DAVINSON MARIANO DA SILVA

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS VÍTREOS DE
GERMANATO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E ÍONS DE
ÉRBIO PARA APLICAÇÕES EM FOTÔNICA

SÃO PAULO

2007

DAVINSON MARIANO DA SILVA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS VÍTREOS DE
GERMANATO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E ÍONS DE
ÉRBIO PARA APLICAÇÕES EM FOTÔNICA**

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

Área de concentração:
Microeletrônica

Orientador:
Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

SÃO PAULO

2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Davinsonm Mariano da

Produção e caracterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de érbio para aplicações em fotônica / D.M. da Silva. -- São Paulo, 2007.

p. 108

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Vidro 2.Terras raras 3.Nanopartículas 4.Fotônica I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

*Dedico este trabalho aos meus queridos pais, e
aos meus irmãos.*

AGRADECIMENTOS

À Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab, pela orientação, apoio, amizade demonstrados ao longo do trabalho.

À Prof. Dra. Sonia Hatsue Tatum da FATEC-SP, pela confiança e amizade desde o início da minha iniciação científica, quando foi minha orientadora.

Ao Prof. Cid Bartolomeu de Araújo, pelo apoio e orientação durante o tempo em que estive em Recife, na UFPE.

Ao Prof. Anderson Stevens Gomes, por ceder o laboratório para as medidas de emissão e pelo auxílio dispensado durante o tempo em que estive no Depto. de Física da UFPE.

Ao Stefan R. Lüthi pela ajuda, amizade, aprendizado e paciência demonstrados durante as medidas de emissão realizadas no Depto. de Física da UFPE.

Ao Prof. Dr. Walter Elias Faria Ayta, do Laboratório de Cristais Iônicos, Vidros Especiais e Datação Arqueológica (IFUSP), pela colaboração nas medidas de absorção óptica.

Ao Prof. Dr. Pedro Kiyohara do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP, por ceder o laboratório para a realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

À Simone Perche do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP pela realização e análise das medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

À CAPES pela bolsa de Mestrado e ao CNPq pelo apoio financeiro que através da Rede Nanofoton, concedeu o auxílio necessário para a realização do intercâmbio, subsídio à congressos e à compra de materiais de consumo e permanente.

À FATEC-SP, pelo espaço oferecido pelo Laboratório de Vidros e Datação à pesquisa.

Aos amigos do Laboratório (em ordem alfabética): Alexandre, Carlos, Diego Renan, Diego Silvério, Élcio, Érika, Francisco, Giuliano, José, Kátia, Márcio, Newton, Renata, René, Ricardo, Silvio, Thiago, Vanessa e Windson que sempre me apoiaram e incentivaram durante a realização deste trabalho.

À minha família, especialmente aos meus pais, por terem me proporcionado o aprendizado, amizade e, sobretudo, o amor. Obrigado!

A todos os que, de alguma forma, foram importantes para a realização deste trabalho.

Agradeço também a Deus, pela vida!

*"É melhor tentar e falhar,
que preocupar-se e ver a vida passar;
é melhor tentar, ainda que em vão,
que sentar-se fazendo nada até o final.
Eu prefiro na chuva caminhar,
que em dias tristes em casa me esconder.
Prefiro ser feliz, embora louco,
que em conformidade viver ..."*

Martin Luther King

RESUMO

Neste trabalho são apresentadas a preparação e investigação das propriedades luminescentes dos sistemas vítreos PbO-GeO_2 e $\text{PbO-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopados com íons de érbio e contendo nanopartículas (NPs) metálicas de prata, ouro e cobre, para aplicações em dispositivos fotônicos. Estes vidros apresentam larga janela de transmissão (400-4500nm), alto índice de refração ($\sim 1,9$) e baixa energia de fônon (700cm^{-1}). Com a finalidade de verificar a nucleação das nanopartículas metálicas, foram realizadas análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão que indicaram a presença de nanopartículas metálicas, cristalinas, aproximadamente esféricas e com tamanho médio entre 2 e 10nm. As medidas de absorção óptica evidenciaram a incorporação dos íons de Er^{3+} na forma trivalente e a presença de bandas de absorção relacionadas à ressonância dos plasmons superficiais, localizadas em aproximadamente 470nm (no caso das NPs de prata) e em torno de 800nm (no caso das NPs de cobre). As medidas de emissão foram realizadas através da excitação das amostras com laser cw de 980nm e potência de 80mW. Foram medidas bandas de emissão associadas à conversão ascendente de frequências do Er^{3+} em 530, 550 e 670nm devidas às transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ respectivamente. Nas amostras contendo NPs de prata, para concentrações de 1,0 e 2,0% de AgNO_3 , foi observado aumento significativo da emissão da luz verde (530 e 550nm) com o crescimento do tempo de tratamento térmico, quando comparadas com a emissão em 670nm. Para as amostras com NPs de ouro, com concentrações de 0,5 e 1,0% de Au_2O_3 verificamos um aumento maior da emissão em 670nm quando comparada com as emissões em 530 e 550nm. Para amostras com NPs de cobre, as emissões associadas à conversão ascendente de frequências do Er^{3+} foram igualmente afetadas pela presença das NPs e possuem intensidade significativamente inferior as dos casos anteriores. O estudo da variação da intensidade de fluorescência com a potência do laser de excitação nos permitiu concluir que dois fótons participam do processo de conversão ascendente de frequências na presença e na ausência de NPs metálicas. Os aumentos ocorridos na luminescência são provavelmente causados pelo aumento do campo local nas proximidades dos íons de terras-raras devido ao tamanho observado para as NPs (2-10nm). Portanto, a presença das NPs metálicas desempenha papel fundamental no aumento e/ou diminuição da luminescência da conversão ascendente de frequências dos íons de Er^{3+} , conferindo aos vidros propriedades novas que são bastante interessantes para aplicações em dispositivos fotônicos.

Palavras-chave: Nanopartículas metálicas, conversão ascendente de frequências, íons de terras-raras, érbio, vidros.

ABSTRACT

This work presents the preparation and investigation of the luminescent properties of PbO-GeO₂ and PbO-GeO₂-Ga₂O₃ vitreous systems, doped with Erbium ions and containing silver, gold and copper metallic nanoparticles (NPs), for applications in photonic devices. These glasses have a large transmission window (400-4500nm), high refractive index (~1,9) and low phonon energy (700cm⁻¹). Transmission Electronic Microscopy analysis were performed, to verify the metallic NPs nucleation. This analysis indicated that the NPs are metallic and crystalline, approximately spherical, with average size between 2 and 10nm. Optical Absorption measurements showed the Er³⁺ ions incorporation are in trivalent form and the presence of the absorption bands related to the surface plasmon resonance (SPR) centered around 470nm (for silver NPs) and around 800nm (for copper NPs). Emission measurements were performed pumping the samples with a cw laser (980nm; 80mW). Bands associated to Er³⁺ frequency upconversion centered around 530, 550 and 670nm were observed due to the transitions $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectively. For the samples containing silver NPs, for 1,0 and 2,0% of AgNO₃, it was observed a higher enhancement of the green emission (530 and 550nm), with the increasing of the annealing time, when compared to the emission at 670nm. The samples with 0,5 and 1,0% of Au₂O₃ showed higher enhancement of the emission centered at 670nm, when compared to the emissions at 530 and 550nm. For the samples with copper NPs, the Er³⁺ emissions were uniformly affected by the presence of the NPs, and have lower intensity than the other ones. The study of the variation of the fluorescence intensity with the pump laser power indicated that two photons are involved in the frequency upconversion process in the presence and in the absence of the metallic NPs. The observed enhancements in the luminescence are probably due to the local field enhancement in the proximities of the rare-earth ions, due to the small size observed for the NPs (2-10nm). Thus, the presence of metallic NPs plays an important role in the enhancement and/or quenching of the Er³⁺ frequency upconversion, given new properties to glasses which are of great interest for application in photonic devices.

Keywords: Metallic nanoparticles, frequency upconversion, rare-earth ions, erbium, glasses.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 2.1 – ANALOGIA BIDIMENSIONAL ESQUEMÁTICA, SEGUNDO ZACHARIASEN, PARA ILUSTRAR A DIFERENÇA ENTRE: ESTRUTURA REGULAR REPETIDA DO CRISTAL (À ESQ.) E A REDE CAÓTICA DO VIDRO DE MESMA COMPOSIÇÃO (À DIR.).	24
FIGURA 2.2 – PROCESSO DE FORMAÇÃO DE VIDROS E CRISTAIS.	24
FIGURA 2.3 – SUSCEPTIBILIDADE NÃO-LINEAR DE DIVERSOS VIDROS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CÁTIOS DE METAIS-PESADOS [29].	30
FIGURA 2.4 – (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 $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$. OBSERVA-SE UM AUMENTO DA DENSIDADE ATÉ 15 MOL% DE Na_2O , SEGUIDO POR UM DECLÍNIO COM A ADIÇÃO DE MAIOR CONCENTRAÇÃO DO ÓXIDO DE METAL ALCALINO [33].	31
FIGURA 2.5 – FIBRA DE $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ DOPADA COM Er^{3+} , SENDO EXCITADA POR UM LASER EM 808NM E EMITINDO RADIAÇÃO VERDE, CORRESPONDENTE À CONVERSÃO ASCENDENTE DOS ÍONS DA TERRA-RARA.	33
FIGURA 2.6 – PROCESSO DE ABSORÇÃO.	34
FIGURA 2.7 – (A) EMISSÃO ESPONTÂNEA E (B) EMISSÃO ESTIMULADA.	35
FIGURA 2.8 – EXEMPLOS DE MECANISMOS DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS. (A) CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS POR ABSORÇÃO DO ESTADO EXCITADO; (B) CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS POR TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA; (C) EMISSÃO COOPERATIVA.	41
FIGURA 2.9 – DIAGRAMA DE ENERGIA Er^{3+} [60].	43
FIGURA 2.10 – DIAGRAMA DE ENERGIA SIMPLIFICADO DO Er^{3+} , MOSTRANDO OS PROCESSOS DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS POR (A) ABSORÇÃO DO ESTADO EXCITADO E (B) TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA [60].	43
FIGURA 2.11 – DIAGRAMA SIMPLIFICADO DO Er^{3+} , MOSTRANDO POSSÍVEIS EMISSÕES, QUANDO EXCITADO EM $1,48\mu\text{m}$ [60].	44
FIGURA 2.12 – ESQUEMA PARA A OSCILAÇÃO PLASMÔNICA DE UMA ESFERA, MOSTRANDO O DESLOCAMENTO DA NUVEM DOS ELÉTRONS DE CONDUÇÃO EM RELAÇÃO AO NÚCLEO.	45
FIGURA 2.13 – TAÇA DE LYCURGUS (IV DC). QUANDO VISTA EM LUZ REFLETIDA (À ESQ.), A TAÇA POSSUI UMA COLORAÇÃO ESVERDEADA. MAS, SE UMA FONTE DE LUZ FOR COLOCADA DENTRO DA TAÇA (À DIR), ELA APRESENTARÁ UMA COLORAÇÃO AVERMELHADA, DEVIDO À RESSONÂNCIA DOS PLASMONS SUPERFICIAIS ASSOCIADOS ÀS NPs NO VIDRO [9].	46
FIGURA 2.14 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE NPs DE OURO COM DIFERENTES TAMANHOS [2].	48

FIGURA 2.15 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE AMOSTRAS CONTENDO NPS DE AU, NUCLEADAS POR LASER DE FEMTOSEGUNDO [68].	49
FIGURA 2.16 – INTERFERÊNCIA DA FORMA DAS NPS NA POSIÇÃO DAS BANDAS DE ABSORÇÃO DOS PLASMONS SUPERFICIAIS, EM COLÓIDES COM NPS DE PRATA[65].	49
FIGURA 3.1 – PROCESSO DE PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS ESTUDADAS NESTE TRABALHO.	55
FIGURA 3.2 – (A) BALANÇA DIGITAL UTILIZADA PARA A PESAGEM DOS REAGENTES. (B) CADINHO DE ALUMINA PURA UTILIZADO NA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.	56
FIGURA 3.3 – FORNO UTILIZADO PARA A FUSÃO DOS REAGENTES QUÍMICOS.	57
FIGURA 3.4 - AMOSTRA SENDO VERTIDA EM MOLDE DE LATÃO.	57
FIGURA 3.5 – ETAPA DE POLIMENTO DAS AMOSTRAS.	59
FIGURA 3.6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO TÉRMICO UTILIZADOS PARA OBTENÇÃO DAS NP METÁLICAS.	60
FIGURA 3.7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA NUCLEAÇÃO DAS NP METÁLICAS.	60
FIGURA 3.8 – ESPECTRÔMETRO CARY 500 USADO NAS MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA.	61
FIGURA 3.9 – ARRANJO EXPERIMENTAL PARA AS MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA.	62
FIGURA 3.10 – ESQUEMA DO ARRANJO EXPERIMENTAL USADO PARA AS MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA DAS AMOSTRAS DOPADAS COM ÉRBIO.	62
FIGURA 3.11 – FILTRO DE ABSORÇÃO VARIÁVEL.	63
FIGURA 3.12 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE TRANSMISSÃO USADO NA CARACTERIZAÇÃO DAS NPS.	63
FIGURA 4.1 – (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICO (VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO) DA MATRIZ PbO-GeO ₂ . (B) ESPECTRO DE TRANSMISSÃO NO INFRAVERMELHO MÉDIO DA MATRIZ PbO-GeO ₂ .	65
FIGURA 4.2 – FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DA MATRIZ GP, DOPADAS COM 0,5% DE Er ₂ O ₃ E 1,0% DE AgNO ₃ .	66
FIGURA 4.3 – FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DA MATRIZ GP, DOPADAS COM 0,5% DE Er ₂ O ₃ E 2,0% DE AgNO ₃ .	66
FIGURA 4.4 – FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DA MATRIZ GP, DOPADAS COM 0,5% DE Er ₂ O ₃ E 4,0% DE AgNO ₃ .	66
FIGURA 4.5 – FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DA MATRIZ GP, DOPADAS COM 2,0% DE AgNO ₃ .	66
FIGURA 4.6 – FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DA MATRIZ GP, DOPADAS COM 5,0% DE AgNO ₃ .	67
FIGURA 4.7 – FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DA MATRIZ GP, DOPADAS COM 10,0% DE AgNO ₃ .	67
FIGURA 4.8 – FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DA MATRIZ GP, DOPADAS COM 0,5% DE Er ₂ O ₃ E 0,1% DE Cu ₂ O.	67
FIGURA 4.9 – FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DA MATRIZ GP, DOPADAS COM 0,5% DE Er ₂ O ₃ E 0,5% DE Cu ₂ O.	67
FIGURA 4.10 – FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DA MATRIZ GP, DOPADAS COM 0,5% DE Er ₂ O ₃ E 1,0% DE Cu ₂ O.	67
FIGURA 4.11 – FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DA MATRIZ GP, DOPADAS COM 1,0% DE Cu ₂ O.	67
FIGURA 4.12 – FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DA MATRIZ GP, DOPADAS COM 2,0% DE Cu ₂ O.	68

FIGURA 4.13 – FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DA MATRIZ GP, DOPADAS COM 0,5% DE Er_2O_3 E 0,5% DE Au_2O_3 ..	68
FIGURA 4.14 – FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS DA MATRIZ GP, DOPADAS COM 0,5% DE Er_2O_3 E 1,0% DE Au_2O_3 ..	68
FIGURA 4.15 – MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS GP DOPADAS COM 0,5% Er_2O_3 E 1,0% AgNO_3 TRATADAS POR 1H (À ESQ.) E POR 39H (À DIR.).	70
FIGURA 4.16 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS NP DAS AMOSTRAS GP DOPADAS COM 0,5% Er_2O_3 E 1,0% AgNO_3 TRATADAS POR 1 E 39H.	70
FIGURA 4.17 – MICROGRAFIA DA AMOSTRA GP DOPADAS COM 0,5% DE Er_2O_3 E 4,0% DE AgNO_3 TRATADAS TERMICAMENTE DURANTE 1H.	71
FIGURA 4.18 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DAS NPs DA AMOSTRA GP DOPADAS COM 0,5% DE Er_2O_3 E 4,0% DE AgNO_3 TRATADAS TERMICAMENTE DURANTE 1H.	71
FIGURA 4.19 – MICROGRAFIA DA AMOSTRA GP DOPADAS COM 0,5% DE Er_2O_3 E 4,0% DE AgNO_3 TRATADAS TERMICAMENTE DURANTE 72H. CAMPO CLARO (À DIR.) E CAMPO ESCURO (À ESQ.).	72
FIGURA 4.20 – MICROGRAFIA DA AMOSTRA GP DOPADAS COM 0,5% DE Er_2O_3 E 4,0% DE AgNO_3 TRATADAS TERMICAMENTE DURANTE 72H. CAMPO CLARO (À DIR.) E CAMPO ESCURO (À ESQ.).	72
FIGURA 4.21 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DAS NPs DA AMOSTRA GP DOPADAS COM 0,5% DE Er_2O_3 E 4,0% DE AgNO_3 TRATADAS TERMICAMENTE DURANTE 72H.	73
FIGURA 4.22 – MICROGRAFIA DA AMOSTRA GP DOPADA COM 10,0% DE AgNO_3 TRATADAS TERMICAMENTE DURANTE 1H (À DIR.) E 72H (À ESQ.). A INSERÇÃO MOSTRA O PADRÃO DE DIFRAÇÃO ELETRÔNICA OBTIDO EXPERIMENTALMENTE.	74
FIGURA 4.23 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS NPs DA AMOSTRA GP DOPADAS COM 10,0% DE AgNO_3 TRATADAS TERMICAMENTE DURANTE 1H (À DIR.) E 72H (À ESQ.).	74
FIGURA 4.24 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS GP SEM PRATA (SEM NP) E DOPADAS COM 0,5% DE Er_2O_3 E 1,0% DE Ag_2NO_3 , TRATADAS TERMICAMENTE POR 16, 39 E 51H.	75
FIGURA 4.25 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO VISÍVEL DAS AMOSTRAS GP DOPADAS COM 2,0% DE AgNO_3 (À ESQ.) E 5,0% DE AgNO_3 (À DIR.).	76
FIGURA 4.26 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO VISÍVEL DA AMOSTRA GP DOPADAS COM 10,0% DE AgNO_3 .	76
FIGURA 4.27 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS GP DOPADAS COM 0,5% DE Er_2O_3 E 2,0% DE AgNO_3 .	77
FIGURA 4.28 – (À ESQ.) ESPECTRO DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS GP DOPADAS COM 0,5% DE Er_2O_3 E 4,0% DE AgNO_3 . (À DIR.) DETALHE DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO, MOSTRANDO A BANDA DE RPS DA PRATA.	77
FIGURA 4.29 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE AMOSTRAS GP DOPADAS COM 0,5% Er_2O_3 E 2,0% AgNO_3 , TRATADAS TERMICAMENTE DURANTE 72H E PRODUZIDAS COM E SEM AGITAÇÃO MECÂNICA DURANTE A FUSÃO DOS REAGENTES.	78
FIGURA 4.30 – DIAGRAMA DE ENERGIA SIMPLIFICADO DO Er^{3+} INDICANDO COMO OCORRE O PROCESSO DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS POR ABSORÇÃO DO ESTADO EXCITADO E MOSTRANDO AS EMISSÕES OBSERVADAS ESTE TRABALHO.	80

FIGURA 4.31 – AMOSTRA DE VIDRO GP DOPADA COM 0,5% Er_2O_3 , SENDO EXCITADA POR UM LASER CW DE 980NM (LINHA PONTILHADA).	80
FIGURA 4.32 – ESPECTRO DE EMISSÃO DAS AMOSTRAS GP COM 0,5% DE Er_2O_3 E 1,0% DE AgNO_3 TRATADAS POR 1, 3, 26 E 39H.	81
FIGURA 4.33 – CURVA DE INTENSIDADE DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS, PARA A EMISSÃO EM 530NM, EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DE BOMBEIO DO LASER PARA AS AMOSTRAS COM 0,5% DE Er_2O_3 E 0,5% DE Er_2O_3 E 1,0% DE AgNO_3 TRATADA POR 51H.	82
FIGURA 4.34 – RAZÕES NORMALIZADAS $R_1 = I_{530\text{NM}} / I_{550\text{NM}}$, $R_2 = I_{530\text{NM}} / I_{670\text{NM}}$ E $R_3 = I_{550\text{NM}} / I_{670\text{NM}}$ E DAS INTEGRAIS ASSOCIADAS ÀS EMISSÕES EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO.	82
FIGURA 4.35 – ESPECTRO DE EMISSÃO DAS AMOSTRAS GP COM 0,5% DE Er_2O_3 , SEM NPs METÁLICAS TRATADAS POR 1, 24, 48 E 72H.	83
FIGURA 4.36 – ESPECTRO DE EMISSÃO DAS AMOSTRAS GP COM 0,5% DE Er_2O_3 E 2,0% DE AgNO_3 TRATADAS POR 1, 16, 42 E 63H.	84
FIGURA 4.37 – ESPECTRO DE EMISSÃO DAS AMOSTRAS GP COM 0,5% DE Er_2O_3 E 4,0% DE AgNO_3 TRATADAS POR 1, 24, 48 E 72H.	84
FIGURA 4.38 – RAZÕES NORMALIZADAS $R_1 = I_{530\text{NM}} / I_{550\text{NM}}$, $R_2 = I_{530\text{NM}} / I_{670\text{NM}}$ E $R_3 = I_{550\text{NM}} / I_{670\text{NM}}$ DAS INTEGRAIS ASSOCIADAS ÀS EMISSÕES EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS GP DOPADAS COM 0,5% DE Er_2O_3 E 2,0% DE AgNO_3 .	85
FIGURA 4.39 – RAZÕES NORMALIZADAS $R_1 = I_{530\text{NM}} / I_{550\text{NM}}$, $R_2 = I_{530\text{NM}} / I_{670\text{NM}}$ E $R_3 = I_{550\text{NM}} / I_{670\text{NM}}$ DAS INTEGRAIS ASSOCIADAS ÀS EMISSÕES EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS GP DOPADAS COM 0,5% DE Er_2O_3 E 4,0% DE AgNO_3 .	85
FIGURA 4.40 – MICROGRAFIA DA AMOSTRA GP DOPADA COM 0,5% DE Er_2O_3 E 1,0% DE Cu_2O TRATADAS TERMICAMENTE DURANTE 1H (À DIR.) E 72H (À ESQ.). OS PADRÕES DE DIFRAÇÃO ELETRÔNICA SÃO MOSTRADAS NAS INSERÇÕES.	87
FIGURA 4.41 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS NPs DA AMOSTRA GP DOPADA 0,5% DE Er_2O_3 E 0,1% DE Cu_2O TRATADAS TERMICAMENTE DURANTE 1H (À DIR.) E 72H (À ESQ.).	87
FIGURA 4.42 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA DAS AMOSTRAS GP DOPADAS COM 1,0% DE Cu_2O (À ESQ.) E 2,0% DE Cu_2O (À DIR.).	88
FIGURA 4.43 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA DAS AMOSTRAS GP DOPADAS COM 0,1% DE Cu_2O E 0,5% DE Er_2O_3 E TRATADAS TERMICAMENTE DURANTE 1, 24, 48 E 72H.	89
FIGURA 4.44 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA DAS AMOSTRAS GP DOPADAS COM 0,5% DE Cu_2O E 0,5% DE Er_2O_3 E TRATADAS TERMICAMENTE DURANTE 1, 24, 48 E 72H.	89
FIGURA 4.45 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA DAS AMOSTRAS GP DOPADAS COM 1,0% DE Cu_2O E 0,5% DE Er_2O_3 E TRATADAS TERMICAMENTE DURANTE 1, 24, 48 E 72H.	90

FIGURA 4.46 – ESPECTRO DE EMISSÃO DAS AMOSTRAS GP COM 0,5% DE Er_2O_3 E 0,1% DE Cu_2O TRATADAS TERMICAMENTE POR 1, 24, 48 E 72H.....	91
FIGURA 4.47 – RAZÕES NORMALIZADAS $R_1 = I_{530\text{NM}}/I_{550\text{NM}}$, $R_2 = I_{530\text{NM}}/I_{670\text{NM}}$ E $R_3 = I_{550\text{NM}} / I_{670\text{NM}}$ DAS INTEGRAIS ASSOCIADAS ÀS EMISSÕES EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS GP DOPADAS COM 0,5% DE Er_2O_3 E 0,1% DE Cu_2O	92
FIGURA 4.48 – MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS GPG DOPADAS COM 0,5% DE Er_2O_3 E 1,0% DE Au_2O_3 TRATADAS TERMICAMENTE DURANTE 72H. (À ESQ.) CAMPO CLARO E (À DIR.) CAMPO ESCURO. NA INSERÇÃO É MOSTRADO O PADRÃO DE DIFRAÇÃO OBTIDO EXPERIMENTALMENTE.	93
FIGURA 4.49 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS NPs DA AMOSTRA GP DOPADA 0,5% DE Er_2O_3 E 1,0% DE Au_2O_3 TRATADAS TERMICAMENTE DURANTE E 72H.	93
FIGURA 4.50 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA DAS AMOSTRAS GPG DOPADAS COM 0,5% DE Au_2O_3 E 0,5% DE Er_2O_3 E TRATADAS TERMICAMENTE DURANTE 1, 24, 48 E 72H.	94
FIGURA 4.51 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA DAS AMOSTRAS GPG DOPADAS COM 0,5% DE Au_2O_3 E 1,0% DE Er_2O_3 E TRATADAS TERMICAMENTE DURANTE 1, 24, 48 E 72H.	95
FIGURA 4.52 – ESPECTRO DE EMISSÃO DAS AMOSTRA GPG DOPADA COM 0,5% Er_2O_3 E 0,5% Au_2O_3 TRATADAS TERMICAMENTE POR 1, 24, 48 E 72H.....	96
FIGURA 4.53 – ESPECTRO DE EMISSÃO DAS AMOSTRA GPG DOPADA COM 0,5% Er_2O_3 E 1,0% Au_2O_3 TRATADAS TERMICAMENTE POR 1, 24, 48 E 72H.....	96
FIGURA 4.54 – CURVA DE INTENSIDADE DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS , PARA A EMISSÃO EM 530NM , EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DE BOMBEIO DO LASER PARA AS AMOSTRAS GPG 0,5% DE Er_2O_3 E 0,5% DE Au_2O_3 TRATADA POR 1H (À ESQ.) E 72H (À DIR.).....	97
FIGURA 4.55 – RAZÕES NORMALIZADAS $R_1= I_{550\text{NM}}/I_{530\text{NM}}$, $R_2= I_{670\text{NM}}/I_{530\text{NM}}$ E $R_3= I_{670\text{NM}}/I_{550\text{NM}}$ DAS INTEGRAIS ASSOCIADAS ÀS EMISSÕES EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS GP DOPADAS COM 0,5% Er_2O_3 E 0,5% Au_2O_3 (À ESQ.) E 1,0% Au_2O_3 (À DIR.).	97

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – ÓXIDOS FORMADORES DE VIDRO.	26
TABELA 2.2 – ÓXIDOS FORMADORES DE REDE.	26
TABELA 2.3 – ÓXIDOS INTERMEDIÁRIOS.	27
TABELA 2.4 – ÓXIDOS MODIFICADORES DE REDE.....	27
TABELA 2.5 – CARACTERÍSTICAS DOS METAIS EM VIDROS DE ÓXIDO DE METAL PESADO [29].....	28
TABELA 2.6 – ENERGIAS DE FÔNONS PARA DIVERSOS VIDROS [45].	32
TABELA 2.7 – VIDROS DE GERMANATO DOPADOS COM ÍONS DE TERRAS-RARAS JÁ PRODUZIDOS E ESTUDADOS PELO GRUPO.	33
TABELA 2.8 – CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DOS ÍONS TRIVALENTES DE TR [58].	39
TABELA 2.9 – MECANISMOS DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS [2].....	40
TABELA 3.1 – CONCENTRAÇÃO DOS REAGENTES DA MATRIZ $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ EM PORCENTAGEM DE PESO.	53
TABELA 3.2 – CONCENTRAÇÃO DOS REAGENTES DA MATRIZ $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ EM PORCENTAGEM DE PESO.	53
TABELA 3.3 – PUREZA DOS DOPANTES UTILIZADOS NOS VIDROS.....	54
TABELA 3.4 – AMOSTRAS PREPARADAS UTILIZANDO A MATRIZ $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ CONTENDO AgNO_3	54
TABELA 3.5 – AMOSTRAS PREPARADAS UTILIZANDO A MATRIZ $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ CONTENDO Cu_2O	54
TABELA 3.6 – AMOSTRAS PREPARADAS UTILIZANDO A MATRIZ $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ CONTENDO Au_2O_3	55
TABELA 3.7 – PARÂMETROS DE PRODUÇÃO PARA AS DIFERENTES MATRIZES UTILIZADAS NESTE TRABALHO.	55
TABELA 3.8– TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DAS MATRIZES VÍTREAS UTILIZADOS NESTE TRABALHO.	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEE	Absorção de estado excitado
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCD	Charge-Coupled Device
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CVD	Chemical Vapor Deposition
dC	Depois de Cristo
FATEC-SP	Faculdade de Tecnologia de São Paulo
GP	$\text{GeO}_2\text{-PbO}$
GPG	$\text{GeO}_2 - \text{PbO} - \text{Ga}_2\text{O}_3$
IFUSP	Instituto de Física da USP
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
MEM	Micro-Electro-Mechanical Systems
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
NP	Nanopartícula
PS	Plasmons superficiais ou plasmons de superfície
RPS	Ressonância dos Plasmons superficiais
TE	Transferência de energia
TR	Terra-rara
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

$2R$	Distâncias de pontos e/ou anéis da figura de difração
$2\lambda L$	Constante característica do feixe de elétrons do microscópio.
d_{hkl}	Distâncias interplanares características de cada elemento
E_1	Estado de energia fundamental
E_2	Estado de energia excitado
h	Constante de Planck
I_{exc}	Intensidade de excitação
I_F	Intensidade de fluorescência
k_{nr}	Taxa de decaimento não-radiativo devido à transferência de energia dos íons de terras – raras e as NPs
$L(\omega_{em})$	Aumento do campo local na frequência de emissão ω_{em}
m_c	Massa atômica do cátion
m_O	Massa atômica do oxigênio
P	Polarização
Q_m	Eficiência quântica de rede
R	Raio da nanopartícula
T_S	Temperatura de solidificação
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
V_0	Volume da nanopartícula
W_{if}	Taxa de decaimento radiativo
Y	Eficiência quântica aparente
$\chi^{(1)}$	Susceptibilidade linear do meio
$\chi^{(n)}$	Susceptibilidade não-linear de n-ésima ordem.
$\chi_{eff}^{(3)}$	Susceptibilidade não linear efetiva de terceira ordem
ε_1	Parte real da função dielétrica das NPs
ε_2	Parte imaginária da função dielétrica das NPs
ε_{NP}	Função dielétrica das NPs
γ	Constante de amortecimento

Γ_m	Taxa radiativa devido às interações dos íons com a superfície do metal
η	Eficiência Quântica
η_{CL}	Fator de correção devido ao campo local
κ	Força elástica de restauração
λ	Comprimento de onda
μ	Massa reduzida dos íons
μ_{if}	Transição do momento de dipolo conectando o estado inicial i e final f .
ν	Frequência vibracional
ν_{21}	Frequência do fóton emitido pelo decaimento do nível de energia excitado para o nível de energia fundamental
$\rho(\nu_{if})$	Densidade de modos de fótons
σ_{abs}	<i>Seção de choque de absorção</i>
σ_{esp}	<i>Seção de choque de espalhamento</i>
σ_{ext}	Seção de choque de extinção
τ_{calc}	Tempo de Vida calculado pela teoria de Judd-Ofelt
τ_{exp}	Tempo de vida obtido experimentalmente
τ_m	Tempo de vida para um íon nas proximidades da superfície do metal
ω	Frequência angular
ω_{em}	Frequência de emissão
ω_p	Frequência de plasmon do metal (<i>bulk</i>)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 VIDROS	23
2.1.1 INTRODUÇÃO	23
2.1.2 CRITÉRIOS PARA FORMAÇÃO DE VIDROS	25
2.1.3 VIDROS DE ÓXIDOS DE METAIS PESADOS	28
2.1.4 VIDROS DE GERMANATO	30
2.2 PRINCÍPIOS DA INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA	34
2.2.1 PRINCÍPIOS BÁSICOS	34
2.2.2 PRINCÍPIOS DE ÓPTICA NÃO-LINEAR	36
2.3 ÍONS TERRAS-RARAS	38
2.3.1 INTRODUÇÃO	38
2.3.2 CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS (FREQUENCY UPCONVERSION)	40
2.3.3 A TERRA RARA ÉRBIO E SUAS APLICAÇÕES	42
2.4 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E PLASMÔNICA	45
2.4.1 INTRODUÇÃO	45
2.4.2 VIDROS CONTENDO NPS METÁLICAS E ÍONS DE TR – “NANOCONTROLE DA DINÂMICA DE EXCITAÇÃO”	50
3. MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS	53
3.2 MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA	61
3.3 MEDIDAS DE EMISSÃO	62
3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) E DIFRAÇÃO ELETRÔNICA	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1 INTRODUÇÃO	65
4.2 CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS	65

4.3 RESULTADOS DAS AMOSTRAS PREPARADAS COM AgNO_3	69
4.3.1 RESULTADOS DE MET	69
4.3.2 RESULTADOS DAS MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA	75
4.3.3 RESULTADOS DAS MEDIDAS DE EMISSÃO	79
4.4 AMOSTRAS PREPARADAS COM Cu_2O	87
4.4.1 RESULTADOS DE MET	87
4.4.2 ABSORÇÃO ÓPTICA	88
4.4.3 RESULTADOS DAS MEDIDAS DE EMISSÃO	90
4.5 AMOSTRAS PREPARADAS COM Au_2O_3	93
4.5.1 RESULTADOS DE MET	93
4.5.2 ABSORÇÃO ÓPTICA	94
4.5.3 RESULTADOS DAS MEDIDAS DE EMISSÃO	95
<u>5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</u>	<u>99</u>
<u>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</u>	<u>102</u>
<u>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>103</u>
APÊNDICE A – PARTICIPAÇÕES EM CONFERÊNCIAS E PUBLICAÇÕES	108

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia pode ser definida como “a pesquisa e desenvolvimento de tecnologia em escala atômica, molecular e mesoescala, em uma escala que compreende aproximadamente de 1 a 100 nanômetros, com o objetivo de fornecer um entendimento fundamental de fenômenos e materiais em escala nanométrica e criar e aplicar estruturas, dispositivos e sistemas que apresentam propriedades e funções inéditas devido ao seu tamanho reduzido” (*National Science Foundation*) [1].

Nas últimas décadas este campo começou a atrair o interesse da comunidade científica e tecnológica, chamando a atenção pelas promissoras aplicações na física, química, engenharia, biologia, medicina, entre outros, possibilitando a criação de sensores físico-químicos ultrasensíveis, novos remédios, nanodispositivos moleculares, novos materiais, entre outros [1-7]. Trata-se portanto de um campo de pesquisa multidisciplinar que pode mudar a direção dos avanços tecnológicos de uma ampla variedade de aplicações. Pesquisa com nanotubos de carbono, nanodispositivos moleculares, MEMs (*Micro-Electro-Mechanical Systems* – Sistemas Micro-Eletromecânicos) e materiais nanocompósitos são alguns exemplos de uma vasta lista de linhas de pesquisa dentro da nanotecnologia.

Ao estudar a interação da luz com a matéria em dimensões nanométricas, lidamos com a **nanofotônica**. O confinamento da luz em dimensões nanométricas (muito menores que o comprimento de onda da luz visível), é um exemplo de um fenômeno inédito, que até o momento era limitado a dimensões da ordem do comprimento de onda da luz, devido ao limite de difração [2, 8, 9]. O desenvolvimento de materiais nanoestruturados e o estudo da interação da luz com Nanopartículas (NPs) metálicas já constitui uma nova sub-área dentro da nanofotônica chamada **plasmônica**.

Vidros contendo NPs metálicas são definidos na literatura como nanocompósitos metal-dielétrico [2, 10]. Esses materiais têm atraído bastante atenção nos últimos anos devido às novas propriedades apresentadas por essa nova classe de materiais. Propriedades elétricas, magnéticas, susceptibilidade óptica não-linear em vidros são algumas dentre as várias características que sofrem alterações com a presença de NPs metálicas no meio vítreo [2, 9-14]. Essas novas propriedades oferecem um vasto campo de pesquisa, possibilitando a aplicação destes materiais em uma grande variedade de dispositivos fotônicos, como chaves

ópticas, limitadores ópticos, fibras ópticas para aplicações nas regiões do visível e infravermelho, guias de onda, entre outros [2, 9-18].

Recentemente, também foi descoberto que a emissão luminescente dos íons de terra-rara pode ser intensificada na presença de NPs metálicas [15-18]. O aumento da não-linearidade destes vidros na presença das NPs também já foi reportado [14]. Entretanto, o único relato de trabalhos experimentais envolvendo a emissão de conversão ascendente de íons de terras-raras em nanocompósitos metal-dielétrico é referente aos resultados preliminares deste trabalho[19].

Os materiais apresentados neste trabalho são, portanto inéditos, já que não há na literatura estudos de vidros de germanato contendo NPs metálicas e dopados com íons de érbio. Esses vidros apresentam larga janela de transmissão (400-4500nm), baixa energia de fônons ($\sim 800\text{cm}^{-1}$) e alto índice de refração ($\sim 1,9$), além de boa estabilidade térmica, durabilidade química e alta resistência mecânica. Essas características tornam esses materiais atraentes para diversas aplicações tecnológicas, como meio ativo em lasers e fibras ópticas e guias de onda, dentre outras aplicações.

O presente trabalho tem o objetivo de produzir e caracterizar amostras de vidros de metais pesados da família dos germanatos contendo nanopartículas (NPs) metálicas e dopadas com íons de érbio, tendo em vista o desenvolvimento de novos materiais para aplicações em dispositivos fotônicos. Pretendemos estudar a influência das NPs nas propriedades luminescentes dos íons de érbio.

A primeira etapa deste trabalho consiste no desenvolvimento de uma metodologia adequada para a produção de nanoestruturas em amostras vítreas de várias famílias de germanatos. Nesta etapa são também definidos os melhores parâmetros para a obtenção de amostras vítreas com boa qualidade óptica.

A influência da presença das NPs metálicas na conversão ascendente de radiação infravermelha para visível no érbio é investigada, sempre com a preocupação de fazermos uma correlação entre os fenômenos observados com a forma, tamanho e distribuição das NPs no vidro.

Entre as técnicas de caracterização utilizadas, destacam-se as técnicas de caracterização ópticas de absorção e emissão, cujos objetivos consistem em verificar a incorporação dos íons de terra-rara no sistema vítreo, a nucleação das NPs metálicas e a investigação da luminescência das amostras contendo NPs metálicas. A verificação da nucleação das NPs, possível formação de agregados metálicos além da verificação de tamanho, forma e distribuição das NPs é investigada através da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);

a difração eletrônica é utilizada para a determinação da composição e identificação da estrutura das NPs presentes no vidro.

Passamos a expor a forma como o trabalho está organizado:

No Capítulo 2, serão apresentados os fundamentos teóricos para o entendimento deste trabalho, abordando tópicos como tecnologia dos vidros, interação da radiação com a matéria e o estudo do estado da arte da plasmônica, com um maior enfoque nas propriedades dos materiais nanocompósitos, como os compósitos metal-dielétrico, que são objeto de estudo do presente trabalho.

O Capítulo 3 mostra o detalhamento das etapas de produção dos materiais vítreos investigados, bem como apresenta as técnicas de caracterização utilizadas para o estudo das propriedades dos vidros nanoestruturados.

O Capítulo 4 apresenta os resultados e discussões. Finalmente são apresentadas as conclusões do trabalho no Capítulo 5.

No Capítulo 6 são sugeridas algumas propostas de continuidade da pesquisa científica.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Vidros

2.1.1 Introdução

O uso do vidro data da antiguidade, onde eram usados como objetos de decoração na Mesopotâmia (3000 AC); o vidro também esteve presente em diversas civilizações (egípcia, grega, romana, etc.) e diversos métodos de fabricação deste material foram desenvolvidos ao longo do tempo. Entretanto, ainda há questões sobre o estado vítreo que não são completamente esclarecidas pela ciência.

Todavia, esta falta de entendimento sobre a natureza do vidro não impediu que esse material fosse aplicado tecnologicamente, destacando-se entre os materiais para aplicações em óptica [20-22].

Hoje são diversos os métodos de fabricação de vidros, mas a maioria deles se baseia na fusão e resfriamento rápido da massa fundida, dando origem ao vidro, um sólido amorfo que não apresenta organização atômica de longo alcance (Figura 2.1). Porém outras técnicas de fabricação de vidro são possíveis, como a utilização de CVD (*chemical vapor deposition*) e sol-gel.

Os arranjos atômicos e moleculares nos vidros são similares aos dos líquidos, no entanto mais compactos [23].

Em 1947, Zachariasen publicou um artigo, intitulado “*The Atomic Arrangement in Glass*” (*O Arranjo Atômico em Vidros*), onde afirmava que a base estrutural para a formação de vidros por fusão/resfriamento gera um arranjo atômico caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade [25].

Para a formação de vidros é necessário que um líquido seja super-resfriado sem cristalizar-se. Durante o resfriamento desse líquido, ocorre a passagem por uma temperatura conhecida como temperatura de transição vítrea, na qual um líquido super-resfriado passa por mudanças nas taxas de variações das propriedades físicas e termodinâmicas. Na Figura 2 é mostrada a variação do volume específico com a taxa de resfriamento para explicar esse fenômeno.

O tratamento térmico elimina as tensões internas deixando o material menos susceptível a fraturas [24, 25].

Figura 2.1 – Analogia bidimensional esquemática, segundo Zachariasen, para ilustrar a diferença entre: estrutura regular repetida do cristal (à esq.) e a rede caótica do vidro de mesma composição (à dir.).

Para a formação de vidros é necessário que um líquido seja super-resfriado sem cristalizar-se. Durante o resfriamento desse líquido, ocorre a passagem por uma temperatura conhecida como temperatura de transição vítrea, na qual um líquido super-resfriado passa por mudanças nas taxas de variações das propriedades físicas e termodinâmicas. A Figura 2.2 mostra a variação do volume específico com a temperatura para explicar esse fenômeno.

Figura 2.2 – Processo de formação de vidros e cristais.

Considerando o resfriamento e partindo do ponto A, observa-se a diminuição constante do volume ao longo da linha AB. Se a taxa de resfriamento favorecer, a cristalização irá

ocorrer quando o líquido passar pela temperatura de cristalização T_x e conseqüentemente haverá uma mudança brusca de volume (linha BC). Em seguida, o sólido se contrai ao longo de CD à medida que o resfriamento prossegue. Mas, se a velocidade de resfriamento for suficientemente rápida, o líquido não se cristaliza no ponto B, e segue uma trajetória de líquido super-resfriado ao longo da linha BE, que representa a continuidade de AB. Em certa temperatura T_g , o gráfico dado por volume em função da temperatura apresenta uma mudança significativa em sua inclinação, o que é mostrado pela linha paralela à CD, referente ao estado cristalino. T_g é chamada de temperatura de transição vítrea e somente em temperaturas inferiores a T_g o material é chamado de vidro. O conhecimento da T_g é importante para o tratamento térmico dos materiais.

2.1.2 Critérios para formação de vidros

A primeira proposta para interpretar de forma cristaloquímica o fenômeno de vitrificação foi proposta por Goldschmit em 1929 [26]. De acordo com seu critério, a razão entre o raio do ânion e do cátion com o qual está coordenado deve ser entre 0,2 e 0,4, que é o intervalo correspondente às coordenações triangulares e tetraédricas. Existem exceções para este critério, como é o caso do óxido de berílio, que apresenta razão entre raios atômicos neste intervalo e não forma vidros, e outros óxidos, que apesar de apresentarem essa razão inferior a 0,2, formam vidros.

Um segundo critério foi proposto por Plumat [27] que se baseou na relação entre os raios do cátion e do ânion, considerando também a relação da valência desses íons. Este critério permite classificar simultaneamente óxidos, halogênios, sulfatos e outros.

Em 1947, Zachariasen estabeleceu algumas regras empíricas para explicar a estrutura dos óxidos vítreos [28]. Segundo estas regras, para que um óxido com fórmula geral A_mO_n forme um vidro, é necessário que:

- O número de átomos de oxigênio que circundam o cátion seja pequeno;
- Cada átomo de oxigênio esteja ligado a dois cátions no máximo;
- As estruturas poliédricas formadas por estes átomos devem compartilhar somente os vértices e nunca as arestas ou faces;

- Cada poliedro deve compartilhar, pelo menos, três vértices com outros poliedros.

As três primeiras condições permitem que seja formada uma rede livre de orientação e a quarta condição assegura que essa rede possa se estender tridimensionalmente.

Observando essas regras, apenas poucos óxidos são capazes de formar vidro. Entre eles estão os óxidos formados pelas famílias IVA e VIA e os dispostos na tabela que segue.

Tabela 2.1 – Óxidos formadores de vidro.

Óxidos	SiO ₂	GeO ₂	B ₂ O ₃	CaO	BaO	MgO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O
Nº de coordenação dos Cátions	4	4	3	2	2	2	2	1	1

Os cátions capazes de produzir os vidros são classificados em três classes e apresentados nas tabelas que seguem:

- **Formadores de reticulado**, capazes de produzirem vidros na ausência de outros reagentes.
- **Modificadores de rede**, que não formam vidros sozinhos, mas podem entrar nos espaços vazios do reticulado.
- **Intermediários**, que podem entrar no reticulado do vidro.

Tabela 2.2 – Óxidos formadores de rede.

Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions	Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions
PbO	2	P ₂ O ₅	4
B ₂ O ₃	3	Al ₂ O ₃	4
Bi ₂ O ₃	3	B ₂ O ₃	4
GeO ₂	4	As ₂ O ₅	4
SiO ₂	4	Sb ₂ O ₅	4
V ₂ O ₅	4	ZrO ₂	6

Tabela 2.3 – Óxidos intermediários.

Óxidos	Nº de coordenação dos cátions
TiO ₂	6
PbO	2
ZnO	2
Al ₂ O ₂	6
ThO ₂	8
BeO	4
ZrO ₂	8
CdO	2
Ga ₂ O	3
Fe ₂ O ₃	3
Al ₂ O ₃	3

Tabela 2.4 – Óxidos modificadores de rede.

Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions	Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions	Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions
ScO ₅	6	PbO ₂	6	SrO	8
La ₂ O ₅	7	MgO	6	CdO	4
Y ₂ O ₅	8	Li ₂ O	4	Na ₂ O	6
SnO ₂	6	PbO	4	K ₂ O	9
Ga ₂ O ₅	6	ZnO	4	Rb ₂ O	10
In ₂ O ₅	6	BaO	8	HgO	6
ThO ₄	12	CaO	8	Cs ₂ O	12

2.1.3 Vidros de óxidos de metais pesados

Os vidros de óxidos de metais pesados são definidos como vidros com concentrações catiônicas de chumbo e/ou bismuto superiores a 50%, participando da estrutura vítrea como formadores de rede. [29].

Entre as propriedades comuns aos vidros de óxidos de metais pesados, destacam-se:

- alta densidade (geralmente superior a $5,0 \text{ g/cm}^3$);
- alto índice de refração (superior a 1,8);
- alta expansão térmica (entre 100 e $200 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$);
- baixa temperatura de transformação (entre 250 e 450°C para *temperatura de transição vítrea* e entre 350 - 550°C para *temperatura de cristalização*) e
- excelente transmissão desde o visível até o infravermelho médio (chegando a atingir $10\mu\text{m}$).

Essas propriedades estão relacionadas aos altos valores de massa, baixa energia de ligação e alta polarizabilidade do chumbo e do bismuto.

Tabela 2.5 – Características dos metais em vidros de óxido de metal pesado [29].

Metal em vidro		Distância	Intensidade	Massa
de óxido de	Carga	interiônica	de campo	atômica
metal		(Å)	(Å⁻²)	(uma)
B	+3	1,47	1,39	11
Si	+4	1,61	1,54	28
Ge	+4	1,75	1,31	73
Sb	+3	2,11	0,67	122
Pb	+2	2,53	0,31	207
Bi	+3	2,37	0,53	209
Fe	+3	2,00	0,75	56
Ga	+3	1,97	0,77	70

O princípio da formação de vidros com transmissão até a região do infravermelho médio baseia-se no uso de compostos que apresentam pequena energia de ligação entre o oxigênio e o cátion, resultando em baixas frequências de vibração fundamental. A influência da ligação cátion-oxigênio no limiar da transmissão no infravermelho pode ser estimada pela seguinte equação:

$$\nu = 2\pi \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (2.1)$$

onde, ν é a frequência vibracional, κ é a força elástica de restauração e μ é a massa reduzida dos íons, que é dada por:

$$\mu = \frac{m_c m_o}{m_c + m_o} \quad (2.2)$$

onde m_c é a massa atômica do cátion e m_o é a massa atômica do oxigênio.

A Equação (2.2), acima, revela que cátions com grandes massas atômicas são responsáveis pelas baixas frequências de vibração fundamental e, portanto, por maiores transmissões no infravermelho médio. A intensidade de campo pode ser utilizado como um valor estimativo da “força elástica de restauração” na Equação 2.1, indicando a força de atração entre os íons. A intensidade de campo (Tabela 2.5) é dada pela carga do cátion dividida pelo quadrado da distância interiônica. O chumbo e o bismuto, com seus baixos valores de intensidade de campo, têm a característica de produzir vidros com transmissão até infravermelho médio [29].

Os vidros de óxidos de metais pesados também podem apresentar alta não-linearidade óptica, devido aos seus altos valores de índice de refração geralmente superiores a 2,0. A Figura 2.3 mostra o aumento da susceptibilidade não linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$, medida pela técnica de mistura de quatro ondas [cf. seção 2.2.2], em função da concentração de cátions de metal-pesado em diversos tipos de vidros.

Assim, vidros de óxidos de metais pesados são candidatos adequados para uso em dispositivos fotônicos como limitadores ópticos e chaves ópticas, baseados em fenômenos ópticos não-lineares.

Outras aplicações dos vidros de óxidos de metais pesados ainda podem ser citadas, como supercondutividade [30,31], janelas de blindagem de radiação e cintiladores [29].

Figura 2.3 – Susceptibilidade não-linear de diversos vidros em função da concentração de cátions de metais-pesados [29].

2.1.4 Vidros de Germanato

Os vidros de germanato têm sido muito estudados, pois são fortes candidatos para a produção de novos materiais para aplicações em optoeletrônica, fotônica e telecomunicações[32]. A habilidade do dióxido de germânio como formador de vidros já é conhecida há bastante tempo. Relatos de confecção de vidros de GeO_2 datam de 1926 (Dennis e Laubengayer) [32]. Entretanto, estudos detalhados sobre a estrutura dos vidros de germanato, suas propriedades e aplicações só começaram a ser feitos nas últimas décadas.

Uma das propriedades dos vidros de germanato é a habilidade de transmitir luz na região do infravermelho, tornando-o um material adequado para aplicações em telecomunicações, em fibras de baixa perda, por exemplo [32].

O vidro de germanato tem sua estrutura formada por tetraedros de GeO_4 . Entretanto, esta estrutura básica pode ser alterada para uma estrutura octaédrica (GeO_6), dependendo da composição do vidro. Esta alteração estrutural dos vidros de germanato em função da estequiometria provoca mudanças nas propriedades do vidro (temperatura de transição vítrea, viscosidade, coeficiente de expansão térmica, densidade, condutividade elétrica, etc). Este fenômeno é chamado de anomalia do germânio [33, 34, 35] e é mais observado em vidros do

tipo X_2O-GeO_2 , onde $X = Li, Na, K, Rb$ e Cs . A Figura 2.4 mostra a mudança atípica na densidade de um vidro de Na_2O-GeO_2 em função da concentração de Na_2O no vidro.

Este fenômeno também já foi observado para vidros de germanatos e óxidos de metais pesados, entretanto, a anomalia do Germânio nesses vidros é mais incomum [35].

Quando associados a óxidos de metais pesados (Pb e Bi), os vidros de germanato apresentam diversas características que os tornam bastantes interessantes para aplicações em dispositivos fotônicos, devido ao alto índice de refração linear e não-linear [36-38] e larga janela de transmissão (400-4500nm), bem como boa estabilidade química e alta resistência mecânica [15, 19].

Vidros de GeO_2-PbO , dopados com íons de érbio apresentam eficiência quântica de aproximadamente 55% ($\eta = \tau_{exp}/\tau_{calc}$), pois o tempo de vida calculado através dos parâmetros de Judd-Ofelt vale $\tau_{calc} = 420\mu s$ e o tempo de vida medido experimentalmente vale $\tau_{exp} = 230\mu s$ [40, 45].

Piasecki et al [37, 39] reportam que a não-linearidade óptica de segunda ordem é extremamente sensível para temperaturas próximas à temperaturas de transição vítrea em vidros de GeO_2-PbO e a utiliza como um método para detecção de transição de fase.

Figura 2.4 – (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 Na_2O-GeO_2 . Observa-se um aumento da densidade até 15 mol% de Na_2O , seguido por um declínio com a adição de maior concentração do óxido de metal alcalino [33].

Filmes finos feitos por *sputtering* usando alvos vítreos de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$, produzidos no Laboratório de Vidros e Datação, foram reportados recentemente na literatura devido à alta susceptibilidade não linear de terceira ordem, o que os torna adequados para aplicações como guias de onda e limitadores ópticos [38].

Outra característica destes vidros é a baixa energia de fônon ($\sim 700\text{cm}^{-1}$), indicando baixa perda por processos não radiativos [15, 40], conforme pode ser visto pela tabela que segue, onde são mostradas as energias de fônon para vários vidros.

Tabela 2.6 – Energias de fônons para diversos vidros [45].

Vidros	Energia de fônon (cm^{-1})
Silicato	1100
Borato	1400
Fosfato	1200
Telureto	700
ZBLA – Fluoreto de Metal Pesado	460-500
Calcogeneto	350
$\text{GeO}_2\text{-PbO}$	700

Portanto, fenômenos de conversão ascendente são mais facilmente observáveis nestes vidros. Neste aspecto, diversos trabalhos sobre a luminescência de íons de terras-raras em vidros de germanato já foram publicados. A Tabela 2.7 mostra alguns trabalhos baseados em matrizes vítreas de germanato dopadas com íons de terras-raras e realizados pelo grupo nos últimos anos.

Na Figura 2.5 pode-se observar uma fibra óptica de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ dopada com íons de Er^{3+} , produzida pelo grupo, por puxamento manual. A luminescência verde observada está relacionada à conversão ascendente dos íons de érbio, quando a fibra é bombeada em 808nm.

Na literatura, são diversos os estudos com vidros de germanato contendo várias outras terras raras (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} e Pr^{3+}), além de aplicações em ótica não-linear [49-55]. Cabe acrescentar que o único estudo sobre a interferência de nanoestruturas metálicas nas emissões associadas à conversão ascendente do Er^{3+} é referente aos resultados preliminares deste trabalho [19].

Tabela 2.7 – Vidros de germanato dopados com íons de terras-raras já produzidos e estudados pelo grupo.

Matrizes Vítreas	Íon de Terra-Rara	Estudo Realizado	Referência
GeO ₂ -PbO GeO ₂ -PbO-Bi ₂ O ₃	Yb ³⁺	Efeito Cooperativo (emissão em 500nm)	[41, 42]
GeO ₂ -PbO GeO ₂ -PbO-Bi ₂ O ₃ GeO ₂ -PbO-Ga ₂ O ₃ GeO ₂ - PbO-Nb ₂ O ₅	Er ³⁺	Emissão em 1500nm e na região do visível associada à conversão ascendente (530, 550 e 670nm).	[40, 43-46]
GeO ₂ -PbO-Ga ₂ O ₃	Er ³⁺ /Yb ³⁺	Aumento da emissão da conversão ascendente e intensificação da emissão em 670nm com a concentração de Yb ³⁺	[46]
GeO ₂ -PbO GeO ₂ -PbO-Ga ₂ O ₃	Tm ³⁺ Tm ³⁺ /Nd ³⁺ Tm ³⁺ /Nd ³⁺ /Yb ³⁺	Conversão Ascendente (480nm)	[47]
GeO ₂ -PbO	Pr ³⁺ e NPs de prata	Aumento da Luminescência da terra- rara na presença de NPs de prata	[15, 48]
GeO ₂ -PbO GeO ₂ -PbO-Ga ₂ O ₃	Er ³⁺ e NPs metálicas	Aumento da Luminescência da terra- rara na presença de NPs de prata	Este Trabalho

Figura 2.5 – Fibra de GeO₂-PbO dopada com Er³⁺, sendo excitada por um laser em 808nm e emitindo radiação verde, correspondente à conversão ascendente dos íons da terra-rara.

2.2 Princípios da Interação da Radiação com a matéria

2.2.1 Princípios Básicos

Um átomo, íon ou molécula assume somente alguns valores discretos de energia (valores “permitidos”). Ao fornecer energia igual à diferença de energia entre dois níveis do sistema, ocorre a absorção dessa energia o átomo passa a ocupar um nível de maior energia (Figura 2.6).

Figura 2.6 – Processo de absorção

O comprimento de onda da luz absorvida é dado relação de Bohr:

$$E_2 - E_1 = h \nu_{21} \quad (2.3)$$

onde E_1 e E_2 correspondem aos estados de energia inicial e final, ν_{21} é a frequência 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 2.7a).

Porventura, 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 2.7b).

Figura 2.7 – (a)Emissão Espontânea e (b)emissão estimulada

Quando um elétron de qualquer átomo muda de um nível para outro, não somente sua energia muda, mas também o seu momento angular, pois há uma alteração em seu momento quântico orbital [56]. Assim, 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 encontra-se 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 induzir uma mudança no equilíbrio do sistema. Assim, causa-se 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 τ_2 seja grande. O tempo de vida está relacionado à taxa de desocupação do nível excitado. A esse estado damos o nome de **estado metaestável**.

Podemos induzir a geração de luz coerente (luz monocromática, polarizada e em fase) tomando proveito da emissão estimulada da luz. Como o fóton incidente e o fóton liberado no processo são “iguais”, não é possível distinguir a emissão estimulada da luz incidente. Este é o princípio da amplificação de luz, utilizada em dispositivos como amplificadores ópticos e lasers.

2.2.2 Princípios de Óptica Não-Linear

Quando a luz se propaga em um material qualquer, o campo elétrico, relacionado a radiação eletromagnética, exerce uma ação polarizadora sobre todas as cargas elétricas do meio. A polarização é mais eficiente, sobre os elétrons das camadas atômicas mais externas, pois estão mais fracamente ligados ao núcleo [2, 48, 57].

Fontes de luz comuns produzem campos elétricos ópticos muito menores que os campos que ligam os elétrons aos átomos, produzindo uma polarização que é proporcional ao campo elétrico da luz; neste caso, a radiação incidente atua como uma pequena perturbação no meio.

Entretanto, na presença de fortes campos elétricos ópticos, como o laser, a amplitude do campo elétrico é tão alta (da mesma ordem dos campos elétricos correspondentes às interações eletrônicas), que a relação entre polarização e campo elétrico externo já não é mais linear [48, 57]. Temos assim, para um meio anisotrópico:

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots \quad (2.4)$$

onde, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$,... são tensores que representam as susceptibilidades não-lineares de segunda e terceira ordens. O tensor $\chi^{(1)}$ representa a susceptibilidade linear do meio. Geralmente a contribuição linear é muito maior que a contribuição dos coeficientes não lineares.

Em um meio isotrópico, como um gás ou um vidro, as susceptibilidades não lineares de ordem par são nulas. Assim, para um vidro, a Equação 2.4 pode ser escrita da seguinte forma:

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(3)} E^3 + \chi^{(5)} E^5 \dots \quad (2.5)$$

Como manifestações não lineares, podemos citar diversos processos de conversão de frequência, descritos a seguir:

- interação de dois fótons de frequência ω para a geração de um fóton com o dobro da frequência 2ω . Este processo é chamado **geração de segundo harmônico** e está relacionada à susceptibilidade não linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$;
- interação de dois fótons de frequências diferentes ω_1 e ω_2 , produzindo um novo fóton com a frequência da soma $\omega_1 + \omega_2$, ou da diferença $\omega_1 - \omega_2$. Este processo é chamado de **mistura paramétrica** ou **geração paramétrica**. Também está relacionada à susceptibilidade não linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$;
- interação de três fótons de frequência ω para a geração de um fóton com o triplo da frequência 3ω . Este processo é chamado **geração de terceiro harmônico** e está relacionado à susceptibilidade não linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$;
- interação de três fótons de frequências diferentes ω_1 , ω_2 e ω_3 , produzindo um novo fóton $\omega_4 = \omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3$. Este processo é chamado de **mistura de quatro ondas**. Está relacionado à susceptibilidade não linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$;

Além dos processos de conversão de frequência, outros efeitos não lineares estão associados à dependência do índice de refração com o campo em um meio óptico não-linear. Eles são:

- **Efeito Pockels:** descreve a dependência linear do índice de refração com um campo elétrico aplicado. Este efeito linear eletro-óptico pode ser usado para afetar a propagação dos fótons através da aplicação de um campo elétrico e, portanto, criar um modulador eletro-óptico;
- **Efeito Kerr:** descreve a dependência do índice de refração com a intensidade da luz. Este efeito é, portanto, totalmente óptico. Assim, através da variação da intensidade de um feixe de luz de controle, podemos afetar a propagação de um outro feixe de luz (sinal). Este efeito é a base de todo processamento óptico. [2]

2.3 Íons Terras-Raras

2.3.1 Introdução

Os íons terras-raras (TR) são candidatos naturais para servirem como íons ativos em materiais de lasers de estado sólido, pois apresentam uma gama de transições fluorescentes que cobrem praticamente toda a região do visível e infravermelho próximo do espectro eletromagnético. Essas linhas de emissão são bastante finas, mesmo na presença dos fortes campos locais dos cristais, devido ao efeito de “blindagem” a que os elétrons da subcamada 4f estão submetidos [58].

A configuração eletrônica do estado fundamental dos íons TR consiste de um núcleo que é idêntico ao xenônio, com elétrons adicionais em órbitas exteriores. No xenônio, as camadas com números quânticos $n = 1, 2, 3$ estão completamente preenchidas. A camada $n=4$ possui as subcamadas s, p e d preenchidas ao passo que a subcamada 4f (com “capacidade” para 14 elétrons) encontra-se completamente vazia. No entanto, a camada $n = 5$ já possui seus 8 primeiros elétrons que preenchem os orbitais 5s e 5p. Assim, temos a configuração eletrônica do xenônio ($Z=54$):

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$$

Os próximos elementos possuem essa estrutura eletrônica com a adição de elétrons nos orbitais 4f, 5d, 6s, etc. O cério, o bário e o lantânio são elementos entre o xenônio e as TR[58]. Os elementos TR, desta forma, têm início com o preenchimento, das subcamadas internas 4f vazias.

O espectro de fluorescência dos íons TR surge das transições eletrônicas entre os níveis da subcamada 4f parcialmente preenchida. Os elétrons presentes na camada 4f podem absorver energia luminosa e ir para estados desocupados na camada 4f. Estes estados encontram-se “blindados” pelas camadas externas preenchidas 5s e 5p, tornando as linhas de emissão relativamente finas e não ocorrem grandes variações na estrutura de níveis de energia de um hospedeiro para outro.

Tabela 2.8 – Configuração eletrônica dos íons trivalentes de TR [58].

Número Atômico	Íon de TR	Número de elétrons na camada 4f	Estado Fundamental
58	Cério, Ce ³⁺	1	² F _{5/2}
59	Praseodímio, Pr ³⁺	2	³ H ₄
60	Neodímio, Nd ³⁺	3	⁴ I _{9/2}
61	Promécio, Pm ³⁺	4	⁵ I ₄
62	Samário, Sm ³⁺	5	⁶ H _{5/2}
63	Európio, Eu ³⁺	6	⁷ F ₀
64	Gadolínio, Gd ³⁺	7	⁸ S _{7/2}
65	Térbio, Tb ³⁺	8	⁷ F ₆
66	Disprósio, Dy ³⁺	9	⁶ H _{15/2}
67	Hólmio, Ho ³⁺	10	⁵ I ₈
68	Érbio, Er ³⁺	11	⁴ I _{15/2}
69	Túlio, Tm ³⁺	12	³ H ₆
70	Íterbio, Yb ³⁺	13	² F _{7/2}
71	Lutécio, Lu ³⁺	14	¹ S ₀

Os íons TR são normalmente trivalentes em vidros e cristais, embora, sob condições especiais, eles também possam ser encontrados em sua forma bivalente.

A nomenclatura dos níveis de energia utiliza o seguinte símbolo:

$$^{2S+1}L_J$$

- Os números quânticos orbitais totais $L = 0, 1, 2, 3, 4...$, são designados pelas letras maiúsculas S, P, D, F, G etc;
- O valor $(2S+1)$ é a multiplicidade do nível de energia devido as possíveis orientações do spin resultante S . Assim, em um sistema de um elétron ($S = \frac{1}{2}$) a multiplicidade é 2;
- J é o momento angular total ($J = L + S$).

Materiais dopados com íons TR podem apresentar características luminescentes interessantes, já que é possível obter luminescência em praticamente todo o espectro visível, além do infravermelho próximo e ultravioleta. Por essa razão, aplicações em lasers e dispositivos fotônicos e optoeletrônicos já são comuns na atualidade, além de atrair bastante

atenção da comunidade científica devido aos diversos processos luminescentes que envolvem esses íons.

A seguir, serão descritos alguns processos luminescentes nas TR bem como as aplicações de vidros dopados com a TR érbio, utilizada neste trabalho.

2.3.2 Conversão Ascendente de Frequências (Frequency Upconversion)

Uma grande vantagem de alguns íons TR é a produção de conversão ascendente de frequências eficiente. Na conversão ascendente de frequências, dois ou mais fótons de baixa energia são absorvidos, ocasionando a liberação de um fóton de maior energia.

Neste trabalho estamos apenas interessados nos processos de conversão ascendente de frequências que podem ser divididos em duas classes, como descritos na Tabela 2.9 [2].

Tabela 2.9 – Mecanismos de conversão ascendente de frequências [2].

Absorção de Estado Excitado (AEE)	Transição Cooperativa	
	<i>Conversão ascendente de frequências por Transferência de Energia</i>	<i>Emissão Cooperativa</i>
<i>Absorção seqüencial de dois fótons pelo mesmo íon</i>	<i>Transferência de excitação de um íon para outro que já se encontra no estado excitado</i>	<i>Dois íons próximos no estado excitado emitindo coletivamente a partir de um nível virtual</i>

- No processo de conversão ascendente de frequências por **absorção de estado excitado (AEE)**, apenas um íon participa do processo; este absorve um fóton, passando a ocupar um estado excitado intermediário. Estando no estado excitado, o mesmo íon absorve um segundo fóton, populando um nível de maior energia, de onde pode ocorrer a emissão espontânea de um fóton de maior energia (Figura 2.8a);

- A conversão ascendente de frequências por **transferência de energia (TE)** é um processo de transição cooperativa, onde um primeiro íon é excitado por um fóton, passando a ocupar um estado excitado intermediário; este íon excitado pode interagir com um segundo íon, que já se encontra em um estado excitado intermediário, transferindo a energia relativa ao seu decaimento para o nível fundamental. Assim, o segundo íon passaria a ocupar um estado de energia maior; ao voltar ao nível fundamental, ocorrerá a emissão de um fóton de maior energia (Figura 2.8b);
- A emissão cooperativa envolve a interação de dois íons no estado excitado, que interagem entre si, emitindo coletivamente um fóton com o dobro da energia de um nível virtual (Figura 2.8c).

Figura 2.8 – Exemplos de mecanismos de conversão ascendente de frequências. (a) Conversão ascendente de frequências por absorção do estado excitado; (b) Conversão ascendente de frequências por transferência de energia; (c) Emissão cooperativa.

Para um mecanismo de conversão ascendente de frequências que ainda não atingiu a saturação, o sinal de fluorescência I_F , é proporcional a uma potência n da intensidade de excitação I_{exc} , tal que:

$$I_F \propto I_{exc}^n \quad (2.6)$$

onde $n = 2, 3, 4, \dots$ é o número de fótons absorvidos para a emissão de um fóton de conversão ascendente de frequências [40, 44, 60].

Experimentalmente, mede-se a intensidade da emissão referente à conversão ascendente de frequências para diferentes potências de excitação. Os dados são colocados em um gráfico dado por $\log[I_F] \times \log[I_{exc}]$. Os resultados experimentais são, em seguida, ajustados por uma reta cuja inclinação corresponde ao número de fótons absorvidos para a emissão de um fóton de conversão ascendente (n). Os valores podem sofrer desvios dos exatos valores de n devido a processos de decaimento não-radiativos e aos efeitos de saturação.

O fenômeno da conversão ascendente de frequências atrai bastante a atenção, devido às suas diversas aplicações, como conversores de luz infravermelho para o visível, armazenamento óptico de dados, displays coloridos, dispositivos fotônicos e diagnóstico médico, entre outros [59].

2.3.3 A Terra Rara Érbio e suas Aplicações

Os íons de érbio atuam como centros de cor, conferindo ao vidro tonalidade rósea que acentua-se com o aumento de sua concentração. Geralmente os íons de érbio são incorporados pelo vidro na forma trivalente (Er^{3+}), embora, sob determinadas condições, também seja possível a incorporação dos íons de TR na forma bivalente.

O diagrama do Er^{3+} está mostrado na Figura 2.9. As emissões em $1,5\mu\text{m}$ e em $2,7\mu\text{m}$ são devidas respectivamente às transições: $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$. O nível $^4\text{I}_{15/2}$ corresponde ao estado fundamental.

Devido à necessidade de uma maior capacidade de transmissão de dados existe um aumento no interesse pela produção de novos materiais que atuem como amplificadores ópticos nas janelas de telecomunicação [58]. A transição correspondente ao $1,5\mu\text{m}$ (terceira janela de comunicação) oferece a possibilidade para aplicações tecnológicas bastante interessantes em telecomunicações. Neste caso, com alta dopagem de érbio, consegue-se amplificar pequenos sinais em $1,5\mu\text{m}$ em fibras de sílica ou de fosfato [45]. Outra aplicação do érbio como amplificador consiste na elaboração de filmes finos através de processos fotolitográficos adequados.

No caso da transição em $2,7\mu\text{m}$, o érbio oferece a possibilidade para aplicações em aparelhos médicos hospitalares, devido a sua banda de absorção ter proximidade com uma das bandas de absorção da molécula H_2O .

Figura 2.9 – Diagrama de energia Er^{3+} [60].

A Figura 2.10 apresenta o diagrama simplificado de energia do Er^{3+} , mostrando o mecanismo de conversão ascendente de frequências por absorção do estado excitado e por transferência de energia, quando bombeado por radiação de 980nm. O mecanismo de absorção do estado excitado é predominante em amostras com baixa concentração de dopante.

Figura 2.10 – Diagrama de energia simplificado do Er^{3+} , mostrando os processos de conversão ascendente de frequências por (a) absorção do estado excitado e (b) transferência de energia [60].

O surgimento de novas emissões pode ocorrer, dependendo da quantidade de fótons envolvida no processo de conversão ascendente de frequências. Em um trabalho com vidros de fluoroindato dopados com íons de Er^{3+} [60], foi utilizado um laser de $1,48\mu\text{m}$ para o bombeio e foram observadas emissões em 407, 530, 550, 670, 808 e 854nm. A Figura 2.11 mostra o mecanismo de conversão ascendente de frequências neste caso. Os autores concluíram que o processo de conversão ascendente de frequências deve ter ocorrido, majoritariamente, por transferência de energia, devido à alta concentração do dopante nas amostras.

Figura 2.11 – Diagrama simplificado do Er^{3+} , mostrando possíveis emissões, quando excitado em $1,48\mu\text{m}$ [60].

Nem sempre é possível observar este processo de conversão ascendente de frequências. Ele depende da matriz usada (janela de transmissão no visível) e da potência e do comprimento de onda do laser de bombeamento.

Entre as aplicações para as emissões no visível, decorrentes dos processos de conversão ascendente de frequências, estão a produção de *leds*, lasers planos para dispositivos de telecomunicações, displays tridimensionais, bistabilidade intrínseca para chaveamento óptico, etc [45].

2.4 Nanopartículas Metálicas e Plasmônica

2.4.1 Introdução

O estudo dos fenômenos associados à interação da luz com NPs metálicas tornou-se objeto de considerável interesse nos últimos anos. Neste trabalho, estamos interessados nos efeitos causados pela absorção de luz pelas NPs metálicas que é descrita por uma oscilação coerente dos elétrons, induzida por interação com o campo eletromagnético [2, 62]. Tais efeitos, conforme será mostrado, podem alterar diversas propriedades dos materiais.

Figura 2.12 – Esquema para a oscilação plasmônica de uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução em relação ao núcleo.

Às oscilações coletivas de densidades de cargas confinadas à superfície das NPs dá-se o nome de **plasmons superficiais** ou **plasmons de superfície (PS)**.

Ao excitar os PS com luz de mesma frequência da oscilação dos PS, observa-se o aparecimento de uma intensa banda de absorção, devido à ressonância [2, 10, 62, 63]. Essa frequência de ressonância dos plasmons superficiais (RPS) depende de várias características:

- do tipo de material (tipicamente prata, ouro, cobre, platina, etc);
- da distribuição de tamanhos das NPs;
- da forma das NPs e
- do ambiente químico do hospedeiro onde as NPs estão incluídas.

Plasmônica é nome dado ao campo que lida com a interação da luz com NPs e filmes metálicos e suas aplicações tecnológicas (telecomunicações, fotônica, medicina, etc)[2, 8, 9]. Sem saber, alquimistas e fabricantes de vidro já tomavam vantagem de fenômenos plasmônicos quando fabricavam peças de vidro que incorporavam NPs metálicas. Um exemplo é a *taça de Lycurgus*, um vaso romano do século IV dC, que se encontra no Museu Britânico (Figura 2.13) [9]. Devido à excitação dos PS, a taça absorve e espalha luz azul e verde. Assim, quando vista em luz refletida, a taça possui uma coloração esverdeada. Mas, se uma fonte de luz for colocada dentro da taça, ela apresentará uma coloração avermelhada, pois esta absorve os comprimentos de onda do verde e azul, transmitindo apenas os comprimentos de onda maiores (vermelho).

Figura 2.13 – *Taça de Lycurgus* (IV dC). Quando vista em luz refletida (à esq.), a taça possui uma coloração esverdeada. Mas, se uma fonte de luz for colocada dentro da taça (à dir), ela apresentará uma coloração avermelhada, devido à ressonância dos plasmons superficiais associados às NPs no vidro [9].

Gustav Mie foi o primeiro a racionalizar a interação da luz com uma dispersão de partículas de ouro em 1908 [2, 62, 63]. Em sua teoria, Mie assume que a partícula e o meio envolvente são homogêneos; assim, ele descreve ambos pelas funções dielétricas ópticas do “*bulk*”. Resolvendo as equações de Maxwell, deduz-se a expressão que relaciona a seção de choque de extinção, σ_{ext} ($\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{esp} \rightarrow$ seção de choque de absorção + seção de choque de espalhamento) das NPs metálicas como uma soma de oscilações elétricas e magnéticas. Para NPs significativamente menores que o comprimento de onda incidente ($\lambda \gg 2R$, onde R é o raio da NP) a teoria de Mie é reduzida para [2]:

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V_0 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{|\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m|^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (2.7)$$

onde $V_0 = (4\pi/3)R^3$ é o volume da NP, ω é a frequência angular da radiação incidente, ε_m é a função dielétrica do meio onde as NPs estão localizadas e ε_1 e ε_2 são a parte real e imaginária da função dielétrica das NPs, respectivamente ($\varepsilon_{NP} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$)[2].

Se ε_2 é pequeno ou fracamente dependente da frequência ω , o máximo de absorção corresponderá a condição de ressonância, quando $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$.

A dependência da banda de plasmon com o tamanho vêm da dependência de ε_{NP} com o tamanho das NPs. Este é o **efeito intrínseco do tamanho**. Assim sendo, ε_{NP} pode variar para NPs metálicas de mesma composição e diferentes tamanhos.

Para metais nobres, como o ouro, há dois tipos de contribuição para a constante dielétrica do metal:

- Os elétrons das camadas internas d , que descrevem transições interbandas (dos orbitais d para a banda de condução);
- Dos elétrons livres.

O modelo de Drude[64] descreve a segunda contribuição:

$$\varepsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.8)$$

onde, ω_p é a frequência de plasmon do metal (*bulk*), e γ é a constante de amortecimento (*damping*). Em um metal, γ recebe contribuições de espalhamento elétron-elétron, elétron-fônon, mas para as NPs, o espalhamento dos elétrons na superfície também se torna importantes. Este espalhamento produz um *termo de amortecimento* γ que é inversamente proporcional ao raio R da NP. Esta dependência com o tamanho da NP introduz a dependência com o tamanho em $\varepsilon_D(\omega)$ (portanto, ε_1 na Equação 2.7).

Para NPs de tamanho maior, distorções na nuvem eletrônica de ordens superiores (como quadrupolo) tornam-se importantes. Estas contribuições induzem um deslocamento ainda maior das condições de ressonância, à medida que a NP fica maior. Este efeito para as NPs de tamanhos maiores corresponde ao **efeito extrínseco do tamanho**.

A posição e forma da banda de absorção dos PS também dependem da função dielétrica ϵ_m do meio envolvente (Equação 2.7). Portanto, um aumento em ϵ_m acarreta em um aumento na intensidade e largura da banda de plasmon, além de favorecer o deslocamento do comprimento de onda de ressonância para valores maiores (*red-shift*). O efeito da forma das NPs sobre a banda de RPS também foi estudada recentemente [2, 65]. A Figura 2.14 mostra a dependência da banda de absorção dos plasmons superficiais com o tamanho das NPs.

Figura 2.14 – Espectro de Absorção de NPs de ouro com diferentes tamanhos [2].

Como exemplo, apresentamos a seguir diferentes bandas de plasmon superficial associadas à NPs de ouro em vidros de silicato; podemos notar que ocorre melhor definição das bandas à medida que o tamanho das NPs aumenta. [68]. Neste caso as bandas não são tão bem definidas com no exemplo mostrado na Figura 2.14. Tal fato foi verificado para as amostras com NPs de ouro estudadas neste trabalho.

Figura 2.15 – Espectro de absorção de amostras contendo NPs de Au, nucleadas por laser de femtosegundo [68].

O exemplo a seguir mostra a interferência da forma das NPs na posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais, em colóides com NPs de prata [65].

Figura 2.16 – Interferência da forma das NPs na posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais, em colóides com NPs de prata[65].

A teoria de Mie é aplicada somente nos casos de NPs não interagentes, que estão bem separadas entre si, ou para baixas concentrações de NPs em dispersões [62].

2.4.2 Vidros contendo NPs metálicas e íons de TR – “nan controle da dinâmica de excitação”

Materiais vítreos contendo NP metálicas apresentam diversas propriedades que os tornam bastantes interessantes em aplicações em dispositivos fotônicos. Diversas publicações acerca das propriedades elétricas, magnéticas e ópticas destes materiais já são encontradas na literatura [12, 13, 66, 67]. A susceptibilidade óptica não-linear apresentada nos vidros contendo NPs de prata, ouro e cobre também tornam estes materiais interessantes para aplicações em dispositivos fotônicos como chaves e limitadores ópticos [14, 68].

Entre outras aplicações, também já foi reportado o uso desses vidros para gravação óptica e fabricação de microlentes [69, 70].

São também diversificados os métodos de fabricação de vidros contendo NP metálicas. Entre eles, estão o método de fusão-solidificação rápida, implantação iônica, troca iônica, *sputtering*, sol-gel e irradiação com laser [11-13, 66-68].

A possibilidade de aumentar a luminescência de vidros contendo TR, também chama a atenção da comunidade acadêmica, pois possibilita a produção de novos materiais para lasers, displays e dispositivos. Resultados interessantes em vidros dopados com íons de TR e contendo NP metálicas já foram divulgados nos últimos anos. O aumento na luminescência de íons de Er^{3+} (silicatos – emissão em 1500 nm), Pr^{3+} (germanatos), Eu^{3+} (silicatos) foram reportados nos últimos anos [10, 15-18].

Trabalhos teóricos, preocupados em explicar como ocorre o mecanismo de aumento e/ou diminuição da luminescência de íons de TR em vidros contendo NP ainda são escassos na literatura [2, 3, 71-73]. Por esse motivo, o mecanismo físico envolvido no aumento da luminescência de vidros dopados com íons de TR e contendo NP de prata ainda não é totalmente conhecido, oferecendo um vasto e promissor campo de pesquisa. O desenvolvimento nesse campo pode permitir, portanto, que a dinâmica de excitação nos íons de TR seja controlada através das características das NP (tamanho, forma, distribuição), permitindo que sejam controlados a interação dinâmica local das TR (controle da eficiência de uma determinada emissão), o estado de oxidação (estabilização da TR na forma bivalente,

conferindo novas propriedades luminescentes ao íon) e possibilitando a geração de novos processos de conversão ascendente de frequências [2].

Entre os efeitos que podem influenciar a emissão dos íons de TR, estão a transferência de energia, o aumento do campo local na proximidade das NP metálicas e o aumento da taxa radiativa, descritas a seguir:

Aumento do Campo Local – O aumento do campo local em torno dos íons de TR devido à presença das NPs metálicas concentra a densidade de excitação local ao redor dos íons, aumentando a emissão luminescente.

Transferência de energia (TE) entre os íons de TR e as NPs – Esta interação introduz um canal adicional de decaimento não-radiativo, que depende da distância entre o íon e a NP. Assim, íons mais próximos do que 5nm da superfície das NP têm geralmente sua luminescência diminuída, conforme apontado na literatura [2].

Aumento da Taxa Radiativa – Interação entre o íon de TR e uma nanoestrutura metálica que aumenta a taxa radiativa intrínseca do íon de TR. A taxa de decaimento radiativo é descrita pela **Regra de Ouro de Fermi**, dada pela seguinte equação:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\mu_{if}|^2 \rho(\nu_{if}) \quad (2.9)$$

onde μ_{if} é o elemento de matriz associada à transição do momento de dipolo conectando o estado inicial i e final f . O termo $\rho(\nu_{if})$ é a **densidade de modos de fótons** correspondente ao gap de energia entre os estados inicial e final. É o termo ρ que pode ser substancialmente aumentado quando um íon está localizado nas proximidades da NP. É um efeito de microcavidade, onde a **interação de fótons localizados** no domínio nanoscópico aumenta a **densidade de estados de fótons**.

A ação combinada dos três efeitos, sempre presente nos materiais, pode ser descrita por uma eficiência quântica aparente Y , a eficiência quântica de rede Q_m e o tempo de vida τ_m para um íon nas proximidades da superfície do metal [2]:

$$Y = |L(\omega_{em})|^2 \cdot Q_m \quad (2.10)$$

onde

$$Q_m = \frac{\Gamma + \Gamma_m}{\Gamma + \Gamma_m + k_{nr}} \quad (2.11)$$

$$\tau_m = \frac{1}{\Gamma + \Gamma_m + k_{nr}} \quad (2.12)$$

onde $L(\omega_{em})$ é o aumento do campo local na frequência de emissão ω_{em} , Γ_m é a taxa radiativa devido às interações dos íons com a superfície do metal e k_{nr} é a taxa de decaimento não-radiativo devido à TE dos íons de TR e as NPs.

Se os efeitos de aumento do campo local L e aumento da taxa radiativa Γ_m forem maiores que as taxas não-radiativas k_{nr} , observa-se um aumento na luminescência do íon de TR. Caso o aumento da taxa radiativa seja muito maior do que o aumento do campo local, observamos uma diminuição significativa do tempo de vida.

Já, se a taxa de decaimento não-radiativo predominar em relação ao aumento do campo local e ao aumento das taxas radiativas, uma diminuição da luminescência é observada.

A TE entre os íons de TR e as NPs, responsável pela diminuição da luminescência do íon, predomina quando a distância entre os íons de TR e as NPs é muito pequena ($<5\text{nm}$) [2]. Para distâncias entre 5 e 20nm [2], o aumento da luminescência pode ser favorecido, tanto pelo aumento do campo local, como pelo aumento das taxas radiativas; neste último caso, conforme mostra a Equação 2.12, o tempo de vida diminui.

A presença das NPs também pode afetar as propriedades ópticas não lineares (cf. seção 2.2.2), aumentando significativamente a susceptibilidade óptica não-linear do meio, conforme mostra a Equação 2.13.

$$\chi_{eff}^{(3)} \propto \eta_{CL}^4 \chi^{(3)} \quad (2.13)$$

onde, $\chi_{eff}^{(3)}$ é a susceptibilidade não linear efetiva de terceira ordem, η_{CL} é o fator de correção devido ao campo local e $\chi^{(3)}$ é a susceptibilidade não-linear de terceira ordem do meio sem NPs metálicas.

3. Materiais e Métodos

3.1 Produção das amostras vítreas

Neste trabalho foram produzidos diversos conjuntos de amostras de germanato, pertencentes a sistemas vítreos binário e ternário, com diferentes concentrações de dopantes, óxido de érbio e de reagentes metálicos (AgNO_3 , Au_2O_3 , Cu_2O); estes últimos foram usados para a nucleação das NP metálicas. As diferentes matrizes vítreas pertencentes aos sistemas binário e ternário utilizados neste trabalho foram:

- Sistema Binário (GP) – GeO_2 - PbO
- Sistema Ternário (GPG) – GeO_2 – PbO – Ga_2O_3

As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam as composições das matrizes indicadas acima (em porcentagem de peso) com suas respectivas purezas. Na Tabela 3.3 estão indicadas as purezas dos dopantes (óxido de TR e reagentes metálicos) utilizadas neste trabalho:

Tabela 3.1 – Concentração dos reagentes da matriz GeO_2 - PbO em porcentagem de peso.

Reagente	Pureza (%)	Concentração (% peso)
GeO_2	99,999	59,0
PbO	$\geq 99,0$	41,0

Tabela 3.2 – Concentração dos reagentes da matriz GeO_2 - PbO - Ga_2O_3 em porcentagem de peso.

Reagente	Pureza (%)	Concentração (% peso)
GeO_2	99,999	17,0
PbO	$\geq 99,0$	72,8
Ga_2O_3	$\geq 99,99$	10,2

Tabela 3.3 – Pureza dos dopantes utilizados nos vidros.

Reagente	Pureza (%)
Er ₂ O ₃	99,9
AgNO ₃	99,9999
Au ₂ O ₃	85-86
Cu ₂ O	≥99,99

Nas tabelas a seguir estão mostrados todos os conjuntos de amostras preparados neste trabalho.

Tabela 3.4 – Amostras preparadas utilizando a matriz GeO₂-PbO contendo AgNO₃.

Concentração de Er₂O₃ (% peso)	Concentração de AgNO₃ (% peso)
0,5	1,0
0,5	2,0
0,5	4,0
-	2,0
-	5,0
-	10,0

Tabela 3.5 – Amostras preparadas utilizando a matriz GeO₂-PbO contendo Cu₂O.

Concentração de Er₂O₃ (% peso)	Concentração de Cu₂O (% peso)
0,5	0,1
0,5	0,5
0,5	1,0
-	1,0
-	2,0

Tabela 3.6 – Amostras preparadas utilizando a matriz $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ contendo Au_2O_3 .

Concentração de Er_2O_3 (% peso)	Concentração de Au_2O_3 (% peso)
0,5	0,5
0,5	1,0

Um diagrama das etapas de processo para a produção das amostras estudadas neste trabalho é mostrado a seguir:

Figura 3.1 – Processo de produção das amostras estudadas neste trabalho.**Tabela 3.7** – Parâmetros de produção para as diferentes matrizes utilizadas neste trabalho.

Amostra	Temperatura fusão (°C)	Temperatura de Tratamento Térmico (°C)	Cadinho	Agitação Mecânica
GP	1200	420	Alumina	Sim
GPG	1200	392	Platina	Não

A seguir descrevemos o procedimento usado nas diferentes etapas do processo de produção.

i – Pesagem dos reagentes

Os reagentes são pesados em béqueres, previamente limpos com álcool etílico, em uma balança digital com precisão de $\pm 0,01\%$ (Figura 3.2a). Como já foi dito anteriormente, todos os reagentes utilizados para a preparação dos vidros são de alta pureza. Após a pesagem, os reagentes são misturados mecanicamente com uma espátula, dentro de cadinho de alumina pura ou de platina pura de 30ml.

Figura 3.2 – (a) Balança digital utilizada para a pesagem dos reagentes. (b) Cadinho de alumina pura utilizado na preparação das amostras.

ii – Fusão

O cadinho contendo a mistura de reagentes é levado a um forno onde ocorre a fusão em ar durante 1h (Figura 3.3).

Após os 15 primeiros minutos da etapa de fusão, o agitador mecânico é ligado até o final da etapa de fusão, mantendo uma velocidade de rotação do agitador adequada para que não ocorram a formação de bolhas no vidro. A agitação é necessária para a atenuação das estrias e otimização da homogeneidade da massa fundida.

Figura 3.3 – Forno utilizado para a fusão dos reagentes químicos.

iii – Resfriamento Rápido (“quenching”)

O material fundido é vertido rapidamente em um molde de latão, previamente aquecido na temperatura de tratamento térmico do vidro (Figura 3.4). Antes de ser utilizado, o molde é lixado para garantir a remoção de resíduos de amostras produzidas anteriormente que eventualmente tenham ficado retidos no molde. O molde é pré-aquecido para evitar um choque térmico e conseqüente perda do material.

Figura 3.4 - Amostra sendo vertida em molde de latão.

iv – Tratamento Térmico (“annealing”) e resfriamento lento até a temperatura ambiente

Após verter o material fundido no molde de latão, o vidro é formado devido ao rápido resfriamento; em seguida é levado ao forno para tratamento térmico, previamente aquecido, onde permanece durante 1h.

Quando o material sofre a solidificação rápida, surgem tensões internas no material que favorecem o surgimento de trincas. A finalidade desta etapa, portanto, consiste em minimizar estas tensões internas.

A temperatura utilizada para o tratamento térmico é sempre próxima a de transição vítrea da matriz. A escolha desta temperatura depende do intervalo entre a temperatura de transição vítrea e a de cristalização, características intrínsecas da matriz vítrea. A Tabela 3.8 mostra as temperaturas de transição vítrea das amostras produzidas neste trabalho, obtidas pelas medidas de ATD (Análise Térmica Diferencial) [39, 46].

Depois do tratamento, a amostra é resfriada lentamente dentro do forno, até a temperatura ambiente.

Ao final desta etapa, as amostras que foram mecanicamente agitadas foram fundidas mais duas vezes com o objetivo de melhorar a qualidade óptica dos vidros.

Tabela 3.8– Temperatura de Transição vítrea das matrizes vítreas utilizados neste trabalho.

Amostra	Temperatura de transição
	vítrea(°C)
GP	435
GPG	385

v – Polimento e corte

Após o resfriamento, as amostras foram submetidas a desbaste e polimento, utilizando lixas de carbetto de silício (lixas d’água de diversas granulometrias), sempre tomando o cuidado de manter as faces paralelas (Figura 3.5). Por fim, as amostras foram cortadas em várias partes, para serem submetidas ao tratamento térmico para a ocorrência da nucleação das NPs metálicas.

Figura 3.5 – Etapa de polimento das amostras.

vi – Tratamento Térmico para nucleação das NP Metálicas

Esta última etapa tem a finalidade de reduzir os íons metálicos em átomos metálicos e assim nuclear as NPs. Para tanto, as amostras foram submetidas a um novo tratamento térmico, na mesma temperatura empregada para o tratamento térmico do vidro, durante diferentes intervalos de tempo, conforme mostra o diagrama apresentado na Figura 3.6. Como é possível observar, a etapa referente ao tratamento térmico, para nucleação, é descontínua, isto é, são feitas sucessivos tratamentos até que seja atingido o tempo desejado. A Figura 3.7 ilustra de maneira esquemática o processo de nucleação para o caso do reagente AgNO_3 . Cabe acrescentar que a nucleação depende do tratamento térmico e também da matriz utilizada que limita e controla o processo de crescimento das NPs, facilitando ou dificultando a difusão dos íons metálicos.

Figura 3.6 - Representação esquemática dos processos de tratamento térmico utilizados para obtenção das NP metálicas.

Figura 3.7 – Representação esquemática da nucleação das NP metálicas.

3.2 Medidas de Absorção Óptica

As medidas de absorção óptica foram realizadas através de um espectrômetro (Cary 500), que opera à temperatura ambiente, do Laboratório de Cristais Iônicos do Instituto de Física da USP (IFUSP). Esta medida permite a identificação das bandas de absorção associadas às transições eletrônicas dos íons de TR. A Figura 3.8 mostra a fotografia do equipamento usado nesta medida.

Figura 3.8 – Espectrômetro Cary 500 usado nas medidas de absorção óptica.

Para realizar as medidas de absorção óptica é necessário que as amostras tenham as faces paralelas e polidas para que sejam minimizadas as perdas relativas a eventuais espalhamentos.

A Figura 3.9 apresenta o arranjo experimental para este tipo de medida; pode-se observar que um feixe de luz passa por uma rede de difração no monocromador que o separa em vários comprimentos de onda; cada comprimento depende do ângulo formado entre a fonte de luz e a rede de difração. Este monocromador se move sincronizado com o computador. A luz com comprimento de onda determinado pelo monocromador passa por um divisor de feixe (semi-espelho); parte dela atravessa a amostra, é detectada pelo sensor e a outra, pelo sensor de referência. Os sinais de ambos os sensores são comparados tendo como saída, um sinal proporcional à transmissão óptica, sendo registrado no computador.

Figura 3.9 – Arranjo experimental para as medidas de absorção óptica.

3.3 Medidas de Emissão

As medidas de emissão foram realizadas excitando as amostras com um laser de diodo cw de 980nm utilizando uma potência de 80mW sobre o vidro. A Figura 3.10 mostra o arranjo experimental utilizado para as medidas de emissão. Neste arranjo, o feixe incidente é focado na amostra. A luminescência obtida da amostra é coletada, atravessa o espectrógrafo e é detectada pelo CCD (*Charge-Coupled Device*). O sinal óptico é convertido em sinal elétrico e, os dados são enviados para o computador para serem analisados.

Figura 3.10 – Esquema do arranjo experimental usado para as medidas de luminescência das amostras dopadas com érbio.

Para traçar os gráficos da Intensidade de conversão ascendente de frequências em função da potência de bombeamento do laser, a fim de determinar o número de fótons que participam do processo de conversão ascendente de frequências (cf. seção 2.3.2), foi utilizado um arranjo semelhante ao mostrado acima, mas com a adição de um filtro neutro de absorção variável (Figura 3.11) entre o laser e a primeira lente.

Figura 3.11 – Filtro de absorção variável.

Assim, variando a posição do filtro, obtém-se uma variação na potência de bombeamento do feixe de laser que chega na amostra. Para calibrar essa variação da potência, utiliza-se um medidor de potência.

3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração Eletrônica

Para as análises das nanoestruturas metálicas, fez-se uso de um Microscópio Eletrônico de Transmissão do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP, modelo Philips CM 200 operado a 200 kV, como mostra a Figura 3.12.

Figura 3.12 – Microscópio eletrônico de transmissão usado na caracterização das NPs.

O microscópio possui um catodo de grampo de tungstênio, que ao ser aquecido emite elétrons que são acelerados pelo anodo e colimadores pelo *cilindro de Wehnelt*. O feixe eletrônico divergente é focalizado sobre a amostra pelas duas lentes condensadoras. Assim, com o condensador duplo, os elétrons deixando a ponta do catodo são focalizados na posição da amostra em uma pequena malha que pode variar de 2 a 10 μm de diâmetro. Com os feixes passando através da abertura da objetiva, é formada a primeira imagem ampliada da amostra. No plano desta imagem, a abertura designada seletora é focalizada. As lentes intermediária e projetora ampliam sucessivamente a primeira imagem mais duas vezes. A ampliação total é obtida pela multiplicação dos aumentos individuais da série de lentes. A imagem ampliada em três estágios é visível sobre o anteparo fluorescente final; quando o anteparo é levantado esta é registrada na placa fotográfica. Importante ressaltar que a colimação do feixe de elétrons só é eficaz quando o sistema está em alto vácuo. A identificação da composição da amostra é realizada pela difração por feixes de elétrons que o microscópio gera durante o ensaio; através da Equação 3.1 são identificados os elementos da difração eletrônica [20].

$$d_{hkl} = \frac{2\lambda L}{2R} \quad (3.1)$$

onde d_{hkl} são as distâncias interplanares características de cada elemento, $2R$ são obtidos através das distâncias de pontos e/ou anéis da figura de difração e $2\lambda L$ é a constante característica do feixe de elétrons do microscópio.

Para visualizar as nanoestruturas, as amostras devem ser moídas e diluídas em água. Apenas as partículas que ficam na superfície da solução são colocadas em uma microtela com carbono depositado. O feixe de elétrons é muito mais espalhado pelas partículas metálicas do que o vidro, e por isso as partículas podem ser identificadas por contraste claro-escuro nas micrografias.

4. Resultados e Discussão

4.1 Introdução

Nesta seção serão mostrados os resultados obtidos através das técnicas descritas no capítulo anterior. Primeiramente, serão discutidos aspectos como aparência e qualidade óptica dos vidros produzidos neste trabalho. Em seguida, os resultados de amostras de diferentes matrizes vítreas de germanatos produzidas com AgNO_3 , Au_2O_3 e Cu_2O serão apresentados e discutidos, de forma a elucidar os fenômenos observados.

4.2 Características das amostras produzidas

Neste trabalho foram utilizadas, conforme explicado, duas matrizes vítreas: uma pertencente ao sistema binário ($\text{GeO}_2\text{-PbO}$) e outra ao sistema ternário ($\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$). Estes vidros apresentam alto índice de refração ($\sim 1,9$), baixa energia de fônons (700cm^{-1}), alta resistência mecânica e durabilidade química.

Os espectros de absorção dos germanatos apresentam larga janela de transmissão situada entre a região do visível e do infravermelho médio. Como exemplo, apresentamos o espectro

Figura 4.1 – (a) Espectro de absorção óptica (visível e infravermelho próximo) da matriz PbO-GeO_2 . (b) Espectro de transmissão no infravermelho médio da matriz PbO-GeO_2 .

de absorção da matriz $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ nas regiões do visível e do infravermelho próximo [Figura 4.1(a)] e o espectro de transmissão da matriz na região do infravermelho entre 2,5 e 8,0 μm [Figura 4.1(b)]. Na Figura 4.1, observamos que a janela de transmissão situa-se aproximadamente entre 380 e 4500 nm. A banda posicionada em aproximadamente 3,1 μm está relacionada à presença de radicais OH^- no vidro [40].

As matrizes vítreas apresentadas foram utilizadas para a produção de vidros contendo nanoestruturas metálicas. Seguem as fotos das amostras produzidas neste trabalho.

Figura 4.2 – Fotografias das amostras da matriz GP, dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 1,0% de AgNO_3 .

Figura 4.3 – Fotografias das amostras da matriz GP, dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 2,0% de AgNO_3 .

Figura 4.4 – Fotografias das amostras da matriz GP, dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 4,0% de AgNO_3 .

Figura 4.5 – Fotografias das amostras da matriz GP, dopadas com 2,0% de AgNO_3 .

Figura 4.6 – Fotografias das amostras da matriz GP, dopadas com 5,0% de AgNO_3 .

Figura 4.7 – Fotografias das amostras da matriz GP, dopadas com 10,0% de AgNO_3 .

Figura 4.8 – Fotografias das amostras da matriz GP, dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 0,1% de Cu_2O .

Figura 4.9 – Fotografias das amostras da matriz GP, dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 0,5% de Cu_2O .

Figura 4.10 – Fotografias das amostras da matriz GP, dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 1,0% de Cu_2O .

Figura 4.11 – Fotografias das amostras da matriz GP, dopadas com 1,0% de Cu_2O .

Figura 4.12 – Fotografias das amostras da matriz GP, dopadas com 2,0% de Cu_2O .

Figura 4.13 – Fotografias das amostras da matriz GP, dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 0,5% de Au_2O_3 .

Figura 4.14 – Fotografias das amostras da matriz GP, dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 1,0% de Au_2O_3 .

Nota-se, para alguns conjuntos de amostras, que ocorre uma mudança de cor com o tratamento térmico. Isto ocorre, sobretudo, para as amostras que contêm AgNO_3 . Neste caso as amostras do sistema binário puderam ser produzidas com até 10% do reagente metálico sem que houvesse comprometimento da qualidade óptica; para o sistema ternário as amostras não ficam homogêneas.

As amostras dopadas com 1,0 e 2,0% de Cu_2O apresentam-se opacas quando produzidas usando-se a matriz binária. Por esse motivo, a concentração de Cu_2O foi reduzida até 0,1% de Cu_2O . Nestas amostras, não foi observada uma grande mudança na coloração com a variação do tempo de tratamento térmico.

Como é possível notar, não são apresentadas amostras da matriz binária dopadas com Au_2O_3 , pois após várias tentativas não foi possível obter uma amostra homogênea. Entretanto para o caso da matriz ternária puderam ser produzidas amostras com até 1,0% de Au_2O_3 . Neste caso houve pouca mudança na coloração das amostras com a variação do tempo de tratamento térmico.

Cabe ainda acrescentar que a mudança de coloração acima citada é somente um indício da ocorrência da nucleação das NP no interior do vidro.

4.3 Resultados das amostras preparadas com AgNO_3

Os resultados mostrados nesta subseção referem-se às amostras da matriz binária GP, produzidas com diversas concentrações de AgNO_3 . Para as amostras contendo 0,5% de Er_2O_3 e 0,1% AgNO_3 , alguns dos parâmetros de produção dos vidros, como a temperatura de fusão, que neste caso foi de 1050°C , diferem dos parâmetros utilizados para as amostras com outras concentrações de reagentes metálicos (cf. seção 3.1). Para as amostras com 0,5% de Er_2O_3 e 1,0% de AgNO_3 também não foi utilizado o agitador mecânico durante a fusão, pois o reagente metálico era totalmente dissolvido; isto não ocorreu para concentrações superiores de AgNO_3 , daí o motivo do uso do agitador mecânico durante a fusão, conforme explicado na seção 3.1.

Entretanto, os resultados obtidos neste primeiro conjunto de amostras, preparadas sem agitação mecânica, mostraram-se de grande importância para o entendimento do comportamento da luminescência do Er^{3+} , em especial da conversão ascendente de frequências, na presença das NPs metálicas.

Também serão mostradas nesta seção os resultados das análises dos vidros com diversas concentrações de AgNO_3 com e sem o Er_2O_3 .

4.3.1 Resultados de MET

As imagens das amostras obtidas por MET estão na Figura 4.15. Observa-se uma distribuição uniforme das NP no vidro. Os histogramas (Figura 4.16) revelam que o tamanho médio das NP é de 2,2 nm e que não sofrem alterações mensuráveis com o tempo de tratamento térmico.

Figura 4.15 – Micrografias das amostras GP dopadas com 0,5%Er₂O₃ e 1,0%AgNO₃ tratadas por 1h (à esq.) e por 39h (à dir.).

Figura 4.16 – Distribuição de tamanho das NP das amostras GP dopadas com 0,5%Er₂O₃ e 1,0%AgNO₃ tratadas por 1 e 39h.

A natureza estrutural das NP foi investigada através da difração eletrônica, mostrada nas inserções da Figura 4.15. A partir da referida técnica foi possível determinar a presença de NPs de prata na forma monocristalina, já que obtivemos um padrão de difração de pontos, a partir do qual é possível extrair os parâmetros de rede do cristal e sua orientação.

Seguem os resultados das análises de MET das amostras GP com 0,5% de Er₂O₃ e 4,0% de AgNO₃.

Figura 4.17 – Micrografia da amostra GP dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 4,0% de AgNO_3 tratadas termicamente durante 1h.

Figura 4.18 – Distribuição de tamanhos das NPs da amostra GP dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 4,0% de AgNO_3 tratadas termicamente durante 1h.

Figura 4.19 – Micrografia da amostra GP dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 4,0% de AgNO_3 tratadas termicamente durante 72h. Campo claro (à dir.) e campo escuro (à esq.).

Figura 4.20 – Micrografia da amostra GP dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 4,0% de AgNO_3 tratadas termicamente durante 72h. Campo claro (à dir.) e campo escuro (à esq.).

Figura 4.21 – Distribuição de tamanhos das NPs da amostra GP dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 4,0% de AgNO_3 tratadas termicamente durante 72h.

A análise das micrografias obtidas experimentalmente para as amostras da matriz GP dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e de 4,0% de AgNO_3 tratadas durante 1 e 72h mostraram que os tamanhos médios das NPs valem, respectivamente, 2,5 e 9,5nm. Portanto, as NPs tiveram seu tamanho médio praticamente quadruplicado para a amostra tratada durante 72h. Na amostra tratada durante 1h, é possível notar também a presença de alguns aglomerados de prata com aproximadamente 10nm de diâmetro.

Observa-se ainda que a distribuição das NPs no vidro não se dá de forma homogênea (Figura 4.19). As NPs tendem a se aglomerar em regiões preferenciais dentro do vidro. A formação de aglomerados pode afetar negativamente a luminescência; a presença de NPs maiores e formação de aglomerados causa também aumento na largura da banda de absorção de RPS, além de deslocar a RPS para comprimentos de onda maiores [2]. Tais fatos podem aumentar a probabilidade de TE dos íons de TR para as NPs, pois nestes casos, provavelmente a distância entre íons de TR e as NPs deve ser inferior a 5nm o que favorece então a diminuição da luminescência. O aumento do campo local, responsável pelo aumento da luminescência também é menor para partículas maiores [2].

As micrografias das amostras GP com 10,0% de Er_2O_3 são mostradas nas figuras que seguem.

Figura 4.22 – Micrografia da amostra GP dopada com 10,0% de AgNO₃ tratadas termicamente durante 1h (à dir.) e 72h (à esq.). A inserção mostra o padrão de difração eletrônica obtido experimentalmente.

Figura 4.23 – Distribuição de tamanho das NPs da amostra GP dopadas com 10,0% de AgNO₃ tratadas termicamente durante 1h (à dir.) e 72h (à esq.).

As amostras preparadas com 10,0% de AgNO₃ não apresentaram variação significativa no tamanho médio das NPs; estas mantiveram seu diâmetro em torno de 4,5nm. Para ambos os casos, as partículas encontradas têm formato aproximadamente esférico. Na região interna da Figura 4.22 (b) é apresentado o padrão de difração de elétrons que indica a presença de NPs policristalinas, já que neste caso foi obtido um padrão de difração em anéis.

4.3.2 Resultados das medidas de absorção óptica

Na Figura 4.24 são mostrados os espectros de absorção da amostra GP dopada com 0,5% de Er_2O_3 e 1,0% de AgNO_3 . A incorporação do érbio na sua forma iônica trivalente é observada devido à presença das bandas de absorção do óxido de terra rara, cujas transições associadas são mostradas. Uma banda adicional, localizada em 470nm está presente devido à *ressonância dos plasmons superficiais* (RPS) das NPs de prata. Sua intensidade aumenta para as amostras tratadas termicamente por um período de tempo maior. O aumento da intensidade da banda RPS indica que a concentração de NPs de prata aumenta com o tempo de tratamento térmico.

Não se observa deslocamento do pico de absorção RPS, indicando que o tamanho e a forma das NP permaneceram constantes durante o tratamento térmico.

Figura 4.24 – Espectro de Absorção das amostras GP sem prata (sem NP) e dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 1,0% de Ag_2NO_3 , tratadas termicamente por 16, 39 e 51h.

Os espectros de absorção óptica das amostras GP dopadas com 2, 5 e 10% de AgNO_3 são mostrados nas Figuras 4.25 e 4.26.

Para as amostras contendo 2,0 % de AgNO_3 , não foi observada uma banda de RPS associada às NPs de prata. Na amostra dopada com 5,0% de AgNO_3 , ocorre o aparecimento de uma tênue banda de RPS somente para a amostra tratada durante 70h.

Todavia, para a amostra dopada com 10,0% de AgNO_3 , uma intensa banda de RPS é observada nas amostras tratadas por 24, 48 e 72h. Logo, a alta concentração de AgNO_3 nesta amostra favoreceu a nucleação das nanoestruturas.

Figura 4.25 – Espectros de absorção no visível das amostras GP dopadas com 2,0% de AgNO_3 (à esq.) e 5,0% de AgNO_3 (à dir.).

Figura 4.26 – Espectros de absorção no visível da amostra GP dopadas com 10,0% de AgNO_3 .

Os espectros de absorção óptica das amostras dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 2 e 4% de AgNO_3 estão dispostos nas Figura 4.27 e 4.28.

Figura 4.27 – Espectro de absorção das amostras GP dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 2,0% de AgNO_3 .

Figura 4.28 – (à esq.) Espectro de absorção das amostras GP dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 4,0% de AgNO_3 . (à dir.) Detalhe do espectro de absorção, mostrando a banda de RPS da prata.

As bandas de absorção relacionadas às transições do nível fundamental para os níveis excitados do Er^{3+} foram identificadas em ambas as amostras. Não foi observada banda de RPS na amostra com 2% de AgNO_3 .

A amostra com 4,0% de AgNO_3 e 0,5% de Er_2O_3 , por outro lado, apresenta uma intensa banda de RPS, cuja intensidade aumenta para maiores intervalos de tempo de tratamento

térmico. Para 72h, contudo, ocorre diminuição na intensidade e alargamento da banda de RPS. Nota-se ainda que há um deslocamento em relação ao comprimento de onda da banda de RPS; isto já foi anteriormente exposto na apresentação das micrografias e comprova que há o aumento no tamanho médio das NPs nestas amostras.

O fato de não ocorrer o aparecimento da banda de RPS para a amostra dopada com 2,0% de AgNO_3 e 0,5% de Er_2O_3 chamou atenção, pois a amostra contendo 1,0% de AgNO_3 e 0,5% Er_2O_3 já apresentava a banda relacionada às NPs de prata (Figura 4.24). A única diferença entre as duas amostras foi o uso do agitador mecânico durante a fusão da amostra dopada com 2,0% de AgNO_3 e 0,5% de Er_2O_3 . Assim, foi preparada uma amostra dopada com 2,0% de AgNO_3 e 0,5% Er_2O_3 , na qual não foi realizada agitação mecânica durante a fusão dos reagentes. A comparação entre elas é mostrada na Figura 4.29, onde se observa a formação da banda de absorção de RPS para o caso onde não foi usada agitação mecânica.

Os resultados de absorção óptica confirmaram então que o uso do agitador mecânico durante a fusão dos reagentes interfere na formação da banda de RPS. Isto pode ser atribuído à incorporação da sílica proveniente da haste de quartzo que deve dificultar a nucleação da prata. Tal fato não foi observado para as amostras com 4,0% e 10,0% de AgNO_3 , também preparadas com agitação mecânica, provavelmente porque para estas concentrações a nucleação da prata se dá ainda que haja incorporação da sílica.

Figura 4.29 – Espectro de absorção de amostras GP dopadas com 0,5% Er_2O_3 e 2,0% AgNO_3 , tratadas termicamente durante 72h e produzidas com e sem agitação mecânica durante a fusão dos reagentes.

Entretanto, a amostra obtida sem agitação mecânica, para concentrações superiores a 1,0% de AgNO_3 não apresenta homogeneidade, pois o reagente metálico não é completamente dissolvido e não há como serem realizadas as medidas de emissão.

4.3.3 Resultados das medidas de emissão

As medidas de emissão de conversão ascendente de frequências foram obtidas excitando as amostras com um laser de diodo cw de 980nm. O diagrama simplificado do íon Er^{3+} (Figura 4.30) mostra o mecanismo de conversão ascendente.

Os mecanismos responsáveis pelo processo de conversão ascendente de frequências do érbio são os de Absorção do Estado Excitado e de TE, sendo o primeiro predominante em situações de baixa concentração do dopante (cf. seção 2.3.2).

No processo de absorção do estado excitado, os elétrons dos íons de Er^{3+} são excitados ao nível $^4\text{I}_{11/2}$ pelo laser. Um segundo fóton proveniente do bombeio eleva os elétrons para o nível $^4\text{F}_{7/2}$. Daí, ocorre decaimento não radiativo para os níveis $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$. A partir dos níveis $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{7/2}$ para o nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ há geração de fótons com comprimentos de onda de 530, 550 e 670 nm respectivamente.

No caso do processo de TE, dois íons de Er^{3+} são excitados para o nível $^4\text{I}_{11/2}$. Quando um dos íons decai, transfere energia para o segundo íon no estado excitado. Os elétrons deste segundo íon são então elevados ao nível $^4\text{F}_{7/2}$. A partir deste nível, ocorre liberação de fótons em 530, 550 e 670nm da mesma forma que no processo anterior.

O processo de TE depende da distância entre os íons. Como, a concentração de íons de Er^{3+} é pequena para os vidros apresentados neste trabalho, acreditamos que o mecanismo predominante no processo de conversão ascendente de frequências seja a Absorção de Estado Excitado.

A Figura 4.31 apresenta uma amostra de vidro dopada com 0,5% de Er_2O_3 excitada por um laser de 980nm (linha pontilhada). A emissão de luz verde pode ser percebida a olho nu, devido ao processo de conversão ascendente de frequências dos íons de Er^{3+} presentes no vidro.

Figura 4.30 – Diagrama de Energia simplificado do Er^{3+} indicando como ocorre o processo de conversão ascendente de frequências por Absorção do Estado Excitado e mostrando as emissões observadas este trabalho.

Figura 4.31 – Amostra de vidro GP dopada com 0,5% Er_2O_3 , sendo excitada por um laser cw de 980nm (linha pontilhada).

Os espectros de emissão para as amostras dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 1,0% de AgNO_3 tratadas durante 1, 3, 26 e 39h são mostrados na Figura 4.32.

Figura 4.32 – Espectro de emissão das amostras GP com 0,5% de Er_2O_3 e 1,0% de AgNO_3 tratadas por 1, 3, 26 e 39h.

A Figura 4.33 mostra a intensidade de luminescência da conversão ascendente de frequências em função da potência de bombeio para uma amostra GP dopada com 0,5% de Er_2O_3 e para outra amostra GP dopada com 0,5% de Er_2O_3 , 1,0% de AgNO_3 tratada termicamente durante 51h. A inclinação da reta para o primeiro caso vale 2,00 e para o segundo 2,27 (cf. seção 2.3.2). Estas medidas confirmam que dois fótons participam do processo de conversão ascendente em ambos os casos indicando que a nucleação não alterou tal mecanismo.

Figura 4.33 – Curva de intensidade de conversão ascendente de frequências, para a emissão em 530nm, em função da potência de bombeio do laser para as amostras com 0,5% de Er_2O_3 e 0,5% de Er_2O_3 e 1,0% de AgNO_3 tratada por 51h.

Para quantificar a influência da presença das NP de prata nas emissões associadas à conversão ascendente, tomamos a razão entre as integrais relativas às bandas de emissão em 530, 550 e 670nm (Figura 4.32) para todas as amostras produzidas dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 1,0% de AgNO_3 , para os diversos tempos de tratamento térmico. Pretende-se com isto comparar a interferência das nanoestruturas no crescimento relativo entre as referidas emissões associadas ao processo de conversão ascendente de frequências. Assim, temos que: $R_1 = I_{530\text{nm}}/I_{550\text{nm}}$, $R_2 = I_{530\text{nm}}/I_{670\text{nm}}$ e $R_3 = I_{550\text{nm}}/I_{670\text{nm}}$. Os resultados desta análise estão mostrados na Figura 4.34. Cabe acrescentar que para o cálculo das razões R_2 e R_3 foi usado, para a emissão em 670nm, o espectro apresentado na região interna da Figura 4.32.

Figura 4.34 – Razões normalizadas $R_1 = I_{530\text{nm}} / I_{550\text{nm}}$, $R_2 = I_{530\text{nm}}/I_{670\text{nm}}$ e $R_3 = I_{550\text{nm}}/I_{670\text{nm}}$ e das integrais associadas às emissões em função do tempo de tratamento térmico.

Os resultados mostrados na Figura 4.34 mostram que as razões R_2 e R_3 crescem não linearmente com o tempo de tratamento térmico. O aumento observado é superior a 100% para estas duas razões quando comparados os tratamentos de 3h com o de 51 h. A razão R_1 , por outro lado, mantém-se praticamente constante com o tempo de tratamento térmico.

A Figura a seguir mostra que o aumento do tratamento térmico não altera as emissões da amostra da amostra GP dopada somente com 0,5% de Er_2O_3 . Este resultado está sendo apresentado com o intuito de reforçar os resultados acima apresentados. Conclui-se assim que o aumento da luminescência é de fato decorrente da presença das nanoestruturas metálicas.

Figura 4.35 – Espectro de emissão das amostras GP com 0,5% de Er_2O_3 , sem NPs metálicas tratadas por 1, 24, 48 e 72h

Acreditamos que as bandas em 530 e 550 nm sofram maior influência das NPs de prata do que a situada em 670 nm devido a sua maior proximidade à banda de RPS ($\sim 470\text{nm}$). Assim, há um aumento maior das emissões no verde (530 e 550nm) do que na emissão do vermelho (670nm). É por isso que as razões R_2 e R_3 apresentam o aumento observado. A razão R_1 é praticamente constante, pois as bandas de emissão no verde estão próximas e a influência das NPs sobre elas deve se aproximadamente igual.

Tanto o aumento do campo local nas proximidades das NPs de prata, como a TE entre as NPs e os íons de TR podem influenciar a emissão dos íons de TR. Neste caso, como o comprimento de onda da excitação (980 nm) está longe da RPS ($\sim \lambda_{PS} = 470\text{ nm}$) e as bandas de luminescência (530, 550 e 670 nm) correspondem a comprimentos de onda maiores que λ_{PS} , nós atribuímos o aumento da conversão ascendente de frequências ao aumento do campo local na proximidade das NPs de prata. Cabe também lembrar que para o tamanho reduzido

das NP (<10nm), a TE dos íons de TR para as NPs não desempenha um papel importante; sabe-se também que o aumento do campo local é mais significativo para partículas pequenas [2, 17, 73].

Os espectros de emissão para as amostras dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 2 e 4% de AgNO_3 são mostrados nas Figuras 4.36 e 4.37.

Figura 4.36– Espectro de emissão das amostras GP com 0,5% de Er_2O_3 e 2,0% de AgNO_3 tratadas por 1, 16, 42 e 63h

Figura 4.37 – Espectro de emissão das amostras GP com 0,5% de Er_2O_3 e 4,0% de AgNO_3 tratadas por 1, 24, 48 e 72h

A influência das NP metálicas na emissão dos íons de Er^{3+} foi avaliada a partir das razões entre as integrais das bandas de emissão obtidas experimentalmente, conforme feito

anteriormente (Figuras 4.34) onde: $R_1 = I_{530nm}/I_{500nm}$, $R_2 = I_{530nm}/I_{670nm}$ e $R_3 = I_{550nm}/I_{670nm}$. Os resultados desta análise estão mostrados nas Figuras 4.38 e 4.39.

Figura 4.38 – Razões normalizadas $R_1 = I_{530nm}/I_{550nm}$, $R_2 = I_{530nm}/I_{670nm}$ e $R_3 = I_{550nm} / I_{670nm}$ das integrais associadas às emissões em função do tempo de tratamento térmico das amostras GP dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 2,0% de $AgNO_3$.

Figura 4.39 – Razões normalizadas $R_1 = I_{530nm}/I_{550nm}$, $R_2 = I_{530nm}/I_{670nm}$ e $R_3 = I_{550nm} / I_{670nm}$ das integrais associadas às emissões em função do tempo de tratamento térmico das amostras GP dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 4,0% de $AgNO_3$.

Os resultados mostrados na Figura 4.38 para a amostra com 2,0% de $AgNO_3$ e 0,5% de Er_2O_3 mostram que as razões R_2 e R_3 crescem de maneira linear com o tempo de tratamento

térmico. O aumento observado é superior a 60% para estas duas razões quando comparados os tratamentos de 1h com o de 72h. A razão R_3 , por outro lado, mantém-se praticamente constante com o tempo de tratamento térmico.

Já para a amostra dopada com 4,0% de AgNO_3 e 0,5% de Er_2O_3 (Figura 4.39), nota-se uma pequena diminuição para as razões R_2 e R_3 . A razão R_1 , da mesma forma que na amostra anterior, manteve-se constante com a variação do tempo de tratamento térmico. Neste caso, o aumento substancial do tamanho das NPs de prata e a tendência de formação de regiões com aglomerados devem provavelmente acarretar a diminuição das razões R_2 e R_3 , por motivos já expostos, atribuídos a distâncias inferiores a 5nm entre NPs e íons de TR que favorecem a TE dos íons de TR para as NPs. É interessante notar que da mesma forma que as NPs podem influenciar o aumento seletivo de algumas bandas de emissão dos íons de TR, podem também diminuir seletivamente a intensidade de outras.

4.4 Amostras preparadas com Cu_2O

4.4.1 Resultados de MET

Na Figura 4.40 estão mostradas as micrografias das amostras com 0,5% de Er_2O_3 e 0,1% de Cu_2O tratadas por 1 e 72h. A Figura 4.41 mostra os resultados da distribuição de tamanhos das NP.

Figura 4.40 – Micrografia da amostra GP dopada com 0,5% de Er_2O_3 e 1,0% de Cu_2O tratadas termicamente durante 1h (à dir.) e 72h (à esq.). Os padrões de difração eletrônica são mostradas nas inserções.

Figura 4.41 – Distribuição de tamanho das NPs da amostra GP dopada 0,5% de Er_2O_3 e 0,1% de Cu_2O tratadas termicamente durante 1h (à dir.) e 72h (à esq.).

Pela Figura 4.40, pode-se observar que ocorre a formação de NPs, aproximadamente esféricas, com tamanho médio de 3,2nm para a amostra tratada por 1h e 4,8nm para a amostra tratada por 72h. Conclui-se, neste caso, que um maior tempo de tratamento térmico favoreceu o crescimento das NPs.

Os padrões de difração eletrônica (inserções da Figura 4.40) obtidos experimentalmente confirmaram a presença de NPs de cobre, na forma cristalina.

4.4.2 Absorção Óptica

A seguir estão mostrados os resultados das amostras GP dopadas com 1,0 e 2,0 % de Cu_2O , submetidas a diferentes tratamentos térmicos.

Figura 4.42 –Espectro de absorção óptica das amostras GP dopadas com 1,0%de Cu_2O (à esq.) e 2,0% de Cu_2O (à dir.).

Os espectros de absorção das amostras dopadas com Cu_2O apresentam uma banda RPS em 800nm, associada às NPs de cobre, presentes nestas amostras. A banda de RPS, neste caso, é bastante larga (600-1200nm), abrangendo a região do espectro visível e o início do infravermelho próximo.

Também não são observadas mudanças significativas na posição e na intensidade da banda relacionada à RPS, indicando que as partículas não devem estar sofrendo alterações significativas de tamanho e forma. A concentração de NP na amostra também não está crescendo com o aumento do tratamento térmico, indicando que todos os íons de Cu^{2+} devem ter sido reduzidos a Cu^0 .

A seguir são mostrados os espectros de absorção das amostras dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e contendo diferentes concentrações de Cu_2O , submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico.

Figura 4.43 – Espectro de Absorção óptica das amostras GP dopadas com 0,1% de Cu_2O e 0,5% de Er_2O_3 e tratadas termicamente durante 1, 24, 48 e 72h.

Figura 4.44 – Espectro de Absorção óptica das amostras GP dopadas com 0,5% de Cu_2O e 0,5% de Er_2O_3 e tratadas termicamente durante 1, 24, 48 e 72h.

Figura 4.45 – Espectro de Absorção óptica das amostras GP dopadas com 1,0% de Cu_2O e 0,5% de Er_2O_3 e tratadas termicamente durante 1, 24, 48 e 72h.

Observa-se nas figuras anteriores as bandas correspondentes à absorção dos íons de Er^{3+} sobrepostas à banda de RPS relacionadas às NPs de cobre. Na amostra contendo 1,0% de Cu_2O , a banda de RPS é tão intensa que as bandas do Er^{3+} praticamente não podem ser notadas. A amostra contendo 2,0% de Cu_2O não foi produzida com Er_2O_3 devido à opacidade causada pela referida concentração do reagente metálico.

Para a amostra contendo 0,1% de Cu_2O e 0,5% de Er_2O_3 , notamos um pequeno deslocamento da posição do pico de absorção quando comparamos as amostras tratadas por 1h e por 72h. O deslocamento de 20nm pode ser atribuído ao pequeno aumento no tamanho médio das NP observado através das micrografias obtidas pelo MET. Os deslocamentos também observados para as demais concentrações de Cu_2O podem ser atribuídos ao mesmo motivo.

4.4.3 Resultados das Medidas de Emissão

A seguir estão os espectros de emissão das amostras GP dopadas com 0,1% de Cu_2O e 0,5% de Er_2O_3 tratadas por 1, 24, 48 e 72h. Estão presentes as bandas de emissão em 530, 550 e 670nm, que correspondem, respectivamente, às transições dos níveis $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$ para o nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$.

Figura 4.46 – Espectro de emissão das amostras GP com 0,5% de Er_2O_3 e 0,1% de Cu_2O tratadas termicamente por 1, 24, 48 e 72h.

A conversão ascendente do Er^{3+} foi prejudicada nesta amostra. Embora a luminescência possa ser percebida a olho nu, e tenha sua intensidade aumentada a partir de 1h, todas as emissões são bem mais fracas do que as referentes às amostras dopadas com AgNO_3 e Au_2O_3 . Cabe também acrescentar que na ausência das NPs de cobre, as emissões relativas à conversão ascendente são significativamente maiores do que as apresentadas na Figura 4.46.

Não foi possível obter os espectros de emissão das amostras dopadas com 0,5 e 1,0% de Cu_2O e 0,5% de Er_2O_3 , devido às suas baixas intensidades de luminescência. Conforme mencionado anteriormente, concentrações superiores a 0,1 % de Cu_2O impedem o processo de conversão ascendente de frequências.

Os resultados obtidos acima nos permitem concluir que as NP de cobre absorvem a maior parte da energia proveniente do bombeamento prejudicando desta forma a absorção de dois fótons pelos íons de Er^{3+} . Além disto a TE dos íons de TR para as NPs também deve ocorrer, ocasionando a queda de luminescência observada experimentalmente; tal processo deve estar sendo favorecido pela distância menor do que 5 nm entre os íons de TR e as NPs[2].

A seguir, mostramos as curvas das razões das integrais das emissões relacionadas à conversão ascendente do Er^{3+} .

Figura 4.47 – Razões normalizadas $R_1 = I_{530\text{nm}}/I_{550\text{nm}}$, $R_2 = I_{530\text{nm}}/I_{670\text{nm}}$ e $R_3 = I_{550\text{nm}} / I_{670\text{nm}}$ das integrais associadas às emissões em função do tempo de tratamento térmico das amostras GP dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 0,1% de Cu_2O .

Observando a Figura 4.47, nota-se que nenhuma das emissões foi privilegiada pela presença das NPs de cobre, como foi verificado no caso das amostras contendo NPs de prata, o que já era esperado, devido as observações acima.

As medidas da intensidade da luminescência em função das diferentes potências de bombeamento do laser não puderam ser executadas devido a baixa intensidade das emissões.

4.5 Amostras preparadas com Au_2O_3

4.5.1 Resultados de MET

Análises por MET e difração eletrônica foram realizadas nas amostras GPG dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 1,0% de Au_2O_3 tratadas por 72h. Os resultados estão mostrados nas figuras a seguir.

Figura 4.48 – Micrografias das amostras GPG dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 1,0% de Au_2O_3 tratadas termicamente durante 72h. (À esq.) Campo claro e (à dir.) campo escuro. Na inserção é mostrado o padrão de difração obtido experimentalmente.

Figura 4.49 – Distribuição de tamanho das NPs da amostra GP dopada 0,5% de Er_2O_3 e 1,0% de Au_2O_3 tratadas termicamente durante e 72h.

Observa-se a presença de NP esféricas de $\sim 4,0\text{nm}$ para a amostra tratada por 72h. Também foi verificada uma distribuição larga no tamanho médio das NP ao contrário do que foi observado para as amostras com NPs de prata e cobre.

A análise das difrações eletrônicas obtidas experimentalmente indica a presença de nanopartículas de ouro. Como a difração obtida mostra um padrão em anéis, conclui-se que as NPs são policristalinas.

4.5.2 Absorção Óptica

As Figuras 4.50 e 4.51 apresentam os espectros de absorção óptica obtidos dos vidros GPG dopados com 0,5% de Er_2O_3 e 0,5 e 1,0% de Au_2O_3 , tratadas termicamente por 1, 24, 48 e 72h.

Figura 4.50 – Espectro de Absorção óptica das amostras GPG dopadas com 0,5% de Au_2O_3 e 0,5% de Er_2O_3 e tratadas termicamente durante 1, 24, 48 e 72h.

Figura 4.51 – Espectro de Absorção óptica das amostras GPG dopadas com 0,5% de Au_2O_3 e 1,0% de Er_2O_3 e tratadas termicamente durante 1, 24, 48 e 72h.

No espectro de absorção das amostras dopadas com Au_2O_3 , não é possível observar uma banda de RPS, como foram observadas nas amostras com AgNO_3 e Cu_2O . Cabe acrescentar que o início da janela de transmissão ocorre para maiores comprimentos do que no caso da amostra GP impedindo a medida da banda de absorção referente à transição do estado fundamental para $^4\text{G}_{9/2}$ e $^4\text{G}_{11/2}$.

4.5.3 Resultados das Medidas de Emissão

Os espectros de emissão foram obtidos excitando-se as amostras com laser de 980nm e as emissões correspondentes às transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (530nm), $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (550nm) e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (670nm) foram observadas, conforme mostram as Figuras 4.52 e 4.53.

Figura 4.52 – Espectro de emissão das amostra GPG dopada com 0,5%Er₂O₃ e 0,5%Au₂O₃ tratadas termicamente por 1, 24, 48 e 72h.

Figura 4.53 – Espectro de emissão das amostra GPG dopada com 0,5%Er₂O₃ e 1,0%Au₂O₃ tratadas termicamente por 1, 24, 48 e 72h.

Foram realizadas as medidas da intensidade de fluorescência em função da potência do laser de excitação. Os resultados para o conjunto de amostras GP dopadas com 0,5% de Er_2O_3 e 0,5% de Au_2O_3 estão mostrados na figuras que seguem com os respectivos coeficientes angulares.

Figura 4.54 – Curva de intensidade de conversão ascendente de frequências, para a emissão em 530nm, em função da potência de bombeio do laser para as amostras GPG 0,5% de Er_2O_3 e 0,5% de Au_2O_3 tratada por 1h (à esq.) e 72h (à dir.).

Como pôde ser verificado pelos resultados acima, a presença das NPs não altera o mecanismo de conversão ascendente de frequências do íons de Er^{3+} confirmando que dois fótons participam do processo de conversão ascendente de frequências, como foi verificado para as amostras com NPs de prata.

Abaixo, estão mostradas os resultados das razões $R_1 = I_{550\text{nm}}/I_{530\text{nm}}$, $R_2 = I_{670\text{nm}}/I_{530\text{nm}}$ e $R_3 = I_{670\text{nm}}/I_{550\text{nm}}$, conforme feito anteriormente para as outras amostras.

Figura 4.55 – Razões normalizadas $R_1 = I_{550\text{nm}}/I_{530\text{nm}}$, $R_2 = I_{670\text{nm}}/I_{530\text{nm}}$ e $R_3 = I_{670\text{nm}}/I_{550\text{nm}}$ das integrais associadas às emissões em função do tempo de tratamento térmico das amostras GP dopadas com 0,5% Er_2O_3 e 0,5% Au_2O_3 (à esq.) e 1,0% Au_2O_3 (à dir.).

Para a amostra com 0,5% de Au_2O_3 ouro, observa-se que a emissão na região do vermelho (670nm) é mais afetada pela presença de NPs do que as emissões da região do verde. Isto representa um comportamento contrário ao observado nas amostras com NPs de prata. Entretanto, a luminescência dos íons de Er^{3+} foi menos afetada nestas amostras do que nas amostras contendo NP de prata. Para a amostra com 1,0% de Au_2O_3 o mesmo comportamento é observado.

5. Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho são apresentadas a preparação e investigação das propriedades luminescentes dos sistemas vítreos de germanato dopados com íons de érbio e contendo NPs metálicas de prata, ouro e cobre, para aplicações em dispositivos fotônicos.

O método empregado para a produção dos vidros foi composto pela fusão dos reagentes, seguido de resfriamento rápido e subsequente tratamento térmico por diferentes períodos de tempo, para a ocorrência da nucleação das NPs. Foram produzidas matrizes de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ (GP) e de $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ (GPG) usando os seguintes reagentes metálicos: AgNO_3 , Au_2O_3 e Cu_2O . Com o método de produção utilizado neste trabalho, foi possível produzir matrizes GP contendo NPs de prata e cobre e matriz GPG contendo NPs de ouro. Em todos os casos foram produzidas amostras dopadas e não dopadas com Er^{3+} .

O método de nucleação mostrou-se adequado, pois ela se deu de forma relativamente controlada. Não foram observadas variações significativas de tamanho e nem tampouco a tendência de formação de aglomerados com o aumento do tratamento térmico.

O emprego da agitação mecânica durante a etapa de fusão da matriz GP proporcionou uma melhor qualidade óptica do vidro; contudo, conforme mostrado tal procedimento pode influenciar a formação da banda de absorção devido à RPS.

Para todas as amostras preparadas com Er_2O_3 e AgNO_3 , o tamanho das NPs não foi alterado com o tratamento térmico, com exceção da amostra dopada com 4,0% de AgNO_3 e 0,5% de Er_2O_3 , onde as NPs tiveram seus tamanhos aumentados por um fator maior do que 3 (de 2,5nm para 9,5nm). As medidas de difração eletrônica mostraram a presença de NPs de prata com estrutura monocristalina. Os espectros de absorção óptica das amostras contendo NPs de prata apresentaram banda de RPS, situadas em aproximadamente 470nm, cuja intensidade cresceu com o aumento do tratamento térmico, indicando aumento da concentração de NPs de prata. Somente para a amostra contendo 4,0% de AgNO_3 e 0,5% de Er_2O_3 , observou-se alargamento e deslocamento da banda de RPS devido ao aumento do tamanho médio das NPs, o que foi corroborado pelas medidas de MET.

Foram observadas emissões relacionadas à conversão ascendente de frequências do Er^{3+} nas regiões do verde (530 e 550nm) e do vermelho (670nm), usando-se laser de 980nm para excitação. Pela **razão** das integrais das bandas de emissão em 530, 550 e 670nm, observamos que as emissões na região do verde (relacionadas às transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)

apresentaram um aumento maior do que 100% em relação à emissão em 670nm quando comparamos as amostras GP dopadas com 1,0% de AgNO_3 e 0,5% de Er_2O_3 , tratadas por 1 e 51h. Para a amostra dopada com 2,0% de AgNO_3 e 0,5% de Er_2O_3 , o aumento foi superior a 60%, quando comparadas as amostras tratadas por 1 e 72h. Este aumento acentuado da luminescência em 530 e 550nm é provavelmente devido à proximidade destas emissões que têm comprimentos de onda superiores ao do pico da banda de absorção dos plasmons superficiais ($\sim 470\text{nm}$). Para emissões com comprimentos de onda inferiores a este valor, processos de transferência de energia entre os íons de TR e as NPs predominariam e as emissões teriam suas intensidades diminuídas. A amostra dopada com 4,0% de AgNO_3 e 0,5% de Er_2O_3 apresentou uma pequena diminuição da luminescência para as emissões em 530 e 550nm, em relação à emissão em 670nm. Este efeito pode ser atribuído ao aumento de tamanho das NPs com o tratamento térmico e tendência de formação de agregados; nestes casos, sabe-se pela literatura que o aumento do campo local é pequeno e a TE entre os íons de TR e as NPs é significativo.

As amostras dopadas com 1,0% de Au_2O_3 apresentaram NPs de aproximadamente 4,0nm. Os espectros de absorção óptica dessas amostras não mostraram nenhuma banda relacionada à presença das NPs de ouro; entretanto, foram observadas NPs de ouro pela análise de MET. Podemos atribuir a ausência das bandas de absorção dos RPS a uma pequena nucleação das NPs. As razões entre as integrais das bandas de emissão mostraram que ocorre maior aumento da emissão em 670nm, do que em 530 e 550nm. Novamente, como no caso anterior, atribuímos o aludido aumento à proximidade da luminescência de 670nm com a banda de absorção do plasmon do ouro, normalmente situada em torno de 600nm.

As amostras GP apresentaram NPs de cobre com tamanho médio de 3,0nm para amostra tratada durante 1h, e de 5,0 nm para amostra tratada por 72h. Foi observada uma intensa e larga banda de absorção de RPS associada à presença dessas NPs, mesmo para pequenas concentrações do dopante Cu_2O que cresce pouco com o aumento do tratamento térmico. As emissões associadas à conversão ascendente de frequências do Er^{3+} só foram verificadas na amostra dopada com 0,1% Cu_2O com intensidades significativamente menores do que as observadas nas amostras preparadas com AgNO_3 e Au_2O_3 . Neste caso, o comprimento de onda de bombeamento (980nm) está em ressonância com os PS; como resultado, ocorre uma intensa absorção de luz pelas NPs metálicas, impedindo o processo de conversão ascendente de frequências dos íons de érbio e causando uma diminuição na luminescência observada.

O processo pelo qual a conversão ascendente de frequências ocorre deve ser, majoritariamente, devido à absorção de estado excitado, já que a concentração de Er^{3+} na

amostra é pequena em todos os casos estudados. Neste processo ocorre a absorção de dois fótons de 980nm e este número não é afetado pela presença de NPs no vidro, conforme observado pelos resultados das medidas da luminescência com a variação da potência de excitação das amostras.

Cabe acrescentar que o comprimento de onda do bombeamento, 980nm, é maior do que comprimento de onda de RSP da prata (470nm) e do ouro (600nm), o que indica que o aumento da luminescência é causado majoritariamente pelo aumento do campo local. Ressalta-se ainda que para pequenas dimensões da NPs, o aumento do campo local é maior e a TE entre os íons de TR e as NPs não desempenha papel importante.

Conclui-se, portanto, que as emissões com comprimentos de onda mais próximos ao da RPS são mais afetadas pela presença das NPs. A distância entre os íons de TR e as NPs também é um importante parâmetro. Para distâncias entre NP e TR muito pequenas ($< 5\text{nm}$), conforme mostrado na literatura, os processos de TE dos íons de TR para as NPs são favorecidos e ocorre diminuição na luminescência do íon de TR; para distâncias entre 5 e 20nm, aproximadamente, o efeito de campo local e aumento das taxas radiativas é, por outro lado, predominante, causando um aumento na luminescência do íon de TR.

Nos vidros apresentados neste trabalho, podem existir íons de TR muito próximos as NPs, para os quais a diminuição da luminescência é predominante e outros íons à distâncias que favoreçam o aumento da luminescência. Assim, os resultados de luminescência obtidos experimentalmente, são decorrentes da concorrência de todos os efeitos descritos como aumento do campo local, TE entre íons de TR e NPs e aumento de taxa radiativa.

A nucleação das NPs não depende apenas dos parâmetros de produção e tratamento térmico das amostras. A matriz desempenha um papel fundamental na nucleação das NPs metálicas, pois ela também limita a difusão dos íons metálicos, causando influência no crescimento das NPs.

Por fim, concluímos que as NP desempenham um papel importante para o aumento da luminescência associada à conversão ascendente de frequências do érbio, permitindo o desenvolvimento de novos materiais com aplicações em nanofotônica.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, podemos apresentar:

- Preparação de amostras contendo NPs de diversas naturezas e dopadas com diferentes íons de TR, objetivando o estudo da influência das NPs metálicas nas diferentes emissões dos íons de TR;
- Alterar o método de nucleação das NPs no vidro, verificando a influência da mudança do processo de tratamento térmico no tamanho e forma das NPs obtidas;
- Produzir nucleação das NPs por meio de laser de femtosegundos;
- Estudo das propriedades ópticas não lineares dos vidros;
- Produção de filmes finos vítreos nanoestruturados, utilizando como alvos as matrizes vítreas apresentadas neste trabalho, contendo NPs metálicas, para a produção de guias de onda nanoestruturadas;
- Produção de fibras ópticas nanoestruturadas, a partir de precursores preparados através do método de produção apresentado neste trabalho;

7. Referências Bibliográficas

- [1] Miller, John C.; Serrato R.; Cardenas, J. M. R. e Kundahl, G., **The handbook of nanotechnology business, policy, & intellectual property law**, Wiley, New Jersey, 2005.
- [2] Prasad, P.N., **Nanophotonics**, Wiley, New Jersey, 2004.
- [3] O.V. Salata, **Applications of nanoparticles in biology and medicine**, Journal of Nanobiotechnology, 30 April 2004, 2, 2004.
- [4] Poole, Charles P. e Ovens, Frank J., **Introduction to nanotechnology**, Wiley, New Jersey, 2003.
- [5] Goddard, Willian A. et al, **Handbook of nanoscience, engineering, and technology**, CRC Press, New York, 2003.
- [6] B. Bharat, **Springer Handbook of Nanotechnology**, Springer, Berlin, 2004.
- [7] Wolf, E. L., **Nanophysics and nanotechnology – An introduction of modern concepts in Nanoscience**, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [8] Schechter, B., **Bright New World**, New Scientist, 26 April 2003, New York, p. 31-33, 2003.
- [9] Atwater, Harry A., **The promise of plasmonics**, Scientific American, April 2007, p.38-45, New York, 2007.
- [10] Chiasera A. et al, **Assesment of spectroscopic properties of erbium ions in a soda-lime silicate glass after silver-sodium exchange**, Optical Materials, vol. 27, p. 1743-1747 2005.
- [11] Lipinska-Kalita K. E. et al, **Synthesis and characterization of metal-dielectric composites with nanoparticles embedded in a glass matrix: A multitechnique approach**, J. Appl. Phys., vol. 98, p. 54301, 2005.
- [12] Hofmeister, H. et al., **Synthesis of nanosized silver particles in ion-exchanged glass by electron beam irradiation**, Appl. Phys. Lett., vol. 70, n. 13, p. 1694-1696, 1997.
- [13] Fu G. et al, **Controllable optical properties of Au/SiO₂ nanocomposite induced by ultrasonic irradiation and thermal annealing**, Appl Phys. Lett., vol. 83, n. 1, p. 36-38, 2003.
- [14] Hamanaka Y. et al, **Ultrafast response of nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glasses**, Appl. Phys. Lett., vol. 75, n. 12, p. 1712-1714, 1999.

- [15] Naranjo, L. P. et al, **Enhancement of Pr^{3+} luminescence in PbO-GeO_2 glasses containing silver nanoparticles**, Appl. Phys. Lett., vol 87, p. 241914, 2005.
- [16] Kalkman, J., N, **Coupling of Er ions to surface plasmons on Ag**, Appl. Phys. Lett., vol. 86, p. 41113, 2005.
- [17] Hayakawa T., Selvan S. T. e Nogami M., **Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu^{3+} -doped SiO_2 glass**, Appl. Phys. Lett., vol. 74, n. 11, p. 1513-1515, 1999.
- [18] Strashhöfer C. e Polman A., **Silver as a sensitizer for erbium**, Appl. Phys. Lett. vol 81, n. 8, p.1414-1416, 2002.
- [19] da Silva, D.M. et al, **Frequency upconversion in Er^{3+} doped PbO-GeO_2 glasses containing metallic nanoparticles**, Appl. Phys. Lett., vol. 90, p. 81913, 2007.
- [20] Pinto, R.A., **Produção de vidros de telureto com nanopartículas**, Trabalho de conclusão de curso, Fatec-SP, São Paulo, 2006.
- [21] Silva, A. P. B., **Fabricação e Caracterização dos Sistemas vítreos $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ e $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ para Dispositivos Ópticos nas Janelas de $1.3\mu\text{m}$ e $1.5\mu\text{m}$** , Dissertação (Mestrado). Instituto de Física “Gleb Wataghin”; Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 1998.
- [22] Holloway, P. G. **The Physical properties of Glass**, Wykeham Publications (London) Ltda, 1973.
- [23] Sánchez, J. et al.; **IV Pricit (Nanotecnología en Espanha) – Plan Regional de Ciencia y Tecnologia de la Comunidad de Madrid**, 2005.
- [24] Kobayashi, R. A., **Produção de vidros de telureto dopados com itérbio para aplicações na região do infravermelho**, Trabalho de conclusão de curso – FATEC-SP, São Paulo, 2005.
- [25] Alvez, O. L.; Gimenez, I. F.; Mazali, I, O. **Vidros**, Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. Edição especial – Maio 2001.
- [26] Goldschmidt, V.M., **Crystal structure and chemical constitution.**, Trans. Faraday Soc., vol. 25, p. 253-283, 1929.
- [27] Plumet, E., **La formation de systemes pseudo-vitreux et pseudo-cristallins.**, Silic. Indutr., vol. 32. p. 5-13, 1967.
- [28] Zacharizsen, W.H., **The atomic arrangement in glass.** J. Am. Ceram. Soc, vol. 30, p. 277-281, 1947.
- [29] Lapp, J. C., Dumbaugh, W. H., **Heavy-Metal Oxide Glasses**, J. Am. Ceram. Soc., vol. 75, p. 2315-2326, 1992.

- [30] Zheng, H., Xu, R. e Mackenzie, J.D., **Glass Formation and Glass Structure of $\text{BiO}_{1.5}\text{-CuO-Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O}$ System**, J. Mater. Res., vol. 4, p. 911-915, 1989.
- [31] Tatsumisago, M., et al, **Crystallization Kinetics for Quenched Bi-Ca-Sr-Cu-O Glasses**, Appl. Phys. Lett., vol. 55, p. 600-602, 1989.
- [32] Margaryan, A., Piliavin, M.A., **Germanate Glasses: Structure, Spectroscopy and Properties**, Artech House, Boston, 1993.
- [33] Henderson, G.S., **The Germanate anomaly: What do we know?**, J. Non. Cryst. Solids, vol. 353, p. 1695-1704, 2007.
- [34] Henderson, G.S. e Wang, H. M., **Germanium coordination and the germanate anomaly**, Eur. J. Mineral, vol. 14, p. 733-744, 2002.
- [35] Witkowska, A. et al, **Germanate anomaly in heavy metal oxide glasses: an EXAFS analysis**, J. Non-Cryst. Solids, vol. 352, p. 4356-4361, 2006.
- [36] de Araújo, Cid B. et al, **Picosecond third-order nonlinearity of lead-oxide glasses in the infrared**, Appl. Phys. Lett., vol. 87, p. 221904, 2005.
- [37] Kassab, L.R.P. et al, **Enhancement of second-order optical susceptibilities of Er doped germanate glasses**, Opt. Comm., vol. 269, p. 148-151, 2007.
- [38] de Araújo, Cid B., **Giant third-order nonlinearity of lead and germanium based films in the visible and in the infrared**, Appl. Phys Lett., vol. 101, 66103, 2007.
- [39] M. Piasecki et al, **DSC and non-linear monitoring of the glass transitions in $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ doped by erbium**, Materials Letters, vol. 61, p. 2943-2946, 2007.
- [40] Kassab, L.R.P. et al, **Optical Properties of Er^{3+} doped $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ glass: Effect of doping with Bi_2O_3** , J. Opt. Comm., vol. 269, p. 356-361, 2007.
- [41] Cacho, V.D.D. **Caracterização de materiais vítreos de germanato dopados com itérbio para uso em circuitos optoeletrônicos**, Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- [42] Cacho, V.D. et al, **Blue cooperative luminescence properties in Yb^{3+} doped $\text{GeO}_2\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3$ vitreous system for the production of thin films**, J. Thin Solid Films, vol. 515, p. 764-767, 2006.
- [43] Preto, A.O., **Estudo de novos materiais vítreos de germanato dopados com íons de érbio**, Trabalho de conclusão de curso, Fatec-SP, São Paulo, 2005.
- [44] Kassab, L.R.P. et al, **Optical properties and infrared-to-visible upconversion in Er^{3+} -doped $\text{GeO}_2\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3$ glasses**, J. Non-Cryst. Solids, vol. 351, p. 3468-3475, 2005.
- [45] Hora, W.G., **Novos vidros de germanato dopados com érbio para aplicações em 1500nm**, Trabalho de Conclusão de Curso, Fatec-SP, São Paulo, 2006.

- [46] Bomfim Júnior, F.A., **Produção e caracterização de fibras ópticas de germanato dopadas com íons de érbio**, Trabalho de conclusão de curso, Fatec-SP, São Paulo, 2006.
- [47] Assumpção, T. A. A. et al, **Estudo da emissão azul em amostras de germanato codopadas com $\text{Tm}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}:\text{Nd}^{3+}$** , Boletim Técnico da FATEC – SP, junho de 2007. (*aceito para publicação*).
- [48] Riaño, L.P.N., **Preparação e caracterização óptica e vidros com nanoestruturas de prata dopados com terras raras**, Tese (Doutorado), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.
- [49] Zhong Min, Y. et al, **Optical transitions in Er^{3+} doped lead germanate glasses**, Chinese Physics, vol. 13, n. 3, p. 401-408, 2003.
- [50] Balda R. et al, **Laser spectroscopy of Nd^{3+} ions in $\text{GeO}_2\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3$ glasses**, Physical Review B, vol. 61, n. 5, p. 3384-3390, 2000.
- [51] Pan, Z., **Studies of Er^{3+} doped germanate-oxyfluoride and tellurium-germanate-oxyfluoride transparent glass ceramics**, J. Non-Cryst. Solids, vol. 352, p 801-806, 2006.
- [52] Sun, H. et al, **Composition dependent frequency upconversion luminescence in Er^{3+} -doped oxychloride germanate glasses**, J. Solid State Comm., vol. 133, p. 753-757, 2005.
- [53] Xiao K. e Yang, Z., **Blue Cooperative luminescence in Yb^{3+} -doped barium gallogermanate glass excited at 976nm**, J. Fluorescence, vol. 16, p. 755-759, 2006.
- [54] Wachtler, M. et al, **Optical Properties of Rare-Earth Ions in Lead Germanate Glasses**, J. Am. Ceram. Soc., vol 81[8], p. 2045-20052, 1998.
- [55] Ivanova, Z.G., **Low-temperature Er^{3+} emission in Ge-S-Ga glasses excited by host absorption**, J. Non-Cryst. Solids, vol. 353, p. 1418-1421, 2007.
- [56] Menezes, L.C., **A matéria:uma aventura do espírito – fundamentos e fronteiras do conhecimento físico**, Ed. Livraria da Física, 1ª ed., São Paulo, 2005.
- [57] Zernike, F. e Midwinter, J.E., **Applied Nonlinear Optics**, Wiley, New York, 1973.
- [58] Koechner, W., **Solid State Engineering**, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [59] Zhao, S.Wang, X., Xu, S. e Hu, L., **Frequency upconversion of Er^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ glass**, Chalcogenide Letters, vol. 2, n. 10, p. 97-100, 2005.
- [60] de Araújo, Cid B. et al, **Infrared-to-visible CW frequency upconversion in Er^{3+} -doped fluoroindate glasses**, Appl. Phys. Lett., vol. 68 (5), p.602-604, 1996.
- [62] Hutter, Eliza e Fendler, J. H., **Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance**, Advanced Materials, vol. 16, n. 19, p. 1685-1706, 2004.

- [63] Yang, L. et al, **Fine structure of the plasmon resonance absorption peak of Ag nanoparticles in partially oxidized Si matrix**, App. Phys. Lett., vol. 78, n. 1, p. 102-104, 2001.
- [64] Abdolvand, A., **Modification of Optical and structural properties of glass containing silver nanoparticles via dc electric field and moderately elevated temperatures**, Dissertation (*doktor rerum nanturalium*), Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 2006.
- [65] Mock. J.J. et al, **Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles**, J. Chem. Phys., vol. 116, n. 15, p. 6755-6759, 2002.
- [66] Qu, S. et al, **Metal nanoparticle precipitation in periodic arrays in Au₂O-doped glass by two interfered femtosecond laser pulses**, Appl. Phys. Lett., vol. 84, n. 12, 2004.
- [67] Podlipensky, A. et al, **Dissolution of Silver Nanoparticles in Glass through an Intense dc Electric Field**, J. Phys. Chem. B, vol. 108, p. 17699-17702, 2004.
- [68] Qu, S. et al, **Optical nonlinearities of space selectively precipitated Au nanoparticles inside glass**, Chem. Phys. Lett., vol. 368, p. 352-358, 2003.
- [69] Kaganovskii, Yu. et al, **Optical recording in silver-doped glasses by femtosecond laser**, Appl. Phys. Lett., vol. 83, n. 3, p. 554-556, 2003.
- [70] Antonov, I., **Fabrication of microlenses in Ag-doped glasses by a focused continuous wave laser beam**, J. Appl. Phys., vol. 93, n. 5, p. 2343-2348, 2003.
- [71] Malta, O.L., **Energy Transfer between molecules and small metallic particles**, Phys. Lett., vol. 114A, n. 4, 1986.
- [72] Malta, O.L., **Emission yield enhancement for non-linear processes in the presence of small metallic particles**, Phys. Lett., vol. 114A, n. 4, 1986.
- [73] Malta, O.L. e dos Santos, M.A.C., **Theoretical analysis of the fluorescence yield of rare earth ions in glasses containing small metallic particles**, Chem. Phys. Lett., vol. 174, n.1, p. 13-18, 1990.
- [74] Hu, J. et al, **In situ diffraction study of the thermal expansion of silver nanoparticles in ambient air and vacuum**, Appl. Phys. Lett., vol. 86, p. 151915, 2005.
- [75] Innocenzi, P. et al, **Microstructural characterization of gold-doped sílica-titania sol-gel films**, Thin Solid Films, vol. 279, p. 23-28, 1996.

APÊNDICE A – PARTICIPAÇÕES EM CONFERÊNCIAS E PUBLICAÇÕES

APRESENTAÇÕES EM CONGRESSOS

- Davinson Mariano da Silva, Luciana Reyes Pires Kassab, Stefan. R. Lüthi, Cid B. de Araújo, Anderson S.L.Gomes, **Investigation of the optical properties of infrared-to-visible upconversion in Er^{3+} doped PbO-GeO_2 glasses containing silver nanoparticles** – *Apresentado em forma de pôster no V Encontro da SBPMAT (Sociedade Brasileira de Materiais) em outubro de 2006 – Florianópolis - SC;*
- Davinson Mariano da Silva, Luciana Reyes Pires Kassab, Stefan. R. Lüthi, Cid B. de Araújo, Anderson S.L.Gomes, Maria José Velenzuella Bell, **The influence of metallic nanoparticles in the infrared-to-visible upconversion in Er^{3+} doped PbO-GeO_2 glasses**, *apresentado na forma de pôster no “XXI International Congress on Glass”, em julho de 2007 – Estrasburgo, França.*

PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

- Davinson Mariano da Silva, Luciana Reyes Pires Kassab, Stefan. R. Lüthi, Cid B. de Araújo, Anderson S. L. Gomes, Maria José Velenzuella Bell, **Frequency upconversion in Er^{3+} doped PbO-GeO_2 glasses containing metallic nanoparticles** – *Applied Physics Letters, vol. 90, 81913, 2007;*
- M. Piasecki, I.V.Kityc, P. Bragiel, Luciana Reyes Pires Kassab, Davinson Mariano da Silva, **DSC and non-linear monitoring of the glass transitions in $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ doped by erbium**, *Materials Letters, vol. 61, p. 2943-2946, 2007;*
- Ricardo Almeida Pinto, Davinson Martiano da Silva, Luciana Reyes Pires Kassab e Cid B. de Araújo, **Eu^{3+} luminescence in tellurite glasses with gold nanostructures**, *Optics Communications, 2008. (Aceito para publicação)*