CAMILA DIAS DA SILVA BORDON

Compósitos metal-dielétrico, a partir de vidros óxidos de germânio e telúrio dopados com íons Nd³⁺ e nanopartículas metálicas para aplicações em amplificadores ópticos que atuem na região do infravermelho.

> São Paulo 2019

CAMILA DIAS DA SILVA BORDON

Compósitos metal-dielétrico, a partir de vidros óxidos de germânio e telúrio dopados com íons Nd³⁺ e nanopartículas metálicas para aplicações em amplificadores ópticos que atuem na região do infravermelho.

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

Área de concentração: Microeletrônica

Orientadora: Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

São Paulo 2019 Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em rel responsabilidade única do autor e com a anuêno	ação à versão original, sob cia de seu orientador.
São Paulo, de	de
Assinatura do autor:	
Assinatura do orientador:	

Catalogação-na-publicação

Bordon, Camila Dias da Silva Compósitos metal-dielétrico, a partir de vidros óxidos de germânio e telúrio dopados com íons Nd3+ e nanopartículas metálicas para aplicações em amplificadores ópticos que atuem na região do infravermelho. / C. D. S. Bordon versão corr São Paulo, 2019. 110 p.
Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.
1.Amplificadores ópticos 2.Vidros 3.Terras-raras 4.Nanopartículas metálicas 5.Fotônica I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Ao meu esposo, meus pais e minha irmã, com amor e gratidão pela compreensão, suporte, presença, positividade e apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab, que me acompanhou durante o mestrado. Obrigada pelo empenho na orientação e por todo apoio, de extrema importância, durante a realização deste trabalho.

Agradeço à Simone Perche do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP pela realização e análise das medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão. Ao Dr. Marcelo Nakamura do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do IQ-USP pelas medidas de Microscopia de Força Atômica. Aos Doutores Silvano Leal e Abrão Merij do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais, FATEC-SP pelas medidas de DSC. Também agradeço ao Dr. Leonardo Bontempo pela deposição de ouro em amostra pela técnica sputtering.

Agradeço aos Mestres e colegas José Augusto Garcia e Maylon Miranda Martins pelo tempo dedicado em me auxiliar no início do meu projeto.

Agradeço, em especial, ao Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva por todo auxílio, acompanhamento e novas ideias, que foram fundamentais para a realização de minha pesquisa.

À FATEC-SP, pelos espaços cedidos pelo Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos e pelo Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais.

Aos amigos do laboratório: Evellyn, Guilherme, Renato, Dante, Lucas, Daniel, Filipe, Marcos, Beatriz e Flávia pelo apoio e por propiciarem ambiente de trabalho agradável. Também agradeço à Profa. Dra. Vanessa Duarte Del Cacho pelo apoio durante minha pesquisa.

Agradeço à CAPES pela disponibilização da bolsa de mestrado e ao INCT de Fotônica/CNPq pelos recursos para compra de reagentes e equipamentos.

Ao meu querido esposo, por todo amor demonstrado, pelo apoio, compreensão, força, auxílio, amizade em todo o tempo e por me fazer enxergar as diversas possibilidades da vida nos inúmeros momentos. Muito obrigada!

Agradeço à minha família de origem, meus amados pais, que incondicionalmente me apoiaram em minhas decisões, me proporcionando amor, respeito e suporte. Obrigada por sempre estarem ao meu lado! Minha irmã, pela torcida, apoio, compreensão durante este processo e por se orgulhar de mim!

Também quero agradecer a todos os meus familiares que tanto se alegram em minhas conquistas.

Ao meu Deus, o dono da vida, agradeço por me sustentar e me guiar até aqui!

"A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus. Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus, e a mais notável. "

Galileu Galilei

RESUMO

Neste trabalho foram produzidas amostras vítreas (teluritos e germanatos) na forma bulk, com composições GeO₂-PbO e TeO₂-ZnO dopadas com íons de neodímio (Nd³⁺) e nanopatículas metálicas para aplicação em amplificadores ópticos. Medidas de emissão e absorção foram realizadas a fim de comprovar as propriedades luminescentes do material bem como a incorporação dos íons Nd³⁺, respectivamente. Medida de AFM (Microscopia de Força Atômica) foi realizada a fim de identificar a camada fina de ouro depositada na superfície da amostra. Para analisar nanopartículas de prata foi realizada a microscopia eletrônica de transmissão. Posteriormente montou-se um arranjo com objetivo de medir o ganho relativo das amostras produzidas. A influência da concentração de íons de Nd³⁺, da adição de fina camada de ouro, de nanopartículas de prata e de Al₂O₃ na matriz TeO₂-ZnO e GeO₂-PbO no ganho relativo em 1064 nm foi investigada. Por fim, a análise de DSC (calorimetria exploratória diferencial) comprovou o aumento das temperaturas de cristalização (Tx) e de transição vítrea (Tg) com inclusão de Al₂O₃ nas matrizes. Destaca-se a amostra TeO₂-ZnO dopada com 1% (em porcentagem de peso) de Nd₂O₃ que exibiu o maior ganho relativo (4,5dB/cm) em 1064 nm, dentre todas as amostras produzidas, e apresentou aumento de 130% em relação a amostra com 0,5% de Nd₂O₃. Ressalta-se ainda que a introdução de camada fina de ouro e das nanopartículas de prata causaram aumento de aproximadamente 100% no ganho relativo da amostra GeO₂-PbO dopada com 1% e 0,5% de Nd₂O₃ respectivamente. A introdução de Al₂O₃ nas matrizes GeO₂–PbO e TeO₂–ZnO também conduziu ao aumento do ganho relativo em 1064 nm, sendo de 116% e 60%, respectivamente. O procedimento apresentado neste trabalho, que faz uso das amostras na forma de bulk produzidas pelo método da fusão seguido de resfriamento rápido, é mais simples e menos dispendioso do que o utilizado para a fabricação dos dispositivos (guias de ondas, que utilizem os processos convencionais da microeletrônica) e permite investigar, antecipadamente o potencial do material para aplicações em amplificadores ópticos. Os resultados apresentados mostram o potencial dos vários materiais estudados para aplicações que demandem amplificação óptica em 1064 nm.

Palavras-chave: Vidros germanatos, vidros teluritos, NP's metálicas, óxido de alumínio, neodímio, ganho relativo, dispositivos amplificadores.

ABSTRACT

In this work, vitreous samples were produced in bulk form, with GeO₂-PbO and TeO₂-ZnO compositions, doped with neodymium ions (Nd^{3+}) and metallic nanoparticles for applications on optical amplifiers. Emission and absorption measurements were performed to verify the luminescent properties of the material and to verify the incorporation of Nd³⁺ ions respectively. The AFM (Atomic Force Microscopy) measurement was performed in order to identify the thin gold layer deposited on the surface of the sample surface. To analyze the silver nanoparticles, transmission electron microscopy was performed. Posteriorly, an arrangement was set up to measure the relative gain of the samples produced. The influence of Nd³⁺ ion concentration, the addition of a gold thin layer, silver nanoparticles and Al₂O₃ on the TeO₂-ZnO and GeO₂-PbO matrix on relative gain at 1064 nm is investigated of gold and silver nanoparticles and Al₂O₃ on the TeO₂-ZnO and GeO₂-PbO glasses on the relative gain was investigated. Finally, the DSC (Differential Scanning Calorimetry) analysis proved the enhancement of crystallization (Tx) and glass transition (Tg) temperatures with the addition of Al₂O₃ in the matrices. We stand out the TeO₂ – ZnO sample doped with 1% (in weight %) of Nd₂O₃ that showed the highest relative gain (4.5dB / cm) at 1064 nm, among all the samples produced, and presented 130% increase with respect to the sample with 0.5% of Nd₂O₃. It is noteworthy that the introduction of the gold thin layer and of the silver nanoparticles provided around 100% relative gain increase on the GeO₂ – PbO samples doped with 1% and 0.5% of Nd₂O₃, respectively. The introduction of Al₂O₃ in the GeO₂–PbO and TeO₂–ZnO matrices also led to an increase of the relative gain at 1064 nm, of 116% and 60% respectively. The procedure presented in this paper, which makes use of bulk samples produced by the *melt quenching* method is simpler and less expensive than the one used to manufacture the devices (waveguides, using conventional microelectronics processes) and allows the investigation, in advance, of the material potential for applications in optical amplifiers. The results presented show the potential of the various materials studied for applications requiring optical amplification at 1064 nm.

Key words: Germanate glasses, tellurite glasses, metallic NP's, aluminum oxide, neodymium, relative gain, amplifier devices.

LISTA DE ILUSTRAÇÃO

Figura 2.1 - Ilustração bidimensional esquemática do arranjo atômico em (a) cristal (estrutura regular e
repetida) e (b) vidro (rede caótica) de mesma composição [30]24
Figura 2.2 - Processo de formação de vidros e cristais [26]
Figura 2.3 - Representação da unidade TeO ₄ na estrutura α -TeO ₂ [33]26
Figura 2.4 - Ilustração dos arranjos atômicos de vidros (a) telureto e (b) zinco-telureto [33,35] 28
Figura 2.5 - Um típico poliedro representativo encontrado no modelo de simulação de GeO2 amorfo. O
tetraedro é a unidade de bloco de construção da rede, que é, em geral, cercada por quatro
tetraedros, ligados pelo vértice. As pequenas esferas correspondem aos átomos de germânio
e as grandes esferas aos átomos de oxigênio [40]
Figura 2.6 - (a) Gráfico de densidade para sistemas binários de silicatos-metais alcalinos. Neste vidro, a
adição de metais alcalinos resulta em um crescimento linear da densidade com a
concentração de óxidos de metais alcalinos. Só se nota um afastamento do comportamento
linear para altas concentrações de óxidos de metais alcalinos; (b) Curva de densidade para
um vidro do sistema binário Na2O-GeO2. Observa-se um aumento da densidade até 15
mol% de Na2O, seguido por um declínio com a adição de maior concentração o óxido de
metal alcalino [43]
Figura 2.7 - A Tabela Periódica, com destaque para os grupos dos metais lantanídeos e das terras raras
[54]
Figura 2.8 - Níveis de energia para os TR ³⁺ [60]
Figura 2.9 - Processo de absorção de energia por um átomo
Figura 2.10 - (a) Emissão espontânea e (b) Emissão estimulada
Figura 2.11 - Níveis de energia do Er ³⁺
Figura 2.12 - Mecanismo da emissão laser no cristal Nd:YAG [4] 42
Figura 2.13 - Níveis de energia e transições envolvidas em oscilações de laser de íons de Nd^{3+} em matriz
vítrea [14]
Figura 2.14 - Curvas de Potência de saída do laser versus Potência de bombeio absorvida obtidas após
bombeamento em 806 nm da amostra vítrea TZO, para transmissões de acoplamento de
0,8%, 2,7% e 8% [19]
Figura 2.15 - Curvas de potência de saída do laser versus potência de bombeio absorvida obtidas após
bombeamento de amostra vítrea TZO em 806 nm, para transmissão de acoplador de saída
de 0,8% e 4% para a amostra TZO:0,5Nd. Potência de bombeio limites (Pth) de 53mW e
73mW (como extrapolado com as retas da figura) e eficiência laser de 6,6% e 8,2% foram
obtidas para transmissão de acopladores de saída de 0,8% e 4% respectivamente [72].46
Figura 2.16 - Imagem de MET de amostra TZO:1%Nd:1%Ag (esquerda) e Espectro de Absorção
simulado para Nanopartículas de Prata de 20 nm em vidro TZO (direita) [2]47

Figura 2.17 - Espectro de emissão de amostras PGO dopadas com Nd ³⁺ contendo NP's de prata para
diferentes tempos de tratamento (comprimento de onda de excitação: 805nm). O espectro
da amostra sem NP's é mostrado para comparação das outras que contém as NP's [73].
Figura 2.18 - Espectro de ganho teórico previsto da transição de emissão ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$ para o vidro
dopado com 0,5% mol de Nd ³⁺ [78]
Figura 2.19 - Curvas de DSC para investigação de vidros teluritos com diferentes quantidades de Al ₂ O ₃
[24]
Figura 2.20 - Espectro de absorção óptica dos sistemas vítreos GeO ₂ +PbO+PbF ₂ +Al ₂ O ₃ dopados com
neodímio [25]
Figura 2.21 - Espectros de emissão do vidro $GeO_2 + PbO + PbF_2 + Al_2O_3$ dopado com 0,5% em peso de
Nd ₂ O ₃ [25]
Figura 2.22 - Representação da oscilação plasmônica em uma nanosfera metálica, indicando o
movimento da nuvem eletrônica ao interagir com uma de onda eletromagnética [91] 55
Figura 2.23 - Efeito de campo local em torno de uma nanopartícula esférica causado por uma radiação
eletromagnética externa [90]56
Figura 2.24 – Espectro de absorção de NP's de ouro com diferentes tamanhos [95]
Figura 2.25 - (a) Micrografia eletrônica de transmissão e (b) micrografia eletrônica de varredura de
sementes monocristalinas responsáveis pela formação de nanocubos de Ag. (d) Imagem
de alta resolução e (e) micrografia eletrônica de varredura de uma envolvida na formação
de bipirâmides Ag direita. (O inset mostra uma micrografia eletrônica de transmissão).
Espectros de ressonância plasmônica de superfície localizada de suspensões aquosas de
(c) nanocubos e (f) bipiramidas de Ag (dois tamanhos diferentes para cada formato) [91].
Figura 2.26 - (a) Imagens microscopia eletrônica de varredura de nanobarras individuais com seus
correspondentes espectros de espalhamento. (a) Espectros de espalhamento de nanobarras
100, 150 e 200 nm de comprimento, mantendo a largura de 55 nm e altura de 50 nm. (C)
imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos individuais com seus
correspondentes espectros de dispersão normalizados. (D) Gráfico da localização do pico
plasmon longitudinal versus razão de aspecto [96]58
Figura 2.27 - Representação da influência da NP sobre o aumento da luminescência dos íons de TR
[90,99]
Figura 2.28 - Espectros de emissão de amostras de vidro TeO2-ZnO dopadas em Eu ³⁺ com e sem
nanopartículas de Ag. Excitação em (a) 405 nm e (b) 473 nm; o vidro não dopado é
mostrado como referência [21]
Figura 2.29 - Espectros de emissão de amostras de TeO ₂ -ZnO dopadas com Tm ³⁺ /Yb ³⁺ contendo NP's
para diferentes tempos de tratamento térmico (comprimento de onda de excitação: 980

- Figura 2.31 (a) Espectro de emissão das amostras TeSbCuYCE (linha pontilhada) e TeSbCuYCE+CuNP (linha contínua) na região do infravermelho próximo, comprimento de onda de excitação de 980 nm; (b) Curvas de decaimento luminescente de TeSbCuYCE, com duração de 0,9 ms e 0,59 ms para a transição ⁴I_{13/2}-⁴I_{15/2} Er³⁺, com e sem nanopartículas de cobre, respectivamente. Comprimento excitação foi sintonizado em 980 nm e emissão em 1532 nm [105].
- Figura 2.34 (a) Representação da geometria utilizada durante a medição dos espectros de emissão excitados a 488 nm. (b) e (c) Espectros de emissão dos vidros BPBGSm, BPBGSmAu1, BPBGSmAu2 e BPBGSmAu3 nas regiões VIS e NIR sob o comprimento de onda de excitação a 488 nm [107].

- Figura 3.4 Arranjo experimental utilizado para as caracterizações espectroscópicas de absorbância. 72
- Figura 3.7 Imagem do Microscópio Eletrônico de Transmissão do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP, utilizado para analisar as NP's metálicas [26].
- Figura 3.8 Microscópio LensAFM (NanoSurf) acoplado ao controlador C3000 (NanoSurf)......77

Figura 3.12 - Arranjo 4 (final): distância entre laser sinal e beam spliter diminuída
Figura 3.13 - (a) Fluxograma representando arranjo experimental para medidas de ganho relativo; (b)
Arranjo experimental final utilizado para medidas de ganho relativo (vista superior) 81
Figura 4.1 - Espectro de absorção de amostras TZ 0,5% Nd ₂ O ₃ , TZ 1,0% Nd ₂ O ₃ e TZA 0,5% Nd ₂ O ₃ . 82
Figura 4.2 - Espectro de absorção de amostras GP 0,5% Nd ₂ O ₃ e GP 0,5% Nd ₂ O ₃ 1% Ag 24h
Figura 4.3 - Espectro de absorção de amostras GP 0,5% Nd ₂ O ₃ e GPA 0,5% Nd ₂ O ₃ 1% Al ₂ O ₃ e GPA
0,5% Nd ₂ O ₃ 2% Al ₂ O ₃
Figura 4.4 - Espectro de emissão de amostras TZ 0,5%Nd ₂ O ₃ e TZ 1,0%Nd ₂ O ₃ 85
Figura 4.5 - Espectro de emissão de amostras TZ e TZA com concentração de dopagem de 0,5% Nd ₂ O ₃
Figura 4.6 - Espectro de emissão de amostra GP, GPA1 e GPA2, com 0,5% Nd ₂ O ₃ 86
Figura 4.7 - Espectro de emissão de amostra GP 0,5% Nd ₂ O ₃ e GP 0,5% Nd ₂ O ₃ 1% AgNO ₃ 24h 87
Figura 4.8 – (a) Espectro de emissão de amostra GP 1% Nd_2O_3 com camada de ouro depositada na
superfície pela técnica "sputtering", para distâncias variadas.(b) Intensidade de emissão
de amostra GP 1% Nd em função da distância da camada de ouro mostrada na figura. As
inserções I. e II. ilustram as condições nas quais feixe do laser de excitação (808 nm) está
mais próximo e mais distante da camada de ouro, respectivamente
$Figura~4.9-(a)~Esquema~de~multicamadas,~consistindo~de~uma~camada~emissora~Eu:~Y_2O_3~separada~portente and the second $
uma distância d de duas camadas de NP's de prata e por uma camada espaçadora Y2O3
passiva; (b) Espectros de fluorescência da camada emissora Eu: Y2O3 para diferentes
valores da distância d sob excitação a 532 nm [111]
Figura 4.10 - Resultados de DSC para as amostras TZ e TZA
Figura 4.11 - Resultados de DSC para as amostras GP e GPA90
Figura 4.12 - (a) Imagem de MET para vidro GP dopado com 0,5% Nd ₂ O ₃ e NP's de Ag; (b)
Distribuição de tamanho das NP's e (b) Resultado de EDS
Figura 4.13 - Imagem óptica da interface filme de Au e vidro
Figura 4.14 - (a) Imagem AFM (b) Perfil de altura do filme de Au
Figura 4.15 - Espectros resultantes : laser de sinal ligado (Sinal) e laser de bombeio e sinal ligados
(Sinal + ASE)
Figura 4.16 - Espectros resultantes : sinal da emissão espontânea amplificada (ASE) e laser de bombeio
e sinal ligados (Sinal + ASE); inset (a) : ilustração do procedimento usado para cálculo
da área do ASE, inset (b): laser de sinal ligado (Sinal) juntamente com sinal amplificado
com ASE removido95
Figura 4.17 - Curva de Ganho relativo : TZ 0,5% Nd ₂ O ₃ e TZ 1,0% Nd ₂ O ₃
Figura 4.18 - Curva de Ganho relativo : TZA 0,5% Nd ₂ O ₃ e TZ 0,5% Nd ₂ O ₃
Figura 4.19 - Curva de Ganho relativo: GPA1 0,5% Nd ₂ O ₃ e GPA2 0,5% Nd ₂ O ₃
Figura 4.20 - Curva de Ganho relativo: GP 0,5% Nd ₂ O ₃ e GP 0,5% Nd ₂ O ₃ 1% AgNO ₃

gura 4.21 - Curva de Ganho relativo : GP 1% Nd ₂ O ₃ e GP 1% Nd ₂ O ₃ Au
gura 4.22 - Curvas de Ganho relativo para amostra GP 1% Nd ₂ O ₃ Au para distâncias diferentes da
camada de ouro depositada pelo método Sputtering. As inserções I, II e III ilustram o
feixe do laser em distâncias situadas a 0,4, 1,5 e 2,6 mm da camada de ouro
respectivamente

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Óxidos capazes de formar um vidro, valência e número de coordenação [28]	23
Tabela 2.2 - Comparação entre propriedades de vidros teluritos e silicatos [34]	27
Tabela 2.3 - Comparação da energia de fônon (hw) dos vidros [45]	30
Tabela 2.4 - Composição química e densidade de vidros germanatos selecionados [46]	32
Tabela 2.5 - Principais aplicações dos Elementos TR's [56,57]	35
Tabela 2.6 - Temperaturas características (Tg, Ty) e parâmetro de estabilidade térmica (ΔT =Tx-Tg)	em
sistemas contendo Al ₂ O ₃ [24]	50
Tabela 3.1 - Amostras preparadas com a matriz TZ	66
Tabela 3.2 - Amostras preparadas com a matriz GP.	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Atomic force microscope (Microscópio de força atômica)							
ASE	Amplified Spontaneous Emission (Emissão espontânea amplificada)							
BGGS	$B_2O_3\text{-}GeO_2\text{-}Gd_2O_3\text{-}Sm_2O_3$							
BGN	Bi_2O_3 - GeO_2 - Nd_2O_3							
BPBGSm	B2O3-PbO-Bi2O3-GeO2) dopado com samário (Sm ³⁺)							
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior							
CIE	Diagrama de cromaticidade							
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico							
CVD	Chemical vapour deposition (Deposição química em fase vapor)							
CW	Continuos wave (Onda contínua)							
d.C	Depois de Cristo							
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Exploratório							
	Diferencial)							
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva							
FATEC-SP	Faculdade de Tecnologia de São Paulo							
GP	GeO ₂ –PbO							
GPA	GeO ₂ –PbO-Al ₂ O ₃							
HGT	Na ₂ O-Bi ₂ O ₃ -PbO-GeO ₂ -TeO ₂							
INCT	Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia							
IQ-USP	Instituto de Química da USP							
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (União							
	Internacional de Química Pura e Aplicada)							
Laser	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation							
LPCM	Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais							
LTMFO	Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos							
MET	Microscópio eletrônico de transmissão							
NBOs	Non-bridging oxygen (Oxigênios não-pontes)							
Ngep	Na ₂ O-GeO ₂ -P2O ₅							
NP/NP's	Nanopartícula / Nanopartículas							
PGO	PbO-GeO ₂							
PL	Photoluminescence (Fotoluminescência)							

PS	Plasmon de superfície
PVD	Physical vapor deposition (Deposição química a vapor)
RPSL	Ressonância plasmônica de superfície localizada
S	$GeO_2-B_2O_3-SiO_2-Ga_2O_3-Tb_2O_3$
TeSbCuYCE	$TeO_2\text{-}Sb_2O_3\text{-}CuO\ codopado\ com\ Er^{3\ +}/Ce^{3\ +}/Yb^{3+}$
TGL	TeO ₂ -Li ₂ O-GeO ₂
TR / TR's	Terra - rara / Terras – raras
TTA	Tratamento térmico para alívio de tensão
TZ	TeO ₂ –ZnO
TZA	TeO ₂ –ZnO -Al ₂ O ₃
TZN	TeO ₂ –ZnO–Na ₂ O
TZO	TeO ₂ -ZnO
UC	Upconversion (Conversão ascendente)
USP	Universidade de São Paulo
WLG	White-light generation (geração de luz branca)
YAG	Yttrium aluminium garnet (Granada de alumínio e ítrio)

LISTA DE SÍMBOLOS

- Tx Temperatura de cristalização
- Tg Temperatura de transição vítrea
- hw Energia de fônon
- E₁ Estado de energia fundamental
- E₂ Estado de energia excitado
- v Frequência vibracional
- h Constante de Planck
- G_R Ganho relativo
- Pon Sinal na saída da amostra com laser de sinal e bombeio ligados
- Poff Sinal na saída da amostra somente com laser de sinal ligado
- PASE Sinal correspondente à emissão espontânea amplificada
- G Ganho teórico
- λ Comprimento de onda
- σ_{em} Seção de choque de emissão
- P Fator fracionário dos íons excitados
- β₁ Razão de ramificação do decaimento
- N Concentração total
- ΔT Variação de temperatura
- β Razão nefelauxética
- v_c Número da onda (em cm⁻¹) de uma transição particular na matriz hospedeira
- v_a Número da onda (em cm⁻¹) de uma transição no sistema aquo-ion
- δ Parâmetro de ligação
- α Coeficiente de absorção
- n Índice de refração
- q Fração de volume das partículas metálicas
- $\epsilon_{\rm m}$ Função dielétrica do material particulado
- τ Tempo de relaxação
- ω_p Frequência de oscilação do plasma
- N_e Número de elétrons
- e Carga do elétron
- m Massa do elétron

- l_{∞} Livre caminho médio dos elétrons
- τ_c Tempo de colisão
- R Raio da partícula
- v_f Velocidade de Fermi
- ω_r Frequência de ressonância do plasmon de superfície
- d Comprimento da amostra percorrida pelo laser em centímetros

SUMÁRIO

1	Ι	ntro	dução	19	
2	R	Revisão bibliográfica			
	2.1		Vidros	22	
	2.	.1.1	Vidros óxidos de telúrio	26	
	2.1.2 Vidros óxido de germ		Vidros óxido de germânio	28	
	2.1.3 Terras raras		Terras raras	33	
	2	.1.4	Princípios da Interação da Radiação com a Matéria	38	
	2.	.1.5	Amplificadores Ópticos	40	
	2	.1.6	Neodímio	41	
	2.	.1.7	Uso do Neodímio para aplicações com amplificação em 1064 e 1300 nm	43	
	2.2]	Influência da Alumina em vidros germanatos e teluritos	49	
	2.3	l	Nanopartículas metálicas e Efeito plasmônico	53	
	2.	.3.1	Influência das NP's nos vidros feitos com óxido de germânio e telúrio	60	
3	Ν	later	riais e Métodos	66	
	3.1]	Produção dos vidros	66	
	3.	.1.1	Processo de produção dos vidros	66	
	3.2	-	Técnicas de caracterização	71	
	3.	.2.1	Medidas de absorção óptica	71	
3.2.2 Medida		.2.2	Medidas de emissão	72	
3.2.3 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e E (EDS)		.2.3	Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)	73	
		.2.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Energia Disp	ersiva	
		EDS	i)	74	
	3.	.2.5	Microscopia de Força Atômica (AFM)	76	
	3.3	1	Arranjo experimental para determinação do ganho relativo: Evolução das várias etapas	77	
4 Resultados e Discussões		lesul	ltados e Discussões	82	
	4.1]	Resultados de absorção	82	
	4.2]	Resultados de luminescência	84	
4.3 Resultado de Análise Térmica		Resultado de Análise Térmica	89		
4.4 Resultados da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectr		Resultados da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de E	nergia		
	Disp	persi	iva (EDS)	91	
4.5 Resultados das medidas de Microscopia de Força Atômica		Resultados das medidas de Microscopia de Força Atômica	92		
	4.6 Determinação do ganho relativo		Determinação do ganho relativo	93	
	4	.6.1	Cálculo do ganho relativo	93	
	4	.6.2	Resultados experimentais para determinar o ganho	93	
	4	.6.3	Resultado do ganho relativo para as amostras TZ e GP	95	

5	Conclusão	100
6	Publicações	102
7	Referências ¹	103

1 INTRODUÇÃO

Os vidros formam uma importante classe de materiais hospedeiros para os íons terrasraras, particularmente para o Nd³⁺, a primeira terra-rara trivalente a ser usada em um laser de estado sólido. Comparados com os cristais, os vidros têm uma capacidade maior de absorver as terras-raras e têm maior facilidade de serem fabricados, em grandes volumes e baixo custo [1,2].

Desde a primeira demonstração de ação laser em vidros dopados com íons Nd³⁺ por Snitzer, muitos íons terras-raras têm mostrado transições laser em regiões do ultravioleta, visível e infravermelho. As possibilidades de incorporação de íons de terras-raras em vidros são numerosas, e nas últimas décadas as propriedades espectrais de vidros dopados com íons terrasrara têm sido extensamente investigadas [3], além do desenvolvimento de lasers de vidro bulk tem se concentrado principalmente em vidros dopados com neodímio, sua alta eficiência é ideal para uso em lasers de alta potência. Há ainda a se destacar as aplicações do neodímio para ímãs, pois o Nd₂Fe₁₄B é o ímã permanente com maior campo magnético específico que se conhece. Na indústria de vidro pode ser utilizado para coloração azul-violeta. Assim como na fabricação de filtros especiais devido às bandas de absorção estreitas, usado em óculos de proteção para uso em trabalhos de fusão, soldagem (por absorver luz amarela do sódio) e em telas de TV, como finalidade de absorver luz em torno de 580 nm (pico de sensibilidade do olho humano) [4].

A partir do descobrimento da aplicação de vidros de óxidos de metais pesados em dispositivos fotônicos, tem-se estudado suas propriedades fotoluminescentes com dopagem de terras-raras contendo nanopartículas, principalmente de prata e ouro. O aumento da fotoluminescência de vidros dopados com terras-raras contendo nanopartículas (NP's) metálicas tem sido estudado por vários autores [5].

As nanopartículas metálicas têm sido largamente estudadas nas últimas décadas e o crescimento de atividades de pesquisa é exponencial quando se tratam de materiais compósitos baseados em NP's, em virtude da possibilidade de adaptação de suas propriedades físicoquímicas em função do tamanho de partícula, forma e distribuição [6].

Matrizes vítreas produzidas com óxidos de germânio e telúrio foram escolhidas devido ao alto potencial para aplicações fotônicas em função de algumas propriedades : alto índice de refração ($\leq 2,0$), boa resistência mecânica, durabilidade química, baixa energia de fônon (~700 cm⁻¹) quando comparadas aos vidros de silicatos e boratos e larga janela de transmissão, desde a região do visível até a do infravermelho médio (400 – 4500 nm) [2,7,8].

A motivação das pesquisas do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos sempre foi baseada na produção e caracterização de vidros à base de óxidos de metais pesados (germanatos e teluritos) dopados com íons de terras-raras, visando inicialmente aplicações com laser de estado sólido. Em 2005 foi implementado procedimento inédito para nucleação de nanopartículas metálicas, em amostras vítreas de germanato [7], que se baseou no uso de tratamento térmico posterior ao tratamento usado para alívio das tensões internas. Assim, a presença de nanopartículas de prata com diâmetros médios de 2 nm foi observada, pela primeira vez, em vidros de germanato (GeO2-PbO). Essas nanopartículas de prata, quando presentes em vidros germanatos dopados com íons de Pr³⁺ causam aumento significativo da luminescência do referido íon, na região do visível; na sequência, como desdobramento do trabalho vários íons de terras-raras tiveram suas luminescências engrandecidas na presença de nanopartículas de prata e ouro [9,10,11,12]. Guias de onda com estruturas RIB em pedestal apresentaram aumento do ganho na região do infravermelho em função da nucleação de partículas de ouro [13,14,15,16]. Recentemente germanatos dopados com íons de Nd³⁺ e NP's de prata indicaram um aumento de 160% na intensidade de fotoluminescência em 1064 nm devido, principalmente, ao aumento do campo local produzido pelas NP's [17]

A respeito da matriz TeO₂–ZnO, esta foi amplamente estudada pelo grupo e assim como na matriz anterior, os resultados obtidos motivam pesquisa atual. Filmes finos de TeO₂–ZnO com nanopartículas de ouro demonstraram aplicações com dispositivos a serem usados para memória [18]; em outro momento, essa mesma composição dopada com íons de Nd³⁺ demonstrou ação laser usando pequenas concentrações de Nd₂O₃ no preparo [19]. Também verificou-se o aumento da luminescência do Tm³⁺ para a mesma matriz quando preparada com nanopartículas de prata [20]. Células solares de Si cobertas por vidros TeO₂-ZnO dopadas com Eu³⁺ com nanopartículas de prata tiveram suas eficiências aumentadas [21]. Aumento da emissão dos íons de Er³⁺ causado por nanopartículas de Si foi observado em vidros TeO₂–ZnO [22].

A adição de Al₂O₃ (óxido de alumínio ou alumina) em amostras vítreas de silicato dopadas com prata possibilitou o aumento da difusividade da prata na matriz, segundo a literatura [23], motivando também o presente trabalho. A alumina também pode modificar a rede de germanatos e teluritos reforçando a conectividade da rede com o aumento de sua concentração [24,25] e, ainda favorecer a diminuição da covalência da ligação Nd–O [25].

Neste trabalho adequamos método recentemente empregado pelo grupo, constituído de um arranjo para medida de ganho óptico a ser realizada diretamente em vidros *bulk* produzidos

pelo método de fusão seguido de resfriamento rápido; este procedimento é menos custoso e mais simples por não fazer uso de processos para produção de guias de onda, como uso de sala limpa, processos de corrosão e litografia ou uso de gravação através de laser de femtosegundo (fs) e nos permite avaliar o potencial do material para amplificação óptica na região do infravermelho.

No capítulo 2 serão explicados os conceitos sobre formação dos vidros, vidros de germanato e de telureto; é discutida a questão da adição da alumina na rede, o papel de íons de terras-raras e das nanopartículas metálicas nos processos de emissão. No capítulo 3 são apresentados os materiais, processos de produção necessários para a produção das amostras e as técnicas de caracterização utilizadas. No capítulo 4, são apresentados os resultados de absorção, emissão óptica, ganho relativo, microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). No último capítulo é apresentada a conclusão parcial do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Vidros

Os materiais vítreos estão presentes nos mais diferentes contextos do nosso cotidiano, e o seu uso é datado na antiguidade (3000 a.C), onde eram utilizados como objetos de decoração na Mesopotâmia. Nas civilizações antigas, como egípcia, grega e romana, o vidro também esteve presente [26]. Mas nem sempre eles foram fabricados pelo homem. Na natureza é possível encontrar diferentes formas de vidro, os chamados "vidros naturais", que podem ser formados através de erupções vulcânicas, onde alguns tipos de rochas são fundidas a elevadas temperaturas e, em seguida, solidificadas rapidamente. Obsidianas e tektites são exemplos destes materiais e permitiram aos humanos na Idade da Pedra confeccionar ferramentas de corte para uso doméstico e para sua defesa [27,28].

Hoje, os métodos de fabricação de vidros são diversificados, como CVD (chemical vapor deposition), PVD (physical vapor deposition) e sol-gel, porém, o método mais utilizado é na fusão e resfriamento rápido da massa fundida (*melt quenching*), dando origem a um sólido amorfo que não apresente organização atômica de longo alcance. O vidro pode ser feito com excelente homogeneidade em uma variedade de formas e tamanhos, desde pequenas fibras até pedaços que atinjam metros [3].

Mais de 90% dos vidros em uso são a base de óxidos, particularmente a sílica [28]. Porém, alguns vidros especializados em uso, como fosfatos, germanatos, teluritos, boratos, por exemplo, que possuem aplicação em lasers, não são a base de sílica.

Zachariasen estudou profundamente as características dos vidros, e em 1932 publicou o famoso artigo The Atomic Arrangement in Glass (1932), em que afirmou que o arranjo atômico dos vidros era caracterizado por uma rede tridimensional, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade. De acordo com Zachariasen, para que um óxido com fórmula geral A_mO_n forme vidro, são necessários quatro fatores. Primeiro, que cada átomo de oxigênio esteja ligado a dois cátions no máximo; segundo, que o número de átomos de oxigênio que circundam o cátion seja pequeno; terceiro, os poliedros de oxigênio devem compartilhar somente os vértices e nunca as arestas ou faces e quarto, cada poliedro deve compartilhar, pelo menos, três vértices com outros poliedros [29].

Os óxidos capazes de produzir os vidros são divididos em três classes:

Formadores de reticulado, capazes de produzirem vidros na ausência de outros reagentes.

Modificadores de rede, que não formam vidros na ausência de outros reagentes,

mas podem entrar nos espaços vazios do reticulado.

• Intermediários, que podem entrar no reticulado do vidro.

Na Tabela 2.1 é possível observar a relação dos óxidos citados anteriormente.

Tabela	2.1 - Óxidos	capazes de	formar u	um vidro	, valência	e número	de coord	lenação [2	8].
									-

Cátions	Valência	Número de	
		Coordenação	
Formadores			
В	3	3	
Si	4	4	
Ge	4	4	
Al	3	4	
В	3	4	
Р	5	4	
V	5	4	
As	5	4	
Sb	5	4	
Zr	4	6	
Intermediários			
Ti	4	6	
Zn	2	2	
Pb	2	2	
AI	3	6	
Th	4	8	
Be	2	4	
Zr	4	8	
Cd	2	$\frac{3}{2}$	
Modificadores			
Sc	3	6	
	3	7	
	2	/ Q	
1 Sm	3	0 6	
	4	6	
Ga	3	6	
In	3	6	
Th	4	12	
Pb	4,2	6,4	
Mg	2	6	
Li		4	
Zn	2	4	
Ba	2	8	
Ca	2	8	
Na	1	6	
K	1	9	

Fonte: RAO, K. J (2002).

A definição a respeito do vidro encontrada no livro "Introduction to Glass Science and Technology" (2005), é a mais se aproxima da correta. De acordo com Shelby, "vidro é um

sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro" [30].

Além da definição anterior, é cabível destacar que o estado vítreo se encontra numa condição metaestável, ou seja, espontaneamente pode cristalizar, Zanotto afirmou recentemente: "vidro é um estado da matéria condensada, não cristalina, de não equilíbrio que exibe uma temperatura de transição. A estrutura dos vidros é similar à de líquidos superresfriados e relaxam espontaneamente na direção deste estado. No limite, o destino final, é a cristalização" [31]. A partir das definições apresentadas pode-se concluir que: vidros e líquidos super-resfriados a qualquer temperatura próxima da temperatura de transição vítrea (Tg), durante longos períodos, relaxam e então cristalizam.

Para a formação de um material vítreo através do método *melt quenching*, um líquido deve ser super-resfriado de forma que não ocorra a formação de cristais (Figura 2.1). A temperatura de transição vítrea (Tg), como mostra a Figura 2.2, é a faixa de temperatura na qual o líquido se torna um sólido rígido (vidro) sob resfriamento, e a Tx é a temperatura de cristalização. A Tg não é uma temperatura fixa, e sim um intervalo, que pode assumir valores diversos de acordo com a velocidade de resfriamento do material (esta velocidade afetará as propriedades do vidro). A dependência da Tg com a taxa de resfriamento pode ser explicada pelo conceito de tempo de relaxação molecular, o qual é caracterizado como sendo o tempo necessário a adaptação da estrutura, quando há uma variação de temperatura. Em velocidades de resfriamento baixas há maior ocorrência de relaxação estrutural, tornando a Tg mais baixa [27].

Figura 2.1 - Ilustração bidimensional esquemática do arranjo atômico em (a) cristal (estrutura regular e repetida) e (b) vidro (rede caótica) de mesma composição [30].



Fonte: SHELBY, J. E (2005).

A Figura 2.2 apresenta a variação do volume especifico em relação à diminuição da temperatura; no ponto A observa-se o material no estado líquido, e diminuindo a temperatura deste líquido, existem duas possibilidades de estruturas atômicas que podem se formar ao final do resfriamento, o cristal e o vidro.





Fonte: Da Silva, D. M. (2007).

Para que ocorra a cristalização do material, os átomos devem se arranjar de forma ordenada e periódica, que só é possível quando a temperatura é mantida na T_x (ponto B), possibilitando o arranjo periódico dos átomos (ponto C) e a formação dos cristais (ponto D). Em contrapartida o material vítreo é formado com o resfriamento rápido do líquido de forma que ele não permaneça muito tempo na temperatura Tx, impedindo a ordenação de sua estrutura atômica. Desta forma a viscosidade deste líquido "super-resfriado" passa a aumentar, e ao atingir a T_g (ponto E) ocorre a vitrificação do material, que se torna um sólido. O volume do material vítreo é maior do que o do cristal, devido à estrutura atômica desorganizada do primeiro, indicando uma variação das distâncias inter-atômicas na estrutura e um maior número de defeitos e pontos não ligantes [27]. É importante que se conheça o valor da T_g de cada material para que o tratamento térmico, após a fusão dos reagentes (com intuito de eliminar as tensões internas do material), seja realizado na temperatura correta.

Os germanatos e teluritos são chamados vidros especiais (por mostrarem propriedades únicas, não obtidas por vidros silicatos), e são componentes chave de vários dispositivos nos campos da óptica, eletrônica e optoeletrônica [3]. Estes materiais vítreos serão abordados com maior detalhamento nos próximos tópicos.

2.1.1 Vidros óxidos de telúrio

Teluritos são vidros produzidos a partir do dióxido de telúrio (TeO₂), o óxido mais estável a partir do telúrio (Te), com ponto de fusão em 733°C (Dutton and Cooper 1966). A estabilidade do óxido de telúrio é uma das propriedades que mais atrai pesquisadores, além de seu alto potencial para aplicação na área de optoeletrônica como tecnologia de lasers e fibras ópticas [32]. Sua estrutura cristalina tetragonal α -TeO₂ (paratelureto) foi apresentada por Stehlik e Balak (1946), usando estimativa qualitativa de raios-X. E em 1957, Barady publicou o primeiro artigo sobre vidros teluritos confirmando a estrutura e distribuição dos elétrons dentro do vidro através de análise de raios-X. [33]. A estrutura foi definida em termos de uma estrutura tridimensional construída a partir de subunidades de TeO₄, com dois átomos de oxigênio ligados na posição equatorial com o átomo de telúrio e outros dois na posição axial, como ilustra a Figura 2.3.

Figura 2.3 - Representação da unidade TeO4 na estrutura α-TeO2[33].



Fonte: El-Mallawany, R. A. (2016).

Vidros teluritos combinam os seguintes atributos: uma ampla região de transmissão $(0,35-5 \ \mu m)$, contra apenas $0,2-3 \ \mu m$ para vidros silicatos, ótima estabilidade química e resistência à corrosão, alta resistência mecânica, alta estabilidade vítrea, baixa energia de fônon, alto índice de refração linear e não-linear, que geralmente é baixo para vidros silicatos e fluoretos, além de alta solubilidade de espécies dopantes de íons terras raras [32,34]. A Tabela 2.2 indica uma comparação de algumas propriedades entre vidros teluritos e silicatos. O alto índice de refração não-linear e a baixa energia de fônon fazem as fibras destes vidros

especialmente adequadas para aplicações não-lineares e em lasers. A baixa energia de fônon dos vidros baseados em TeO₂, intrinsecamente podem ter maior eficiência quântica e podem fornecer emissões fluorescentes mais intensas do que as dos vidros baseados em sílica, possibilitando aplicações em fibras de lasers e amplificadores em comprimentos de onda longos. A baixa energia de fônon resulta em poucas perdas por processos não radiativos permitindo a fluorescência e emissão laser em níveis adicionais de energia que não são possíveis para silicatos [34].

Propriedades	Telurito	Sílica
Índice de refração (n)	1,8-2,3	1,46
Bandgap (eV)	≈ 3	≈ 10
Índice de refração não-linear (n ₂ , m ² /W)	2,5x10 ⁻¹⁹	10 ⁻²⁰
Faixa de transmissão (µm)	0,35-5,0	0,2-2,5
Energia de fônon (cm ⁻¹)	700 - 800	1000
Transição vítrea (Tg, °C)	300	1000

Tabela 2.2 - Comparação entre propriedades de vidros teluritos e silicatos [34].

Fonte: Wang, J. S.; Vogel, E. M.; Snitzer, E. (1994).

Sistemas binários e ternários que envolvem óxido de telúrio são constantemente estudados. No estudo do sistema binário TeO₂-ZnO, descobriu-se a formação de vidros estáveis e aplicáveis na área da óptica [35]. A adição do ZnO, que atua como modificador na estrutura do telureto, quebra a rede contínua e o cátion bivalente Zn^{2+} cria oxigênios não-pontes (NBOs), aumentando a densidade do empacotamento da molécula [32,36]. A adição do ZnO como modificador de rede quebra as ligações da cadeia α -TeO₂, como ilustrado na Figura 2.4, onde tem-se em (a) duas cadeias de paratelureto e em (b) a formação de teluritos de zinco, apresentando estruturas do octaedro ZnO₆ como modificador da cadeia α -TeO₂ [35].



Figura 2.4 - Ilustração dos arranjos atômicos de vidros (a) telureto e (b) zinco-telureto [33,35].

Fonte: Kozhukharov, V. et al. (1986); El-Mallawany, R. A. (2016).

Sayyed et. al [37] estudaram as propriedades de atenuação de fótons gama e de nêutrons em vidros de MgO-BaO-B₂O₃-TeO₂-Cr₂O₃, investigando o papel do TeO₂ nesse sistema vítreo. Os resultados obtidos comprovaram que a amostra que possui quantidade máxima de TeO₂ tem melhor eficiência de atenuação de fótons do que os vidros com menor quantidade do óxido, revelando que a adição de TeO₂ melhora a capacidade da amostra na proteção de maior número de fótons. Acrescenta-se ainda que foi mostrado que quanto maior a densidade da amostra maior a referida atenuação. O caminho livre médio das amostras investigadas foi comparado com o de alguns vidros e concretos e foi descoberto que os vidros com TeO₂ têm boa propriedade de proteção, uma vez que os valores de caminho livre médio desses vidros são inferiores aos de alguns vidros comerciais e algumas amostras de concreto. Estas descobertas podem ajudar na concepção de novos sistemas de vidro com teluritos, capazes de resistir a possíveis radiações que tragam danos ao corpo humano.

2.1.2 Vidros óxido de germânio

A habilidade do dióxido de germânio como formador de vidros é datada de 1926, quando Dennis e Laubengayer sintetizaram o vidro de dióxido de germânio, seguido de Krakau, em 1939 [38]. E nas últimas décadas, estudos sobre a estrutura destes vidros, propriedades e aplicações têm sido feitos, aumento significativamente o número de aplicações para este tipo de material. A habilidade do germânio em transmitir luz no infravermelho (IR) o torna desejável para aplicações nesta região de comprimento de onda, como o desenvolvimento de guias de onda, um importante passo para o emprego em fibras ópticas e óptica integrada [38].

Um estudo de difração de raios-x nos vidros de dióxido de germânio (Zarzycki) mostrou que sua estrutura é formada por tetraedros de GeO₄ (a curto alcance), similar a estrutura do dos vidros de óxido de silício. Os estudos também mostraram que cada átomo de germânio que forma o vidro GeO₂ é cercado por quatro átomos de oxigênio [38,39]. O tetraedro básico de GeO₄ é caracterizado pelo ângulo O-Ge-O, com ângulos variando entre 106,3°C e 113,1°C dentro do tetraedro e o ângulo formado pela ligação dos tetraedros através do vértice, centrado em aproximadamente 130°C (

Figura 2.5) [40,41].

Figura 2.5 - Um típico poliedro representativo encontrado no modelo de simulação de GeO₂ amorfo. O tetraedro é a unidade de bloco de construção da rede, que é, em geral, cercada por quatro tetraedros, ligados pelo vértice. As pequenas esferas correspondem aos átomos de germânio e as grandes esferas aos átomos de oxigênio [40].



Fonte: Peralta, J.; Gonzalo, G.; José, R. (2008).

Porém, esta estrutura básica pode ser alterada para uma estrutura octaédrica (GeO₆), dependendo da composição do vidro. E esta alteração causa mudanças nas propriedades do vidro, como temperatura de transição vítrea, viscosidade, coeficiente de expansão térmica, condutividade elétrica, etc. [42]. Este fenômeno é chamado de anomalia do germânio e ocorre com maior frequência em vidros alcalino-germanatos (X-GeO₂, onde X=Li, Na, K, Rb e Cs) [42,43], porém, é possível observá-lo também em vidros formados por dióxido germanatos e óxidos de metais pesados [42]. A Figura 2.6 mostra a mudança atípica na densidade de um vidro de Na₂O-GeO₂ em função da concentração de Na₂O. Figura 2.6 - (a) Gráfico de densidade para sistemas binários de silicatos-metais alcalinos. Neste vidro, a adição de metais alcalinos resulta em um crescimento linear da densidade com a concentração de óxidos de metais alcalinos. Só se nota um afastamento do comportamento linear para altas concentrações de óxidos de metais alcalinos; (b) Curva de densidade para um vidro do sistema binário Na₂O-GeO₂. Observa-se um aumento da densidade até 15 mol% de Na₂O, seguido por um declínio com a adição de maior concentração o óxido de metal alcalino [43].



Fonte: Henderson, G. S.; Wang, H. M. (2002).

Ao associar os óxidos de metais pesados (Pb e Bi) aos vidros germanatos, as características, como alto índice de refração linear e não-linear, larga janela de transmissão, baixa energia de fônon, durabilidade química e alta resistência mecânica, presentes nestes vidros, são ainda mais intensificadas, tornando-os interessantes para aplicações em dispositivos fotônicos [7,26,44]. A Tabela 2.3 [45] apresenta comparação da energia de fônon para alguns tipos de vidros. Vidros germanatos possuem energia de fônon significativamente menor quando comparado com fosfatos, boratos e silicatos.

Tabela 2.3 - Comparação da energia de fônon (hw) dos vidros [45].

Vidro	Energia de fônon hw (cm ⁻¹)	
Fluoreto	500-600	
Telureto/Telurito	600-850	
Germanato	675-800	
Fostato	1100-1200	
Borato	1340-1480	
Silicato	1050-1120	

Fonte: El-Mallawany, R. (2018).

Recentemente, Sayyed et al. [46] apresentou pesquisa sobre a aplicação de vidros germanatos para proteção contra radiação gama. Hoje em dia, vidros e vitrocerâmicas têm sido amplamente utilizados para proteção contra radiação, como uma proteção transparente, em salas de cirurgia, salas de raios X, clínicas dentárias, laboratórios, testes de materiais e salas de radioterapia. Também pode ser utilizado em janelas de sala de controle, portas envidraçadas, sistemas de check-up como painéis de proteção e em paredes para proteção móvel. Algumas propriedades dos materiais atuais não são suficientes para atender às exigências devido certas dificuldades: (a) os materiais orgânicos com cristais não são estáveis contra a temperatura, (b) os cristais são difíceis de fabricar e (c) os materiais inorgânicos são muito fáceis de recristalizar. Em contraposição, materiais vítreos têm melhores características, como a alta transparência, a longa faixa de temperatura de trabalho, a facilidade de fabricar em qualquer formato exigido e podem possuir alta uniformidade também, o que torna um fator muito importante na área de proteção contra radiação. Vidros como fosfato, silicato, borato, telureto e germanato são amplamente utilizados para uma variedade de aplicações ópticas. O germânio (Ge), com alta massa possui menos frequências vibracionais em comparação com os outros vidros de óxido. Descobriu-se em trabalhos recentes que vidros de boro-germanato têm alta solubilidade para outros metais, excelente estabilidade térmica, boa transparência, baixo ponto de fusão e alta resistência à umidade [47,48,49]. Por exemplo, a combinação de óxido de germânio com óxido de telúrio pode aumentar a resistência química e a estabilidade térmica devido à grande faixa de temperatura de trabalho do GeO₂. A combinação de óxidos de GeO₂ e TeO₂ pode formar vidros com propriedades óticas e estruturais únicas, alta resistência mecânica devido à existência de várias unidades estruturais como TeO₃, TeO₄, TeO_{3+d} para teluretos/teluritos e GeO₃ e GeO₄ para germanatos. Esses tipos de composições têm alta transparência, durabilidade química, baixo ponto de fusão e excelente resistência mecânica. O principal objetivo deste estudo consiste em investigar a eficácia da blindagem de radiação de diferentes vidros germanatos em composições de Bi₂O₃ – SiO₂ /GeO₂ – Nd₂O₃ dopadas com Nd³⁺, B₂O₃ – GeO₂ - Gd₂O₃ dopadas com Sm³⁺, GeO₂ - B₂O₃ - SiO₂ - Ga₂O₃ dopadas com Tb³⁺, TeO₂ GeO₂ - $Li_2O e Na_2O - GeO_2 - P_2O_5$ na região de energia de 0.015–10 MeV. As dependências de suas propriedades de atenuação de fótons com a energia do fóton e a composição foram investigadas. Os valores do coeficiente de atenuação de massa e os números atômicos efetivos para os vidros Bi₂O₃-SiO₂ / GeO₂ – Nd₂O₃ (dopados com Nd) são maiores do que os das demais amostras. Os resultados revelaram que, para aumentar a capacidade de atenuação dos fótons para os vidros germanatos, devem ser incluídos elementos de alto número atômico (Z) (como Bi e Te) em uma concentração adequada. Foi investigada também a espessura da amostra necessária para atenuar metade das intensidades de fótons gama incidentes, que comprovou que capacidade de atenuação dos fótons gama aumenta à medida que a densidade da amostra aumenta, como evidenciado na Tabela 2.4; portanto, a amostra de vidro com alta densidade deve ser considerada para alta capacidade de atenuação, indicando os vidros $Bi2O_3$ - $SiO_2 / GeO_2 - Nd_2O_3$ como melhores [46,49,50,51,52,53].

Código	Composição do vidro	Densidade (g/cm^3)	Referência		
	Série 1	(8, ****)	1		
BGN-0.3	69.7Bi ₂ O ₃ -30GeO ₂ -0.3Nd ₂ O ₃	7.36	[52]		
BGN-0.6	69.4Bi ₂ O ₃ -30GeO ₂ -0.6Nd ₂ O ₃	7.34	[52]		
BGN-1.0	69Bi2O3-30GeO ₂ -1.0Nd ₂ O ₃	7.31	[52]		
BSN-0.3	69.7Bi2O3-30SiO ₂ -0.3Nd ₂ O ₃	7.21	[52]		
BSN-0.6	69.4Bi2O3-30SiO ₂ -0.6Nd ₂ O ₃	7.18	[52]		
BSN-1.0	69Bi ₂ O ₃ -30SiO ₂ -1.0Nd ₂ O ₃	7.14	[52]		
	Série 2		·		
BGGS0.25	$30B_2O_3-40GeO_2-29.75Gd_2O_3-0.25Sm_2O_3$	4.951	[53]		
BGGS0.50	30B ₂ O ₃ -40GeO ₂ -29.5Gd ₂ O ₃ -0.5Sm ₂ O3	4.940	[53]		
BGGS1.00	$30B_2O_3-40GeO_2-29.0Gd_2O_3-1.0Sm_2O_3$	4.883	[53]		
BGGS1.50	$30B_2O_3-40GeO_2-28.5Gd_2O_3-1.5Sm_2O_3$	4.839	[53]		
Série 3					
S1	15GeO ₂ -28B ₂ O ₃ -18SiO ₂ -24Ga ₂ O ₃ -15Tb ₂ O ₃	4.612	[51]		
S2	14GeO ₂ -27B ₂ O ₃ -16SiO ₂ -23Ga ₂ O ₃ -20Tb ₂ O ₃	5.041	[51]		
S3	13GeO ₂ -26B ₂ O ₃ -14SiO ₂ -22Ga ₂ O ₃ -25Tb ₂ O ₃	5.497	[51]		
S4	12GeO ₂ -25B ₂ O ₃ -12SiO ₂ -21Ga ₂ O ₃ -30Tb ₂ O ₃	5.935	[51]		
Série 4					
TGL-10	80TeO ₂ -10Li ₂ O-10GeO ₂	5.18 ± 0.02	[50]		
TGL-15	70TeO ₂ -15Li ₂ O-15GeO ₂	5.01 ± 0.02	[50]		
TGL-20	60TeO ₂ -20Li ₂ O-20GeO ₂	4.97 ± 0.02	[50]		
Série 5					
ngep1	25Na ₂ O-50GeO ₂ -25P2O ₅	3.065	[49]		
ngep2	32.5Na ₂ O-35GeO ₂ -32.5P2O ₅	2.985	[49]		
ngep3	40Na ₂ O-20GeO ₂ -40P ₂ O ₅	2.905	[49]		
ngep4	26Na ₂ O-35GeO ₂ -39P ₂ O ₅	2.989	[49]		
ngep5	16Na ₂ O-35GeO ₂ -49P ₂ O ₅	3.038	[49]		

Tabela 2.4 - Composição química e densidade de vidros germanatos selecionados [46].

Fonte: Sayyed, M. I., et al. (2019).

2.1.3 Terras raras

As terras-raras, termo recomendado pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), para as quais se utiliza o símbolo Ln, correspondem aos elementos do lantânio (La, Z=57) ao lutécio (Lu, Z=71), juntamente com o ítrio (Y, Z=39) e o escândio (Sc, Z=21), conforme ilustrado em Figura 2.7 [4].

Figura 2.7 - A Tabela Periódica, com destaque para os grupos dos metais lantanídeos e das terras raras [54].



Fonte: De Sousa Filho, P. C.; Serra, O. A. (2014).

Estes elementos são de interesse e várias áreas de aplicação com alta tecnologia, sendo as duas maiores aplicações em dispositivos magnéticos e ópticos. Neste último campo, podemse explorar as propriedades únicas da fotoluminescência dos íons terras-raras para desenvolver lasers novos e avançados e amplificadores ópticos [55].

Apesar de não serem geralmente tão conhecidas devido sua especificidade, as TR's possuem excelentes aplicações. A indústria de terras raras se iniciou com a fabricação de camisas de lampiões e com o passar do tempo suas propriedades foram aprimoradas, principalmente com o desenvolvimento da tecnologia [4]. Európio, por exemplo, é usado como fósforo vermelho na coloração de tubos de raios catódicos, displays de cristal líquido. Ligas contendo TR's (Nd, Sm, Gd, Dy, Pr) têm revolucionado a tecnologia de ímãs permanentes. Aplicações relacionadas ao meio ambiente também têm crescido significativamente com o passar das décadas para estes elementos. Eles são constituintes essenciais dos conversores catalíticos automotivos, o uso de elementos como Y, La, Ce, Eu, Gd e Tb em lâmpadas fluorescentes com eficiência energética pode aliviar o consumo de energia. Ademais, existe a

aplicação da tecnologia de refrigeração magnética, baseada no "gigantesco efeito magnetocalórico" próximo à temperatura ambiente exibida pela liga Gd₅(Si₂Ge₂), a qual pode reduzir significativamente o consumo de energia e as emissões de CO₂. Ímãs permanentes contendo neodímio, gadolínio, disprósio e térbio (ímãs NdFeB) são usados em numerosos componentes eletrônicos e geradores de nova geração para turbinas eólicas. [55,56]. Adentrando no campo da óptica, Cério, o elemento mais abundante e menos caro deste grupo, é um excelente agente de polimento para o vidro; o Neodímio é muito conhecido como dopante ativo em vidros ou YAG (yttrium aluminium garnet) para lasers de estado sólido. Porém, na últimas décadas, a mais popular aplicação para as TR's tem sido no desenvolvimento de lasers e amplificadores de fibra e óptica integrada [55,56].

No final do século XVIII os cientistas utilizavam a denominação "terra" a fim de classificar os óxidos de metais, por acreditar que estes elementos eram simples. Em 1794, J.G. Gadolin, considerado o pai da Química das TR, descobriu em um mineral sueco uma nova terra em forma impura e a chamou de Yterbia, posteriormente passou a chamar Yttria. Em 1803, uma nova terra foi descoberta neste mineral e foi chamada de Céria, conhecida hoje como Gadolinita. Pelo fato de as terras Yttria e Céria terem sido encontradas em um material raro, foram chamadas de "terras-raras". Entre os anos 1839 e 1843, Mosander, químico Sueco descobriu que Yttria e Céria eram uma mistura de óxidos; nesta época, para se separar os elementos usava-se análise de pequenas diferenças de solubilidade e peso molecular dos compostos. Desta forma, foram separados os óxidos de Lanthana e Didymia a partir da Céria e os óxidos de Érbia e Térbia a partir da Yttria. A partir de 1859, a utilização de um espectroscópio favoreceu o avanço na separação destes óxidos, devido à determinação de padrões de emissão e absorção da luz dos vários elementos. A partir de então, os óxidos das demais terras-raras foram separados e a localização dos elementos na tabela periódica se deu entre 1913 e 1934, quando o físico britânico Moseley encontrou a relação direta entre as frequências de raio-X e número atômico dos elementos [57,58,54].

A dificuldade de separação dos lantanídeos para obtenção dos elementos individuais é devida à grande similaridade química, referente à solubilidade de seus compostos ou à formação dos complexos. As TR apresentam, em maioria, estado de oxidação 3+ e raios iônicos bastante próximos. Desta forma a substituição de uma pela outra é livre de impedimentos nos retículos cristalinos, motivo pelo qual tem-se a coexistência de várias TR em um mesmo mineral [54].

Mesmo que sua nomenclatura sugira uma certa raridade, estes elementos não são raros e sua distribuição na crosta terrestre é vasta. O mais abundante é o Cério (25º elemento mais abundante na crosta terrestre), sendo mais numeroso que o Boro, Cobalto, Germânio, Chumbo,
Estanho e Urânio. As TR's compõem mais de cem diferentes minerais [56]. A Tabela 2.5 apresenta uma relação que descreve as terras-raras e suas principais aplicações [56,57].

Elementos TR's	Aplicações	Elementos TR's	Aplicações
mais abundantes		menos abundantes	
Lantânio	Vidros de alto índice de refração; armazenamento de hidrogênio; eletrodos de bateria; lentes de câmeras; catalisadores de fluidos em refinarias de petróleo; motores híbridos; ligas de metais.	Térbio	Ímãs permanentes; pigmento verde em tubos de raios catódicos; <i>lasers</i> ; lâmpadas fluorescentes; fósforos.
		Disprósio	Ímãs permanentes; <i>lasers</i> ; motores híbridos.
Cério	Agente oxidante; pó para polimento; colorante amarelo em vidros e cerâmicas; catalisadores em fornos autolimpantes; catalisadores de fluidos em refinarias de petróleo; ligas metálicas.	Érbio	<i>Lasers</i> ; liga de aço vanádio; fósforos.
		Escândio	Em ligas de alumínio para componentes aeroespaciais; adicionado ao mercúrio em lâmpadas a vapor.
Praseodímio	Ímãs; <i>lasers</i> ; iluminação de arco de carbono; colorantes em vidros e esmaltes; aditivo em lentes de óculos de soldagem.	Hólmio	Lasers; coloração de vidros.
		Túlio	Máquinas portáteis de raios X.
Neodímio	Ímãs; <i>lasers</i> ; colorante violeta em vidros e cerâmicas; capacitores de cerâmica; refino de petróleo; discos rígidos em laptops; motores híbridos.	Lutécio	Detectores para tomografia por emissão de pósitrons; vidros de alto índice de refração; catalisadores na refinação de petróleo.
Samário	Ímãs; <i>lasers</i> ; captura de nêutrons.	Itérbio	<i>Lasers</i> de infravermelho; agente químico redutor.
Európio	Pigmento em tubos de raios catódicos; <i>lasers</i> ; adicionado ao mercúrio em lâmpadas a vapor; agente de relaxação em ressonância magnética nuclear.	Ítrio	Em <i>laser</i> de ítrio alumínio; supercondutores de alta temperatura; em vanadato de ítrio como receptor do európio (pigmento vermelho em tubos de raios catódicos); filtro de micro-ondas de ítrio ferro.
		Gadolínio	Ímãs; vidros de alto índice de refração; <i>lasers</i> ; tubos de raios X; <i>chips</i> de memória; captura de nêutrons; agente de contraste em imagens de ressonância magnética; agente de relaxação em ressonância magnética nuclear.
		Promécio	Baterias nucleares.

Tabela 2.5 - Principais aplicações dos Elementos TR's [56,57].

Fonte: Humphires, M. (2013); Rocio, M. A. R. et al (2012).

Os elementos terras-raras possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e o nível 4f parcialmente preenchido, em sua maioria, e é esta característica que conduz a uma diversidade de efeitos magnéticos e aplicações espectroscópicas, assim como os metais e transição, que possuem a subcamada "d" do átomo incompleta. Estes elementos, sob a forma iônica são comuns trivalentes, por serem mais estáveis, mas também são encontrados como bivalentes e tetravalentes. A configuração atômica das Terras Raras é: [Xe]4fⁿ 5d^x 6s², com 0 ≤ $n \le 14$ e x=1 para La, Ce, Gd e Lu e x=0 para os demais.

O preenchimento incompleto dos níveis 4f causa um aumento da carga nuclear efetiva, e como forma de compensação ocorre a contração da camada 4f, que se situa internamente aos níveis $5s^2sp^6$ do átomo. Assim, os níveis $5s^25p^6$ atuam como "cascas", blindando os níveis 4f do átomo às perturbações externas e os impedindo de participar efetivamente das ligações, o que gera bandas de emissão e absorção estreitas.

Os vidros são excelentes hospedeiros para terras-raras e têm sido largamente utilizado para fabricação de lasers de estado sólido [55,59], displays, fibras ópticas, dentre outros. A aplicação em guias de onda adicionou vantagens. Desta forma, no últimos anos houve crescimento no que diz respeito à fabricação de lasers e amplificadores ópticos e integrados, baseados em vidros dopados com terras-raras [55].

A Figura 2.8 mostra os níveis de energia das terras-raras. Quando excitadas, as terrasraras emitem desde o infravermelho até o ultravioleta e, na maioria, na região do visível [60].



Figura 2.8 - Níveis de energia para os TR³⁺ [60].

Fonte: Dieke, G. H.; Crosswhite, H. M. (1963).

2.1.4 Princípios da Interação da Radiação com a Matéria

Átomos, íons ou moléculas podem assumir valores discretos de energia. Ao fornecer energia igual à diferença de energia entre dois níveis de energia, ocorre a absorção dessa energia e o átomo passa a ocupar um nível de maior energia (Figura 2.9) [61].



Figura 2.9 - Processo de absorção de energia por um átomo.

Fonte: Autor.

O comprimento de onda da luz absorvida neste processo é dado pela relação:

$$E_2 - E_1 = h v_{21} \tag{2.1}$$

onde E_1 e E_2 correspondem, respectivamente, aos estados de energia inicial e final, v_{21} é a frequência vibracional e *h* é a constante de Planck.

Após um determinado tempo, o átomo libera energia em forma radiativa ou não radiativa, voltando ao seu estado energético inicial. Este é o processo de emissão espontânea (Figura 2.10 a). Se o elétron estiver em um nível excitado e outro fóton com a mesma energia e mesma quantidade de momento angular incidir sobre o átomo, o primeiro elétron é induzido a voltar ao seu estado inicial, liberando um fóton igual ao fóton incidente. Este é o processo de emissão estimulada (Figura 2.10 b). No primeiro caso somente um fóton é emitido e no segundo temos 2 fótons idênticos, isto é, coerentes. Podemos então induzir a geração de luz coerente (luz monocromática, polarizada e em fase) por meio da emissão estimulada da luz.

Figura 2.10 - (a) Emissão espontânea e (b) Emissão estimulada.



Fonte: Autor.

Quando um elétron de qualquer átomo muda de um nível para outro, altera-se sua energia assim como o seu momento angular, pois há uma alteração em seu momento quântico orbital. O fóton, absorvido ou emitido, além da diferença de energia, carrega consigo a diferença de momento angular. As leis de conservação exigem, assim, que para os níveis envolvidos em uma transição eletrônica, ocorra a recepção ou cessão da exata diferença de energia e da precisa quantidade de momento angular, estabelecendo-se assim as regras de seleção. São as regras de seleção que estabelecem se uma determinada transição deve ou não ocorrer.

À temperatura ambiente, praticamente todo o sistema atômico encontra-se no estado fundamental – estado de menor energia. Dizemos, portanto, que o estado fundamental se encontra mais "povoado" por elétrons que os níveis excitados. Sob determinadas condições, ao "bombear" o sistema continuamente com energia correspondente à diferença entre os estados de menor e maior energia, podemos causar uma mudança no equilíbrio do sistema. Assim pode ocorrer uma inversão de população no sistema, isto é, o nível excitado passa a ficar mais povoado que o nível fundamental.

Para que ocorra essa inversão de população, é necessário que o tempo de vida do nível de maior energia seja alto. O tempo de vida está relacionado à taxa de desocupação do nível excitado.

Assim, quando fótons, emitidos de forma estimulada, estimulam o decaimento de átomos que estão no estado excitado, aumentando cada vez mais a emissão na forma estimulada, a produção de fótons coerentes é aumentada. Este é o princípio da amplificação de luz, utilizada em dispositivos como amplificadores ópticos e lasers.

2.1.5 Amplificadores Ópticos

Os amplificadores puramente ópticos são dispositivos que amplificam exclusivamente as radiações luminosas, na forma de fótons, e estão entre os componentes mais importantes de um sistema de telecomunicações ópticas. Sua finalidade básica é a de promover a amplificação dos sinais ópticos, de forma transparente, independentemente do tipo de modulação utilizada.

O princípio da amplificação de luz, utilizada em dispositivos como amplificadores ópticos e lasers é o da emissão espontânea e estimulada, mostrado no item 4.1. Os íons ativos da região amplificadora absorvem os fótons de bombeio (de um laser de diodo, por exemplo), o sinal que caminha pelo guia e ocorre a emissão estimulada dos íons que se encontram no estado excitado. O sinal é, portanto, amplificado e o sistema é totalmente óptico.

Os amplificadores ópticos são largamente usados em sistemas de comunicações ópticas, exercendo funções de amplificador de potência, usado logo após o multiplexador, amplificador de linha, colocado no meio de um enlace e também como pré-amplificador, logo antes do de um multiplexador.

Estes dispositivos são também chamados fotônicos e vêm causando uma mudança de paradigma na arquitetura dos sistemas ópticos, substituindo com muitas vantagens os repetidores regenerativos. Entre as vantagens podemos citar: largo intervalo possibilitando a operação em múltiplos comprimentos de onda; alto valor de ganho; baixo valor de ruído, permitindo em uma configuração tipo cascata a operação como pré-amplificador; alto valor de potência de saturação, indicado para elevar o valor da potência de transmissão ou para compensação de perdas por divisão de potência em redes ópticas.

Os amplificadores baseados em materiais dopados com érbio, por exemplo, já são bastante conhecidos e utilizados [62], pois os níveis de energia dos íons de érbio possibilitam um bombeio conveniente com lasers de ~ 980 nm, disponíveis comercialmente e uma emissão estimulada centrada em 1,53 nm, correspondente a terceira janela de telecomunicações. Também há a possibilidade de excitação em ~ 800 nm e 1,48 nm. A Figura 2.11 mostra os níveis de energia do Er^{3+} envolvidos no processo de amplificação óptica.

Figura 2.11 - Níveis de energia do Er³⁺.



Fonte: Autor.

Assim, geralmente o laser de 980 nm é utilizado para elevar os elétrons do nível fundamental ${}^{4}I_{15/2}$ para o nível ${}^{4}I_{11/2}$. O tempo de vida do nível ${}^{4}I_{11/2}$ é muito curto, da ordem de 1µs. Desta forma, os íons sofrem decaimento para o nível ${}^{4}I_{13/2}$, cujo tempo de vida é de aproximadamente 10 ms. É esse maior tempo de vida que permite que ocorra inversão de população. Com isto, pode ocorrer emissão estimulada se um fóton com energia correspondente à diferença entre as energias dos estados ${}^{4}I_{13/2}$ e ${}^{4}I_{15/2}$ incidir no material. Esses fótons corresponderão ao sinal que se deseja amplificar. Como o estado metaestável e o estado fundamental do Er^{3+} correspondem na realidade a vários níveis de energia degenerados, o amplificador pode operar em uma faixa de comprimentos de onda (~1520 a 1600 nm) [62].

O ganho de um amplificador óptico é proporcional ao grau de inversão de população. O ganho relativo é calculado pela equação 6 que segue onde P_{on} corresponde ao sinal na saída da amostra com laser de sinal e bombeio ligados, P_{off} corresponde ao sinal na saída da amostra somente com laser de sinal ligado, P_{ASE} corresponde à emissão espontânea amplificada [13,15,16,63]:

$$G_R = 10 \log\left(\frac{P_{on} - P_{ASE}}{P_{off}}\right) \tag{2.2}$$

2.1.6 Neodímio

Vidros dopados com neodímio têm sido amplamente estudados desde que o neodímio foi reconhecido como um dos mais eficientes íons terras-raras para lasers de estado sólido e florescência de conversão ascendente (upconversion), devido à sua intensa emissão ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ em torno de 1060 nm. Além de silicatos e fosfatos dopados com neodímio, outras matrizes vítreas como, aluminossilicatos, germanatos, teluritos e calcogenetos têm sido investigadas. Os teluritos e germanatos, citados nas seções 2.1.1e 2.1.2, com sua baixa frequência de energia de fônon, reduzem as taxas de relaxamento multifonon e aumentam a eficiência quântica da emissão ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ do Nd³⁺. Além disso, os altos valores de índice de refração destas matrizes levam a grandes seções de choque de emissão estimulada [64,65].

Os íons de Nd³⁺ são clássicos dopantes ativos para laser do estado sólido e tornaram-se o ativador mais importante para os lasers cristalinos e de vidros devido à potência e eficiência disponibilizadas na transição em torno de 1060 nm. O primeiro laser utilizando vidro dopado com neodímio foi demonstrado por Snitzer, em 1961 [14]. A mesma estrutura foi utilizada em 1972 para demonstrar o primeiro amplificador vítreo de guias de onda de filmes finos, e em 1974, o primeiro laser de vidro óptico integrado [55]. Em 1964, Geusic desenvolveu o laser Nd: YAG (yttrium alluminum garnet), dopado com neodímio.

No laser a emissão é estimulada para incitar uma avalanche de fótons coerentes (mesma frequência, fase, polarização e mesma direção de propagação). No laser de Nd:YAG (laser de quatro níveis), cujo mecanismo é ilustrado na Figura 2.12, ocorre a excitação do íon Nd³⁺ por uma radiação policromática para um nível muito largo em energia e vida curta (chamado N4). A população de elétrons do nível N4 decai para o nível N3 (${}^{4}F_{3/2}$) de onde ocorre a transição estimulada para o nível N2 (${}^{4}I_{11/2}$), que é a radiação laser (coerente e monocromática). Para que haja grande ganho de energia e consequentemente alta potência do laser a população de N3 deve ser maior que a de N2. Por isso, o decaimento do nível N2 para o nível N1 deve ser rápido, mantendo a inversão de população, que representa o rápido preenchimento do N3 e esvaziamento do N2, ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$. Neste laser a potência é elevada pois o número de elétrons do N3 é muito maior que N2 levando-se à um grande ganho de energia [4].





Fonte: Martins, T. S.; Isolani, P. C. (2005).

A Figura 2.13 mostra as três principais emissões lasers do neodímio que estão em torno de 1340 nm, 1064 nm e 940 nm. A intensa transição ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{5/2}$ de absorção em

aproximadamente 800 nm é bastante efetiva para excitar o estado metaestável ${}^{4}F_{3/2}$ [14]. As emissões do neodímio de maior interesse estão em torno de 1064 (${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$) e 1340 nm (${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$). A emissão em 940 nm (${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$) não tem sido muito investigada, pois não é tecnologicamente interessante para fibras ou vidros. A emissão em 1064 nm encontra várias aplicações médicas e odontológicas (lasers de baixa potência), em espectroscopia óptica e processamento de materiais (lasers de média e alta potência). A emissão em 1340 nm é estudada com o principal objetivo de se expandir a janela de amplificação óptica de telecomunicações, em associação com amplificadores de érbio [14,66].





Fonte: Świderski, J. et al. (2004).

2.1.7 Uso do Neodímio para aplicações com amplificação em 1064 e 1300 nm.

A seguir serão expostos resultados de estudos da literatura realizados a partir da dopagem de neodímio em matrizes vítreas, que contribuam para aplicações que requeiram amplificação óptica na região de 1064 nm e 1300 nm.

O primeiro relato de um laser à base de vidro telurito foi em 1978 usando vidro bulk dopado com Nd³⁺ e um laser de íon argônio: 514,5 nm para bombear o nível ${}^{2}G_{9/2}$ [67]. Desde então, o comprimento de onda preferido para bombear lasers de vidro bulk de teluritos dopados com Nd³⁺ tem sido em torno de 800 nm nos níveis ${}^{2}H_{9/2}$, ${}^{4}F_{5/2}$ devido à disponibilidade de lasers de diodo de alta potência e baixo custo, ou a 870 nm para bombear diretamente o nível laser superior de ${}^{4}F_{3/2}$ [32].

Embora estudos com outros dopantes para materiais laser, como por exemplo Itérbio (Yb^{3+}) estejam se intensificando, o Nd³⁺ ainda tem sido altamente atrativo e extensivamente estudado por sua larga variedade de aplicações, que se deve ao seu modo de operação laser de 4 níveis mais fácil e usualmente seções transversais de maior ganho, se comparados com Yb³⁺.

O trabalho de Bell et al. [19], teve como objetivo reportar as propriedades luminescêncicas e o desempenho laser de um um TeO₂-ZnO (denominada como TZO pelos autores), vidro de telureto e óxido de zinco dopado com 1% Nd₂O₃ (em peso). A partir do bombeamento da amostra com um laser de onda contínua (CW) Ti: safira dentro de uma cavidade laser de dois espelhos padrão foi obtida a ação laser de onda contínua (CW) em 1062 nm. A ação laser foi obtida em limiar de potência do laser de bombeamento de 8mW e uma eficiência laser de 21%, para uma transmissão do acoplador de saída de 2,7%. Nesta pesquisa, o resultado foi considerado satisfatório, comparado aos anteriores, com outros vidros bulk de teluritos dopados com Nd³⁺ [65,67,68,69,70].

A Figura 2.14 mostra as curvas de saída do laser versus potência da bomba absorvida obtidas após o bombeamento da amostra em torno de 806 nm. Potências de bombeamento de limiar de 17, 8 e 85 mW (ou 17, 24 e 100 mW, conforme extrapolado com as linhas retas relatadas na figura) e eficiências laser de 16%, 21% e 14,5% foram obtidos para a saída transmissões de acoplamento de 0,8%, 2,7% e 8%, respectivamente. Segundo os autores, os resultados foram modestos (provavelmente devido a faces de amostra não estarem revestidas com anti reflexo e os modos de bombeamento e cavidade laser não estarem otimizados), mas é mais significativo do que os resultados relatados no passado com outros vidros bulk de teluritos dopados com Nd. A eficiência obtida (21%) é excedida apenas por uma fibra de vidro de telurito dopada com Nd com 60 cm de comprimento (76,9% TeO₂ - 6,0% Na₂O 15,5% ZnO -1,5% Bi₂O₃ - 0,1% Nd₂O₃) para a qual foi reportada uma eficiência laser de 46% para um laser limiar de 27mW [71]. Este resultado prova que a qualidade óptica alcançada (atestada por baixas perdas internas) é melhorada em comparação com os sistemas de teluritos bulk anteriormente estudados. Isso também se deve a uma vida útil relativamente longa de emissão de cerca de 210 µs, uma eficiência quântica de emissão próxima a 1 e uma seção transversal de emissão estimulada razoavelmente grande de 3.1×10^{-20} cm² para uma largura de banda de emissão bastante ampla de 29 nm. Tais características, juntamente com suas propriedades ópticas não-lineares, sugerem que o presente vidro telureto abre caminho para novos desenvolvimentos tanto na forma de dispositivos fotônicos em massa como em guias de onda para vários tipos de aplicações, incluindo a geração de pulsos ultracurtos no modo travado (mode-locked) [19].

Figura 2.14 - Curvas de Potência de saída do laser versus Potência de bombeio absorvida obtidas após bombeamento em 806 nm da amostra vítrea TZO, para transmissões de acoplamento de 0,8%, 2,7% e 8% [19].



Fonte: Bell, M. J. V., et al (2014).

Foi constatado no trabalho de Moreira et al. [72] que a introdução de diferentes concentrações de Nd₂O₃ (0,5, 2 e 3% em peso) modifica as propriedades ópticas e a operação laser de vidros teluritos (TeO₂-ZnO) dopados com Nd³⁺. Ação laser de onda contínua foi obtida em um vidro telurito na forma bulk através do bombeamento da amostra dentro de uma cavidade laser de espelhos de padrão plano-convexo com diferentes acopladores de saída. Porém, apenas para amostra com concentração de 0,5% (em peso) de Nd₂O₃ foi possível observar uma emissão coerente. Além disso, a ação laser só pode ser observada para esta amostra com uma potência de bombeio no limiar de 73mW, associada a uma eficiência laser de 8% para uma transmissão do acoplador de saída de 4%, conforme mostra a Figura 2.15, indicando assim o alto potencial desta composição para ação laser. A figura também mostra a ação laser para potência de bombeio de 53mW, porém com menor eficiência (6,6%) e transmissão do acoplador de saída de 0,8%. Os resultados deste trabalho mostram a possível operação laser para 0,5% (em peso) de Nd₂O₃, com uma considerável qualidade alcançada, atestada pelas baixas perdas internas, tempo de vida de emissão bastante longo (158µs), eficiência quântica de emissão de 0,8 e elevada seção de emissão estimulada de $4,2x10^{-20}$ cm², para uma larga banda de emissão de 24 nm [72]. Porém, foi comprovado que a concentração de 1% de Nd₂O₃ proporciona melhor resultados, com um menor limiar de potência de bombeio necessária para a ação laser, como mencionado no trabalho de Bell et al. [19].

Figura 2.15 - Curvas de potência de saída do laser versus potência de bombeio absorvida obtidas após bombeamento de amostra vítrea TZO em 806 nm, para transmissão de acoplador de saída de 0,8% e 4% para a amostra TZO:0,5Nd. Potência de bombeio limites (Pth) de 53mW e 73mW (como extrapolado com as retas da figura) e eficiência laser de 6,6% e 8,2% foram obtidas para transmissão de acopladores de saída de 0,8% e 4% respectivamente [72].



Fonte: Moreira, L. M., et al. (2016).

Como mencionando anteriormente, a pesquisa de novos hospedeiros laser de estado sólidos dopados com Nd³⁺ com propriedades termo-macânicas e ópticas é bastante frequente. Moreira et al. [2] realizou seu trabalho com o vidro TeO₂-ZnO (TZO), em função das propriedades como alto índice de refração linear e não linear e ampla faixa de transmitância, além da motivação pelo desempenho laser explicado anteriormente [19]. Neste trabalho, foi investigado como a variação de intensidade e as nanopartículas de prata afetam as propriedades ópticas não-lineares de vidros TZO dopados com 1% (em peso) de Nd₂O₃ e 1% (em peso) de AgNO₃. A Figura 2.16 apresenta imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) à esquerda, comprovando a existência de nanopartículas de prata com tamanho médio de 20 nm. Na mesma figura temos à direita um espectro simulado de absorção para nanopartículas metálicas de 20 nm presentes em um vidro TZO, onde dois plamons ressonantes em 425 e 500 nm são evidenciados.

As propriedades ópticas não-lineares de vidros TZO dopados com Nd³⁺ com e sem nanopartículas de prata são estudadas. As características ópticas não-lineares foram obtidas através da técnica ultra-rápida de feixe único de varredura-z. As amostras foram excitadas a 750, 800 e 850 nm. Em comparação com os vidros disponíveis na literatura, as amostras apresentadas neste trabalho apresentam índices de refração não lineares que, na mesma ordem ou até duas ordens de grandeza, são superiores aos relatados para vidros teluritos na faixa de 750 e 850 nm. O índice de refração não-linear é aumentado devido ao aumento do campo local que envolve as nanopartículas de prata [2].





Fonte: Moreira, L., et al. (2018).

A Figura 2.17 pertence ao trabalho de Silva et al. [73], no qual foi estudada a frequência de conversão do infravermelho para o visível - conversão ascendente / UC (*upconversion*) - em vidros PbO-GeO₂ (PGO) dopados com Nd³⁺ contendo nanopartículas de prata (NP's). A figura mostra os espectros de UC obtidos pela excitação feita a 805 nm, em ressonância com a transição ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{5/2}$ do Nd³⁺. Bandas de fotoluminescência (PL) centradas em 535 nm, 600 nm e 670 nm foram observadas correspondendo às transições eletrônicas ${}^{4}G_{7/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$, $[{}^{4}G_{7/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}, {}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}]$, ${}^{4}G_{7/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$, $[{}^{4}G_{7/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}]$, e [${}^{4}G_{7/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$, ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$], respectivamente. Os resultados mostram, pela primeira vez, que a nucleação de NP's de prata em vidros PGO dopados com Nd³⁺ contribui para aumentar a eficiência de UC. Pode-se notar que todas as intensidades das bandas de PL aumentam devido ao tratamento térmico que provoca a nucleação de NP's de prata. As amplitudes máximas de PL foram obtidas para a amostra tratada termicamente durante 72 horas, atingindo aumento de 50%.

A UC em vidros dopados com terras raras possui potencial para exploração em novos sistemas de laser, sensores e displays. Os vidros de óxido de metal pesado, como mencionado anteriormente, são fortes candidatos para as referidas aplicações por apresentarem alto índice de refração, ampla janela de transmissão, baixa energia de fônons, forte resistência à umidade e grande estabilidade química [73].

Figura 2.17 - Espectro de emissão de amostras PGO dopadas com Nd³⁺ contendo NP's de prata para diferentes tempos de tratamento (comprimento de onda de excitação: 805nm). O espectro da amostra sem NP's é mostrado para comparação das outras que contém as NP's [73].



Fonte: Da Silva, Diego S., et al. (2014).

Na literatura são encontrados outros trabalhos nos quais é realizado o estudo espectroscópico do potencial de matrizes vítreas dopadas com Nd₂O₃ para aplicações em amplificadores ópticos na região de 1064 e 1340 nm e laser do estado sólido, tais como: Vidro de boro-telurito de chumbo (La₂O₃-PbO-B₂O₃-Nd₂O₃-30TeO₂) [74], óxido de nióbio de zinco e cálcio à base de borato de telúrio (10TeO₂ + CaO + ZnO + Nb₂O₅ + B₂O₃ + Nd₂O₃,) [75], vidro de borato de silício, cálcio gadolínio (B2O₃ -SiO₂ - Gd₂O₃ - CaO - Nd₂O₃) [76], TeO₂-WO₃-GeO₂-NdF₃ [77], vidro borato multicomposto a base de óxido de metal pesado B₂O₃-PbO- BaO- Al₂O₃- ZnO- Na₂O- Nd₂O₃ [78]. Neste último, Lakshminarayana et al. [78] avalia o ganho teórico (Figura 2.18) sob excitação de 808 ou 592 nm da emissão em 1331 nm do vidro dopado com 0,5 mol % Nd³⁺, com uma suposição de que o estado excitado ⁴F_{3/2} é total ou parcialmente preenchido por íons Nd³⁺ sob excitação de 808 ou 592 nm através da expressão [78]:

$$G(\lambda, P) = 10 \log_{10} \exp(PN\beta_1 \sigma_{em}(\lambda))$$
(2.3)

onde, σ_{em} é a seção de choque de emissão, P é o fator fracionário dos íons Nd³⁺ excitados no nível ⁴F_{3/2}, N é a concentração total de Nd³⁺ e β_1 é a razão de ramificação do decaimento (é a fração de partículas que decaem por um modo de decaimento individual em relação ao número total de partículas que decaem). A partir da Figura 2.18, pode-se ver que G (λ ,P) aumentou gradualmente com incremento de densidade populacional de 20 a 100%. Como exemplo, em P = 0,6 e P = 1,0, os valores de ganho do sinal óptico em 1331 nm são 1,579 dB/cm e 2,632 dB/cm, demonstrando alto potencial para aplicação para amplificador de ganho médio.

Essa é uma das poucas referências [78] encontradas na literatura com estudo em 1331 nm em vidros dopados com íons Nd³⁺.Tendo sido escolhida por ser uma das mais recentes.



Figura 2.18 - Espectro de ganho teórico previsto da transição de emissão ⁴F_{3/2} → ⁴I_{13/2} para o vidro dopado com 0,5% mol de Nd³⁺ [78].

Fonte: Lakshminarayana, G., et al. (2018).

Outra pesquisa realizada no ano corrente caracteriza fibras de telecomunicações "O-band" (1260-1360 nm) mostra a possibilidade de compensação de dispersão não-local em fibras de telecomunicações que operem 1310 nm [79].

2.2 Influência da Alumina em vidros germanatos e teluritos

O óxido de alumínio (alumina) é um modificador de rede utilizado no preparo de vidros para aumentar a força elástica e a estabilidade térmica deste materiais [25]. Em germanatos e teluritos Al₂O₃ pode desenvolver um papel muito importante como regulador de propriedades termofísicas, elétricas, dielétricas e ganho laser (seção transversal de emissão e tempo de vida de fluorescência) do material vítreo dopado com íons terras raras [24,25]. Nos vidros teluritos, o Al₂O₃ ajusta as unidades estruturais dos poliedros de telúrio e, ao mesmo tempo altera o ambiente de coordenação dos íons de terra-rara na rede vítrea, tornando-o diversificado e mais assimétrico, levando ao aumento da seção de choque de emissão de íons terras-raras [24].

Aumentando a quantidade de alumina, a concentração de oxigênios pontantes aumentariam, reforçando a conectividade da rede vítrea, produzindo um aumento progressivo na viscosidade. Como resultado, as temperaturas de transição vítrea (Tg) e de cristalização (Tx) tornam-se mais altas, como apresentado na

Tabela 2.6 e Figura 2.19 [24]. Quando a concentração de Al₂O₃ alcança 6 mol%, ΔT ultrapassa 140°C, atingindo o valor máximo para 9 mol% (153°C), que excede o dado anterior da literatura, no qual o telurito TeO₂–ZnO–Na₂O (TZN), atinge Δ T~118°C [34]. Tais fatos tornam o material ainda mais favorável para aplicação em dispositivos de fibras ópticas.

sistemas contendo Al₂O₃ [24]. Amostra Al_2O_3 (mol %) T_x (°C) T_{g} (°C) ΔT (°C) TY0 1 396.8 270.4 126.4 TY1 3 398.5 283.1 115.4 6 TY2 443.0 296.1 146.9

449.4

449.5

417.0

296.2

297.8

299.0

153.2

151.7

118.0

Tabela 2.6 - Temperaturas características (Tg, Ty) e parâmetro de estabilidade térmica (ΔT =Tx-Tg) em

Fonte: WANG, P. et al (2013).

TY3

TY4

TZN

9

11





Fonte: WANG, P. et al (2013).

O aumento dos íons de Al³⁺ no material reduz a distância entre os íons Al³⁺ e os átomos de oxigênio, aumentando a força de ligação entre Al-O induzida pelo forte campo ao redor dos íon Al³⁺ [25].

Na literatura pode-se encontrar estudos envolvendo adição de alumina em matriz germanato (GeO₂-PbO-PbF₂) dopada com íons de neodímio, melhorando as propriedades espectroscópicas e dielétricas da matriz, além de não torná-la higroscópica. A Figura 2.20 mostra os espectros de absorção do Nd³⁺ para as amostras com diferentes concentrações de alumina (A=05; B=1,0 E C=1,5). Os espectros de absorção consistem de um grupo de quatro bandas sobrepostas correspondentes a ${}^{3}P_{3}$ - ${}^{3}P_{0}$, transições nas regiões violeta para azul. A banda isolada corresponde à transição de ³H₄-¹D₂. Há também a três bandas intensas na região do infravermelho próximo associadas às transições ${}^{3}F_{4,3,2}$. Entre todas essas transições, a posição e as intensidades das transições hipersensíveis (grande variação nas intensidades de transições 4f-4f) são amplamente dependentes do ambiente local do íon terra rara e afetam a magnitude da intensidade do pico [25]. Pode-se também observar um aumento da intensidade dos picos ao redor de 598 nm, 1550 nm, 2459 nm e 2800 nm com o aumento da concentração de Al₂O₃. Esta mudança nos picos é devida, principalmente ao efeito nefelauxético (expansão da nuvem eletrônica) [25]. O efeito nefelauxético ocorre devido à formação da ligação metal-ligante, isto é, sobreposição entre os orbitais de metal e ligante, formando maior orbital molecular levando à deslocalização da nuvem de elétrons sobre uma área maior. O parâmetro nefelauxético (β) destes vidros foi avaliado. Observou-se que o aumento da concentração de Al₂O₃ favoreceu o aumento do parâmetro em questão (A=0,769; B=0,763 E C= 0,759), indicando diminuição do grau de covalência entre terra-rara e oxigênio (TR-O) [25,80].

Figura 2.20 - Espectro de absorção óptica dos sistemas vítreos GeO₂+PbO+PbF₂+Al₂O₃ dopados com neodímio [25].



Fonte: Rao, M. C. (2018).

A natureza da ligação TR-O pode ser investigada a partir da razão nefelauxética β e do parâmetro de ligação δ . A razão nefelauxética pode ser calculada usando a equação [45,81,82,83]:

$$\beta = \frac{\overline{\nu_c}}{\nu_a} \tag{2.4}$$

onde v_c é o número da onda (em cm⁻¹) de uma transição particular na matriz hospedeira sob seleção e v_a é o número da onda (em cm⁻¹) da mesma transição no sistema aquo-ion. O valor de β corresponde ao efeito nefelauxético ou mudança de energia, devido à sobreposição orbital do metal-ligante. A partir dos valores médios de β , o parâmetro de ligação δ pode ser calculado usando a expressão [45,81,82,83]:

$$\delta = \frac{(1-\overline{\beta})}{\overline{\beta}} \times 100 \tag{2.5}$$

A ligação será covalente ou iônica, dependendo do sinal positivo ou negativo de δ , respectivamente [80,83].

A Figura 2.21 apresenta o espectro de emissão da amostra $GeO_2 - PbO - PbF_2$ dopada com 0,5% de Nd₂O₃ (em peso) com variadas concentrações de Al₂O₃. As três bandas de emissão do Nd³⁺ são apresentadas. Pode-se observar que o aumento crescente de Al₂O₃ proporciona aumento da intendidade dos picos. Este aumento é atribuído à interação enriquecida entre os íons Nd³⁺ e os defeitos do material conduzindo à relaxação cruzada entre todos os outros íons ativos [25].

Figura 2.21 - Espectros de emissão do vidro GeO₂ + PbO + PbF₂ + Al₂O₃ dopado com 0,5% em peso de Nd₂O₃ [25].



Fonte: Rao, M. C. (2018).

Na literatura é possível também encontrar estudos do efeito de Al₂O₃ em vidros silicatos contendo nanopartículas de prata. A adição do óxido de alumínio provocou alterações químicas e estruturais nas nanopartículas produzidas com tratamento térmico, determinando novas condições de difusividade destas nananoestruturas, assim como sua nucleação [23].

Finalmente cabe acrescentar que o uso de alumina em vidros é pouco abordado na literatura e o uso de nanopartículas de prata só foi tratado em artigo sobre vidro silicato, anteriormente mencionado. Tais fatos motivam o presente trabalho.

2.3 Nanopartículas metálicas e Efeito plasmônico

Devido ao avanço da tecnologia, nos últimos anos, a nanotecnologia vem ganhando um espaço e destaque maior na ciência. As nanopartículas (NP's) metálicas são exemplo este avanço. Diante da descoberta das NP's, estudos relacionados à interação da luz com as NP's metálicas foram essenciais para expandir as aplicações dos materiais.

As nanopartículas metálicas, que são os metais nobres, são utilizadas pela humanidade há muito tempo com o propósito de colorir vidros de igrejas e taças nos primeiros séculos depois de Cristo. [84]. A mais famosa destas aplicações é datada do século IV d.C (antes do império Bizantino), a famos "taça de Lycurgus". Nessa taça as NP's de Au possibilitam uma coloração verde amarelada, mas quando uma fonte de luz é colocada dentro da taça, a cor é alterada para vermelha. Os plasmons de superfície das NP's metálicas presentes no material são responsáveis por esse fenômeno na coloração. Porém, este efeito foi compreendido no início do século 20 com os avanços tecnológicos e pesquisas de Robert W. Wood (1902) e Maxwell Garnett (1904) sobre luz e coloração dos vidros [84].

Em 1908, Gustav Mie desenvolveu sua teoria largamente usada sobre espalhamento e absorção de luz por partículas metálicas esféricas [84]. E para explanar melhor a característica do pico de absorção devido à superfície de ressonância plasmônica, Mie (teoria de espalhamento da luz) e Drude, com sua teoria de elétrons livres, apresentaram suas equações [85]. Na equação de Mie o coeficiente de absorção é:

$$\alpha(\omega) = \frac{9qn^3\omega}{c} \frac{\epsilon_{m2}(\omega)}{[\epsilon_{m1}(\omega)+2n^2]^2 + \epsilon_{m2}(\omega)^2},$$
(2.4)

onde, $n, q \ e \ \epsilon_m (=\epsilon_{m1} + i\epsilon_{m2})$ são índice de refração do material hospedeiro, a fração de volume das partículas metálicas e a função dielétrica do material particulado respectivamente. De acordo com a teoria do elétron livre de Drude, ϵ_m é expressado por:

$$\epsilon_m(\omega) = 1 + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 - i\omega\tau)},\tag{2.6}$$

onde τ é o tempo de relaxação e $\omega_p = (N_e e^2 / \epsilon_0 m)^{1/2}$ é a frequência de oscilação do plasma $(N_e, e \in m \text{ são número, carga e massa dos elétrons respectivamente})$. Doyle [86] e Kreibig e Frangstein [87] propuseram que, para uma partícula esférica muito menor que o caminho livre

médio dos elétrons no material *bulk*, l_{∞} , as colisões dos elétrons de condução com as partículas de superfície tornam-se importantes como um processo de relaxamento adicional e o caminho médio efetivo *l*, é restringido pelo tamanho da partícula, 2*R*. Assim, o tempo de relaxamento τ pode ser substituído pelo tempo de colisão (τ_c), dado por: $\tau_c = 2R/v_f$, onde $v_f = 1,39 \times$ $10^8 \ cm/s$) é a velocidade de Fermi. Eventualmente, nós obtemos das equações (2.1) e (2.2), quando $\omega \tau_c \gg 1$:

$$\alpha(\omega) = \frac{9qn^{3}\omega}{c(1+2n^{2})} \frac{\omega^{2}\omega_{r}^{2}/\tau_{c}}{(\omega^{2}-\omega_{r}^{2})^{2}+(\omega_{r}^{2}/\omega\tau_{c})^{2}},$$
(2.7)

$$\omega_r^2 = \omega_p^2 / (1 + 2n^2), \tag{2.8}$$

onde ω_r é a frequência de ressonância do plasmon de superfície.

A equação 2.7 mostra a dependência do coeficiente de absorção do plasmon, α , para com o tamanho da partícula através do termo τ_c que depende de R, raio da partícula. Além da observação citada, para partículas de formatos diferentes, a equação de τ_c é alterada, de forma que é possível termos a dependência do coeficiente e absorção do plasmon, α , com a forma da partícula [88].

Já o termo "plasmon" surgiu em 1956 por David Pines e foi definido como a oscilação da nuvem de elétrons livres na superfície do metal, e no mesmo ano Robert Fano definiu a relação da oscilação dos elétrons de ligação e da luz incidida sobre as nanopartículas em meios transparentes como "polaritons". Desde então têm-se descoberto diversas aplicações para a plasmônica, em áreas diferentes, como fotônica, eletrônica e até mesmo biomédica [84,89,90].

Todos esses fatos levaram ao surgimento de uma nova ciência chamada plasmônica, que é o estudo da interação da luz com partículas metálicas menores que o comprimento de onda da luz incidente, em geral partículas com tamanhos inferiores a 100 nanômetros.

A ressonância plasmônica é um fenômeno óptico que surge da oscilação coletiva de elétrons de condução em um metal quando são perturbados a partir de suas posições de equilíbrio. Tal perturbação pode ser induzida por uma onda eletromagnética (luz), na qual os elétrons livres do metal são acionados pelo campo elétrico para oscilar coerentemente em uma frequência de ressonância. As frequências plasmônicas para a maioria dos metais podem ocorrer na região do ultravioleta até o infravermelho; por exemplo os metais de transição como Cu, Ag e Au, exibem frequências plasmônicas na região visível. Cabe ressaltar, como será visto a seguir, que as aludidas frequências dependem do tamanho e da forma das nanopartículas. E

são comumente referidos como plasmons de superfície, pois a profundidade de penetração de uma onda eletromagnética em uma superfície metálica é limitada (< 50nm para Ag e Au), de forma que somente plasmons causados por elétrons superficiais são significativos [91].

A Figura 2.22 mostra a interação entre o campo elétrico da luz incidente e os elétrons livres de uma esfera de metal cujo tamanho é menor que o comprimento de onda da luz. O campo elétrico pode fazer com que elétrons livres se afastem da partícula de metal em uma direção, criando um dipolo que pode mudar de direção com a mudança no campo elétrico.

Quando a frequência do dipolo do plasmon é aproximadamente a mesma que a luz incidente, uma condição de ressonância é alcançada, levando à interferência construtiva e a um intenso sinal para o plasmon. Tal condição é referida como ressonância plasmônica de superfície, ou ressonância plasmônica de superfície localizada (RPSL) para o caso de uma nanopartícula metálica.

Figura 2.22 - Representação da oscilação plasmônica em uma nanosfera metálica, indicando o movimento da nuvem eletrônica ao interagir com uma de onda eletromagnética [91].



Fonte: Lu, Xianmao, et al. (2009).

A banda de plasmon de superfície (PS) mostra características distintas, como frequência, forma e largura [92,93] e é decorrente da interação entre as NP's e o campo eletromagnético. A referida interação proporciona o aparecimento de um intenso campo local nas vizinhanças das NP's decorrente da polarização causada pelo campo elétrico da luz. A Figura 2.23 ilustra o efeito do campo local em uma NP metálica. Como definido anteriormente, a interação gera a oscilação coletiva dos elétrons livres, e consequentemente a separação de cargas. Um dipolo é então formado na nanopartícula esférica, e um intenso campo, ao qual é dado o nome de campo local, se concentra ao redor da NP partindo do polo positivo para o negativo. Figura 2.23 - Efeito de campo local em torno de uma nanopartícula esférica causado por uma radiação eletromagnética externa [90].



Fonte: Garcia, J. A. M. (2018).

A frequência da ressonância de plasmons superficiais, e consequentemente as propriedades ópticas das NP's, dependem de características como: tipo de material (tipicamente prata, ouro, platina ,cobre, etc.); distribuição de tamanho das NP's; formato das NP's (uma mudança na forma da nanopartícula pode alterar seu padrão de polarização de superfície e, assim, a (RPSL) significativamente); ambiente químico do hospedeiro em que estão inseridas (entorno químico das NP's); início da janela de transmissão do hospedeiro, haja vista que as bandas de absorção da RPS variam do UV ao IV [91,92,93,94].

A Figura 2.24 mostra a dependência da banda de absorção dos plasmons superficiais (PS) com o tamanho das NP's de ouro. Com o aumento do tamanho da NP, a banda de plasmon se desloca para comprimentos de ondas maiores [95].



Figura 2.24 – Espectro de absorção de NP's de ouro com diferentes tamanhos [95]. Comprimento de onda (nm)

Fonte: Prasad, P. N. (2004).

Na Figura 2.25 são mostradas micrografias e espectros de nanopartículas de prata em formatos de nanocubos e bipirâmides a fim de correlacionar o comprimento de onda absorvido,

forma geométrica e tamanho das NP. Observa-se que o formato bipiramidal e o tamanho maior contribuem para o deslocamento das bandas para a região do vermelho [91].

Figura 2.25 - (a) Micrografia eletrônica de transmissão e (b) micrografia eletrônica de varredura de sementes monocristalinas responsáveis pela formação de nanocubos de Ag. (d) Imagem de alta resolução e (e) micrografia eletrônica de varredura de uma envolvida na formação de bipirâmides Ag direita. (O inset mostra uma micrografia eletrônica de transmissão). Espectros de ressonância plasmônica de superfície localizada de suspensões aquosas de (c) nanocubos e (f) bipiramidas de Ag (dois tamanhos diferentes para cada formato) [91].



Fonte: Lu, Xianmao, et al. (2009).

A Figura 2.26 demonstra mais uma vez a influência do tamanho e forma de nanopartículas e a banda plasmônica. O pico plasmônico longitudinal das nanobarras e nanotubos se deslocam para o vermelho com o aumento do comprimento, porém, em média, os picos das nanobarras são deslocados 80 nm para o vermelho em comparação aos dos nanotubos [96].

Figura 2.26 - (a) Imagens microscopia eletrônica de varredura de nanobarras individuais com seus correspondentes espectros de espalhamento. (a) Espectros de espalhamento de nanobarras 100, 150 e 200 nm de comprimento, mantendo a largura de 55 nm e altura de 50 nm. (C) imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos individuais com seus correspondentes espectros de dispersão normalizados. (D) Gráfico da localização do pico plasmon longitudinal versus razão de aspecto [96].



Fonte: Wiley, Benjamin J., et al (2007).

Na literatura é possível encontrar diversos estudos demonstrando a influência positiva das NP's metálicas na luminescência dos íons TR.

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 das nanopartículas para os íons de terras-raras [26,97].

A Figura 2.27 apresenta uma ilustração do campo local ao redor de uma NP esférica de Ag que aumenta a densidade de íons TR's excitados, acarretando crescimento da luminescência. A figura mostra a região em que o aumento do campo local é mais intenso. Para distâncias menores do que 5 nm, a luminescência tem redução diminuída, conforme observado por Anger em seus experimentos [90,98,99]. Para essas pequenas distâncias o que normalmente ocorre é a transferência de energia dos íons TR's para as NP's, tornando as relaxações não radiativas dominantes.



Figura 2.27 - Representação da influência da NP sobre o aumento da luminescência dos íons de TR [90,99].

Fonte: Anger, P.; Bharadwaj, P.; Novotny, L. (2006); Garcia, J. A. M. (2018).

A frequência do laser de excitação desempenha papel importante, pois os maiores aumentos da luminescência ocorrem quando a frequência dos plasmons superficiais está próxima da do laser de excitação e da frequência associada à emissão dos íons de terras-raras. Já foi demonstrado experimentalmente na literatura [26,100] que as emissões de íons de terras raras mais afetadas pelas NP's metálicas são aquelas cujos comprimentos de onda estão mais próximos daqueles associados às bandas de absorção dos plasmons superficiais.

Materiais bulk foram teoricamente abordados a primeira vez em 1985 considerando uma rede cúbica de NP's esféricas e seu efeito sobre a luminescência 4f-4f (processo linear) de um vidro fluoroborato dopado com íons európio na forma trivalente [101]. Com excitação em 314 nm foi observado aumento da luminescência do Eu³⁺, em um fator 7, aparentemente pelo aumento do campo local produzido pelos plasmons de superfície nas NP's de prata com um raio médio de 1.8 nm [102].

Os hospedeiros vítreos apropriados devem ser capazes de acomodar tamanhos e concentrações de NP variados com maior estabilidade e relativa simplicidade de operação. Métodos de fabricação de vidros com nanopartículas, como *melt quenching*, implantação iônica, troca iônica, sputtering e sol-gel tem a comum desvantagem de não permitir o controle seletivo de tamanho e distribuição das NP's nos vidros, entretanto, a técnica *melt quenching* oferece vantagens em utilizar sistemas convencionais e permitir uma alta flexibilidade de composição, facilitando a produção dos vidros com propriedades especiais [92,93].

Já existem pesquisas que realizam este controle a partir de um laser de femtosegundo. A irradiação dos pulsos de femtosegundos manipula os tamanhos e a distribuição espacial das nanopartículas [92].

Matrizes vítreas contendo NP's metálicas como Au, Ag, Cu chamam atenção devido à sua utilidade prospectiva no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos. Suas propriedades lineares e não lineares são únicas. Essas propriedades são determinadas por uma forte ressonância dos plasmons de superfície das NP's. A óptica não linear tem sido largamente investigada em vidros devido às suas grandes suscetibilidades não-lineares e rápido tempo de resposta. O aumento da não linearidade óptica surge do fator de campo local próximo à ressonância de plasmons de superfície (RPS). Assim, as propriedades de resposta não linear destes vidros podem ser diferentes para concentrações variáveis de partículas metálicas nos compósitos analisados [88,92].

2.3.1 Influência das NP's nos vidros feitos com óxido de germânio e telúrio.

Diversos estudos baseados em vidros teluritos e germanatos dopados e codopados com terras raras são reportados na literatura, conforme explanado nos itens anteriores. Além das terras raras, esses vidros são capazes de hospedar uma grande quantidade de nanopartículas de prata e ouro [102]. A primeira demonstração de aumento de luminescência em vidro germanato dopado com praseodímio (Pr^{3+}) devido às nanopartículas de Ag foi reportado há mais de uma década [7]. Telureto dopado com térbio (Tb^{3+}) e nanopartículas de prata apresentou aumento de emissão de aproximadamente 200% após tratamento térmico de 62h, que favoreceu o aumento da concentração de NP's de Ag [103].

A seguir serão demostrados alguns resultados recentes da literatura abordando a inserção das nanopartículas nas matrizes vítreas mencionadas acima.

Lima et al. [104] estudaram vidros teluritos (85.0 TeO₂-15.0 ZnO) dopados 1% de Eu₂O₃ e 2% de AgNO₃ (em peso) e relataram o aumento da eficiência de células solares de silício e fosfeto de gálio, quando cobertas por estes vidros, cujos efeitos plasmônicos foram responsáveis por esse engrandecimento. A Figura 2.28 a e b apresenta os espectros de emissão das amostras excitadas a 405 nm e 473 nm, respectivamente. As bandas de emissão centradas em 510 nm, 536 nm, 556 nm, 580 nm, 593 nm, 613 nm, 655 nm e 701 nm são atribuídas às respectivas transições do európio (Eu^{3+}) ${}^{5}D_{2} \rightarrow {}^{7}F_{3}$, ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{2}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ (com J = 0, 1, 2, 3 e 4) respectivamente. Observa-se que para uma concentração baixa do Eu₂O₃ (1% em peso), a luminescência no espectro visível é aumentada na presença de nanopartículas de Ag tanto para excitação em 405 nm (Figura 2.28 a) quanto para 473 nm (Figura 2.28 b). As emissões em torno de 510 nm, 536 nm, 556 nm, 580 nm e 613 nm foram aumentadas. A proximidade do comprimento de onda de excitação ao comprimento de onda (RPS) realiza papel importante no aumento da luminescência. Por esse motivo o auemnto da emissão observado em 473 nm é maior do que aquele em 405 nm.

Figura 2.28 - Espectros de emissão de amostras de vidro TeO₂-ZnO dopadas em Eu³⁺ com e sem nanopartículas de Ag. Excitação em (a) 405 nm e (b) 473 nm; o vidro não dopado é mostrado como referência [21].



Fonte: Lima, Bismarck C., et al. (2017).

Encontram-se na literatura também, vidros teluritos codopados com Yb³⁺/ Tm³⁺ contendo nanopartículas de prata (NP's) [20]. Com intuito de caracterizá-las opticamente, as amostras foram excitadas usando um laser de diodo operando a 980 nm, em ressonância com a transição Yb³⁺²F_{7/2} \rightarrow ²F_{5/2}. As bandas de fotoluminescência (PL) correspondentes às transições Tm³⁺ foram observadas a 480, 650 e 800 nm (conversão ascendente) devido à transferência de energia Yb³⁺ \rightarrow Tm³⁺. Essas bandas correspondem às transições Tm^{3+ 1}G₄ \rightarrow ³H₆, ¹G₄ \rightarrow ³F₄ e ³H₄ \rightarrow ³H₆, respectivamente. O aumento da PL foi conseguido por tratamento térmico das amostras a 325 ° C durante diferentes intervalos de tempo e está relacionado ao aumento da concentração de NP's de prata. A

Figura 2.29 evidencia os espectros para diferentes tempos de tratamento térmico. Intensidade maior que \approx 300% foi determinada pela comparação entre as amostras tratadas termicamente durante 2 h (sem NP's de prata) e 72 h (com NP's de prata). O campo local intensificado na vizinhança das nanoestruturas metálicas contribui para o aumento da PL, em comparação com os resultados obtidos para amostras sem partículas metálicas.

Figura 2.29 - Espectros de emissão de amostras de TeO₂-ZnO dopadas com Tm³⁺/Yb³⁺ contendo NP's para diferentes tempos de tratamento térmico (comprimento de onda de excitação: 980 nm). O espectro da amostra sem NP's de prata é mostrado para comparação com os que contém NP's de prata [20].



Fonte: Kassab, L. R. P., et al. (2011).

Camilo et al. [12] analisou a influência das NP's de prata nas cores emitidas por germanatos (GeO₂-PbO) dopados com Ho³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺ excitados a 980 nm e mostrou, pela primeira vez, que a presença de NP's de prata permite a geração de luz branca (WLG) em amostras cujas concentrações de íons terras raras, na ausência de NP's, não foram suficientes para produzir o WLG. Além disso, é mostrado que a alteração da quantidade de NP's de prata em amostras de vidro GeO₂-PbO dopadas com concentrações fixas de íons terras-raras, permite o controle da cor das amostras. A Figura 2.30 (a) mostra o comportamento para as amostras C e D através do diagrama de cromaticidade (CIE). Para estas amostras as coordenadas da CIE apresentadas são (0,32; 0,33) e (0,33; 0,33) para amostras com NP's de prata e (0,32; 0,37) para a amostra sem NP's. Estes resultados estão correlacionados com a Figura 2.30 (b) que mostra que as emissões azul e vermelha foram aumentadas pela nucleação de NP's de prata, enquanto a emissão verde foi extinta. A diminuição da emissão verde modifica o espectro PL de uma maneira que permite a geração da luz branca.

Figura 2.30 - (a) Diagrama de cromaticidade CIE para as amostras preparadas co--m 2,5% em peso de AgNO₃ (amostras C e D); os resultados para as amostras sem NP's de prata também são mostrados; (b) Espectro de emissão das amostras com e sem NP's [12].



Fonte: Camilo, Mauricio E., et al. (2015).

Outros trabalhos recentes também mostraram o efeito das nanopartículas [105,106,107] metálicas em matrizes teluritos e germanatos. Machado et al. [105] constatou a eficácia da ressonância plasmônica das nanopartículas de cobre (CuNP) em telurito, de composição TeO₂-Sb₂O₃-CuO (TeSbCuYCE), codopado com $Er^{3+}/Ce^{3+}/Yb^{3+}$, que aumenta em cerca de 47% a intensidade de luminescência do infravermelho (Figura 2.31 a). Além disso, o tempo de vida do nível de energia ${}^{4}I_{13/2}Er^{3+}$ aumentou em torno de 50% nas amostras contendo CuNP (Figura 2.31 b), o que possibilita acumular mais íons nesse estado excitado, favorecendo a inversão da população.

Figura 2.31 - (a) Espectro de emissão das amostras TeSbCuYCE (linha pontilhada) e TeSbCuYCE+CuNP (linha contínua) na região do infravermelho próximo, comprimento de onda de excitação de 980 nm; (b) Curvas de decaimento luminescente de TeSbCuYCE, com duração de 0,9 ms e 0,59 ms para a transição ⁴I_{13/2}-⁴I_{15/2} Er³⁺, com e sem nanopartículas de cobre, respectivamente. Comprimento excitação foi sintonizado em 980 nm e emissão em 1532 nm [105].



Fonte: Machado, Tamires M., et al. (2019).

Teluritos de germânio e metais pesados, composição molar de $Na_2O-Bi_2O_3-PbO-GeO_2-TeO_2$ (HGT), dopados com disprósio (Dy³⁺) e nanopartículas de prata também foram estudados em [106]. Hua et al. obtiveram aumento na emissão a partir da inclusão das NP's e

tratamento térmico para nucleação, conforme ilustrado na Figura 2.32, além da geração de luz branca, que confere a potencialidade para aplicação em dispositivos de iluminação. As Figura 2.33 (a) e (b) mostram a nucleação das NP's após tratamento térmico.

Figura 2.32 - Comparação espectral de emissão de vidros HGT dopados com Dy³⁺ com e sem nanopartículas metálicas de Ag. Inserções: fotos de fluorescência de I, II e III correspondentes aos vidros HGT-Dy-0.5, HGT-Dy-0.5 / Ag e HGT-Dy-0.5 / AgH (tratados termicamente por 12h) sob excitação de 454 nm [106].



Fonte: Hua, Chenxiao, et al. (2018).

Figura 2.33 - Imagens TEM para os vidros HGT-Dy-0.5/Ag (sem tratamento térmico) e HGT-Dy-0.5/AgH (com tratamento térmico) [106].



Fonte: Hua, Chenxiao, et al. (2018).

Herrera et al. [107] verificaram aumento de emissão no visível e infravermelho através da implantação de nanopartículas de ouro (Au) em vidro de óxido de metal pesado e germânio (B_2O_3 –PbO– Bi_2O_3 –GeO₂) dopado com samário (Sm^{3+}). Aumento este atribuído ao campo local gerado ao redor da nanopartícula afetando os íons Sm^{3+} (Figura 2.34).

Figura 2.34 - (a) Representação da geometria utilizada durante a medição dos espectros de emissão excitados a 488 nm. (b) e (c) Espectros de emissão dos vidros BPBGSm, BPBGSmAu1, BPBGSmAu2 e BPBGSmAu3 nas regiões VIS e NIR sob o comprimento de onda de excitação a 488 nm [107].



Fonte: Herrera, A., et al. (2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Produção dos vidros

3.1.1 Processo de produção dos vidros

Foram produzidas amostras vítreas pertencentes aos sistemas germanatos (GP), preparadas com 40,28% GeO₂ – 59,72%PbO (% em peso) e sistemas teluritos (TZ) com 85%TeO₂ – 15%ZnO (% em peso). As amostras foram produzidas adicionando-se os dopantes Nd₂O₃ (0,5 e 1,0%) e AgNO₃ (1,0%) e camada de Au depositada por meio da técnica sputtering. As concentrações dos dopantes foram determinadas de maneira empírica através dos resultados de amostras já estudadas pelo grupo. Em algumas amostras das matrizes acima descritas foi acrescentado Al₂O₃. No sistema TZ, ao acrescentar Al₂O₃ a porcentagem em peso de ZnO foi diminuída na mesma proporção. Todas amostras produzidas e respectivas concentrações dos reagentes são indicadas nas Tabela 3.1 e Tabela 3.2.

O grau de pureza dos reagentes é de 99,999%, o que evita a possibilidade de contaminação das amostras e aumenta a confiabilidade das mesmas nos resultados obtidos.

	Amostras do sistema TeO ₂ -ZnO (TZ)					
	TZ 0,5Nd	TZ 1,0Nd	TZA 0,5Nd			
Reagentes	% em peso					
TeO ₂	85,0	85,0	85,0			
ZnO	15,0	15,0	12,95			
Al ₂ O ₃	-	_	2,05			
Nd ₂ O ₃	0,5	1,0	0,5			

Tabela 3.1 - Amostras preparadas com a matriz TZ.

Fonte: Autor.

	Amostras do sistema GeO ₂ -PbO (GP)							
	GP 0,5Nd	GP 0,5Nd 1,0Ag	GP 1,0Nd	GP 1,0 Au	GPA1 0,5Nd	GPA2 0,5Nd		
Reagentes	% em peso							
GeO ₂	40,28	40,28	40,28	40,28	40,28	40,28		
РЬО	59,72	59,72	59,72	59,72	59,72	59,72		
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	1	2		
Nd ₂ O ₃	0,5	0,5	1	1	1	1		
AgNO ₃	-	1,0	-	-	-	-		
Au*	-		-	1	-	-		

Tabela 3.2 - Amostras preparadas com a matriz GP.

*Neste caso foi depositada fina camada de ouro por meio da técnica "sputtering". Fonte: Autor.

O método escolhido para confecção dos vidros foi o da fusão seguido de resfriamento rápido com tratamento térmico para alívio das tensões. Este método é relativamente simples e gera resultados bons. O fluxograma apresentado a seguir (Figura 3.1) explica as etapas de processo de produção das amostras vítreas.

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



Fonte: Autor.

1. Pesagem dos reagentes

Os reagentes são colocados em béqueres, limpos com álcool isopropílico, com o auxílio de espátulas de plástico (cada reagente possui o próprio béquer) para, em seguida, serem pesados em uma balança digital de alta precisão.

2. Mistura dos reagentes

A mistura dos reagentes é feita em cadinho. Neste trabalho, os cadinhos utilizados para as amostras de matriz GP foram cadinhos refratários cerâmicos de alumina de alta pureza. Já para a matriz TZ foi utilizado um cadinho metálico de platina também de alta pureza (99,99%). O cadinho de alumina tem vantagens pois possui alta resistência ao calor e baixa porosidade, suportando temperaturas de até aproximadamente 1700° C – 1900° C. Porém haver reação com o material do cadinho, durante a fusão o que pode alterar a composição química do vidro. O cadinho metálico de platina é quimicamente neutro e estável, na maioria das condições praticamente inerte, contudo, tende a amolecer quando submetido à altas temperaturas, o que o torna inapropriado para temperaturas acima de 1000° C.

Tendo feito a mistura, o cadinho está pronto para então ser levado ao forno para a etapa da fusão.

3. Fusão dos reagentes

O cadinho que contém a mistura dos reagentes é levado ao forno de atmosfera não controlada, que é préviamente aquecido à temperatura de fusão. O tempo de fusão é de 60 minutos e a temperatura usada para as matrizes GPs é de 1200 °C. Para as matrizes TZs o tempo de fusão é de 30 minutos e sua temperatua é de 835°C. Este tempo é determinado a fim de garantir que todo o material se encontre em estado líquido.

4. Agitação térmica

Com o objetivo de evitar que se formem bolhas e estrias, em função da maior viscosidade, e para que seja garantida a homogeneidade, as amostras do sistema GP são agitadas utilizando uma vareta de SiO₂ acoplada a um equipamento elétrico de rotação com velocidade ajustável. Após passados 10 minutos de fusão, a vareta é colocada para agitar a amostra em velocidade alta por 40 minutos, e nos 10 minutos finais em velocidade baixa, até que a fusão seja encerrada.

5. Solidificação rápida

A amostra fundida é vertida em molde de latão pré aquecido à 420 °C (GP) e 325° C (TZ). A temperatura de préaquecimento do molde é a mesma do tratamento térmico de alívio de tensões, e é necessária para que a amostra não sofra choque térmico e trinque ao entrar em contato com o molde.

6. Tratamento térmico para alívio de tensão (TTA)

Após vertida, a amostra é levada para outro forno a uma temperatura que deve ser inferior à de transição vítrea (Tg). Para o sistema GP a temperatura é de 420 °C e o tempo 120 minutos. Já para o sistema TZ a temperatura é de 325°C e o tratamento ocorre durante 120 minutos também.

O tratamento térmico é de suma importância, pois tem a intenção de reduzir as tensões internas do vidro, que poderiam danificar e até mesmo comprometer a estabilidade mecânica da amostra produzida. O gradiente de temperatura ao longo do vidro, logo após a solidificação rápida pode gerar trincas no vidro e até mesmo fragilizá-lo à pressões e leves impactos, inviabilizando polimentos e assim por diante.

7. Resfriamento lento

Após o período de tratamento térmico, o forno é desligado, e a amostra permanece dentro dele até que atinja a temperatura ambiente.

8. Corte e polimento

A amostra é retirada do forno, e submetida a um processo de polimento, que é feito com lixas d'água de diferentes granulações (80, 120, 220, 400, 600, 1200 e 2000) até que atinja uma espessura de 2,5 mm. O polimento final é feito numa politriz com feltro e abrasivo. Esta etapa é importante pois minimiza o espalhamento da luz durante as medidas.

Após o corte e polimento a amostra estará pronta para realização das caracterizações do material. Mas, havendo a necessidade de formação de NP's a partir de precursores metálicos, é obtido um maior número de amostras com tamanho padrão para que sejam realizados tratamentos térmicos adicionais para nucleação das NP's, conforme descrito a seguir.

9. Nucleação das NP's

Com o objetivo de nuclear e promover o crescimento das nanopartículas de prata, pedaços do vidro são submetidos ao tratamento térmico adicional para nucleação com temperaturas e tempos que podem variar de acordo com a matriz vítrea utilizada. Este procedimento foi implementado pelo grupo em vidros germanatos [7] e se baseia na redução térmica do íon metálico.

A temperatura utilizada para este tratamento é próxima a Tg do sistema vítreo. Sendo assim, neste trabalho foi utilizada a mesma temperatura utilizada no tratamento térmico para alívio de tensões.

As amostras polidas e cortadas foram colocadas sobre uma base de latão e levadas ao forno já aquecido, e permanecem durante o período escolhido; após este período o forno é desligado e só é aberto ao atingir a temperatura ambiente.

A Figura 3.2 exemplifica o processo de formação das NP's metálicas, utilizado como precursor o AgNO₃ (nitrato de prata), que é dissolvido durante a fusão, formando íons Ag⁺; com o tratamento térmico os ions de Ag⁺ são termicamente reduzidos a Ag⁰ e formam-se as NP's de prata. Após o resfriamento, as amostra podem seguir para as caracterizações ópticas.

Figura 3.2 – Ilustração da nucleação de NP's de metálicas com o precursor AgNO₃[90].



Fonte: Garcia, J. A. M. (2018).

Em uma das amostras do sistema GP, dopada com 1% de Nd₂O₃, a técnica utilizada para obtenção das nanopartículas de ouro (Au) foi a Magnetron Sputtering. Nessa técnica um alvo metálico de ouro comercial é usado para a deposição do ouro sobre a superfície do vidro. A Figura 3.3 mostra o equipamento RF "Magnetron Sputtering" utilizado para a deposição do filme de ouro na amostra citada. O tempo de deposição foi de 3 minutos em uma potência de 5W aplicada ao eletrodo em que estava o alvo, para que pequenas quantidades de ouro fossem
incluídas no vidro para a formação de nanopartículas. Maiores quantidades poderiam comprometer o guiamento da luz [13,15,108].



Figura 3.3 - Equipamento de RF magnetron sputtering (FATEC-SP).

Fonte: Autor.

3.2 Técnicas de caracterização

O objetivo das técnicas de caracterização é comprovar a incorporação dos íons terrasrara na matriz vítrea, localizar as bandas associadas aos plasmons da prata. Através das medidas de emissão investiga-se a luminescência dos íons terras-rara, além da influência das NP's de prata. A microscopia eletrônica de transmissão comprova a existência destas nanopartículas, assim como suas morfologias, tamanho e dispersão. A microscopia de força atômica (AFM) tem como objetivo varrer a superfície do material com uma sonda a fim de obter sua imagem topográfica e mensurar espessuras de filmes metálicos de ouro depositados sobre a superfície do vidro.

3.2.1 Medidas de absorção óptica

A medida de absorção óptica é realizada com a finalidade de comprovar a presença dos íons terras-rara nas amostras, através da identificação das bandas de absorção associadas às transições eletrônicas dos íons de TR's. Outra caracterização que esta medida permite é a possibilidade de observação das bandas de ressonância plasmônica, provenientes das NP's metálicas. Para realização da medida a amostra deve ter suas faces paralelas e polidas, para assim minimizar as perdas relativas à refração, ou seja, amostras cujas faces não apresentam paralelismo, fazem com que a luz mude a sua direção, gerando espalhamento indevido.

Para realizar as medidas de absorção óptica foi utilizado um espectrofotômetro da Ocean Optics (QE65PRO/NIRQuest), conectado a um computador para realizar a detecção do sinal, conforme a Figura 3.4. As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC SP).



Figura 3.4 - Arranjo experimental utilizado para as caracterizações espectroscópicas de absorbância.

Fonte: Autor.

Na figura Figura 3.4, pode-se observar que a lâmpada halógena é utilizada como fonte de luz, que atravessa uma fibra óptica e é direcionada ao porta amostra, onde a amostra vítrea é posicionada de tal forma que a luz atravesse sua espessura perpendicularmente. A luz que atravessa a amostra (transmitida) é colhida por uma lente acoplada a uma segunda fibra óptica e é direcionada ao detector espectofotômetro, o qual interpreta e envia os resultados para o computador a ele conectado.

3.2.2 Medidas de emissão

O espectro de emissão é uma medida da intensidade de luminescência emitida em função do comprimento de onda ou frequência para uma dada intensidade de excitação. Através desta caracterização pode-se verificar possíveis efeitos sobre a luminescência devido às nanopartículas metálicas. Para realizar as medidas de emissão, as amostras dopadas com íons de Nd³⁺ foram excitadas em 808 nm, comprimento de onda baseado na banda de absorção da terra rara, e obtiveram emissões na região do infravermelho.

Para realização da medida em questão foi utilizado o arranjo ilustrado na Figura 3.5. A fonte de excitação é um laser de diodo contínuo que opera em aproximadamente 808 nm. O feixe incidente é colimado por uma lente, de modo que a amostra seja bombeada perpendicularmente à direção de detecção. A amostra absorve parte da energia do laser e emite em todas as direções. A luz emitida pela amostra é colimada por um conjunto de lentes que a direciona para o equipamento monocromador. Este equipamento realiza a varredura em um intervalo de comprimento de onda pré-selecionado e separa os comprimentos de onda individualmente por meio de uma grade monocromática. A luz emitida então é filtrada pelo monocromador e levada a um detector de fótons (de germânio), que os converte em um sinal elétrico. O sinal é enviado para o lock-in, fazendo a conversão do sinal. Assim, os dados são enviados para o computador. E, a partir do software LabVIEW obtem-se um gráfico da intensidade proveniente do detector em função do comprimento de onda observado pelo monocromador durante a varredura. De forma a garantir as mesmas condições de medida, as amostras são sempre medidas no mesmo dia após a realização dos devidos alinhamentos.



Figura 3.5 - Representação do arranjo experimental para medida de emissão óptica.

Fonte: Autor.

3.2.3 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial é utilizada para identificar alterações físicas e químicas envolvendo processos endotérmicos ou exotérmicos ocasionados devido a transições de fase, e outras reações que sejam capazes de provocar variações de calor. Esta técnica mede

a diferença de energia fornecida a uma amostra e um material de referência ao serem submetidos a uma programação controlada de temperatura.

No arranjo DSC de fluxo de calor, a amostra a ser analisada é inserida em um cadinho metálico ou de alumina, já a referência é o cadinho vazio. Ambos são colocados em plataformas elevadas em um disco termoelétrico, que funciona como principal meio de transferência de calor para a amostra e a referência em um forno onde a temperatura é aumentada e diminuída de forma linear. Sendo assim, o fluxo de calor diferencial é monitorado tanto para a amostra quanto para a referência por temopares fixados na parte inferior das plataformas dos discos.

As medidas de DSC foram realizadas com o equipamento Labsys Evo, Setaram (Figura 3.6), no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da Faculdade de Tecnologia de São Paulo. A amostra foi previamente moída sendo que aproximadamente 10 mg da mesma foram colocadas em cadinho de alumina. A análise foi realizada a partir de temperatura ambiente até 1000 °C, sob atmosfera de N₂ e taxa de aquecimento de 10°C / min.

Figura 3.6 - Imagem do equipamento utilizado para medidas de DSC do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais da FATEC-SP.



Fonte: Autor.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

O Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) é um dos principais métodos de análise utilizados nas ciências físicas e biológica, pois exibe imagens em resolução consideravelmente maior comparado a microscópios ópticos, devido ao pequeno comprimento de onda do feixe de elétrons. Permite assim analisar detalhes mínimos que não podem ser reconhecidos em microscópio óptico, como a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase. Além de estudos morfológicos é possível realizar estudos cristalográficos a partir da difração de elétrons e químicos através da coleta dos raios X característicos, através da espectrometria por dispersão de energia (EDS).

As imagens são formadas quando um feixe de elétrons interage com a amostra (à medida que a atravessa) de forma que os feixes transmitidos e difratados (pelas redes do cristal, formando os feixes de Bragg que se propagam ao longo de diferentes direções) são detectados. Durante a interação, mudanças na amplitude e na fase das ondas eletromagnéticas ocorrem. As mudanças de amplitude permitem a formação do contraste por difração depois que o feixe de elétrons é difratado nos planos de uma amostra cristalina. As mudanças de fase originam o contraste de fase [109].

A análise das NP's metálicas nos vidros foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP, através de um Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo Philips CM 200 operado a 200 kV (Figura 3.7). Através desta técnica é possível determinar a forma, tamanho e distribuição das NP's. O equipamento possibilitou também a a análise da composição química em determinada região da amostra através do detector EDS.

Para visualizar as nanoestruturas, as amostras devem ser moídas e diluídas em água. As partículas que permanecem na superfície da solução são colocadas em uma microtela com carbono depositado para análise no microscópio.

Figura 3.7 - Imagem do Microscópio Eletrônico de Transmissão do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP, utilizado para analisar as NP's metálicas [26].



Fonte: Da Silva, D. M. (2007).

3.2.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O princípio fundamental do microscópio de força atômica (AFM) é a medida da força entre uma sonda menor que 10 nm e a superfície a ser analisada em uma distância extremamente curta. A ponta do AFM toca a superfície suavemente e registra uma pequena força entre a sonda e a superfície. A sonda, normalmente é feita de Si_3N_4 ou Si e localizada na extremidade de um cantilever (que pode ser pensado como uma mola). A força entre a sonda e a amostra depende da rigidez do cantilever e da distância entre a sonda e a superfície.

Um laser diodo semicondutor é rebatido na parte anterior ao cantilever para um detector fotodiodo sensível a variação de posição. O detector mede a curvatura do cantilever enquanto a ponta é escaneada sobre a amostra. O microscópio de força atômica pode operar em três modos: modo contato, modo não-contato e modo intermitente, utilizado neste trabalho.

- Modo contato é o mais utilizado. Neste modo a constante de elástica do cantilever é menor do que a superfície, para conseguir uma boa flexão, sem danificar a amostra, já que a força atuante na ponta do cantilever é repulsiva. Mantendo uma constante deflexão no cantilever, a força entre a sonda e a amostra permanece constante e uma imagem da superfície é obtida [110].
- Modo intermitente (Tapping). Neste caso o cantilever oscila em uma frequência de ressonância. A sonda toca levemente a superfície da amostra durante o escaneamento. Mantendo uma amplitude de oscilação constante, uma constante interação ponta-amostra é mantida e uma imagem da superfície é obtida sem evitar maiores danos a amostra [110].
- No modo não-contato a sonda não entra em contato com a superfície da amostra, e oscila a uma frequência de ressonância de baixa amplitude durante o escaneamento. Usando um "loop de feedback" para monitorar as mudanças na amplitude devido às forças atrativas de Van der Waals, a superfície topográfica pode ser mensurada [110].

As medidas de AFM foram realizadas com um microscópio LensAFM (NanoSurf) acoplado ao controlador C3000 (NanoSurf) operando no modo de contato intermitente usando cantilevers TAP Al 190-G (Budget Sensors), no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) do Instituto de Química das USP. As imagens foram registradas com

velocidade de varredura de 2 a 3 Hz, e com 256 pontos por linhas. O setpoint empregado foi próximo de 58% da amplitude livre de vibração do cantilever.

A Figura 3.8 mostra o equipamento descrito acima e utilizado para as medidas microscopia de força atômica.



Figura 3.8 - Microscópio LensAFM (NanoSurf) acoplado ao controlador C3000 (NanoSurf).

Fonte: Autor.

3.3 Arranjo experimental para determinação do ganho relativo: Evolução das várias etapas

As medidas para determinação de ganho relativo foram realizadas no arranjo experimental apresentado na Figura 3.12. Porém, para que o objetivo fosse alcançado com sucesso, foram necessárias modificações desde o início do projeto para obtermos o arranjo mais adequado para. Todas as tentativas (4) serão numeradas a seguir.

Na primeira tentativa apresentada na Figura 3.9 foram usados os elementos mostrados. Este arranjo era constituído por laser de bombeio, de 800 mm, laser de sinal de 1064 mm, uma fibra, que foi posicionada após amostra; esta fibra conduz o sinal da amostra até o espectrômetro, para em seguida ser enviado ao computador, para que assim, através do espectro gerado pudesse ser realizado o cálculo da sua área. Porém, não foi possível realizar cálculo preciso por meio do referido espectro, em função da falta de resolução.



Figura 3.9 - Arranjo 1: primeira tentativa de obtenção de ganho relativo nas amostras.

Fonte: Autor.

Uma segunda tentativa foi realizada e a modificação é indicada na Figura 3.10, que consistiu na substituição do espectrômetro pelo monocromador e lock-in. Com isto retira-se também a fibra. Este arranjo permitiu obtenção de espectro com ótima resolução, tornando possível o cálculo da área dos espectros medidos para determinação do ganho.





Fonte: Autor.

Entretanto, os resultados não foram favoráveis pois foi obtido valor muito baixo para o ganho (cuja determinação será explicada na próxima seção), muito provavelmente pela existência de espalhamento da luz devido à grande distância entre a amostra e o monocromador.

Assim optou -se por posicionar lentes entre a amostra e a entrada do monocromador, conforme Figura 3.11, a fim de focalizar melhor o feixe, para minimizar as referidas perdas.



Figura 3.11 - Arranjo 3: foram inseridas lentes na entrada do monocromador para direcionar o feixe que sai da amostra.

Fonte: Autor.

A Figura 3.12 mostra o arranjo final usado pois percebeu-se que o diâmetro do feixe do laser de sinal (1064 nm) ainda poderia ser diminuído, já que estava maior do que o diâmetro do feixe do laser utilizado para bombeiro (805 nm). E para isso, aproximou-se o laser de sinal ao beam splitter, conforme mostra a Figura 3.12.





Fonte: Autor.

Passamos a expor de forma detalhada o procedimento experimental usado com este arranjo para determinação do ganho relativo de todas as amostras produzidas. Temos como objetivo verificar se há aumento do sinal, em 1064 nm, quando os dois lasers operam simultaneamente (o de bombeio em 808 nm e o de sinal) para, em seguida, calcular o ganho relativo (aumento do sinal).

A foto do arranjo experimental bem como o respectivo fluxograma estão na Figura 3.13 e mostram os elementos que compõem o arranjo: um laser de bombeio (808 nm) com potência variável e o laser de sinal de 1064 nm que permanece continuamente ligado, um beam splitter alinhado 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 4,5 cm do conjunto de lentes a 4 cm da entrada do monocromador. A luz filtrada pelo monocromador é levada ao detector de fótons de germânio, que a converte em sinal elétrico; o sinal convertido é enviado para o lock-in, que por sua vez envia os dados para o computador. O software LabVIEW permite a obtenção de um gráfico da intensidade em função do comprimento de onda observado pelo monocromador durante a varredura.

O procedimento usado para determinar o ganho relativo por meio do aludido arranjo consiste primeiramente em alinhar a amostra e as lentes de forma que o feixe adentre no centro da fenda do monocromador e a emissão de luz seja medida. Nesta primeira etapa, o laser de sinal está ligado e o laser de bombeio desligado. Em seguida mantém-se o laser de sinal ligado enquanto o laser de bombeio opera variando a potência até o máximo de 1000 mW ; para o laser de sinal a potência se mantém constante, com valor baixo em aproximadamente 900 nW, para evitar saturação do ganho.



Figura 3.13 - (a) Fluxograma representando arranjo experimental para medidas de ganho relativo; (b) Arranjo experimental final utilizado para medidas de ganho relativo (vista superior).

4 **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

4.1 Resultados de absorção

Em continuidade ao trabalho são apresentados os resultados de absorção. Os espectros de absorção comprovaram a incorporação dos íons terras-raras na forma trivalente nas matrizes vítreas. Cada banda de absorção está associada a uma transição eletrônica dos íons Nd³⁺, que correspondem aos comprimentos de onda em torno de 433, 477, 530, 587, 630, 685, 749, 805 e 878 nm. Os espectros são apresentados no intervalo entre 400 e 900 nm com as respectivas transições.

A Figura 4.1 mostra as bandas de absorção associadas às transições de Nd^{3+} a partir do estado fundamental, ${}^{4}I_{9/2}$, para os vários estados excitados para as amostras TZ com e sem Al_2O_3 . É possível observar que para menores concentrações de neodímio (0,5%) as bandas associadas as suas transições são, notavelmente, de menor intensidade. Já a amostra com concentração superior (1%) possui picos de maior intensidade.





Fonte: Autor.

Na Figura 4.2, tem-se matriz GP com e sem AgNO₃. Novamente é possível observar a incorporação dos íons neodímio na forma trivalente, mas, como a quantidade de nanopartículas de prata não é suficiente, a faixa de absorção, localizada entre 420 nm e 500 nm, relacionada à ressonância plasmônica de superfície localizada não pode ser observada. A sobreposição da

banda de absorção de ressonância plasmônica de superfície com as bandas de absorção de íons Nd³⁺ (433 e 477 nm) também contribui para a ausência de um sinal perceptível.



Figura 4.2 - Espectro de absorção de amostras GP 0,5% Nd₂O₃ e GP 0,5% Nd₂O₃ 1% Ag 24h.

Fonte: Autor.

Por fim, na Figura 4.3, as mesmas bandas são observadas para amostras GP com e sem Al_2O_3 . É evidente o aumento da intensidade das bandas do Nd^{3+} com a inserção de Al_2O_3 na matriz para uma mesma concentração de neodímio (0,5%). Esta mudança, segundo a literatura [25], pode ser devida ao efeito nefaleuxético, que contribui para a diminuição do grau de covalência da ligação entre Nd-O, gerando assim mais íons neodímio na forma trivalente.

Figura 4.3 - Espectro de absorção de amostras GP 0,5% Nd₂O₃ e GPA 0,5% Nd₂O₃ 1%Al₂O₃ e GPA 0,5% Nd₂O₃ 2%Al₂O₃.



4.2 Resultados de luminescência

Os espectros apresentados na Figura 4.4 são os resultados de emissão das amostras excitadas com o laser de diodo de 808; as medidas de emissão que foram realizadas têm a finalidade de verificar se o aumento da concentração de alumina, bem como o aumento da concentração do dopante Nd₂O₃ e a inclusão de nanopartículas metálicas contribuem para o aumento das emissões dos íons de Nd³⁺. Três emissões na região do infravermelho são medidas, como pode-se observar nos resultados que seguem, porém, a principal emissão estudada neste trabalho é na região do 1064 nm, região na qual estamos estudando a amplificação.

A Figura 4.4 apresenta o espectro de emissão das amostras da matriz TZ excitadas também com laser diodo de 808 nm. Neste caso observa-se que ao aumentar a concentração de Nd_2O_3 de 0,5% para 1,0% obtém-se um aumento de 15% na emissão. Isto indica que um aumento na concentração de íons TR Nd^{3+} na matriz favorece as suas transições eletrônicas.

Figura 4.4 - Espectro de emissão de amostras TZ 0,5%Nd2O3 e TZ 1,0%Nd2O3.



Porém, quando na matriz com 0,5% Nd₂O₃ é acrescentada o Al₂O₃, a emissão é aumentada em aproximadamente 30%. Este resultado permite observar que o Al₂O₃ realmente altera o ambiente de coordenação dos íons terras-raras na rede vítrea [24], possibilitando maiores intensidades de emissão, em concentrações baixas de íons TR. A Figura 4.5, permite observar com maior clareza o aumento da intensidade de luminescência com a inserção Al₂O₃ à matriz TZ dopada com 0,5% Nd³⁺.





Fonte: Autor.

A Figura 4.6 apresenta o espectro de emissão no infravermelho (IR) das amostras da matriz GP excitadas com laser diodo de 808 nm. Como é possível observar, quando se acrescenta 1% de Al₂O₃ à matriz GP, a emissão da amostra GP cresce aproximadamente 10%. Ao inserir 2% de Al₂O₃, o aumento passa a ser de aproximadamente 20%.

O aumento observado deve-se à inclusão de Al_2O_3 e ao aumento de sua concentração. A presença de Al_2O_3 modifica a rede da matriz, fazendo com que o grau de covalência na ligação Nd–O decresça, como reportado na literatura [25].



Figura 4.6 - Espectro de emissão de amostra GP, GPA1 e GPA2, com 0,5% Nd₂O₃.

Fonte: Autor.

Podemos observar na Figura 4.7 um aumento na emissão de ~80% com a nucleação de NP's de prata na amostra GP dopada com 0,5% de Nd³⁺; este aumento é decorrente apenas do aumento do campo local em torno dos íons de terras-raras pelo fato de não estar havendo excitação das amostras no comprimento de onda da absorção do plasmon da prata (em torno de 420 nm).





Para finalizar os resultados de luminescência, a Figura 4.8 apresenta a variação da intensidade de emissão, em 1064nm, à medida que o feixe de excitação do laser (808 nm) se afasta da camada de ouro para a amostra GP preparada com 1% de Nd₂O₃. Notamos que a maior intensidade ocorre nas proximidades da referida camada. A intensidade da emissão neste ponto corresponde a 68,27% da emissão medida a 2 mm da camada de ouro. Este aumento se deve ao intenso campo local gerado na vizinhança das nanopartículas de ouro, que aumenta a densidade de íons Nd³⁺ excitados. Segundo dados obtidos, quanto mais próximo da camada de ouro, maior a intensidade de emissão dos íons terras-raras, conforme será mostrado a seguir [111].

Figura 4.8 – (a) Espectro de emissão de amostra GP 1% Nd₂O₃ com camada de ouro depositada na superfície pela técnica "sputtering", para distâncias variadas.(b) Intensidade de emissão de amostra GP 1% Nd em função da distância da camada de ouro mostrada na figura. As inserções I. e II. ilustram as condições nas quais feixe do laser de excitação (808 nm) está mais próximo e mais distante da camada de ouro, respectivamente.



Fonte: Autor.

Pillonnet et al. [111] estudou o efeito da distância (d) entre NP's metálicas de prata e os íons terras raras Eu^{3+} em sua emissão. Camadas finas de Y₂O₃ e Eu: Y₂O₃ foram então depositadas. A espessura equivalente da camada Eu: Y₂O₃ foi mantida constante (10 nm), enquanto a espessura da camada espaçadora Y₂O₃ foi variada de 0 a 90 nm, correspondendo à distância (d). Os resultados mostram que a maior intensidade da emissão de íons Eu³⁺ ocorre para distância de 20 nm em relação à camada das NP's de prata. Para valores maiores do que 20 nm têm-se um "quenching" da luminescência, conforme mostra a Figura 4.9.

A ausência de posicionadores de alta resolução não nos permitiu realizar o experimento similar ao de Pillonet [111]. De qualquer forma foi possível demonstrar o efeito da fina camada de ouro nos íons Nd³⁺ em função da distância.

Figura 4.9 – (a) Esquema de multicamadas, consistindo de uma camada emissora Eu: Y_2O_3 separada por uma distância d de duas camadas de NP's de prata e por uma camada espaçadora Y_2O_3 passiva; (b) Espectros de fluorescência da camada emissora Eu: Y_2O_3 para diferentes valores da distância d sob excitação a 532 nm [111].



Fonte: Pillonnet, A., et al. (2012).

4.3 Resultado de Análise Térmica

A Figura 4.10 mostra os resultados obtidos através das medidas de DSC para os vidros óxido de telúrio com Al₂O₃ (TZA) e sem Al₂O₃ (TZ). A figura evidencia o deslocamento da temperatura de transição vítrea (Tg) e de cristalização (Tx) para temperaturas maiores devido à presença de Al₂O₃, como reportado por Wang et al. [24]. A substituição de ZnO por Al₂O₃ aumenta a conectividade da rede vítrea, a viscosidade e a estabilidade térmica do vidro. É esta estabilidade que pode ser avaliada através da diferença entre as temperaturas de cristalização e transição vítrea (Δ T=Tx-Tg). A amostra TZ apresentou Δ T = 68,18 °C, e a amostra TZA apresentou Δ T=107,46°C, comprovando o aumento da estabilidade térmica na presença de Al₂O₃. Os valores de T_g e T_x são obtidos a partir da intersecção entre as retas tangentes as curvas situadas nas descontinuidades das curvas provenientes das medidas de DSC.

Figura 4.10 - Resultados de DSC para as amostras TZ e TZA.



A Figura 4.11 mostra os resultados das medidas de DSC para os vidros óxidos de germânio com Al₂O₃ (GPA) e sem (GP) Al₂O₃. Diferente dos resultados para a matriz TZ, neste caso foi possível apenas detectar a temperatura de transição vítrea, devido limitação do equipamento. Todavia há um deslocamento da Tg para um valor maior devido a presença de Al₂O₃, comprovando a alteração na rede vítrea. A amostra GP apresentou Tg = 448,08°C e a amostra GPA apresentou Tg = 510,37°C.

Figura 4.11 - Resultados de DSC para as amostras GP e GPA.



Fonte: Autor.

4.4 Resultados da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Figura 4.12 (a) apresenta imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra GP 0,5Nd 1 Ag tratada termicamente por 24h. As NP's de Ag são representadas pelas esferas escuras, comprovando a nucleação das mesmas. A Figura 4.12 (b) mostra a distribuição de tamanhos das NP's, indicando majoritariamente um diâmetro entre 1,0 e 2,5 nm. Acoplado ao MET, a Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS) determinou a presença dos elementos presentes na amostra. A Figura 4.12 (c) comprova a presença das NP's metálicas de Ag na matriz GP, além da presença dos demais elementos que compõem a matriz. É possível observar também um grande pico de cobre (Cu) devido ao porta amostra usado.

Figura 4.12 - (a) Imagem de MET para vidro GP dopado com 0,5% Nd₂O₃ e NP's de Ag; (b) Distribuição de tamanho das NP's e (b) Resultado de EDS.



Fonte: Autor.

4.5 Resultados das medidas de Microscopia de Força Atômica

A amostra GP contendo 1% de Nd₂O₃ também teve seu ganho estudado, e para que o estudo fosse possível, como mencionado em seções anteriores, depositou-se ouro a partir da técnica Sputtering a fim de verificar a influência do mesmo nas propriedades ópticas. A fim de mensurar a espessura na camada depositada na amostra, realizou-se as medidas de AFM.

A Figura 4.13, obtida por microscopia óptica permitiu identificar a posição do filme de ouro no vidro. Com isto foi possível posicionar o AFM e obter a imagens da Figura 4.14; a Figura 4.14(a) mostra a interface da região com e sem ouro e a Figura 4.14(b) apresenta o perfil de altura e o filme de ouro com espessura de 16,5 nm.





Fonte: Autor.

Na interface, pode-se observar uma quantidade maior do material depositado, que se deve a fita Kapton, utilizada para cobrir o lado no qual não há deposição do ouro. A Figura 4.14 comprova a existência da camada de ouro na amostra (4.14 a), e sua formação na escala de nanômetros (4.14 b).



Figura 4.14 - (a) Imagem AFM (b) Perfil de altura do filme de Au.

4.6 Determinação do ganho relativo

4.6.1 Cálculo do ganho relativo

A equação para cálculo do ganho relativo fez uso dos resultados obtidos por meio do experimento explicado na seção **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Na equação 3.1 P_{off} corresponde ao sinal da amostra somente com laser de sinal ligado, P_{ASE} corresponde ao sinal associado a emissão espontânea amplificada (ASE), P_{on} corresponde ao sinal com laser de sinal e bombeio ligados e *d* representa o comprimento da amostra percorrida pelo laser em centímetros [112].

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

4.6.2 Resultados experimentais para determinar o ganho

Para determinação do ganho relativo usou-se o arranjo apresentado na Figura 3.13, bem como o procedimento explicado anteriormente (seção **Erro! Fonte de referência não encontrada.**) para se obter as curvas de sinal amplificado para diversas potências de bombeio do laser diodo 808 nm.

A figura a seguir (Figura 4.15) mostra os resultados para uma das amostras produzidas nas seguintes situações: somente quando somente laser de sinal (1064 nm) está ligado (neste caso a potência de 808 nm é 0 W) e quando o de bombeio (808 nm) é também acionado. A potência do laser de bombeio foi variada, e atingiu potência máxima de aproximadamente 1000

mW. Podemos observar na figura o resultado do espectro do laser de sinal de 1064 nm (0W) em linha pontilhada de cor preta, e em vermelho a presença do sinal amplificado juntamente com a emissão espontânea amplificada (ASE).



Figura 4.15 – Espectros resultantes : laser de sinal ligado (Sinal) e laser de bombeio e sinal ligados (Sinal + ASE).

Fonte: Autor.

Por meio do programa OriginPro 8 é calculada cada área referente às curvas. Na Figura 4.16, a curva 1 se refere ao ASE que deve ser subtraída da curva 2, referente ao ASE + Sinal Amplificado. Para tanto utiliza-se o recurso do origin (fit multipeaks), como evidenciado no inset (a), onde as curvas verdes representam a área referente ao ASE a ser subtraída da área da curva 2. No inset (b), a curva 3 representa o sinal (1064 nm) com bombeio desligado, e a curva 4 representa o sinal com o laser de bombeio ligado e ASE removido (sinal amplificado). Todos os resultados obtidos através deste procedimento são inseridos na equação 3.1, para que seja obtido o ganho relativo em dB/cm.

Figura 4.16 - Espectros resultantes : sinal da emissão espontânea amplificada (ASE) e laser de bombeio e sinal ligados (Sinal + ASE); inset (a) : ilustração do procedimento usado para cálculo da área do ASE, inset (b): laser de sinal ligado (Sinal) juntamente com sinal amplificado com ASE removido.



4.6.3 Resultado do ganho relativo para as amostras TZ e GP

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para as amostras TZ e GP. O ganho máximo relativo foi de 4,5 dB/cm (para uma potência de bombeamento de 800 mW) para a amostra TZ 1,0 Nd, como indica a Figura 4.17. Essas curvas atestam o efeito do aumento da concentração de íons Nd³⁺ na matriz TZ sobre o ganho relativo. Ao dobrar a concentração do dopante Nd₂O₃, passamos a observar um ganho de ~ 170%.



Figura 4.17 - Curva de Ganho relativo : TZ 0,5% Nd₂O₃ e TZ 1,0% Nd₂O₃.

A Figura 4.18 mostra o efeito da concentração de alumina no ganho relativo, para uma mesma concentração de Nd^{3+} . Como explicado, na seção 2.2 [25], a presença de Al_2O_3 favoreceu a diminuição do grau de covalência da ligação Nd-O, aumentando assim a concentração da formação de Nd^{3+} . Além disso, temos o efeito do Al_2O_3 alterando o ambiente de coordenação dos íons terras-raras na rede vítrea. Todos estes fatos conduzem ao aumento do ganho (~ 80%).





Fonte: Autor.

A Figura 4.19 também mostra o efeito da concentração de Al₂O₃ no ganho relativo, para uma mesma concentração de Nd³⁺. A inserção de Al₂O₃ no sistema GP 0,5Nd provocou um aumento de ~80%, e ao dobrar sua concentração o aumento passou a ser de ~116% em relação a amostra GP 0,5Nd. Como explicado anteriormente para o sistema TZ, o Al₂O₃ altera o ambiente de coordenação dos íons TR's e favorece a diminuição do grau de covalência da ligação Nd-O, aumentando assim a concentração da formação de Nd³⁺, e consequentemente o ganho em 1064 nm.



Figura 4.19 - Curva de Ganho relativo: GPA1 0,5% Nd2O3 e GPA2 0,5% Nd2O3.

Fonte: Autor.

Um aumento de 100% foi observado na amostra GP 0,5%Nd 1% Ag em relação a amostra sem Ag, como mostrado na Figura 4.20 . As NP's promoveram um ganho relativo máximo de 2,6 dB/cm para amostra com tratamento térmico de 24 horas, enquanto que para a amostra sem as NP's, o ganho relativo máximo foi de 2,3 dB/cm. Este aumento está relacionado ao intenso campo local que surge nas vizinhaças das NP's, que aumenta a densidade de íons Nd³⁺ excitados.



Figura 4.20 - Curva de Ganho relativo: GP 0,5% Nd2O3 e GP 0,5% Nd2O3 1%AgNO3.

A figura a seguir (Figura 4.21) apresenta a influência da camada de ouro no ganho relativo para uma mesma concentração de Nd^{3+} . Observamos aumento de ~ 100% em decorrência da presença da referida camada. Tal fato, assim como na amostra anterior, com NP's de prata, pode ser atribuído ao intenso campo local nas vizinhanças da camada de ouro, que aumenta a densidade de íons Nd^{3+} excitados, favorecendo o ganho. Efeito similar foi visto em trabalhos anteriores do grupo para guias de onda com arquiteturas RIB e pedestal [13,15,16,108].

Figura 4.21 - Curva de Ganho relativo : GP 1% Nd2O3 e GP 1% Nd2O3 Au.



Fonte: Autor.

Por fim, a Figura 4.22, comprova a influência da camada de ouro na excitação dos íons Nd³⁺. O ganho relativo é diminuído quando nos afastamos da camada de ouro. Na Varredura 1, a uma distância de 2,6 mm da camada de ouro (Inserção III na Figura 4.22) o ganho relativo máximo é de ~0,9 dB/cm. Na varredura 2, a aproximadamente 1,5 mm da camada de ouro (Inserção II na Figura 4.22), o ganho relativo máximo é de ~2,0 dB/cm Finalmente, na varredura 3 tem-se um ganho relativo máximo de ~3,5dB/cm para uma distância de aproximadamente 0,4 mm da camada de ouro (Inserção III na Figura 4.22 - menor distância).

Este resultado confirma a ação da camada de ouro nos íons Nd³⁺ mais próximos a ela, pois observamos aumento do ganho relativo, de ~250%, quando comparados os resultados das varreduras 1 e 3.

Efeitos similares foram observados pelo grupo em trabalhos recentes com guias de onda produzidos com filmes GeO₂-PbO dopados com íons Tm^{3+}/Yb^{3+} e Er^{3+}/Yb^{3+} com fina camada de ouro depositada sobre o "core" nos guias [13,15].

Figura 4.22 - Curvas de Ganho relativo para amostra GP 1% Nd₂O₃ Au para distâncias diferentes da camada de ouro depositada pelo método Sputtering. As inserções I, II e III ilustram o feixe do laser em distâncias situadas a 0,4, 1,5 e 2,6 mm da camada de ouro respectivamente.



Fonte: Autor.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo produzir compósitos metal-dielétrico, a partir de vidros óxidos de germânio (GP) e telúrio (TZ) dopados com íons Nd³⁺ e nanopartículas metálicas para aplicações em amplificadores ópticos que atuem na região do infravermelho.

Os espectros de absorção óptica comprovaram, através das bandas bem definidas do neodímio, que existe a incorporação dos íons Nd³⁺ nas amostras produzidas.

Em ambas as matrizes, o Al₂O₃ influenciou no aumento da luminescência do Nd³⁺, comprovado a partir de espectros de emissão óptica. Para a amostra TZ, ao dobrar a concentração de Nd₂O₃, observa-se aumento da fotoluminescência, que se deve ao aumento da concentração de íons Nd³⁺. Os espectros de emissão óptica também indicaram que com a inserção do reagente AgNO₃ na amostra GP e deposição de fina camada de ouro influenciam a a luminescência que é aumentada em ambos os casos. Aumento de estabilidade térmica também foi verificado a partir de medidas realizadas em análise de DSC.

As análises de MET e EDS estimam o tamanho das NP's e certificam a presença das NP's de prata, respectivamente. Através da técnica MET verificou-se na amostra GP nanopartículas com tamanho médio predominante de 1 a 2,5 nm. A análise AFM comprovou a existência da camada nanométrica de ouro (~16,5 nm) em amostra GP.

Para o sistema TZ, observa-se que o aumento da concentração de Nd_2O_3 , e a inclusão de alumina (para uma mesma concentração de Nd_2O_3) aumentaram o ganho relativo em ~60% e 130%, respectivamente, para potência de 800 mW.

Para o sistema GP, a inclusão de Al_2O_3 e o aumento da sua concentração propiciam aumento do ganho relativo em aproximadamente ~80% e ~116%, para potência de 1000 mW. A inclusão de nanopartículas de prata neste mesmo sistema proporcionou aumento no ganho relativo de ~100%, com relação à amostra sem NP's. A deposição de camada de ouro através da técnica sputtering, para a amostra GP, favoreceu aumento no ganho relativo em 100%. Ademais, a varredura em diferentes distâncias da camada manométrica de ouro comprovou a redução da influência do ouro com o afastamento dos íons Nd³⁺ excitados.

A amostra TZ contendo 1% Nd_2O_3 é a que atingiu o maior ganho relativo, dentre todas as amostras estudadas, de 4,5 dB/cm, para potência de 800 mW, em 1064 nm. Para as amostras preparadas com NP's de prata e camada de ouro foi observado aumento do ganho relativo de ~100%,

As composições apresentadas até o momento neste trabalho demonstram o potencial para aplicações em amplificadores ópticos sem que seja necessário o uso de tecnologias que demandem maiores custos e maior complexidade, como as convencionais de microeletrônica, para a produção de guias de onda. Foi possível mostrar procedimento mais simples ainda não reportado na literatura para os materiais estudados neste trabalho, compósitos metal-dielétrico, produzidos partir de vidros óxidos de germânio (GP) e telúrio (TZ), dopados com íons Nd³⁺, com e sem nanopartículas metálicas, que avalie a possibilidade de aplicações do material como dispositivo fotônico para operar em 1064 nm. Estes fatos demonstram as características inovadoras desta investigação.

6 PUBLICAÇÕES

MOREIRA, L.; FALCI, R.F.; DARABIAN, H.; ANJOS, V.; BELL, M.J.V.; KASSAB, L.R.P.; BORDON, C.D.S.; DOUALAN, J.L.; CAMY, P.; MONCORGÉ, R. The effect of excitation intensity variation and silver nanoparticle codoping on nonlinear optical properties of mixed tellurite and zinc oxide glass doped with Nd₂O₃ studied through ultrafast z-scan spectroscopy. **Optical Materials**, v. 79, p. 397-402, 2018.

TEKIN, H.O.; KASSAB, L.R.P.; ISSA, S.A.M.; BORDON, C.D.S.; ALTUNSOY GUCLU, E.E.; DA SILVA MATTOS, G.R.; KILICOGLU, O. Synthesis and nuclear radiation shielding characterization of newly developed germanium oxide and bismuth oxide glasses, **Ceramics International**, v.45, p. 24664-24674, 2019.

BORDON, C. D.S.; GUNJI, R.M; DA SILVA, D. M.; MARTINS, M. M. Effect of silver nanoparticles on the optical amplification of lead germanium oxide glasses doped with Nd³⁺. **SBMicro**, 2019.

7 REFERÊNCIAS¹

- 1. MENDES, C. M. et al. Propriedades opticas de amostras de vidro de oxido de metais pesados com oxido de galio dopadas com neodimio. **Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo**, 2000.
- MOREIRA, L. et al. The effect of excitation intensity variation and silver nanoparticle codoping on nonlinear optical properties of mixed tellurite and zinc oxide glass doped with Nd₂O₃ studied through ultrafast z-scan spectroscopy. **Optical Materials**, v. 79, p. 397-402, 2018.
- 3. YAMANE, M.; ASAHARA, Y. Glasses for photonics. [S.l.]: Cambridge University Press, 2000.
- 4. MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- KASSAB, L. R. P. et al. Photoluminescence enhancement by gold nanoparticles in Eu³⁺ doped GeO₂–Bi₂O₃ glasses. Applied Physics Letters, v. 94, n. 10, p. 101912, 2009.
- 6. ARMELAO, L. et al. Recent trends on nanocomposites based on Cu, Ag and Au clusters: A closer look. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 11-12, p. 1294-1314, 2006.
- 7. NARANJO, L. A. et al. Enhancement of Pr³⁺ luminescence in PbO–GeO₂ glasses containing silver nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 24, p. 241914, 2005.
- 8. ELAN, F. et al. Upconversion photoluminescence in GeO₂-PbO glass codoped with Nd³⁺ and Yb³⁺. **Optical Materials**, v. 60, p. 313-317, 2006.
- 9. DA SILVA, D. M. et al. Frequency upconversion in Er³⁺ doped PbO–GeO₂ glasses containing metallic nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 8, p. 081913, 2007.
- DE ARAÚJP, C. B.; KASSAB, L. R. P. Enhanced Photoluminescence and Planar Waveguide of Rare-Earth Doped Germanium Oxide Glasses with Metallic Nanoparticles. In: Glass Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications. [S.I.]: ELSEVIER, 2016. Cap. 5, p. 132-144.
- 11. KASSAB, L. R. P.; DE ARAÚJO, C. B. Metal dielectric nanocomposites based on germanate and tellurite glasses In: Metal Nanostructures for Photonics. [S.l.]: Elsevier, 2018. Cap. 1, p. 3-18.
- 12. CAMILO, M. E. et al. White light generation controlled by changing the concentration of silver nanoparticles hosted by Ho³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ doped GeO₂–PbO glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 644, p. 155-158, 2015.
- DE ASSUMPÇÃO, T. A. A. et al. Influence of gold nanoparticles on the 805 nm gain in Tm³⁺/Yb³⁺ codoped PbO-GeO₂ pedestal waveguides. Optical Materials, v. 72, p. 518-523, 2017.

- 14. ŚWIDERSKI, J. et al. Rare-earth-doped high-power fiber lasers generating in near infrared range. **Opto-Electronics Review**, v. 12, n. 2, p. 169-173, 2004.
- 15. BOMFIM, F. A. et al. A new fabrication process of pedestal waveguides based on metal dielectric composites of Yb³⁺/Er³⁺ codoped PbO-GeO₂ thin films with gold nanoparticles. **Optical Materials**, v. 86, p. 433-440, 2018.
- CARVALHO, D. O. et al. A review on pedestal waveguides for low loss optical guiding, optical amplifiers and nonlinear optics applications. Journal of Luminescence, v. 203, p. 135-144, 2018.
- 17. KASSAB, L. R. et al. Silver nanoparticles enhanced photoluminescence of Nd³⁺ doped germanate glasses at 1064 nm. **Optical Materials**, v. 60, p. 25-29, 2016.
- BONTEMPO, L.; DOS SANTOS FILHO, S. G.; KASSAB, L. R. P. Conduction and reversible memory phenomena in Au-nanoparticles-incorporated TeO₂–ZnO films. Thin Solid Films, v. 611, p. 21-26, 2016.
- 19. BELL, M. J. V. et al. Laser emission of a Nd-doped mixed tellurite and zinc oxide glass. Journal of the Optical Society of America, v. 31, n. 7, p. 1590-1594, 2014.
- 20. KASSAB, L. R. P. et al. Frequency upconversion properties of Ag: TeO_2 –ZnO nanocomposites codoped with Yb³⁺ and Tm³⁺ ions. **Applied Physics B**, v. 104, n. 4, p. 1029-1034, 2011.
- 21. LIMA, B. C. et al. Plasmon-assisted efficiency enhancement of Eu³⁺-doped tellurite glass-covered solar cells. **Journal of Electronic Materials**, v. 6, n. 12, p. 6750-6755, 2017.
- 22. DA SILVA, D. S. et al. Enhanced Er³⁺ photoluminescence in TeO₂–ZnO glass containing silicon nanocrystals. **Applied Physics B**, v. 121, n. 2, p. 117-121, 2015.
- PONTUSCHKA, W. M. et al. Effect of the Al₂O₃ addition on the formation of silver nanoparticles in heat treated soda-lime silicate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 453, p. 74-83, Setembro 2016.
- WANG, P. et al. Effects of Al₂O₃ on the thermal stability, glass configuration of Yb³⁺doped TeO₂-K₂O-ZnO-Al₂O₃ based tellurite laser glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 359, p. 5-8, 2013.
- 25. RAO, M. C. Effect of Al₂O₃ on structural and luminescent properties of neodymium (Nd³⁺) doped lead germanate glasses. **Optik**, v. 172, p. 509-518, 2018.
- 26. DA SILVA, D. M. Produção e caracterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de érbio para aplicações em fotônica, Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2007.

- 27. ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Química Nova na Escola**, n. Edição especial. ed, 2001.
- 28. RAO, K. J. Structural chemistry of glasses. [S.1.]: Elsevier, 2002.
- 29. ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. Journal of the American Chemical Society, 1932. 3841-3851.
- 30. SHELBY, J. E. Introduction to glass science and technology. 2^a. ed. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2005.
- 31. ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 471, p. 490-495, 2017.
- 32. RIVERA, V. A. G.; MANZANI, D.; RIVERA, V. A. G. Technological Advances in Tellurite Glasses. [S.l.]: Springer International Publishing, 2017.
- 33. EL-MALLAWANY, R. A. **Tellurite glasses handbook:** physical properties and data. [S.1.]: CRC press, 2016.
- 34. WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical Materials**, v. 3, n. 3, p. 187-203, 1994.
- 35. KOZHUKHAROV, V. et al. Atomic arrangement of a zinc-tellurite glass. **Polyhedron**, v. 5, n. 3, p. 771-777, 1986.
- 36. SIDEK, H. A. A. et al. Synthesis and optical properties of ZnO-TeO₂ glass system. **American Journal of Applied Sciences**, v. 6, n. 8, p. 1489, 2009.
- 37. SAYYED, M. I.; TEKIN, H. O.; AGAR, O. Gamma photon and neutron attenuation properties of MgO–BaO–B₂O₃–TeO₂–C_{r2}O₃ glasses: The role of TeO₂. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 163, p. 58-66, 2019.
- 38. MARGARYAN, A.; PILIAVIN, M. A. Germanate glasses: structure, spectroscopy, and properties. [S.l.]: Artech House Optoelectronics L, 1993.
- 39. HENDERSON, G. S. The germanate anomaly: What do we know? Journal of Non-Crystalline Solids, v. 353, n. 18-21, p. 1695-1704, 2007.
- 40. PERALTA, J.; GUTIÉRREZ, G.; ROGAN, J. Structural and vibrational properties of amorphous GeO₂: a molecular dynamics study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 14, p. 145215, 2008.
- 41. MICOULAUT, M.; CORMIER, L.; HENDERSON, G. S. The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO₂. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 18, n. 45, p. R753, 2006.

- 42. WITKOWSKA, A. et al. Germanate anomaly in heavy metal oxide glasses: an EXAFS analysis. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 352, n. 40-41, p. 4356-4361, 2006.
- 43. HENDERSON, G. S.; WANG, H. M. Germanium coordination and the germanate anomaly, v. 14, n. 4, p. 733-744, 2002.
- 44. KASSAB, L. R. P. et al. Optical properties of Er³⁺ doped GeO₂–PbO glass: Effect of doping with Bi₂O₃. **Optics Communications**, v. 269, n. 2, p. 356-361, 2007.
- 45. EL-MALLAWANY, R. (Ed.). **Tellurite glass smart materials:** applications in optics and beyond. [S.l.]: Springer, 2018.
- 46. SAYYED, M. I. et al. Gamma radiation shielding investigations for selected germanate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 51, p. 33-40, 2019.
- 47. JAMALAIAH, B. C. GeO₂ activated tellurite tungstate glass: A new candidate for solid state lasers and fiber devices. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 502, p. 54-61, 2018.
- ZHANG, Y. . L. C. et al. Effects of GeO₂ on the thermal stability and optical properties of Er³⁺/Yb³⁺-codoped oxyfluoride tellurite glasses. Materials Chemistry and Physics, v. 126, n. 3, p. 786-790, 2011.
- 49. HOPPE, U. et al. Structure of Na₂O–GeO₂–P₂O₅ glasses by X-ray and neutron diffraction. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 390, p. 59-69, 2014.
- 50. YANKOV, G. . D. L. et al. Synthesis, structural and non-linear optical properties of TeO₂–GeO₂–Li₂O glasses. **Optical Materials**, v. 35, n. 2, p. 248-251, 2012.
- GUO, H. et al. Optical band gap and photoluminescence in heavily Tb³⁺ doped GeO₂-B₂O₃-SiO₂-Ga₂O₃ magneto-optical glasses. Journal of Alloys and Compounds, v. 686, p. 635-640, 2016.
- 52. YU, P. et al. Spectroscopic properties of Nd-doped Bi₂O₃-GeO₂/SiO₂ glasses. **Optik**, v. 162, p. 102-107, 2018.
- 53. GÖKÇE, M.; KOÇYIĞIT, D. Optical and luminescence characteristics of Sm³⁺ doped B₂O₃-GeO₂-Gd₂O₃ glasses. **Optical Materials**, v. 83, p. 233-240, 2018.
- 54. DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras Raras no Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas. **Quimica Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.
- 55. RIGHINI, G. C.; FERRARI, M. Photoluminescence of rare-earth–doped glasses. **Rivista** del Nuovo Cimento, v. 28, n. 12, p. 1-53, 2005.
- 56. HUMPHRIES, M. Rare Earth Elements: The Global Supply Chain. **The Global Supply Chain**, 16 Dezembro 2013.
- 57. ROCIO, M. A. R. et al. Terras-raras: situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial**, n. 35, 2012.
- 58. QUIRINO, W. G. Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β-dicetonatos de Terras-Raras. Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2007.
- 59. KOECHNER, W. Properties of solid-state laser materials. Solid-State Laser Engineering, Springer, New York, NY, p. 38-101, 2006.
- 60. DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. **Applied Optics**, v. 2, n. 7, p. 675-686, 1963.
- 61. KOECHNER, W. Solid-state laser engineering. Verlag, Berlin: Springer, 1996.
- 62. JONES, W. B. Introduction to optical fiber communication systems. New York: [s.n.], 1988.
- 63. MARTINS, M. M. et al. Tm³⁺ doped Bi₂O₃-GeO₂ glasses with silver nanoparticles for optical amplifiers in the short-wave-infrared-region. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 772, p. 58-63, 2019.
- 64. BALDA, R. et al. Infrared to visible upconversion of Nd³⁺ ions in KPb₂ Br₅ low phonon crystal. **Optics Express**, v. 14, n. 9, p. 3993-4004, 2006.
- 65. MIGUEL, A. et al. Spectral study of the stimulated emission of Nd³⁺ in fluorotellurite bulk glass. **Optics Express**, v. 21, n. 8, p. 9298-9307, 2013.
- 66. CAMARGO, A. S. S.; NUNES, L. A. O. Técnica de bombeio e prova para medidas de absorção de estado excitado e de emissão estimulada, em materiais sólidos dopados com íons terras raras. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2083-2090, 2008.
- 67. MICHEL, J. C.; MORIN, D.; AUZEL, F. Spectroscopic properties and laser effect of tellurite and phosphate glasses strongly doped with neodyme. **Revue de Physique Appliquee**, v. 13, n. 12, p. 859-866, 1978.
- 68. KALAYCIOGLU, H. et al. Lasing at 1065 nm in bulk Nd³⁺-doped telluride-tungstate glass. **Optics Communications**, v. 281, n. 24, p. 6056-6060, 2008.
- 69. IPARRAGUIRRE, I. et al. Laser action and upconversion of Nd³⁺ in tellurite bulk glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 8-10, p. 990-992, 2007.
- 70. LEI, N.; XU, B.; JIANG, Z. Ti: sapphire laser pumped Nd: tellurite glass laser. **Optics Communications**, v. 127, n. 4-6, p. 263-265, 1996.
- 71. WANG, J. S. et al. Neodymium-doped tellurite single-mode fiber laser. **Optics Letters**, v. 19, n. 18, p. 1448-1449, 1994.

- 72. MOREIRA, L. M. et al. The effects of Nd₂O₃ concentration in the laser emission of TeO₂-ZnO glasses. **Optical Materials**, v. 58, p. 84-88, 2016.
- DA SILVA, D. S. et al. Frequency upconversion in Nd³⁺ doped PbO–GeO₂ glasses containing silver nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds, v. 586, p. S516-S519, 2014.
- 74. MADHU, A. et al. Nd³⁺-doped lanthanum lead boro-tellurite glass for lasing and amplification applications. **Optical Materials**, v. 75, p. 357-366, 2018.
- 75. RAVI, O. et al. Lasing transition at 1.06 μm emission in Nd³⁺-doped borate-based tellurium calcium zinc niobium oxide glasses for high-power solid-state lasers. **Luminescence**, v. 32, n. 5, p. 688-694, 2017.
- KESAVULU, C. R. et al. Spectroscopic investigations of Nd³⁺ doped gadolinium calcium silica borate glasses for the NIR emission at 1059 nm. Journal of Alloys and Compounds, v. 695, p. 590-598, 2017.
- 77. JAMALAIAH, B. C.; VISWANADHA, G. TeO₂-WO₃-GeO₂-NdF₃ glasses for 1.06 μm fiber lasers: An optical analysis.. **Optical Materials**, v. 90, p. 99-107, 2019.
- 78. LAKSHMINARAYANA, G. et al. Nd³⁺-doped heavy metal oxide based multicomponent borate glasses for 1.06 μm solid-state NIR laser and O-band optical amplification applications.. **Optical Materials**, v. 78, p. 142-159, 2018.
- 79. GRIEVE, J. A. et al. Characterizing nonlocal dispersion compensation in deployed telecommunications fiber. **Applied Physics Letters**, v. 114, n. 13, p. 131106, 2019.
- 80. PRAVEENA, R. et al. Fluorescence spectroscopy of Sm³⁺ ions in P2O5–PbO–Nb2O5 glasses. **Physica B: Condensed Matter**, v. 403, n. 19-20, p. 3527-3534, 2008.
- 81. VENKATRAMU, V. et al. Optical spectroscopy of Sm³⁺ ions in phosphate and fluorophosphate glasses. **Optical Materials**, v. 29, n. 11, p. 1429-1439, 2007.
- 82. MAWLUD, S. Q. et al. Spectroscopic properties of Sm³⁺ doped sodium-tellurite glasses: Judd-Ofelt analysis. **Optical Materials**, v. 69, p. 318-327, 2017.
- 83. JAYASANKAR, C. K.; BABU, P. Optical properties of Sm³⁺ ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses. **Journal of alloys and compounds**, v. 307, n. 1-2, p. 82-95, 2000.
- 84. BRONGERSMA, M. L.; KIK, P. G. Surface plasmon nanophotonics. [S.l.]: Springer, v. 131, 2007.
- HAYAKAWA, T.; SELVAN, S. T.; NOGAMI, M. Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu³⁺-doped SiO₂ glass. Applied Physics Letters, v. 74, n. 11, p. 1513-1515, 1999.

- 86. DOYLE, W. T. Absorption of light by colloids in alkali halide crystals. **Physical Review**, v. 111, n. 4, p. 1067, 1958.
- 87. KREIBIG, U.; FRAGSTEIN, C. V. The limitation of electron mean free path in small silver particles. **Zeitschrift für Physik**, v. 224, n. 4, p. 307-323, 1969.
- 88. HAMANAKA, Y. et al. Ultrafast response of nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glass. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 12, p. 1712-1714, 1999.
- 89. SHALAEV, V. M. . S. K. Nanophotonics with surface plasmons. [S.1.]: Elsevier, 2006.
- 90. GARCIA, J. A. M. Estudo de vidros de telureto dopados com íons de terras raras e nanopartículas de prata aplicados como cobertura em células solares. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica Universidade de São Paulo. São Paulo. 2018.
- 91. LU, X. et al. Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles. Annual Review of Physical Chemistry, v. 60, p. 167-192, 2009.
- 92. QU, S. J. X. et al. Optical nonlinearities of space selectively precipitated Au nanoparticles inside glasses. **Chemical Physics Letters**, v. 368, n. 3-4, p. 352-358, 2003.
- 93. JIMENEZ, J. A. et al. Optical characterization of Ag nanoparticles embedded in aluminophosphate glass. Journal of Electronic Materials, v. 36, n. 7, p. 812-820, 2007.
- 94. DE ASSUMPÇÃO, T. A. A. Desenvolvimento de técnica para nucleação de nanopartículas metálicas em vidros de germanato dopados com íons de túlio para aplicações em dispositivos fotônicos. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. [S.1.]. 2010.
- 95. PRASAD, P. N. Nanophotonics. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004.
- 96. WILEY, B. J. C. Y. et al. Synthesis and optical properties of silver nanobars and nanorice. Nano Letters, v. 7, n. 4, p. 1032-1036, 2007.
- 97. SILVA, D. S. Vidros de germanato com nanopartículas metálicas e semicondutoras dopados com terras-raras para aplicação em fotônica. Dissertação (Mestrado) Escola politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2010.
- 98. SCHULLER, J. A. et al. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. Nature Materials, v. 9, n. 3, p. 193-204, 2010.
- ANGER, P.; BHARADWAJ, P.; NOVOTNY, L. Enhancement and quenching of singlemolecule fluorescence. Physical Review Letters, v. 96, n. 11, p. 113002, 2006.
- 100. BOMFIM JR, F. A. Produção e Caracterização de Vidros de Óxidos de Metais Pesados Dopados com Terras-Raras e Nanopartículas Metálicas. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2009.

- 101. MALTA, O. L. et al. Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in Eu³⁺ doped materials. **Luminescence**, v. 33, n. 3, p. 261-272, 1985.
- 102. NETO, A. N. C. et al. Effects of Spherical Metallic Nanoparticle Plasmo on 4f-4f Luminescence: A Theoretical Approach. In: KASSAB, L. R. P.; DE ARAUJO, C. B. Metal Nanostructures for Photonics. [S.1.]: Elsevier, 2018. Cap. 2.
- 103. KASSAB, L. R. P. et al. Luminescence of Tb³⁺ doped TeO₂–ZnO–Na₂O–PbO glasses containing silver nanoparticles. Journal of Applied Physics, v. 104, n. 9, p. 093531, 2008.
- 104. LIMA, B. C. et al. Enhancement of Eu³⁺-Doped Tellurite Glass-Covered Solar Cells. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 12, p. 6750-6755, 2017.
- 105. MACHADO, T. M. et al. Erbium 1.55 μm luminescence enhancement due to copper nanoparticles plasmonic activity in tellurite glasses.. Materials Chemistry and Physics, v. 224, p. 73-78, 2019.
- 106. HUA, C. et al. Dy³⁺ doped tellurite glasses containing silver nanoparticles for lighting devices. **Optical Materials**, v. 78, p. 72-81, 2018.
- 107. HERRERA, A. et al. Spectroscopic properties of B₂O₃–PbO–Bi₂O₃–GeO₂ glass doped with Sm³⁺ and gold nanoparticles. **Optical Materials**, v. 52, p. 230-236, 2016.
- 108. DA SILVA, D. M. et al. Influence of gold nanoparticles on the 1.53 μm optical gain in Er³⁺/Yb³⁺: PbO-GeO₂ RIB waveguides. **Optics Express**, v. 22, n. 13, p. 16424-16430, 2014.
- 109. WANG, Z. L. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 1153-1175, 2000.
- 110. WILSON, R. A.; BULLEN, H. A. Introduction to Scanning Probe Microscopy (SPM): Basic Theory Atomic Force Microscopy (AFM). Creative Commons Attribution-Noncommercial-Share Alike, 2006.
- 111. PILLONNET, A. et al. Coupling distance between Eu³⁺ emitters and Ag nanoparticles..
 Applied Physics Letters, v. 100, n. 5, p. 153115, 2012.
- 112. YANG, D. L. et al. Radiative transitions and optical gains in Er³⁺/Yb³⁺ codoped acidresistant ion exchanged germanate glass channel waveguides. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 26, n. 2, p. 357-363., 2009.

¹De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).