UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

MAYLON MIRANDA MARTINS

Produção de compósitos metal-dielétrico, a partir de sistemas GeO_2 - Bi_2O_3 dopados com Tm^{3+} e nanopartículas metálicas, para aplicações com guias de onda que atuem como amplificadores na região do infravermelho

São Paulo

2018

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

MAYLON MIRANDA MARTINS

Produção de compósitos metal-dielétrico, a partir de sistemas GeO_2 - Bi_2O_3 dopados com Tm^{3+} e nanopartículas metálicas, para aplicações com guias de onda que atuem como amplificadores na região do infravermelho

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Microeletrônica

Orientador: Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

São Paulo

2018

AGRADECIMENTOS

A toda minha família, pelo incentivo, aprendizado, suporte e paciência a mim oferecidos.

À Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab, pela orientação e apoio ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr Davinson Mariano da Silva pela grande ajuda na montagem do arranjo para medida do ganho relativo bem como na análise dos resultados.

À Prof. Dra Vanessa Duarte del Cacho pela colaboração quanto ao estudo da influência do cadinho nas propriedades das amostras.

Ao LNNano (Laboratório Nacional de Nanotecnologia) /CNPEM pelas medidas de Microscopia eletrônica de transmissão.

Ao CEETEPS pela bolsa concedida através do convênio com a USP.

À FATEC-SP, pelo espaço cedido pelo Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos à pesquisa.

Ao INCT de Fotônica/CNPq pelos recursos para compra de reagentes e equipamentos.

Agradeço de maneira especial aos amigos do LTMFO Augusto, Vinicius, Dante, Felipe, Camila, Marcos, Daniel, Matheus, Vitor, Flávia, Bruno, Evelyn, Beatriz, Karina, Leonardo.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho.

"Não é na ciência que está a felicidade,
mas na aquisição da ciência."

(Edgar Allan Poe)

RESUMO

Durante este trabalho foram produzidas amostras vítreas (na forma bulk) de composição $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$. Na primeira parte do trabalho foram analisadas condições de preparo. Para analisar a influência do cadinho foram usados cadinhos de alumina (Al_2O_3) e aluminossilicato ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) mantendo-se fixas as concentrações de Bi_2O_3 e temperatura de fusão. Para analisar o efeito da temperatura de fusão foram usadas temperaturas de 1100°C e 1200°C mantendo fixa a concentração de Bi_2O_3 e o tipo de cadinho. Por último para analisar o efeito da concentração de Bi_2O_3 foram usadas amostras com diferentes concentrações de 32 %, 42% e 62% (% em peso) mantendo a temperatura de fusão.

A segunda parte do trabalho consistiu em analisar a transferência de energia entre os centros de luminescentes Bi^+ e os íons de túlio (Tm^{3+}) adicionando 2 % de óxido de túlio (Tm_2O_3) na composição dos vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, a fim de comparar com resultados da amostra sem o referido dopante. Posteriormente foi adicionada a concentração de 0,05 % de AgNO_3 para aumentar a intensidade luminescente da emissão de Tm^{3+} segundo a teoria do efeito plasmonico, assim como o ganho em 1470 nm. Foi montado posteriormente arranjo para medir o ganho relativo das amostras na forma bulk $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ dopadas com Tm^{3+} , com e sem prata, para justificar a aplicação destes vidros como materiais para uso em dispositivos amplificadores na área de telecomunicação; o uso das amostras na forma de bulk é menos dispendioso do que a fabricação dos dispositivos, e nos permite avaliar o potencial do material previamente. Foram feitas medidas de emissão para comprovar as propriedades fotoluminescentes do material, e medidas de absorção para comprovar a presença de íons de bismuto, plasmon da prata, e incorporação dos íons de Tm^{3+} ; as medidas de MET (Microscópio Eletrônico de Transmissão) foram feitas para verificar o tamanho médio das nanopartículas de prata e difração de elétrons para identificar a estrutura cristalina das nanopartículas, comprovando assim a presença da prata nos vidros. Na presença da prata o ganho aumentou em 500% atingindo 4,5 dB/cm. Os resultados que serão reportados mostram o potencial de vidros de composição $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ com nanopartículas de prata e Tm^{3+} para aplicações que requeiram luminescência intensa de banda larga na região de 1300 - 1600 nm e amplificação óptica em 1470 nm.

Palavras-chave: condições de preparo, transferência de energia, NPs de prata, ganho relativo, dispositivos amplificadores.

ABSTRACT

During this work, we produced glass samples (in bulk form) with $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ composition. In the first part of the work, we analyzed the preparation conditions. In order to evaluate the influence of the crucible we used alumina (Al_2O_3) and aluminosilicate ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) crucibles, keeping the concentration of Bi_2O_3 and melting temperature fixed. To analyze the melt temperature we used the temperature of 1100 °C and 1200 °C keeping the concentration of Bi_2O_3 and type of crucible fixed. Finally, to analyze the effect of the concentration samples we used different concentrations of 32%, 42% and 62% (in % wt) and the melting temperature and the crucible type remained fixed.

The second part of the work consisted in evaluating the energy transfer between the Bi^+ luminescent centers and the Tm^{3+} ions by adding 2% of Tm_2O_3 in the composition of the $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ glasses, in order to compare the results with those without the rare earth ions. Subsequently, 0.05 wt % of AgNO_3 was added to increase the luminescent intensity of thulium ions (Tm^{3+}) according to the theory of the plasmonic effect as well as the gain at 1470 nm. It was later assembled an arrangement to measure the relative gain of bulk samples $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ doped with thulium oxide (Tm_2O_3), with and without silver nanoparticles, to justify the application of these glasses as materials to be used in amplifying devices; the use of bulk sample is less expensive than the fabrication of devices and allows us to evaluate previously the material potential. We carried out emission measurements to verify the photoluminescent properties of the material and absorption measurements to verify the concentration of bismuth ions, the silver plasmonic effect, and the incorporation of Tm^{3+} ions. TEM (Transmission Electron Microscope) was used to verify the average size of silver nanoparticles and electron diffraction to identify the crystalline structure of the nanoparticles and to prove mainly the presence of silver in the glasses. Enhancement of about 500% was observed for the relative gain that reached 4.5 dB/cm. The reported results show the potential of $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ composite glasses with silver nanoparticles and Tm^{3+} for applications requiring intense large bandwidth luminescence in the 1300-1600 nm region and optical amplification at 1470 nm.

Keywords: preparation conditions, energy transfer, silver nanoparticles, relative gain, amplifier devices.

LISTA DE FIGURAS

2. Revisão bibliográfica

- Figura 2.1 - Espectros de emissão de vidros $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{GeO}_2$, ($x = 10, 15, 20, 25$ em mol%), excitados com laser diodo de 800 nm, produzidos em cadinho de platina.....30
- Figura 2.2 - Espectros de emissão de vidros $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{GeO}_2$, ($x = 10, 15, 20, 25$ em mol%), produzido sem cadinhos de Al_2O_3 . O inset mostra a intensidade integrada dos vidros em função da concentração de Bi_2O_330
- Figura 2.3 - Espectros de emissão de vidros tratados sem atmosfera controlada em diferentes temperaturas durante 10 h, laser diodo 800 nm. Onde a) tratamento a 300°C ; b) tratamento a 400°C ; c) tratamento a 500°C ; d) tratamento a 550°C31
- Figura 2.4 - Espectro de absorção do vidro de composição $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (100 - x)\text{GeO}_2$. O inset mostra o coeficiente de absorção em 500 nm.....32
- Figura 2.5 - Emissão no espectro do NIR de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ excitados a 500 e 808 nm.....33
- Figura 2.6 - Espectros de emissão no visível e no NIR do vidro $30\text{Bi}_2\text{O}_3-70\text{GeO}_2$: a) tratada a 400°C , durante 4 h, após o tratamento convencional para redução das tensões internas b) submetido somente a tratamento convencional para redução da tensão interna.....34
- Figura 2.7 - (a) Espectro de fluorescência do vidro $96\text{GeO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{Bi}_2\text{O}_3$ excitado por laser 808 nm. Curvas pontilhadas são do ajuste gaussiano. (b) Espectro de fluorescência do vidro de composição $96\text{GeO}_2 - 3\text{Ta}_2\text{O}_5 - 1\text{Bi}_2\text{O}_3$ excitado por laser 808 nm. (c) Decaimento da fluorescência do vidro de composição $96\text{GeO}_2-3\text{Ta}_2\text{O}_5-1\text{Bi}_2\text{O}_3$ excitado por laser 808 nm.....35
- Figura 2.8 - Espectros de absorção e luminescência de fibras de aluminossilicato dopadas com bismuto excitadas com laser YAG de 1064 nm.....36
- Figura 2.9 - Espectro de absorção de vidros 1,5, 2,5 e 3.0 - C - BiSL. O espectro de absorção do vidro Bi-LAS é mostrado como comparação.....37
- Figura 2.10 - Espectro de emissão normalizado no NIR de um vidro 1.5C - BiSL. Os comprimentos de onda de excitação de cada curva estão indicados próximos a respectiva curva. O aumento substancial na região de comprimento de onda mais baixo é devido a excitação do laser.....37
- Figura 2.11 - Espectro de absorção de vidro GLS dopado com 1% Bi e GLS sem dopagem. O inset mostra uma ampliação do vidro Bi:GLS.....38

Figura 2.12 - Exemplos de espectro de emissão para diferentes excitações nos comprimentos de onda 755, 974, 1020 e 1064 nm. As bandas de telecomunicação padrão também são mostradas.....	38
Figura 2.13 - O espectro de emissão do vidro SAC dopado com $x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 0,5; 1,0; 2; 3; 5$ mol %) com excitação dos lasers diodos de 808 e 980nm.....	39
Figura 2.14 - Espectro de absorção dos vidros: (a) GAB- 0.4T- 0.3B e (b) GAB -0.4T- 0B. A inserção mostra (c) a diferença entre os dois espectros e (d) o espectro de absorção de vidro GAB-0T-0.3B entre 300 e 900 nm.....	42
Figura 2.15 - Espectro de emissão no NIR dos vidros: (a) GAB - 0.4T - 0B, (b) GAB - 0T - 0.3Be (c) GAB - 0.4T - 0.3B. O inset da direita mostra a emissão na região do infravermelho médio. O inset da esquerda mostra intensidade da emissão de Tm e Bi em vidros GAB - 0.4T -y B em função da concentração de Bi_2O_3	42
Figura 2.16 - (a) Emissão no NIR de vidros NGG com diferentes concentrações de Tm mantendo Bi constante em 1,0 (% em peso). O inset mostra o tempo de vida da emissão do Bi em 1300 nm em função da concentração de Tm. (b) Espectro de emissão normalizado de vidros NGG dopado com Tm (2,0 %), Bi (1,0 %) e codopados com Tm (2,0 %) - Bi (1,0 %) com picos de emissão referentes a excitação com laser 980 nm. O inset mostra os espectros de emissão na região de 1600 - 2200 nm.....	43
Figura 2.17 - (a) Espectro de absorção de vidros de fluorgermanato dopados com Tm^{3+} , Bi e codopados Bi/ Tm^{3+} na região de 300–2100 nm. Inset: imagens das amostras correspondentes;(b) Espectro de Raman dos vidros de fluorgermanato codopado com Bi/ Tm^{3+}	44
Figura 2.18 - Espectro de emissão nas regiões (a) 1000 - 1540 nm, (b) 1400 - 2200 nm com excitação de laser diodo 808 nm e nas regiões (c) 1280 - 1410 nm, (d) 1400 - 2200 nm para excitação com laser diodo 980 nm.....	45
Figura 2.19 - Absorção das amostras G1- G7 dopadas ou codopadas com Bi e Tm com matriz de composição $70\text{GeS}_2 - 10\text{Ga}_2\text{S}_3 - 20\text{KBr}$	45
Figura 2.20 - Espectro de emissão das amostras G1 - G5 excitadas em 808 nm.....	46
Figura 2.21 - Emissão dos vidros G4 - G7 dos vidros codopados Bi - Tm com matriz de composição $70\text{GeS}_2 - 10\text{Ga}_2\text{S}_3 - 20\text{KBr}$	47
Figura 2.22 - Espectro de emissão para excitação de 808 nm (potência de 2W) das amostras SALBT-1 para diferentes concentrações de Tm ($x = 0; x = 0,05; x = 0,1; x = 0,15; x = 0,18; x = 0,2$ mol%), onde a concentração de Bi se manteve fixa em 1 mol%.....	48
Figura 2.23 - Espectro de emissão do infravermelho próximo das amostras de silicato excitadas a 808 nm.....	49

Figura 2.24 - Espectro de emissão na região do infravermelho médio das amostras de silicato excitadas a 808 nm.....	49
Figura 2.25 - Espectro de emissão na região do infravermelho próximo e médio das amostras de silicato excitadas a 980 nm.....	50
Figura 2.26 - Espectro de emissão de amostras vítreas de borofosfato codopadas com Ho - Bi e dopada com Ho excitadas com laser diodo 445 nm.....	51
Figura 2.27 - Espectros fotoluminescentes de filmes excitados com laser diodo de 808 nm. A luminescência (a) e (b) foi medida por detectores InSb e InGaAs, respectivamente.....	51
Figura 2.28 - Espectro de fluorescência do vidro SALBTE - 2 sobre excitação de laser diodo 808 nm.....	52
Figura 2.29 - Espectro de emissão normalizado no NIR do vidro SALBTE-3 sobre excitação de laser diodo 808 nm.....	52
Figura 2.30 - Emissão Normalizada dos vidros SAL dopados separadamente com Bi, Tm ou Er.....	53
Figura 2.31 - Emissão dos vidros SAL com todos os dopantes onde a concentração de Tm e Er se manteve fixa (0,4 mol% e 0,1 mol% respectivamente) e a concentração de Bi foi variada entre 1- 4 mol %).....	53
Figura 2.32 - (a) Espectro de absorção das amostras dopadas com Bi e codopadas Er-Bi. Inset: imagens das amostras GA0B0.5E e GA0.5B0E. (b) Espectro de emissão das amostras GA0.5B0E, GA0.5B0.5E, GA0B0.5E e GA0.5B1.5E excitadas com laser diodo 808 nm.....	54
Figura 2.33 - Transferência de energia de centros luminescentes Bi ⁺ para Tm ³⁺ em vidros Bi ₂ O ₃ - GeO ₂	55
Figura 2.34 - Ganho interno dependente do comprimento de onda de 1272 até 1348 nm com potência de excitação de 1.12 W. O ganho em 1560 nm também foi medido. O inset mostra o diagrama do arranjo. (a) Laser diodo variável de 1300 e 1560 nm como laser de sinal; (b) Laser diodo 980 nm como laser de excitação; (c) chopper; (d) lente com foco de 100mm; (e) lente com foco de 50 mm; (f) amostra, (g) filtro, (h) lente com foco de 25 mm, (i) detector InGaAs e (j) osciloscópio digital. M1 e M2 são espelhos.....	59
Figura 2.35 - Ganho interno em 1300 e 1560 nm em função do bombeamento.....	59
Figura 2.36 - Arranjo experimental. a: Laser diodo de 808 nm como fonte de excitação; b: Laser diodo variável de 1311 nm como feixe de sonda; c: Chopper; d: Lente com foco de 500 mm; e: vidro (amostra); f: filtro; g: Detector InGaAs; M1, M2 e M3 são Espelhos.....	60

Figura 2.37 - Ganho interno em função do comprimento de onda do feixe de sonda variando de 1272 nm até 1348 nm (com potência de excitação de 0.8W). O pontilhado e a curva representam o ganho interno e o espectro de fluorescência, respectivamente, excitado com laser diodo 808 nm.....	60
Figura 2.38 - Espectro de fluorescência do vidro de composição $50\text{SiO}_2 - 30\text{GeO}_2 - 15\text{MgO} - 5\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{Bi}_2\text{O}_3$ (mol%). A linha contínua representa a curva de fluorescência medida; A linha tracejada representa a curva Gaussiana de ajuste. (a) Espectro de fluorescência excitado com laser diodo 980 nm; (b) Espectro de fluorescência excitado a 808 nm.....	61
Figura 2.39 - Ganho líquido para a peça de fibra dopada com Bi de 38 m de comprimento bombeada a 1343 nm de comprimento de onda.....	62
Figura 2.40 - Regiões espectrais dos atuais lasers de terras raras eficientes. O retângulo superior indica a região de comprimento de onda que pode ser potencialmente coberta por lasers de fibra Bi.....	62
Figura 2.41 - Espectro de luminescência das amostras com diferentes tempos de tratamento (excitação com laser 405 nm). O espectro para amostra dopada com 0,5 % em peso de Eu_2O_3 e sem NPs metálicas também são mostrados para ilustrar o aumento na luminescência.....	64
Figura 2.42 - Espectro do infravermelho-visível (“upconversion” e “downconversion”) em vidros $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ dopados com Er^{3+} e com nanocristais de silício (excitação com laser 980 nm). a, b Amostras fundidas a 800 °C.....	64
Figura 2.43 - Espectro de emissão das amostras de composição $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ com 1% AgNO_3 em peso.....	65
Figura 2.44 - Processos de fabricação dos alvos cerâmicos (a), reagentes constituintes do alvo no molde antes da prensagem (b) alvo cerâmico após o tratamento térmico de sinterização (c).....	66
Figura 2.45 - Espectro de transmissão do filme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ após tratamento térmico a 440°C durante 3h.....	66
Figura 2.46 - Imagens de MEV do guia de onda pedestal construído com filme $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ e estrutura pedestal fabricada com processo alterado.....	67
Figura 2.47 - Espectro de emissão dos filmes BGOErYb_2 e BGOErYbSi_2 tratados à 440°C durante 3 horas.....	67
Figura 2.48 - Espectro de emissão para filmes preparados com diferentes concentrações de íons de érbio, itérbio e NPs de Si.....	68
Figura 2.49 - Oscilação plasmônica de superfície de uma esfera, com o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução em relação ao núcleo.....	69

Figura 2.50 - Interferência da forma das NPs na posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais, em coloides com NPs de prata.....	71
Figura 2.51 - Imagens de campo óptico escuro juntamente com imagens de microscopia de partículas de ouro individual (a) Imagens de microscópio eletrônico de varredura e campo óptico escuro (b) Espectro de espalhamento que mostra o deslocamento do plasmon conforme o tamanho da partícula.....	72
Figura 2.52 - (a) Um esquema de multicamadas consistindo de uma camada emissora Eu:Y ₂ O ₃ separada por uma distância d de duas camadas de Ag Nps por uma camada passiva espaçadora de Y ₂ O ₃ , (b) imagem de microscópio eletrônico de transmissão da camada de Ag Nps e do tamanho médio das Nps no inset, (c) Espectro de luminescência da camada emissora Eu:Y ₂ O ₃ para diferentes valores de distância d com excitação de 532 nm.....	73
Figura 2.53 - Aumento do campo local dos íons Tm ³⁺ pelas NPs de prata e transferência de energia dos íons Bi ³⁺ para Tm ³⁺ . Íons sob ação do campo local por estarem em distância adequada estão contornadas de lilás.....	74

3. Materiais e métodos

Figura 3.1 - Etapas correspondentes aos processos de confecção das amostras vítreas.....	75
Figura 3.2 - Processo de tratamento térmico para nucleação das NPs metálicas. Onde Tf representa a temperatura de fusão (1100°C/1200°C), Tt representa a temperatura de tratamento (420°C) e Ta representa a temperatura ambiente.....	78
Figura 3.3 - Nucleação das NPs metálicas no caso do AgNO ₃	78
Figura 3.4 - Diagrama experimental para medidas de emissão no visível e IR.....	81
Figura 3.5 - Monocromador, laser diodo 808 nm e o módulo utilizados na medida de emissão.....	82
Figura 3.6 - Diagrama experimental do aparelho utilizado nas medidas de absorção óptica.....	82
Figura 3.7 - Espectrofotômetro NIR/VIS usado para medidas de absorção óptica.....	83
Figura 3.8 - Diagrama de um microscópio eletrônico de transmissão.....	84
Figura 3.9 - Arranjo experimental para determinação de ganho relativo nos vidros bulk.....	85
Figura 3.10 - Arranjo experimental usado para medida do ganho relativo.....	86

4. Resultados e discussões

- Figura 4.1 - Espectro de absorção em temperatura ambiente das amostras preparadas usando condições diferentes: Cadinhos (C.) de alta pureza Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, temperaturas de fusão diferentes (1100°C e 1200°C) e concentrações diferentes de Bi_2O_3 . Espessura da amostra: 2.0 mm.....88
- Figura 4.2 - Espectro de emissão das amostras preparadas sobre diferentes condições: cadinhos de alta pureza de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (C.), temperaturas de fusão diferentes (1100°C e 1200°C) e diferentes concentrações de Bi_2O_3 , com excitação de 808 nm.....90
- Figura 4.3 - Espectro de emissão de amostra 62% Bi_2O_3 com 0,05% em peso de AgNO_3 para tratamentos de 2h e 8h e tratamento único de 7h.....91
- Figura 4.4 - Espectro de emissão de amostra 62% Bi_2O_3 preparada com 2% em peso de Tm_2O_3 com/sem tratamento 7h.....91
- Figura 4.5 - Amostra preparada com 62% de Bi_2O_3 com fusão de 1100°C feita em cadinho de platina: cristalizada e quebradiça.....92
- Figura 4.6 - Espectro de emissão com excitação em 808 nm de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ dopados com Tm^{3+} com e sem NPs de prata (0,5% em peso), com diferentes tempos de tratamento: quadrado (2h), círculo fechado (8h), círculo aberto (sem NPs); triângulo (vidro sem dopagem) e estrela (vidro $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ dopado).....93
- Figura 4.7 - Espectro de emissão com excitação em 808 nm de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ dopados com Tm^{3+} com e sem NPs de prata (0,1% em peso), com diferentes tempos de tratamento: quadrado (2h), círculo fechado (8h), círculo aberto (sem NPs); triângulo (vidro sem dopagem) e estrela (vidro $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ dopado).....94
- Figura 4.8 - Espectro de emissão com excitação em 808 nm de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ dopados com Tm^{3+} com e sem NPs de prata (0,05% em peso), com diferentes tempos de tratamento: quadrado (2h), círculo fechado (8h), círculo aberto (sem NPs); triângulo (vidro sem dopagem) e estrela (vidro $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ dopado).....94
- Figura 4.9 - Espectro de absorção medido no visível em temperatura ambiente de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ dopados com Tm^{3+} com e sem NPs de prata, com diferentes tempos de tratamento: quadrado (2h), círculo fechado (8h), círculo aberto (sem NPs); triângulo (vidro sem dopagem) e estrela (vidro $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ dopado).....96

Figura 4.10 - Espectro de absorção medido no infravermelho em temperatura ambiente de vidros Bi_2O_3 - GeO_2 dopados com Tm^{3+} com e sem NPs de prata, com diferentes tempos de tratamento: quadrado (2h), estrela (8h), círculo aberto (sem NPs); triângulo (vidro sem dopagem) e círculo fechado (vidro PbO - GeO_2 dopado).....	97
Figura 4.11 - (a) Imagens de MET de vidros Bi_2O_3 - GeO_2 dopados com Tm^{3+} com NPs de prata e tratamento de 2 horas; o inset mostra os resultados da difração de elétrons; (b) distribuição de tamanho das NPs; c) agregados de prata.....	98
Figura 4.12 - Anéis foram traçados para o cálculo das distâncias interplanares, que foram comparadas com as fichas cristalográficas do de dados JCPDS-ICDD.....	99
Figura 4.13 - Espectros da amostra Bi_2O_3 - GeO_2 com 0,05% de AgNO_3 e 2% de Tm_2O_3 (tratamento de 2h) somente quando laser de sinal (1470 nm) está ligado (0 W) e quando o de bombeio (808 nm) é também acionado para diversas potências (de 163,3 até 5738 mW).....	100
Figura 4.14 - Espectros da amostra Bi_2O_3 - GeO_2 com 0,05% de AgNO_3 e 2% de Tm_2O_3 (tratamento de 8h) somente quando laser de sinal (1470 nm) está ligado e quando o de bombeio (808 nm) é também acionado para diversas potências (de 163,3 até 5738 mW).....	100
Figura 4.15 - Espectros da amostra Bi_2O_3 - GeO_2 com 2% de Tm_2O_3 somente quando laser de sinal (1470 nm) está ligado e quando o de bombeio (808 nm) é também acionado para diversas potências (de 163,3 até 5738 mW).....	101
Figura 4.16 - Intensidade do sinal amplificado em 1470nm das amostras Bi_2O_3 - GeO_2 preparadas com 0,05% de AgNO_3 e 2% de Tm_2O_3 : quadrado (tratamento de 2h), círculo fechado (tratamento de 8h); triângulo para as amostras sem AgNO_3	102
Figura 4.17 - Exemplo da deconvolução utilizada aonde a área A2 é referente a área do sinal amplificado após a subtração das áreas A1 e A3 (que são referentes à região da ASE) do sinal total.....	102
Figura 4.18 - Ganhos relativos em 1470nm das amostras Bi_2O_3 - GeO_2 preparadas com 0,05% de AgNO_3 e 2% de Tm_2O_3 : quadrado (tratamento de 2h), círculo fechado (tratamento de 8h); círculo abertos para as amostras sem AgNO_3	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	- Cores do vidro $6\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ para diferentes cadinhos e temperaturas.....	25
Tabela 2.2	- Cores do vidro $40\text{Bi}_2\text{O}_3 - 40\text{PbO} - 10\text{Ga}_2\text{O}_3 - 10\text{GeO}_2$ para diferentes cadinhos e temperaturas.....	26
Tabela 2.3	- Cores do vidro $2\text{Bi}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2$ para diferentes cadinhos e temperaturas.....	26
Tabela 2.4	- Cores do vidro $40\text{Bi}_2\text{O}_3 - 40\text{PbO} - 20\text{Ga}_2\text{O}_3$ para diferentes cadinhos e temperaturas.....	26
Tabela 2.5	- Cores do vidro $80\text{GeO}_2 - 15\text{Bi}_2\text{O}_3 - 5\text{Li}_2\text{O}$ para diferentes cadinhos e temperaturas.....	26
Tabela 2.6	- Bandas de telecomunicação.....	56
Tabela 2.7	- Ganho interno obtido para diferentes composições em vidros bulk aonde os melhores resultados foram obtidos para amostras de germanato.....	58
Tabela 2.8	- Amostras produzidas para estudo da interferência do cadinho, da concentração de Bi_2O_3 e da temperatura de fusão.....	79
Tabela 2.9	- Amostras produzidas para estudo do efeito das NPs de prata na luminescência e ganho em 1470 nm.....	80
Tabela 4.1	- Resumo dos resultados dos ganhos relativos em 1470 nm de todas as amostras que foram produzidas no trabalho (espessura 2 mm).....	104

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BGO	Matriz bismuto - germânio
C.	Cadinho
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> (Largura à meia altura)
LD	<i>Laser diode</i> (laser diodo)
MIR	<i>Medium infrared</i> (Infravermelho Médio)
NIR	<i>Near infrared</i> (Infravermelho Próximo)
NP / NPs	Nanopartícula / Nanopartículas
NR	Perda não-radiativa
SEM	<i>Scanning electron microscope</i> (Microscópio eletrônico de varredura)
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
TEM	<i>Transmission Electron Microscope</i> (Microscópio eletrônico de transmissão)
InGaAs	<i>Indium gallium arsenide</i> (Arsenieto de gálio índio)
Cad: Al	Cadinho de alumina
Cad: Al- Si	Cadinho de aluminosilicato
ASE	<i>Amplified Spontaneous Emission</i> (Emissão espontânea amplificada)
A1	Primeira área deconvoluída
A2	Segunda área deconvoluída
A3	Terceira área deconvoluída
TR / TRs	Terra - rara / Terras - raras
UV	Ultra - violeta
VIS	Visível
IR	Infravermelho
YAG	<i>Yttrium aluminium garnet</i> (Granada de alumínio e ítrio)
RC	Relaxação cruzada
CW	<i>Continuos wave</i> (Onda contínua)
LTMFO	Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos
LNNano/CNPEM	Laboratório Nacional de Nanotecnologia/Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
FATEC - SP	Faculdade de Tecnologia de São Paulo
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔT	Variação de temperatura
λ_p	<i>Peak light wavelength</i> (Comprimento de onda da luz de pico)
n	Índice de refração
V	Volume da nanopartícula
ω	Frequência angular
ϵ_m	Função dielétrica da nanopartícula
ω_p	Frequência de plasmon do metal (bulk)
γ	constante de amortecimento (damping)
P_{on}	Potência na saída da amostra com laser de sinal e bombeio ligados
P_{off}	Potência na saída da amostra somente com laser de sinal ligado
P_{ase}	Potência da emissão espontânea amplificada
d	Comprimento da amostra percorrida pelo laser em centímetros
G_r	Ganho relativo
λ	Comprimento de onda
$\alpha(\omega)$	Seção de choque de extinção
$\epsilon_D(\omega)$	Modelo de drude

Sumário

1	Introdução	19
2	Revisão bibliográfica	22
2.1	Princípios da luminescência do bismuto.....	22
2.2	Influência das condições de preparo e da composição de vidros com íons de bismuto nas propriedades ópticas	24
2.2.1	Dependência do tipo de cadinho e do tratamento térmico em vidros com Bi_2O_3	24
2.2.2	Influência da composição de vidros com íons de bismuto nas propriedades luminescentes.....	36
2.3	Transferência de energia entre íons de Bismuto e túlio: mecanismo de transferência de energia e estudo em diversas matrizes.....	40
2.3.1	Resultados de várias composições publicadas na literatura	40
2.3.2	Mecanismo de transferência de Energia.....	54
2.4	Aplicações de vidros de bismuto	56
2.4.1	Aplicações das bandas de telecomunicação	56
2.4.2	Amplificadores ópticos de banda larga no NIR.....	57
2.4.3	Laser de fibra dopado com bismuto	61
2.5	Produção de filmes finos de $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ para amplificadores de IR	63
2.5.1	Outras aplicações de amostras formadas por $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$	63
2.5.2	Produção dos alvos com a composição $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$	65
2.5.3	Obtenção e caracterização dos filmes finos $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$	66
2.6	Efeito plasmônico	68
3	Materiais e métodos.....	75
3.1	Produção dos vidros.....	75
3.1.1	Processo de produção dos vidros.....	75
3.1.2	Procedimento usado para nucleação das NPs metálicas.....	77
3.2	Técnicas de caracterização.....	81
3.2.1	Procedimento usado para medidas de emissão.....	81
3.2.2	Procedimento usado para medidas de absorção	82
3.2.3	Técnica de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons	83
3.3	Procedimento usado para determinação do ganho relativo.....	84
3.3.1	Arranjo experimental.....	84
3.3.2	Cálculo do ganho relativo.....	86

4	Resultados e discussões	87
4.1	Influência das condições de preparo nas propriedades ópticas dos vidros	87
4.1.1	Resultados da influência da temperatura de fusão e da concentração de Bi_2O_3 nas medidas de absorção	87
4.1.2	Resultados da influência da temperatura de fusão e da concentração de Bi_2O_3 na emissão dos centros luminescentes de bismuto	88
4.2	Propriedades ópticas de vidros de Bi_2O_3 – GeO_2 dopados com íons de Túlio com e sem NPs de prata	92
4.2.1	Resultados das medidas de absorção e de luminescência.....	92
4.2.2	Resultados das medidas de microscopia eletrônica de transmissão	97
4.3	Determinação do ganho relativo	99
4.3.1	Resultados experimentais para determinar o ganho relativo	99
5	Conclusões	105
6	Publicações e participações	106
7	Referências	107

1 Introdução

A presente proposta tem como objetivo a produção de vidros que atuem como amplificadores de banda larga cobrindo a janela de telecomunicação entre 1200 - 1600 nm, a partir de compósitos metal dielétrico, formados por materiais de composição Bi_2O_3 - GeO_2 (óxidos de bismuto e germânio em sua forma vítrea), com nanopartículas (NPs) metálicas e dopados com íons de terras-raras (TRs). Neste trabalho será utilizado um novo método, não usado anteriormente pelo grupo, que constitui de um arranjo para medida de ganho óptico diretamente em vidros bulk; tal procedimento é menos dispendioso pois não faz uso dos processos de microeletrônica para produção de guias de onda (sala limpa, processos de corrosão e litografia). A presente proposta é continuidade de trabalho anterior do grupo aonde foi observado pela primeira vez, que a emissão do bismuto em 1300 nm, para excitação em 808 nm, pode ser aumentada em ~100% pelas NPs de prata em vidros de Bi_2O_3 - GeO_2 . As amostras serão produzidas usando a técnica de fusão seguida de resfriamento rápido e tratamento térmico; serão caracterizadas por técnicas de absorção, emissão, e microscopia eletrônica de transmissão e determinação do ganho óptico. Serão usados equipamentos do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (Fatec-sp), dos Laboratórios da Escola Politécnica da USP, do LNNano (Laboratório Nacional de Nanotecnologia) /CNPEM e do Instituto de química da USP.

A produção de amostras com esta composição encontra motivação no que passamos a expor. As propriedades lineares e não lineares de vidros de metal pesado fazem deles candidatos ideais para aplicações na área de fotônica. Esses vidros possuem baixa energia de fônon ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$), quando comparado com vidros de silicato e fosfato, o que minimiza perdas não radiativas e permita uma alta eficiência quântica em sua fotoluminescência, permitindo transições que não ocorrem em materiais com maiores energias de fônon, como os processos de conversão ascendente. Também apresentam ampla janela de transmissão (400 - 5000 nm), ampla polarizabilidade, são estáveis a desvitrificação e têm alto índice de refração (~ 2.0). Entre os vidros de metal pesado, óxidos de germânio e bismuto são materiais interessantes que merecem atenção especial por causa de suas propriedades ópticas lineares e não lineares que fazem deles fortes candidatos para aplicações em fotônica. Esses materiais também demonstraram ser viáveis para incorporação de NPs de prata e íons de terras raras.

Passamos a expor os resultados obtidos pelo grupo anteriormente que motivam a presente pesquisa. Aumento de ~1000% na luminescência foi observado para vidros Bi_2O_3 - GeO_2 dopados com Eu^{3+} com NPs de ouro [1]. A nucleação de NPs de Si em vidros Bi_2O_3 - GeO_2 dopados com Er^{3+} também foi reportada. Neste caso com um amplo aumento (~100%) na luminescência na região do visível e na do infravermelho (IR), devido a eficiente transferência de energia de nanocristais de Si para o Er^{3+} foi observado [2]. Propriedades ópticas não lineares foram reportadas para vidros Bi_2O_3 - GeO_2 , não dopados e com diferentes composições. A absorção não linear de dois fótons em vidros Bi_2O_3 - GeO_2 , em 532 nm foi estudada e mostrou que tais vidros podem ser usados como limitadores ópticos nos regimes de picosegundos e nanosegundos [3]. O índice de refração não linear foi investigado no intervalo de 480 - 1500 nm, no regime de femtosegundos. Neste caso foi obtido maior índice de refração não linear ($\sim 1.8 \text{ a } 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$), uma ordem de magnitude maior do que o da sílica fundida, para amostras com e sem NPs de ouro [4]. Os vidros não dopados Bi_2O_3 - GeO_2 exibiram uma grande fotoluminescência de banda larga na região compreendida entre 1000e 1600 nm, centrada em 1300 nm, devido a íons de bismuto (Bi), cujo aumento de intensidade de cerca de 100%, na presença de NPs de prata foi relatado recentemente [5]. Assim, como os vidros dopados com íons de terras raras são limitados pela largura de banda relativamente estreita que normalmente não cobrem esse intervalo de comprimento de onda, os materiais com bismuto representam uma alternativa para aplicações de comunicações ópticas [6-8]. Conforme relatado na ref [9], os materiais ativados pelos íons Bi exibem características de luminescência que diferem dos centros ativos tradicionais, como os lantanídeos e os metais de transição. Durante a última década, o interesse pelas emissões associadas aos materiais fotônicos ativados por bismuto cresceu e aplicações promissoras foram relatadas como amplificadores ópticos de banda larga, lasers de fibra, bioimagem e fósforo [9]. Uma amplificação óptica eficiente devido a íons Bi ativados foi relatada por Ren et al. na região de 1272 a 1348 nm em vidros de germanato de magnésio [10] e germano-silicato, [11]. A ação laser entre 1150 e 1300 nm foi mostrada na fibra de alumínio silicato contendo íons Bi [12]. A emissão de banda larga na região do infravermelho próximo (NIR) de íons Bi também foi observada em vidros silicato de soda-lima, [13] e em vidros calcogenetos [14].

Além disso, a transferência de energia entre os íons Bi e Tm^{3+} em vidros com diferentes composições foi relatada para aplicações como fontes de luminescência de banda larga e amplificadores de guia de onda óptica nas regiões do infravermelho próximo e médio.

Ruan et al. reportaram que a dopagem de Tm^{3+} em vidros de germanato juntamente com íons Bi pode gerar uma emissão de banda larga no infravermelho próximo com uma FWHM (Largura à meia altura) de 300 nm (1270-1570 nm) devido à transferência de energia de íons Bi para Tm^{3+} [9,15]. A transferência de energia eficiente (a maior eficiência de transferência de energia foi estimada em 50%) foi confirmada pela alteração da intensidade de emissão Tm^{3+} . Um sistema vítreo promissor com íons luminescentes para amplificadores de guia de ondas ópticas e lasers ajustáveis foi relatado com base em um vidro de galato de sódio-germanato dopado com íons de Bi e de Tm^{3+} que exibiu uma emissão de banda larga no infravermelho próximo (1- 1.7 μm) [16]; mostrou-se que o sistema de vidro é um candidato potencial para operar em toda a janela de transmissão de telecomunicações como fontes de luminescência de banda larga e amplificadores de guia de onda óptica. O mecanismo de transferência de energia estudado em vidros de calchoaleto codopados com íons de Bi e Tm^{3+} mostrou o alto potencial para aplicações com lasers e amplificadores de fibra devido à emissão em 1470 nm [17]. Emissão de banda larga aumentada em 1,8 μm nos vidros de fluorogermanato codopados com íons de Bi e de Tm^{3+} demonstrou que o processo eficiente de transferência de energia entre Bi e Tm^{3+} pode fornecer aplicações em amplificadores que atuem na região do infravermelho médio [18]. Foi relatada a emissão de banda larga infravermelha em vidros de lantânio-alumínio-sílica codopados com íons de Bi e de Tm^{3+} [19]; observou-se uma luminescência de banda larga no infravermelho próximo no intervalo de 1000 a 2100 nm, sob excitação de 808 nm, com FWHM de 400 nm.

O papel importante dos íons Bi como sensibilizadores para diferentes íons de terras raras também foi relatado na literatura. Foram realizadas investigações de Ho^{3+} em filmes finos de oxifluoreto codopados com íons de Bi e de Tm^{3+} e em vidros de borofosfato. Em ambos os casos, a emissão de banda larga em 2000 nm, atribuída à alta transferência de energia entre Bi e Ho^{3+} , mostrou aplicações em guias de ondas planares e materiais para serem usados em laser na região do infravermelho próximo, respectivamente [20, 21].

Foram estudados vidros codopados de lantânio alumino-silicato para luminescência de banda larga na região do infravermelho que se estende de 950 a 2100nm devido à possível transferência de energia entre os centros Bi e os íons Tm^{3+} e Er^{3+} [22].

A transferência de energia entre os íons Er^{3+} e Bi nos vidros de alumino - germanato foi relatada como uma maneira eficaz de fornecer uma emissão melhor em torno de 1500 nm, suprimindo as típicas emissões do Er^{3+} na região do visível associadas ao processo de conversão ascendente. Este estudo indicou um novo procedimento para melhorar o desempenho dos dispositivos ópticos baseados em érbio [23].

No entanto, em todos estes trabalhos, a nucleação de NPs metálicas não foi estudada. Assim, motivada por essa lacuna na literatura, a influência simultânea no processo de transferência de energia entre íons de Bi^+ e íons Tm^{3+} e o campo local intensificado devido às NPs metálicas será investigada no presente estudo. Os resultados de fotoluminescência e ganho relativo são apresentados para as amostras dopadas com íons de Tm^{3+} e preparadas com e sem NPs de prata. Esta é a primeira vez que a contribuição simultânea da influência do campo local aumentado na proximidade das NPs de prata e do processo de transferência de energia entre íons Bi^+ e íons Tm^{3+} são investigados em um nanocompósito à base de um vidro de bismutato de germânio ($\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$) dopado com íons de Tm^{3+} e contendo NPs de prata para fabricação de amplificadores que operem na região do infravermelho.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Princípios da luminescência do bismuto

O bismuto é o elemento estável e um dos mais pesados da tabela periódica, foi descoberto pela primeira vez no século 15, e estabelecido como um elemento em 1739 por Bergmann e Potts [24] que é mais comumente encontrado na natureza como o óxido (Bi_2O_3), carbonato ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) e sulfeto (Bi_2S_3), e também é produzido como um subproduto de chumbo, zinco, tungstênio e mineração de cobre [25]. O elemento bismuto tem a configuração eletrônica do (Xe) $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$, onde os elétrons exteriores 6s e 6p são elétrons de valência. Devido a isso, este elemento pode mostrar múltiplos estados de valência como 1+ ($6p^2$), 2+ ($6p^1$), 3+ ($6s^2$) e 5+ ($5d^{10}$).

Uma das características mais importantes destes íons, especialmente para Bi^+ , Bi^{2+} e Bi^{3+} , é a sua luminescência na região espectral visível ou NIR quando excitado por UV, fontes ópticas visíveis ou NIR. Em geral, as bandas de absorção e emissão de Bi^+ , Bi^{2+} e Bi^{3+} são muito mais amplas, devido aos elétrons exteriores dos orbitais s e p.

Isto dá muitas oportunidades para melhorar o controle das características espectroscópicas do bismuto através da seleção racional dos materiais hospedeiros.

Uma emissão no NIR foi reportada por Fujimoto [26], com pico em 1132 nm e largura de banda de 150 nm com um vidro de sílica dopado com bismuto e uma pequena quantidade de Al_2O_3 cuja emissão os autores reportaram como sendo do íon Bi^{3+} [26]. Segundo os trabalhos reportados anteriormente a explicação mais aceita é que a emissão no NIR provém de íons Bi de baixo estado de valência. Muitos resultados experimentais mostraram claramente que Bi existe com múltiplos estados de valência nos vidros. Sabe-se também que estados de valência mais altos geram emissões no infravermelho médio, conforme já mencionado. Assim, é razoável esperar que múltiplos centros ativos possam ter chances de coexistir em alguns materiais e com isto emissões no infravermelho próximo e médio possam coexistir. Serão mostrados a seguir alguns tópicos abordados no trabalho retirado da literatura sobre o bismuto na forma de bulk (vidro teste de tamanho significativo para caracterização) e as características da sua luminescência [9]. Centros ativos de bismuto podem ser formados em uma fonte de materiais orgânicos e inorgânicos e diversos métodos têm sido reportados. Vidros dopados com centros de Bi luminescentes têm sido estudados em função das aplicações em laser de estado sólido, amplificadores e fibras. Os primeiros estudos de vidros bulk de bismuto aconteceram nos anos 70 focados na luminescência do íon Bi^{3+} para aplicação com lasers [27]. Portanto, foram realizadas pesquisas sobre a luminescência do bismuto em vários vidros e avaliação destes a partir da natureza da ligação entre o bismuto e as matrizes de vidro. A investigação sobre o infravermelho próximo (NIR) partir de vidros de bismuto dopados se mostrou um tópico de interesse. Desde a descoberta da fluorescência (amplitude de 150 nm, pico a 1150 nm, de longo tempo de vida: 650 LS, rendimento quântico: 66% com 500 nm de excitação) do bismuto em vidro SiO_2 por Murata et al. em 1999 [28], a investigação sobre a fotoluminescência no NIR dos vidros dopados bismuto tornou-se um tema relevante. A importância da fotoluminescência no NIR de vidros de bismuto dopados foi demonstrada por Fujimoto et al. em 2003 [29]. Eles descobriram que para um vidro de sílica dopado com bismuto com emissão centrada em 1250 nm para excitação a 800 nm, a largura da banda é considerável. Foi mostrado também o fenômeno de amplificação a 1300 nm para excitação em 808 nm. A importância do NIR a partir de vidros dopados com bismuto foi demonstrada em vários trabalhos nos quais as aplicações seriam úteis para amplificadores ópticos.

Desde então, o efeito da composição do vidro, cadinho, atmosfera de fusão e de temperatura de tratamento nas propriedades luminescentes do infravermelho de vários vidros dopados com bismuto têm sido estudados [13, 14, 30-52].

2.2 Influência das condições de preparo e da composição de vidros com íons de bismuto nas propriedades ópticas

Passamos a expor a influência das condições de fusão (cadinho tratamento térmico) em vidros de bismuto conforme mostrado a seguir segundo trabalho estudado [53].

2.2.1 Dependência do tipo de cadinho e do tratamento térmico em vidros com Bi_2O_3

Passamos a expor estudos da literatura referentes à influência de cadinho, temperatura de fusão e concentração de Bi_2O_3 na produção de vidros contendo o aludido precursor. A presença de óxido de chumbo deixa os vidros amarelos enquanto vidros com óxido de bismuto podem ter tonalidade laranja, amarela, rosa ou rubi. A coloração final de vidros com alta concentração de bismuto é fortemente dependente do tipo de cadinho utilizado. Assim podemos encontrar vidros de bismuto de mesma concentração que são amarelos em cadinhos de ouro, alumina ou sílica e vermelho rubi quando feitos em cadinho de platina. Também é possível obter tonalidade rosa ou vermelha em cadinho de alumina. Foi conduzido por Ruller [54] o estudo do efeito da corrosão de cadinhos em vidros de bismuto. O tratamento térmico após a fusão também influencia a cor final e a causa pode ser formação de agregados ou NPs de platina ou outro material do cadinho (ouro, alumina, etc.) dispersos no vidro, criando vários resultados diferentes de coloração final que podem ser encontrados na literatura.

O efeito de escurecimento causado pela introdução do bismuto acontece não só pelo aumento da concentração de Bi_2O_3 , mas também pelo aumento da temperatura de fusão, ainda que o referido cadinho seja mantido. A cor pode mudar do amarelo pálido ao rubi com aumento da temperatura de fusão.

A termo redução parcial do Bi_2O_3 durante o aquecimento do vidro fundido é o mecanismo sugerido como responsável pelo escurecimento.

Foi constatado no trabalho de Feltz e Morr [55] vidros de Bi_2O_3 - P_2O_5 amarelos quando fundidos a 1000°C e marrons escuros quando fundidos entre 1h - 2h a 1200°C , entretanto quando estes mesmos vidros fundidos a 1200°C foram lentamente resfriados para 1000°C e depois vertidos foi constatado o retorno da coloração amarela.

Para vidros de composição Bi_2O_3 - SiO_2 foi constatado que o efeito de mudança da coloração do vidro é devido tanto ao tipo cadinho, quanto o efeito de escurecimento causado por aumento de concentração do bismuto ou de aumento de temperatura. Foi constatado também que a cristalização após a fusão ocorre apenas para cadinhos de ouro e platina, não ocorrendo em cadinhos de sílica e porcelana, pois em cadinhos de ouro/platina formam-se sementes de cristalização e em cadinhos de sílica e porcelana ocorre dissolução parcial de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) na mistura da fusão devido a corrosão do cadinho. Não se exclui em vidro de sílica e porcelana a possibilidade de formação de nanocristais. As Tabelas 2.1 a 2.5 mostram resultados da Ref.[53] relativos a diferentes composições de vidros produzidos em diferentes cadinhos usando temperaturas de fusão variadas.

Tabela 2.1 - Cores do vidro $6\text{Bi}_2\text{O}_3$ - SiO_2 para diferentes cadinhos e temperaturas [53].

Composição	Cadinho	Temperatura($^\circ\text{C}$)	Cor
$6\text{Bi}_2\text{O}_3$ - SiO_2	Platina	1300	Preta
	Platina	1150	Preta
	Platina	900	Preta
	Ouro	950	Preta
	Ouro	900	Preta
	Sílica	1300	Marrom
	Sílica	1150	Marrom
	Porcelana	1300	Marrom
	Porcelana	1150	Âmbar
	Porcelana	1000	Amarela
	Porcelana	890	Amarela

Tabela 2.2 - Cores do vidro $40\text{Bi}_2\text{O}_3 - 40\text{PbO} - 10\text{Ga}_2\text{O}_3 - 10\text{GeO}_2$ para diferentes cadinhos e temperaturas [53].

Composição	Cadinho	Temperatura(°C)	Cor
$40\text{Bi}_2\text{O}_3 - 40\text{PbO} - 10\text{Ga}_2\text{O}_3 - 10\text{GeO}_2$	Platina	1300	Vermelha
	Platina	900	Vermelha
	Ouro	900	Amarela

Tabela 2.3 - Cores do vidro $2\text{Bi}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2$ para diferentes cadinhos e temperaturas [53].

Composição	Cadinho	Temperatura(°C)	Cor
$2\text{Bi}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2$	Platina	1300	Preta
	Platina	1150	Marrom escuro
	Platina	1050	Amarela
	Sílica	1300	Preta
	Sílica	1150	Marrom
	Sílica	1100	Âmbar
	Sílica	1050	Amarela
	Porcelana	1100	Amarela

Tabela 2.4 - Cores do vidro $40\text{Bi}_2\text{O}_3 - 40\text{PbO} - 20\text{Ga}_2\text{O}_3$ para diferentes cadinhos e temperaturas [53].

Composição	Cadinho	Temperatura(°C)	Cor
$40\text{Bi}_2\text{O}_3 - 40\text{PbO} - 20\text{Ga}_2\text{O}_3$	Platina	1300	Vermelha
	Platina	1150	Vermelha
	Platina	1000	Vermelha
	Platina	900	Vermelha
	Ouro	900	Âmbar

Tabela 2.5 - Cores do vidro $80\text{GeO}_2 - 15\text{Bi}_2\text{O}_3 - 5\text{Li}_2\text{O}$ para diferentes cadinhos e temperaturas [53].

Composição	Cadinho	Temperatura(°C)	Cor
$80\text{GeO}_2 - 15\text{Bi}_2\text{O}_3 - 5\text{Li}_2\text{O}$	Platina	1150	Marrom escuro
	Platina	990	Amarelo claro

Dois mecanismos de coloração foram identificados na Ref. [53] que podem ocorrer simultaneamente, um devido a incorporação de metais (ouro e platina) ou sílica/alumina e o outro devido a temperatura que se justifica pela segregação de NPs elementares de bismuto (Bi^0) formadas pelo processo de termo redução do Bi_2O_3 .

O uso de cadinhos de SiO_2 ou porcelana mostrou forte corrosão durante a fusão e modificação da estrutura do vidro.

Também se constata que cadinhos de platina são mais inertes para vidros de Bi_2O_3 não sendo afetados pela presença deste reagente ainda que usados em alta concentração. A corrosão da platina aumenta com o crescimento da temperatura de fusão e da concentração de Bi_2O_3 nos vidros de $\text{Si}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$.

Metais de ouro ou platina não são incorporados por reação com Bi_2O_3 do vidro fundido, mas por processo de dissolução. Quanto maior a concentração de Bi_2O_3 , maior a solubilidade de ouro ou platina. Em outros casos as cores vermelhas ou laranjas são produzidas por NPs elementares.

O escurecimento deve-se ao efeito redox que parcialmente reduz Bi^{3+} a estado mais baixo de oxidação devido a dissociação térmica do Bi_2O_3 após o seguinte processo na Equação 2.1.

O equilíbrio depende da temperatura de fusão e da pressão parcial do oxigênio do vidro fundido. Aumentando a temperatura o equilíbrio se desloca para o lado direito, isto é, para o maior dos lados de bismuto que precipitam como NPs. Resfriado lentamente o vidro fundido e aumentando a pressão parcial do oxigênio, o equilíbrio se desloca reversivelmente para o lado esquerdo dando origem à formação do Bi_2O_3 e o vidro se torna sem cor. Na Ref. [56] as amostras foram produzidas a 1150°C e é mostrado a vantagem do uso do cadinho de Al_2O_3 para a luminescência. Discute-se também que em cadinho de platina a maior emissão no NIR ocorre para 10 mol % (32% em peso) de Bi_2O_3 e que em 20 mol % não há mais emissão a 1300 nm. Entretanto em cadinho de alumina é possível obter emissão para concentração de Bi_2O_3 de até 30 mol % como visto anteriormente.

A emissão no infravermelho próximo (NIR) é de grande interesse devido às suas amplas aplicações, tais como amplificação óptica, laser sintonizável e ultrarrápido, radar laser seguro para os olhos, sensoriamento remoto e detecção de gás, cirurgia de laser.

No entanto, muitas pesquisas foram limitadas a íons de terras raras e elementos de metal de transição.

Somente alguns metais como Ti^{0} , Pb , Pb^0 foram estudados como laser ativo nos anos 90 desde que Murata et al.[57] descobriram que os vidros de sílica dopados com bismuto apresentam a fluorescência de banda larga no NIR, e que ela poderia ser aplicada à amplificação óptica, especialmente o bismuto. Até agora, os materiais dopados com bismuto e com bismuto na matriz têm sido amplamente investigados, incluindo vários tipos de vidros, fibras, zeólitos e cristais. Surpreendentemente, a natureza desta fotoluminescência no NIR ainda tem controvérsias, embora muitas hipóteses tenham sido formuladas. Na Ref. [56], os vidros binários $GeO_2 - Bi_2O_3$ são escolhidos como objeto de pesquisa com base nas seguintes razões. Primeiro, Bismuto tem um grande raio iônico e alta polaridade, e muitas vezes é difícil ser dopado em matriz. Em vidros binários do tipo $Bi_2O_3 - GeO_2$, Bi_2O_3 é um dos membros da matriz, e tem uma ampla faixa de concentrações de Bi_2O_3 , que pode ajudar a fazer vidros com alta concentração de Bi_2O_3 , e ainda ganhar alta intensidade de emissão e mais amplo espectro de emissão. Assim o sistema binário $Bi_2O_3 - GeO_2$ também pode contribuir para descobrir os centros ativos da luminescência NIR. Além disso, os vidros binários $Bi_2O_3 - GeO_2$ têm alta densidade, alto índice de refração, transmissão estendida até o infravermelho médio (MIR), alta constante dielétrica e alta polarizabilidade, e são fáceis de serem preparados [56].

Tendo levado em consideração os fatos acima, foi reportado por X. Jiang uma série de vidros $Bi_2O_3 - GeO_2$ preparados e exibidas suas características de emissão na região do infravermelho próximo e médio [56]. Os vidros, de composição de $xBi_2O_3 - (100-x) GeO_2$, (em % molar, $x = 10, 15, 20, 25$), foram preparados pelo método convencional de fusão.

Os reagentes de pureza elevada, Bi_2O_3 e GeO_2 foram selecionados como matérias-primas. 50 g de matéria misturados homogeneamente e fundidos a $1150^\circ C$ num cadinho de platina durante cerca de 30 min em forno sem atmosfera controlada. A emissão de banda larga na região do infravermelho foi observada nos vidros. No entanto, os espectros de emissão para comprimento de onda superior a 3020 nm não podem ser mostrados devido ao limite do detector.

Conforme ilustrado na Figura 2.1, existem duas áreas de emissão principais (área A com pico de emissão em 1300 nm com uma emissão fraca em 1060 nm, e a área B, com emissão na região de 1800 a 3020 nm, com pico em 2518, 2644, 2696 e 2900 nm).

Na área A a intensidade diminui à medida que a concentração de Bi_2O_3 aumenta. Quando $x \geq 20$, qualquer emissão será dificilmente detectada na área A [56].

Entretanto começa a aparecer luminescência na área B. A emissão de MIR aparece nos vidros $20\text{Bi}_2\text{O}_3 - 80\text{GeO}_2$ e $25\text{Bi}_2\text{O}_3 - 75\text{GeO}_2$, como mostrado na Figura 2.1. A luminescência na área A está provavelmente relacionada à baixa valência do bismuto (Bi^+) [42,56]. A origem da emissão de infravermelho médio (MIR) referente à área B está associada a maiores valências como Bi_5^{3+} .

X. Guo [58] preparou vidros com composição $\text{xBi}_2\text{O}_3 - (100-x) \text{GeO}_2$, ($x = 10, 20, 30, 40$) com cadinhos Al_2O_3 a fim de mostrar a interferência do mesmo na emissão. Foi mostrado que a intensidade de emissão a 1300 nm aumenta para amostras preparadas com até 30 mol% ao contrário do que ocorre para cadinho de platina onde a máxima emissão observada em 1300 nm se dá para amostras preparadas com $x = 10$ mol %.

Para comparação, também foi preparada amostra com a composição $\text{xBi}_2\text{O}_3 - (100-x) \text{GeO}_2$ ($x = 10, 15, 20, 25$) em cadinhos de Al_2O_3 [56] e os resultados estão na figura 2.2 e mostram que a emissão em 1300nm se dá para concentração de até 25 mol% o que não ocorre para a amostra preparada em cadinho de platina pois neste caso, para concentrações de 20 mol % já não há emissão em 1300 nm, mas somente na região do infravermelho médio (MIR), como mostrado na Figura 2.1. Inevitavelmente íons de Al são incorporados no vidro, a quantidade de Al_2O_3 de aproximadamente 1 ~ 8 mol %. Quando a concentração de íons de Al é baixa, ela coopera com o bismuto de baixa valência para compensar os íons de oxigênio não ligados [O^-] e a emissão na área A é aumentada.

No entanto, grandes quantidades de íons de Al podem competir com o bismuto de baixa valência para balancear as cargas. Porém, Al_2O_3 é formador de rede do vidro, quebrando os clusters de bismuto em bismutos de baixo estado de valência, responsáveis pela emissão em 1300 nm.

Figura 2.1 - Espectros de emissão de vidros $x\text{Bi}_2\text{O}_3$ -(100-x) GeO_2 , ($x = 10, 15, 20, 25$ em mol%), excitados com laser diodo de 800 nm, produzidos em cadinho de platina.

Fonte: (modificada) JIANG, Xiantao et al., Optic Letters, v. 37, n. 20, p. 4260-4262, 2012.

Figura 2.2 - Espectros de emissão de vidros $x\text{Bi}_2\text{O}_3$ -(100-x) GeO_2 , ($x = 10, 15, 20, 25$ em mol%), produzido em cadinhos de Al_2O_3 . O inset mostra a intensidade integrada dos vidros em função da concentração de Bi_2O_3 .

Fonte: (modificada) JIANG, Xiantao et al., Optic Letters, v. 37, n. 20, p. 4260 - 4262, 2012.

A Figura 2.3 mostra os efeitos do tratamento térmico na emissão das amostras. Para tratamentos feitos a 300 e 400°C para 10 e 15 mol % de Bi_2O_3 ainda há emissão em 1300 nm como mostrado nas Figuras 2.3a e 2.3 b. Para amostras preparadas com 20 e 25 mol % de Bi_2O_3 aparece emissão na área B para tratamentos de 300 e 400°C.

Figura 2.3 - Espectros de emissão de vidros tratados sem atmosfera controlada em diferentes temperaturas durante 10 h, laser diodo 800 nm. Onde a) tratamento a 300°C; b) tratamento a 400°C; c) tratamento a 500°C; d) tratamento a 550°C;

Fonte: (modificada) JIANG, Xiantao et al., Optic Letters, v. 37, n. 20, p. 4260-4262, 2012.

Para tratamentos de 500°C a amostra com 10 mol % de Bi_2O_3 tem emissão significativa somente em 1300 nm indicando somente a presença de íons de bismuto de baixa valência. Para tratamento de 550°C, somente a amostra com 10 mol % de Bi_2O_3 , tem ainda emissão em 1300 nm. Entretanto, neste caso a emissão no MIR é mais significativa. Para as demais concentrações de 15 e 20 mol % de Bi_2O_3 o mesmo ocorre. Isto indica que essas amostras apresentam bismuto de mais alta valência. Mesmo a amostra preparada com 25 mol % de Bi_2O_3 tem emissão mais intensa no MIR quando comparada com a de 1300 nm (MIR). Assim o aumento da temperatura de tratamento térmico favorece o aparecimento de bismuto de alta e baixa valência e, portanto, favorece a emissão no MIR.

Ressalta-se com base no exposto que, cadinhos feitos com Al_2O_3 são mais adequados para nosso trabalho. O Al_2O_3 quebra os clusters de bismuto do vidro, em bismuto de mais baixa valência, que são benéficos para aumento da luminescência em 1300 nm.

Da mesma forma, como tratamentos feitos com temperaturas maiores também favorecem emissões em MIR não serão usados no presente estudo.

Mostraremos a seguir outros estudos de vidros feitos em cadinho de alumina e os efeitos nas emissões.

Foram preparadas amostras binárias de matriz Bi_2O_3 - GeO_2 pela técnica convencional denominada “melt quenching” (fusão dos reagentes seguida de rápido resfriamento). Os reagentes de pureza elevada, Bi_2O_3 e GeO_2 foram selecionados como matérias-primas. 50 g de material correspondente à composição de vidro (em% molar) de $x\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $(100-x)\text{GeO}_2$ ($x = 10, 20, 30, 40$), foram misturados homogeneamente e depois fundidos a 1100°C num cadinho de alumina por 30 - 40 minutos em forno sem atmosfera controlada. A massa fundida foi vertida em um molde de latão e os espectros de absorção óptica foram registrados por um espectrofotômetro Lambda 1050 UV / VIS / NIR. Os espectros de luminescência nas regiões do visível e infravermelho foram obtidos com um espectrofluorômetro Fluorolog 3 (Jobin Yvon, França) por excitação com uma lâmpada Xe de 450 W e um laser diodo (LD) 808 ou 980 nm. A cor dos vidros com composição $x\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $(100-x)\text{GeO}_2$ (em% molar, $x = 10, 20, 30, 40$) varia do rosa, rosa escuro, vermelho e amarelo respectivamente. O pico de absorção característico dos íons de bismuto é reportado na literatura para várias composições está centrado em 500 nm e pode ser observado para todas as amostras, conforme mostra a Figura 2.4. Observamos ainda que este pico cresce à medida que a concentração de Bi_2O_3 aumenta até 30%; para concentrações maiores o pico de absorção diminui.

Figura 2.4 - Espectro de absorção do vidro de composição $x\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $(100 - x)\text{GeO}_2$. O inset mostra o coeficiente de absorção em 500 nm.

Os espectros de emissão de NIR sob excitação de 500 e 808 nm são mostrados na Figura 2.5. Observa-se que a intensidade da emissão a 1275 nm é mais fraca para excitação a 500 nm, o que se deve à grande dissipação de energia, que é resultado do desequilíbrio entre a energia de excitação e os níveis de transição de elétrons. Enquanto excitada a 808 nm, pode ser encontrada uma emissão forte a 1300 nm, que aumenta até que a concentração de Bi_2O_3 seja variada até 30 mol %, diminuindo em seguida rapidamente. Isto pode ser explicado pela menor quantidade de íons de Bi formados na amostra preparada com 40 mol % de Bi_2O_3 . O tratamento térmico também indica que a emissão de NIR está relacionada à presença de íons de bismuto em estados de baixa valência.

Após tratamento em ar, a 400 °C, durante 4h, feito depois do tratamento convencional para redução das tensões internas, foi observada luminescência na região do vermelho a 620 nm em um vidro com composição $30\text{Bi}_2\text{O}_3 - 70\text{GeO}_2$ excitado a 370 nm.

A luminescência no vermelho é característica de Bi^{2+} , e ela pode ser atribuída à transição eletrônica entre o primeiro nível excitado $^2\text{P}_{3/2}$ e o nível base $^2\text{P}_{1/2}$ de Bi^{2+} . A Figura 2.6 também mostra, entretanto, que a emissão de NIR é mais fraca para a amostra tratada a 400° C, durante 4 h, após o tratamento convencional para redução das tensões internas. No NIR as emissões em torno de 1300 nm são extintas após recozimento a altas temperaturas [59], conforme mostrado anteriormente na Figura 2.3. Assim, tratamentos térmicos podem resultar em oxidação parcial de Bi^+ para Bi^{2+} [58] reduzindo a intensidade da emissão em 1300 nm e deslocando-a para comprimentos de onda maiores.

Figura 2.5 - Emissão no espectro do NIR de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ excitados a 500 e 808 nm.

Fonte: (modificada) GUO, X. et al., Laser Physics, v. 21, n. 5, p. 901-905, 2011.

Figura 2.6 - Espectros de emissão no visível e no NIR do vidro $30\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}70\text{GeO}_2$: a) tratada a 400°C , durante 4 h, após o tratamento convencional para redução das tensões internas b) submetido somente a tratamento convencional para redução da tensão interna c) diagrama dos níveis de energia de Bi^+ e Bi^{2+} .

Fonte: (modificada) GUO, X. et al., Laser Physics, v. 21, n. 5, p. 901-905, 2011/ WINTERSTEIN, Anja et al. Optical Materials Express, v. 2, n. 10, p. 1320-1328, 2012.

Comparado aos vidros de sílica os vidros de germanato têm a vantagem de necessitarem de menor temperatura de fusão. Vidros de bismuto dopados com alumínio foram preparados por Peng usando a técnica convencional de fusão (melt quenching) a 1550°C por 20 min [60]. As amostras tinham tonalidade marrom avermelhadas, mas transparentes e sem bolhas, com transmitância de $\sim 80\%$. Foi observada banda de emissão centrada em $\sim 1300\text{ nm}$ com largura maior do que 300 nm para excitação de 808 nm . A Figura 2.7a mostra o espectro de fluorescência de um vidro $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ excitado com laser 808 nm no qual observamos a deconvolução em quatro espectros centrados em 1200 , 1300 , 1450 , e 1600 nm , com larguras correspondentes a 148 , 128 , 170 e 94 nm , respectivamente. A Figura 2.7b [61] mostra emissão do vidro $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e a Figura 2.7c o decaimento da fluorescência. A banda de emissão cobre as bandas E, S, C, e L com máximo em 1310 nm e largura superior a 400 nm e tempo de vida superior $200\text{ }\mu\text{s}$; a larga banda de luminescência foi atribuída aos clusters de bismuto. As aplicações reportadas para a amostra em questão dizem respeito a uso com amplificadores de fibra de banda larga cobrindo o intervalo de O a L.

Figura 2.7 - (a) Espectro de fluorescência do vidro $96\text{GeO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{Bi}_2\text{O}_3$ excitado por laser 808 nm. Curvas pontilhadas são do ajuste gaussiano. (b) Espectro de fluorescência do vidro de composição $96\text{GeO}_2 - 3\text{Ta}_2\text{O}_5 - 1\text{Bi}_2\text{O}_3$ excitado por laser 808 nm. (c) Decaimento da fluorescência do vidro de composição $96\text{GeO}_2 - 3\text{Ta}_2\text{O}_5 - 1\text{Bi}_2\text{O}_3$ excitado por laser 808 nm.

Fonte: (modificada) PENG, Mingying et al., Optics letters, v. 30, n. 18, p. 2433-2435, 2005.

Vidros contendo óxidos de metais pesados (Tl_2O_3 , PbO , Bi_2O_3 , Sb_2O_3) em combinação com GeO_2 foram estudados para aplicações potenciais em fibra de baixa perda para aplicações na região do infravermelho [58]. Possuem alta densidade, alto Índice de refração, alta expansão térmica, baixa temperatura de transformação e excelente transmissão no infravermelho, o que pode ser atribuído à alta massa, ligações fracas e alta polarizabilidade de elementos de metais pesados. Esses vidros foram sugeridos para fibras óticas de baixa perda de banda larga, evitando o limite de absorção de infravermelho de aproximadamente 1600 nm para o uso de fibras de SiO_2 .

Fibras de óxido de bismuto foram desenvolvidas recentemente com alta não-linearidade e são adequadas para serem dopadas com íons de érbio. Em particular, vidros e cristais de bismuto apresentam luminescência em uma região extremamente larga no intervalo 1000-1600 nm, mostrando possibilidade para o desenvolvimento de lasers de fibra e amplificadores de banda larga abrangendo toda a janela de telecomunicações. A origem da emissão de NIR é atribuída a íons de mais baixa valência como Bi^+ , clusters de Bi, dímeros de Bi, etc [58]. Passamos no próximo item a abordar aplicações de várias composições de vidros com íons de bismuto reportadas na literatura.

2.2.2 Influência da composição de vidros com íons de bismuto nas propriedades luminescentes

Passaremos agora a discorrer sobre as várias composições de vidros com íons de bismuto reportadas na literatura e os respectivos espectros de emissão.

Foi reportado por Dianov et al. a fabricação de fibras de aluminosilicato dopada com bismuto excitadas com laser YAG de 1064 nm [12] cujos espectros de absorção e emissão serão mostrados (Figura 2.8); podemos observar a luminescência dos centros de bismuto em ~1200nm.

Figura 2.8 - Espectros de absorção e luminescência de fibras de aluminosilicato dopadas com bismuto excitadas com laser YAG de 1064 nm.

Fonte: (modificada) DIANOV, Evgenii M. et al.. Quantum Electronics, v. 35, n. 12, p. 1083, 2005.

Foi reportado por Arai et al [13] vidros de composição $13\text{Na}_2\text{O} - 8\text{CaO} - 4\text{MgO} - 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - 72\text{SiO}_2 - 0.5\text{Bi}_2\text{O}_3 - x\text{C}$ ($x=0; 1,5; 2,5; 3,0$ e $4,0$ wt %) nomeados como $x\text{C} - \text{BiSL}$ pelo autor, aonde foram estudadas absorção e emissão no NIR quando variada a concentração de C, para amostras excitadas a 720 a 840 nm.

Na Figura 2.9 observamos que as bandas características do bismuto não aparecem para as amostras com carbono. Além disso, com aumento da concentração do carbono o início da absorção desloca-se para comprimentos de onda maiores. A amostra produzida sem carbono apresenta as bandas do bismuto (BiSL). A adição do carbono também mudou a cor pois a de menor concentração é transparente e a de maior concentração é marrom.

Figura 2.9 - Espectro de absorção de vidros 1,5, 2,5 e 3.0 - C - BiSL. O espectro de absorção do vidro Bi-LAS é mostrado como comparação.

Fonte: (modificada) ARAI, Yusuke et al. Applied physics letters, v. 90, n. 26, p. 261110, 2007.

Para a Figura 2.10 notamos que com a variação do comprimento de onda de excitação a banda de emissão desloca-se para comprimentos de onda maiores. Os autores informam que essa emissão é fraca, mas é a mais intensa dentre todas. A amostra sem carbono não tem emissão.

Figura 2.10 - Espectro de emissão normalizado no NIR de um vidro 1.5C - BiSL. Os comprimentos de onda de excitação de cada curva estão indicados próximos a respectiva curva. O aumento substancial na região de comprimento de onda mais baixo é devido a excitação do laser.

Fonte: (modificada) ARAI, Yusuke et al. Applied physics letters, v. 90, n. 26, p. 261110, 2007.

Foi reportado por Hughes et al. [14] vidros de composição de 70% de sulfeto de gálio, 23% de sulfeto de lantânio, 6% de óxido de lantânio e 1% de sulfeto de bismuto (em % molar) nomeada como Bi:GLS pelo o autor, aonde foram estudados os espectros de absorção com e sem dopagem e emissão para diferentes comprimentos de onda de excitação (755 - 1064 nm). A Figura 2.11 mostras deslocamento do pico de emissão dos íons de bismuto para diferentes excitações (em baixa temperatura) bem como mudança na largura da banda. Estes resultados mostram possibilidades de cobertura completa da janela de transmissão. A Figura 2.12 mostra exemplos de espectro de emissão para diferentes excitações nos comprimentos de onda 755, 974, 1020 e 1064 nm. As bandas de telecomunicação padrão também são mostradas.

Figura 2.11 - Espectro de absorção de vidro GLS dopado com 1% Bi e GLS sem dopagem. O inset mostra uma ampliação do vidro Bi:GLS.

Fonte: (modificada) HUGHES, Mark A. et al. Optics Express, v. 17, n. 22, p. 19345-19355, 2009.

Figura 2.12 - Exemplos de espectro de emissão para diferentes excitações nos comprimentos de onda 755, 974, 1020 e 1064 nm. As bandas de telecomunicação padrão também são mostradas.

Fonte: (modificada) HUGHES, Mark A. et al. Optics Express, v. 17, n. 22, p. 19345-19355, 2009.

Foi reportado por Nengli Dai [62] vidros de composição $65\text{SiO}_2 - 10\text{Al}_2\text{O}_3 - 25\text{CaO} - x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 0,5; 1,0; 2; 3; 5$ mol %) nomeados pelo autor como vidros SAC excitados com laser diodo de 980 e 808 nm para diferentes concentrações de bismuto onde foi observada a diferença de intensidade de emissão entre amostras ; a figura 2.13 mostra a diferença entre os comportamentos onde notamos que as emissões para excitação em 980 nm são bem menos intensas para concentrações equivalentes de Bi_2O_3 .

Figura 2.13 - O espectro de emissão do vidro SAC dopado com $x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 0,5; 1,0; 2; 3; 5$ mol %) com excitação dos lasers diodos de 808 e 980nm.

Fonte: (modificada) DAI, Nengli et al. Optics Express, v. 18, n. 18, p. 18642-18648, 2010.

Foi reportado também que a dopagem com túlio (Tm^{3+}) em vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ pode gerar uma banda super larga no NIR no intervalo 1270 -1570 nm) devido a transferência de energia dos íons de bismuto para o túlio (Tm^{3+}). A eficiência da transferência de energia dos íons de bismuto para Tm^{3+} foi confirmada pelas mudanças na intensidade de emissão do Tm^{3+} antes e após a dopagem [63]. Foi também descoberto que emissores do NIR a partir de centros de Bi podem ser produzidos em **fosfatos e boratos** [64]. Serão mostrados a seguir resultados da interferência dos íons de Tm^{3+} em vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$.

2.3 Transferência de energia entre íons de Bismuto e túlio: mecanismo de transferência de energia e estudo em diversas matrizes

2.3.1 Resultados de várias composições publicadas na literatura

No entanto, a largura de banda destes não alcança a região da janela de fibra óptica compreendida no intervalo 1270 - 1600 nm.

Foram encontrados na literatura estudos das propriedades de luminescência NIR de banda larga em vidros de alumínio-germanato de bário dopados com íons de Bi e Tm^{3+} [63]. Observou-se a emissão com amplitude de 300 nm no intervalo dado por 1270 - 1570 nm abrangendo as bandas O, E, S, C e L.

A intensidade de emissão de Tm^{3+} : $^3H_4-^3F_4$ é altamente aumentada pela eficiente transferência de energia dos íons bismuto para Tm^{3+} . Vidros com composição de $62GeO_2 - 15,0Al_2O_3 - 11,8BaO - 11,2Na_2O - xTm_2O_3 - yBi_2O_3$ GAB - xT - yB (x = 0,4, y = 0; 0,12; 0,24; 0,3 e 0,36; y = 0,3, x = 0, 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4, em mol %) foram preparados por técnica convencional de fusão. Utilizaram-se reagentes de elevada pureza de GeO_2 (6N), Al_2O_3 (AR), $BaCO_3$ (AR), Na_2CO_3 (AR), Tm_2O_3 (4N) e Bi_2O_3 (AR) como matérias-primas. Os lotes de 20 g foram fundidos em cadinho de alumina em ar a 1450 ° C durante 40 min, e depois tratados a 400°C durante 2 h. Os vidros foram cortados em 1mm de espessura e polidos para medições ópticas. Os espectros de emissão foram medidos usando para excitação laser de diodo de 808 nm. Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente. Os espectros de absorção dos vidros GAB-0.4T-0B e GAB-0.4T-0.3B são mostrados na Figura 2.14. O espectro de vidro GAB-0.4T-0B é caracterizado por seis bandas correspondentes às transições de Tm^{3+} : $^3H_6-^1G_4$, $^3H_6-^3F_2$, $^3H_6-^3F_3$, $^3H_6-^3H_4$, $^3H_6-^3H_5$ e $^3H_6-^3F_4$, respectivamente. Níveis de energia superiores a 1G_4 não são observados devido à absorção intrínseca de bandgap do vidro hospedeiro.

Comparado com vidro GAB - 0.4T - 0B, a intensidade de absorção entre 200 a 1000 nm do vidro GAB-0.4T-0.3B é muito mais forte. A absorbância a 800 nm em vidro GAB-0.4T-0.3B é 1,5 vezes a do vidro GAB-0.4T-0B. A diferença entre os dois espectros é também mostrada no inset da Figura 2.14 para comparação. As bandas a 490, 690 e 800 nm podem ser confirmadas nestas figuras, que representam absorção típica de centros de bismuto em vidros de germanato.

Os espectros de NIR dos vidros GAB-0.4T-0B, GAB-0T-0.3B e GAB-0.4T-0.3B são mostrados na Figura 2.15. A emissão de banda larga típica da transição $Tm^{3+}: ^3H_4-^3F_4$ e dos centros de bismuto em vidros de germanato pode ser observada nos espectros de GAB-0.4T-0B e GAB-0T-0.3B, respectivamente.

A emissão da amostra GAB-0.4T-0.3B é formada por emissão associada aos centros de bismuto em 1320 nm e emissão de banda larga de Tm^{3+} : associada a transição $^3H_4-^3F_4$ em torno de 1470 nm [63]. Em comparação com a amostra dopada com Tm, é claro que a intensidade de emissão da transição $Tm^{3+}: ^3H_4-^3F_4$ na amostra dopada com Bi-Tm é mais intensa em função da transferência de energia.

A intensidade da emissão do $Tm^{3+}: ^3H_4-^3F_4$ cresce inicialmente e, em seguida, decresce com o aumento da concentração de Bi_2O_3 . Quando a concentração de Bi_2O_3 cresce de 0 para 0,3 mol% a intensidade da emissão associada ao bismuto no vidro codopado com Bi e Tm decresce por mais da metade em relação a emissão da amostra dopada com Bi somente (GAB-0T-0.3B) enquanto que a intensidade da emissão da transição $Tm^{3+}: ^3H_4-^3F_4$ é quase 3 vezes maior do que a da amostra dopada somente com Tm. Entretanto, o tempo de vida de fluorescência do nível 3F_4 de Tm^{3+} aumentou de 204 s para 301 s após a codopagem. Estes fatos foram atribuídos à transferência de energia dos centros de bismuto aos íons Tm^{3+} . Os espectros de MIR de vidros GAB - 0.4T - 0B, GAB - 0T - 0.3B e GAB - 0.4T - 0.3B foram também medidos. Nenhuma emissão aparente foi detectada em vidro dopado somente com bismuto, enquanto que as emissões em 1800 nm foram observadas em amostras dopadas com Tm e com Bi-Tm, o que deve ser atribuído à transição $Tm^{3+}: ^3F_4-^3H_6$. Conforme mostrado na inserção à direita da Figura 2.15, a intensidade de emissão no vidro dopado com Bi-Tm é de 1/3 quando comparada com a amostra dopada com Tm. Tal fato foi também à transferência de energia entre centros de bismuto e Tm^{3+} . Com base nos resultados acima, foi proposto um provável mecanismo de transferência de energia em vidros codopados de Bi-Tm. Aqui atribuímos a origem da luminescência ao "bismuto ativo", por exemplo, Bi^+ [30].

Figura 2.14 - Espectro de absorção dos vidros: (a) GAB-0.4T- 0.3B e (b) GAB-0.4T-0B. A inserção mostra (c) a diferença entre os dois espectros e (d) o espectro de absorção de vidro GAB-0T-0.3B entre 300 e 900 nm.

Fonte: (modificada) RUAN, Jian et al. Optics letters, v. 34, n. 16, p. 2486-2488, 2009.

Conforme ilustrado na Figura 2.15, a adição de Bi_2O_3 em vidro dopado com Tm^{3+} resulta numa absorção eficaz a 808 nm devido a centros de bismuto ativo. Neste trabalho, obteve-se uma maior emissão de Tm^{3+} na transição: $^3\text{H}_4 - ^3\text{F}_4$ e aparente diminuição de luminescência na transição de Tm^{3+} : $^3\text{F}_4 - ^3\text{H}_6$.

O tempo de vida do nível $^3\text{F}_4$ em vidros codopados Bi-Tm também foi altamente aumentado. Isso significa que uma maior eficiência quântica pode ser antecipada em vidros codopados Bi-Tm em comparação com vidros $\text{Tm}^{3+} / \text{Ho}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+} / \text{Tb}^{3+}$.

Além disso, a emissão de NIR com amplitude de 300 nm foi obtida pela coexcitação de centros de bismuto e íons Tm^{3+} no vidro.

Figura 2.15 - Espectro de emissão no NIR dos vidros: (a) GAB - 0.4T - 0B, (b) GAB - 0T - 0.3Be (c) GAB - 0.4T - 0.3B. O inset da direita mostra a emissão na região do infravermelho médio. O inset da esquerda mostra intensidade da emissão de Tm e Bi em vidros GAB - 0.4T - y B em função da concentração de Bi_2O_3 .

Fonte: (modificada) RUAN, Jian et al. Optics letters, v. 34, n. 16, p. 2486-2488, 2009.

Esses resultados mostraram que a codopagem de Bi_2O_3 com Tm_2O_3 pode proporcionar uma nova abordagem para a realização da amplificação de banda larga de todas as bandas O, E, S, C e L que serão explicadas mais adiante.

Foi reportado por Zou et al vidros dopados com Bi - Tm em composição de sódio-germânio-galato nomeados como NGG pelo autor e cuja transferência de energia entre Bi e Tm foi demonstrada [16]. Esta transferência pode ser vista na Figura 2.16 a) que mostra que para concentração constante de Bi, a emissão (excitação em 793 nm) diminui quando a concentração de Tm é aumentada até 1 wt%; O inset da mesma figura mostra que o tempo de vida de Bi diminui quando concentração de Tm é aumentada, ainda que a concentração de Bi permaneça constante. Estes fatos demonstram que há transferência de energia de Bi para Tm^{3+} .

Na outra Figura 2.16 b) vemos emissão de Tm em 1450 nm crescendo um pouco na amostra codopada com Bi e Tm, quando há excitação em 980 nm. Da mesma forma nota-se emissão de Tm em 1860 nm para a amostra codopada.

Para excitação em 980 nm, não existe emissão de Tm em 1450 e em 1860 nm nas amostras sem íons de Bi, o que indica que ambas decorrem de processos de transferência de energia de íons de Bi para Tm^{3+} . Os resultados demonstraram que o material é promissor para produção de fontes luminescentes de banda larga e para guias de onda.

Figura 2.16 - (a) Emissão no NIR de vidros NGG com diferentes concentrações de Tm mantendo Bi constante em 1,0 (% em peso). O inset mostra o tempo de vida da emissão do Bi em 1300 nm em função da concentração de Tm. (b) Espectro de emissão normalizado de vidros NGG dopado com Tm (2,0 %), Bi (1,0 %) e codopados com Tm (2,0 %) - Bi (1,0 %) com picos de emissão referentes a excitação com laser 980 nm. O inset mostra os espectros de emissão na região de 1600 - 2200 nm.

Fonte: (modificada) ZHOU, Bo et al. Optics express, v. 19, n. 7, p. 6514-6523, 2011.

Foi reportado por Wang et al a transferência de energia em vidros de fluorgermanato dopados com Bi-Tm [17]. Neste caso foi demonstrada uma banda larga em 1800 nm em vidro de fluorgermanato codopado com Bi e Tm decorrente de processo de transferência de energia entre Bi e Tm; foi assim demonstrada a possibilidade de aplicações com lasers e amplificadores para região do infravermelho médio.

As Figuras 2.17 mostram os espectros de absorção e de Raman das referidas amostras. Podemos notar pelo inset da Figura 2.17 a) que a cor das amostras se altera.

O espectro de absorção mostra superposição entre as bandas de absorção de Tm^{3+} e de Bi.

Figura 2.17 - (a) Espectro de absorção de vidros de fluorgermanato dopados com Tm^{3+} , Bi e codopados Bi/ Tm^{3+} na região de 300-2100 nm. Inset: imagens das amostras correspondentes; (b) Espectro de Raman dos vidros de fluorgermanato codopado com Bi/ Tm^{3+} .

Fonte: (modificada) WANG, W. C. et al. Optical Materials Express, v. 5, n. 6, p. 1250-1258, 2015.

Na Figura 2.18 são mostrados os espectros de emissão para excitação em 808 e 980 nm para as amostras preparadas somente com Bi, somente com Tm e codopadas com Bi e Tm^{3+} . Para excitação em 808nm as amostras dopadas somente com Bi e somente com Tm^{3+} apresentam emissão em 1250 nm e em 1450 nm, respectivamente. Para as codopadas, quando pequenas concentrações de Tm^{3+} são adicionadas observa-se quenching da luminescência de Bi em 1250 nm ocorre e pequeno aumento da emissão do Tm^{3+} em 1450 nm é verificada. Com aumento da concentração de Bi_2O_3 a intensidade da emissão do Tm^{3+} cresce monotonicamente até valor máximo de 8% (em peso) conforme a Figura 2.18a. A emissão na região do infravermelho médio é mostrada na Figura 2.18b.

Podemos notar que a introdução de Bi aumenta levemente a emissão do Tm^{3+} em 1800 nm (referente à transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$); entretanto nenhuma emissão é medida em 1800 nm para a amostra somente dopada com Bi. Para excitação em 980 nm são observadas para as amostras codopadas com Bi e Tm^{3+} , uma diminuição significativa da emissão de Bi em 1330 nm e um aumento da emissão do Tm em 1800 nm, que confirmam a transferência de energia de Bi para Tm^{3+} .

Figura 2.18 - Espectro de emissão nas regiões (a) 1000 - 1540 nm, (b) 1400 - 2200 nm com excitação de laser diodo 808 nm e nas regiões (c) 1280 - 1410 nm, (d) 1400 - 2200 nm para excitação com laser diodo 980 nm.

Fonte: (modificada) WANG, W. C. et al. Optical Materials Express, v. 5, n. 6, p. 1250-1258, 2015.

Q. Yan et al [18] apresentaram vidros com composição $70\text{GeS}_2 - 10\text{Ga}_2\text{S}_3 - 20\text{KBr}$ nomeados de G1- G7 para diferentes concentrações onde: G1 - 0,1% mol Bi; G2 - 0,1 mol% Bi e 0,05 mol% Tm; G3 - 0,1 mol% Bi e 0,1 mol% Tm; G4 - 0,1 mol% Bi e 0,2 mol% Tm; G5 - 0,2 mol% Tm; G6 - 0,6 mol% Bi e 0,2 mol% Tm; G7 - 1,4 mol% Bi e 0,2 mol% Tm. Nos espectros de absorção (Figura 2.19) não é possível observar as bandas característica do Bi devido à alta absorção do background do vidro em questão.

Figura 2.19 - Absorção das amostras G1- G7 dopadas ou codopadas com Bi e Tm com matriz de composição 70 GeS₂ - 10 Ga₂S₃ - 20 KBr.

Fonte: (modificada) YAN, Qiqi et al. J. Am. Ceram. Soc., v. 93, n. 11, p. 3539-3541, 2010.

O espectro de emissão apresentado nas Figuras 2.20 e 2.21 mostram que a emissão em 1470 nm cresce significativamente com aumento da concentração de Tm³⁺. Também é possível notar na Figura 2.20 aumentos da emissão do Bi em 1250 nm para as amostras G1, G2, G3, G4 e G5. Esta emissão está deslocada quando comparada com os vidros óxidos para os quais ela ocorre em 1300 nm já que Bi tem forte dependência com o ambiente do hospedeiro.

Figura 2.20 - Espectro de emissão das amostras G1 - G5 excitadas em 808 nm.

Fonte: (modificada) YAN, Qiqi et al. J. Am. Ceram. Soc., v. 93, n. 11, p. 3539-3541, 2010.

A Figura 2.21 mostra o espectro para as amostras G4, G5, G6 e G7 que têm a mesma concentração de Tm^{3+} ; neste caso observamos que a maior emissão em 1470 nm ocorre para a amostra G4; com aumento da concentração de Bi a emissão de Tm^{3+} diminui, mas ainda é maior do que a da amostra G5 que tem somente Tm^{3+} na composição. O fato de as emissões de G4, G6 e G7 em 1470 nm serem maiores do que G5 indicam transferência de energia entre Bi e Tm^{3+} .

Figura 2.21 - Emissão dos vidros G4 - G7 dos vidros codopados Bi-Tm com matriz de composição $70\text{GeS}_2 - 10\text{Ga}_2\text{S}_3 - 20\text{KBr}$.

Fonte: (modificada) YAN, Qiqi et al. J. Am. Ceram. Soc., v. 93, n. 11, p. 3539-3541, 2010.

Foi reportado por Hau et al [19] vidro de composição $60\text{SiO}_2 - 30\text{Al}_2\text{O}_3 - (10 - x) \text{La}_2\text{O}_3 - 1\text{Bi}_2\text{O}_3 - x\text{Tm}_2\text{O}_3$ (nomeados como SALBT-1 pelo autor) (mol%, $x = 0, 0,05; 0,1; 0,15; 0,18; 0,2$) aonde a concentração de dopagem de Bi se manteve constante em 1% mol e a concentração de Tm foi variada.

A Figura 2.22 mostra o espectro de emissão das diferentes amostras produzidas. Para a amostra preparada sem Tm^{3+} só vemos a emissão de Bi. A medida que a concentração de Tm^{3+} cresce aumenta a emissão em 1800 nm e diminui a do Bi, fato que decorre da transferência de energia de Bi para Tm^{3+} , como explicado para os demais casos.

Figura 2.22 - Espectro de emissão para excitação de 808 nm (potência de 2 W) das amostras SALBT-1 para diferentes concentrações de Tm ($x = 0$; $x = 0,05$; $x = 0,1$; $x = 0,15$; $x = 0,18$; $x = 0,2$ mol%), onde a concentração de Bi se manteve fixa em 1 mol%.

Fonte: (modificada) HAU, Tran Minh et al., v. 132, n. 6, p. 1353-1356, 2012.

Vidros silicatos codopados com Bi e Tm foram estudados [65] da mesma forma que nos resultados apresentados anteriormente foi mostrado para vidros com composição SiO_2 - Ga_2O_3 - Na_2O - Al_2O_3 codopadas com Bi e Tm^{3+} e excitados a 808 nm que a emissão em 1470 nm é aumentada e a relativa a 1860 nm é diminuída (Figura 2.23). Tal fato não foi observado para os vidros fluorgermanatos, anteriormente apresentados, embora tenha sido visto para os vidros germanato ($62GeO_2$ - $15,0Al_2O_3$ - $11,8BaO$ - $11,2Na_2O$) [15] também mostrados.

Isto deve-se ao fato de que a máxima dopagem de Bi usada para os vidros silicato e germanatos não ultrapassou 0,4 e 1,0 mol%; além disto a energia de fônon dos silicatos é muito maior do que a dos fluorgermanatos. Essas são as causas principais da diminuição da emissão em 1800 nm não vista para os fluorgermanatos [17].

Figura 2.23 - Espectro de emissão do infravermelho próximo das amostras de silicato excitadas a 808 nm.

Fonte: (modificada) TANG, Han et al. Journal of Optics, v. 14, n. 12, p. 125402, 2012.

Figura 2.24 - Espectro de emissão na região do infravermelho médio das amostras de silicato excitadas a 808 nm.

Fonte: (modificada) TANG, Han et al. Journal of Optics, v. 14, n. 12, p. 125402, 2012.

Para excitação a 980 nm nenhuma emissão relacionada a Tm^{3+} foi medida para amostras simplesmente dopadas com Tm^{3+} ; entretanto para as codopadas com Tm e Bi foi medida a emissão em 1860 nm referente a transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$. Todos esses fatos indicam a presença de transferência de energia entre Bi e Tm^{3+} .

Figura 2.25 - Espectro de emissão na região do infravermelho próximo e médio das amostras de silicato excitadas a 980 nm.

Fonte: (modificada) TANG, Han et al. Journal of Optics, v. 14, n. 12, p. 125402, 2012.

Também foi reportado transferência de energia entre os íons: Bi^+ e Ho^{3+} e Bi^+ e Er^{3+} em vidros com diferentes composições para aplicação de luminescência com bandas largas e amplificadores de guia de onda óptica no infravermelho próximo e médio.

As Figuras 2.26 e 2.27 mostram diferentes trabalhos onde ocorreu processo de transferência de energia de energia entre íons Bi^+ e Ho^{3+} .

As Figuras 2.28, 2.29, 2.30 e 2.31 mostram um trabalho onde foi verificado processo de transferência de energia de energia entre íons Bi^+ , Er^{3+} e Tm^{3+} .

Foi reportado por Sheng et al [20] vidros de borofosfato codopados com bismuto e hólmio (Ho). A figura a seguir ilustra esse processo de transferência de energia onde vemos que a emissão de Ho é significativamente acentuada na presença de Bi, isso mostra a versatilidade dos íons de bismuto na presença de diversas TRs.

Figura 2.26 - Espectro de emissão de amostras vítreas de borofosfato codopadas com Ho - Bi e dopada com Ho excitadas com laser diodo 445 nm.

Fonte: (modificada) SHENG, Qiuchun; WANG, Xiaolin; CHEN, Danping. Journal of the American Ceramic Society, v. 95, n. 10, p. 3019-3021, 2012.

Xu et al. estudou vidros e filmes finos de composição $5\text{Na}_2\text{O}-20\text{MgF}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3-55\text{GeO}_2-x\text{BiF}_3-y\text{HoF}_3$ ($x=2, y=0, 1; x=0, y=1$) (em mol%) dopados com Bi e codopados com Bi e Ho [21]. A Figura 2.27 mostra resultado em que a emissão do Ho^{3+} é aumentada na presença de Bi; esse último tem por sua vez sua emissão totalmente diminuída em decorrência da transferência de energia estabelecida com Ho^{3+} .

Figura 2.27 - Espectros fotoluminescentes de filmes excitados com laser diodo de 808 nm. A luminescência (a) e (b) foi medida por detectores InSb e InGaAs, respectivamente.

Fonte: (modificada) XU, Beibei et al. Journal of Materials Chemistry C, v. 2, n. 14, p. 2482-2487, 2014.

Foi reportado por Hau et al vidros com composição de aluminosilicato de lantânio (SAL) dopados com bismuto, Tm^{3+} e Er^{3+} [22]; as figuras a seguir (Figuras 2.28 a 2.31) mostram emissão de amostras dopadas com érbio e túlio. Na Figura 2.28 é mostrado o comportamento de amostras com mesma concentração de Er^{3+} e Bi e aumentando Tm^{3+} .

Figura 2.28 - Espectro de fluorescência do vidro SALBTE-2 sobre excitação de laser diodo 808 nm.

Fonte: (modificada) HAU, Tran Minh et al. J. Phys. Chem. Solids, v. 73, n. 9, p. 1182-1186, 2012.

Nas figuras seguintes são mostrados efeitos para diversos comportamentos. Na Figura 2.29 é mostrado o comportamento de amostras com mesma concentração de Tm^{3+} e Bi e aumentando Er^{3+} .

Figura 2.29 - Espectro de emissão normalizado no NIR do vidro SALBTE-3 sobre excitação de laser diodo 808 nm.

Fonte: (modificada) HAU, Tran Minh et al. J. Phys. Chem. Solids, v. 73, n. 9, p. 1182-1186, 2012.

Na Figura 2.30 são mostrados separadamente as emissões de Bi^+ , Er^{3+} e Tm^{3+} dos vidros SAL para as concentrações iniciais de cada dopante.

Figura 2.30 - Emissão Normalizada dos vidros SAL dopados separadamente com Bi, Tm ou Er.

Fonte: (modificada) HAU, Tran Minh et al. J. Phys. Chem. Solids, v. 73, n. 9, p. 1182-1186, 2012.

Na sequência (Figura 2.31) mostram-se amostras com mesma concentração de Tm^{3+} e Er^{3+} e aumento da concentração de Bi.

Figura 2.31 - Emissão dos vidros SAL com todos os dopantes onde a concentração de Tm e Er se manteve fixa (0,4 mol% e 0,1 mol% respectivamente) e a concentração de Bi foi variada entre 1- 4 mol%).

Fonte: (modificada) HAU, Tran Minh et al. J. Phys. Chem. Solids, v. 73, n. 9, p. 1182-1186, 2012.

Peng et al demonstraram que a emissão do érbio em 1500 nm pode ser aumentada pela presença de íons de Bi [23]; isto foi demonstrado em vidros com a composição germânio-alumínio e está mostrado na Figura 2.32. Notamos que a amostra preparada com 0,5 mol% de Er tem sua emissão acentuada quando é acrescentado 0,5 mol% de Bi. Este estudo mostra um novo procedimento para melhorar desempenho de dispositivos ópticos dopados com érbio que operem na terceira janela de telecomunicação.

Figura 2.32 - (a) Espectro de absorção das amostras dopadas com Bi e codopadas Er-Bi. Inset: imagens das amostras GA0B0.5E e GA0.5B0E. (b) Espectro de emissão das amostras GA0.5B0E, GA0.5B0.5E, GA0B0.5E e GA0.5B1.5E excitadas com laser diodo 808 nm.

Fonte: (modificada) PENG, Mingying et al. Optics express, v. 19, n. 21, p. 20799-20807, 2011.

2.3.2 Mecanismo de transferência de Energia

A seguir apresentamos os mecanismos de transferência de energia que ocorrem entre os centros luminescentes Bi^{3+} para o íon de TR Tm^{3+} quando excitados com laser diodo de 808 nm segundo o diagrama da Figura 2.33, aonde os principais processos observados estão relacionados com o crescimento da emissão do íon Tm^{3+} para 1,8 e 1,45 μm (1800 e 1450 nm) devido a transferência de energia.

Figura 2.33 - Transferência de energia de centros luminescentes Bi^{3+} para Tm^{3+} em vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$.

Fonte: Autor

O diagrama apresentado na Figura 2.33 ilustra a transferência de energia dos centros Bi^{3+} para íons Tm^{3+} [66]. Após a excitação com laser diodo de 808 nm, os íons Tm^{3+} são excitados do estado fundamental para o nível $^3\text{H}_4$ de onde ocorre a emissão de luz em 1450 nm devido à transição do nível $^3\text{H}_4$ para $^3\text{F}_4$.

Em seguida ocorre a transição do nível $^3\text{F}_4$ para o nível $^3\text{H}_6$, com emissão de luz de 1800 nm. Uma relaxação cruzada RC ($^3\text{H}_6; ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4; ^3\text{F}_4$) pode ocorrer, contribuindo para reduzir a intensidade da luz emitida em 1450 nm. Por outro lado, íons de Bi^{3+} são excitados para o nível $^1\text{D}_2$ e decaem não radiativamente para os níveis $^3\text{P}_2$ e $^3\text{P}_1$. A partir dos 3 níveis de energia de Bi^{3+} ocorre transferência de energia para os íons Tm^{3+} , ressalta-se que as transferências de energia $^3\text{P}_2$ e $^3\text{P}_1$ são secundárias e a principal transferência é do nível $^1\text{D}_2$. A transferência de energia dos íons de Tm^{3+} para os íons de Bi^{3+} é menos eficiente conforme será mostrado através do “quenching” associado à transição $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{P}_0$ centrada em ~1200 nm.

2.4 Aplicações de vidros de bismuto

2.4.1 Aplicações das bandas de telecomunicação

Seguem considerações acerca de “janelas” de telecomunicações [67].

- A primeira janela de 800-900 nm foi usada originalmente para diodos de laser baseados em AlGaAs/GaAs e diodos emissores de luz (LEDs) e serviu como transmissores e Fotodiodos de silício e foram adequados para os receptores. No entanto, as perdas de fibras são relativamente elevadas na região, e amplificadores de fibra não estão bem desenvolvidos para esta região espectral. Portanto, a primeira janela de telecomunicações só é adequada para a transmissão de curta distância.
- A segunda janela de comprimentos de onda de telecomunicações está localizada em torno de 1300 nm, região em que a perda de fibras de sílica é muito menor. Esta janela foi originalmente usada para a transmissão de longa distância.
- A terceira janela de telecomunicações, que agora é usada amplamente está localizada em comprimentos de onda em torno de 1500 nm.
- A segunda e terceira janelas de telecomunicações estão subdivididas nas seguintes bandas de comprimento de onda.

Tabela 2.6 - Bandas de telecomunicação [67].

Banda	Descrição	Comprimento de onda
O	Original	1260 - 1360 nm
E	Estendida	1360 - 1460 nm
S	Comprimento de onda curto	1460 - 1530 nm
C	Convencional (“janela do érbio”)	1530 - 1565 nm
L	Comprimento de onda longo	1565 - 1625 nm
U	Comprimento de onda ultra longo	1625 - 1675 nm

A segunda e a Terceira bandas de telecomunicação foram originalmente separados por um pico pronunciado por volta de 1400 nm, mas elas podem ser unidas com eficiência com fibras avançadas que não contenham este pico [67].

2.4.2 Amplificadores ópticos de banda larga no NIR

Um amplificador óptico é um dispositivo que amplifica um sinal óptico diretamente. Em amplificadores de fibra dopados e lasers em massa, a emissão estimulada em meios de ganho provoca amplificação da luz de entrada.

Os amplificadores ópticos são o elemento mais essencial dos modernos sistemas de comunicação por fibra óptica, ampliando continuamente o alcance das arquiteturas de multiplexação por divisão de comprimento de onda.

Os amplificadores de fibra dopados são amplificadores ópticos que utilizam uma fibra óptica dopada como meio de ganho para amplificar um sinal óptico. O sinal a ser amplificado e um laser de bomba são multiplexados na fibra dopada, e o sinal é amplificado através da interação com os íons de dopagem.

O exemplo mais comum é o amplificador de fibra dopado com érbio, onde o núcleo de uma fibra de sílica é dopado com íons trivalentes de érbio e pode ser eficientemente bombeado com um laser a um comprimento de onda de 980 nm ou 1480 nm, e exibe ganho em 1550 nm. No entanto, a importância de 1300 nm para a comunicação óptica é que a região de dispersão zero natural da fibra de vidro de sílica e a distorção temporal dos pulsos ópticos transferidos podem ser minimizadas neste comprimento de onda [68]. Fujimoto et al. primeiro apontou que a emissão ampla a 1250 nm com 800 nm de excitação de um vidro de sílica dopado com bismuto seria útil como um material de núcleo de um amplificador óptico em comprimento de onda de dispersão zero [68].

A configuração experimental é mostrada na Figura 2.34. Um laser semiconductor de 800nm e um laser semiconductor de 1300 nm foram utilizados como fontes de excitação e provas, respectivamente. Estes dois feixes foram colimados por lente. O feixe de prova foi cortado a 200 Hz por um chopper e foi sobreposto no feixe de excitação. Os feixes sobrepostos foram focados numa amostra utilizando uma lente com 100 mm de comprimento focal. O feixe de prova amplificado foi detectado por um detector de semiconductor de germânio eliminando o feixe de excitação com filtros de transmissão infravermelhos.

Os impulsos elétricos detectados foram exibidos por um osciloscópio digital. Os resultados do ganho são mostrados na Figura 2.35. O feixe de sonda cortado de 1300 nm sem excitação é representado pela curva (a), o feixe com excitação pela curva (b). A potência de excitação de 2,0 W foi focada na amostra e a distância focal foi de cerca de 0,5 mm de diâmetro. O ganho óptico é calculado em 1,19 e, portanto, o coeficiente de ganho g é $0,663 \text{ cm}^{-1}$. É claro que o feixe de sonda aumenta com a excitação. Ambos os sinais entre 4 e 6 ms são zero e, portanto, não foi detectada nem emissão espontânea nem vazamento do feixe de excitação. O ganho óptico aumentou linearmente com o aumento da potência de excitação até 2,0 W. Após este trabalho inicial, as demonstrações de amplificação óptica baseadas em meios de vítreos foram mostradas, conforme listado na Tabela 2.7 [9]. Zhou et al. relataram amplificação óptica a partir de vidros: GAB: $96,5\text{GeO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,5\text{Bi}_2\text{O}_3$ e GSAB: $79,5\text{GeO}_2 - 17\text{SiO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,5\text{Bi}_2\text{O}_3$ (em % molar) [9,38]. Pode-se observar que a dependência espectral medida do ganho óptico se assemelha ao espectro de fluorescência. O maior ganho a 1272 nm de amostras de GAB e GSAB chega a 3,65 e 6,73 dB, respectivamente. Os valores são maiores do que os resultados relatados em vidros de sílica dopados com bismuto [68]. O ganho eficiente de 1272 a 1348 nm demonstra que os vidros GAB e GSAB podem ser utilizados como um amplificador de banda larga especialmente na segunda janela de telecomunicações uma vez que não existe nenhum amplificador apropriado exceto para o amplificador de fibra de fluoreto dopado com praseodímio nesta janela.

Tabela 2.7 - Ganho interno obtido para diferentes composições em vidros bulk aonde os melhores resultados foram obtidos para amostras de germanato [38].

Amostra	Fonte de Laser (nm)	Potência de bombeamento (W)	Comprimento de onda de emissão (nm) não entendi	Ganho máximo (dB)
GAB	980	1,12	1300-1560	3,65 - 0,95
GSAB	980	1,12	1300-1560	6,73 - 2,3

Figura 2.34 - Ganho interno dependente do comprimento de onda de 1272 até 1348 nm com potência de excitação de 1.12 W. O ganho em 1560 nm também foi medido. É também exemplificado o digrama do arranjo: (a) Laser diodo variável de 1300 e 1560 nm como laser de sinal; (b) Laser diodo 980 nm como laser de excitação; (c) chopper; (d) lente com foco de 100mm; (e) lente com foco de 50 mm; (f) amostra, (g) filtro, (h) lente com foco de 25 mm, (i) detector InGaAs e (j) osciloscópio digital. M1 e M2 são espelhos.

Fonte: (modificada) ZHOU, Shifeng et al., Applied physics letters, v. 91, n. 6, p. 061919, 2007.

Figura 2.35 - Ganho interno em 1300 e 1560 nm em função do bombeamento.

Fonte: (modificada) ZHOU, Shifeng et al., Applied physics letters, v. 91, n. 6, p. 061919, 2007.

J. Ren et al. reportou uma amostra de composição $80\text{GeO}_2 - 10\text{MgO} - 10\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{Bi}_2\text{O}_3$ (mol %) dopada com bismuto aonde se mostra amplificação óptica em 1300 nm [10]. O arranjo experimental e resultados das medidas de amplificação serão mostrados nas Figuras 2.36 e 2.37 respectivamente.

Também foi reportado por J. Ren et al. em outro trabalho amplificação em vidros com sílica [11] de composição $50\text{SiO}_2 - 30\text{GeO}_2 - 15\text{MgO} - 5\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{Bi}_2\text{O}_3$ (mol%) cujos espectros de fluorescência excitados com laser 808 e 980 nm serão mostrados na Figura 2.38.

Figura 2.36 - Arranjo experimental. a: Laser diodo de 808 nm como fonte de excitação; b: Laser diodo variável de 1311 nm como feixe de sonda; c: Chopper; d: Lente com foco de 500 mm; e: vidro (amostra); f: filtro; g: Detector InGaAs; M1, M2 e M3 são Espelhos.

Fonte: (modificada) REN, J. et al. Applied Physics B, v. 88, n. 3, p. 363-366, 2007.

Figura 2.37 - Ganho interno em função do comprimento de onda do feixe de sonda variando de 1272 nm até 1348 nm (com potência de excitação de 0.8W). O pontilhado e a curva representam o ganho interno e o espectro de fluorescência, respectivamente, excitado com laser diodo 808 nm.

Fonte: (modificada) REN, J. et al. Applied Physics B, v. 88, n. 3, p. 363-366, 2007.

Figura 2.38 - Espectro de fluorescência do vidro de composição $50\text{SiO}_2 - 30\text{GeO}_2 - 15\text{MgO} - 5\text{Al}_2\text{O}_3 - 1\text{Bi}_2\text{O}_3$ (mol%). A linha contínua representa a curva de fluorescência medida; A linha tracejada representa a curva Gaussiana de ajuste. (a) Espectro de fluorescência excitado com laser diodo 980 nm; (b) Espectro de fluorescência excitado a 808 nm.

Fonte: (modificada) REN, J. et al. Applied Physics B, v. 88, n. 3, p. 363-366, 2007.

2.4.3 Laser de fibra dopado com bismuto

O primeiro laser de fibra dopado com bismuto foi demonstrado em 2005 usando fibra de vidro de alumino-silicato por Dianov et al. [69]. Com lasers CW obteve-se comprimentos de onda 1146, 1215, 1250 e 1300 nm após bombeamento a $\lambda_p = 1064$ nm. O comprimento de onda de corte da fibra ativa foi de 1000 nm, o coeficiente de absorção no comprimento de onda da bomba numa fibra utilizada foi de 55 dB. Pares de redes de Bragg com as refletividades de 3 e 20 dB para os comprimentos de onda acima foram escritos em fibras de germano-silicato com o comprimento de onda de corte a 1100 nm. O caráter de dois modos de propagação de radiação nestas fibras resultou em perdas ópticas parciais em emendas com a fibra ativa. Os parâmetros de laser foram medidos a comprimentos de onda 1146 nm e 1215 nm.

Figura 2.39 - Ganho líquido para a peça de fibra dopada com Bi de 38 m de comprimento bombeada a 1343 nm de comprimento de onda.

Fonte: (modificada) DVOYRIN, V. V. et al Optics Express, v. 16, n. 21, p. 16971-16976, 2008.

Figura 2.40 - Regiões espectrais dos atuais lasers de terras raras eficientes. O retângulo superior indica a região de comprimento de onda que pode ser potencialmente coberta por lasers de fibra Bi.

Fonte: (modificada) BUFETOV, I. A.; DIANOV, Laser Physics Letters, v. 6, n. 7, p. 487, 2009.

A potência de saída máxima obtida após o bombeamento em 5W foi 460 mW a 1146 nm e 400 mW a 1215 nm. O limiar do laser a 1146 nm foi de 420 mW, e a eficiência da inclinação recalculada para a potência de entrada foi de 10,2%. O limiar do laser a 1215 nm foi de 890 mW e a eficiência de inclinação foi de 14,3 %. O eixo vertical mostra a potência de saída máxima dos lasers de fibra de onda contínua que operam a comprimentos de onda correspondentes. Os círculos no eixo horizontal mostram os comprimentos de onda de bombeamento, com a cor dos círculos indicando os comprimentos de onda correspondentes gerados. Atualmente, os lasers de fibra dopadas com bismuto operam na região espectral de 1140 - 1550 nm. No entanto, dada a região espectral mais larga associada com óculos e fibras dopadas com Bi, novos lasers de comprimento de onda esperam ser desenvolvidos.

2.5 Produção de filmes finos de $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ para amplificadores de IR

De forma genérica para aplicações diversas os filmes finos representam uma camada de material isolante, semicondutor ou condutor ou orgânico, cuja espessura pode variar entre 1 nm a 20.000 nm. Podem então ser utilizados em circuitos integrados, mídias de gravação como DVD's e discos blue-ray, células solares, células de combustível, fibras ópticas, sensores, amplificadores, detectores e proteção contra agentes químicos e assim por diante [70]. Passamos a expor alguns resultados referentes a processos de produção de filmes finos baseados em $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ produzidos por sputtering.

2.5.1 Outras aplicações de amostras formadas por $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$

No LTMFO da Fatec - SP têm sido desenvolvidos diversos filmes finos vítreos com composição à base germanato e telureto utilizando a técnica Magnetron Sputtering; entre estes filmes temos os formados por Bi_2O_3 que possuem características interessantes como alto índice de refração, baixa energia de fônon elevado band - gap, permissividade dielétrica, fotocondutividade e fotoluminescência [71-75]. Com o reagente Bi_2O_3 forma-se matriz binária com óxido de germânio (GeO_2), e reproduz-se assim o sistema conhecido na literatura como $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ [76] que foi estudado pelo grupo em diversas situações.

Tal matriz, em vidros na forma bulk, já foi explorada pelo grupo, com diversas composições, dopadas com íons de TRs (Eu^{3+}) contendo NPs metálicas (Au) e semicondutoras (Si).

Foi constatado em tal matriz fenômenos como piezoeletricidade estimulada via laser, não linearidade óptica de terceira ordem e aumento luminescente de íons de terra-rara na região do visível e infravermelho próximo pela presença de NPs metálicas e semicondutoras [1,77-79]; Recentemente em tese de doutorado do grupo forma produzidos guias de onda dopados com Yb^{3+} e Er^{3+} e NPs semicondutoras [80]; ressalta-se ainda a emissão proveniente da própria matriz que foi aumentada pela incorporação de NPs de prata [5, 81].

Os fatos expostos acima motivaram a escolha de tal matriz para o trabalho em questão.

Expomos a seguir alguns resultados obtidos pelo grupo.

Para amostras de composição $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ dopadas com Eu e Au estudadas pelo grupo [1] vemos aumento na emissão do íon de terra rara devido as NPs de ouro segundo o efeito plasmônico conforme a Figura 2.41.

Figura 2.41 - Espectro de luminescência das amostras com diferentes tempos de tratamento (excitação com laser 405 nm). O espectro para amostra dopada com 0,5 % em peso de Eu_2O_3 e sem NPs metálicas também são mostrados para ilustrar o aumento na luminescência.

Fonte: (modificada) KASSAB, Luciana RP et al. Applied Physics Letters, v. 94, n.10, p. 101912, 2009.

Para amostras de composição $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ dopadas com Er e Si estudadas pelo grupo [79] vemos aumento na emissão do íon de terra rara devido ao silício conforme a Figura 2.42.

Figura 2.42 - Espectro do infravermelho-visível (“upconversion” e “downconversion”) em vidros $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ dopados com Er^{3+} e com nanocristais de silício (excitação com laser 980 nm). a, b Amostras fundidas a 800 °C.

Fonte: (modificada) DA SILVA, Diego S. et al. Applied Physics B, v. 121, n. 2, p. 117-121, 2015.

Para amostras de composição GeO_2 - Bi_2O_3 dopadas com Ag vemos aumento na emissão do íon de bismuto devido às NPs de prata segundo efeito plasmônico; os demais tratamentos (12h, 24h, 48h) prejudicaram a emissão e indicam grande proximidade entre os centros de bismuto e as NPs de prata e transferência de energia dos íons de bismuto para as partículas de prata conforme a Figura 2.43.

Figura 2.43 - Espectro de emissão das amostras de composição GeO_2 - Bi_2O_3 com 1% AgNO_3 em peso.

Fonte: Autor

2.5.2 Produção dos alvos com a composição Bi_2O_3 - GeO_2

Foram produzidos alvos cerâmicos, pois foi observado em trabalhos anteriores do grupo que a utilização de alvos vítreos era inviável [82]. Inicialmente foram estabelecidos os procedimentos para a fabricação destes alvos, para em seguida ser realizada a produção dos filmes finos.

Para a produção do alvo referente à matriz (Bi_2O_3 - GeO_2), foi escolhida a composição 41,6 Bi_2O_3 – 58,4 GeO_2 (% em peso), pelos motivos já expostos anteriormente sobre trabalhos anteriores realizados pelo grupo LTMFO da Faculdade de Tecnologia de São Paulo [1,82]. A Figura 2.44 mostra o processo de fabricação dos alvos cerâmicos. Parâmetros como o tempo e a temperatura de sinterização (3 horas, 690°C) foram escolhidos de forma a garantir a estabilidade do alvo.

Figura 2.44 - Processos de fabricação dos alvos cerâmicos (a), reagentes constituintes do alvo no molde antes da prensagem (b) alvo cerâmico após o tratamento térmico de sinterização (c).

Fonte: Da Silva, D.M. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (2015).

2.5.3 Obtenção e caracterização dos filmes finos $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$

Os parâmetros usados para deposição com alvo $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ basearam-se em resultados anteriores do grupo; variando-se a potência (de 40 a 70W) e pressão de trabalho (de 3,1 a 7,0 mTorr) e tempo de tratamento após a deposição (400 a 480 °C).

O melhor filme obtido teve como parâmetros: potência de 70W no eletrodo do alvo BGO, pressão de 5,0 mTorr, temperatura de tratamento térmico 440°C por 3 horas.

Figura 2.45 - Espectro de transmissão do filme $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ após tratamento térmico a 440°C durante 3h.

Fonte: Da Silva, D.M. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (2015).

Em trabalho anterior do grupo também foi possível a fabricação de guias de onda para amplificação no IR mostrando a viabilidade da matriz $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ para o processo desejado, conforme é mostrado na Figura 2.46. Também foram feitas medidas de emissão e tempo de vida nas amostras. A emissão centrada em 1150 nm referente aos centros ativos de Bi para excitação em 980 nm foi detectada em todos os filmes como mostra a Figura 2.47. Medidas de emissão permitiram estudar a influência de NPs de Si em guias de onda com estrutura pedestal codopados com Yb^{3+} e Er^{3+} e são mostrados também na Figura 2.47. Todos esses resultados mostram a possibilidade de fabricar alvos e filmes finos por sputtering a partir da composição $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ e motivam trabalhos futuros com aplicações em amplificadores dopados com Tm^{3+} para atuarem na região do IR.

Figura 2.46 - Imagens de MEV do guia de onda pedestal construído com filme $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ e estrutura pedestal fabricada com processo alterado.

Fonte: Da Silva, D.M. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (2015).

Figura 2.47 - Espectro de emissão dos filmes BGOErYb2 e BGOErYbSi2 tratados à 440°C durante 3 horas.

Fonte: Da Silva, D.M. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (2015).

A Figura 2.48 mostra a emissão do bismuto para filmes preparados com diferentes concentrações de íons de érbio, itérbio e NPs de Si; podemos ver alteração na emissão (intensidade e posição do pico) em função da combinação dos diversos mecanismos de transferência de energia entre o bismuto e os íons de terras raras.

Figura 2.48 - Espectro de emissão para filmes preparados com diferentes concentrações de íons de érbio, itérbio e NPs de Si.

Fonte: Da Silva, D.M. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (2015).

2.6 Efeito plasmônico

Com o avanço tecnológico, descoberta e controle das NPs e a aprimorada manipulação dos materiais, o interesse nos fenômenos associados à interação da luz com as NPs metálicas se tornou essencial para expandir as aplicações dos materiais. Neste trabalho serão abordados os efeitos causados pela absorção de luz pelas NPs metálicas que é descrita por uma oscilação coerente dos elétrons, induzida por interação com o campo eletromagnético [83,84] e aplicações fotônicas provenientes do aumento do campo local na vizinhança dos íons das NPs [85], onde esses efeitos podem alterar algumas propriedades dos materiais [86].

Existe um modelo muito utilizado, o modelo clássico de Mie, onde descreve a interação da radiação eletromagnética, a qual resulta na oscilação coletiva dos elétrons de condução, que são denominados plasmons superficiais ou plasmons de superfícies, que induz o surgimento de momento de dipolo (Figura 2.49).

Assim quando as NPs metálicas são excitadas por radiação eletromagnética ocorrem oscilações da nuvem eletrônica (dos elétrons na superfície do metal) os plasmons superficiais com específicos comprimentos de onda ou bandas de absorção associadas ao plasmon superficial. Assim plasmons superficiais são as oscilações coletivas dos elétrons livres das camadas superficiais das partículas metálicas decorrentes da interação delas com o campo eletromagnético [85 - 88] e aparecimento de campo local intenso nas redondezas das NPs.

A frequência associada às bandas de absorção dos plasmons superficiais depende de algumas características, como: tipo de material (ouro, prata, etc.); distribuição de tamanho das NPs; formato das NPs e características do material hospedeiro [89].

Figura 2.49 - Oscilação plasmônica de superfície de uma esfera, com o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução em relação ao núcleo.

Fonte: PRASAD, Paras N. Introduction to biophotonics. John Wiley & Sons, 2004.

Os fenômenos da plasmônica já eram utilizados pelos alquimistas, claro, sem saber exatamente os efeitos. Sabiam apenas que juntando um elemento ao outro ocorria um determinado fenômeno. Há vários na literatura que abordam esse tema hoje [90].

Existem duas teorias clássicas de espalhamento de luz que explicam a característica do pico de absorção relacionado à ressonância dos plasmons de superfície. São a teoria de espalhamento de luz de Mie e a teoria do elétron livre de Drude [91, 92]. A teoria de Mie descreve que abaixo de um tamanho característico (15 nm para Ag e 25 nm para Au), o efeito eletrodinâmico do aumento do campo local se torna dependente do raio R da partícula [91].

Portanto, a seção de choque de extinção para NPs menores que o comprimento de onda incidente ($2R \ll \lambda$) é dada por [91]:

$$\alpha(\omega) = \frac{9Vn^3\omega}{c} \frac{\epsilon_{m2}(\omega)}{[\epsilon_{m1}(\omega) + 2n^2]^2 + \epsilon_{m2}(\omega)^2} \quad (2.2)$$

Onde n é o índice de refração do meio hospedeiro, V é o volume da NP, dada por $V = (4\pi/3)R^3$, ω é a frequência angular da radiação incidente e $\epsilon_m = (\epsilon_{m1} + i\epsilon_{m2})$ é a função dielétrica da NP, formada pela parte real (ϵ_{m1}) e parte imaginária ($i\epsilon_{m2}$) [85].

O máximo de absorção corresponderá à seguinte condição de ressonância $\epsilon_{m1} = -2n^2$, quando ϵ_{m2} é pequeno ou fracamente depende da frequência ω . ϵ_m pode variar para NPs metálicas de mesma composição e diferentes tamanhos devido ao efeito intrínseco que é a dependência da banda de plasmon, com o tamanho que dependem de ϵ_m com o tamanho das NPs [86].

Existem dois tipos de contribuições para constante dielétrica do metal, para metais nobres como o ouro. O primeiro refere-se aos os elétrons das camadas internas d que descrevem transições interbandas (dos orbitais d para a banda de condução). A segunda por sua vez refere-se aos elétrons livres.

A segunda contribuição é descrita pelo modelo de Drude [92]:

$$\epsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.3)$$

Onde, ω_p é a frequência de plasmon do metal (*bulk*) e γ é a constante de amortecimento (*damping*).

O espalhamento dos elétrons na superfície é de igual importância comparado a um metal, em que γ recebe contribuições de espalhamento elétron-elétron e elétron-fônon. Tal espalhamento cria um termo de amortecimento γ que é inversamente proporcional ao raio R da NP. Esta dependência com o tamanho da NP introduz a dependência com o tamanho em $\epsilon_D(\omega)$ (ϵ_{m1} na Equação 2.2). Há um evento importante que ocorre quando há distorções de ordem superior (como quadrupolo) na nuvem eletrônica em NPs de maior tamanho.

Com o aumento da NP as distorções na nuvem eletrônica de ordem superior induzem um deslocamento ainda maior das condições de ressonância.

Nas NPs de tamanhos maiores, este efeito corresponde ao efeito extrínseco do tamanho [93]. A banda de plasmon mostrada na Figura 2.50, compreendida entre 400 e 550 nm refere-se à NPs com diâmetros menores. A formação da NP, seu formato e tamanho, vão depender da energia de ativação do sistema (tempo e temperatura de tratamento térmico) e do ambiente hospedeiro (matriz) na qual a NP está inserida.

Figura 2.50 - Interferência da forma das NPs na posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais, em coloides com NPs de prata.

Fonte: (modificada) MOCK, J. J. et al. The Journal of Chemical Physics, v. 116, n. 15, p. 6755-6759, 2002.

As NPs podem ser incorporadas em uma matriz através dos métodos de fusão-solidificação rápida, sol-gel, sputtering, troca iônica e implantação iônica. A formação da NP (seu formato e tamanho) depende do processo de nucleação usado e do ambiente hospedeiro na qual a NP está inserida (matriz).

No caso da nucleação por tratamento térmico, a forma e o tamanho dependem do tempo e temperatura de tratamento térmico.

Figura 2.51 - Imagens de campo óptico escuro juntamente com imagens de microscopia de partículas de ouro individual (a) Imagens de microscópio eletrônico de varredura e campo óptico escuro (b) Espectro de espalhamento que mostra o deslocamento do plasmon conforme o tamanho da partícula.

Fonte: (modificada) KUWATA, Hitoshi et al. Applied physics letters, v. 83, n. 22, p. 4625-4627, 2003.

Para confirmar o efeito da distância entre NP e TR Pillionet et al. [94] produziu o sistema multicamadas mostrado na Figura 2.52 com o objetivo de comprovar o aumento da luminescência da camada emissora em função de diferentes distâncias entre 5 e 20 nm como citado na literatura.

Através da variação da distância d (entre 0 e 50 nm) do espaçador Y_2O_3 foi possível verificar a variação da luminescência que teve valor crescente de 0 a 20 nm; o valor máximo para luminescência ocorreu quando o espaçador estava a distância de 20 nm, após isso a luminescência decaiu para os valores de 30 nm e 50 nm.

A camada emissora possuía picos de emissão mais destacados em 620 e 710 nm e é possível dizer através do teste realizado que a distância entre a NP e a TR é fundamental para o aumento da luminescência da TR.

Figura 2.52 - (a) Um esquema de multicamadas consistindo de uma camada emissora $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ separada por uma distância d de duas camadas de Ag Nps por uma camada passiva espaçadora de Y_2O_3 , (b) imagem de microscópio eletrônico de transmissão da camada de Ag Nps e do tamanho médio das Nps no inset, (c) Espectro de luminescência da camada emissora $\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ para diferentes valores de distância d com excitação de 532 nm.

Fonte: (modificada) PILLONNET, A. et al. Applied Physics Letters, v. 100, n. 15, p. 153115, 2012.

A luminescência dos íons terras-raras pode ser alterada pelas NPs metálicas. Os três efeitos plasmonicos que podem interferir nas propriedades radiativas e não radiativas de íons de terras-raras são:

- **Aumento do campo local** - Em torno dos íons de terras-raras devido à presença das NPs metálicas que aumenta a densidade de íons de terras - raras que são excitados, aumentando a emissão luminescente. Para NPs facetadas e agregados o aumento do campo local é maior com relação as partículas esféricas pequenas isoladas [88].
- **Transferência de energia entre os íons de TRs e as NPs** – Esta interação pode introduzir um canal adicional de decaimento não-radiativo, que depende da distância entre o íon e a NP. Assim, íons mais próximos do que 5 nm da superfície

das NPs têm geralmente sua luminescência diminuída, pois as pequenas distâncias favorecem a transferência de energia entre os íons de terras-raras e as NPs que a transfere para matriz com emissão de fônons. Assim, a relaxação não radiativa é dominante e ocorre a diminuição da luminescência. Para distâncias maiores do que 5 nm pode haver aumento da luminescência por transferência de energia das NPs para as terras-raras, se a frequência da radiação incidente estiver próxima da do plasmon superficial.

- **Aumento da Taxa Radiativa** – Interação entre o íon de terra-rara e uma nanoestrutura metálica que aumenta a taxa radiativa intrínseca do íon de terra-rara. Assim tempo de vida radiativo é diminuído na presença das NPs metálicas.

Assim quando a frequência do laser de excitação estiver próxima à do plasmon superficial, para distâncias compreendidas entre 5 nm e 20 nm, o aumento da luminescência pode ser favorecido, tanto pelo aumento do campo local, como pela transferência de energia, como demonstrado na Figura 2.53.

Entretanto o efeito mais intenso das nanopartículas ocorrerá quando a frequência da radiação incidente estiver próxima da do plasmon superficial e também da associada à luminescência dos íons de terras raras.

Figura 2.53 - Aumento do campo local dos íons Tm^{3+} pelas NPs de prata e transferência de energia dos íons Bi^{3+} para Tm^{3+} . Íons sob ação do campo local por estarem em distância adequada estão contornadas de lilás.

Fonte: Autor.

O procedimento a ser usado para nucleação de NPs foi desenvolvido pelo grupo e está baseado em tratamento térmico; vários trabalhos do grupo foram publicados mostrando o aumento da luminescência em vidros germanatos e teluretos dopados com íons de terras raras por meio de NPs metálicas.

Neste trabalho estaremos estudando a interferência das NPs metálicas nas emissões de elementos da matriz, portanto na ausência de íons de terras raras; essas emissões estão associadas aos centros luminescentes de Bi^+ , conforme reportado na literatura.

3 Materiais e métodos

3.1 Produção dos vidros

3.1.1 Processo de produção dos vidros

Apresentamos na Figura 3.1 as etapas para produção dos vidros preparados com íons de terras raras com e sem NPs metálicas.

Figura 3.1 - Etapas correspondentes aos processos de confecção das amostras vítreas.

Fonte: Autor

I. Pesagem dos reagentes

Os reagentes foram pesados em béqueres, limpos com álcool etílico, com o auxílio de espátulas de plástico, em uma balança digital com precisão de 0,01%. Deve-se tomar cuidado ao passar os reagentes dos béqueres para o cadinho para evitar perdas ou sobras no béquer. É necessária a utilização de luvas e máscaras descartáveis no manuseio dos reagentes.

II. Mistura dos reagentes

A mistura dos reagentes foi feita em cadinho de alumina para então ser levada ao forno. Esse processo deve ser feito com calma para que não haja perda.

III. Fusão dos reagentes

O cadinho que contém a mistura dos reagentes foi levado ao forno de atmosfera não controlada, previamente aquecido à temperatura de fusão. O tempo de fusão foi de 1 hora; foram usadas temperaturas de 1100 a 1200°C.

IV. Agitação mecânica

Para evitar que se formem bolhas e estrias na amostra, e que seja garantida a homogeneidade, elas foram agitadas utilizando uma vareta de quartzo. Após passados 10 minutos de fusão, a vareta, presa a um motor, é acionada a fim de que a amostra seja agitada por 40 minutos, em velocidade mais alta e, nos 10 minutos finais a velocidade mais baixa, totalizando o tempo de fusão.

V. Solidificação rápida

A amostra fundida é vertida em molde de latão pré-aquecido à 420°C para ser levada a outro forno para tratamento térmico. O molde foi previamente lixado e lavado para retirar os possíveis resíduos. O pré-aquecimento do molde foi necessário para a amostra não sofrer choque térmico e trincar.

VI. Tratamento térmico

Após vertida, a amostra foi levada a outro forno tipo mufla a uma temperatura que deve ser inferior à de transição vítrea (T_g), neste caso à 420°C durante 1 hora. O tratamento térmico é importante a fim de reduzir as tensões internas do vidro, pois quando partes diferentes do vidro resfriam a diferentes taxas é gerada uma expansão térmica heterogênea entre a superfície e seu interior após a rápida solidificação, resultando no surgimento de trincas.

VII. Resfriamento lento

Após o período de tratamento térmico, o forno é desligado, e a amostra permaneceu dentro dele até ser atingida a temperatura ambiente.

VIII. Corte e polimento

A amostra retirada do forno foi submetida a um processo de polimento, que é feito com lixas d'água de diferentes granulações (120, 180, 220, 320, 400, 500, 600, 1000 e 2000) até que atinja uma espessura de 2 mm. O polimento final foi feito numa politriz com feltro e abrasivo. Para garantir que as amostras tenham a mesma espessura é utilizado um paquímetro analógico de precisão $\pm 0,05$ mm. O polimento foi feito para minimizar os defeitos que geram o espalhamento da luz durante as medidas.

3.1.2 Procedimento usado para nucleação das NPs metálicas

Esta etapa é realizada para reduzir os íons metálicos em átomos metálicos e, assim, nuclear as NPs segundo trabalhos anteriores do grupo. Este tratamento é realizado usando a mesma temperatura daquela para alívio de tensões internas, em sucessivos intervalos de tempo, mostrados no diagrama a seguir (Figura 3.2). São feitos sucessivos tratamentos até que seja atingido o tempo escolhido. O tratamento térmico e a matriz utilizada são responsáveis pelo controle do crescimento das NPs e podem facilitar ou dificultar a difusão dos íons metálicos. Uma ilustração do processo de nucleação para o reagente AgNO_3 é mostrado na Figura 3.3 [86].

Longos tratamentos podem aumentar a concentração de NPs de prata de forma que sejam diminuídas as distâncias entre NPs de prata e íons de TRs e consequentemente haja a transferência de energia dos íons TRs para as NPs e diminuição de luminescências.

Figura 3.2 - Processo de tratamento térmico para nucleação das NPs metálicas. Onde T_f representa a temperatura de fusão ($1100^{\circ}\text{C}/1200^{\circ}\text{C}$), T_t representa a temperatura de tratamento (420°C) e T_a representa a temperatura ambiente.

Fonte: D.M. SILVA, Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2007).

Figura 3.3 - Nucleação das NPs metálicas no caso do AgNO_3 .

Fonte: D.M. SILVA, Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2007).

As tabelas a seguir mostram as amostras produzidas em dois grupos; o primeiro foi preparado para estudar a interferência do cadinho, da concentração de Bi_2O_3 e da temperatura de fusão. O segundo foi preparado para estudar a transferência de energia dos íons de bismuto para Tm^{3+} bem como o efeito das NPs de prata na luminescência e ganho em 1470 nm. Neste caso foi escolhida a matriz com maior concentração de Bi_2O_3 para termos maior eficiência na transferência de energia de íons de Bi^+ para os íons de Tm^{3+} por tratar-se de primeiro experimento do grupo nesta linha de abordagem. Além disto as medidas de ganho foram realizadas neste conjunto de amostras.

A variação na coloração é referente a ativação dos íons de bismuto que torna amostras avermelhadas e o escurecimento pode ocorrer para amostras com adição de AgNO_3 . O processo é considerado reproduzível para mesmas condições de preparo.

Tabela 2.8 - Amostras produzidas para estudo da interferência do cadinho, da concentração de Bi_2O_3 e da temperatura de fusão.

Amostra (% em peso)	Cadinho	Temp.de fusão (°C)	Cor	Imagem
62Bi₂O₃(%p) - 38GeO₂(%p)	Al ₂ O ₃	1200	Vermelho
	Al ₂ O ₃	1100	Âmbar
	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1200	Vermelho - Pálido
	Pt	1100	-	-
62Bi₂O₃(%p) - 38GeO₂(%p) (7h tratamento)	Al ₂ O ₃	1200	Vermelho
62Bi₂O₃(%p) - 38GeO₂(%p) - 2Tm₂O₃(%p) (7h tratamento)	Al ₂ O ₃	1200	Marrom-avermelhado
62Bi₂O₃(%p) - 38GeO₂(%p) - 0,05AgNO₃(%p) (2h de tratamento)	Al ₂ O ₃	1200	Vermelho-Escuro
62Bi₂O₃(%p) - 38GeO₂(%p) - 0,05AgNO₃(%p) (8h de tratamento)	Al ₂ O ₃	1200	Vermelho-Escuro
42Bi₂O₃(%p) - 58GeO₂(%p)	Al ₂ O ₃	1200	Vermelho
	Al ₂ O ₃	1100	Amarelo-Pálido
32Bi₂O₃(%p) - 68GeO₂(%p)	Al ₂ O ₃	1200	Vermelho-Pálido

Tabela 2.9 - Amostras produzidas para estudo do efeito das NPs de prata na luminescência e ganho em 1470 nm

Amostra (% em peso)	Temperatura de fusão (°C)	Cor	Imagem
62Bi₂O₃(%p) - 38GeO₂(%p) - 2Tm₂O₃(%p)	1200	Marrom - avermelhado
62Bi₂O₃(%p) - 38GeO₂(%p) - 2Tm₂O₃(%p) - 0,5 AgNO₃(%p) (2h de tratamento)	1200	Preto
62Bi₂O₃(%p) - 38GeO₂(%p) - 2Tm₂O₃(%p) - 0,5 AgNO₃(%p) (8h de tratamento)	1200	Preto
62Bi₂O₃(%p) - 38GeO₂(%p) - 2Tm₂O₃(%p) - 0,1 AgNO₃(%p) (2h de tratamento)	1200	Vermelho - Escuro
62Bi₂O₃(%p) - 38GeO₂(%p) - 2Tm₂O₃(%p) - 0,1 AgNO₃(%p) (8h de tratamento)	1200	Vermelho - Escuro
62Bi₂O₃(%p) - 38GeO₂(%p) - 2Tm₂O₃(%p) - 0,05AgNO₃(%p) (2h de tratamento)	1200	Vermelho - Rubro
62Bi₂O₃(%p) - 38GeO₂(%p) - 2Tm₂O₃(%p) - 0,05AgNO₃(%p) (8h de tratamento)	1200	Vermelho - Rubro
40PbO(%p) - 60GeO₂ (%p) - 2Tm₂O₃(%p)	1200	Transparente

3.2 Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização têm como objetivo comprovar se os íons de terras –raras foram incorporados na matriz vítrea, se houve formação de íons de bismuto, e ainda localizar as bandas associadas ao plasmons da prata; as técnicas de emissão são usadas para investigar a luminescência dos íons de terras, dos íons de bismuto e ainda verificar a influência das NPs de prata.

3.2.1 Procedimento usado para medidas de emissão

Para realizarmos as medidas de emissão no infravermelho das amostras vítreas foi usado o arranjo da Figura 3.4. A fonte de excitação é um laser de diodo contínuo que opera em aproximadamente 808 nm. O feixe incidente é focalizado o por uma lente, de modo que a amostra seja bombeada perpendicularmente à direção de detecção.

A luz emitida pela amostra é focalizada por outra lente e, em seguida, filtrada por um monocromador e amplificada pela fotomultiplicadora que envia o sinal para o lock-in, fazendo a conversão do sinal. Assim os dados são enviados para o computador.

A Figura 3.4 a seguir retrata um esquema para melhor compreensão do funcionamento do arranjo explicado e a Figura 3.5 é uma foto com o monocromador, laser diodo 808 nm e o módulo do laser.

Figura 3.4 - Diagrama experimental para medidas de emissão no visível e IR.

Fonte: Autor

Figura 3.5 - Monocromador, laser diodo 808 nm e o módulo utilizados na medida de emissão.

Fonte: Autor

3.2.2 Procedimento usado para medidas de absorção

Através dos espectros de absorção verificam-se as bandas associadas aos íons de terras-raras, aos íons de bismuto e às NPs, conforme mencionado anteriormente. Para a realização destas medidas, as amostras devem ter as faces paralelas e polidas a fim de minimizar as perdas relativas à refração e espalhamento. O diagrama referente ao procedimento experimental é mostrado na Figura 3.6.

Figura 3.6 - Diagrama experimental do aparelho utilizado nas medidas de absorção óptica.

Fonte: Autor

Observa-se pelo diagrama acima que um feixe de luz passa por uma fibra óptica e é direcionado para a porta amostra, incidindo nela, que absorve determinados comprimentos de onda que variam de acordo com os dopantes que a amostra contém. A luz que atravessa a amostra segue por outra fibra óptica e é direcionada até uma câmera CCD que converte o espectro para o computador onde é possível fazer o tratamento dos dados. Essas medidas foram realizadas utilizando-se o equipamento Ocean Optics QE65PRO para medidas no visível e NIRQUEST para medidas no infravermelho, no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da FATEC-SP mostrado na Figura 3.7.

Figura 3.7 - Espectrofotômetro NIR/Visível usado para medidas de absorção óptica.

Fonte: Autor

3.2.3 Técnica de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons

Para a obtenção das imagens das NPs de prata das amostras foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão operado a 200 kV, do laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) de Campinas. Através desta técnica é possível determinar a forma, tamanho e distribuição das NPs. Através das micrografias obtidas, o programa “Inkscape” foi utilizado para determinação do tamanho médio das NPs. A Figura 3.8 mostra as partes constituintes do microscópio.

Figura 3.8 - Diagrama de um microscópio eletrônico de transmissão.

Fonte: L. H. Galvão Tizei, D. M. Ugarte, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

3.3 Procedimento usado para determinação do ganho relativo

Discutiremos nos próximos tópicos os procedimentos e cálculos utilizados para determinação do ganho relativo nas amostras.

3.3.1 Arranjo experimental

Para o cálculo do ganho relativo nos vidros bulk foi usado o arranjo experimental para guiamento planar.

Na Figura 3.9 e Figura 3.10 são mostrados respectivamente o fluxograma e imagem do arranjo utilizado para medir três amostras diferentes:

$62\text{Bi}_2\text{O}_3(\%p) - 38\text{GeO}_2(\%p) - 2\text{Tm}_2\text{O}_3(\%p)$; $62\text{Bi}_2\text{O}_3(\%p) - 38\text{GeO}_2(\%p) - 2\text{Tm}_2\text{O}_3(\%p) - 0,05\text{AgNO}_3(\%p)$ (2h de tratamento); $62\text{Bi}_2\text{O}_3(\%p) - 38\text{GeO}_2(\%p) - 2\text{Tm}_2\text{O}_3(\%p) - 0,05\text{AgNO}_3(\%p)$ (8h de tratamento).

Estas amostras foram escolhidas por terem o melhor resultado de emissão para a banda do túlio entre 1300 - 1600 nm.

Figura 3.9 - Arranjo experimental para determinação de ganho relativo nos vidros bulk.

Fonte: Autor

O arranjo experimental usado para determinação do ganho relativo possui dois lasers: de bombeio operando em 808 nm e de sinal operando em 1470 nm. Temos como objetivo verificar se há aumento do sinal, em 1470 nm, quando os dois lasers operam simultaneamente para, em seguida, calcular o ganho relativo.

O fluxograma mostra os elementos que compõem o arranjo: um laser de bombeio de 808 nm de potência variável e um laser de sinal de 1470 nm que permanece continuamente ligado. Fazem parte do arranjo um espelho e um beam splitter alinhados a 45° em relação aos dois lasers, um suporte com movimentos em duas direções perpendiculares entre si, para alinhamento da amostra que está a distância de 1 cm da fibra de 120 µm de diâmetro usada para detecção da emissão de luz da amostra a ser enviada ao espectrômetro de infravermelho próximo (NIR). Cabe ressaltar que não foi colocada lente entre a amostra e a fibra pois correríamos o risco de danificá-la em função da alta intensidade do laser de bombeio. Finalmente através de um computador obtém-se o gráfico com os resultados da emissão detectada pela fibra, em função do comprimento de onda, para serem usados no cálculo do ganho relativo.

Passamos a descrever o procedimento usado para as medidas. Primeiramente alinha-se a amostra no suporte próximo à extremidade da fibra, e mede-se a emissão de luz para a primeira condição, isto é, com o laser de sinal ligado e com o laser de bombeio desligado. Para a segunda condição manteve-se o laser de sinal ligado enquanto o laser de bombeio opera variando a corrente de 0,5 a 2,5 A, com intervalo de 0,1 A (posteriormente os valores de corrente foram convertidos para potência, em mW).

Acrescenta-se que potência máxima obtida para o laser de bombeio foi de aproximadamente 6W para a condição de 2,5 A enquanto para o laser de sinal a potência se manteve constante, com valor baixo em aproximadamente 564 nW para evitar saturação do ganho.

Uma foto do arranjo experimental pode ser vista na Figura 3.10 Com a descrição de cada equipamento.

Figura 3.10 - Arranjo experimental usado para medida do ganho relativo.

Fonte: Autor

3.3.2 Cálculo do ganho relativo

A equação para cálculo do ganho relativo [82] fez uso dos resultados obtidos por meio do experimento explicado anteriormente. Na equação 3.1 P_{on} corresponde a potência na saída da amostra com laser de sinal e bombeio ligados, P_{off} corresponde a potência na saída da amostra somente com laser de sinal ligado, P_{ase} corresponde a potência da emissão espontânea amplificada e d representa o comprimento da amostra percorrida pelo laser em centímetros.

$$G_R[dB/cm] = \frac{10 \log\left(\frac{P_{on} - P_{ASE}}{P_{off}}\right)}{d} \quad (3.1)$$

4 Resultados e discussões

4.1 Influência das condições de preparo nas propriedades ópticas dos vidros

4.1.1 Resultados da influência da temperatura de fusão e da concentração de Bi_2O_3 nas medidas de absorção

Apresentamos a seguir resultados referentes à influência da concentração de Bi_2O_3 bem como da temperatura de fusão no preparo das amostras vítreas. As curvas de absorção das amostras preparadas em diferentes condições (tipo de cadinho, temperatura de fusão e concentração de Bi_2O_3) são mostrados na Figura 4.1. Nota-se que as amostras apresentam uma banda centrada em 500 nm referentes aos íons de bismuto como foram reportados na literatura para outros vidros dopados com bismuto [58].

Também observamos que, para as amostras preparadas usando temperatura de fusão de 1200 °C e cadinho Al_2O_3 de alta pureza, a amplitude dessa banda aumenta com o aumento da concentração de Bi_2O_3 e assume seu maior valor para a maior concentração de Bi_2O_3 (62% em peso).

O uso de maiores concentrações de Bi_2O_3 favorece a criação de uma maior concentração de íons de bismuto. O mesmo se aplica para amostras preparadas com temperatura de fusão de 1200°C.

Também comparando as amostras com mesma concentração de Bi_2O_3 , mas com diferentes temperaturas de fusão, notamos que maiores temperaturas de fusão favorecem a formação de concentrações maiores de íons de bismuto e geram bandas mais intensas centradas em 500 nm.

A influência de cadinhos de Al_2O_3 - SiO_2 também pode ser vista na Figura 4.1. Tanto a temperatura de fusão quanto a concentração de Bi_2O_3 e o tipo de cadinho são mecanismos possíveis que podem ser usados para controlar a formação de íons.

Figura 4.1 - Espectro de absorção em temperatura ambiente das amostras preparadas usando condições diferentes: Cadinhos (C.) de alta pureza Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, temperaturas de fusão diferentes (1100°C e 1200°C) e concentrações diferentes de Bi_2O_3 . Espessura da amostra: 2.0 mm.

Fonte: Autor

4.1.2 Resultados da influência da temperatura de fusão e da concentração de Bi_2O_3 na emissão dos centros luminescentes de bismuto

A Figura 4.2 apresenta o espectro de emissão das amostras excitadas com laser diodo de 808 nm. A grande banda de 1000 - 1600 nm centrada em 1300 nm é atribuída aos centros luminescentes de bismuto observados anteriormente [61]. Podemos observar a influência das condições de preparação.

Amostras preparadas com a mesma concentração de Bi_2O_3 , mas usando temperatura de fusão de 1200°C , exibem bandas centradas em 1300 nm de maior intensidade do que aquelas preparadas a 1100°C . Comparando as bandas de emissão das amostras usando a mesma temperatura de fusão, e mesmo cadinho, notamos que maiores concentrações de Bi_2O_3 produzem bandas centradas em 1300 nm com maior intensidade.

O uso de cadinhos Al_2O_3 - SiO_2 proporciona intensidades menor em 1300 nm quando comparadas com as amostras de mesma concentração produzidas em cadinho Al_2O_3 para temperatura de 1200°C.

Este teste só foi feito para a amostra com 62% de Bi_2O_3 por ser a de maior interesse para o trabalho, pelo fato de possuir maior formação de íons de bismuto favorecendo transferência de energia para íons de Tm^{3+} .

Também foi encontrado pico centrado em 1075 nm na amostra de concentração de 62% em peso de Bi_2O_3 produzida em cadinho de Al_2O_3 - SiO_2 . Este pico não foi identificado e não foi encontrado em nenhuma outra amostra estudada.

A maior intensidade de emissão pode ser observada para as amostras de maior concentração de Bi_2O_3 e preparadas com a maior temperatura de fusão (1200°C) e com o cadinho de Al_2O_3 de alta pureza. Esta é a amostra que apresenta o maior número de centros luminescentes de bismuto o que explica a maior emissão observada. Esta amostra também representa a melhor condição encontrada neste trabalho para ser usada em dispositivos que requeiram luminescência de banda larga na região de 1200-1600nm motivo que nos levou a prepara-la com íons de túlio para estudar os processos de transferência de energia entre íons de bismuto e os referidos íons de terras raras.

Todos estes resultados encontram concordância com os efeitos observados nos resultados de absorção óptica e mostram a possibilidade de controlar a formação de íons de bismuto através da temperatura de fusão bem como da concentração do reagente usada no preparo e cadinho. Cadinhos de platina, conforme reportado na literatura, não favorecem a formação de íons de bismuto que forneçam emissões na região do infravermelho próximo, quando usado no preparo alta concentração de Bi_2O_3 (>15 mol% ou 42% em peso).

Cabe lembrar que o Al_2O_3 é um formador de rede que quebra os clusters de bismuto em íons de baixa valência o que favorece a emissão da luminescência na região do infravermelho próximo, até para grandes concentrações de Bi_2O_3 (até 62% em peso) conforme já explicado anteriormente.

Conforme já explicado foi escolhida amostra com 62% em peso de Bi_2O_3 (produzida em cadinho Al_2O_3) por possuir a maior concentração de íons de Bi^{3+} e a maior emissão segundo os resultados decorrentes das medidas de absorção e emissão, fazendo dessa amostra a candidata promissora para transferência de energia para Tm^{3+} .

Figura 4.2 - Espectro de emissão das amostras preparadas sobre diferentes condições: cadinhos de alta pureza de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, temperaturas de fusão diferentes (1100°C e 1200°C) e diferentes concentrações de Bi_2O_3 , com excitação de 808 nm.

Fonte: Autor

A influência do tratamento térmico é mostrada nos resultados a seguir (Figura 4.3) para a matriz sem dopante e com NPs de prata. Utilizando cadinho Al_2O_3 para todas as amostras, podemos notar diminuição da luminescência; para o caso das amostras sem dopante; a literatura já reportou tal fato para tratamentos superiores a 4h [58]. Para as amostras preparadas com AgNO_3 ocorre redução da prata e oxidação do Bi, conforme será explicado posteriormente.

Tratamentos de 7h em amostras dopadas com 2% em peso de túlio também diminuíram a luminescência da amostra segundo a Figura 4.4. O motivo seria a oxidação dos íons de bismuto, diminuindo a quantidade de íons que contribuem para transferência de energia para os íons de Tm^{3+} causando assim a diminuição da emissão em 1470 nm.

Na tentativa de fazer amostras com cadinho de platina foi utilizada a composição 62% Bi_2O_3 em peso - 38% Bi_2O_3 em peso com temperatura de fusão de 1100°C tratada a 300°C que resultou na cristalização da amostra (Figura 4.5). A utilização de cadinhos de alumina foi muito provavelmente benéfica pois, a incorporação da alumina além de ajudar na formação do vidro, quebra os clusters de bismuto favorecendo a formação de íons de Bi^+ que aumentam as emissões na região do infravermelho.

Figura 4.3 - Espectro de emissão de amostra 62% Bi_2O_3 com 0,05% em peso de AgNO_3 para tratamentos de 2h e 8h e tratamento único de 7h.

Fonte:Autor

Figura 4.4 - Espectro de emissão de amostra 62% Bi_2O_3 preparada com 2% em peso de Tm_2O_3 com/sem tratamento 7h.

Fonte:Autor

Figura 4.5 - Amostra preparada com 62% de Bi_2O_3 com fusão de 1100°C feita em cadinho de platina: cristalizada e quebradiça.

Fonte: Autor.

4.2 Propriedades ópticas de vidros de $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ dopados com íons de Túlio com e sem NPs de prata

4.2.1 Resultados das medidas de absorção e de luminescência

As Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 mostram os espectros de emissão de amostras preparadas com íons de Tm^{3+} com e sem NPs de prata de concentração variada em 0,5; 0,1; 0,05% em peso respectivamente com a intenção de modificar a distância entre TR e NP com a mudança de concentração de AgNO_3 para conseguir NPs cujos efeitos favorecessem o aumento da luminescência de Tm^{3+} . A amostra preparada sem dopante também é mostrada bem como a amostra de outra composição ($\text{GeO}_2\text{-PbO}$) dopada com mesma concentração de Tm_2O_3 para mostrar a luminescência de Tm^{3+} sem o efeito da transferência de energia dos íons de Bi^{3+} para os íons de Tm^{3+} .

As amostras sem íons Tm^{3+} apresentaram a banda larga característica do Bi^{3+} (1000 - 1600 nm) enquanto as amostras com Tm^{3+} exibiram uma banda mais forte na região de 1300-1600 nm, atribuída a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$. A banda larga referente a emissão de Bi^{3+} foi completamente suprimida devido à transferência de energia dos centros luminescentes Bi^{3+} para os íons Tm^{3+} . Adicionando-se AgNO_3 (0,05 % em peso) na composição das amostras foi verificado um aumento da emissão de Tm^{3+} que é dependente do tempo de tratamento. Foi verificado aumento de $\approx 50\%$ nas amostras tratadas durante 2 horas. O aumento (nas amostras com 0,05 % em peso) pode ser atribuído ao efeito plasmônico explicado anteriormente, isto é, ao aumento do campo local nas vizinhanças das NPs de prata.

Neste caso, muito provavelmente as NPs metálicas e os íons de TR devem estar a uma distância adequada compreendida entre 5 nm e 20 nm para aumento da luminescência.

Para tratamentos longos é observado decaimento na emissão devido provavelmente ao aumento na concentração de NPs de prata e consequentemente diminuição na distância entre os íons terra-rara e a NP. Esses experimentos mostraram com clareza o processo de transferência de energia ($\text{Bi}^+ \rightarrow \text{Tm}^{3+}$) e o campo local intensificado pelas NPs gerando ganho de luminescência.

Cabe acrescentar que a emissão do Tm^{3+} no vidro GeO_2 - PbO é inferior ao que também demonstra o efeito da transferência de energia entre íons de bismuto e os íons de Tm^{3+} .

Para as outras concentrações de AgNO_3 (0,5 e 0,1% em peso) não houve aumento da luminescência pois muito provavelmente a distância entre NPs metálicas e os íons de TRs não deve estar compreendida no intervalo de 5 a 20 nm.

Figura 4.6 - Espectro de emissão com excitação em 808 nm de vidros Bi_2O_3 - GeO_2 dopados com Tm^{3+} com e sem NPs de prata (0,5% em peso), com diferentes tempos de tratamento: quadrado (2h), círculo fechado (8h), círculo aberto (sem NPs); triângulo (vidro sem dopagem) e estrela (vidro PbO - GeO_2 dopado).

Fonte: Autor

Figura 4.7 - Espectro de emissão com excitação em 808 nm de vidros Bi_2O_3 - GeO_2 dopados com Tm^{3+} com e sem NPs de prata (0,1% em peso), com diferentes tempos de tratamento: quadrado (2h), círculo fechado (8h), círculo aberto (sem NPs); triângulo (vidro sem dopagem) e estrela (vidro PbO - GeO_2 dopado).

Fonte: Autor

Figura 4.8 - Espectro de emissão com excitação em 808 nm de vidros Bi_2O_3 - GeO_2 dopados com Tm^{3+} com e sem NPs de prata (0,05% em peso), com diferentes tempos de tratamento: quadrado (2h), círculo fechado (8h), círculo aberto (sem NPs); triângulo (vidro sem dopagem) e estrela (vidro PbO - GeO_2 dopado).

Fonte: Autor

O espectro de absorção de todas as amostras estudadas neste trabalho é mostrado nas Figuras 4.9 (espectro do visível) e 4.10 (espectro do infravermelho). As bandas de absorção associadas aos íons Tm^{3+} começando do estado zero ($^3\text{H}_6$) para os estados excitados $^1\text{G}_4$, $^3\text{F}_{2,3}$, $^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_5$, $^3\text{F}_4$ podem ser vistas.

Nota-se que as amostras que contém Bi_2O_3 tem uma banda centrada em ~ 500 nm relacionada aos íons de bismuto (Bi), como já reportado para uma matriz similar [5] e para outros vidros que contém bismuto como dopante. Notamos decaimento de intensidade das bandas para amostras com NPs metálicas. Como foi usado AgNO_3 para preparar as amostras uma possível formação de nitrato de bismuto pode ter dificultado a formação de íons de bismuto, reduzindo sua concentração o que pode ser visto pela redução da intensidade de absorção da banda. Mesmo pequenas concentrações de Ag^+ competem com os íons de bismuto de baixa valência, que estão presentes em grande quantidade, fazendo diminuir a banda de absorção em 500 nm. Em outras palavras a presença de AgNO_3 dificulta a formação dos íons de bismuto.

Além disso, como já mencionado, já foram reportados na literatura que tratamentos térmicos por períodos de 4h causam diminuição da emissão centrada em 1300 nm em vidros de bismuto e germanato [58]. Outro fato a ser considerado é a oxidação do bismuto causada pela introdução de AgNO_3 conforme a equação (4.1); tal oxidação se dá enquanto ocorre a redução dos íons de Ag em átomos de prata [95].

Efeito similar que causou a diminuição da banda de absorção dos íons de Bi em função de sua oxidação foi verificado na presença de Er_2O_3 e reportado na literatura [23, 96]. A literatura também mostrou o desaparecimento de centros luminescentes de bismuto para amostras de silicato dopadas com íons de bismuto tratadas a altas temperaturas [59]. Assim a formação de íons de bismuto é muito sensível aos processos de tratamento térmico. A Figura 4.4 também mostra o resultado de amostra $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ que não apresenta uma banda centrada em 500 nm por ter ausência de Bi_2O_3 no seu preparo [97].

As outras três bandas mostradas nos insets da Figura 4.9 e Figura 4.10, centradas em 700, 800 e 1000 nm também correspondem a emissões características do bismuto também já reportadas para outros vidros [7, 8, 15, 17, 19, 23, 30].

Não foram encontradas bandas associadas ao plasmon nas amostras preparadas com NPs de prata. A ausência dessas bandas pode ser atribuída a pequena quantidade de AgNO_3 adicionada na composição do vidro e a sobreposição com as bandas de absorção de íons Tm^{3+} que também ocorrem nesta região. Conforme reportado na literatura e em trabalhos do grupo a banda de absorção das NPs de prata encontra-se no intervalo 420 - 500 nm. No entanto as imagens de MET indicaram a presença de NPs de prata, como será mostrado a seguir.

Figura 4.9 - Espectro de absorção medido no visível em temperatura ambiente de vidros Bi_2O_3 - GeO_2 dopados com Tm^{3+} com e sem NPs de prata, com diferentes tempos de tratamento: quadrado (2h), círculo fechado (8h), círculo aberto (sem NPs); triângulo (vidro sem dopagem) e estrela (vidro PbO - GeO_2 dopado).

Fonte: Autor

Figura 4.10 - Espectro de absorção medido no infravermelho em temperatura ambiente de vidros Bi_2O_3 - GeO_2 dopados com Tm^{3+} com e sem NPs de prata, com diferentes tempos de tratamento: quadrado (2h), estrela (8h), círculo aberto (sem NPs); triângulo (vidro sem dopagem) e círculo fechado (vidro PbO - GeO_2 dopado).

Fonte: Autor

4.2.2 Resultados das medidas de microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 4.11 a) apresenta imagens de MET de amostras tratadas por 2 horas cujo inset mostra a difração de elétrons; a Figura 4.11 b) mostra a distribuição de tamanho onde observamos NPs de prata com tamanho médio de 7 nm. NPs maiores podem ser observadas na Figura 4.11 c).

Mesmo havendo predominância de partículas esféricas isoladas também há presença de maiores agregados (Figura 4.11 c) que originam “hot spots” [98, 99] que provavelmente contribuem para o aumento de luminescência em 1470 nm por causa do campo local aumentado produzido por estes agregados e partículas facetadas nas suas vizinhanças. Estudos anteriores reportaram [98] aumento de ~100% em ~1064nm em vidros PbO - GeO_2 dopados com Nd^{3+} devido à predominância de NPs de prata não-esféricas, agregados que exibiam ressonância de multipolo (dipolo, quadrupolo, etc) cujos campos locais são maiores do que das esféricas isoladas e deslocados para região do vermelho. Um efeito similar foi observado em 800 nm associado com a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ em vidros de telurito (TeO_2 - ZnO) dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ [100].

Figura 4.11 - (a) Imagens de MET de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ dopados com Tm^{3+} com NPs de prata e tratamento de 2 horas; o inset mostra os resultados da difração de elétrons; (b) distribuição de tamanho das NPs; c) agregados de prata.

Fonte: Autor

Os resultados da difração de elétrons (inset da Figura 4.11 a) foram usados para calcular índices de difração da prata de acordo com o banco de dados JCPDS - ICDD [101]. Usando as distâncias interplanares, extraídas de medidas de difração de elétrons, e comparando com o padrão da prata, obtido do banco de dados JCPDS-ICDD, foi possível determinar a estrutura cristalina através de seus índices de difração. A distância interplanar 2,04 Å obtida da imagem de difração (Figura 4.11a) está associada com a estrutura cristalina da prata cúbica de face centrada (2 0 0) e a distância interplanar 1,77 Å associada a ligações prata-germânio (Ag_2GeO_4). A Figura 4.12 mostra os anéis das distâncias interplanares. O fato de haver Ag_2GeO_4 significa que nem todo Ag^+ foi reduzido a Ag^0 e pode se ligar ao GeO_2 . Assim foi em decorrência do aumento do campo em torno destas NPs de prata que aumentam a densidade de excitação local em torno dos íons de terras raras que o aumento da emissão pôde ser estabelecido.

Figura 4.12- Anéis foram traçados para o cálculo das distâncias interplanares, que foram comparadas com as fichas cristalográficas do de dados JCPDS-ICDD.

Fonte: Autor

4.3 Determinação do ganho relativo

4.3.1 Resultados experimentais para determinar o ganho relativo

Para obtenção dos resultados de ganho relativo usou-se o arranjo apresentado na Figura 3.10 onde obteve-se as curvas de sinal amplificado para diversas potências de bombeio do laser diodo 808 nm. As figuras a seguir (4.13, 4.14 e 4.15) mostram os resultados nas seguintes situações para as 3 amostras produzidas: somente quando somente laser de sinal (1470 nm) está ligado (neste caso a potência de 808 nm é 0 W) e quando o de bombeio (808 nm) é também acionado para diversas potências (de 163,3 até 5738 mW). Podemos observar em cada figura o resultado do espectro do laser de sinal de 1470 nm (0W), a presença do sinal da emissão espontânea amplificada (ASE) juntamente com o sinal amplificado em 1470 nm sob excitação de 808 nm (sinal total), para as diversas potências que variaram de 163,3 até 5738 mW.

Figura 4.13 - Espectros da amostra $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ com 0,05% de AgNO_3 e 2% de Tm_2O_3 (tratamento de 2h) somente quando laser de sinal (1470 nm) está ligado (0 W) e quando o de bombeio (808 nm) é também acionado para diversas potências (de 163,3 até 5738 mW).

Fonte: Autor

Figura 4.14 - Espectros da amostra $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ com 0,05% de AgNO_3 e 2% de Tm_2O_3 (tratamento de 8h) somente quando laser de sinal (1470 nm) está ligado e quando o de bombeio (808 nm) é também acionado para diversas potências (de 163,3 até 5738 mW).

Fonte: Autor

Figura 4.15 - Espectros da amostra $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ com 2% de Tm_2O_3 somente quando laser de sinal (1470 nm) está ligado e quando o de bombeio (808 nm) é também acionado para diversas potências (de 163,3 até 5738 mW).

Fonte: Autor

Por meio do programa Origin foi calculada cada área referente ao ASE para as diversas potências; na sequência essas áreas foram subtraídas das áreas das curvas associadas ao sinal total (ASE com sinal amplificado) e o resultado do sinal amplificado para diferentes potência é mostrado na Figura 4.16 e foi calculado como explicado a seguir. Para tanto foi usado o recurso da deconvolução para o cálculo das áreas do ASE como pode ser visto no exemplo da Figura 4.17. Nesta figura a área do ASE (deconvoluída em A1 e A3) foi subtraída da área do sinal total, resultando na área A2, referente a área do sinal amplificado. A área da curva referente ao sinal em 1470 nm para bombeio em 808 nm desligado é também calculada para ser usada no cálculo do ganho.

Figura 4.16 - Intensidade do sinal amplificado em 1470 nm das amostras Bi_2O_3 - GeO_2 preparadas com 0,05% de AgNO_3 e 2% de Tm_2O_3 : quadrado (tratamento de 2h), círculo fechado (tratamento de 8h); triângulo para as amostras sem AgNO_3 .

Fonte: Autor

Figura 4.17 - Exemplo da deconvolução utilizada aonde a área A2 é referente a área do sinal amplificado após a subtração das áreas A1 e A3 (que são referentes à região da ASE) do sinal total.

Fonte: Autor

Em seguida estes valores são usados na equação 3.1 para calcular ganho relativo; assim P_{off} corresponde a intensidade do sinal obtido quando somente laser de sinal está ligado e o de bombeio (808 nm) está desligado, P_{on} a intensidade do sinal total (quando laser de sinal e bombeio estão ligados) e P_{ase} representa a intensidade do sinal correspondente a ASE e d refere-se ao comprimento das amostras em centímetro. Ressalta-se que a diferença $P_{on} - P_{ase}$ refere-se a área A2, calculada conforme explicado anteriormente, e mostrado na Figura 4.17. Na Figura 4.18 é mostrado o ganho relativo (amplificação de sinal) em função da potência de bombeio para amostras com e sem NPs de prata.

O ganho máximo relativo foi de 4,5 dB/cm (em 6W) para a amostra com NPs de prata, tratada por 2h. Ganho de 500% foi observado em relação a amostra sem prata. A amplificação do ganho pode ser relacionada com o crescimento de campo local na vizinhança das NPs que aumenta a densidade dos íons de TR que são excitados.

Figura 4.18 - Ganhos relativos em 1470 nm das amostras Bi_2O_3 - GeO_2 preparadas com 0,05% de AgNO_3 e 2% de Tm_2O_3 : quadrado (tratamento de 2h), círculo fechado (tratamento de 8h); círculo abertos para as amostras sem AgNO_3 .

Fonte: Autor

Tabela 4.1 - Resumo dos resultados dos ganhos relativos em 1470 nm de todas as amostras que foram produzidas (espessura 2 mm).

Amostra produzida	Comprimento da amostra (cm)	Ganho máximo(dB/cm)	Potência de bombeio (W)
Sem Ag	0,576	0,5	0 - 6
Com Ag (2h)	0,362	4,5	0 - 6
Com Ag (8h)	0,499	3,5	0 - 6

5 Conclusões

A temperatura de fusão, a concentração de Bi_2O_3 e o tipo de cadinho são mecanismos possíveis que podem ser usados para controlar a formação de íons de bismuto. A larga e intensa banda de 1000 até 1600 nm, centrada em 1300 nm, é atribuída a centros luminescentes de íons de bismuto e tem grande potencial para aplicação em dispositivos no NIR. A amostra sem Tm^{3+} apresentou uma luminescência com banda larga (1000 -1600 nm) característica de Bi^+ enquanto a amostra com Tm^{3+} exibiu uma intensa luminescência no intervalo 1300 -1600 nm, atribuída a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ do Tm^{3+} . A banda larga dos íons de bismuto foi completamente suprimida devido à transferência de energia destes íons para Tm^{3+} .

Posteriormente, com adição de AgNO_3 na composição das amostras foi verificado aumento da emissão de Tm^{3+} em ~50% para amostra preparada com 0,05% de AgNO_3 e tratamento térmico de 2h; para esta amostra foi verificado aumento do ganho relativo, em 1470 nm, de $\approx 500\%$, quando comparada com a amostra sem AgNO_3 .

Os experimentos mostraram pela primeira vez a influência do processo de transferência de energia ($\text{Bi}^+ \rightarrow \text{Tm}^{3+}$) e do campo local intensificado pelas NPs contribuindo para aumento de luminescência e do ganho relativo.

Foi realizado guiamento planar com arranjo experimental desenvolvido pela primeira vez, especificamente para esse trabalho, por meio do qual o ganho máximo relativo de 4,5 dB/cm (em 1470nm e potência de 6W) foi observado para a amostra com 0,05% de AgNO_3 , tratada por 2 h, mostrando o potencial desta composição vítrea para aplicações com amplificadores ópticos de banda larga para a região de 1300 -1600 nm, sem que fosse necessário o uso de tecnologias mais caras e complexas de microeletrônica para produção de guias de onda.

6 Publicações e participações

M. M. Martins; L.R P. Kassab ; V.D. D. Cacho; Influence of the melting conditions and Bi_2O_3 concentration on GeO_2 - Bi_2O_3 glasses for near-infrared broadband devices applications. In: **Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2017 32st Symposium on**. IEEE, 2017 p. 1 - 3.

M. M. Martins; L.R P. Kassab; D.M. da Silva; C.B. De Araujo; Tm^{3+} doped Bi_2O_3 - GeO_2 glasses with silver nanoparticles for optical amplifiers in the short - wave - infrared - region. In: **Journal of Materials Chemistry C**. Aceito para ser publicado (2018).

7 Referências

- [1] KASSAB, Luciana R.P.; DA SILVA, Diego S.; DE ALMEIDA, Ricardo; DE ARAÚJO, Cid B.; Photoluminescence enhancement by gold nanoparticles in Eu^{3+} doped $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ glasses. *Applied Physics Letters*, v. 94, n.10, p. 101912, 2009.
- [2] DA SILVA, Diego S.; NARANJO, Luz Patrícia; KASSAB, Luciana R.P.; DE ARAÚJO, Cid B.; Photoluminescence from germanate glasses containing silicon nanocrystals and erbium ions. *Applied Physics B*, v. 106, n. 4, p. 1015 -1018, 2012.
- [3] OLIVEIRA, Tâmara R.; FALCÃO-FILHO, Edilson L.; DE ARAÚJO, Cid B.; DA SILVA, Diego S.; KASSAB, Luciana R.P.; DA SILVA, Davinson Mariano; Nonlinear optical properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ glass at 800 and 532 nm. *Journal of Applied Physics*, v. 114, n.7, p. 073503, 2013.
- [4] ALMEIDA, Juliana MP; DA SILVA, Diego S.; KASSAB, Luciana R.P.; ZÍLIO, Sérgio Carlos; MENDONÇA, Cleber R.; DE BONI, Leonardo; Ultrafast third-order optical nonlinearities of heavy metal oxide glasses containing gold nanoparticles. *Optical Materials*, v. 36, n.4, p.829-832, 2014.
- [5] MARTINS, Maylon M. ; DA SILVA, Diego S. ; KASSAB, Luciana R.P. ; RIBEIRO, Sidney J. L. ; DE ARAÚJO, Cid B.; Enhancement of Optical Absorption, Photoluminescence and Raman Transitions in $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ Glasses with Embedded Silver Nanoparticles. *J. Braz. Chem. Soc.*, São Paulo, v. 26, n. 12, p.2520-2524, 2015.
- [6] HUGHES, Mark A.; AKADA, Takao; SUZUKI, Takenobu; OHISHI, Yasutake; HEWAK, Daniel W.; Ultrabroad emission from a bismuth doped chalcogenide glass. *Optics Express*, v. 17, n. 22, p. 19345-19355, 2009.
- [7] HUGHES, Mark A.; SUZUKI, T.; OHISHI, Y.; Advanced bismuth - doped lead - germanate glass for broadband optical gain devices. *JOSA B*, v. 25, n. 8, p. 1380 - 1386, 2008.
- [8] MENG, Xian-geng ; QIU, Jianrong ; PENG, Mingying ; Near infrared broadband emission of bismuth-doped aluminophosphate glass. *Optics Express*, v. 13, n. 5, p. 1628-1634, 2005.
- [9] SUN, Hong-Tao; ZHOU, Jiajia; QIU, Jianrong.; Recent advances in bismuth activated photonic materials. *Progress in Materials Science*, v. 64, p. 1-72, 2014.
- [10] REN, J.; WU, Beili; JIANG, Xiantao; DONG, Haidong; Broadband optical amplification near 1300 nm in bismuth-doped germanate glass. *Applied Physics B*, v. 88, n. 3, p. 363-366, 2007.

- [11] REN, J.; DONG, H.; ZENG, H.; Ultrabroadband infrared luminescence and optical amplification in bismuth-doped germanosilicate glass. *IEE Photonics Technology Letters*, v. 19, n. 18, p. 1395-1397, 2007.
- [12] DIANOV, Evgenii M.; DVOYRINCW, V.V.; MASHINSKY, V. M.; Bismuth fibre laser. *Quantum Electronics*, v. 35, n. 12, p. 1083, 2005.
- [13] ARAI, Yusuke; SUZUKI, Takenobu; OHISHI, Yasutake; Ultrabroadband near-infrared emission from a colorless bismuth-doped glass. *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 26, p. 261110, 2007.
- [14] HUGHES, Mark A.; AKADA, Takao; SUZUKI, Takenobu; OHISHI, Yasutake; Ultrabroad emission from a bismuth doped chalcogenide glass. *Optics Express*, v. 17, n. 22, p. 19345-19355, 2009.
- [15] RUAN, Jian; DONG, Guoping; LIU, Xiaofeng; Enhanced broadband near-infrared emission and energy transfer in Bi-Tm-codoped germanate glasses for broadband optical amplification. *Optics letters*, v. 34, n. 16, p. 2486-2488, 2009.
- [16] ZHOU, Bo; LIN, Hai; CHEN, Baojie; Superbroadband near-infrared emission in Tm-Bi codoped sodium-germanium-gallate glasses. *Optics express*, v. 19, n. 7, p. 6514-6523, 2011.
- [17] WANG, W. C. ; YUAN, Junying ; CHEN, D. D.; Enhanced broadband 1.8 μm emission in Bi/Tm³⁺ co-doped fluorogermanate glasses. *Optical Materials Express*, v.5, n. 6, p. 1250-1258, 2015.
- [18] YAN, Qiqi; WANG, Wei; WANG, Shufen; Near Infrared Emission and Energy Transfer of Bismuth -Thulium Co-doped Chalcohalide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 93, n. 11, p. 3539-3541, 2010.
- [19] HAU, Tran Minh; WANG, Rongfei; ZHOU, Dacheng; Infrared broadband emission of bismuth - thulium co - doped lanthanum - aluminum - silica glasses. *Journal of Luminescence*, v. 132, n.6 , p. 1353-1356, 2012.
- [20] SHENG, Qiuchun; WANG, Xiaolin; CHEN, Danping.; Enhanced Broadband 2.0 μm Emission and Energy Transfer Mechanism in Ho–Bi Co-Doped Borophosphate Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 95, n. 10, p. 3019-3021, 2012.
- [21] XU, Beibei; HAO, Jianhua; GUO, Qiangbing; Ultrabroadband near-infrared luminescence and efficient energy transfer in Bi and Bi/Ho co - doped thin films. *Journal of Materials Chemistry C*, v.2, n. 14, p. 2482-2487, 2014.

- [22] HAU, Tran Minh ; WANG, Rongfei ; YU, Xue ; Near-infrared broadband luminescence and energy transfer in Bi - Tm - Er co-doped lanthanum aluminosilicate glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 73, n. 9, p. 1182-1186, 2012.
- [23] PENG, Mingying; ZHANG, Na; WONDRAKZEK, Lothar; Ultrabroad NIR luminescence and energy transfer in Bi and Er/Bi co-doped germanate glasses. *Optics express*, v. 19, n. 21, p. 20799-20807, 2011.
- [24] PARTINGTON, James Riddick. *A history of chemistry*. 1970.
- [25] SADLER, Peter J.; LI, Hongyan; SUN, Hongzhe.; *Coordination chemistry of metals in medicine: target sites for bismuth*. *Coordination chemistry reviews*, v. 185, p. 689-709, 1999.
- [26] FUJIMOTO, Yasushi; NAKATSUKA, Masahiro.; Infrared luminescence from bismuth-doped silica glass. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 40, n.3B, p. L279, 2001.
- [27] REISFELD, Renata; BOEHM, L.; Optical properties of bismuth in germanate, borax and phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 16, n. 1, p. 83-92, 1974.
- [28] MURATA, K.; FUJIMOTO, Y.; KANABE, T.; Bi-doped SiO₂ as a new laser material for an intense laser. *Fusion engineering and design*, v. 44, n. 1- 4, p. 437-439, 1999.
- [29] FUJIMOTO, Yasushi; NAKATSUKA, Masahiro.; Optical amplification in bismuth-doped silica glass. *Applied physics letters*, v. 82, n. 19, p. 3325-3326, 2003.
- [30] ZHOU, Shifeng; JIANG, Nan; ZHU, Bin; Multifunctional bismuth-doped nanoporous silica glass: from blue-green, orange, red, and white light sources to ultra-broadband infrared amplifiers. *Advanced Functional Materials*, v. 18, n. 9, p. 1407-1413, 2008.
- [31] SCHARFE, Sandra; KRAUS, Florian; STEGMAIER, Saskia; Zintl ions, cage compounds, and intermetalloid clusters of group 14 and group 15 elements. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, n. 16, p. 3630-3670, 2011.
- [32] PENG, Mingying; QIU, Jianrong; CHEN, Danping; Broadband infrared luminescence from Li₂O-Al₂O₃-ZnO-SiO₂ glasses doped with Bi₂O₃. *Optics Express*, v. 13, n.18, p. 6892-6898, 2005.
- [33] MENG, Xian-geng ; QIU, Jianrong; PENG, Mingying ; Infrared broadband emission of bismuth-doped barium-aluminum-borate glasses. *Optics Express*, v. 13, n. 5, p. 1635-1642, 2005.

- [34] TANABE, S.; SUGIMOTO, N.; ITO, S.; Broad-band 1.5 μm emission of Er^{3+} ions in bismuth-based oxide glasses for potential WDM amplifier. *Journal of luminescence*, v. 87, p. 670-672, 2000.
- [35] BAIA, Lucian; STEFAN, Razvan; KIEFER, Wolfgang; Structural investigations of copper doped $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ glasses with high bismuth oxide content. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 303, n. 3, p. 379-386, 2002.
- [36] REN, Jinjun; YANG, Lvyun; QIU, Jianrong; Effect of various alkaline-earth metal oxides on the broadband infrared luminescence from bismuth-doped silicate glasses. *Solid-state communications*, v. 140, n. 1, p. 38-41, 2006.
- [37] PENG, Mingying QIU, Jianrong; CHEN, Danping; Bismuth-doped zinc aluminosilicate glasses and glass-ceramics with ultra-broadband infrared luminescence. *Optical Materials*, v. 29, n. 5, p. 556-561, 2007.
- [38] ZHOU, Shifeng; DONG, Huafang; ZENG, Heping; Broadband optical amplification in Bi-doped germanium silicate glass. *Applied physics letters*, v. 91, n. 6, p. 061919, 2007.
- [39] XIA, Hai-Ping; WANG, Xue-Jun.; Near infrared broadband emission from Bi^{5+} -doped $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{X}$ ($\text{X} = \text{Na}_2\text{O}, \text{BaO}, \text{Y}_2\text{O}_3$) glasses. *Applied physics letters*, v. 89, n. 5, p. 051917, 2006.
- [40] SUZUKI, Takenobu; OHISHI, Yasutake.; Ultrabroadband near-infrared emission from Bi-doped $\text{Li}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glass. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 19, p. 191912, 2006.
- [41] YANG, Guang; CHEN, Danping; Jing Ren; Effects of Melting Temperature on the Broadband Infrared Luminescence of Bi-Doped and Bi/Dy Co-Doped Chalcogenide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 90, n. 11, p. 3670-3672, 2007.
- [42] REN, Jinjun; DONG, Guoping; XU, Shiqing; Inhomogeneous broadening, luminescence origin and optical amplification in bismuth-doped glass. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 14, p. 3036-3039, 2008.
- [43] PENG, Mingying; WU, Botao; DA, Ning; Bismuth-activated luminescent materials for broadband optical amplifier in WDM system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n. 12-13, p. 1221-1225, 2008.
- [44] PENG, Mingying; ZOLLFRANK, Cordt; WONDRAKZEK, Lothar. Origin of broad NIR photoluminescence in bismuthate glass and Bi-doped glasses at room temperature. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 28, p. 285106, 2009.

- [45] DENKER, B.; GALAGAN, B.; OSIKO, V.; Luminescent properties of Bi-doped boro-alumino-phosphate glasses. *Applied Physics B*, v. 87, n. 1, p. 135-137, 2007.
- [46] SOKOLOV, V. O.; PLOTNICHENKO, V. G.; DIANOV, E. M.; Origin of broadband near-infrared luminescence in bismuth-doped glasses. *Optics letters*, v. 33, n. 13, p. 1488-1490, 2008.
- [47] DENKER, B.; GALAGAN, B.; OSIKO, V.; Absorption and emission properties of Bi - doped Mg - Al - Si oxide glass system. *Applied Physics B*, v. 95, n. 4, p. 801-805, 2009.
- [48] DENKER, Boris I.; GALAGAN, Boris I.; SHULMAN, Ilya L.; Spectral and luminescent properties of Bi-doped bulk glasses and factors acting on them. In: *Optical Components and Materials VII*. International Society for Optics and Photonics, p. 759805, 2010.
- [49] DENKER, B. I. ; GALAGAN, B.; OSIKO, V.; Factors affecting the formation of near infrared-emitting optical centers in Bi-doped glasses. *Applied Physics B*, v.98, n. 2-3, p. 455-458, 2010.
- [50] ROMANOV, Alexey N. ; HAULA, Elena V. ; FATTAKHOVA, Zukhra T. ; Near-IR luminescence from subvalent bismuth species in fluoride glass. *Optical Materials*, v. 34, n. 1, p. 155-158, 2011.
- [51] PENG, Mingying; ZHANG, Na; WONDRACZEK, Lothar; Ultrabroad NIR luminescence and energy transfer in Bi and Er/Bi co-doped germanate glasses. *Optics express*, v. 19, n. 21, p. 20799-20807, 2011.
- [52] XU, Beibei; ZHOU, Shifeng; GUAN, Miaoja; Unusual luminescence quenching and reviving behavior of Bi-doped germanate glasses. *Optics express*, v. 19, n. 23, p. 23436 - 23443, 2011.
- [53] SANZ, O.; HARO-PONIATOWSKI, E.; GONZALO, Jesus; Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing bismuth oxide on their optical absorption. *Journal of non-crystalline solids*, v. 352, n. 8, p. 761-768, 2006.
- [54] RULLER, Master Thesis, Alfred University, 1988.
- [55] FELTZ, Adalbert; MORR, A.; Redox reactions in condensed oxide systems: III. Glass formation and properties in the Bi_2O_3 - P_2O_5 system. *Journal of non-crystalline solids*, v. 74, n. 2-3, p. 313-324, 1985.
- [56] JIANG, Xiantao; WANGQIANG, Z.; WEI, L.; Near - infrared to mid-infrared photoluminescence of Bi_2O_3 - GeO_2 binary glasses. *Optics letters*, v. 37, n. 20, p. 4260-4262, 2012.

- [57] MURATA, K.; FUJIMOTO, Y.; KANABE, T.; Bi-doped SiO₂ as a new laser material for an intense laser. *Fusion engineering and design*, v. 44, n. 1-4, p. 437-439, 1999.
- [58] GUO, X.; LI, Hsueh Jei; SU, L. B.; Near-infrared broadband luminescence in Bi₂O₃-GeO₂ binary glass system. *Laser Physics*, v. 21, n. 5, p. 901-905, 2011.
- [59] TRUONG, V. G.; BIGOT, L.; LEROUGE, Alain; Study of thermal stability and luminescence quenching properties of bismuth-doped silicate glasses for fiber laser applications. *Applied Physics Letters*, v. 92, n. 4, p. 041908, 2008.
- [60] PENG, Mingying; QIU, Jianrong; CHEN, Danping; Bismuth-and aluminum-codoped germanium oxide glasses for super-broadband optical amplification. *Optics letters*, v. 29, n. 17, p. 1998-2000, 2004.
- [61] PENG, Mingying; QIU, Jianrong; CHEN, Danping; Superbroadband 1310 nm emission from bismuth and tantalum codoped germanium oxide glasses. *Optics letters*, v. 30, n. 18, p. 2433-2435, 2005.
- [62] DAI, Nengli; XU, Bing; JIANG, Zuowen; Effect of Yb³⁺ concentration on the broadband emission intensity and peak wavelength shift in Yb/Bi ions co-doped silica-based glasses. *Optics Express*, v. 18, n. 18, p. 18642-18648, 2010.
- [63] RUAN, Jian ; DONG, Guoping ; LIU, Xiaofeng; Enhanced broadband near -infrared emission and energy transfer in Bi-Tm-codoped germanate glasses for broadband optical amplification. *Optics letters*, v. 34, n. 16, p. 2486-2488, 2009.
- [64] ROMANOV, Alexey N.; FATTAKHOVA, Zukhra T.; VEBER, Alexander A.; On the origin of near - IR luminescence in Bi-doped materials (I). Generation of low-valence bismuth species by Bi³⁺ and Bi⁰ synproportionation. *Optical Materials*, v. 33, n. 4, p. 631 - 634, 2011.
- [65] TANG, Han; XIA, Haiping; ZHANG, Yuepin; Spectral properties of and energy transfer in Bi/Tm co-doped silicate glasses. *Journal of Optics*, v. 14, n. 12, p. 125402, 2012.
- [66] MARTINS, Maylon M.; KASSAB, Luciana R. P.; GARCIA, José A. M.; DE ARAÚJO, Cid B.; Enhanced infrared luminescence of Bi₂O₃-GeO₂ glasses doped with thulium ions and containing silver nanoparticles, the 18th International Conference on Luminescence, in João Pessoa-PB, from August 27th to September 01st 2017.
- [67] PASCHOTTA, Rüdiger; *Encyclopedia of laser physics and technology*. Berlin: Wiley-vch, 2008.

- [68] FUJIMOTO, Yasushi; NAKATSUKA, Masahiro.; Optical amplification in bismuth-doped silica glass. *Applied physics letters*, v. 82, n. 19, p. 3325-3326, 2003.
- [69] DIANOV, Evgenii M.; DVOYRIN, V. V. ; MASHINSKY, V. M. ; CW bismuth fibre laser. *Quantum Electronics*, v. 35, n. 12, p. 1083, 2005.
- [70] TATSCH, Peter J. Deposição de filmes finos. V *Oficina de Microeletrônica*, p. 22, 2000.
- [71] TONG, Limin; GATTASS, Rafael R.; MAXWELL, Iva; Optical loss measurements in femtosecond laser written waveguides in glass. *Optics communications*, v. 259, n. 2, p. 626-630, 2006.
- [72] ZHANG, Q. Y. ; PITA, K. ; HO, Charles K.F.; Low optical loss germanosilicate planar waveguides by low-pressure inductively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Chemical physics letters*, v. 368, n.1-2, p.183-188, 2003.
- [73] NAYAK, Ranu; GUPTA, Vinay; DAWAR, A.L.; Optical waveguiding in amorphous tellurium oxide thin films. *Thin Solid Films*, v. 445, n. 1, p. 118-126, 2003.
- [74] SERNA, R.; AFONSO, C.N.; BALLESTEROS, J.M.; Pulsed laser deposition for optical doping of active waveguide films. *Applied surface science*, v. 109, p. 524-527, 1997.
- [75] PILLONNET, A.; GARAPON, C.; CHAMPEAUX, C.; Fluorescence of Cr^{3+} doped alumina optical waveguides prepared by pulsed laser deposition and sol-gel method. *Journal of Luminescence*, v. 87, p. 1087-1089, 2000.
- [76] LALIC, M. V.; SOUZA, S. O.; The first-principles study of electronic and optical properties of BGO and BSO scintillators. *Optical Materials*, v. 30, n. 7, p. 1189-1192, 2008.
- [77] KASSAB, Luciana R. P.; CAMILO, Mauricio Eiji; DA SILVA, Diego S.; Laser stimulated piezoelectricity in Er^{3+} doped $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ glasses containing silicon nanocrystals. *Optical Materials*, v. 38, p. 28-32, 2014.
- [78] LIN, Geng; TAN, Dezhi; LUO, Fangfang; Linear and nonlinear optical properties of glasses doped with Bi nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 357, n. 11-13, p. 2312-2315, 2011.
- [79] DA SILVA, Diego S.; ASSUMPÇÃO, Thiago Alexandre Alves; DE SIMONE, Giordano B. C; Enhanced Er^{3+} photoluminescence in $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ glass containing silicon nanocrystals. *Applied Physics B*, v. 121, n. 2, p. 117-121, 2015.

- [80] DA SILVA, Diego S. Vidros de germanato com nanopartículas metálicas e semicondutoras dopados com terras-raras para aplicações em fotônica. 2010. Tese de Mestrado. Universidade de São Paulo.
- [81] DA SILVA, Diego S.; MARTINS, Maylon M.; Study of Bi_2O_3 - GeO_2 glasses for large bandwidth infrared photonic devices, X Brazilian Symp. Glas. Relat. Mater. São Carlos-SP. B. Abstr. São Carlos-SP Apor Software, 2014.
- [82] DA SILVA, Davinson Mariano; Fabricação e caracterização de guias de onda baseadas em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [83] DA SILVA, Diego S.; NARANJO, Luz P.; Luciana R. P. Kassab; DE ARAÚJO, Cid B.; Photoluminescence from germanate glasses containing silicon nanocrystals and erbium ions. *Applied Physics B*, v. 106, n. 4, p. 1015-1018, 2012.
- [84] HUTTER, Eliza; FENDLER, Janos H.; Exploitation of localized surface plasmon resonance. *Advanced materials*, v. 16, n. 19, p. 1685-1706, 2004.
- [85] CHIASERA, A.; FERRARI, M.; MATTARELLI, M.; MONTAGNA, M.; Assessment of spectroscopic properties of erbium ions in a soda-lime silicate glass after silver–sodium exchange. *Optical Materials*, v. 27, n. 11, p. 1743-1747, 2005.
- [86] BOMFIM JÚNIOR, Francisco Araújo; Produção e caracterização de vidros de óxidos de metais pesados dopados com terras-raras e nanopartículas metálicas. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [87] DA SILVA, Davinson Mariano; Produção e caraterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de érbio para aplicações em fotônica. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [88] PRASAD, Paras N.; Introduction to biophotonics. John Wiley & Sons, 2004.
- [89] YANG, L.; GIBSON, H. Lee; ZHANG, J. G.; Fine structure of the plasmon resonance absorption peak of Ag nanoparticles embedded in partially oxidized Si matrix. *Applied Physics Letters*, v. 78, n. 1, p. 102-104, 2001.
- [90] MAIER, Stefan Alexander. Plasmonics: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media, 2007.
- [91] HÖVEL, H.; FRITZ, S.; HILGER, A.; Width of cluster plasmon resonances: bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Physical Review B*, v. 48, n. 24, p. 18178, 1993.

- [92] HAYAKAWA, Tomokatsu; SELVAN, S. Tamil; NOGAMI, Masayuki; Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu^{3+} -doped SiO_2 glass. *Applied Physics Letters*, v. 74, n. 11, p. 1513-1515, 1999.
- [93] ABDOLVAND, Amin.; Modification of optical and structural properties of glass containing silver nanoparticles via dc electric field and moderately elevated temperatures. 2006. Tese de Doutorado. Dissertation, Universität Halle-Wittenberg.
- [94] PILLONNET, A.; BERTHELOT, A.; PEREIRA, A.; Coupling distance between Eu^{3+} emitters and Ag nanoparticles. *Applied Physics Letters*, v. 100, n. 15, p. 153115, 2012.
- [95] SINGH, Shiv Prakash; KARMAKAR, Basudeb.; Single-step synthesis and surface plasmons of bismuth-coated spherical to hexagonal silver nanoparticles in dichroic Ag: bismuth glass nanocomposites. *Plasmonics*, v. 6, n. 3, p. 457-467, 2011.
- [96] HUGHES, M. A.; SUZUKI, T.; OHISHI, Y.; Compositional optimization of bismuth-doped yttria–alumina–silica glass. *Optical Materials*, v. 32, n. 2, p. 368-373, 2009.
- [97] MOCK, J. J. ; BARBIC, M. ; SMITH, D. R. ; Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, v. 116, n. 15, p. 6755-6759, 2002.
- [98] KASSAB, Luciana R.P.; DA SILVA, Davinson Mariano; GARCIA, José A.M.; Silver nanoparticles enhanced photoluminescence of Nd^{3+} doped germanate glasses at 1064 nm. *Optical Materials*, v. 60, p. 25-29, 2016.
- [99] SHALAEV, Vladimir M. Nonlinear optics of random media: fractal composites and metal-dielectric films. Springer, 2007.
- [100] KASSAB, L. R. P. ; FREITAS, L. F. ; ASSUMPÇÃO, Thiago Alexandre Alves; Frequency upconversion properties of Ag: TeO 2–ZnO nanocomposites codoped with Yb^{3+} and Tm^{3+} ions. *Applied Physics B*, v. 104, n. 4, p. 1029-1034, 2011.
- [101] JCPDS--INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA; MCCLUNE, William Frank; Powder Diffraction File: Sets 19-20. JCPDS--International Centre for Diffraction Data, 1979.