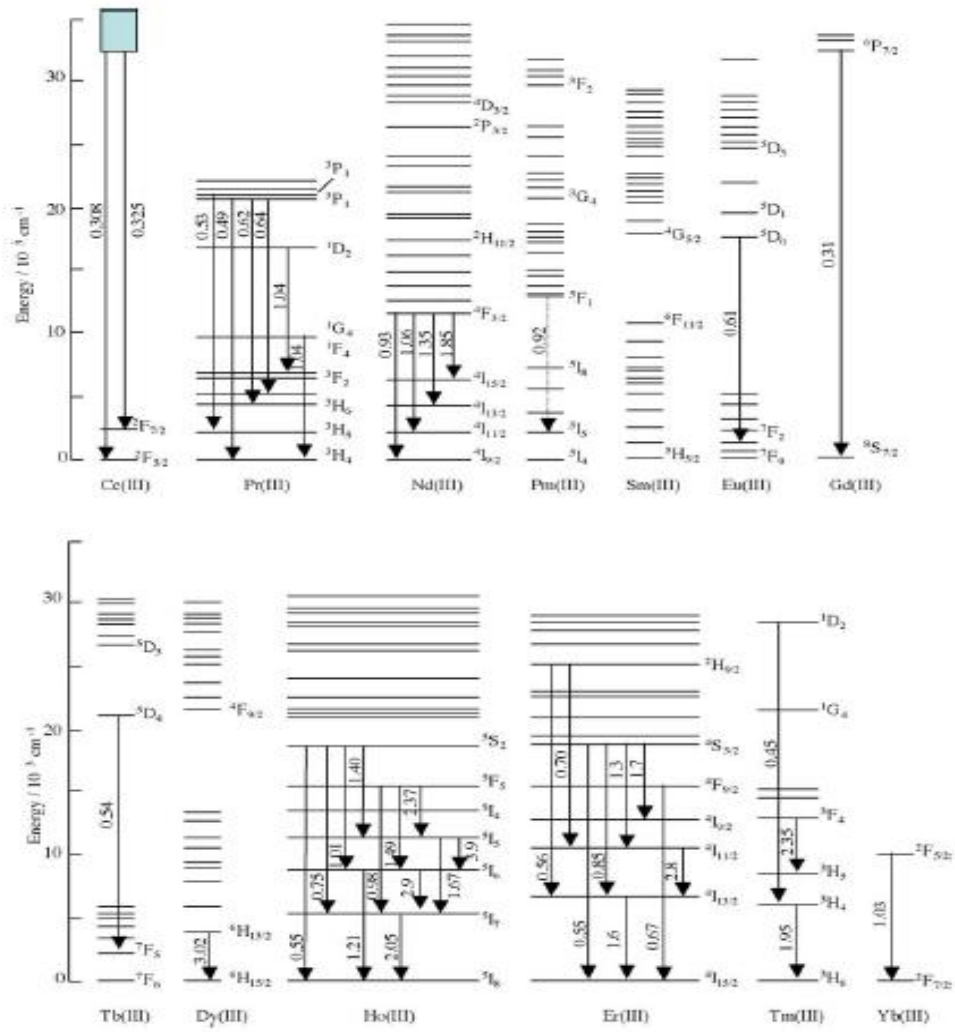
Absorção: As bandas de absorção dos íons TRs são bem definidas e estreitas e ocorrem dentro da camada $4f$. Como se sabe, de acordo com as regras de seleção para o espectro atômico, estas transições que ocorrem em íons livres (isolados) são proibidas, pois possuem a mesma paridade para as funções de onda. Porém, essas transições são observadas experimentalmente para a maioria dos íons TRs. Na ausência de qualquer interação entre os elétrons, os níveis de energia seriam degenerados. Quando a simetria do íon é removida com um campo externo antissimétrico e/ou com a mistura de algum estado de paridade oposta, as transições passam a ser permitidas, por exemplo, $f-f$ (CARNALL, 1989).

Luminescência: As emissões dos íons TRs ocorrem dentro da camada 4f e da mesma forma que as bandas de absorção, as bandas de emissão são estreitas e bem definidas. A interação entre esses elétrons quebra os níveis de energia, ficando separados por energias próximas de 20000 cm^{-1} . Além desta, existem outras interações que “quebram” ainda mais os níveis de energia, como é o caso do acoplamento spin-órbita que torna os níveis separados na ordem de 1000 cm^{-1} . Cada íon pode apresentar certas transições intensas ou fracas. Isso vai depender de como o íon interage com o meio hospedeiro. Existem íons que emitem em comprimentos de onda no visível com bandas intensas, como é o caso dos trivalentes Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} . Já os íons Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} e etc., são emissores fracos na região do infravermelho próximo (QUIRINO, 2003; CARNALL, 1989).

Os lantanídeos no estado de oxidação estável (III) são simplesmente caracterizados por uma camada 4f preenchida incompletamente. O orbital 4f é protegido das vizinhanças pelos orbitais $5s^2$ e $5p^2$ preenchidos. Portanto, a influência do meio hospedeiro nas transições ópticas na configuração $4f^n$ é pequena. Os níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes são dados na Figura 3.1 Os níveis de energia apresentados nesta figura são na verdade divididos pelo campo geométrico (campos de cristal ou ligante). De fato, a divisão é muito pequena devido à blindagem dos elétrons $5s^2$ e $5p^2$: enquanto a força do campo geométrico no caso dos íons de metais de transição (d^n) é caracteristicamente várias dezenas de milhares de cm^{-1} ; para os íons lantanídeos (III) (f^n), é equivalente a várias centenas de cm^{-1} (HASEGAWA, WADA e YANAGIDA, 2004).

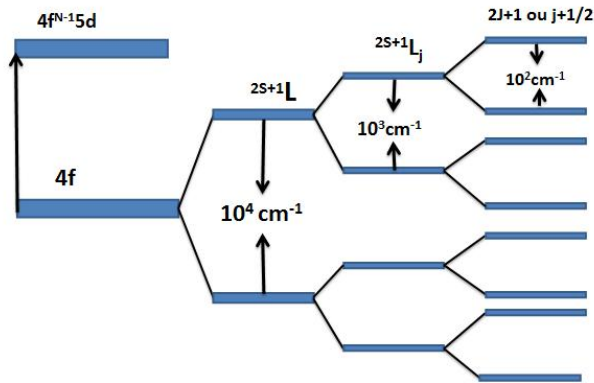
Quando um íon TR é inserido num material, ocorre um efeito chamado quebra de degenerescência eletrônica das configurações em níveis de energia no qual é representado por $^{2S+1}L_J$ (representada através do número quântico azimutal L, o número quântico de spin total S e o número quântico de momento angular total J ($|L-S| \leq J \leq L+S$)). A quebra da degenerescência imposta pela simetria do meio é representada pelo hamiltoniano do campo ligante (H) ou campo cristalino. Portanto, a configuração eletrônica dos orbitais 4f nos terras raras, apresentada, na Figura 3.2, representa como se dá a quebra da degenerescência devido aos efeitos de campo cristalino, interação elétron-elétron e spin-órbita.

Figura 3.1- Diagrama dos níveis de Energia para íons TRs.



Fonte: Hasegawa, Wada e Yanagida, 2004.

Figura 3.2- Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia dos íons TR devido aos três efeitos: elétron-elétron, spin-órbita e campo cristalino.



Fonte: Cassanjes, 2003.

A interação elétron-elétron resulta em termos indicados por ^{2S+1}L , os quais estão separados por energias da ordem de 10^4 cm^{-1} , o outro efeito responsável por quebrar a degenerescência é a interação spin-órbita que desdobra os níveis ^{2S+1}L em níveis $^{2S+1}L_j$, que por sua vez estão separados por 10^3 cm^{-1} e por fim o efeito do campo cristalino que quebra a degenerescência dos estados J em $2J+1$ (se J for inteiro) ou em $J+1/2$ (se J for semi-inteiro) níveis Starks.

3.4. Érbio

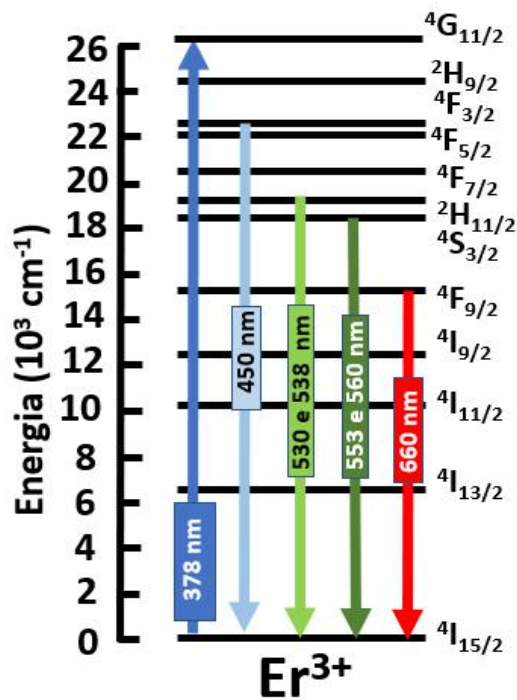
O érbio (Er) é um elemento Terra Rara (TR) pertencente à família dos lantanídeos que apresenta número atômico 68 e distribuição eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$. Quando um material é dopado com érbio o mesmo atua na forma mais estável como íon Er^{3+} , perdendo dois elétrons no orbital $6s^2$ e um elétron no orbital $4f^{12}$. Os elétrons ativos deste orbital são responsáveis pelas transições nas regiões do infravermelho próximo (NIR) ao ultravioleta (UV). Este orbital incompleto é blindado pelos orbitais $5s^2$ e $5p^2$, com isso, os elétrons do orbital $4f^{11}$ são apenas perturbados pelo campo cristalino. Este efeito remove certo grau da degenerescência do orbital $4f^{11}$, produzindo modificações no espectro de energia deste elemento (CAETANO, 2013; SOUZA, 199).

As anotações espectroscópicas $^{2S+1}L_J$ para o estado fundamental e para os primeiros estados excitados do érbio com $L = 6$, o qual se indica com a letra I, são respectivamente: $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$. Um elétron no estado fundamental pode então transitar para outros estados com valores diferentes de L . As emissões de maior interesse tecnológico do íon de érbio em vidros dopados com este, com linha de excitação de 980 nm, são aquelas com 1550 nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e 2800 nm ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$), em que o primeiro nível $^4I_{15/2}$ tem a menor

energia, chamado de nível fundamental. A emissão com 1550 nm é largamente utilizada em telecomunicações, pois esta corresponde ao comprimento de onda de menor atenuação das fibras ópticas. Já a emissão em 2800 nm é utilizada em medicina por ser amplamente absorvida pelas moléculas de água. Por isso, lasers com este comprimento de onda são usados para fazer cirurgias já que permitem cortes precisos. Vidros dopados com érbio Er^{3+} podem ainda exibir, o verde (${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) e o vermelho (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), através do processo de conversão (descendente) de frequência (CAMARGO, *et al.*, 2005; FARACO, 2015).

A figura 3.3 mostra o diagrama de energia para o íon de érbio trivalente, onde foram destacadas as emissões de maior interesse neste trabalho quando excitado por 378 nm.

Figura 3.3- Diagrama de níveis de Energia para o íon de Érbio (Er^{3+}).



Fonte: Autor, 2020.

4. TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

4.1. Introdução

Em vidros, os íons TRs podem absorver e emitir fótons na região óptica do espectro eletromagnético. Tais efeitos estão associados às transições eletrônicas dos elétrons presentes na camada 4f, cuja degenerescência passa a ser quebrada pelo efeito do campo cristalino, ou seja, o campo gerado por íons da rede. Quando as transições entre esses níveis ocorrem emitindo radiação, são chamadas de *Transições Radiativas*, porém, se tais transições ocorrerem sem a absorção ou emissão de fótons, como no caso de um elétron transitar entre dois níveis absorvendo ou emitindo fônons de vibração da rede onde este se encontra, chamamos tal transição de *Transição Não Radiativa*. Existe também outro tipo de transição eletrônica em que não há absorção e nem emissão de fótons ou fônons, tal fenômeno é chamado de *Relaxação Cruzada (RC)*. Existem ainda outros mecanismos de transferências de energia que não serão abordados aqui, por uma questão de brevidade e por não serem relevantes em nosso trabalho. A seguir detalharemos um pouco mais sobre as transições radiativas.

4.2. Transições Radiativas

As transições radiativas, como ditas anteriormente, envolvem absorção e emissão de fótons, e podem ser separadas basicamente em três tipos: **absorção, emissão espontânea e emissão estimulada**. Albert Einstein as descreveu de forma bem simples, como veremos a seguir, utilizando um sistema quântico de dois níveis para o qual podem ocorrer os três processos prováveis (KOECHNER, 1986; MELLER, 1990).

4.2.1. Absorção

Seja um átomo no estado de menor energia E_1 o qual é submetido a uma radiação eletromagnética polarizada e monocromática. Neste caso, o átomo absorve a energia $E_2 - E_1 = \hbar\omega_0$ da radiação eletromagnética, ocorrendo, assim, a transição radiativa representada pela Figura 4.1.

Figura 4.1- Representação de um processo de absorção.



Fonte: Griffiths, 2005.

4.2.2. Emissão estimulada

Seja um átomo em um estado de energia maior E_2 , a perturbação gerada por um fóton sobre o átomo provoca a emissão de outro fóton com as mesmas características (mesma energia, fase e polarização) daquele que o perturbou. Este processo é semelhante ao de absorção. Assim, a probabilidade de transição é semelhante à probabilidade de emissão estimulada.

Figura 4.2- Representação esquemática de emissão estimulada.



Fonte: Griffiths, 2005.

No caso da emissão estimulada, o campo eletromagnético ganha uma energia $\hbar\omega_0$ do átomo. Desta forma, dizemos que um fóton entrou e dois fótons saíram: o original que causa a transição e outro da própria transição (Figura 4.2). Isso aumenta a possibilidade de amplificação, já que se houvesse uma amostra com todos os átomos no estado excitado, e os ativasse com um único fóton incidente, uma reação em cadeia poderia ocorrer, com o primeiro fóton produzindo dois fótons, esses dois produzindo quatro, e assim por diante. Assim, teríamos um grande número de fótons saindo, todos com a mesma frequência e

virtualmente no mesmo instante. Este processo é o princípio por trás do funcionamento de um laser. Além do meio ativo e da fonte de excitação, para que tenhamos um laser, é necessária também uma cavidade. Mas, não iremos nos aprofundar sobre isto aqui.

4.2.3. Emissão espontânea

Há um terceiro mecanismo (além da absorção e emissão estimulada) pelo qual a radiação interage com a matéria; é chamado de **emissão espontânea**. Nesse caso, um átomo em um estado excitado faz uma transição descendente com a liberação de um fóton, mas sem qualquer campo eletromagnético aplicado para iniciar o processo (Figura 4.3). Esse é o mecanismo que explica o decaimento típico de um átomo no estado excitado.

Figura 4.3- Esquema representando uma emissão espontânea.



Fonte: Griffiths, 2005.

4.2.4. Tempo de vida

Por meio da Teoria de Judd-Ofelt, podemos chegar às equações para calcular certos parâmetros de caracterização, tais como: tempo de vida, razão de ramificação, seção de emissão e eficiência quântica. Porém, desses parâmetros, apenas usaremos o conceito de tempo de vida do estado excitado, radiativo e não radiativo, que será discutido a seguir.

$$\tau_R = \frac{1}{A_R} \quad (4.1)$$

O tempo de vida foi definido pela equação (4.1) para o caso em que desprezamos decaimento via fônons, porém apresentamos aqui um conceito mais geral sobre o que é o

tempo de vida de emissão de um determinado nível de um íon. O tempo de vida de um íon está associado ao tempo em que este permanece em um estado excitado, como se sabe, ele pode decair do estado excitado de várias formas radiativas e não radiativa. Logo, podemos definir matematicamente o tempo de vida como o inverso da somatória das taxas de decaimento:

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_i A_i} \quad (4.2)$$

Em algumas situações, a intensidade de emissão de um determinado nível obedece a seguinte equação:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}. \quad (4.3)$$

Em que, I_0 é a intensidade inicial e τ é o tempo de vida do nível. Contudo, em algumas situações, a relação da intensidade do nível emissor com o tempo de vida do nível pode ser uma expressão bastante complicada, como nos casos em que a transferência de energia do íon aceitador com o íon doador é do tipo dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo ou quadrupolo-quadrupolo (MARTIN *et al.*, 1999). Nos casos em que o tempo de vida não pode ser determinado pela equação (4.3) ou por alguma expressão teórica conhecida, alguns autores determinam então um “tempo de vida médio”, dado por:

$$\tau_m = \frac{1}{I_0} \int_0^{\infty} I(t) dt. \quad (4.4)$$

Outros autores utilizam o ajuste usando várias exponenciais para calcular um tempo de vida médio (STOKOWSKI, 1987). Neste caso, teremos que a intensidade de nível emissor estará associada à seguinte expressão:

$$I(t) = \sum_i a_i e^{-t/\tau_i}. \quad (4.5)$$

Assim, o tempo de vida pode ser determinado da seguinte forma (Mi-Hee Jung and Moo-Jung Chu, 1998):

$$\tau_m = \frac{\int_0^{\infty} t \sum_i a_i e^{-t/\tau_i} dt}{\int_0^{\infty} \sum_i a_i e^{-t/\tau_i} dt} = \frac{\sum_i a_i \tau_i^2}{\sum_i a_i \tau_i}. \quad (4.6)$$

Em nosso trabalho, como veremos na parte dos resultados, o tempo de vida foi obtido a partir da equação 4.6, utilizando duas exponenciais para ajustar os dados experimentais.

Segundo o efeito Purcell, emissões luminescentes espontâneas são uma propriedade intrínseca dos materiais em estado excitado, porém, podem ser influenciadas por campos eletromagnéticos do meio em que estão inseridos. Portanto, um campo elétrico intenso, campo local, no entorno das NPs pode aumentar as taxas de decaimento radiativo e não radiativo dos íons de TRs inseridos no material emissor, por exemplo, no caso dos vidros (SCHULLER, 2010; GARCIA, 2019). Isso pode ser verificado experimentalmente para um dado comprimento de onda de excitação, como a partir de uma redução significativa do tempo de vida.

A taxa de luminescência (A_{em}) é dada pela equação:

$$A_{em} = A_{ex} \frac{A_R}{A_R + A_{NR}}. \quad (4.7)$$

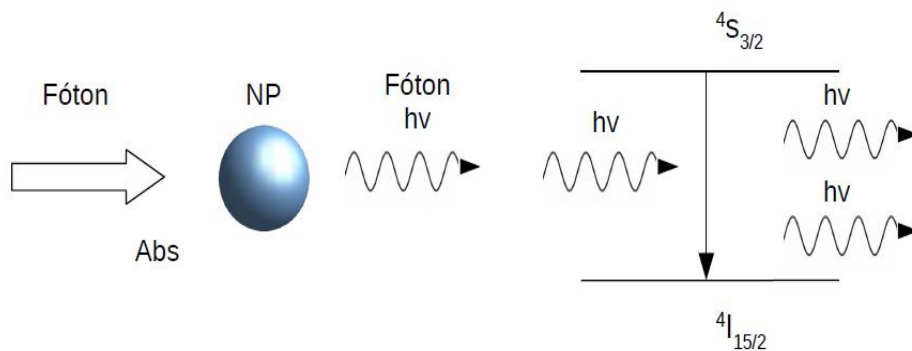
Em que, A_{em} é a taxa luminescente referente à emissão estudada, ou seja, número de fótons emitidos por unidade de tempo; A_{ex} é a taxa de excitação, ou seja, número de fótons por unidade de tempo que excita os íons TRs; A_R é a taxa de decaimento radiativo ou probabilidade de transição radiativa; A_{NR} é a taxa de decaimento não radiativa, ou seja, número de transições via fônons por unidade de tempo ou probabilidade de transição não radiativa.

Neste trabalho pode-se compreender a variação, diminuição, do tempo de vida dos íons de Er^{3+} pelo efeito de plasmon que faz o campo no entorno da NP de prata aumentar a excitação destes íons, (AMJAD *et al.*, 2012). Se o aumento das taxas radiativas for muito maior que o efeito de campo local, teremos uma queda do tempo de vida referente à emissão estudada.

Um esquema de emissão estimulada a partir de NPs metálicas é mostrado na Figura 4.4. Nesta figura, vemos que um fóton incide na NP, que absorve e emite outro fóton, numa outra frequência. Para a situação em que a frequência da radiação emitida pela NP de prata se aproxima da frequência de transição associada aos níveis $^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2}$ dos íons de érbio, ou seja, a emissão da prata se torna cada vez mais ressonante com a transição referida, a probabilidade de ocorrer uma transição via emissão estimulada se torna cada vez maior. Assim, a taxa de

transição radiativa (A_R) aumenta, e segundo a definição de tempo de vida, $\tau = \frac{1}{A_R + A_{NR}}$, se a taxa de transição radiativa aumenta o tempo de vida diminui.

Figura 4.4- Esquema mostrando como ocorre a amplificação de uma emissão gerada pela emissão da NP, neste caso para a transição verde do íon (Er^{3+}), em torno de 560 nm.



Fonte: Autor, 2020.

4.3. Transições Não Radiativas por multifônons

Uma onda eletromagnética é quantizada através de partículas de energia, os fótons. Então de um modo análogo podemos quantizar a energia de vibração da rede cristalina por meio de quantidades discretas, quantum de vibração da rede, chamadas de fônons. A energia de um fônon é calculada por $\hbar\omega$, onde ω é a frequência de vibração (NETO, 2009). Íons TRs ficam sujeitos a estas vibrações, e esta é a causa das transições não radiativas. Uma transição não radiativa por multifônons ocorre quando a diferença de energia entre dois níveis de energia é maior que a energia máxima de fônons da matriz hospedeira, assim o decaimento de um elétron de um nível para outro é por meio da relaxação de multifônons para que a energia de excitação seja conservada; já para o caso em que os níveis de energia estão próximos, um elétron pode transitar rapidamente entre níveis por fônons de baixa energia, este efeito é denominado efeito cascata (LAYNE, 1975; PUKHOV e SAKUN, 1979). A Figura 4.5 apresenta como ocorrem tais processos.

As transições não radiativas encurtam o tempo de vida do estado excitado, como se pode notar pela equação a seguir (MATSUBARA, KAWATA, MINAMI, 1988):

$$A_{21} + \frac{1}{\tau_{NR}} = \frac{1}{\tau} \quad (4.8)$$

Em que, A_{21} é a taxa de transição radiativa de um nível 2 para um nível 1, τ_{NR} é o tempo de vida não radiativo e τ é o tempo de vida total.

Nos casos envolvendo transições resultantes na emissão de fônons, haverá uma redução na taxa de emissão radiativa e, por consequência, diminuição na emissão de radiação. Isto é, uma vez que há liberação de energia pelos íons hospedeiros e a sua absorção pela rede cristalina, a matriz hospedeira irá aquecer devido à absorção de calor. Como se sabe a energia de fônons varia de acordo com a matriz hospedeira, sendo da ordem de 250 a 350 cm^{-1} para o caso dos cristais, tais como NaCl e KCl; já para o caso de vidros varia em torno de 500 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} , sendo que os vidros que possuem os menores valores de energia de fônons são os vidros teluretos e germanatos (KASSAB *et al.*, 2009).

Para o caso em que a temperatura é constante, é possível mostrar que a taxa não radiativa por multifônons depende da diferença de energia entre os dois níveis. Esta equação é conhecida como lei de *gap* (RISEBERG e MOOS, 1968).

$$W = B.\exp(-\alpha p) \quad (4.9)$$

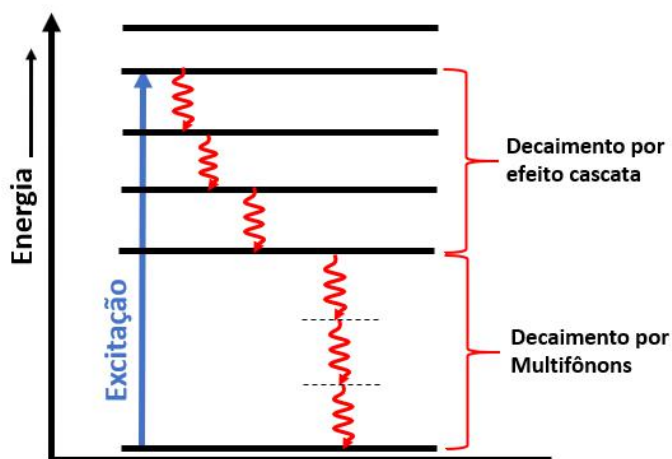
Em que B e α são parâmetros característicos do material hospedeiro e p é o número de fônons envolvidos no decaimento.

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega_{m\acute{a}x}} \quad (4.10)$$

Onde ΔE é a diferença de energia (*gap*) entre os níveis eletrônicos considerados, e $\hbar\omega_{m\acute{a}x}$ é a energia máxima dos fônons ópticos. Para temperaturas mais altas do material, isto para o caso ($\Delta E < KT$), a emissão de fônons que predomina é a emissão estimulada de fônons térmicos. Dessa forma, quanto maior for a diferença de energia entre os dois níveis de energia

envolvidos na transição, maior será o valor de p_e , portanto, menor será a probabilidade de transição não radiativa, isso aumenta a taxa de transição radiativa.

Figura 4.5- Processo de relaxação por efeito cascata e multifônons.



Fonte: Adaptado de Layne, 1975.

5. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Em seguida, será abordado sobre nanopartículas metálicas livres e em sistemas vítreos.

5.1. Introdução

Vidros de óxido de telúrio são bons candidatos para estudos, pois eles aceitam alta concentração de íons TRs, exibem, como citado na seção 1 desta dissertação, ampla janela de transmissão (da região visível à região do infravermelho), baixa energia de fônons (700 cm^{-1}), apresenta alto índice de refração (~ 2.0) e possui estabilidade química elevada. Propriedades luminescentes de vidros óxido de telúrio dopados com íons TRs são reportadas em vários trabalhos (KASSAB *et al.*, 2010).

Esses vidros apresentam uma combinação adequada de propriedades, estruturais, ópticas e espectroscópicas, pois possuem mais de uma unidade estrutural combinada com TeO_4 geometria bipiramidal trigonal, TeO_{3+1} geometria bipiramidal trigonal distorcida e TeO_3 geometria piramidal trigonal. Por outro lado, íons Ag^+ inseridos em vidros teluretos e germanatos possuem bastante mobilidade nestes meios e tendem a formar agregados, formando NPs metálicas cujos tamanhos dependem fortemente do processo de fabricação

(RIVERA *et al.*, 2013). Vidros contendo NPs metálicas e íons terras raras são de grande interesse da comunidade científica, pois as NPs podem originar mudanças nas características luminescentes dos materiais, bem como aprimorar as propriedades ópticas não lineares. (KASSAB *et al.*, 2010).

Segundo Silva *et al.*, (2010) para obter aumento das propriedades fotoluminescentes de vidros dopados com íons de terras raras, deve-se utilizar amostras dopadas com nanopartículas metálicas (NPs). O efeito conhecido como aumento do campo local das NPs (campo elétrico associado ao dipolo elétrico formado nas estruturas metálicas em escala nanométrica na presença de radiação externa), ocorre quando a luz incidente causa a excitação da densidade de cargas situadas na superfície das NPs metálicas as quais são denominadas plasmons superficiais. Este efeito tem sido apontado como uma das possíveis causas para o aumento luminescente.

Devido à combinação entre a função dielétrica das NPs (ϵ_m) metálicas e a função dielétrica do vidro hospedeiro, há um confinamento do campo eletromagnético próximo à superfície das NPs, originando aumento da intensidade do campo nesta região; sendo assim, os íons de TRs localizados próximos às NPs podem ser excitados de modo mais intenso, contribuindo para o aumento do campo local. Este efeito é significativo para partículas com tamanho médio inferior a 20 nm e para distâncias entre os íons de terras raras e NPs compreendidas entre 5 e 20 nm; para distâncias inferiores a 5 nm a emissão luminescente deve diminuir, pois ocorre transferência de energia das NPs para os íons TRs (SILVA *et al.*, 2010).

O fenômeno de absorção da luz pelas NPs ocorre quando a luz incidente possui frequência próxima a das densidades de cargas que se situam na superfície das NPs, isto é, os plasmons superficiais. Como a seção de choque de absorção da luz pelas NPs é maior do que a seção de choque de absorção da luz pelos íons de terras raras, a excitação fotoluminescente destes íons é mais eficiente, ou seja, a luz absorvida pelas NPs metálicas é em seguida transferida para os íons Lantanídeos (SILVA *et al.*, 2010; KASSAB *et al.*, 2006).

Segundo Kassab *et al.*, (2007) vidros que contêm íons TRs inseridos em suas estruturas são de grande interesse em fotônica, pois são utilizados para a preparação de lasers, amplificador óptico e fibras ópticas, que são sistemas de telecomunicação que funcionam com bom desempenho com uso de sinal com comprimento de onda de 1530 nm (no caso do vidro conter érbio se for outro elemento a janela óptica muda), comprimento de onda ressonante,

pois o érbio absorve e emite neste comprimento e os fótons gerados por emissão estimulada funcionam como fonte de bombeio, invertendo assim a população e amplificando o sinal.

A inserção de NPs metálicas, tais como Ag ou Cu nestes vidros pode melhorar, ou seja, aumentar o ganho da luminescência de TRs na região do visível ao infravermelho. Este aumento é devido à transferência de energia entre NPs metálicas e íons TRs, como dito anteriormente, e também é devido ao efeito de aumento de campo local, em que o campo elétrico nas proximidades da NPs fica confinado nesta região e atua sobre os íons TRs, alterando assim o campo cristalino sobre ele e, portanto, a sua configuração da camada 4f, o que altera sua emissão, no sentido de aumentar (KASSAB *et al.*, 2009).

5.2. Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado

Plasmons é um quantum de oscilação dos elétrons da banda de condução pertencentes à interface metal-dielétrico quando excitados pela luz. O deslocamento da nuvem eletrônica em relação aos núcleos positivos da rede cristalina cria uma densidade de carga na superfície. O surgimento desta densidade de carga na superfície é o motivo pelo qual esta oscilação coerente dos elétrons é chamada de Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado (LSPR, do inglês Localized Surface Plasmon Resonance). Nesta condição de ressonância, a absorção de luz pelos elétrons de condução é máxima, pois como se sabe a ressonância está associada à absorção máxima de energia que o sistema recebe da fonte de excitação (KITTEL, 1978).

Estruturas metálicas são assuntos de grande interesse recentemente, uma vez que a maioria dos trabalhos publicados à cerca dessas NPs trata sobre suas aplicações. Com efeito, o campo de estrutura metálica é agora chamado mais popularmente de plasmônico, uma vez que a principal manifestação produzida por excitações ópticas é a oscilação coletiva de elétrons que estão localizados ao longo da interface, conseqüentemente esta onda é chamada de onda de plasmon de superfície.

Em comparação com as nanopartículas semicondutoras em que o confinamento quântico produz quantização dos estados de energia do elétron e do buraco para produzir grandes modificações de seus espectros ópticos, as NPs metálicas exibem grandes mudanças nos seus espectros ópticos derivados de efeitos que podem ser explicados usando um cenário de um dielétrico clássico. A absorção de luz por NPs metálicas é descrita pela oscilação coerente dos elétrons, a qual é induzida por interação com o campo eletromagnético. Estas

oscilações produzem ondas de plasmon de superfície. Deve ser notado que o termo “plasmon de superfície” é usado para descrever as excitações na interface metal-dielétrico no caso de superfícies planas, em que o plasmon pode apenas ser excitado usando geometrias especiais necessárias para a correspondência do vetor de ondas, k_{SP} , da onda de plasmon de superfície com o da luz produzindo-o. No caso de nanoestruturas metálicas (NPs), oscilações de plasmon são localizadas, portanto não são caracterizadas por um vetor de onda k_{SP} . Para fazer uma distinção, os modos de plasmon em NPs metálicas são, às vezes, denominados plasmons de superfície localizados. Estes plasmons localizados são excitados pela absorção de luz nas NPs, sendo as bandas de absorção específicas chamadas de banda de plasmon. Os comprimentos de onda específicos de absorção de luz que produzem oscilações são chamados de bandas de plasmon de superfície ou simplesmente banda de plasmon (PRASAD, 2004).

As principais aplicações fotônicas das NPs metálicas são derivadas do aumento do campo local sob a condição de geração de ressonância plasmônica que conduz ao aumento de vários processos lineares e não lineares induzidos pela luz dentro do volume nanoscópico do meio que envolve as NPs. Tal aumento do campo tem sido usado para microscopia de campo próximo sem abertura. Outra aplicação possível utilizando nanopartículas metálicas é que, usando uma variedade de nanopartículas metálicas, a luz pode ser acoplada e propagada como uma onda eletromagnética através de uma dimensão de nanômetros em secção transversal, muito menor do que a dimensão do guia de ondas óptico.

Um estudo sistemático das propriedades ópticas de NPs revela as seguintes características (LINK AND EL-SAYED, 1999):

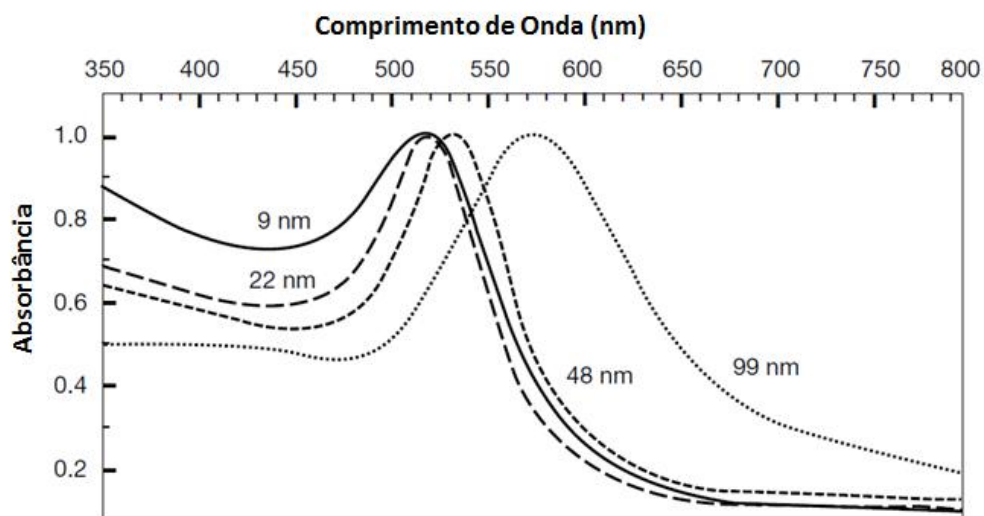
Para NPs significativamente menores do que o comprimento de onda da luz, a absorção de luz está dentro de uma faixa estreita de comprimento de onda. O comprimento de onda correspondente ao pico de absorção máxima devido à banda de absorção de plasmon de superfície, que depende do tamanho e da forma das NPs, bem como da constante dielétrica do meio que a envolve;

- 1) Para partículas extremamente pequenas, menor do que 25 nm, para o caso de NPs de ouro, o deslocamento da posição do pico da banda de plasmon é bastante pequeno. Contudo, um aumento do pico é presenciado;

- 2) Para NPs maiores, maior que 25 nm, para o caso do ouro, a banda de absorção de plasmon ou banda de plasmon apresenta um deslocamento para o vermelho (red shift); A Figura 5.1 ilustra estas características para uma série de NPs de ouro de diversos tamanhos;
- 3) Para uma NP metálica em forma de bastão, a banda de plasmon se divide em duas bandas correspondentes à oscilação dos elétrons livres ao longo (longitudinal) e perpendicular (transversal) ao eixo do bastão;
- 4) A ressonância do modo transversal é próxima da observada para partículas esféricas, mas o modo longitudinal é consideravelmente deslocado para o vermelho, dependendo fortemente na proporção, que é o comprimento dividido pela largura do bastão. A origem desses deslocamentos é devido ao confinamento quântico. Esse confinamento quântico não afeta o espaçamento dos níveis de energia da banda de condução. No entanto, a quantização, derivada do confinamento, afeta as propriedades condutivas do metal, sendo frequentemente usada para descrever a transição de metal para isolante ocorrendo à medida que o tamanho das partículas é reduzido do tamanho microscópico para o nanoscópico.

Quando as dimensões das nanopartículas metálicas são grandes, o espaçamento dos níveis de energia dentro da banda de condução é significativamente menor do que a energia térmica, $k_B T$ (k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em kelvin), e a partícula exibe um comportamento metálico.

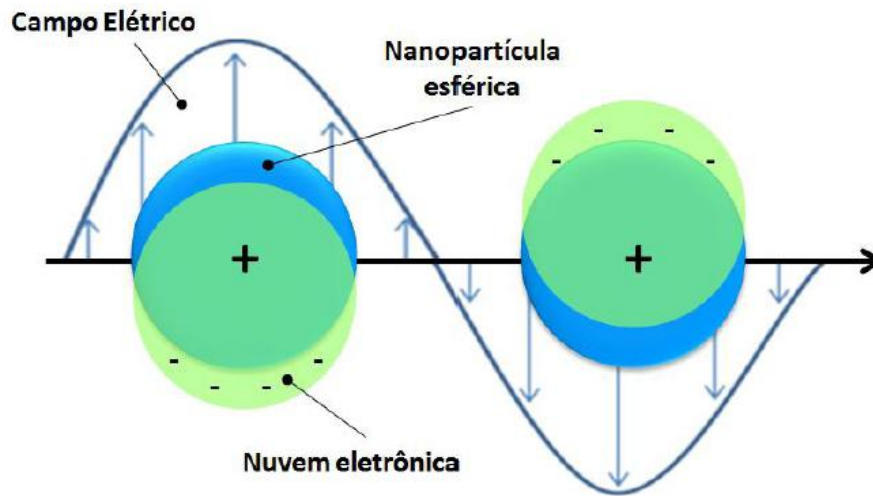
Figura 5.1- Espectros de absorção de NPs de ouro em vários tamanhos.



Fonte: Prasad, 2004.

Embora vários modelos teóricos tenham sido propostos (KELLY *et al.*, 2003), o modelo clássico original de Mie (BORN e WOLF, 1998) é frequentemente usado para descrever as propriedades ópticas das nanopartículas metálicas. Muitas vezes, utiliza-se a aproximação de dipolo, na qual a oscilação dos elétrons de condução (oscilações plasmônicas), conduzidas pelo campo eletromagnético da luz, produz dipolos oscilantes ao longo da direção do campo onde os elétrons são direcionados para a superfície das nanopartículas, como mostrado na Figura 5.2.

Figura 5.2- Esquema mostrando a oscilação de plasmon em uma nanoesfera de metal.



Fonte: Prasad, 2004; Kelly *et al.*, 2003.

O modelo de Mie parte do pressuposto que a concentração das NPs presentes numa amostra seja pequena e que as mesmas possuam tamanho uniforme e sejam aproximadamente esféricas. Este modelo propõe que o coeficiente de extinção, medida coletiva da absorção e espalhamento da luz sobre as nanopartículas, para partículas esféricas cujas dimensões são pequenas em comparação ao comprimento de onda da luz incidente é dada por (KREIBIG e VOLLMER, 1995):

$$K_{ex} = \frac{18\pi N V (\epsilon_h)^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_h)^2 + \epsilon_2^2} \quad (5.1)$$

Na qual, λ é o comprimento de onda da luz, e ϵ_h é a constante dielétrica do meio hospedeiro. Os termos ϵ_1 e ϵ_2 representam as partes reais e imaginárias da constante dielétrica, ϵ_m , do metal ($\epsilon_m = \epsilon_1 + i\epsilon_2$) e são dependentes da frequência ω da luz.

Se ϵ_2 for pequeno ou fracamente dependente de ω , a absorção máxima correspondente à condição de ressonância é produzida quando $\epsilon_1 = -2\epsilon_h$, levando para um denominador em que explode, ou seja, assume seu maior valor. Portanto, é produzida uma absorção de ressonância plasmônica superficial na frequência óptica ω em que a condição de ressonância é cumprida. O tamanho da banda de ressonância de plasmon depende da constante dielétrica do material que forma as nanopartículas. Isso é frequentemente descrito como o intrínseco efeito de tamanho. No caso de metais nobres como a prata, ouro, cobre e platina, existem dois tipos

de contribuições para a constante dielétrica do metal: uma é dos elétrons d internos, que descrevem a transição entre bandas (dos orbitais d internos para a banda de condução), e o outro é dos elétrons de condução. A última contribuição, descrita pelo modelo de Drude, é dada por (PRASAD, 2004):

$$\varepsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (5.2)$$

Em que ω_p é a frequência plasmônica do volume metálico ou frequência de plasmon e γ é a constante de amortecimento relacionada à largura da banda de plasmon. No volume do metal, γ tem principais contribuições do espalhamento elétron-elétron e espalhamento elétron-fônon, mas em pequenas nanopartículas, a dispersão de elétrons a partir dos limites da partícula (superfícies) se torna importante. Essa dispersão produz um termo de amortecimento que é inversamente proporcional ao raio r da partícula. Essa dependência de γ em relação ao tamanho da partícula faz com que $\varepsilon_D(\omega)$ também dependa do tamanho da partícula e, conseqüentemente, na condição de ressonância plasmônica de superfície.

Para nanopartículas de tamanho maior que 25 nm, no caso das partículas de ouro e ordens superiores (como a quadrupolar), a distorção da nuvem de carga dos elétrons (mostrado na Figura 5.2) de condução se torna importante. Essas contribuições induzem uma mudança ainda mais pronunciada da condição de ressonância plasmônica à medida que o tamanho das partículas aumenta. Este efeito para as partículas de tamanho maior é chamado de efeito extrínseco de tamanho Link e El-Sayed (2003). A posição e a forma da banda de absorção de plasmon também dependem da constante dielétrica ε_h do meio que envolve a NP.

De acordo com a teoria de Mie (RAJESH *et al.*, 2016) podemos calcular o comprimento de onda da banda de plasmon por meio da equação:

$$\lambda_{sp}^2 = (2\pi c)^2 m N e^2 (\varepsilon_m + 2n^2) / \varepsilon_0. \quad (5.3)$$

Em que c é a velocidade da luz no vácuo, N é a densidade de elétrons livres, m é a massa efetiva dos elétrons de condução, ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e ε_∞ é função dielétrica do metal que constitui a NP e n é o índice de refração do meio em que o íon TR está inserido.

Nanopartículas metálicas com diferentes formas não esféricas já foram estudadas. Recentemente, nanopartículas com forma piramidal foram produzidas por Mirkin e

colaboradores. No caso de partículas elipsoidais a constante dielétrica (ε_i) tem uma simples, porém ilustrativa expressão matemática.

Consideremos o caso de partículas metálicas com constante dielétrica ε_m e embebidas em um meio hospedeiro com constante dielétrica ε_h , logo a expressão para a constante dielétrica dessas nanopartículas é dada por (JIN *et al.*, 2001):

$$\varepsilon_i = \varepsilon_h + f \frac{\varepsilon_h(\varepsilon_h - \varepsilon_m)}{\Gamma_i \varepsilon_m + (1 - \Gamma_i) \varepsilon_h}. \quad (5.4)$$

Em que, Γ_i é um conjunto de três parâmetros, definidos ao longo dos eixos principais da partícula, caracterizando sua forma e f é o fator de preenchimento, isto é, fração de volume das nanopartículas que ocupam o meio hospedeiro. Os parâmetros estão no intervalo (0,1) e sua soma é restrita $\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 = 1$. Para o caso degenerado de uma esfera, temos $\Gamma_i = 1/3$. O denominador é ressonante na condição ($\varepsilon_1 = -2\varepsilon_h$), ou seja, ressonância plasmônica de superfície como discutido acima. A nova posição de ressonância é $\varepsilon_m = -(1 - \Gamma_i)\varepsilon_h / \Gamma_i$. Mudando a forma, a frequência de ressonância pode ser movida por centenas de nanômetros (a posição da banda de plasmon depende de fatores como a forma da partícula, meio hospedeiro, tipo de metal que forma a partícula, etc). Isto foi demonstrado em vários trabalhos com partículas esféricas prolatadas ou oblatadas em uma geometria de guia de onda (BLOEMER *et al.*, 1988; BLOEMER e HAUS, 1996). A largura a meia altura da banda de plasmon é dada por:

$$\Delta w_{1/2} = \frac{v_f}{\Lambda} \quad (5.5)$$

A largura a meia altura $\Delta w_{1/2}$ do pico da banda de ressonância de plasmon de superfície também pode ser relacionada com o raio da partícula utilizando-se de uma Teoria de Mie mais completa em que as interações entre as NPs são consideradas. Neste caso, o raio é dado por:

$$r = \frac{v_f \lambda_p^2}{2\pi c \Delta w_{1/2}} \quad (5.6)$$

Em que λ_p é o comprimento de ressonância associado à frequência de ressonância ω_p , v_f é a velocidade de Fermi e c a velocidade da luz no vácuo.

Aumentando o livre caminho médio dos elétrons, a condutividade aumenta e, conseqüentemente, ocorre um aumento na densidade de elétrons. Sabemos que a densidade de

elétrons é proporcional à frequência de plasmon $\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m$ que, por sua vez é inversamente proporcional ao comprimento de onda de ressonância λ_p (KITTEL, 1978). Com isto um aumento na frequência de plasmon implica em uma redução no comprimento de onda, resultando em um deslocamento para o azul (*Blue-Shift*). Se reduzirmos o diâmetro da NP cada vez mais, estaremos diminuindo o livre caminho médio e, conseqüentemente, a densidade de elétrons. Como foi mencionado acima, a redução na densidade ocasiona um aumento no comprimento de onda de ressonância, provocando um deslocamento para o vermelho (*Red-Shift*). Os metais nobres (Ag, Au, Cu e Pt), ou seja, os metais que apresentam o fenômeno da ressonância de plasmon de superfície localizado possuem bandas características de absorção, como visto acima, a banda de absorção de plasmon varia segundo alguns fatores, na tabela 3 tem-se os valores teóricos e observados para cada tipo de metal nobre.

Tabela 3 Comparação das posições espectrais teóricas e observadas das bandas de plasmon.

Metal	Teórico (nm)	Observado (nm)
Ag	417	420
Au	495	516
Cu	480	570
Pt	370	?

Fonte: Borrecilli, 1936.

5.3. Interações entre Nanopartículas Metálicas e Íons Terra Raras

Em função das características únicas dos elementos terras raras (principalmente as propriedades espectroscópicas e magnéticas), muitos têm sido os esforços no intuito de se construir sistemas ópticos através da inserção, ou seja, dopagem de íons terras raras em matrizes vítreas, por exemplo. Com o objetivo de melhorar o rendimento ou fator luminescente destes mesmos íons, a incorporação de NPs em vidros dopados com íons terras raras (co-dopagem) tem sido utilizada como uma valiosa estratégia (MARTINS *et al.*, 2005).

O aumento da intensidade da luminescência é atribuído principalmente a dois efeitos:

A) Aumento do campo local: A ressonância de plasmon de superfície (RPS) das NPs provoca uma intensificação do campo eletromagnético local em torno das NPs, resultando no aumento das transições ópticas nos íons terras raras em suas vizinhanças. Um dos principais fatores

para esse tipo de aprimoramento da luminescência é o aumento do campo local gerado pela ressonância de plasmon de superfície dos átomos Ag^0 que formam as NPs. Por causa da incompatibilidade entre a permissividade do hospedeiro de vidro e metal, ondas superficiais produzidas pela ressonância de plasmon de superfície localizado se movem ao longo da fronteira entre metal e dielétrico. Também permite que a energia eletromagnética seja concentrada de forma mais compacta nas regiões próximas as nanopartículas de prata, dando origem a grandes campos elétricos denominados "pontos quentes" (regiões onde o campo é mais intenso). Um campo intenso dipolar (campo do dipolo induzido na nanopartícula) começa a ser erigido nas proximidades da partícula quando as linhas de campo elétrico são empacotadas em uma ponta metálica afiada ("*Lightning Rod Effect*"). Portanto, com relação ao campo incidente E_i , um campo elétrico local intenso e concentrado é induzido por essas nanoestruturas em torno de íons lantanídeos. O aumento na intensidade da luminescência está relacionado ao intenso campo elétrico local criado por dipolo elétrico induzido nas nanopartículas, aumentando desta forma a eficiência quântica da luminescência, definida pela razão do campo local E_{loc} e o campo incidente E_i , $\eta = (r_m + d)/d$, segundo Rivera *et al*, (2010) o aumento máximo do campo é determinado pela curta distância entre duas partículas equipotenciais. Ainda segundo esses autores o campo criado pela nanopartícula por dipolo elétrico induzido pela luz incidente pode ser somado ao campo incidente, fornecendo assim o campo efetivo, que dependendo das condições de distribuição podem ser superpostas positivamente, $E_{eff} = E_{loc} + E_i$. A RPS localizada e a magnitude do campo elétrico local dependem de muitos parâmetros, por exemplo, a RPS pode ser ajustada pela morfologia da NP e o campo local pode ser alterado pela mudança no tamanho das NPs metálicas. No entanto, prever com precisão a influência de todos esses fatores na luminescência de íons TR não é fácil. Usando os resultados obtidos por O. L. Malta *et al*, (1985) (o campo elétrico efetivo pode ser escrito como:

$$E_{eff} = (\epsilon_0 + 2)(1 + q\omega_p^2 / \{3\epsilon_0[(1 - q)(\omega_p^2 / 3\epsilon_0) - \omega^2 + i\gamma\omega]\})E_0/3 \quad (5.7)$$

Em que ϵ_0 é a permissividade elétrica da NP na presença do campo incidente E_0 , q é o volume da NP esférica, $q = \pi d^3/6$, sendo d o diâmetro da NP, ω_p é a frequência de plasmon, ω é a frequência da luz incidente, γ é um parâmetro de amortecimento.

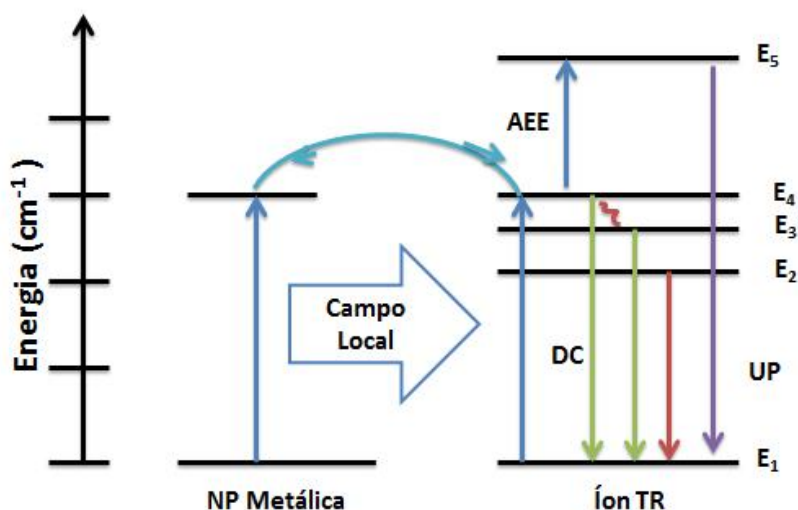
B) Transferência de Energia: A transferência de energia da Ag^0 para íons TRs ($Ag^0 \rightarrow$ íon TR) é o segundo mecanismo que pode explicar o ganho ou aprimoramento na luminescência,

como está mostrado na Figura 5.4. Portanto, o número de fótons absorvidos pelos íons TRs é alterado devido ao aumento da densidade de fótons em torno de tais íons. Como resultado a população de íons no estado excitado aumenta, e conseqüentemente a taxa de transição radiativa também aumenta devido à alta taxa de excitação e, portanto, a luminescência. Um terceiro mecanismo que explica a luminescência seria considerar as NPs de prata como centros emissores que por sua vez funcionam como laser de bombeio, porém este efeito é fraco em relação aos dois mecanismos a e b.

O aumento nas emissões de íons TRs pode ser explicado de forma bem eficiente em termos do aumento do campo local, contudo o efeito *quenching* não pode ser explicado por esse aumento. Aumentando o tempo de tratamento térmico aumenta a concentração de NPs (o tratamento térmico aumenta a nucleação de nanopartículas metálicas no vidro) e, por sua vez, aumenta o campo local até que este sature a um valor muito alto.

Uma forma esquemática de mostrar como isso acontece é por meio de um diagrama que mostra a transferência de energia da prata para o íon TR. Se a intensidade de uma determinada emissão está aumentando, ou seja, sendo amplificada, é possível que a NP esteja gerando o efeito de emissão estimulada, em que um fóton induz a emissão de outro fóton idêntico a ele, ou seja, mesma fase, polarização, direção de propagação, etc.

Figura 5.3- Esquema mostrando a transferência de energia de uma NP para um íon TR. As setas verticais indicam transições radiativas e as inclinadas indicam criação e extinção de fônons enquanto as curvas indicam as transferências de energia (radiativa ou não radiativa) entre NP metálica e íon TR.



Fonte: Autor, 2020.

Pode-se explicar o mecanismo de interação entre NPs metálicas e íons TRs, mostrado na figura 5.3, da seguinte forma: a energia absorvida pelas NPs metálicas pode ser transferida para os íons TRs, uma vez que essa transferência pode contribuir para emissões correspondentes à conversão ascendente ($E_5 \rightarrow E_1$); o campo local excita o íon até o nível de energia E_4 ; a transferência de energia excita esse íon novamente para o nível de energia E_5 por absorção do estado excitado (AEE) e da conversão descendente ($E_4 \rightarrow E_1$, $E_3 \rightarrow E_1$ e $E_2 \rightarrow E_1$), logo em seguida por um decaimento não radiativo (extinção de fônons), isso obedecendo aos níveis de energia dos íons TRs. A transferência de energia pode ser mais provável de acontecer quando temos o efeito de ressonância de plasmons de superfície, isto é, quando a luz de excitação tem um comprimento de onda próximo da ressonância da nuvem eletrônica que envolve as NPs. Segundo Basudeb e colaboradores, partículas anisotrópicas apresentam no seu entorno regiões de defeitos na interface metal-dielétrico, e essas regiões apresentam pequenos níveis de energia chamados de *nanogaps* que são capazes de aprisionar energia como se fossem “armadilhas”. Estas armadilhas podem capturar fótons com energia equivalente à energia desses *nanogaps* e isso é feito por meio da excitação de elétrons da banda d para a banda sp da NP metálica gerando pares elétron-lacuna que ao se recombinarem emitem certos comprimentos de onda transferindo assim energia na forma radiativa para os íons TRs, isso pode gerar emissão estimulada. Vidros à base de metais pesados, como Germânio, Telúrio, Chumbo e etc, possuem alta não linearidade, isso permite que o campo eletromagnético em torno das NPs seja intensificado, mais ainda na condição de ressonância, portanto aumentando o número de íons TRs excitados, o que aumenta a luminescência (AMJAD, 2013; SOM, 2009).

A distância entre íons TRs e NPs metálicas decide a influência do efeito RPSL sobre as emissões dos íons TRs. Portanto, a eficiência do acoplamento de dipolo elétrico será aumentada para uma distância r ideal. Pois de acordo com Förster, para distâncias em que as nuvens eletrônicas do íon doador e do íon aceitador interagem entre si as interações entre dipolos são predominantes neste caso (KELLY *et al.*, 2003).

É importante mencionar aqui, que para termos um aumento máximo na fotoluminescência a razão entre a concentração de íons TRs e NPs metálicas deve ser maior ou igual a 1, pois há possibilidade da transferência inversa de energia dos íons TR para NPs metálicas. Kassab e colaboradores relataram que para ter um aumento na fotoluminescência é preciso que r esteja entre 5 e 20 nm; em uma distância menor que 5 nm teremos perda na

fotoluminescência, pois ocorre transferência de energia dos íons TRs para as NPs metálicas, e acima de 20 nm também, já que o efeito do campo local é insignificante. Como mencionamos na secção 1.1, vidros teluretos possuem baixa energia de fônons e, por isso, são bons hospedeiros de íons TRs, pois esses meios reduzem as taxas de transição não radiativas, o que é um fator que aumenta a luminescência (KASSAB *et al.*, 2009). É importante ressaltar que os efeitos (aumento ou *quenching*) dependem fortemente da distância entre os dois componentes (íons TRs e NPs metálicas), do alcance espacial do campo elétrico local, etc. (RIVERA *et al.*, 2013). Além dos dois mecanismos citados acima, há outro mecanismo que também pode explicar o aumento da luminescência de íons TRs inseridos em matrizes vítreas.

A seguir, iremos tratar um pouco das caracterizações óticas e estruturais que foram utilizadas nas amostras neste trabalho.

6. CARACTERIZAÇÕES

6.1. Absorção Óptica (AO)

Ao incidir em um átomo, o campo elétrico bem como o campo magnético de uma onda eletromagnética pode interagir com seus elétrons. Dependendo da frequência dessa onda eletromagnética, alguns efeitos podem ocorrer, como por exemplo, transições eletrônicas, vibrações, dentre outros. Os vidros teluretos em particular, possuem uma transparência que está no intervalo de 400 a 4500 nm, logo qualquer absorção que surgir nessa região será atribuída à presença de defeitos, como por exemplo, centro de cor, ou dopantes como íons TRs e impurezas de modo geral, presença de hidroxila, por exemplo, que apresenta banda de absorção iniciando em torno de 2750 nm, segundo (CAETANO, 2013; SANTOS, 2006).

Portanto, a presença de água bem como sua concentração pode ser determinada. Para a região do visível e ultravioleta, os fótons incidentes são capazes de provocar excitações eletrônicas dos constituintes intrínsecos da matéria que são detectadas através do espectro de absorção óptica (AO) (DANTAS, 1993).

A partir de espectrofotômetros podem-se determinar os espectros de AO de uma determinada amostra onde é registrada a grandeza absorbância “*A*” ou densidade óptica em função do número de onda, ou também pode ser escrita como função do comprimento de onda, ou ainda em função da energia dos fótons incidentes. Tal grandeza representa o decréscimo de intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra de espessura *x* (ver Figura 6.1). Segundo a

lei de Beer, o decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra de espessura x é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes, dada por (DANTAS, 1993).

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I \quad (6.1)$$

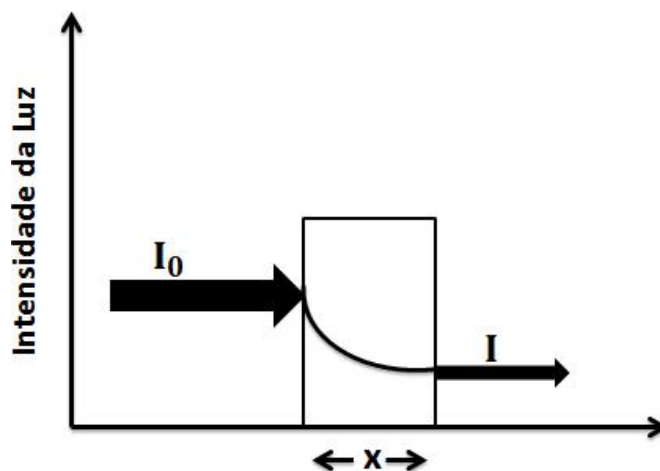
Onde I é a intensidade da luz incidente e α é o coeficiente de absorção óptica, cuja dimensão é o inverso de comprimento (L^{-1}). Resolvendo esta equação obtém-se que,

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (6.2)$$

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

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{2,303}{x} A. \quad (6.3)$$

Figura 6.1- Redução da intensidade da luz ao atravessar uma amostra.



Fonte: Autor, 2020.

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

$$E(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239,8}{\lambda(nm)} \quad (6.4)$$

A partir da posição, forma e largura das bandas de absorção atribuídas aos íons TRs é possível determinar a morfologia e tamanho das NPs metálicas presentes nas amostras vítreas. (SANTOS, 2006).

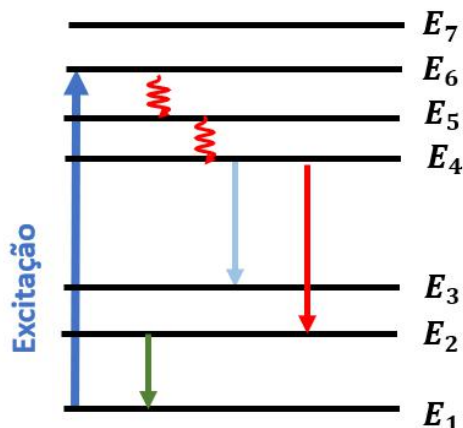
6.2. Fotoluminescência

A luminescência, de certa forma, é o processo inverso à absorção. Vimos nas seções anteriores como um sistema atômico simples de dois níveis muda para o estado excitado depois que os fótons da frequência apropriada são absorvidos. Esse processo de excitação é chamado luminescência (SOLÈ e JAQUE, 2005). Contudo, a absorção de luz é apenas um dos diversos processos pelos quais um sistema pode ser excitado. No caso geral, luminescência é a emissão de luz por um sistema que está sendo excitado por outra forma de energia, não necessariamente luminosa.

Fotoluminescência ocorre após excitação com luz, ou seja, radiação dentro do espectro óptico. O processo de luminescência está relacionado com as transições eletrônicas permitidas em um sistema seguido da emissão de um fóton que pode ocorrer entre um estado eletrônico excitado e outro de menor energia. O fóton emitido nessa transição tem energia dada por $\Delta E = \hbar\omega$, em que \hbar é a constante de Planck e ω é a frequência do fóton emitido.

Como um exemplo, consideremos o processo de fotoluminescência para um íon que contém seis níveis eletrônicos com energias E_1, E_2, E_3, E_4, E_5 e E_6 , mostrados na Figura 6.2. Depois da excitação, o elétron no estado fundamental de energia E_1 absorve um fóton e pode fazer uma transição para o estado excitado de maior energia E_6 . O elétron que absorveu o fóton pode retornar ao seu estado fundamental por vários caminhos, como por exemplo, o elétron pode ocupar o estado de energia E_4 por criação de fônons na rede vítrea ou cristalina. Esses fônons são gerados nos processos de transições entre os estados do íon $\Delta E = E_6 - E_5 = \hbar\omega_{6,5}$ e $\Delta E = E_5 - E_4 = \hbar\omega_{5,4}$, respectivamente, denominados processos não radiativos. Essas interações com fônons da rede vítrea ou cristalina provocam o aumento da temperatura do material. Considerando que o elétron esteja no estado E_4 , ele poderá decair para os estados E_3, E_2 ou E_1 de forma radiativa.

Figura 6.2- Diagrama de níveis de energia de um íon qualquer contendo processos de excitação (seta azul para cima), transições radiativas por emissão espontânea (setas para baixo) e transições não radiativas (setas vermelhas onduladas) através de fônons.



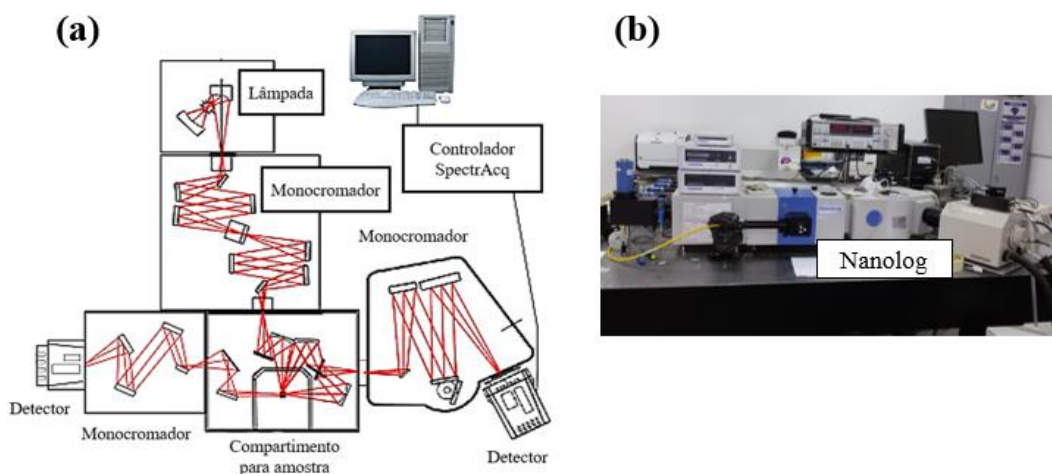
Fonte: Adaptado de Lucena *et al.*, 2004.

A partir da análise do espectro obtido num experimento de fotoluminescência é possível, por exemplo, identificar as transições radiativas dos íons TRs inseridos em matrizes vítreas. Uma comparação entre os espectros de absorção óptica e o de fotoluminescência de uma amostra dopada com íons TRs permite também identificar possíveis transições não radiativas entre os níveis eletrônicos desses íons (SERQUEIRA, 2005).

Um esquema do equipamento utilizado em nosso trabalho, Nanolog (HORIBA®), para obtenção do espectro de excitação, emissão e tempo de vida está esquematizado na Figura 6.3. O Nanolog possui os seguintes componentes básicos (mostrados na Figura 6.3a): lâmpada de xênon para excitação, monocromador, compartimento para a amostra, detectores para emissões no visível e infravermelho, dentre outros acessórios. No caso das medidas de fotoluminescência variando a temperatura da amostra, foi utilizado o mesmo equipamento só que para fonte de excitação foi usado um laser de diodo operando em 366 nm.

Na obtenção do espectro de emissão, o comprimento de onda de excitação é fixado e a intensidade da luz emitida é medida em diferentes comprimentos de onda varridos pelo monocromador de emissão. E para o espectro de excitação, o monocromador de emissão é fixado num determinado comprimento de onda de emissão enquanto o comprimento de onda de excitação é varrido em certa faixa espectral.

Figura 6.3– (a) Representação esquemática dos componentes do espectro fluorímetro NanoLog® (HORIBA) utilizado em nossos experimentos de fotoluminescência, e (b) a foto do equipamento.



Fonte: Autor 2020.

6.3. Fotoluminescência Com Resolução Temporal

Nas seções anteriores, consideramos que a intensidade da excitação é mantida constante a cada comprimento de onda; isto é, estivemos lidando com excitação contínua de ondas. Essa situação corresponde ao caso estacionário (excitação óptica estacionária), no qual a alimentação óptica no nível excitado é igual à taxa de decaimento do estado fundamental e, portanto, a intensidade emitida permanece constante com o tempo. Informações revelantes podem ser obtidas sob excitação por ondas pulsadas. Este tipo de excitação promove uma densidade não estacionária dos íons N no estado excitado. Esses centros excitados podem decair para o estado fundamental por processos radiativos (emissores de luz) e não radiativos, emitindo um sinal de intensidade no tempo de decaimento. A evolução temporal da população de estados excitados segue uma regra muito geral:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_T N(t). \quad (6.5)$$

Em que A_T é a taxa total de decaimento (ou probabilidade de decaimento total), a qual pode ser escrita como:

$$A_T = A_R + A_{NR} \quad (6.6)$$

Na qual, A_R é a taxa radiativa, também chamada de coeficiente de emissão espontânea de Einstein e A_{NR} é taxa não radiativa, ou seja, a taxa para processos não radiativos. A solução da equação diferencial (6.6) nos fornece a densidade de íons excitados num instante qualquer t :

$$N(t) = N_0 e^{-A_R t}. \quad (6.7)$$

Em que N_0 é a densidade de íons no estado excitados em $t=0$, ou seja, logo após o pulso ser absorvido. A perda da excitação do íon pode ser experimentalmente observada pela análise do decaimento temporal da luz emitida. Com efeito, a intensidade da luz emitida em um dado tempo t , $I(t)$, é proporcional à densidade de íons que relaxaram para o estado fundamental por unidade de tempo emitindo luz, $(dN/dt)_{\text{radiativo}}$. Assim, podemos escrever que:

$$I(t) = C A N(t) I_0 e^{-A_R t} \quad (6.8)$$

Em que C é uma constante de proporcionalidade e $I_0 = C \times A N_0$ é a intensidade em $t=0$. A equação (6.8) corresponde a uma lei de decaimento exponencial para a intensidade emitida, com um tempo de vida dado por. Este tempo de vida representa o tempo em que a intensidade emitida decai para I_0/e , e pode ser obtido pela inclinação da curva linear, \log de I versus t . A constante τ é chamada de tempo de vida, como já falamos anteriormente, quando falamos sobre medidas de tempo de vida. É importante enfatizar que esse valor está associado à taxa total de decaimento (taxas radiativas mais as taxas não radiativas). Consequentemente, a equação (6.6) é escrita usualmente como:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + A_{NR}. \quad (6.8)$$

Em que τ_R representa o tempo de vida radiativo, referente ao tempo de decaimento da luminescência medido por um processo puramente radiativo, ou seja, $A_{NR}=0$. No caso geral, quando a taxa não radiativa é diferente de zero, teremos que $\tau < \tau_R$.

Outro parâmetro importante em experimento de fotoluminescência é a eficiência quântica η , que pode ser expressa em termos do tempo de vida radiativo τ_R e o tempo de vida da luminescência τ :

$$\eta = \frac{A_R}{A_R + A_{NR}} = \frac{\tau}{\tau_R}$$

Esta expressão indica que o tempo de vida radiativo τ_R (e, portanto, a taxa radiativa A_R) pode ser determinado a partir de medições do tempo de decaimento da luminescência τ , se a eficiência quântica for medida por um experimento independente (SOLÉ e JAQUE, 2004).

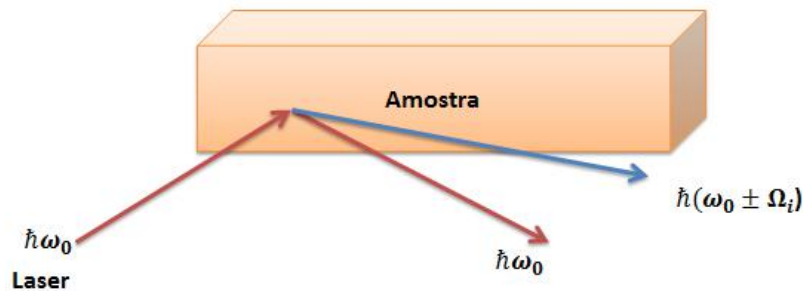
6.4. Espalhamento: O Efeito Raman

Vamos tratar, nesta secção, do estudo da fração de luz dispersa da luz incidente. Uma manifestação comum de dispersão é a cor vermelha do céu durante o dia ou à noite, ou o céu azul durante o dia. Ambos ocorrem como resultado da dispersão da luz solar por Rayleigh devido a moléculas na atmosfera. Esse tipo de espalhamento é um processo elástico de fóton (a energia de fóton disperso é igual à energia de fóton incidente) e é muito mais intensa para frequências mais altas.

Processos inelásticos de espalhamento de fótons também são possíveis. Em 1928, o cientista indiano C.V. Raman (que ganhou o prêmio Nobel em 1930) demonstrou um tipo de espalhamento inelástico que já havia sido previsto por A. Smekal em 1923. Esse tipo de espalhamento deu origem a um novo tipo de espectroscopia, a espectroscopia Raman, na qual a luz é inelasticamente dispersada por uma substância. Este efeito é de certa forma, familiar ao efeito Compton, que ocorre como resultado da dispersão inelástica da radiação eletromagnética por elétrons livres.

A luz espalhada por efeito Raman é a luz emitida pelo material que consiste de um espalhamento inelástico, ou seja, a luz que interagiu com os modos de vibração do material (LEITE, 2005). A figura 6.5 representa como a luz de um laser interage com um material e assim espalhando a luz por efeito Raman. Além da componente Raman, existe outra cuja frequência é igual à incidente, a qual corresponde ao espalhamento Rayleigh que nada nos fornece a respeito da estrutura do material.

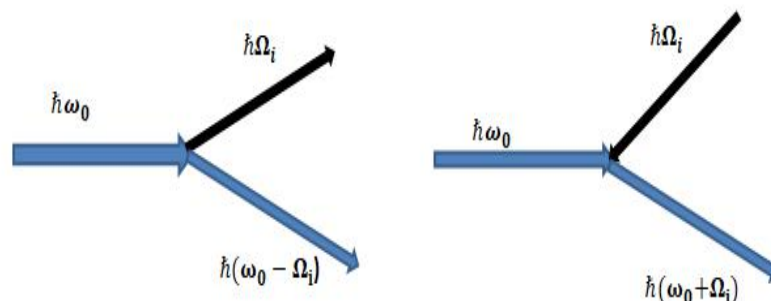
Figura 6.4- Esquema mostrando as duas componentes que os fótons espalhados por espalhamento Raman podem apresentar. Ω_i representa uma frequência vibracional do sistema ou amostra.



Fonte: Autor, 2020.

A fração de luz que é espalhada inelasticamente, ER, possui duas componentes: uma denominada Stokes e a outra denominada Anti-Stokes. A primeira ocorre quando os fótons emitidos ou espalhados possuem uma frequência menor do que a do fóton incidente. Já a segunda corresponde aos fótons emitidos com uma frequência maior do que a dos fótons incidentes. O Espalhamento Raman pode ser também interpretado como uma interação fóton-fônon, em que se tem a aniquilação de um fônon que corresponde à componente Stokes e a criação de um fônon que corresponde à componente Anti-Stokes. Quando ocorre a criação ou aniquilação de apenas um fônon diz-se que houve um espalhamento Raman de primeira ordem, quando ocorre aniquilação ou criação de dois fônons tem-se um ER de segunda ordem. A figura 6.4.2 representa as componentes Stokes e Anti-Stokes de primeira ordem $\hbar(\omega_0 \pm \Omega_i)$ (NETO, 2009; CAETANO, 2013).

Figura 6.5- Esquema mostrando as duas componentes que os fótons espalhados por ER podem apresentar.



Fonte: Modificado de Neto, 2009.

As componentes do Espalhamento Raman estão indicadas na figura 6.5. Nesta verifica-se que um fóton incidente de energia $\hbar\omega_0$ ao interagir com a amostra cria um fônon para a rede passando a ter uma energia dada por $\hbar(\omega_0 - \Omega_i)$, ou seja, o fóton espalhado possui uma frequência menor do que o fóton incidente. No segundo caso, o fóton emitido (espalhado) possui uma frequência maior que o fóton incidente, isto é, o fóton absorveu um fônon da rede, passando esta a apresentar uma vibração molecular menor do que antes da incidência.

6.5. Microscopia de Força Atômica/Magnética (AFM/MFM)

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) permite determinar o raio médio das NPs de prata em uma determinada área nanométrica das amostras dopadas com prata. Nesta técnica, uma sonda (agulha) extremamente fina (~ 100 Å de diâmetro na extremidade da sonda) percorre a superfície da amostra em estudo. A agulha é montada sobre a extremidade livre de uma alavanca que mede entre 100 e 200 μm de comprimento. Ao se aproximar da superfície da amostra interações começam a surgir entre a agulha e a amostra. Essas interações podem ser atrativas ou repulsivas dependendo da distância entre a agulha e a amostra; estas forças provocam uma deflexão na agulha ao passo que um detector monitora essas deflexões à medida que a agulha varre a superfície da amostra em estudo. O sinal gerado na deflexão é registrado num computador e assim gerando um mapa topográfico da superfície da amostra (NETO, 2009). Já a técnica Microscopia de Força Magnética (MFM) segue o mesmo princípio, exceto pelo fato da agulha está magnetizada em sua ponta por um ímã, geralmente no modo dinâmico (tocando a amostra ou ponta levantada). Se a amostra apresenta algum domínio magnético, ela vai responder de alguma forma ao campo magnético que emana da ponta.

- 1) Contrastes escuros: NPs estão magnetizadas numa direção paralela à magnetização da sonda;
- 2) Contrastes claro: antiparalelo.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1. Síntese das Amostras

As matrizes vítreas estudadas correspondem ao sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, com as seguintes composições nominais: $80\text{TeO}_2.20\text{ZnO}$ (mol%) e $60\text{TeO}_2.40\text{ZnO}$ (mol%), que denominaremos daqui para a frente de 80TeZn e 60TeZn , respectivamente. Na primeira etapa, as matrizes vítreas 80TeZn e 60TeZn foram sintetizadas a $815^\circ\text{C}/15$ minutos e $850^\circ\text{C}/15$ minutos, respectivamente, utilizando cadinho de platina numa atmosfera normal (ar). Em seguida, as amostras de vidros resultantes das matrizes vítreas 80TeZn e 60TeZn foram pulverizadas e selecionadas granulometricamente, obtendo pós com granulações menores ou iguais a 53 micrometros.

Na segunda etapa do processo de síntese, esses pós de vidros das matrizes vítreas 80TeZn e 60TeZn foram refundidos, separadamente e sob as mesmas condições da primeira etapa, adotando as seguintes composições: $80\text{TeZn}+[x\text{Er}_2\text{O}_3+y\text{Ag}]$ (peso%) e $60\text{TeZn}+[x\text{Er}_2\text{O}_3+y\text{Ag}]$ (peso%), com $x=0,0$ ou $x = 1,0$ e $y=0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$, resultando nas amostras presentes na Tabela 4.

Tabela 4 – Amostras que foram sintetizadas.

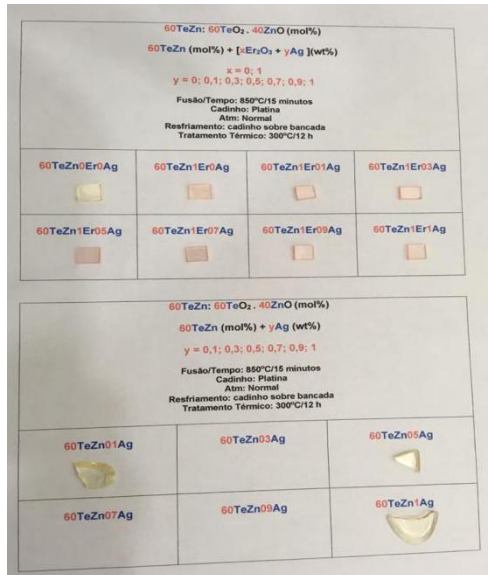
Amostra 80TeZn com 1%Er³⁺ e variando a concentração de Ag	Amostra 60TeZn com 1%Er³⁺ e variando a concentração de Ag	Amostra 80TeZn sem Er³⁺ e variando a concentração de Ag	Amostra 60TeZn sem Er³⁺ e variando a concentração de Ag
80TeZn1Er0Ag	60TeZn1Er0Ag	80TeZn0Er0Ag	80TeZn0Er0Ag
80TeZn1Er01Ag	60TeZn1Er01Ag	80TeZn0Er01Ag	80TeZn0Er01Ag
80TeZn1Er03Ag	60TeZn1Er03Ag	80TeZn0Er05Ag	80TeZn0Er05Ag
80TeZn1Er05Ag	60TeZn1Er05Ag	80TeZn0Er1Ag	80TeZn0Er1Ag
80TeZn1Er07Ag	60TeZn1Er07Ag		
80TeZn1Er09Ag	60TeZn1Er09Ag		
80TeZn1Er1Ag	60TeZn1Er1Ag		

Fonte: Autor, 2020.

As amostras vítreas passaram por um processo de polimento óptico adequado para as aquisições dos espectros de absorção óptica, luminescência e imagens de microscopia de força atômica, utilizando para isto, lixas d'água com as seguintes mechas, nesta ordem: 400; 600; 1000; 1200; 1500; 2000; 2500 e 3000. Uma foto das amostras é apresentada na Figura 7.1. Além disto, é mostrada na Figura 7.2 uma imagem das amostras obtidas por Microscopia de Transmissão Eletrônica, na qual é possível ver as NPs de prata.

Figura 7.1- Foto das amostras utilizadas neste trabalho. (a) $80\text{TeZn}+[x\text{Er}_2\text{O}_3+y\text{Ag}]$ (peso%) e $60\text{TeZn}+[x\text{Er}_2\text{O}_3+y\text{Ag}]$ (peso%), com $x = 0,0$ ou $x = 1,0$ e $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$.

(a)



(b)

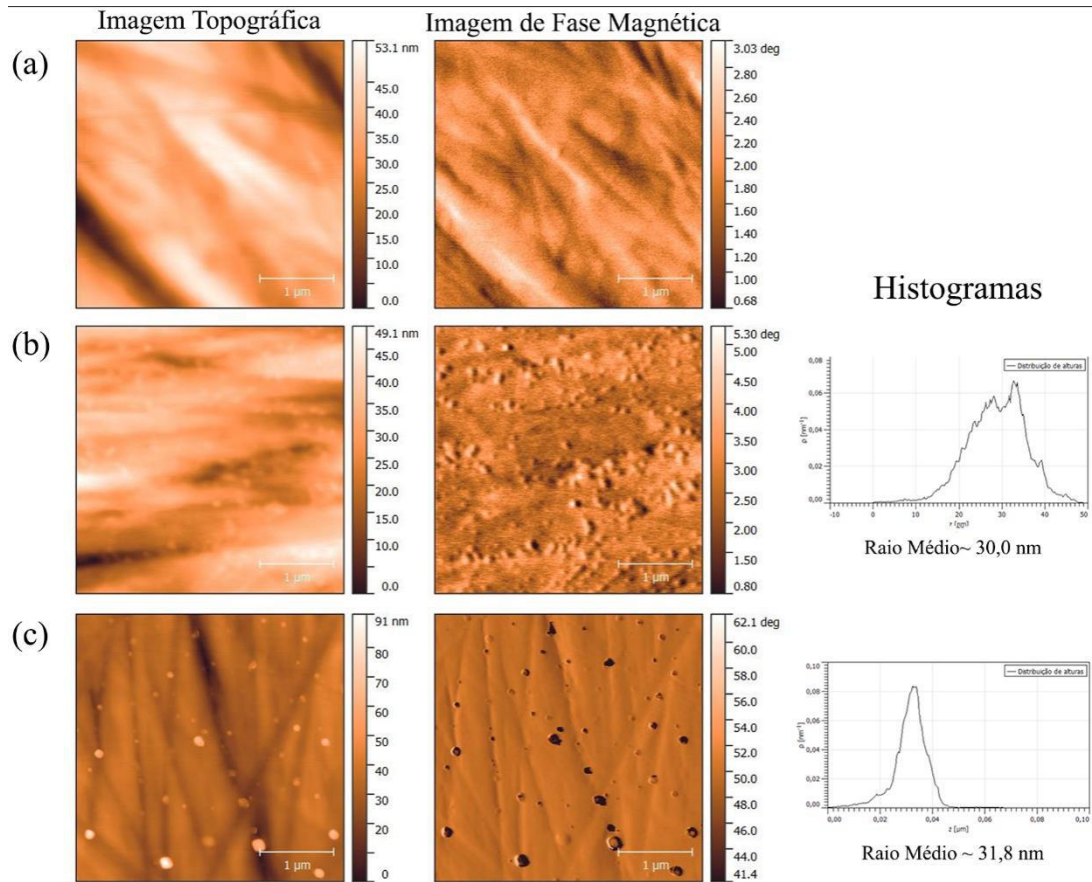


Fonte: Autor, 2020.

7.2. Imagens de Microscopia de Força Atômica e Magnética

A Figura 7.2 mostra as imagens bidimensionais de AFM/MFM da matriz vítrea 80TeZn pura e dopada com íons de érbio (1 wt%) e co-dopadas com concentrações crescentes de prata (0,5 % e 1,0 %). O painel da esquerda mostra as imagens bidimensionais topográficas de AFM, onde se observa a presença de partículas esféricas apenas para as amostras dopadas com prata. Essas partículas apresentam raio médio em torno de 30,0 nm e 31,8 nm para as dopagens de 0,5% e 1,0% de Ag, respectivamente. Assim, esses resultados confirmam a formação de NPs de prata embebidas no sistema vítreo 80TeZn . O painel da direita mostra as imagens bidimensionais de fase magnética, no qual se observa a presença de contrastes escuros nas amostras dopadas com Ag, cuja intensidade aumenta com o aumento da concentração.

Figura 7.2- Imagens bidimensionais de AFM (painel à esquerda) /MFM (painel à direita) das amostras do sistema vítreo 80TeZn puras (a) e dopadas com (b) 0,5 % Ag e (c) 1,0 % de Ag.



Fonte: Autor, 2020.

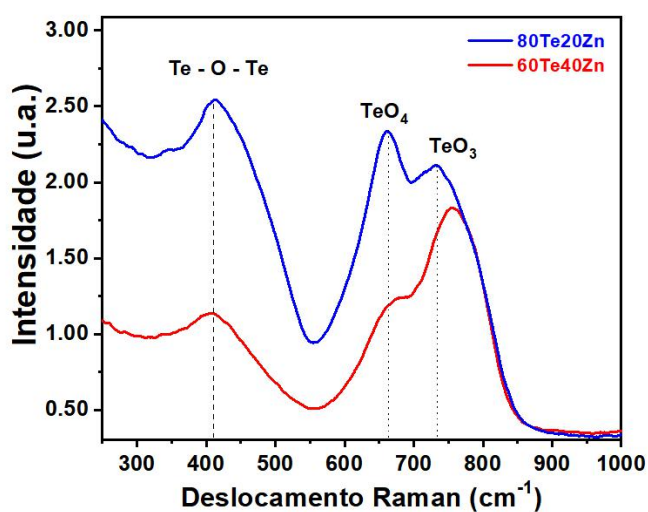
7.3. Espectros Raman

Vidros teluretos são promissores para construção de dispositivos ópticos, pois são bons hospedeiros de íons TRs por apresentar baixa energia de fônons, isto é, em torno de 700 cm^{-1} . Na verdade está entre 650 e 850 cm^{-1} (BOIRUCHON *et al.*, 2019). A baixa energia de modos vibracionais possibilita baixas probabilidades de transições não radiativas entre níveis eletrônicos energeticamente próximos em íons TRs, favorecendo maior luminescência desses íons. Outra importante característica dos vidros teluretos é o fato de apresentarem uma janela óptica larga, também consequência da baixa energia de fônons (GARCIA, 2019).

A figura 7.3 mostra os espectros Raman das matrizes vítreas 60TeZn e 80TeZn. Observa-se nos espectros Raman, bandas centradas em torno de 400 cm^{-1} , 660 cm^{-1} e 775 cm^{-1} . A banda centrada em 400 cm^{-1} resulta dos modos de vibração de flexão e alongamento simétricos altamente acoplados das cadeias contínuas de Te-O-Te. Já a banda centrada em

660 cm^{-1} está associada ao estiramento simétrico de TeO_4 , e por fim, a banda centrada em 775 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração de estiramento entre telúrio e o oxigênio não ponteável. A matriz vítrea 80TeZn apresenta a menor energia de fônon (663 cm^{-1}) em relação a 60TeZn (756 cm^{-1}). A energia de fônon da matriz corresponde à banda Raman de maior intensidade no espectro. Além disso, a matriz vítrea 80TeZn apresenta densidade de TeO_4 maior do que a matriz vítrea 60TeZn (BOIRUCHON *et al.*, 2019).

Figura 7.3- Espectros Raman das amostras das matrizes vítreas 60TeZn e 80TeZn utilizando uma fonte de excitação laser em 785 nm.

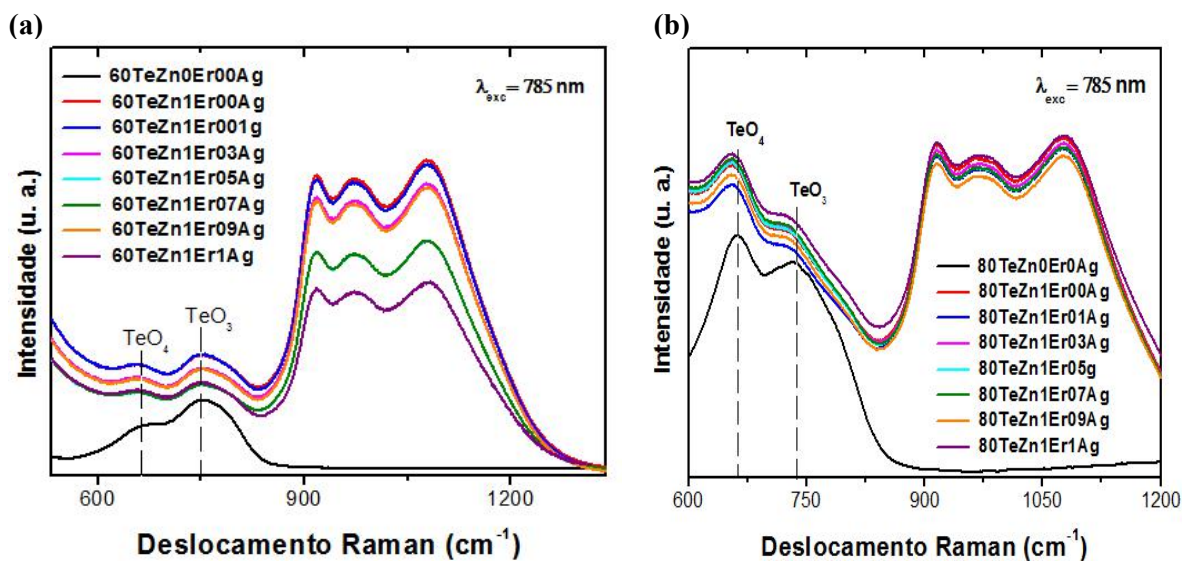


Fonte: Autor, 2020.

A Figura 7.3 mostra os espectros Raman das matrizes vítreas 60TeZn (Figura 7.3a) e 80TeZn (Figura 7.3b) puras e dopadas com íons de érbio (1 wt%), e co-dopadas com concentrações crescentes de prata (0,5 % e 1,0 %). Observa-se em todos os espectros as bandas Raman características dos modos vibracionais das estruturas TeO_4 e TeO_3 . Nos espectros Raman da matriz vítrea 80TeZn as bandas Raman das estruturas TeO_4 e TeO_3 sofrem um deslocamento para o vermelho com o aumento da concentração de prata, dando fortes indícios da incorporação de dopantes na matriz vítrea. Contudo, na matriz vítrea 60TeZn a incorporação de dopantes não alterou a posição dos modos vibracionais das estruturas TeO_4 e TeO_3 . Esse resultado ocorre apenas na matriz vítrea 80TeZn por ser mais sensível com a incorporação de dopantes (GEBAVI *et al.*, 2014). Além disso, essa incorporação de dopantes não altera o rearranjo dos átomos na matriz vítrea, confirmado pela

ausência de bandas adicionais e da não alteração da razão dos modos das estruturas TeO_4 e TeO_3 . Além disso, para as amostras dopadas com érbio, observa-se bandas na região de aproximadamente 850 a 1300 cm^{-1} que são associadas à luminescência característica dos íons Er^{3+} .

Figura 7.4- Espectros Raman a temperatura ambiente dos sistemas vítreos (a) 60TeZn e (b) 80TeZn puros e dopados com íons de érbio (1wt%) e co-dopados com concentrações crescentes de prata, utilizando uma fonte de excitação laser em 785 nm.

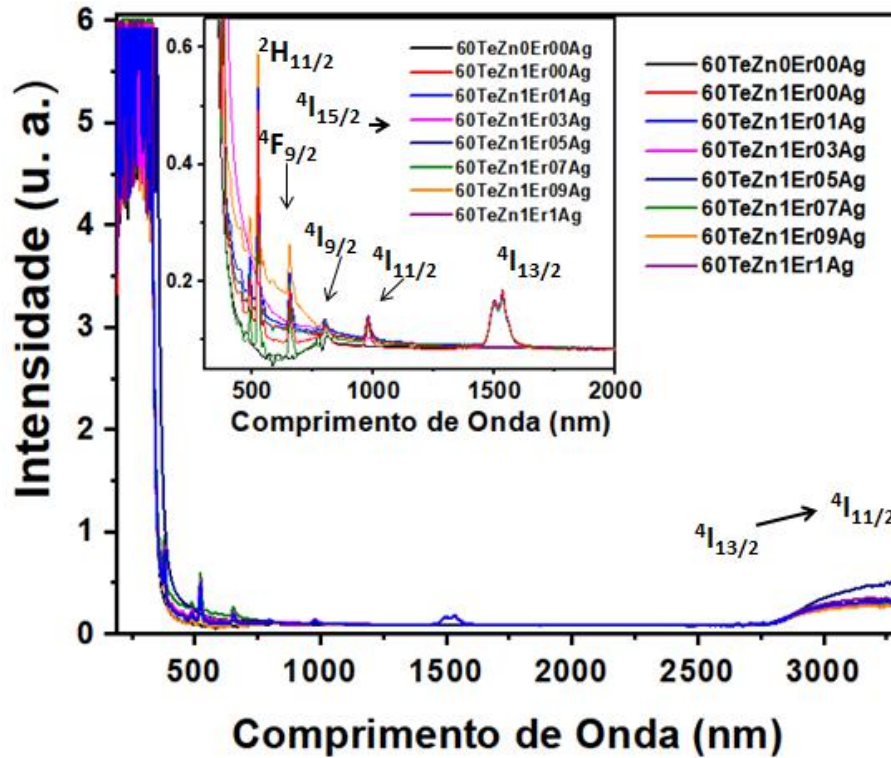


Fonte: Autor, 2020.

7.4. Espectros de Absorção Óptica (AO)

Os espectros de absorção podem ser utilizados para identificar a presença de dopantes ou impurezas, bem como a presença de hidroxila (OH^-). Em nossas amostras, estes foram obtidos à temperatura ambiente, e estão apresentados nas Figuras 7.5 e 7.6. Os espectros mostrados nestas figuras foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV-VIS NIR-UV-3600 (operando de 190 a 3300 nm) e compreendem a região do ultravioleta, do visível e do infravermelho próximo.

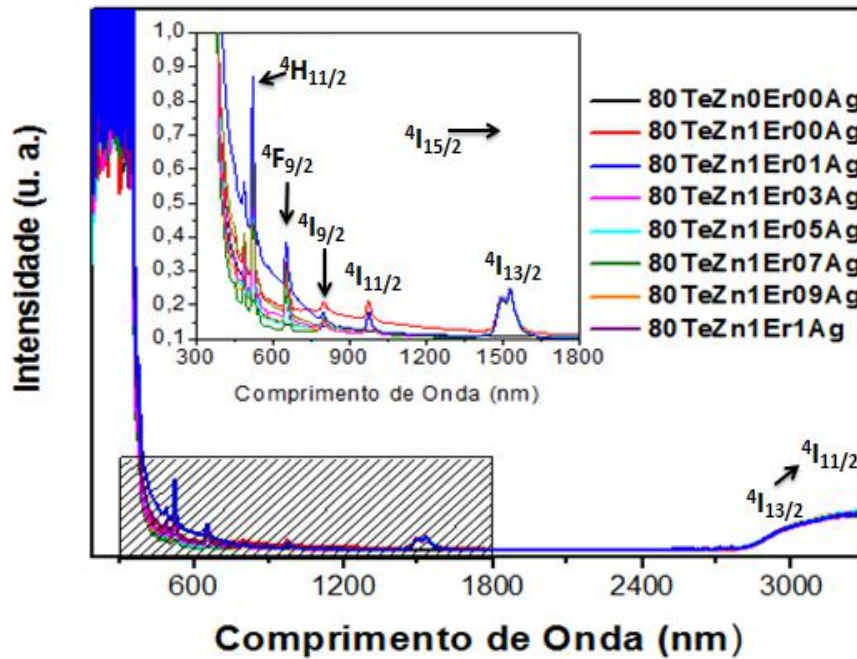
Figura 7.5- Absorção óptica das amostras 60TeZn+[xEr₂O₃+yAg] (peso%), com $x = 0,0$ ou $x = 1,0$ e $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$. *Inset:* Região ampliada deste espectro de absorção óptica.



Fonte: Autor, 2020.

De acordo com Carnall (1965), os espectros apresentados nas figuras 7.5 e 7.6 para as amostras dopadas com érbio e co-dopadas com prata apresentam várias bandas de absorção, as quais são atribuídas às transições eletrônicas 4f-4f dos elétrons dos íons de érbio do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para os vários estados excitados desses íons ($^4I_{15/2} \rightarrow$). De acordo com as curvas de absorção, a banda mais proeminente se apresenta no comprimento de onda de 523 nm ($^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$). A partir desses espectros podemos verificar que, nas amostras dopadas com érbio e prata, não houve deslocamento da posição dos picos referente às emissões do Er^{3+} , porém, houve mudanças na absorbância.

Figura 7.6- Absorção óptica das amostras 80TeZn+[xEr₂O₃+yAg] (peso%), com $x = 0,0$ ou $x = 1,0$ e $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$. *Inset:* Região ampliada deste espectro de absorção óptica.



Fonte: Autor, 2020.

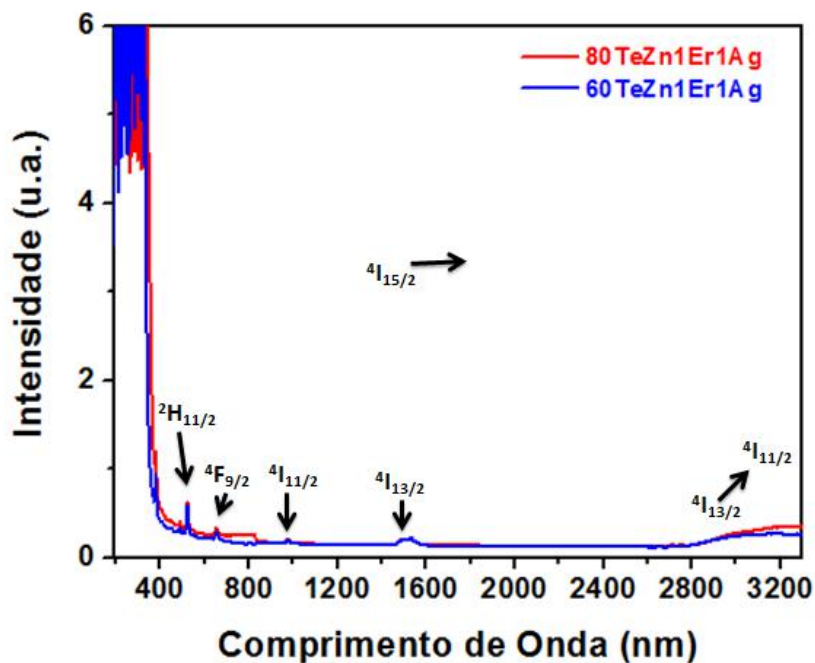
Nos espectros das amostras dopadas com prata não foi detectada a banda de ressonância plasmônica, uma vez que, de acordo com a literatura, essa banda é observada apenas após tratamento térmico. Este, por sua vez, favorece a nucleação das NPs de prata, que segundo a teoria estaria em torno de 450 nm (KASSAB *et al.*, 2007).

Como já mencionado em outras seções, a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1534 nm) está dentro da terceira janela óptica, na qual o comprimento de onda possui aplicações em telecomunicações, pois apresenta a menor atenuação óptica, e por ser um comprimento de onda de uma transição ressonante, pode ser utilizado como fonte de bombeio para amplificadores ópticos. Há também outro comprimento de onda observado nos espectros de absorção óptica, em torno de 980 nm, que também possui baixa atenuação óptica. Quando utilizado um laser de bombeio de 980 nm, íons Er^{3+} podem ser usados como um sistema de três níveis, onde os elétrons são promovidos do nível fundamental ${}^4I_{15/2}$ para o nível excitado ${}^4I_{11/2}$, o qual decai rapidamente para o nível metaestável. Já se bombearmos com um laser de 1534 nm, teremos um sistema de dois níveis, em que os elétrons são excitados do nível fundamental diretamente para o nível metaestável (BOCZAR, 1998).

A transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ em 2800 nm corresponde também à região de absorção da hidroxila. Para a matriz 60TeZn a amostra que possui a maior banda de absorção de hidroxila, é a amostra 60TeZn1Er05Ag, mostrando que esta possui maior concentração dessa estrutura (OH⁻). Esta banda de absorção também foi encontrada para sistemas vítreos à base de fosfato e silicato (SANTOS, 2006; SLVA, 2011; CAETANO, 2013). Em relação à amostra 80TeZn (Figura 7.6), nota-se que não ocorreram mudanças nesta banda de absorção com o aumento da concentração de prata. Isto sugere que a incorporação de prata não influenciou a absorção de hidroxila nesta matriz.

Para uma melhor visualização dos resultados, a Figura 7.7 mostra os espectros de absorção apenas das amostras 60TeZn1Er1Ag e 80TeZn1Er1Ag. Com efeito, é possível observar que a matriz 80TeZn apresenta maior absorção do que a matriz 60TeZn, principalmente na região que se inicia em 2800 nm correspondente à banda de absorção da hidroxila. Ou seja, embora a matriz 80TeZn não apresente aumento na banda de absorção de hidroxila em função da concentração de prata, de acordo com a figura 7.7, esta é a que apresenta uma densidade maior de hidroxila.

Figura 7.7- Espectros de absorção óptica das amostras 60TeZn1Er1Ag e 80TeZn1Er1Ag.

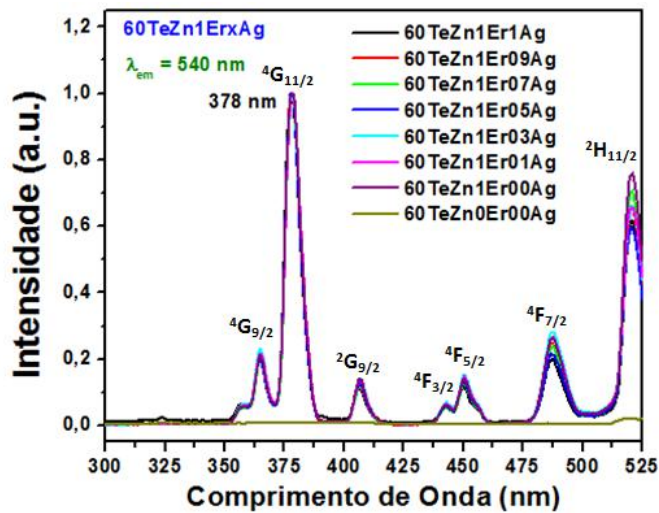


Fonte: Autor, 2020.

7.5. Espectros de Excitação ($\lambda_{em} = 540 \text{ nm}$)

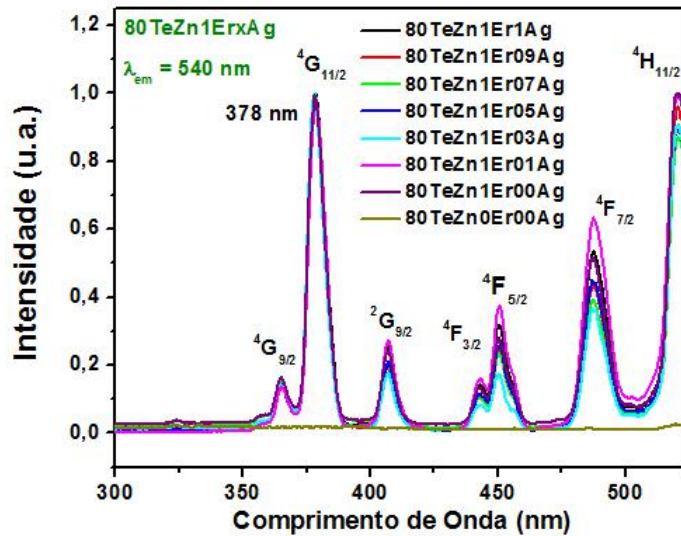
Os espectros de excitação das amostras $60\text{TeZn}+[x\text{Er}_2\text{O}_3+y\text{Ag}]$ (peso%) e $80\text{TeZn}+[x\text{Er}_2\text{O}_3+y\text{Ag}]$ (peso%), são apresentados nas Figuras 7.8 e 7.9, respectivamente, com $x = 0,0$ ou $x = 1,0$ e $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$. Estes espectros foram normalizados pelo pico de maior intensidade, em torno 378 nm . Observa-se que o aumento da concentração de prata praticamente não alterou a intensidade relativa dos picos, como era de se esperar, visto que o pico de emissão analisado foi em 540 nm (do Er^{3+}).

Figura 7.8- Espectro de excitação, normalizado pelo pico em 378 nm , das amostras $60\text{TeZn}1\text{Er}x\text{Ag}$ ($x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$) e da amostra com $0,0\%$ Er^{3+} e $0,0\%$ Ag ($60\text{TeZn}0\text{Er}0\text{Ag}$), correspondente à emissão em 540 nm .



Fonte: Autor, 2020.

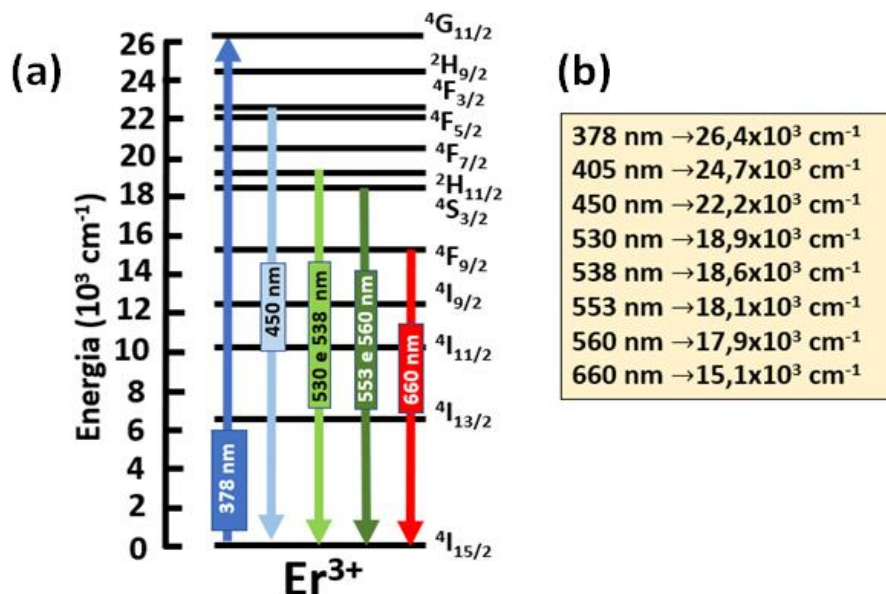
Figura 7.9- Espectro de excitação, normalizando pelo pico em 378 nm, das amostras 80TeZn1Er_xAg ($x=0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; e 1,0$) e da amostra com 0,0%Er³⁺ e 0,0%Ag (80TeZn0Er0Ag), correspondente à emissão em 540 nm.



Fonte: Autor, 2020.

As Figuras 7.8 e 7.9 apresentam vários picos de excitações característicos de íons Er³⁺, correspondentes aos níveis de energia indicados na Figura 7.10. Para obtenção dos espectros de excitação foi utilizada a emissão em 540 nm ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), para os quais foram obtidos os seguintes picos de excitações: 365 nm, 378 nm, 405 nm, 443 nm, 488 nm, 520 nm, correspondentes às transições $^4I_{15/2} \rightarrow (^4G_{9/2}, ^4G_{11/2}, ^2G_{9/2}, ^4F_{3/2}, ^4F_{5/2}, ^4F_{7/2} e ^2H_{11/2})$, respectivamente (CARNAL, 1965). Tanto para as amostras 60TeZn quanto para as amostras 80TeZn dopadas com Er³⁺, o pico de maior absorção está em torno de 378 nm. Outro fator importante a se destacar nestas figuras, é que, como era de se esperar, nas amostras sem Er³⁺, nenhum pico de absorção é detectado.

Figura 7.10- (a) Diagrama simplificado dos níveis de energia do Er^{3+} com as principais emissões. (b) Valores das energias correspondentes às transições mostradas no diagrama de energia.

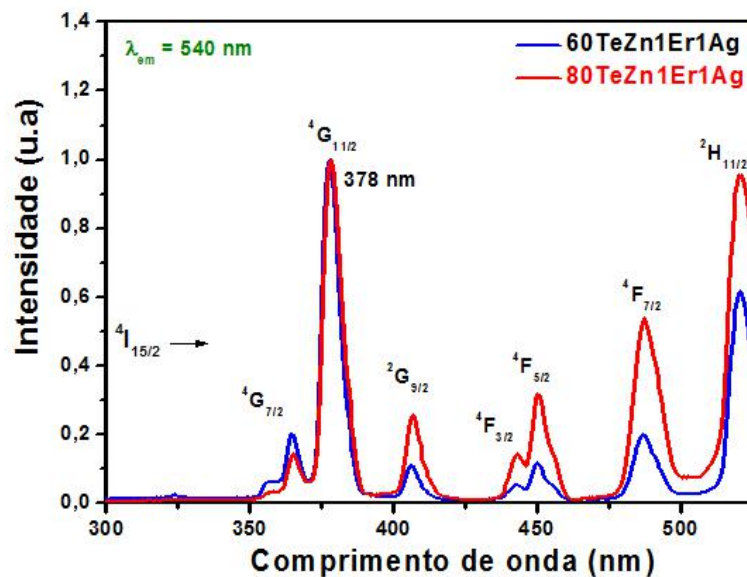


Fonte: Autor, 2020.

Para observar se houve alguma mudança no espectro de excitação devido às diferentes matrizes hospedeiras para íons Er^{3+} , foram utilizados os espectros de excitação das amostras 60TeZn1Er1Ag e 80TeZn1Er1Ag, e o resultado é mostrado na Figura 7.11. Como pode ser visto, a amostra 80TeZn1Er1Ag apresenta picos relativos mais intensos do que a amostra 60TeZn1Er1Ag. Assim, para esta amostra 80TeZn1Er1Ag, excitar em 378 nm ou em 520 nm irá gerar praticamente a mesma intensidade de emissão em 540 nm.

A influência da matriz de vidros teluretos sobre a luminescência é conhecida, pois baixas energias de fônon reduzem as taxas não radiativas e assim há predominância das taxas radiativas, que gera um aumento na fotoluminescência desses sistemas vítreos (GARCIA, 2019). Para escolha de quais comprimentos de onda usar para obtenção dos espectros de luminescência, escolhemos os seguintes picos de excitação: 378 nm (por ser o mais intenso de excitação e por excitar tanto o Er^{3+} como a prata, como veremos mais adiante), 405 nm (por ser um dos picos de maior absorção da prata, que será discutido futuramente aqui) e 520 nm (comprimento de onda que excita apenas o Er^{3+}).

Figura 7.11- Espectro de excitação, normalizado pelo pico em 378 nm, das amostras 60TeZn1Er1Ag e 80TeZn1Er1Ag, correspondente à emissão em 540 nm.



Fonte: Autor, 2020.

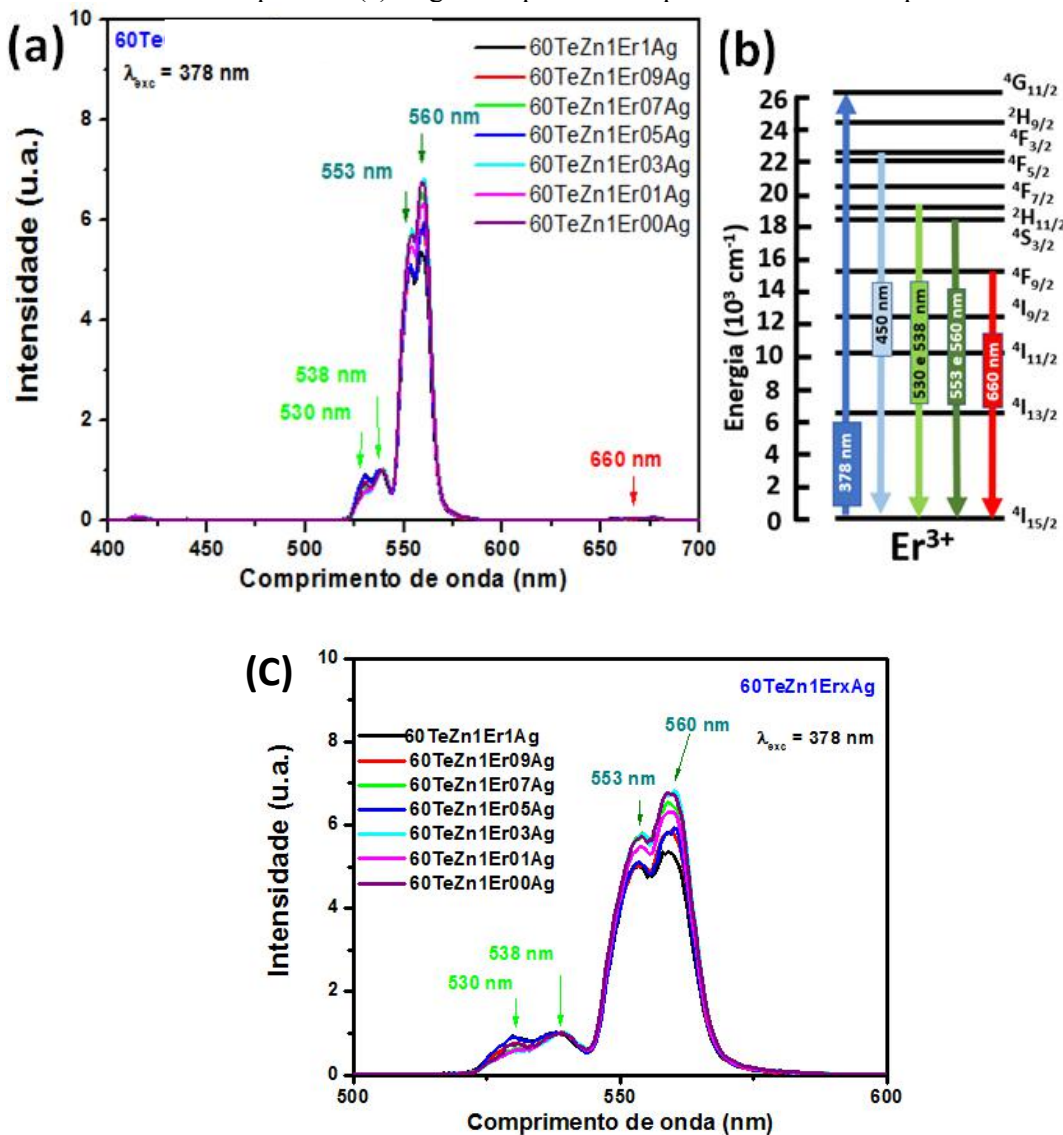
Veremos na próxima seção que os espectros de emissão de vidros dopados com íons TRs sofrem influência da prata, e que em muitos trabalhos publicados nos últimos anos têm-se estudado o efeito de ressonância de plasmon de superfície nas suas propriedades ópticas. Segundo (KASSAB *et al.*, 2010) vidros dopados com íons TRs contendo NPs metálicas são considerados atrativos, pois as NPs podem contribuir para aprimorar a fotoluminescência desses íons. Ainda segundo esses autores, duas razões usualmente são consideradas para explicar o aumento da fotoluminescência dos íons TRs nos meios hospedeiros de vidros embebidos com NPs metálicas. Uma razão é o confinamento do campo eletromagnético que origina aumento do campo local nas vizinhanças das NPs onde íons TRs podem estar localizados. A outra razão é a intensa absorção de luz pelas NPs seguida pela transferência de energia por emissão estimulada para os íons TRs.

7.6. Espectros de Fotoluminescência

Os espectros de emissão, à temperatura ambiente, foram obtidos com a mesma montagem que foi usada para obter as linhas de excitação do érbio. O objetivo foi verificar como os dopantes influenciam nas propriedades espectroscópicas do vidro, por meio dos

espectros fotoluminescência das amostras. O resultado do espectro de emissão para a amostra 60TeZn1Er_xAg (x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 e 1,0), correspondente a excitação em 378 nm, é mostrado na Figura 7.12.

Figura 7.12- (a) Espectro de emissão, normalizado pelo pico em 538 nm, das amostras 60TeZn1Er_xAg (x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 e 1,0), correspondente a excitação em 378 nm ($26,4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$). (b) Diagrama simplificado dos níveis de energia do Er³⁺ e as correspondentes emissões observadas nos espectros. (c) Região ampliada do espectro em torno dos picos 553 e 560 nm.

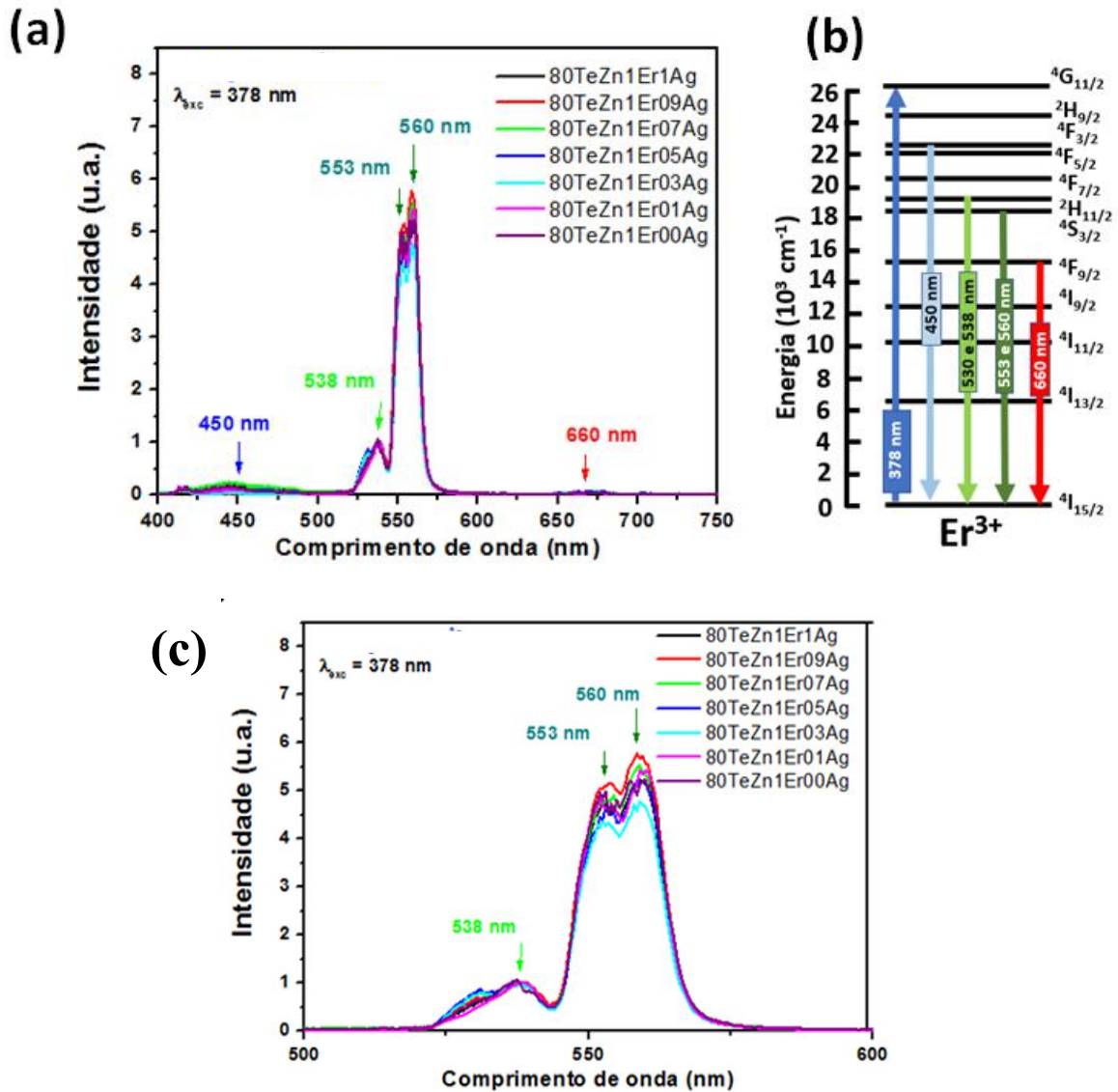


Fonte: Autor, 2020.

Como pode ser visto na Figura 7.12, sob excitação em 378 nm, a amostra 60TeZn1Er_xAg (x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 e 1,0) exibe emissões no verde e no vermelho,

correspondente às transições: ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (530 e 538 nm), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (553 e 560 nm) e ${}^2F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (660 nm). O mesmo comportamento é visto para a amostra 80TeZn1Er x Ag ($x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$), cujos espectros são mostrados na Figura 7.13.

Figura 7.13- (a) Espectro de emissão, normalizado pelo pico em 538 nm, das amostras 80TeZn1Er x Ag ($x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$), correspondente à excitação em 378 nm ($26,4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$). (b) Diagrama simplificado dos níveis de energia do Er^{3+} e as correspondentes emissões observadas nos espectros. (c) Região ampliada do espectro em torno dos picos 553 e 560 nm.



Fonte: Autor, 2020.

Observa-se nas Figuras 7.12 e 7.13 que não existem mudanças muito consideráveis em função do aumento da concentração de prata. Contudo, há uma clara mudança de uma matriz para outra em relação à emissão em torno de 450 nm, pois para a amostra 60TeZn1Er x Ag esta

emissão é quase inexistente. Já para a amostra $80\text{TeZn}1\text{Er}_x\text{Ag}$ é notável o pico nesta região, bem como, uma considerável largura a meia altura. Como emissões provenientes dos íons de Er^{3+} não podem ser assim tão largas vemos aqui uma primeira evidência da absorção da prata em 378 nm, associada a uma banda de emissão larga em torno de 450 nm. Íons Er^{3+} possuem uma emissão em 450 nm, mostrada na Figura 7.13b, correspondente à transição ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Contudo, como se pode perceber a partir do diagrama de níveis de energia desta figura, a emissão neste comprimento de onda não pode ser tão larga, como a que é vista na Figura 7.13a.

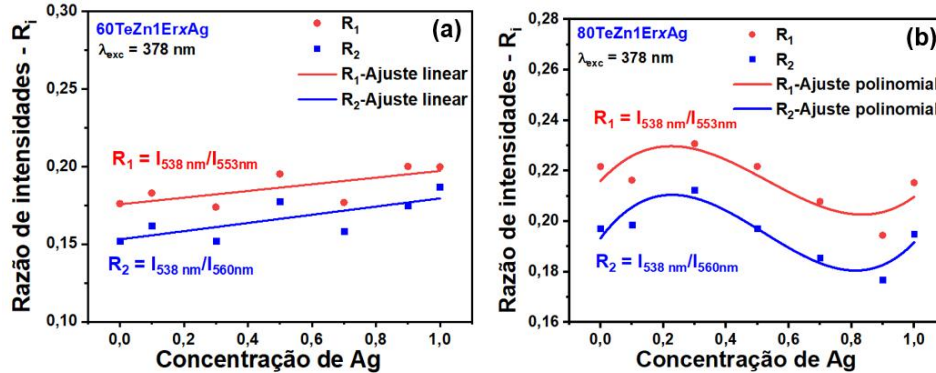
Silva *et al*, (2007) estudaram a luminescência em vidros de metal pesado dopados com prata e TRs e concluíram que as emissões, correspondentes à região verde do espectro, possuem forte influência das NPs de prata quando interagem com íons TRs. Eles também chegaram à conclusão que, tanto amostras sem prata como amostras com prata, não possuem grande diferença na intensidade da emissão da região espectral vermelha, 660 nm, pois segundo (ASSUMPÇÃO, 2010) quanto mais distante do comprimento de onda de ressonância de plasmon, menor será a influência das NPs de prata nas emissões.

Para analisar melhor a influência da concentração de prata nas emissões do Er^{3+} , fizemos um gráfico, Figura 7.14, da razão das intensidades entre os picos com emissão em 538 e 553 nm ($R_1 = I_{538\text{nm}}/I_{553\text{nm}}$), e entre os picos com emissão em 538 nm e 560 nm ($R_2 = I_{538\text{nm}}/I_{560\text{nm}}$). Assim, observa-se para a amostra $60\text{TeZn}1\text{Er}_x\text{Ag}$ ($x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$), que ambas razões de intensidade crescem linearmente com o aumento da concentração de prata (Figura 7.14a). Uma possível razão para esse comportamento é o fato de que o comprimento de onda em 378 nm também excita a prata, que emite em torno de 540 nm, como veremos aqui futuramente. Isto faz com que haja emissão estimulada em torno do comprimento de onda de 538 nm, conseqüentemente, tanto a razão R_1 ($I_{538\text{nm}}/I_{553\text{nm}}$) como a R_2 ($I_{538\text{nm}}/I_{560\text{nm}}$) crescem com o aumento da concentração de prata, pois haverá mais NPs de prata para emitir em 540 nm.

No caso da amostra $80\text{TeZn}1\text{Er}_x\text{Ag}$ ($x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$), observamos na Figura 7.14b que há três regimes presentes: inicialmente as razões crescem, assim como ocorre para a amostra $60\text{TeZn}1\text{Er}_x\text{Ag}$; porém, após a concentração de 0,3 peso % de prata, as razões decrescem até a concentração de 0,9 peso %, provavelmente devido a um efeito de *quenching* (falaremos mais sobre isto no próximo adiante) causado pelo aumento de concentração de prata; e depois começa a aumentar novamente, talvez porque agora o

aumento da luminescência devido à emissão estimulada prevaleça em relação ao *quenching*. O fato de as amostras terem comportamentos distintos pode estar associado ao fato de que possuem energias de fônons diferentes, como discutimos na seção anterior. Portanto, as transferências de energia entre os íons de Er^{3+} e a prata, que forem associadas ao *quenching*, e do tipo Stokes ou Anti-Stokes, irão ocorrer de modo distinto.

Figura 7.14- (a) Razão das intensidades entre os picos com emissão em 538 e 553 nm ($R_1 = I_{538\text{nm}}/I_{553\text{nm}}$), e entre os picos com emissão em 538 nm e 560 nm ($R_2 = I_{538\text{nm}}/I_{560\text{nm}}$) das amostras (a) $60\text{TeZn1Er}x\text{Ag}$ e (b) $80\text{TeZn1Er}x\text{Ag}$, com $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$, correspondente a excitação em 378 nm ($26,4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Autor, 2020.

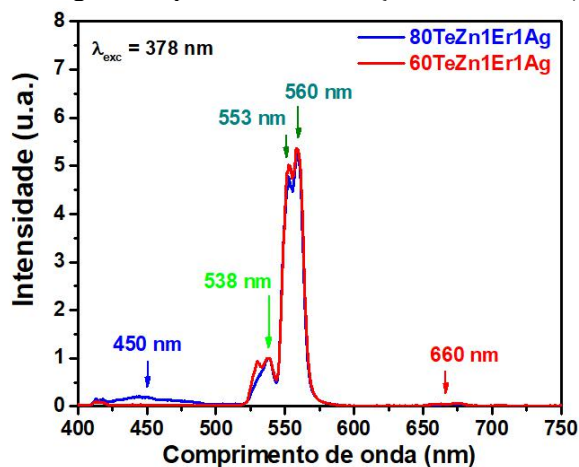
De acordo com a literatura, a prata possui banda de ressonância de plasmon localizada em 400 a 600 nm, centrada em 450 nm (KASSAB *et al.*, 2007; KASSAB *et al.*, 2009; KASSAB *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2010; RIVERA *et al.*, 2010; AMJAD *et al.*, 2012). Mas a posição e a largura da banda irão depender de fatores como: meio hospedeiro, forma geométrica das NPs de prata, natureza desta e etc. Assim, em nosso estudo, a ressonância ocorreu para comprimentos de onda menores do que 400 nm, como para a excitação em 378 nm, discutida anteriormente.

De acordo com Kassab *et al.*, (2009) NPs metálicas afetam a luminescência de vidros dopados com íons TRs, e a depender das condições de posição, distribuição de tamanho e natureza destas NPs metálicas, ocorrem efeitos que aumentam a excitação dos íons próximos às NPs, ou seja, a transferência de energia das NPs para os íons TRs causam aumento da luminescência (PRASAD, 2004). Outro mecanismo presente devido à dopagem com partículas de prata é o aumento do campo local. Assim, quando a luz usada na excitação forma dipolos elétricos, a excitação dos íons de érbio aumenta, gerando amplificação do sinal de luminescência, como mencionado anteriormente (RIVERA *et al.*, 2010). Quanto mais

próximo estiver o comprimento de onda de excitação da ressonância de plasmon, mais o efeito da prata influenciará as emissões observadas, porém a presença de NPs metálicas pode reduzir a luminescência de íons TRs (*quenching*) (GARCIA, 2019), isso ocorre quando a distância entre a NP e o íon é menor do que 5 nm (KASSAB *et al.*, 2010). Mas, como comentado no início deste capítulo, devido à diferença nos tamanhos e formas das amostras, não foi possível confirmar a influência da prata na amplificação (ou perda) da luminescência das amostras, foi possível analisar apenas a sua influência na intensidade relativa dos picos de emissão.

A diferença da influência da prata no espectro de emissão referente às diferentes matrizes fica mais evidente de ser visto na Figura 7.15, na qual é mostrado o espectro das amostras 60TeZn1Er1Ag e 80TeZn1Er1Ag, correspondente à excitação em 378 nm. Nessa figura é fácil perceber o que havíamos comentando a respeito da banda de emissão da prata em torno de 450 nm ser mais intensa na matriz 80TeZn do que na 60TeZn. Podemos observar ainda a partir da Figura 7.15 a diferença das emissões no verde (538, 553 e 560 nm) entre estas amostras. Esta diferença está relacionada tanto pela diferença da energia de fônons que há entre elas, como pela forma como os íons de Er^{3+} estão interagindo com as NPs de prata, cujo comportamento é bem diferente (mostrado na figura 7.14), no entanto, é difícil determinar a causa mais predominante desta diferença vista nos espectros. Por fim, em relação à emissão no vermelho (660 nm), ela é muito fraca em ambas as amostras, isso se deve aos efeitos de plasmon e de transferência de energia não influenciaram nesta emissão.

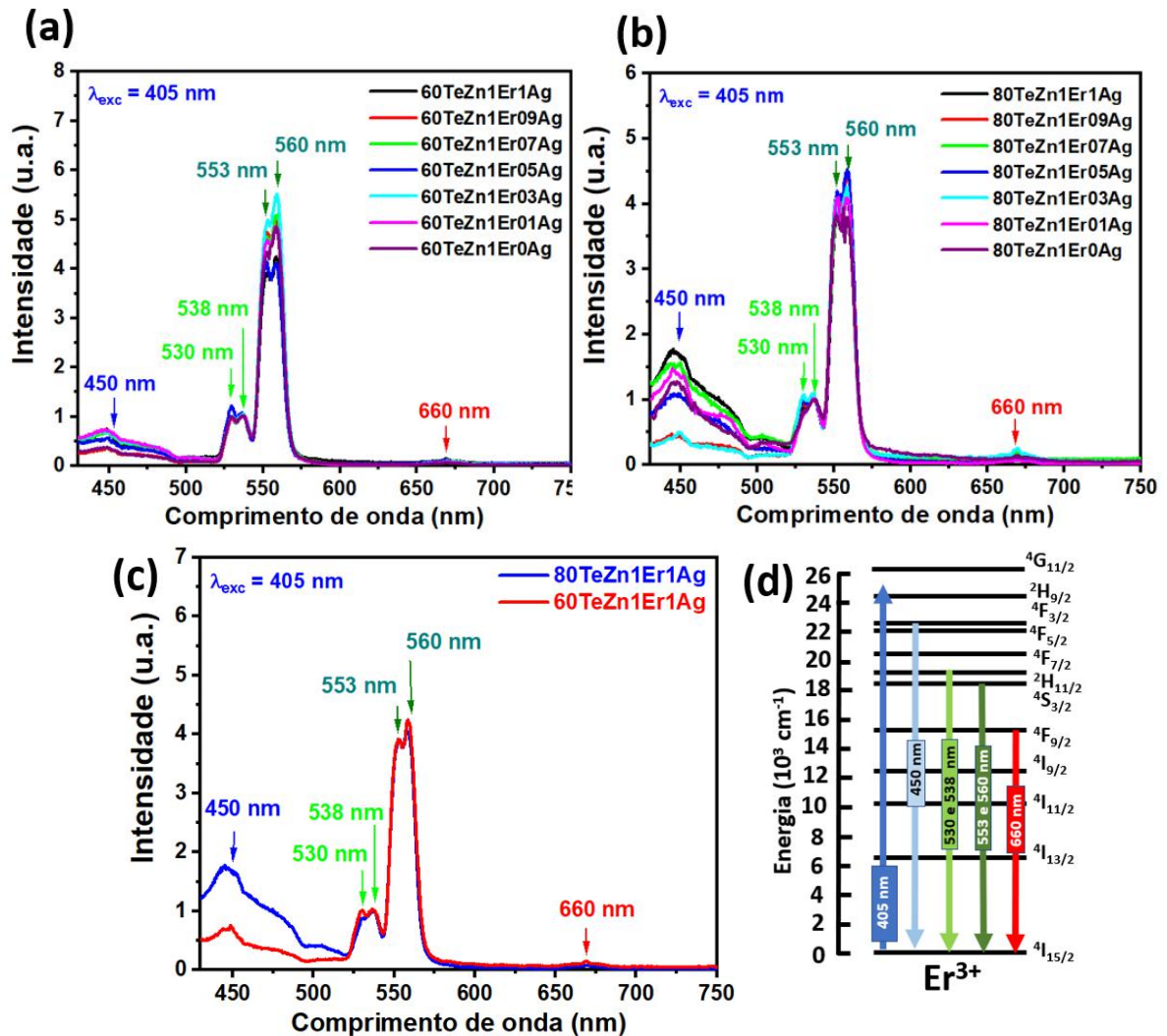
Figura 7.15- (a) Espectro de emissão, normalizado pelo pico em 538 nm, das amostras 60TeZn1Er1Ag e 80TeZn1Er1Ag, correspondente à excitação em 378 nm ($26,4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Autor, 2020.

Outro comprimento de onda de excitação utilizado foi em 405 nm, mais ressonante com as NPs de prata, como será discutido mais adiante, os correspondentes espectros de emissão das amostras 60TeZn1Er_xAg e 80TeZn1Er_xAg (com $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$) é mostrado na Figuras 7.16. Como se pode notar nesta figura, a banda de emissão da prata em torno de 450 nm possui uma emissão relativa muito mais intensa na amostra 80TeZn1Er1Ag do que na amostra 60TeZn1Er1Ag (Figura 7.16c). Portanto, assim como ocorreu para a excitação em 378 nm, a banda de emissão da prata é mais evidente na amostra 80TeZn1Er_xAg do que na amostra 60TeZn1Er_xAg.

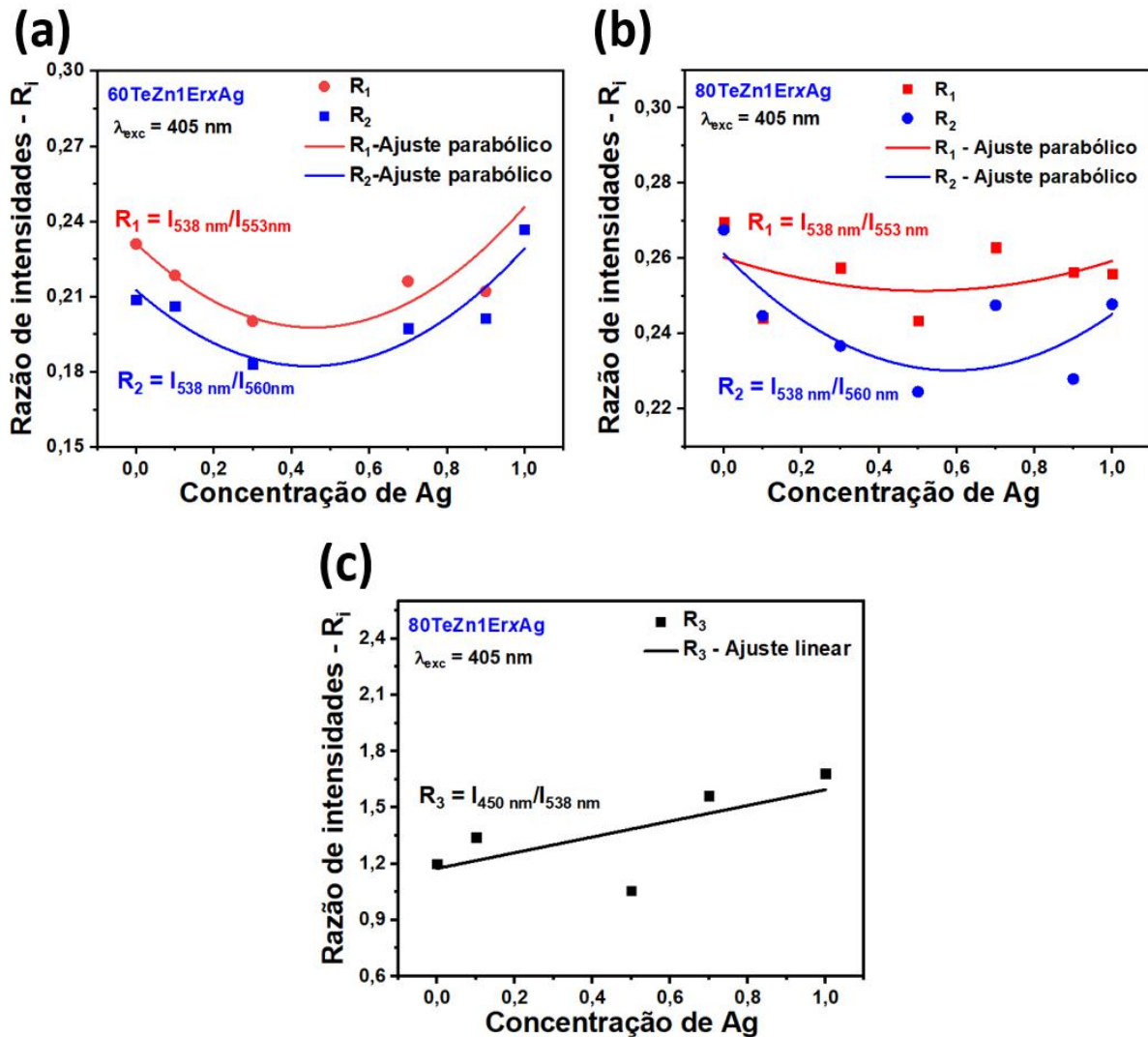
Figura 7.16- Espectro de emissão, normalizado pelo pico em 538 nm, das amostras (a) 60TeZn1Er x Ag (b) 80TeZn1Er x Ag, para $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$, e das amostras (c) 60TeZn1Er1Ag e 80TeZn:1Er1Ag, correspondente à excitação em 405 nm ($24,7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$). (d) Diagrama simplificado dos níveis de energia do Er $^{3+}$ e as correspondentes emissões observadas nos espectros.



Fonte: Autor, 2020.

Para termos uma visão melhor da influência da concentração de prata sobre a luminescência fizemos um gráfico, Figura 7.17, da razão das intensidades entre os picos com emissão em 538 e 553 nm ($R_1 = I_{538\text{nm}}/I_{553\text{nm}}$), e entre os picos com emissão em 538 nm e 560 nm ($R_2 = I_{538\text{nm}}/I_{560\text{nm}}$), para as amostras 60TeZn1Er x Ag e 80TeZn1Er x Ag (com $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$), mostrado na Figura 7.17a e Figura 7.17b, respectivamente. Além disto, para amostra 80TeZn1Er x Ag foi feita também a razão das intensidades entre os picos com emissão em 450 nm e 538 nm ($R_3 = I_{450\text{nm}}/I_{538\text{nm}}$), ver Figura 7.17c.

Figura 7.17- (a) Razão das intensidades entre os picos com emissão em 538 e 553 nm ($R_1 = I_{538\text{nm}}/I_{553\text{nm}}$), e entre os picos com emissão em 538 nm e 560 nm ($R_2 = I_{538\text{nm}}/I_{560\text{nm}}$) das amostras (a) 60TeZn1ErxAg e (b) 80TeZn1ErxAg. (c) Razão das intensidades entre os picos com emissão em 450 e 538 nm ($R_3 = I_{450\text{nm}}/I_{538\text{nm}}$) da amostra 80TeZn1ErxAg, com. Em todos os gráficos $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$, e a excitação foi em 405 nm ($24,7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Autor, 2020.

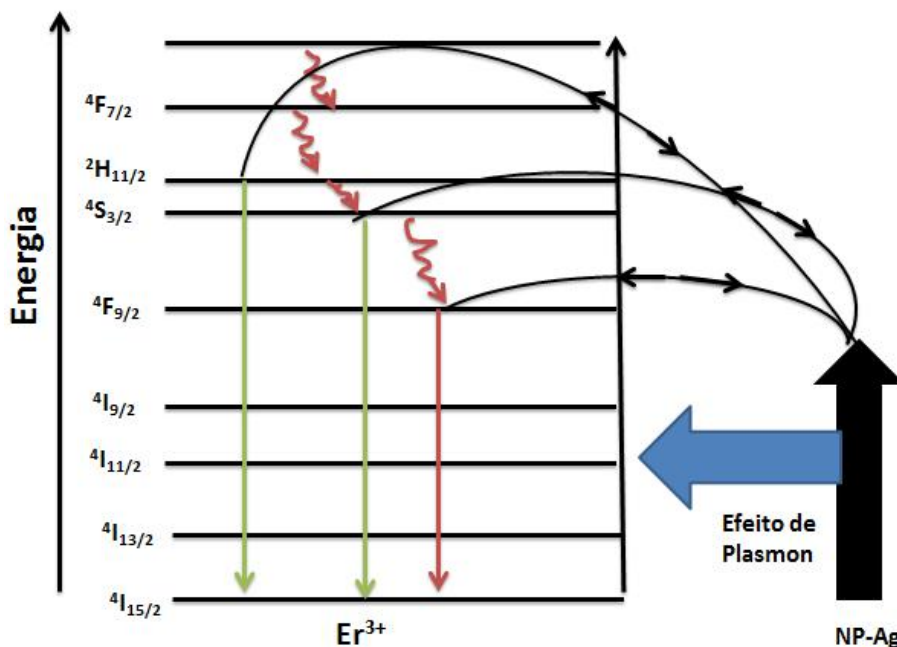
Podemos facilmente notar a partir da Figura 7.17 (excitação em 405 nm) que o comportamento das razões de emissões é completamente diferente do que os mostrados na Figura 7.14 (excitação em 378 nm). No caso da amostra 60TeZn1ErxAg sob excitação em 405 nm, observamos agora que a razão deixa de crescer linearmente, quando comparado ao resultado sob excitação em 378 nm (Figura 7.14a), passando agora a ter um comportamento parabólico, com um mínimo em torno da concentração de aproximadamente 0,5 peso % de prata. Isso pode ser decorrente da mesma explicação dada sobre o comportamento observado

na Figura 7.14b, ou seja, em baixa concentração de prata, o *quenching* é o efeito predominante e a luminescência em 538 nm reduz em relação à emissão em 553 e 560 nm. Já em concentrações acima de 0,5 peso %, a emissão estimulada passa a ser o efeito dominante, fazendo com que as razões de intensidade R_1 e R_2 cresçam com a concentração de prata. Pela Figura 7.17b, vemos que comportamento das razões R_1 e R_2 para amostra $80\text{TeZn1Er}_x\text{Ag}$ sob excitação em 405 nm, é o mesmo que o observado para a amostra $60\text{TeZn1Er}_x\text{Ag}$ sob a mesma excitação (Figura 7.17a). A mudança no comportamento das razões de intensidades observadas Figura 7.1.7 em comparação com o da Figura 7.14 está associada ao fato de que o comprimento de onda em 405 nm é mais ressonante com a prata (ressonância de plasmon) do que o 378 nm, que discutiremos mais adiante.

Em relação à razão de intensidades entre as emissões em 450 e 538 nm, mostrada na Figura 7.17c, para a amostra $80\text{TeZn1Er}_x\text{Ag}$ ($x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e $1,0$), vemos que ela segue um comportamento linear, aumentando à medida que a concentração de prata aumenta, como era esperado, visto que, como já falado anteriormente, a banda de emissão centrada em 450 nm, presentes nos espectros de emissão, é predominante devido às emissões da prata. Assim, com o aumento da concentração de prata, haverá mais NPs de prata emitindo, gerando assim mais emissões em 450 nm.

A Figura 7.18 mostra as principais transições dos íons Er^{3+} bem como os dois principais efeitos que as NPs de prata geram sobre as transições estudadas neste trabalho. Dessa forma, as setas verticais indicam as principais emissões estudadas neste trabalho, as curvas (pretas) indicam a transferência de energia dos níveis para as NPs e vice-versa, as setas menores onduladas indicam as transições não radiativas, já a seta maior (azul) indica o efeito que o campo elétrico da partícula gera sobre as emissões: transferência de energia (TE) radiativa (Emissão estimulada) ou não radiativas NPs para os íons de érbio e o efeito de campo local, como citado nesta seção e na parte teórica, podem aumentar a luminescência correspondente às transições estudadas, porém se o efeito TE dos íons para as NPs de prata for maior que o campo local ocorre diminuição na fotoluminescência, tal fato ocorre quando a distância entre os íons e as NPs é menor que 5 nm, como falado anteriormente, pois a transferência de energia ocorre dos íons para as NPs o que gera o *quenching* da luminescência.

Figura 7.18- Diagrama dos níveis de energia dos íons de Er^{3+} e das NPs de prata, mostrando as principais transições estudadas e os efeitos de transferência de energia e campo local em que as setas curvas pretas indicam as transferências de energia das NPs de prata para os íons de érbio na forma radiativa (emissão estimulada) e não radiativa ao passo que a seta em azul indica o efeito de plasmon.



Fonte: Adaptado de Rivera, 2013.

Em resumo, podemos notar que à medida que as amostras são excitadas por comprimentos de onda próximos do máximo da banda de plasmon, os efeitos de luminescência vão se acentuando, pois o efeito do acoplamento de ressonância de plasmon de superfície, juntamente com a emissão estimulada, pode intensificar as emissões luminescentes dos íons TRs, ou seja, quanto mais próximo o comprimento de onda de emissão estiver do comprimento de onda de ressonância de plasmon, mais a prata influencia nos espectros de luminescência (KASSAB *et al.*, 2009). Assim, diante do exposto até aqui, fica claro que a adição de prata em vidros teluretos pode ser benéfica para algumas transições eletrônicas, porém, isso não significa que todo o espectro será modificado positivamente.

Um ponto importante agora a se destacar é o fato de que a banda de emissão em 450 nm apareceu mesmo para as amostras sem prata, ou seja, nas amostras 60TeZn1Er0Ag e 80TeZn1Er0Ag , como se vê nas Figuras 7.16a e Figura 7.16b. Já mencionamos anteriormente que Er^{3+} possui uma emissão neste comprimento de onda, mas que tal emissão não pode ser associada a uma banda de emissão tão larga. Assim, em nosso trabalho tivemos que investigar

este aparente resultado inesperado. A explicação para o surgimento desta banda de emissão larga em torno de 450 nm, mesmo na ausência de prata, foi então associada à contaminação com platina, como será discutido na seção 7.7. Contudo, antes disto, iremos mostrar na seção seguinte os resultados das medidas de tempo de vida para as amostras estudadas até aqui.

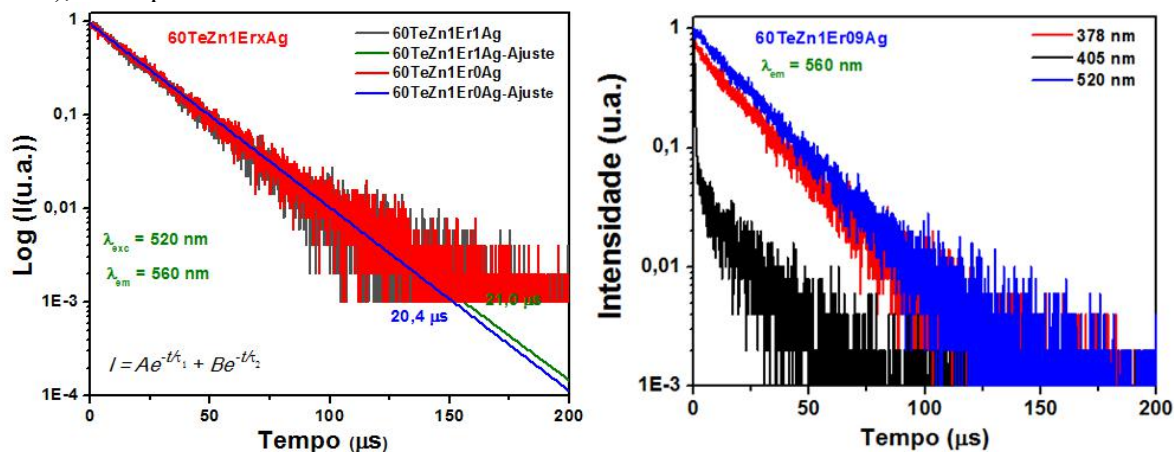
7.7. Tempo de Vida

Nesta seção apresentaremos as medidas do tempo de vida correspondentes à emissão em 560 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), para as excitações em 378, 405 e 520 nm. O tempo de vida é um parâmetro importante para entender como as transferências de energia podem afetar uma determinada emissão, neste caso, para entender a influência da prata nas emissões de Er^{3+} . A depender das transferências de energias envolvidas, pode-se ter um aumento ou uma redução no tempo de vida do nível emissor. De acordo com a teoria, a emissão estimulada afeta o tempo de vida desses estados excitados, pois aumenta a taxa de emissão radiativa, como está mostrado na seção 4.2.4, uma vez que este processo está relacionado às transições radiativas. O que também pode afetar o tempo de vida do estado excitado é a presença de NPs metálicas, que reduzem o tempo de vida do estado excitado emissor (RIVERA *et al.*, 2010).

Na figura 7.19a é mostrado o tempo de vida do nível $^4S_{3/2}$ correspondente à emissão em 560 nm, da amostra 60TeZn1Er1Ag e 60TeZn1Er0Ag. Este comprimento de onda é particularmente interessante porque ele é um pico de emissão intensa, como foi visto em todos os espectros de emissão analisados até aqui, como, por exemplo, o da Figura 7.12. Isto facilita a detecção, e também principalmente porque ele é um nível acoplado via fônons com o nível 540 nm, que é um nível que pode ser afetado pela emissão estimulada devido à prata, analisado nos gráficos das razões das emissões que discutimos na seção anterior. Como pode ser visto na Figura 7.19a, o tempo de vida da amostra 60TeZn1Er1Ag (com prata) é o mesmo que o da amostra 60TeZn1Er0Ag (sem prata), como era de se esperar, visto que o comprimento de onda de excitação em 520 nm excita apenas íons de Er^{3+} , não tendo então nenhuma influência da presença ou não da prata. Isto também evidencia que no comprimento de onda em 560 nm não há transferência de energia entre os íons de Er^{3+} e as NPs de prata, caso contrário, os tempos de vida seriam diferentes com ou sem prata. Outro ponto importante a se destacar nesta figura, é que as curvas de decaimento possuem caráter não exponencial.

Diante disso, essas curvas foram ajustadas com duas exponenciais, e o tempo de vida foi determinado, em todos os resultados desta seção, usando a equação 4.6.

Figura 7.19- Log da intensidade em função do tempo da amostra 60TeZn1Er1Ag (com prata) e 60TeZn1Er0Ag (sem prata) para excitação em 520 nm, correspondente à emissão em 560 nm. (b) Log da intensidade em função do tempo, da amostra 60TeZn1Er09Ag para várias excitações (378, 405 e 520 nm), correspondente à emissão em 560 nm.

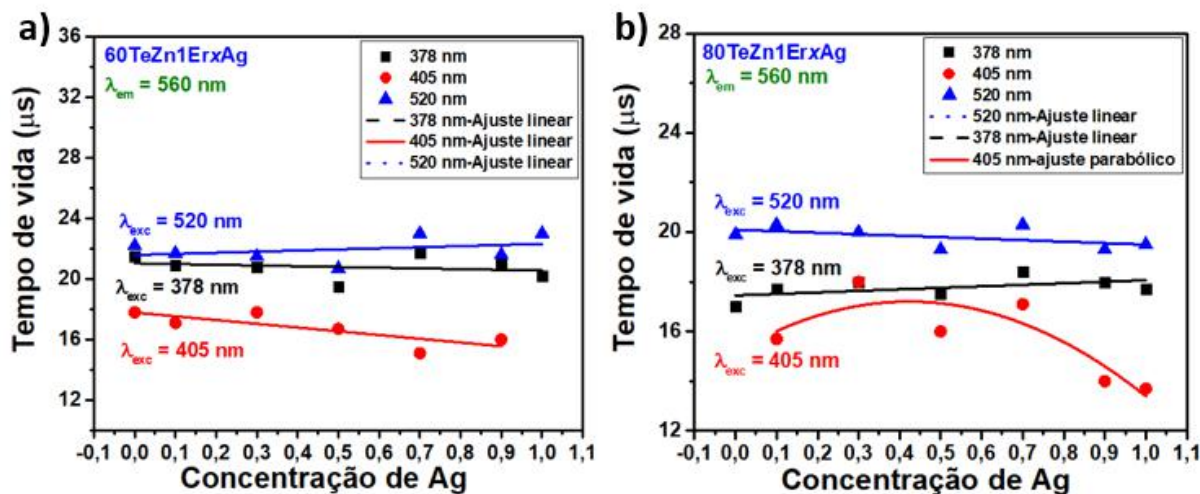


Fonte: Autor, 2020.

Na Figura 7.19b é mostrado o tempo de vida da emissão em 560 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) da amostra 60TeZn1Er09Ag para três excitações: 378, 405 e 520 nm. A partir desta figura, vemos que à medida que as amostras são excitadas por um comprimento de onda próximo do comprimento de onda de ressonância de plasmon (405 nm), o tempo de vida diminui, sendo o menor para a excitação em 405 nm, como era de se esperar pelo que já falamos até aqui sobre a influência da emissão estimulada da prata nestas amostras.

Outra análise importante a ser feita, é ver como o tempo de vida muda em função da concentração de prata, para as demais concentrações de prata, o resultado disto é mostrado na Figura 7.20 para as amostras 60TeZn1Er x Ag e 80TeZn1Er x Ag ($x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ e 1,0) da emissão em 560 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) para as três excitações usadas nesta seção (378, 405 e 520 nm). E os valores dos tempos de vida estão descritos na Tabela 5 e 6, para a amostra 60TeZn1Er x Ag e 80TeZn1Er x Ag, respectivamente.

Figura 7.20- Tempo de vida em função do comprimento de onda de excitação da amostra (a) 60TeZn1Er_xAg e 80TeZn1Er_xAg ($x = 1,0; 0,9; 0,7; 0,5; 0,3; 0,1$ e $0,0$), correspondente à emissão em 560 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) para três excitações: 378, 405 e 520 nm. Os valores dos tempos de vida estão descritos na Tabela 3 e 4, para a amostra 60TeZn1Er_xAg e 80TeZn1Er_xAg, respectivamente.



Fonte: Autor, 2020.

A partir da Figura 7.20 vemos que para todas as amostras estudadas, o tempo de vida quando a excitação foi em 520 nm sempre foi o maior de todos, como era de se esperar, pois este comprimento de onda não excita a prata. O fato dos valores do tempo de vida para a excitação em 520 nm terem sido praticamente os mesmos, para todas as concentrações de prata e matrizes, evidencia também que neste comprimento de onda não ocorrem transferências de energia de íons de Er³⁺ para as NPs de prata.

Em relação à excitação em 378 nm, vemos pela Figura 7.20 que os tempos de vida para todas as concentrações de prata da amostra 80TeZn1Er_xAg foram menores do que aquele obtido para a amostra 60TeZn1Er_xAg, o que pode estar relacionado ao fato desta amostra ter sofrido uma maior contaminação de platina no cadinho, como falaremos mais na próxima seção sobre esta possibilidade de ter ocorrido contaminação nas amostras com platina. Além disto, os tempos de vida sob excitação em 378 nm foram maiores do que aqueles obtidos para a excitação em 405 nm (e menores do que os valores obtidos para 520 nm), o que era esperado, por ser o comprimento de onda 378 nm menos ressonante com as NPs de prata do que o 405 nm.

Tabela 5- Tempo de vida da amostra 60TeZn1Er_xAg ($x = 1,0; 0,9; 0,7; 0,5; 0,3; 0,1$ e $0,0$) para excitação em 378, 405 e 520 nm, correspondente à emissão em 560 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$).

Concentração de Ag	$\lambda_{exc} = 378$ nm Tempo de vida (μs)	$\lambda_{exc} = 405$ nm Tempo de vida (μs)	$\lambda_{exc} = 520$ nm Tempo de vida (μs)
1,0 Ag	20,2	< 1	23,0
0,9 Ag	21,0	16,0	21,6
0,7 Ag	21,7	15,1	23,0
0,5 Ag	19,5	16,7	20,7
0,3 Ag	20,8	17,8	21,5
0,1 Ag	20,9	17,1	21,7
0,0 Ag	21,5	17,8	22,2

Fonte: Autor, 2020.

Tabela 6- Tempo de vida da amostra 80TeZn1Er_xAg ($x = 1,0; 0,9; 0,7; 0,5; 0,3; 0,1$ e $0,0$) para excitação em 378, 405 e 520 nm, correspondente à emissão em 560 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$).

Concentração de Ag	$\lambda_{exc} = 378$ nm Tempo de vida (μs)	$\lambda_{exc} = 405$ nm Tempo de vida (μs)	$\lambda_{exc} = 520$ nm Tempo de vida (μs)
1,0 Ag	17,7	13,7	19,5
0,9 Ag	18,0	14,0	19,3
0,7 Ag	18,4	17,1	20,3
0,5 Ag	17,5	16,0	19,3
0,3 Ag	18,0	18,0	20,0
0,1 Ag	17,7	15,7	20,3
0,0 Ag	17,0	--	19,9

Fonte: Autor, 2020.

Outro ponto a se destacar da Figura 7.20a, para a excitação em 405 nm, é que quanto maior a concentração de prata, menor é o valor do tempo de vida. O fato de que o tempo de vida para a amostra 80TeZn1Er_xAg (Figura 7.20b), para excitação em 378 nm, aumenta com

a elevação da concentração de prata, pode estar associado aos efeitos de *quenching* que discutimos na seção anterior. Além disso, nota-se que o comportamento do tempo de vida é o mesmo que o visto no comportamento da luminescência exibidos nas Figuras 7.14 e 7.17 em apenas alguns casos, como para a amostra $80\text{TeZn}1\text{Er}_x\text{Ag}$ ($x = 1,0; 0,9; 0,7; 0,5; 0,3; 0,1$ e $0,0$) sob excitação em 520 nm. Nesta amostra, o comportamento do tempo de vida está de acordo com o visto na razão de luminescência, ou seja, nas regiões em que a luminescência aumenta o tempo de vida diminui. Nos demais casos em que não há uma correlação direta, isto pode estar relacionado ao fato de que nas Figuras 7.14 e 7.17 o comprimento de onda de emissão analisado é o 540 nm, e no caso das medidas do tempo de vida é o 560 nm, pelos motivos já mencionados anteriormente. Mas, o importante aqui é o fato de que o comportamento do tempo de vida fornece uma forte evidência da presença tanto da prata como da platina nas amostras estudadas.

Fares *et al.*, (2014) trabalharam com vidros teluretos dopados com prata e érbio e verificaram que muitos parâmetros estão relacionados com o processo de transferência de energia entre os íons terras raras e as NPs metálicas como: tamanho e distância entre ambos. Eles concluíram que pode ser bastante complexo identificar qual o tipo de interação está ocorrendo.

Um terceiro, e último, ponto a se destacar na Figura 7.20 é que esperávamos invariância no tempo de vida para todas as amostras sem prata, independente do comprimento de onda de excitação, já que ele independe do comprimento de onda de excitação. Mas, não foi isto o que foi observado, pois, como se vê na Figura 7.20, o comportamento do tempo de vida das amostras sem prata ($60\text{TeZn}1\text{Er}0\text{Ag}$ e $80\text{TeZn}1\text{Er}0\text{Ag}$), foi o mesmo que os outros resultados, ou seja, um menor tempo de vida para a excitação em 405 nm, e um tempo de vida intermediário para a excitação em 378 nm. A partir dos resultados presentes na literatura, vimos que isto foi decorrente de uma contaminação com platina que ocorreu nas amostras. Pois, se sabe que a presença de NPs metálicas diminui o tempo de vida do estado cuja transição é ressonante com a emissão das NPs, pois o plasmon transfere energia para os íons de érbio (RIVERA *et al.*, 2010).

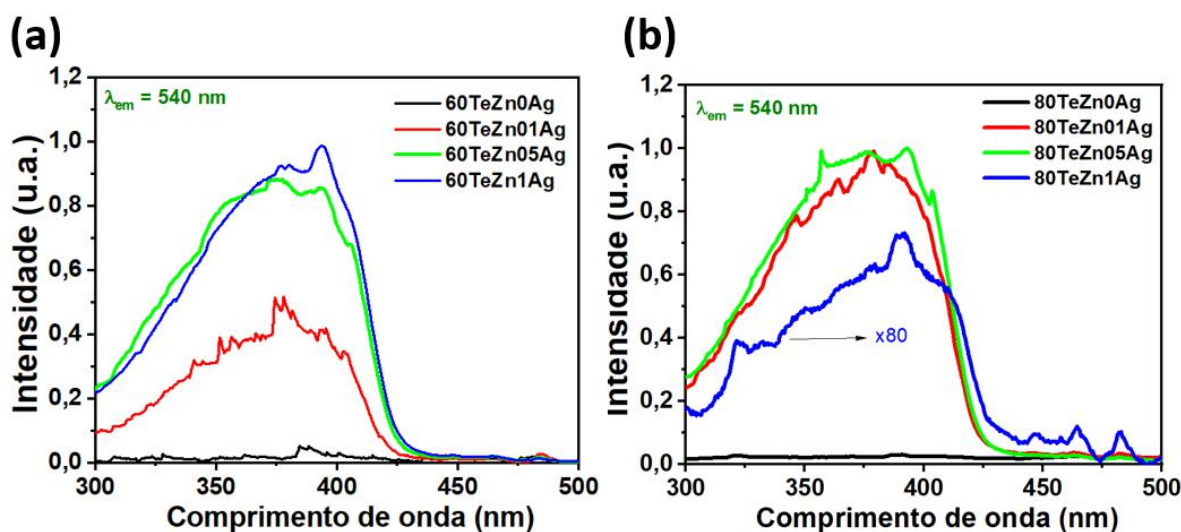
Ginther (1971) investigou a contaminação de vidros pela platina devido à fusão em cadinhos de platina e concluiu que a contaminação de vidros silicato fundidos em cadinhos, em atmosferas não oxidantes, é atribuída à oxidação do cadinho por componentes alcalinos voláteis dissociados e óxidos alcalinos-terrosos do derretimento do vidro, este processo é uma

função da composição do vidro e da sua temperatura de fusão. Boiruchone colaboradores (BOIRUCHON *et al.*, 2019) demonstraram que íons de prata aumentam a interação entre a platina do cadinho e o derretimento do vidro durante a síntese; também relataram que vidros fundidos em cadinhos de platina podem ser contaminados com até 0,8% em peso de Pt. Assim como Ag, Au e Cu, a platina apresenta efeitos de ressonância plasmônica. Como na síntese das amostras utilizadas neste trabalho foram utilizados cadinhos de platina, temos um forte indício, pelos resultados apresentados até aqui, de que os vidros usados em nosso trabalho tenham sido contaminados por Pt, o que pode justificar a presença da emissão da banda em 450 nm na ausência de Ag, bem como o fato do tempo de vida ter apresentado dependência com a excitação mesmo na ausência de prata nas amostras analisadas. A concentração de platina é fortemente afetada pelo teor de óxido de prata na composição do vidro, em que neste a platina pode ser introduzida na forma Pt^0 , Pt^{2+} e ou Pt^{4+} . Mais evidências desta contaminação com platina que ocorreu será apresentada na seção a seguir, onde serão apresentados os espectros de excitação e emissão das amostras sem Er^{3+} , e também sem prata.

7.8. Espectros de excitação e emissão das amostras sem Er^{3+}

Na Figura 7.21 é mostrado os espectros de excitação das amostras sem Er^{3+} , $60\text{TeZn}_x\text{Ag}$ e $80\text{TeZn}_x\text{Ag}$ ($x = 0,0; 0,1; 0,5$ e $1,0$), e como se pode ver na figura, todas as amostras com prata possuem uma larga banda de excitação associada a emissão em 540 nm. Como já falamos em outros momentos deste trabalho, o tamanho e a forma das amostras são bem diferentes, assim, não podemos fazer análises comparativas em relação a qual delas apresenta um maior pico de excitação. Esta impossibilidade é, por exemplo, vista no espectro da Figura 7.21b, da amostra $80\text{TeZn}1\text{Ag}$, a qual tivemos que multiplicar o espectro 80 vezes de seu valor original para podermos apresentá-lo junto das demais. Isto ocorreu porque suas faces possuem uma forma arredondada e ela é menor que as outras amostras, como pode ser visto na Figura 7.1, o que dificultou conseguir uma boa captação de sua luminescência. Assim, o importante desta figura é apenas analisarmos a forma e a largura da banda da ressonância de plasmon.

Figura 7.21– Espectro de excitação das amostras (a) $60\text{TeZn}_x\text{Ag}$ e (b) $80\text{TeZn}_x\text{Ag}$ para várias concentrações de prata ($x = 0,0; 0,1; 0,5$ e $1,0$), correspondente a emissão em 540 nm, normalizado pelo pico mais intenso entre elas.



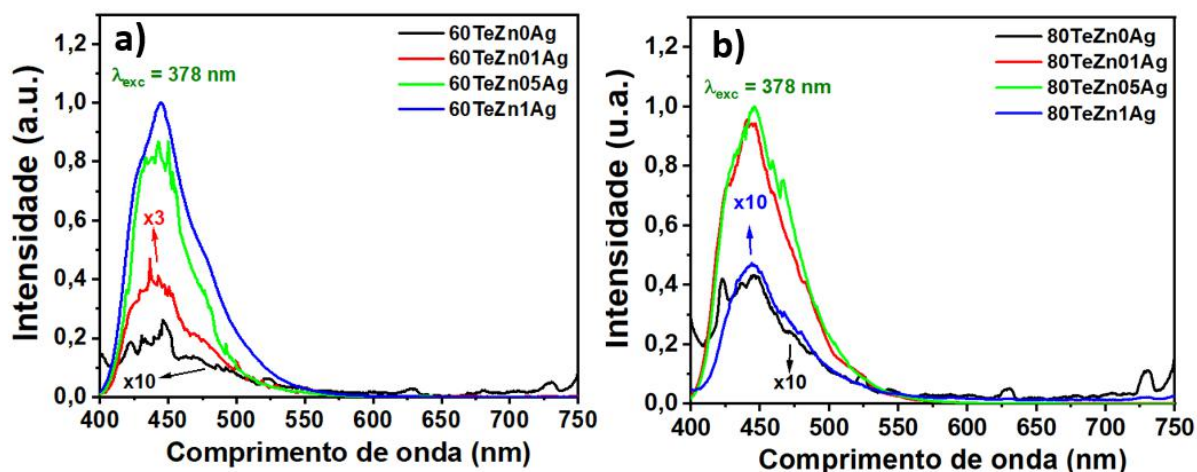
Fonte: Autor, 2020.

Na Figura 7.21 podemos destacar também que em 405 nm todos os espectros possuem um grande pico de excitação, e que sem prata, não há banda de excitação que gere emissão em 540 nm. Assim, mesmo considerando a contaminação com platina, a emissão em 540 nm que

gera emissão estimulada nos íons de Er^{3+} , é somente devido à presença das NPs de prata. De acordo com Belharouak e colaboradores (Belharouaket *et al.*, 1998), esta banda de excitação está associada a centros emissores de íons de $(\text{Ag}_2)^+$.

Em nosso trabalho, analisamos também os espectros de emissão das amostras sem Er^{3+} , o resultado é mostrado na Figura 7.22 para a excitação em 378 nm, para as amostras $60\text{TeZn}_x\text{Ag}$ e $80\text{TeZn}_x\text{Ag}$ ($x = 0,0; 0,1; 0,5$ e $1,0$). Como se pode ver na figura, mesmo sem prata, há um espectro de emissão, o que indica uma forte evidência de que de fato, houve contaminação com platina nas amostras.

Figura 7.22– Espectro de emissão da amostra (a) $60\text{TeZn}_x\text{Ag}$ e (b) $80\text{TeZn}_x\text{Ag}$ para várias concentrações de prata ($x = 0,0; 0,1; 0,5$ e $1,0$), correspondente a excitação em 378 nm, normalizado pelo pico mais intenso entre elas.



Fonte: Autor, 2020.

Um segundo ponto a se destacar na Figura 7.22 é que sob excitação em 378 nm, tanto as amostras com prata, como as que não possuem prata, ou seja, contaminadas com platina, possuem um pico de emissão em 450 nm. Este resultado que corrobora com o que já havíamos falado anteriormente, sobre o surgimento de uma banda larga no espectro de emissão das amostras $60\text{TeZn}_1\text{Er}_x\text{Ag}$ e $80\text{TeZn}_1\text{Er}_x\text{Ag}$ (amostras com Er^{3+}), no qual tínhamos destacado que tal emissão larga que aparecia centrada em 450 nm não poderia ser proveniente dos íons Er^{3+} . Este possui uma emissão em 450 nm, mas, esta emissão possui uma banda de emissão que não é tão larga como as observadas aqui.

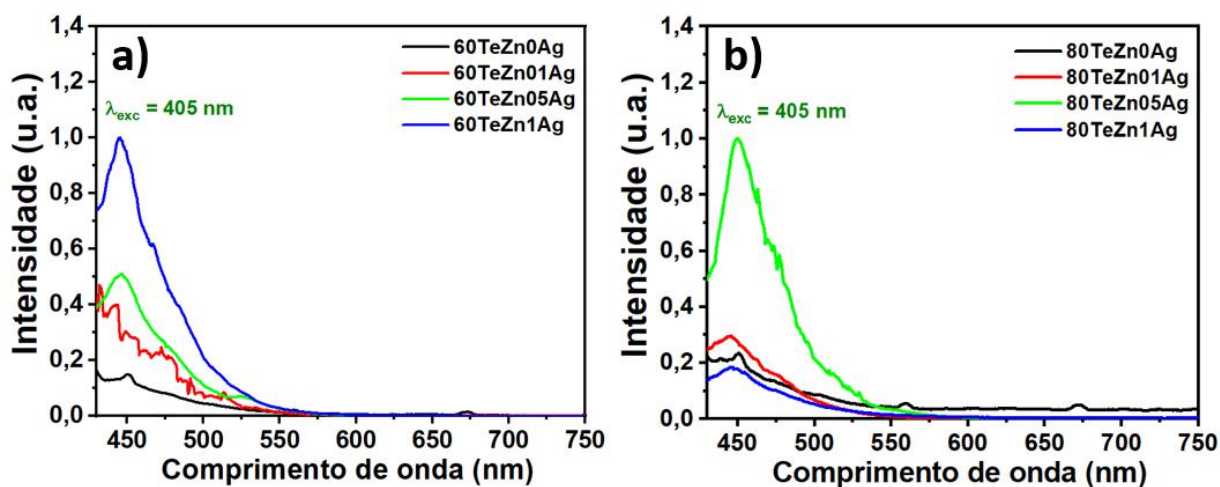
Um terceiro ponto a se destacar na Figura 7.22, é que a emissão destas NPs metálicas centrada em 450 nm, pode atuar como uma fonte de excitação para emissões em 540 nm,

como se observa no diagrama dos níveis de energia mostrado na figura 7.16d. Além disto, vemos que ele é bem mais presente na amostra 80TeZnxAg (Figura 21b), o que pode então explicar o comportamento diferenciado que esta amostra apresentou em todos os nossos resultados. Em adição, vemos que a amostra 80TeZn0Ag também possui emissão em 540 nm, podendo assim contribuir para o processo de emissão estimulada nos íons de Er³⁺. Deste modo, para a amostra 80TeZn1Er_xAg, o processo de emissão estimulada pode ocorrer tanto graças às NPs de prata, como pela platina do cadinho que contaminou as amostras. A banda de emissão que aparece na figura associadas às NPs de prata, está em acordo com a banda de emissão encontrada por Belharouak e colaboradores (BELHAROUAK *et al.*, 1998) ao estudar vidros dopados com agregados de prata e excitados em 380 nm, ou seja, praticamente o mesmo comprimento de onda de excitação usado na Figura 7.22, que foi de 378 nm.

Como a contaminação por platina do cadinho é algo que não pode ser controlado, ou seja, fazer com que se contamine mais ou menos com platina, não é possível fazer qualquer especulação em relação à sua concentração nas amostras, a partir apenas das análises de luminescência que fizemos aqui.

Na Figura 7.23 é mostrado o espectro de emissão para a excitação em 405 nm, para as amostras 60TeZnxAg e 80TeZnxAg ($x = 0,0; 0,1; 0,5$ e $1,0$). A partir dessa figura, vemos novamente que mesmo as amostras sem prata (60TeZn0Ag e 80TeZn0Ag) possuem uma banda de emissão, e que as formas das bandas são similares àquelas mostradas na Figura 7.21.

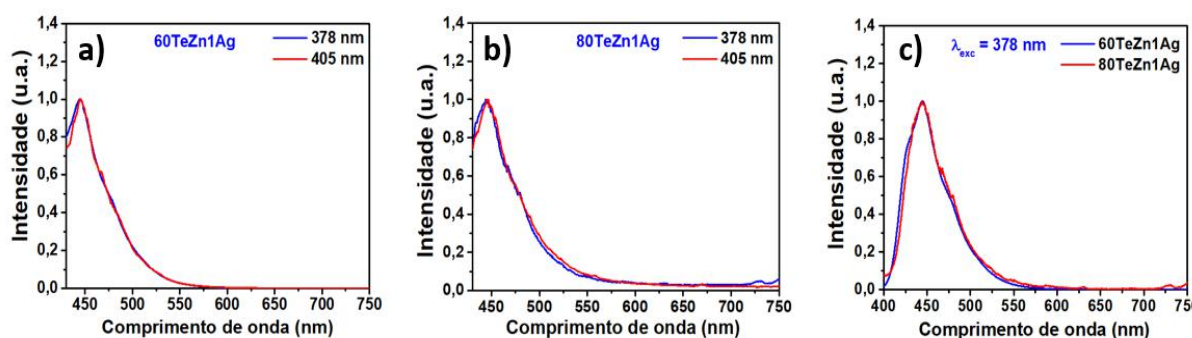
Figura 7.23– Espectro de emissão da amostra (a) 60TeZnxAg e (b) 80TeZnxAg para várias concentrações de prata ($x = 0,0; 0,1; 0,5$ e $1,0$), correspondente a excitação em 405 nm, normalizado pelo pico mais intenso entre elas.



Fonte: Autor, 2020.

Não há mudanças nem na forma da banda, nem na posição do pico para as diferentes excitações utilizadas em nosso trabalho (378 e 405 nm), como melhor é evidenciado nas Figuras 7.24a e 7.24b. Além disso, a forma e a localização da banda independem da matriz hospedeira, como é visto na Figura 7.24c, o que é uma comprovação de que de fato ela é devido às NPs de prata. No caso das amostras sem prata, contaminadas por platina, a forma da banda muda levemente, ficando aparentemente um pouco mais larga, como é visto nas Figuras 7.23a e 7.23b (curvas pretas).

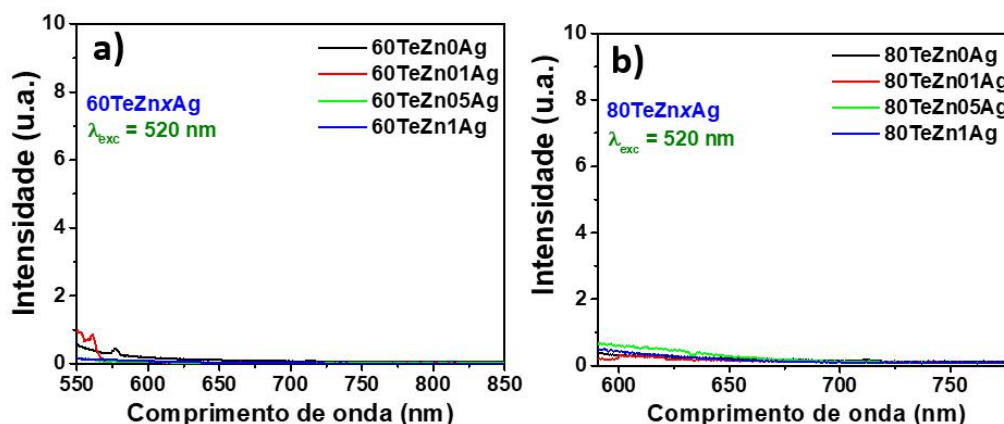
Figura 7.24 – Espectros normalizados das emissões correspondentes às excitações em 378 e 405 nm, para as amostras (a) 60TeZn1Ag e (b) 80TeZn1Ag, (c) e somente para excitação em 378 nm das duas amostras.



Fonte: Autor, 2020.

Por fim, fizemos os espectros de luminescência das amostras 60TeZnxAg e 80TeZnxAg ($x = 0,0; 0,1; 0,5$ e $1,0$) correspondente à excitação de 520 nm, e de fato, nenhuma emissão é vista, como mostrado na Figura 7.25, já que este é um comprimento de onda que não excita nem a prata, nem a platina.

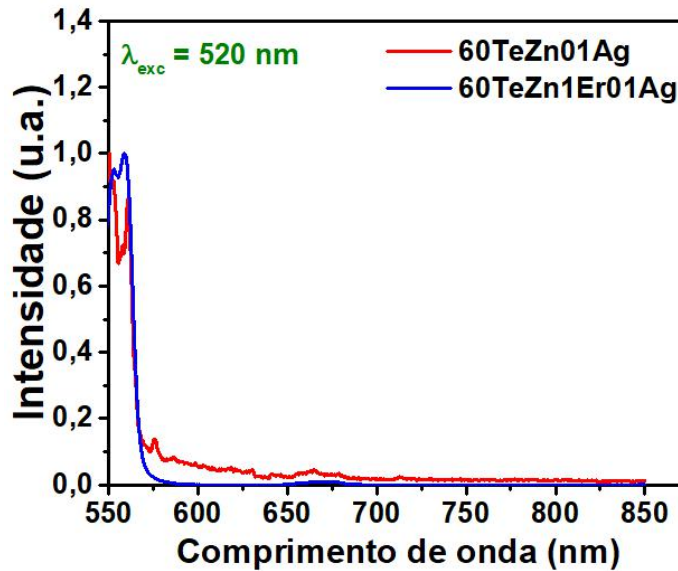
Figura 7.25- Espectro de emissão da amostra (a) 60TeZnxAg e (b) 80TeZnxAg para várias concentrações de prata ($x = 0,0; 0,1; 0,5$ e $1,0$), correspondente à excitação em 520 nm, para mostrar que tanto a prata como a platina não absorvem neste comprimento de onda analisado.



Fonte: Autor, 2020.

Um ponto a se destacar também na Figura 7.25a é o surgimento de uma pequena emissão em torno de 550 nm, ela é uma emissão característica de Er^{3+} , referente à transição ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, como pode ser visto na Figura 7.26, onde é mostrado o espectro da amostra 60TeZn01Ag (sem Er^{3+}) e 60TeZn1Er01Ag (com Er^{3+}). Assim, fica evidente que nesta amostra, ocorreu uma pequena contaminação com Er^{3+} durante o processo de síntese.

Figura 7.26 – Espectro de emissão da amostra 60TeZn01Ag (sem Er^{3+}) e 60TeZn1Er01Ag (com Er^{3+}) referente a excitação em 520 nm, para evidenciar a contaminação com Er^{3+} que ocorreu na amostra 60TeZn01Ag.



Fonte: Autor, 2020.

No próximo capítulo iremos apresentar duas aplicações que foram feitas utilizando estas amostras, uma para testar sua viabilidade para atuar como sensor térmico, e outra para a confecção de guias de onda micrométricos.

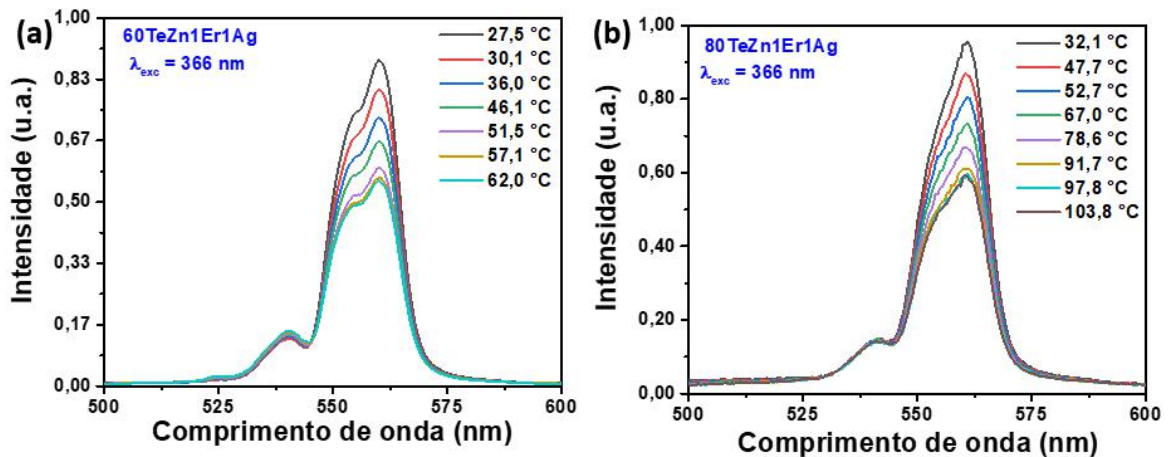
8. Aplicações

Uma primeira aplicação que fizemos foi verificar a possibilidade de atuarem como sensor térmico. Para isso, foi estudada a influência da temperatura nas amostras 60TeZn1Er1Ag e 80TeZn1Er1Ag. Os detalhes estão na seção a seguir.

8.1. Utilização de vidros teluretos dopados com érbio para atuarem como sensor térmico.

O érbio possui níveis de energia bem próximos um dos outros, sendo que dois deles são termicamente acoplados, $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$, ou seja, a temperatura altera a forma como a população destes dois níveis está distribuída. E este fato pode ser utilizado como recurso para medir temperaturas, uma vez que a intensidade de emissão desses níveis é sensível às mudanças de temperatura. Para medir os espectros de fotoluminescência em função da temperatura, utilizamos uma montagem semelhante à que foi feita para os experimentos de excitação e emissão em temperatura ambiente, adicionando apenas um pequeno forno para aquecer as amostras, os resultados obtidos estão na Figura 8.1. Verifica-se na Figura 8.1 que à medida que a temperatura aumenta, a intensidade dos picos em 540 e 560 nm diminui, mostrando que estas emissões são sensíveis à temperatura.

Figura 8.1- Espectro de emissão das amostras a) 60TeZn1Er1Ag e b) 80TeZn1Er1Ag para várias temperaturas, correspondente à excitação em 366 nm.



Fonte: Autor, 2020.

Seja N_1 e N_2 as populações de níveis nos estados excitados 1 e 2, podemos relacionar essas duas quantidades por:

$$\frac{N_2}{N_1} = g_2 \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) / g_1, \quad (7.1)$$

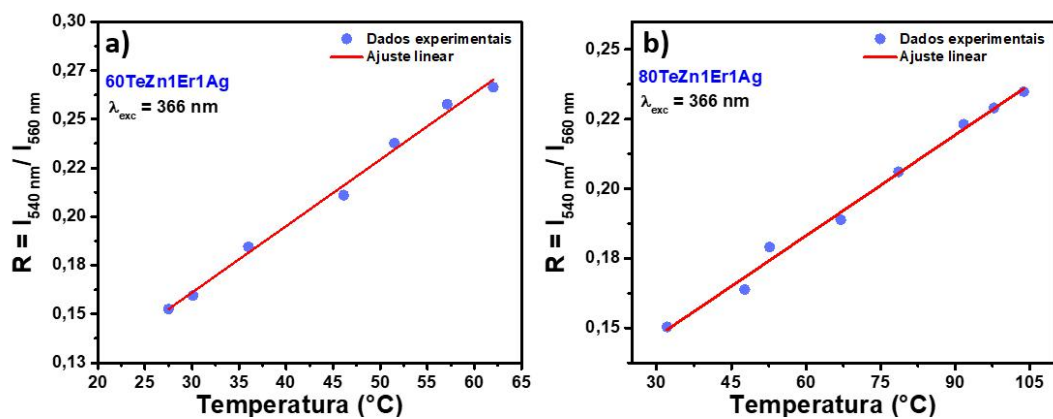
Em que g_1 e g_2 são as degenerescências dos estados 1 e 2, respectivamente, ΔE é a diferença de energia entre os picos da banda de emissão termicamente acoplados, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta (BRITES *et al.*, 2012). Em termos numéricos, quando o valor ΔE está entre 200 e 2000 cm^{-1} pode-se dizer que há acoplamento térmico (BALABHADRA *et al.*, 2015). A razão das intensidades correspondentes às emissões destes dois níveis é dada por,

$$R = \frac{I_2}{I_1} = B \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right). \quad (7.2)$$

Na qual, B é uma constante que depende dos parâmetros espectroscópicos do material em estudo. Logo, a temperatura absoluta pode ser estimada por $T = \frac{\Delta E}{k_B \ln(B/R)}$.

A Figura 8.2 apresenta as curvas da razão da intensidade das emissões 540 e 560 nm ($R = I_{540\text{nm}}/I_{560\text{nm}}$) de Er^{3+} , como função da temperatura para as amostras 60TeZn1Er1Ag e 80TeZn1Er1Ag. Como se vê na Figura, na região de temperatura estudada, o comportamento da razão R é aproximadamente linear. Assim, a partir do valor de R , podemos determinar a temperatura T , e utilizar assim essas duas amostras como sensores térmicos.

Figura 8.2 - Razão dos picos de intensidade em 540 e 560 nm ($R = I_{540\text{nm}}/I_{560\text{nm}}$) em função da temperatura, das amostras (a) 60TeZn1Er1Ag e (b) 80TeZn1Er1Ag, correspondente à excitação em 366 nm.



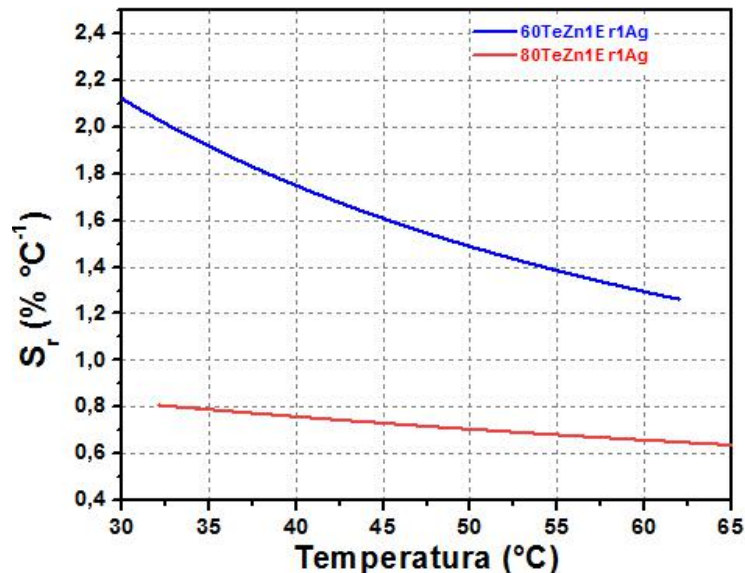
Fonte: Autor, 2020.

Outro parâmetro importante diz respeito à sensibilidade térmica relativa (S_r) do sensor. Essa é definida matematicamente por:

$$S_r = \frac{1}{R} \left| \frac{dR}{dT} \right|. \quad (7.4)$$

O valor da sensibilidade térmica relativa para as amostras 60TeZn1Er1Ag e 80TeZn1Er1Ag está mostrado na Figura 8.3. Verifica-se nesta figura que a sensibilidade térmica relativa na região de temperatura estudada (30 °C a 65 °C), é maior para a amostra 60TeZn1Er1Ag, o que era esperado, visto que esta amostra tem maior energia de fônon (756 cm^{-1}) em relação à amostra 80TeZn1Er1Ag (663 cm^{-1}). E como as emissões analisadas (540 e 560 nm) estão associadas a níveis termicamente acoplados, a energia de fônon desempenha papel fundamental na forma como estes dois níveis são populados. Os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, associados às emissões 540 e 560 nm, respectivamente, estão separados por uma diferença de energia de aproximadamente 661 cm^{-1} . A máxima sensibilidade térmica relativa foi de aproximadamente 2,1 % C^{-1} em 30 °C para amostra 60TeZn1Er1Ag, e 0,8 % C^{-1} em 32 °C para a amostra 80TeZn1Er1Ag.

Figura 8.3 - Sensibilidade térmica relativa (S_r) em função da temperatura das amostras 60TeZn1Er1Ag e 80TeZn1Er1Ag, correspondente à excitação em 366 nm, para a razão entre os picos de intensidade em 540 e 560 nm ($R = I_{540\text{nm}}/I_{560\text{nm}}$) do Er^{3+} .

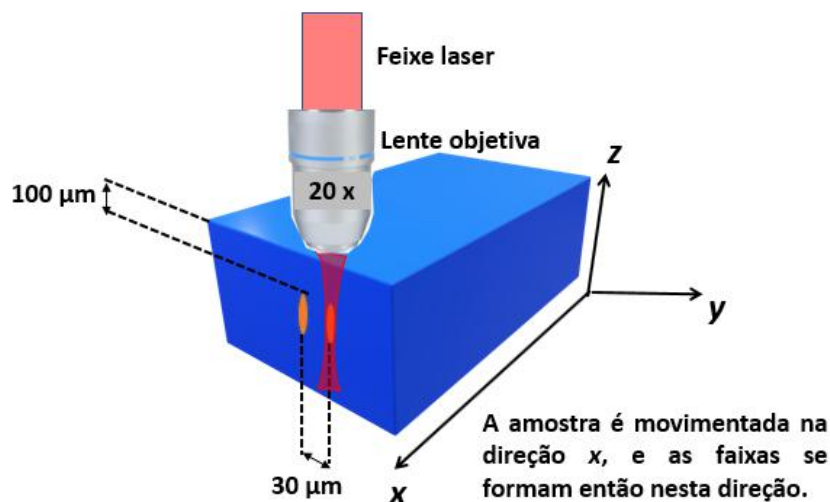


Fonte: Autor, 2020.

8.2. Guias de ondas em vidros teluretos dopados com érbio

Utilizamos o sistema de escrita direta com laser (μ Fab Workstation - NEWPORT), composto por um laser de femtossegundos (*Spirit-One* – SPECTRA PHYSICS) operando em 1040 nm, com taxa de repetição de 200 kHz e potência média de 4,0 W. Uma lente objetiva (20x – OLYMPUS) com abertura numérica de 0,40 foi utilizada para focalizar o feixe laser sobre a amostra. A amostra 80TeZn1Er1Ag foi posicionada, transversalmente à direção de incidência laser, sobre um piezo-estágio x - y - z com movimentação precisa sobre os três eixos e controle de velocidade. Os guias do tipo “canal” são compostos a por duas faixas paralelas, como esquematizado na Figura 8.4, separadas por $30\ \mu\text{m}$, cada uma delas escritas em uma única passagem do laser. O guia de onda será formado na região entre as faixas, pois haverá uma redução no índice de refração nas faixas devido à interação do laser com o material. Os guias foram escritos $100\ \mu\text{m}$ abaixo da superfície do vidro com potência de 100 mW e foi utilizada uma velocidade de escrita de $500\ \mu\text{m/s}$.

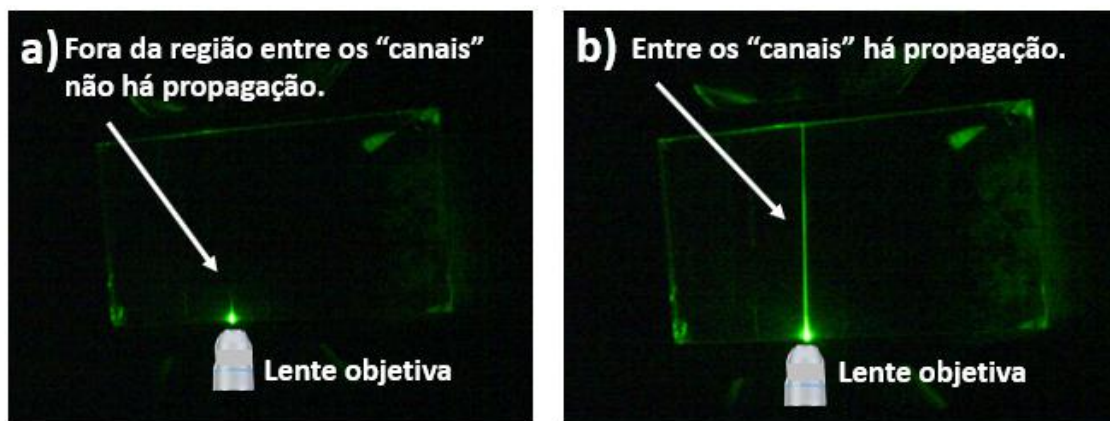
Figura 8.4– Esquema mostrando o processo de criação do guia de onda utilizando um laser pulsado: O laser é focalizado por uma objetiva, numa região aproximadamente $100\ \mu\text{m}$ abaixo da superfície da amostra. Na região do foco ocorre então uma redução no índice de refração do material devido à interação com o laser pulsado. A amostra é então movimentada na direção x , a uma velocidade constante de $500\ \mu\text{m/s}$, formando assim uma faixa nesta direção. Após isto, a amostra é transladada $30\ \mu\text{m}$ na direção y e uma nova faixa é escrita na amostra nas mesmas condições. Devido à redução no índice de refração que ocorre nas faixas, será gerado um guia de onda entre eles, ou seja, devido ao processo de reflexão interna total, a luz ficará confinada entre as faixas.



Fonte: Autor, 2020.

Após o processo de escrita as amostras foram posicionadas sobre um estágio com movimentação 3D de modo a manter os guias paralelos ao feixe laser. Um par de lentes objetivas (20x e 40x, OLYMPUS) posicionadas na entrada e saída dos guias é utilizado para inserir e coletar o feixe acoplado nos guias. Na Figura 8.2 é mostrada apenas a objetiva colocada para focalizar o feixe laser na entrada do guia de onda. Uma câmera CCD alinhada ao sistema foi colocada após a objetiva de saída para fazer as imagens do perfil de intensidade na saída dos guias. Utilizamos um laser pulsado, sintonizado em 800 nm para testar o acoplamento nos guias, o resultado é visto na Figura 8.2, mostrando claramente o acoplamento do feixe laser no guia de onda tipo canal. A cor verde refere-se à emissão do Er^{3+} presente nas amostras devido à excitação laser. Nesta figura, vemos que fora da região do guia de onda (Figura 8.2a) não há propagação da luz verde, já na região entre as faixas, região do guia de onda, a luz se propaga (fica confinada), como mostrado na Figura 8.2b, evidenciando assim que de fato, a interação do laser com o material alterou o índice de refração local.

Figura 8.5 – a) Na região fora do guia não há propagação, ou seja, não há confinamento da luz. b) Entre as faixas, ou seja, na região do canal, ocorre a propagação (confinamento) da luz. O tamanho da objetiva está fora de escala, está muito menor do que realmente é, ela foi colocada apenas como ilustração para indicar a sua posição em relação à amostra.

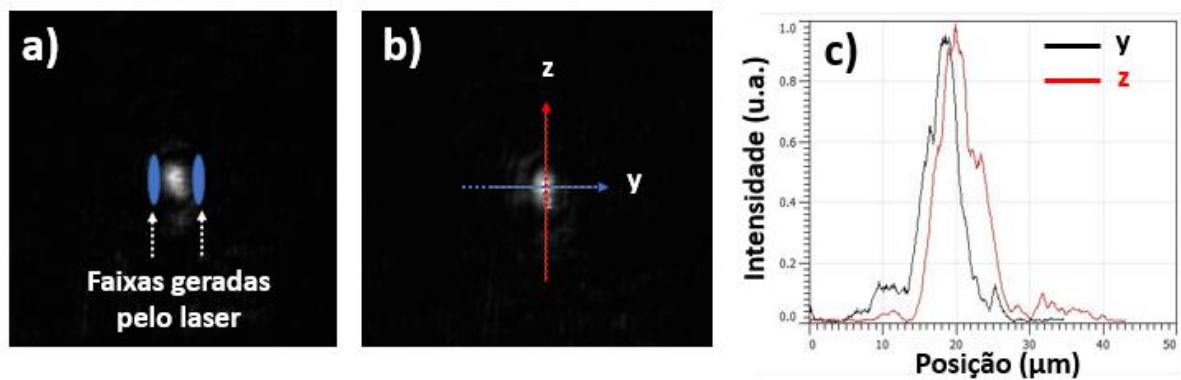


Fonte: Autor, 2020.

Por fim, é mostrado na Figura 8.6 o perfil transversal de intensidade na saída do guia de onda feito na amostra 80TeZn1Er1Ag . Na Figura 8.6a é mostrada a posição das faixas com um ponto luminoso entre elas, que corresponde ao feixe laser que foi confinado no guia de onda. Na Figura 8.6b é mostrada a direção de varredura do detector para a aquisição do perfil de intensidade mostrado na Figura 8.6c. Como pode ser visto na Figura 8.6a, o perfil

transversal apresenta uma distribuição de intensidade quase gaussiana, tanto na direção y como z , demonstrando que as paredes do guia apresentam baixa rugosidade e dimensões adequadas à propagação do feixe em 800 nm.

Figura 8.6– Perfil transversal de intensidade na saída do guia de onda feito na amostra $80\text{TeZn}1\text{Er}1\text{Ag}$ mostrando a) a posição das faixas, b) a direção de varredura do detector para a aquisição do perfil de intensidade mostrado na figura c).



Fonte: Autores, 2020.

9. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos para os vidros teluretos dopados com íons Er^{3+} e NPs de prata, aqui estudados, vimos que os vidros utilizados nesta pesquisa apresentam baixa energia de fônons, o que está em acordo com as características básicas presentes na literatura referente aos sistemas vítreos teluretos e germanato. Em nosso caso, foi obtido uma energia de fônons de 756 cm^{-1} e 663 cm^{-1} , para as amostras 60TeZn e 80TeZn, respectivamente. Assim, dentre as amostras estudadas, a amostra 80TeZn foi a que apresentou a menor energia de fônons.

A presença de hidroxila na matriz vítrea foi observada por meio dos espectros de absorção óptica, bem como as transições características do Er^{3+} na região do visível e infravermelho próximo, como a transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (emissão em 1534 nm), que possui grande aplicação em telecomunicações. Além disso, vimos que as emissões de Er^{3+} não sofreram alteração nem na posição nem nas formas dos picos devido à presença das NPs de prata na matriz hospedeira.

Em relação às medidas de luminescência, vimos que a incorporação da prata influenciou nos picos de emissão na região do verde, e o efeito foi atribuído ao processo de emissão estimulada que ocorreu em torno de 540 nm, gerado pela emissão da prata sob excitação em 378 e 405 nm. Com efeito, o comprimento de onda de 405 nm foi o mais próximo da ressonância de plasmon das NPs de pratas estudadas neste trabalho. O aumento da luminescência também é influenciado pela alteração no campo local devido às NPs de prata, como reportado na literatura. Além disso, devido à presença dessas NPs, foi observada também uma larga banda de emissão em torno de 450 nm.

Um ponto importante evidenciado em nossos estudos foi que ocorreu uma provável contaminação com platina do cadinho durante o processo de síntese das amostras, pois, mesmo nas amostras sem prata foi observada uma banda de emissão larga em torno de 450 nm. Além disso, a influência da platina também esteve presente nas medidas do tempo de vida, na qual se apresentou menor do que o esperado, mesmo na ausência de prata. A contaminação por platina em processos de síntese similares ao ser usado em nosso trabalho já foi reportada na literatura. Contudo, para garantirmos que de fato a contaminação foi com platina, outros tipos de análises são necessários.

Nas medidas variando a temperatura das amostras 60TeZn1Er1Ag e 80TeZn1Er1Ag, quando analisada a razão das intensidades dos picos em 540 e 560 nm, foi notado que a razão aumenta com a elevação da temperatura, mostrando que estas amostras podem ser utilizadas como sensores térmicos. A amostra que apresentou maior sensibilidade térmica relativa foi a amostra 60TeZn1Er1Ag, que foi de aproximadamente 2,1 % C⁻¹ em 30 °C. Esta foi a que teve maior sensibilidade térmica relativa, por ser a amostra que possui a maior energia de fônon, visto que as emissões analisadas (540 e 560 nm) estão associadas a níveis termicamente acoplados. A máxima sensibilidade térmica da amostra 80TeZn1Er1Ag, que foi de aproximadamente 0,8 % C⁻¹ em 32 °C.

Por fim, vimos que foi possível fabricar guias de ondas nas amostras a partir do uso de um laser pulsado. Foram criadas dois “canais” nas regiões do foco do laser dentro da amostra, o que gerou uma redução do índice de refração local, gerando assim entre os canais uma região de confinamento do feixe laser através do processo de reflexão interna total. Comprovando-se, assim, a possibilidade de usar as amostras para a criação de guia de ondas, com possível aplicação na construção de circuitos ópticos.

Em relação às perspectivas para o trabalho, elas são as seguintes:

- Aplicar a teoria de Judd-Ofelt para obter as taxas de transição radiativa de Er³⁺, bem como outros parâmetros que são importantes. Pois com a obtenção destes parâmetros pode-se compreender melhor a influência da concentração de prata e da matriz;
- Tratar as amostras termicamente, e assim identificar a banda de ressonância plasmônica da prata. Este procedimento é relevante pelo fato do tratamento térmico gerar nucleação das NPs de prata, dessa forma, a banda de plasmon deste metal será identificada. Tal informação é útil para tornar as excitações cada vez mais ressonantes com o pico de absorção da prata;
- Investigar a emissão em torno de 1534 nm, que é de grande interesse na telecomunicação em função da concentração de prata, pois este comprimento de onda é ressonante e, dessa forma, apresenta a menor atenuação óptica em fibras ópticas dopadas com Er³⁺, correspondendo à terceira janela óptica. Fazer esta medida é importante já que possui aplicações tecnológicas;

- Obter espectros de infravermelho, pois esta medida complementa a espectroscopia Raman e assim será possível obter mais informações sobre a estrutura desse sistema vítreo, ou seja, se neste sistema vítreo surgiram outras unidades estruturais, além das constatadas pelos espectros Raman;
- Fazer microscopia de transmissão eletrônica, força atômica e força magnética para assim determinar forma, tamanho e distribuição das NPs de prata presentes nas amostras. Com esta informação será possível determinar com maior exatidão como as NPs de prata interagem com os íons Er^{3+} , isto é, a natureza da interação (dipolo-dipolo, dipolo-quadro-polo, etc.);
- Realizar medidas de espectroscopia de impedância com o intuito de verificar as propriedades elétricas do nosso sistema vítreo. Com esta medida poderemos saber até que ponto este sistema vítreo é isolante, bem como detectar uma possível aplicação deste para circuitos elétricos, chaveamento óptico;
- Analisar com detalhes a contaminação das amostras pela platina do cadinho, pois este fato constatado neste trabalho pode ser utilizado por outros pesquisadores como referência. Já que do mesmo modo que provamos a contaminação por platina e isso mudou o tempo de vida do estado excitado estudado por nós, outros pesquisadores que trabalham com este sistema vítreo dopado com outros íons TRs podem perceber algum efeito diferente nos espectros de emissão.

Referências

- ACHARIASEN, W. H. Atomic arrangements in glasses. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, Oct, 1932.
- AMJAD, R. J. et al. Surface enhanced Raman Scattering and Plasmon enhanced fluorescence in Zinc-tellurite glass. **Optics Express**, v. 21, n. 12, p. 14282-14290, 2013.
- AMJAD, R., SAHAR, M.; Ghoshal, S.; Dousti, M.; Riaz, S.; Samavati, A.; Arifin, R. and Naseem, S. Annealing time dependent up-conversion luminescence enhancement in magnesium–tellurite glass. **Journal of Luminescence**, 136, p p. 145-149, 2013.
- AKEPMAN, M. **Natureza, Estrutura e Propriedades de Vidros**. Água Branca: CETEV, 2000.
- BALABHADRA, S. et al. Boosting the sensitivity of Nd³⁺-based luminescent nanothermometers. **Nanoscale**, S. I., v. 7, n. 41, p. 17261-17267, 2015.
- BOIRUCHON, D.; Desevedavy, F.; Chenu, S.; Strutynski, C.; Smektala, F.; Gadret, G.; Dussauze, M.; Jubera, V.; Messaddeq, Y.; Cardinal, T.; and Danto, S. Investigation of the Na₂O/Ag₂O ratio on the synthesis conditions and properties of the 80TeO₂–10ZnO–[(10–x)Na₂O–xAg₂O] glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 525, p. 119691, 2019.
- BORN, M.; Wolf, E. **Principles of Optics**. 7th edition, Pergamon Press, Oxford, 1998.
- BLOEMER, M. J.; and Haus, J. W. Broadband Waveguide Polarizers Based on the Anisotropic Optical Constants of Nanocomposite Films, **J. Lightwave Tech.** 14, 1534–1540, 1996.
- BLOEMER, M. J.; BUDNICK, M. C.; WARMACK, R. J.; AND FARRELL, T. L. Surface Electromagnetic Modes in Prolate Spheroids of Gold, Aluminum and Copper. **J. Opt. Soc. Am. B** 5, 2552–2559, 1988.
- BRITES, C. D. S. et al. **Thermometry at the nanoscale**. Nanocale, S.I., v. 4, n.16, p. 4799, 2012.
- CAETANO, Marlon. **Estudo de Sistemas Vítreos Dopados com Er³⁺ Visando Aplicações em Fibras e Amplificadores Ópticos**. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- CARMO, A. P. **Propriedades Ópticas de Vidros Teluretos dopados com íons Terra Rara e nanopartículas de ouro**. 80 f. Dissertação (Mestrado em Física) Departamento de Física de Juíz de Fora, Juíz de Fora, 2007.
- CARNALL, W. T.; Fields, P.R.; Wybourne, B.G “Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. **Chem. Phys.** 42, 3797, 1965.
- CASSANJES, F.C. **Vidros à Base de Óxidos de Telúrio para Dispositivos Fotônicos**. Tese

(Doutorado em Química). 221 f. Instituto de Química Araraquara, 2003.

DANTAS, N. O. **Propriedades Ópticas e Termoluminescentes do CaF_2 natural sob Irradiação Intensa**. Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1993.

DAVIDOVICH, L. Os quanta de luz e a ótica quântica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 37, n. 4, p. 1–12, 2015.

FARACO, T. A. **Estudos das Propriedades Térmicas, Ópticas e Estruturais de Vidros Fosfato de Silício Dopados com Érbio e Prata para Aplicação em Telecomunicação**. Universidade Federal de Juiz de Fora Instituto de Ciências Exatas, Juiz de Fora, 2015.

GINTHER, R. J. The contamination of glass by platinum, **J. Non-Crystal Solids** 6 294, 1971.

GOVERNIA, C. R. E. **Fibras Ópticas de Vidros Teluritos Dopados com Érbio e Túlio para Amplificadores Ópticos de Grande Largura de Banda**. Tese de Doutorado. UNICAMP, 2004.

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

IDALGO, E e ARAÚJO, E. Propriedades estruturais e térmicas de vidros teluretos $20\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2$. **Cerâmica**, 53 (327), p p. 325-333, 2007.

JIN, R.; CAO, Y. W.; MIRKIN, C. A.; KELLY, K. L.; SCHATZ, G. C.; ZHENG, J. G. Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms. **Science** 294, 1901–1903, 2001.

KASSAB, L. R. P. et al. Influence of silver nanoparticles in the luminescence efficiency of Pr^{3+} -doped tellurite glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 102, p. 103515-103515/4, 2007.

KASSAB, L.; DE ALMEIDA, R.; DA SILVA, D.; DE ASSUMPCÃO, T.; DE ARAÚJO, C. Enhanced luminescence of $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ doped tellurium oxide glass containing silver nanostructures. **Journal of Applied Physics**, 105(10), p. 103505, 2009.

KASSAB, L.; DA SILVA, D.; DE ARAÚJO, C. Influence of metallic nanoparticles on electric-dipole and magnetic-dipole transitions of Eu^{3+} doped germanate glasses. **Journal of Applied Physics**, 107(11), p. 113506, 2010.

KELLY, K. L.; CORONADO, E.; ZHAO, L. L.; SCHATZ, G. C. The Optical Properties of Metals Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. **J. Phys. Chem. B**, 107. Evanston: Northwestern University, 2002.

KREIBIG, U.; VOLLMER, M. Optical Properties of Metal Clusters, **Springer Series in Materials Science** 25, Springer, Berlin, 1995.

KITTEL, C.; **Introdução a Física do estado Sólido**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, p. 572, 1978.

LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LAZARO, S.; SOUZA, A.G.; SANTOS, I. M. G. **Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural: Photoluminescence in disordered materials Ceramica**, vol. 50, João Pessoa: UFPB, 2004.

LAYNE, C. B. Multiphonon relaxation and excitation transfer in rare-earth doped, glasses, 1975. Link, S., and El-Sayed, M. A. Optical Properties and Ultrafast Dynamics of Metallic Nanocrystals, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 54, 331–366, 2003.

MALTA, O. L.; SANTA-CRUZ, P. O.; DE SÁ, G. F and FAUZEL, J. **J. of Lumin.** 33: 261-272, 1985.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. **Química Nova**, vol.2008, No.1. São Paulo: USP, 2005.

Mi-Hee Jung and Moo-Jung Chu, 1998 Mi-Hee Jung and Moo-Jung Chu. **The Correct Use of “Average” Fluorescence Parameters-Photochemistry and Photobiology** , 1998.

MARTIN, I. R. et al. Energy transfer with migration. Generalization of the Yokota–Tanimoto model for any kind of multipole interaction. **journal of chemical physics**. volume 111, number 3. pg 1191. July 1999.

NASCIMENTO, M. L. F. **Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicato e Silício-Sulfatos de Íons Alcalinos**. 207f. Dissertação, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

NETO, E. **Sínteses e Caracterizações de Estudo de Pontos Quânticos de Calcogeneto de Cádmio**. 195 f. Dissertação (Mestrado em Física)-Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

OHISHI, Y.; MORI, A.; YAMADA, M.; ONO, H.; KANAMORI, T and SHIMADA, T. **Tellurite glass optical amplifier and light source**. US Patent: 6,266181 B1, 1998.

PEREIRA, M. K. **Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado e Espalhamento Raman em Soluções Coloidais de Ouro**, 2009.

PRASAD, P. N. **Nanophotonics**. New Jersey: Wiley, 415 p. 2004.

PUKHOV, K. K and SAKUN, V.P. Theory of Nonradiative Multiphonon Transitions in Impurity Centers With Extremely Weak Electron-Phonon Coupling. **Phys. stat. vsol.**,vol.391, no.95, p p. 391-402, 1979.

QUIRINO, W.G. **Espectroscopia Óptica de Vidros Tetrafosfatos Dopados com Yb³⁺**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2003.

RENFRO, G. M.; WINDSCHEIF, J. C.; SIBLEY, W. A and BELT, R. F. Optical transitions of Pr^{3+} and $\text{E}^*/$ ions in LiYF_4 , **J. Lumin.**, 22, 51-68, 1980.

RIBEIRO, J.A.J. **Comunicação Óptica**. São Paulo CED. Erica Ltda., 2003, p. 367-387.

RIVERA, V.; OSÓRIO, S.; LEDEMI, Y.; MANZANI, D.; MESSADDEQ, Y.; NUNES, L. e MAREGA, E. **Localized surface plasmon resonance interaction with Er^{3+} -doped tellurite glass**. *Optics Express*, 18(24), p.25321, 2010.

RISEBERG, L. A and MOOS, H. W. Multiphonons orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions crystals. **Phys. Rev.**, vol. 174, no. 2, p.429-438, 1968.

RIVERA, V.; LEDEMI, Y.; OSÓRIO, S.; Manzani, D.; FERRI, F.; RIBEIRO, S.; NUNES, L. and MAREGA, E. Tunable plasmon resonance modes on gold nanoparticles in Er^{3+} -doped germanium–tellurite glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 378, pp.126-134., 2013.

SANTOS, J. **Estudo de Vidros Fosfatos Dopados com Terras Raras para Aplicação em Fibras Ópticas e Guias de Ondas planares**. 146 f. Dissertação (Mestrado em Física)-Instituto de Física, Universidade de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

SERQUEIRA, E. **Caracterização e Estudo das Propriedades Ópticas de Íons de Neodímio em uma matriz vítrea à Base de Óxidos**. 145 f. Dissertação (Mestrado em Física)-Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.

DE CASTRO SILVA, M. **Estudo fundamental da interação de nanopartículas metálicas com íons terras raras em vidros e vitrocerâmicas para aplicações na região do infravermelho**, 2015.

SILVA, W.F.; **Controle Óptico e Térmico das propriedades Ópticas e Mecânicas de Materiais Fotônicos**. Tese de doutorado do instituto de Física da UFAL/Maceió, 2011.

DA SILVA, D.; KASSAB, L.; LÜTHI, S.; DE ARAÚJO, C.; GOMES, A.; and BELL, M. Frequency upconversion in Er^{3+} doped PbO-GeO_2 glasses containing metallic nanoparticles. **Applied Physics Letters**, 90(8), p.081913, 2007.

SOLE, J.G.; BAUSA, L.E. and JAQUE, D. **An Introduction to the optical Spectroscopy of inorganics solids**. 1ed. Chichester: Jhon Wiley & Sons, 2005.

SOM, T.; KARMAKAR, B. Nanosilver Enhanced upconversion fluorescence of erbium ions Er^{3+} : Ag-antimony glass nanocomposites. **Journal of applied Physics**, v. 105, n.1, p.013102, 2009.

SOUZA, E. A. **Aplicações de Fibras Ópticas Dopadas com Er^{3+}** , 94 f. Tese (Doutorado em Física), Instituto de Física Gleb Wataghin Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

STOKOWSKI, S. E. **Laser glass: an engineered material**, Lawrence Livermore National Laboratory, Report UCRL-96331, p. 47, 1987.

VOGEL, W. **Glass Chemistry**, Springer-Verlage, 1994.

YAMANE, M. and ASAHARA, Y. **Glasses for photonics**. Cambridge: Cambridge Univ. Press. 2005.

ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. New York: Cambridge University Press, 505 p, 1991.