UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA - EPUSP
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

DANIEL KENDJI KUMADA

Compósitos metal-dielétrico a partir de sistemas vítreos de germanato codopados
com íons de $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ com nanopartículas metálicas para produção de dispositivos
fotônicos

SÃO PAULO

2021

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA - EPUSP
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

DANIEL KENDJI KUMADA

VERSÃO CORRIGIDA

Compósitos metal-dielétrico a partir de sistemas vítreos de germanato codopados com íons de $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ com nanopartículas metálicas para produção de dispositivos fotônicos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Microeletrônica

Orientadora: Prof^a. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

SÃO PAULO

2021

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

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 5 de abril de 2021

Assinatura do autor: Daniel Kendji Kumada

Assinatura do orientador: Osvaldo Luiz Furukawa

Catálogo-na-publicação

Kumada, Daniel Kendji

Compositos metal-dielétrico, a partir de sistemas vítreos de germanato codopados com íons de $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ com nanopartículas metálicas para produção de dispositivos fotônicos / D. K. Kumada -- versão corr. -- São Paulo, 2021.

116 p.

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

1.Amplificadores ópticos 2.Vidros 3.Terras-raras 4.Fotônica
5.Nanopartículas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

KUMADA, D. K. Compósitos metal-dielétrico a partir de sistemas vítreos de germanato codopados com íons de $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ com nanopartículas metálicas para produção de dispositivos fotônicos. Dissertação apresentada no programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção da titulação de Mestre em Ciências, área de concentração em Microeletrônica.

Aprovado em: 19/02/2021

Banca Examinadora

Prof^ª. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

Instituição: Faculdade de Tecnologia de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Prof^ª. Dra. Ana Neilde Rodrigues da Silva

Instituição: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Prof^ª. Dra. Vanessa Duarte Del Cacho

Instituição: Faculdade de Tecnologia de São Paulo

Julgamento: Aprovado

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Rourine, ao meu falecido pai Edson, minha tia Marcia, meus irmãos Felipe e Karina, minha avó Lúcia e todos da minha família pelo amor, incentivo e apoio incondicional durante todos meus anos de estudo, e a todos os membros da família Kumada.

À minha ilustríssima orientadora Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab, por me apoiar, me acolher em seu laboratório e me guiar durante os meus primeiros anos de carreira científica.

Ao Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva pelo auxílio na elaboração do arranjo experimental utilizado neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Leonardo Bontempo pela deposição de ouro em amostra pela técnica sputtering.

Ao Dr. Marcelo Nakamura do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do IQ-USP pelas medidas de AFM.

Aos Mestres José Augusto Martins Garcia, Camila Dias da Silva Bordon, Maylon Miranda Martins pela ajuda e companheirismo.

Agradecimento em especial à Evelyn, Renato, Marcos, Fábio, Guilherme, Dante, Filipe, Rômulo, Mayumi, Caroline, e à Profa. Dra. Vanessa Duarte Del Cacho pelo apoio, incentivo, amizade, bom humor, conhecimento e cafés da tarde que fazem o dia-a-dia no laboratório ser sempre alegre e agradável.

Às minhas cachorras Kitty e Kathy, pela infinita alegria que me proporcionam apesar da enorme bagunça que fazem no quintal e ao gato negro Tobias.

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

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia- INCT | Fotônica do CNPq pela compra de materiais permanentes e de consumo.

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento e a conclusão.

“Where there's a will, there's a way, kinda beautiful
And every night has its day, so magical
And if there's love in this life, there's no obstacle
That can't be defeated.”

(Avicii)

RESUMO

O presente projeto tem como objetivo a produção e caracterização de compósitos metal-dielétrico, a partir de sistemas vítreos de germanato codopados com íons de $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ para produção de amplificador óptico que opere nas regiões do visível e do infravermelho. O procedimento apresentado neste trabalho faz uso das amostras na forma de bulk produzidas pelo método da fusão seguido de resfriamento rápido, e permite avaliar o potencial do material antecipadamente, com método mais simples, sem que sejam produzidas guias de onda que normalmente necessitam de métodos mais dispendiosos (escrita com laser de fs, processos convencionais da microeletrônica que necessitam de sala limpa, dentre outros). Tal procedimento foi usado anteriormente com sucesso pelo grupo motivando assim a presente pesquisa.

A matriz vítrea estudada é composta por 60,0 GeO_2 - 40,0 PbO (% em peso) na forma bulk dopada com íons de Er^{3+} e Yb^{3+} e uma camada de filme fino de ouro depositada por sputtering.

As amostras foram caracterizadas através de medidas de absorção óptica e de emissão óptica nas regiões do espectro visível e infravermelho que comprovaram a incorporação dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} . Através das medidas de emissão óptica, para a amostra dopada com 1,0% Er_2O_3 e 1,0% Yb_2O_3 , observou-se um aumento de ~250% na emissão do espectro do infravermelho, quando comparado com a amostra dopada com apenas 1,0% Er_2O_3 . Para o visível este aumento foi de ~ 1000%.

Medida de Microscopia de Força Atômica (AFM) foi utilizada para comprovar a camada de filme fino formada por ilhas de ouro com altura de ~11,5 nm.

No caso da medida de ganho relativo em 1545 nm a introdução do itérbio proporcionou um de aumento de 300% em relação à amostra somente com 1% Er_2O_3 . Entretanto, o filme fino de ouro depositado não apresentou influência no ganho relativo em 1545 nm. Para as medidas de ganho em 545 nm, a inclusão de 1% Yb_2O_3 propiciou um aumento de 50% em relação à amostra somente com 1% Er_2O_3 e a deposição de filme fino de ouro gerou um aumento de ~100% no ganho relativo em relação à amostra somente com 1% Er_2O_3 e 1% Yb_2O_3 , em ambos os casos de camada mais fina e mais espessa de ouro. A camada de ouro formada por ilhas atuou como um espelho rugoso que contribuiu para aumentar a emissão estimulada fazendo o ganho relativo crescer em 545 nm.

Palavras-chaves: fotônica, érbio, itérbio, germanato, nanopartículas, ganho.

ABSTRACT

The present project aims at the production and characterization of metal-dielectric composites, from germanate glass systems doped with Yb^{3+} / Er^{3+} ions for the production of optical amplifiers that operates in the visible and infrared regions. The procedure presented in this work makes use of samples in the form of bulk produced by the melting quenching technique followed by rapid cooling, and allows to evaluate the potential of the material in advance, without producing waveguides that normally require more expensive methods (fs laser written, conventional microelectronic processes that require a clean room, among others). This procedure was successfully used in the past by the group, thus motivating the present research.

The glass matrix studied is composed of 60.0 GeO_2 - 40.0 PbO (% by weight) in bulk form, doped with ions of Er^{3+} and Yb^{3+} and a thin film layer of gold deposited by sputtering.

The samples were characterized by optical absorption and optical emission measurements in the regions of the visible and infrared spectrum that proved the incorporation of Er^{3+} and Yb^{3+} ions. Through the optical emission measurements, for the sample doped with 1.0% Er_2O_3 and 1.0% Yb_2O_3 , an increase of ~ 250% in the emission of the infrared spectrum was observed, when compared with the sample doped with only 1, 0% Er_2O_3 . For the visible, this increase was of ~ 1000%.

Atomic force microscopy (AFM) measurement was used to prove the thin film layer made of gold islands of ~ 11.5 nm height.

For the relative gain measurement in 1545 nm, the introduction of ytterbium provided an increase of 300% in relation to the sample with only 1% Er_2O_3 . However, the thin film of gold deposited had no influence on the relative gain at 1545 nm. For the gain measurements at 545 nm, the inclusion of 1% Yb_2O_3 provided an increase of 50% in relation to the sample with only 1% Er_2O_3 and the deposition of the thin gold film, generated relative gain increase of ~100%, in relation to the sample with only 1% Er_2O_3 and 1% Yb_2O_3 , in both cases, for the thinner and the thicker layer of gold. The gold layer formed by islands acts as a rugged mirror that contributes to the stimulated emission increase making the relative gain grow at 545 nm.

Key-words: photonic, erbium, ytterbium, germanate, nanoparticles, gain.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Obsidianas permitiram que o homem na Idade da Pedra pudesse confeccionar ferramentas de corte para uso doméstico e para sua defesa.	31
Figura 2.2- Vitral da catedral de Chartres-França.	32
Figura 2.3 Analogia bidimensional esquemática para ilustrar a diferença entre: a) estrutura regular repetida do cristal e (b) rede caótica do vidro de mesma composição.	33
Figura 2.4 Processo de formação de um material vítreo ou cristalino.	35
Figura 2.5 Tabela periódica dos elementos, com destaque para as terras-raras.	37
Figura 2.6 Alguns dos elementos terras-raras de alta pureza.	38
Figura 2.7 Diagrama de Pauling.	39
Figura 2.8 Cristal de érbio.	41
Figura 2.9 Diagrama esquemático de um amplificador óptico de fibra dopada.	42
Figura 2.10 Representações (a) Emissão Espontânea e (b) Emissão Estimulada.	43
Figura 2.11 - Níveis de energia do Er^{3+}	43
Figura 2.12 Representação dos processos de conversão ascendente, por transferência de energia (TE) e absorção do estado excitado (AEE).	46
Figura 2.13 Representação dos processos de conversão ascendente por sensibilização cooperativa (SC) e luminescência cooperativa (LC).	46
Figura 2.14 Diagrama de energia simplificado do Er^{3+} mostrando o processo de conversão ascendente por absorção do estado excitado.	48
Figura 2.15 Diagrama de transferência de energia $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ por conversão ascendente.	49
Figura 2.16 Representações dos processos de Down-shifting para (a) sistema dopado apenas com um íon e (b) sistema codopado.	50
Figura 2.17 Representações dos processos de Quantum Cutting para (a) sistema dopado apenas com um íon e (b), (c) e (d) sistemas codopados.	51
Figura 2.18 Diagrama de energia do Er^{3+} mostrando o processo de conversão descendente.	52

Figura 2.19 Diagrama de transferência de energia Yb^{3+} - Er^{3+} por conversão descendente.....	53
Figura 2.20 Representação da oscilação plasmônica de uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons livres em relação ao núcleo.	54
Figura 2.21 Espectro de absorção de nanopartículas de prata com diferentes formas e tamanhos após cronocoulometria.	55
Figura 2.22 Espectro de absorção de nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos.	56
Figura 2.23 Representação do efeito de campo local em torno de uma nanopartícula causado pela excitação de uma radiação externa.	57
Figura 2.24 Diagrama de cromaticidade CIE.....	58
Figura 2.25 Diagrama de cores com os modelos de cromaticidade.....	59
Figura 2.26 Diagrama de cores CIE com eixo de intensidade.	60
Figura 3.1 Etapas dos processos de produção das amostras.	63
Figura 3.2 - Béqueres utilizados para a pesagem dos reagentes.	64
Figura 3.3 - (a) Balança digital e (b) cadinho de alumina.....	64
Figura 3.4 - Cadinho com reagente sendo colocado no forno para fusão.....	65
Figura 3.5 - Processo de derramamento.....	66
Figura 3.6 - Molde de latão polido com o formato bruto da amostra desejado.	67
Figura 3.7 – Politriz.	68
Figura 3.8 - (a) Lixas d'água e (b) granulometria (400, 1200, 200).	68
Figura 3.9 - Tamanho da amostra 8 mm x 2,5 mm x 3 mm.....	69
Figura 3.10 - (a) Paquímetro digital e (b) Ferramenta de corte.	69
Figura 3.11 - (a) Suspensão de óxido de alumínio (9,5 μm) e (b) Feltro da politriz.	70
Figura 3.12 - Equipamento de RF magnetron sputtering (FATEC-SP).....	71
Figura 3.13 - Equipamentos para medição de absorção óptica.....	72
Figura 3.14 Esquema do arranjo experimental utilizado para medidas de emissão.	73

Figura 3.15 Medida de emissão para o espectro do infravermelho da amostra GP com 1% Er^{3+} e 1% Yb^{3+} .	74
Figura 3.16 Medida de emissão para o espectro do visível da amostra GP com 1% Er^{3+} e 1% Yb^{3+} .	75
Figura 3.17 Esquema do arranjo experimental utilizado para medidas de emissão em função da distância da borda da amostra.	76
Figura 3.18 Varredura da emissão da amostra em profundidade.	76
Figura 3.19 Curva de cores padrão CIE para os vetores $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.	77
Figura 3.20 Diagrama de cores CIE com ponto correspondente a cor branca.	78
Figura 3.21 - Microscópio LensAFM (NanoSurf) acoplado ao controlador C3000 (NanoSurf).	79
Figura 3.22 Arranjo: primeira tentativa de obtenção de ganho relativo nas amostras.	80
Figura 3.23 Arranjo: segunda tentativa de obtenção de ganho relativo nas amostras.	81
Figura 3.24 Arranjo: final para de obtenção de ganho relativo nas amostras com laser de bombeio de 1W.	82
Figura 4.1- Espectro de absorção na região do visível e infravermelho de amostras GP, dopadas com 1Er e 1Er 1Yb.	83
Figura 4.2 - Espectro de emissão na região do visível das amostras GP, dopadas com 1Er e 1Er 1Yb.	85
Figura 4.3 – Espectro de emissão na região do infravermelho das amostras GP, dopadas com 1Er e 1Er 1Yb.	85
Figura 4.4 Intensidade da emissão do Er^{3+} em 1,54 μm e 545 nm em função da potência de bombeio de 980 nm.	86
Figura 4.5 Intensidade em função da concentração de Er^{3+} e Yb^{3+} em vidros teluritos codopados: (a) Intensidade em 1,54 μm em função das concentrações de Er^{3+} e Yb^{3+} b) intensidade da conversão ascendente referente a transição do nível $^4\text{S}_{3/2}$ para o nível $^4\text{I}_{15/2}$ em função das concentrações de Er^{3+} e Yb^{3+} .	87

Figura 4.6 - Espectro de emissão na região do visível da amostra GP contendo 1Er 1Yb em função da distância da borda (amostra sem camada de ouro).	88
Figura 4.7 Espectro de emissão na região do visível da amostra GP contendo 1Er 1Yb em função da distância da borda (amostra com camada de ouro, deposição de 5 minutos).	89
Figura 4.8 Intensidade de emissão em função da distância da borda da amostra GP na região do visível (amostra com camada de ouro, deposição de 5 minutos).	89
Figura 4.9 Diagrama CIE das amostras GP 1 Er, GP 1 Er 1 Yb sem Au e GP 1 Er 1 Yb com Au.	90
Figura 4.10 Espectro de emissão na região do infravermelho da amostra GP contendo 1Er 1Yb em função da distância da borda (amostra sem camada de ouro).	91
Figura 4.11 Espectro de emissão na região do infravermelho da amostra GP contendo 1Er 1Yb em função da distância da borda (amostra com camada de ouro, deposição de 5 minutos).	91
Figura 4.12 Espectro de emissão na região do visível da amostra GP contendo 1Er 1Yb em função da distância da borda (amostra com camada de ouro, deposição de 10 min).	92
Figura 4.13 Comparação de intensidade da emissão na região do visível em amostras com e sem camada de ouro depositada na superfície da amostra (as medidas foram feitas na borda da amostra).	93
Figura 4.14 Comparação de intensidade da emissão na região do infravermelho em amostras com e sem camada de ouro depositada na superfície da amostra (as medidas foram feitas na borda da amostra).	94
Figura 4.15 Imagem óptica da interface do filme de Au e vidro.	95
Figura 4.16 Perfil de altura do filme Au e inset da imagem AFM.	96
Figura 4.17 Espectros resultantes : laser de sinal ligado (curva preta), laser de bombeio ligado (curva vermelha) e laser de bombeio e sinal ligados (curva azul).	97
Figura 4.18 Espectros resultantes: Curva vermelha representa a emissão espontânea da amostra (ASE) somente com laser de bombeio ligado, curva azul representa emissão da amostra com laser de bombeio e sinal ligados e a região hachurada representa a emissão	

estimulada (sinal amplificado); inset representa curva referente ao sinal (somente laser de sinal ligado).	98
Figura 4.19 Ganho relativo para amostra GP em 545 nm (VIS) na borda da amostra.	99
Figura 4.20 Ganho relativo para amostra GP em 1545 nm (IR) na borda da amostra.	100
Figura 4.21 Ganho relativo para amostra GP 1 Er 1 Yb em 545 nm com camada de Au (deposição de 10 min).	101
Figura 4.22 Ilustração do perfil do feixe de laser reproduzindo o passo utilizado na medida de emissão e ganho relativo.	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1– Parâmetros de vidros de germanato, teluritos silicatos.....	36
Tabela 2.2- Elementos terras-raras e suas respectivas distribuições eletrônicas.....	39
Tabela 3.1- Concentração dos reagentes da matriz $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ em porcentagem de peso.....	61
Tabela 3.2- Amostras GP preparadas.	62
Tabela 3.3- Parâmetros de produção da matriz GP.	62
Tabela 4.1 Medidas realizadas, média e desvio padrão.....	94

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

a.C	antes de Cristo
AEE	Absorção do Estado Excitado
AFM	<i>Atomic force Microscope</i> (Microscópio de força atômica)
ASE	<i>Amplified Spontaneous Emission</i> (Emissão espontânea Amplificada)
cm	centímetro
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico
DM	Dcaimento Multifônon
FATEC-SP	Faculdade de Tecnologia de São Paulo
fs	femtosegundo
g	grama
GP	GeO ₂ -PbO
INCT	Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia
IQ-USP	Instituto de Química da USP
IR	<i>Infrared</i> (Infravermelho)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LC	Luminescência Cooperativa
LQSN	Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia
LSR	Líquido Super Resfriado
LTMFO	Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
mm	milímetro
ms	milisegundo
nm	nanômetro
NP / NPs	Nanopartícula / Nanopartículas
RC	Relaxação Cruzada
RF	Radiofrequência
SC	Sensibilização Cooperativa
TE	Transferência de Energia

TEC	Transferência de Energia Cooperativa
TR / TRs	Terra – rara / Terras - Raras
USB	<i>Universal Serial Bus</i> (Porta universal)
USP	Universidade de São Paulo
VIS	Visível
WDM onda)	<i>Wavelength division Multiplexing</i> (Multiplexação por divisão de comprimento de
μm	micrômetro
μs	microsegundo

LISTA DE SÍMBOLOS

d	Comprimento da amostra percorrida pelo laser em centímetros
g	Coeficiente de ganho óptico
G_R	Ganho relativo
h	Constante de Planck
n	Índice de refração
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
P_{ABS}	Potência perdida por reabsorção
P_{ASE}	Potência gerada pela emissão espontânea
P_{on}	Potência óptica gerada por emissão estimulada
P_{sinal}	Potência de sinal de entrada
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_x	Temperatura de transição cristalina
W	Watt
σ	Desvio Padrão
λ	Comprimento de onda
ν	Frequência vibracional

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1	Vidros.....	31
2.1.1	Materiais vítreos	33
2.1.2	Vidros germanatos.....	35
2.1.3	Terras-Raras	36
2.1.4	Érbio	41
2.1.5	Amplificadores Ópticos.....	42
2.1.6	Mecanismos de Transferência de energia	45
2.2	Plasmônica	53
2.3	Estudo das cores.....	57
3	MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1	Produção das amostras vítreas	61
3.1.1	Pesagem dos reagentes	64
3.1.2	Fusão	65
3.1.3	Derramamento (resfriamento rápido).....	65
3.1.4	Tratamento térmico.....	66
3.1.5	Corte e polimento	67
3.2	Técnicas de Caracterização.....	71
3.2.1	Caracterização por Absorbância Óptica.....	71
3.2.2	Caracterização de Emissão Óptica	72
3.2.3	Diagrama de Cromaticidade (CIE).....	77
3.2.4	Microscopia de força Atômica (AFM)	78

3.2.5	Determinação do ganho relativo	79
3.2.6	Arranjo Experimental para determinação do ganho relativo	80
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	83
4.1	Resultados de Absorção	83
4.2	Resultados de Emissão	84
4.3	Resultado do Microscópio de Força Atômica (AFM)	94
4.4	Resultado do Ganho Relativo	96
5	CONCLUSÕES	105
6	PUBLICAÇÕES	107
7	REFERÊNCIAS	109

1 INTRODUÇÃO

Matrizes vítreas à base óxidos de metais pesados [1,2] constituem materiais de relevância para diversas aplicações devido aos seus altos índices de refração (maior ou igual 2 com propriedades de óptica não linear importantes para aplicações com laser de pulsos ultracurtos) [3], baixa energia de fônon (500 até 700 cm^{-1}), quando comparados com os silicatos e boratos, alta densidade e ampla janela de transmissão desde a região do visível até a do infravermelho médio (400 nm até aproximadamente 7000 nm). Essas características tornam esses materiais promissores para diversas aplicações com dispositivos fotônicos. O Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) da FATEC-SP tem sido pioneiro no preparo de materiais vítreos à base de óxido de metal pesado, germanatos e teluretos, nas formas de bulk e de filmes finos, dopados com íons de terras-raras e nanopartículas metálicas. Os resultados obtidos com estes materiais vítreos nanoestruturados marcaram o pioneirismo do grupo nesta área e motivam o desenvolvimento da pesquisa com este enfoque [4].

Particularmente vidros contendo nanopartículas metálicas têm atraído muito interesse, pois as propriedades podem ser controladas através de tratamento térmico adequado e da mudança da concentração das nanopartículas metálicas. Nestes vidros as propriedades ópticas lineares e não lineares podem ser otimizadas, devido aos efeitos de campo local e/ou processos de transferência de energia envolvendo as nanopartículas metálicas [5]; propriedades elétricas e térmicas podem também ser significativamente alteradas na presença de nanopartículas metálicas. Os resultados obtidos pelo grupo até o momento indicaram que germanatos e teluretos são sistemas vítreos que têm facilidade para nucleação de nanopartículas metálicas quando submetidos a tratamento térmico adequado. Em 2005 foi implementado procedimento inédito para nucleação de nanopartículas metálicas, em amostras vítreas de germanato [6], que se baseou no uso de tratamento térmico posterior ao tratamento usado para alívio das tensões internas. Assim, a presença de nanopartículas de prata com diâmetros médios de 2 nm foi observada, pela primeira vez, em vidros de germanato ($\text{GeO}_2\text{-PbO}$). Essas nanopartículas de prata, quando presentes em vidros germanatos dopados com íons de Pr^{3+} causam aumento significativo da luminescência do referido íon, na região do visível.

Em outros casos estudados e publicados foram observados aumentos significativos da luminescência dos íons de terras-raras; ressalta-se um resultado do grupo [7] no qual a luminescência do Eu^{3+} , em 614 nm , foi aumentada em 1000% na presença de nanopartículas de

ouro quando usada matriz vítrea de germanato. O aumento da luminescência, por meio da introdução de nanopartículas metálicas, foi observado em amostras vítreas de germanato, preparadas com nanopartículas de silício e dopadas com íons de érbio [8] e geração de luz branca foi demonstrada em sistemas vítreos de germanato dopados com três íons de terras-raras diferentes e nanopartículas de prata [9,10]. Para o sistema vítreo $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ codopado com íons de Yb^{3+} e Er^{3+} e nanopartículas de prata foi demonstrada a possibilidade de obter nanocompósito eficiente para conversão ascendente do érbio [11]. Guias de onda com estruturas RIB e pedestal apresentaram aumento do ganho na região do infravermelho em função da nucleação de partículas de ouro [12,13,14,15]. Germanatos dopados com íons de Nd^{3+} e NPs de prata indicaram um aumento de 160% na intensidade de fotoluminescência em 1064 nm devido, principalmente, ao aumento do campo local produzido pelas nanopartículas [16].

Em todos os casos foi observada a otimização do desempenho das propriedades luminescentes, nas regiões do visível e do infravermelho, sugerindo aplicações com novos dispositivos fotônicos e optoeletrônicos a partir de compósitos metal-dielétrico. O uso dos materiais citados motiva a presente pesquisa.

Assim, o presente projeto tem como objetivo a produção e caracterização de compósitos metal-dielétrico, a partir de sistemas vítreos de germanato codopados com íons de $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ para produção de amplificador óptico que opere nas regiões do visível e do infravermelho. O procedimento apresentado neste trabalho (guiamento planar) faz uso das amostras na forma de bulk produzidas pelo método da fusão seguido de resfriamento rápido, e permite avaliar o potencial do material antecipadamente, sem que sejam produzidas guias de onda que normalmente necessitam de métodos mais dispendiosos (escrita com laser de fs, processos convencionais da microeletrônica que necessitam de sala limpa dentre outros). Tal procedimento foi usado com sucesso pelo grupo para amplificadores que operem na região do infravermelho, dopados com íons de Tm^{3+} [17] e Nd^{3+} [18,19], motivando assim a presente pesquisa.

Portanto, a aplicação do material em questão, bem como o entendimento de suas propriedades ópticas é de grande interesse para o desenvolvimento de novos dispositivos fotônicos com aplicações como amplificadores ópticos.

No capítulo 2 serão explicados os conceitos sobre formação dos vidros, vidros de germanato, amplificadores ópticos; o papel de íons de terras-raras e os mecanismos de conversão ascendente e descendente de frequências. O capítulo 3 apresenta o detalhamento dos materiais

utilizados, processos de produção das amostras vítreas e as técnicas de caracterização utilizadas. No capítulo 4, são apresentados os resultados de absorção, emissão óptica, microscopia de força atômica (AFM) e ganho relativo.

O capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho seguido das publicações das referências bibliográficas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Vidros

O material vítreo está tão presente em nossas vidas que muitas vezes nem o percebemos, sua presença se torna invisível, os vidros no nosso dia a dia passam despercebidos, apesar de serem muito comuns, os vidros antigamente não eram utilizados da mesma forma que são hoje.

Os primeiros vidros utilizados pelo homem foram encontrados na natureza. As facilidades de formação de objetos pontiagudos em obsidianas, por exemplo, permitiram, durante a pré-história, que homens produzissem facas, pontas de flechas, lanças e demais outras ferramentas de corte (Figura 2.1). Esses vidros formados naturalmente, resultantes do resfriamento da lava, possuem uma larga variedade de compostos, dentre eles a sílica é o constituinte majoritário desses materiais [20].

Figura 2.1- Obsidianas permitiram que o homem na Idade da Pedra pudesse confeccionar ferramentas de corte para uso doméstico e para sua defesa.

Fonte: Ucareo (2018) [21].

Os egípcios consideravam o vidro como materiais preciosos, são encontrados em forma de decoração nas tumbas e em máscaras douradas de antigos faraós. Os vidros egípcios datam pelo menos 7000 a.C.

A combinação de sal (NaCl) marinho e talvez osso (Fosfato de Cálcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) presente na brasa de fogueiras feitas sobre areia (SiO_2) próximo ao mar (Mediterrâneo), reduziram

suficientemente a temperatura de fusão da areia formando pedaços brutos de vidro de baixa qualidade. Passado um tempo, nômades encontraram esses vidros na areia e notaram sua natureza incomum.

De forma empírica e ao acaso alguém percebeu que o material encontrado próximo aos restos de fogueira poderiam ser produzidos intencionalmente, e descobriram combinações de elementos que levaram para a formação do primeiro vidro comercial [20].

A técnica do sopro inventada por volta do primeiro século antes de Cristo possibilitou uma vasta área de aplicações para os vidros como jarra, garrafas e copos. Vidros coloridos foram feitos com técnicas secretas guardadas por famílias de artesãos e repassadas de geração para geração, mas com o tempo a combinação de elementos introduzidos no vidro, viabilizou a descoberta de colorantes com a invenção da técnica do sopro.

A coloração de vitrais como o de grandes catedrais da Europa (Figura 2.2), era obtida pela adição de elementos como bismuto, ouro, cobre e outros à massa de vidro em fusão.

Figura 2.2- Vitral da catedral de Chartres-França.

Fonte: Pormenor de vitral (2018) [22].

2.1.1 Materiais vítreos

Apesar de serem conhecidos há séculos, sua estrutura e propriedades fundamentais vieram a ser compreendidas nos últimos cem anos. Muitos autores definem o vidro como um líquido super-resfriado. Esta definição se mostra parcial, visto que o vidro apresenta várias características estruturais que complementam o conceito de material vítreo [20,23,24].

A definição de vidro encontrada no livro *“Introduction to Glass Science and Technology”* (2005), define vidro como *“um sólido não-cristalino com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro”*, esta definição não é absoluta já que materiais vítreos se comportam como sólidos em qualquer escala de tempo usual porém fluem, como um líquido, outra definição mais recente é, *“O vidro é um estado não-cristalino da matéria condensada, fora do equilíbrio termodinâmico, que exhibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é semelhante à dos seus líquidos super-resfriados (LSR), e relaxa espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar”* [25]. Uma diferença importante entre vidros e sólidos amorfos é que ambos, vidros e os sólidos amorfos, são exemplos de materiais não-cristalinos, mas os vidros exibem uma transição vítrea e os sólidos amorfos não.

Os vidros apresentam uma estrutura desordenada, diferente dos materiais cristalinos que possuem uma estrutura organizada e periódica. A Figura 2.3 mostra um esquema bidimensional de uma estrutura ordenada de um cristal e de uma estrutura desordenada de um material vítreo.

Figura 2.3 Analogia bidimensional esquemática para ilustrar a diferença entre: a) estrutura regular repetida do cristal e (b) rede caótica do vidro de mesma composição.

Fonte: Zachariasen, H. W. (1932) [24].

Todo material possui uma temperatura de transição vítrea (T_g), a qual não é uma temperatura específica, mas um intervalo entre temperaturas em que provavelmente o material em estado líquido passará para o estado sólido e é utilizada para o tratamento térmico necessário para minimizar tensões internas [26].

Além da transição vítrea, os materiais também possuem uma temperatura de transição cristalina (T_x) que determina a temperatura em que o material deve ser submetido e mantido para que a cristalização ocorra. Quanto maior for o tempo de permanência neste ponto, maior será a probabilidade de serem aumentados os pontos de cristalização no material [27,28].

O resfriamento rápido é o principal processo de formação de materiais vítreos utilizado pelas indústrias. Os fornos demandam grande quantidade de energia para alcançar altas temperaturas, materiais refratários são utilizados em forma de revestimento para manter a temperatura durante o processo [23,29].

O gráfico da Figura 2.4 mostra a verificação do volume de um material em função das temperaturas de transição vítrea (T_g) e transição cristalina (T_x).

Com início no ponto A, onde a temperatura é alta, o material encontra-se em estado líquido, decrescendo a temperatura até o ponto B, é atingida a temperatura de cristalização ou temperatura de fusão do material (T_x). A partir dela dois rumos podem ser tomados, do ponto B para o ponto E, onde o líquido é super resfriado sem cristalizar-se (a estrutura atômica não tem tempo de se arranjar de forma ordenada), passando pela (T_g) e formando o vidro.

O outro rumo seria do ponto B para o C, onde a estrutura atômica do material se organiza de forma periódica. Com sua estrutura organizada, a densidade do material é alta fazendo com que seu volume seja menor chegando ao estado cristalino no ponto D.

Figura 2.4 Processo de formação de um material vítreo ou cristalino.

Fonte: Del Cacho, V. D. (2015) [29].

2.1.2 Vidros germanatos

Vidros de germanato são de grande interesse para aplicação em transmissão óptica devido à sua longa janela de comunicação em relação aos vidros silicatos [30].

Os vidros de germanato possuem propriedades ópticas e características que favorecem, a formação de novos dispositivos para a fotônica e optoeletrônica [31].

O dióxido de germânio GeO_2 , tem a capacidade de transmitir luz na região do infravermelho (IR), tornando-o desejável para diversas aplicações nesta região.

Elementos como PbO , TeO_2 , SbO_2 e BiO_3 podem ser adicionados ao germânio para produzir vidros com maior índice de refração sem alterar a faixa de transmissão da região no infravermelho [32].

Principais características:

- Alto índice de refração ($n \approx 2,0$);

- Baixa energia de fônon (~ 700 a 900 cm^{-1});
- Alta resistência mecânica;
- Estabilidade química;
- Larga janela de transmissão (400 nm à 4500 nm).

A baixa energia de fônon resulta em menores taxas de transições não radiativas entre níveis de terras-raras adjacentes, possibilitando a fluorescência a partir de níveis de energia adicionais, que não seriam possíveis em vidros de sílica [33-36].

Materiais com baixa energia de fônon se apresentam como mais eficientes para uso em processos de conversão ascendente nos quais há emissão de luz com comprimento de onda menor do que o da radiação incidente. A Tabela 2.1 a seguir mostra uma comparação direta entre algumas propriedades de germanatos e silicatos convencionais.

Tabela 2.1– Parâmetros de vidros de germanato, teluritos silicatos.

Sistemas	Índice de refração (589,9 nm)	Transmissão (μm)	Energia de fônon (cm^{-1})
Germanatos	1,8~2,0	0,40 até 4,5	800-975
Teluritos	1,8~2,3	0,35 até 6,5	600-850
Silicatos	1,46	0,20 até 2,5	1000

Fonte: Kumar, V. R. K.; Bhatnagar, A. K.; Jagannathan, R. (2001) [37].

2.1.3 Terras-Raras

Carl Axel Arrhenius descobriu um minério escuro chamado itérbia ou gadolinita (silicato natural de berílio, ferro e ítrio monoclinico, o qual é fonte de terras-raras), na região de ytterby, na suécia.

Na época haviam dificuldades de se obter terras-raras puras, então esses materiais foram pouco explorados. O físico Henry Moseley utilizou a espectrografia de raios-x para completar a descoberta dos elementos terras-raras no ano de 1913. Pouco tempo atrás uma grande quantidade de terras-raras foi encontrada sob o mar japonês [38].

As terras-raras são um grupo de 17 elementos metálicos, segundo a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (União Internacional da Química Pura e

Aplicada) são eles: escândio (Sc, $Z = 21$), ítrio (Y, $Z = 39$), e o grupo de 15 elementos que vai do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$) na tabela periódica [39].

São encontrados no grupo dos lantanídeos, como pode ser visto na Figura 2.5.

Figura 2.5 Tabela periódica dos elementos, com destaque para as terras-raras.

Sc	Terras Raras													
Y														
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Fonte: Souza, P. C. F., Serra, O. A. (2014) [40].

A denominação “terras-raras” se dá por conta da difícil obtenção e separação desses materiais. Sabe-se que estes elementos não são tão raros como o próprio nome diz sendo alguns deles mais abundantes que certos metais, como o cobre, chumbo, ouro e platina [41,39,40,42]. A Figura 2.6 apresenta alguns minérios constituídos de terras-raras.

Figura 2.6 Alguns dos elementos terras-raras de alta pureza.

Fonte: InfoEscola (2018) [43].

A maioria das terras-raras possuem propriedades luminescentes devido a sua configuração eletrônica, mas, nem todas são opticamente ativas quando inseridas em determinados materiais, ou seja, não emitem luz. As terras-raras opticamente inativas são: escândio, ítrio, lantânio e lutécio. Esta inatividade óptica ocorre devido aos elementos inativos citados possuírem subcamadas incompletas (3d e 4d) que são mais externas, fazendo com que participem das ligações químicas, impedindo que ocorra as transições luminescentes no caso dos elementos escândio e ítrio, no caso do lantânio, sua inatividade ocorre devido à camada 4f ser parcialmente incompleta de elétrons, e por fim para o lutécio a inatividade ocorre devido à sua camada 4f ser completamente ocupada por elétrons.

As demais terras-raras possuem a camada 4f incompleta, possibilitando a ocorrência de transições eletrônicas e, conseqüentemente, a luminescência no espectro do ultravioleta ao infravermelho [44].

O xenônio (Xe, Z = 54) possui a seguinte distribuição eletrônica [45].

Esta distribuição eletrônica é bem semelhante à dos íons de terras-raras, porém, com a adição de mais alguns elétrons nas camadas eletrônicas exteriores ($6s^2$).

O nível 4f incompleto causa um aumento da carga nuclear efetiva, e como forma de compensação ocorre a contração da camada 4f, situada internamente nos níveis $5s^2 5p^6$ do átomo. Os níveis $5s^2 5p^6$ atuam como “proteção”, blindando os níveis 4f do átomo às perturbações externas e os impedindo de participar efetivamente das ligações (Figura 2.7) o que gera bandas de emissão e absorção estreitas.

Figura 2.7 Diagrama de Pauling.

Fonte: InfoEscola (2018) [46].

A Tabela 2.2 abaixo mostra as terras-raras existentes e suas distribuições eletrônicas.

Tabela 2.2- Elementos terras-raras e suas respectivas distribuições eletrônicas.

Nº Atômico	Elemento	Configuração eletrônica						
57	Lantânio, La	4d ¹⁰	—	5s ²	—	5p ⁶	5d ¹⁰	6s ²
58	Cério, Ce	4d ¹⁰	4f ¹	5s ²	—	5p ⁶	5d ¹	6s ²
59	Praseodímio, Pr	4d ¹⁰	4f ³	5s ²	—	5p ⁶	—	6s ²

60	Neodímio, Nd	4d ¹⁰	4f ⁴	5s ²	—	5p ⁶	—	6s ²
61	Promécio, Pm	4d ¹⁰	4f ⁵	5s ²	—	5p ⁶	—	6s ²
62	Samário, Sm	4d ¹⁰	4f ⁶	5s ²	—	5p ⁶	—	6s ²
63	Európio, Eu	4d ¹⁰	4f ⁷	5s ²	—	5p ⁶	—	6s ²
64	Gadolínio, Gd	4d ¹⁰	4f ⁸	5s ²	—	5p ⁶	5 d ¹	6s ²
65	Térbio, Tb	4d ¹⁰	4f ⁹	5s ²	—	5p ⁶	—	6s ²
66	Disprósio, Dy	4d ¹⁰	4f ¹⁰	5s ²	—	5p ⁶	—	6s ²
67	Hólmio, Ho	4d ¹⁰	4f ¹¹	5s ²	—	5p ⁶	—	6s ²
68	Érbio, Er	4d ¹⁰	4f ¹²	5s ²	—	5p ⁶	—	6s ²
69	Túlio, Tm	4d ¹⁰	4f ¹³	5s ²	—	5p ⁶	—	6s ²
70	Itérbio, Yb	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	—	5p ⁶	—	6s ²
71	Lutécio, Lu	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	—	5p ⁶	5 d ¹	6s ²

Fonte: Silva, D. M. (2007) [45].

Os estados eletrônicos dos íons de terras-raras podem ser representados através da nomenclatura dos níveis de energia:

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

Onde,

L: é o número quântico orbitais totais, podendo assumir os valores L = 0, 1, 2, 3, 4, 5..., os quais são representados pelas letras S, P, D, F, G..., respectivamente.

2S+1: é a multiplicidade do nível de energia devido às orientações possíveis do spin resultante.

J: é o momento angular total, ou seja, J = L + S [45].

2.1.4 Érbio

O érbio (Er) é um elemento químico pertencente ao grupo dos lantanídeos; encontra-se sólido em temperatura ambiente e faz parte do grupo das terras raras. Quando inserido na rede vítrea, o érbio confere ao vidro tonalidade rosa que se acentua com o aumento de sua concentração. A Figura 2.8 ilustra um cristal de érbio de alta pureza.

Figura 2.8 Cristal de érbio.

Fonte: Wikipédia (2018) [47].

O érbio oferece diversas possibilidades de aplicações devido as suas emissões por conversão ascendente e descendente de frequências em sua forma trivalente (Er^{3+}), como amplificadores ópticos nas janelas de telecomunicação, sensores de temperatura, lasers para medicina e também em guias de onda a partir de filmes finos dopados com érbio [28, 48-52].

Para as emissões no visível, decorrentes da conversão ascendente de frequências, tem como aplicação em leds, displays tridimensionais, bistabilidade intrínseca para chaveamento óptico e lasers planos [53].

2.1.5 Amplificadores Ópticos

Um amplificador óptico é um dispositivo que amplifica exclusivamente radiações luminosas sem a necessidade de converter a luz em sinal elétrico, possui a finalidade de amplificar sinais ópticos de sistemas de telecomunicações. A Figura 2.9 mostra um diagrama de um amplificador óptico de fibra dopada.

Figura 2.9 Diagrama esquemático de um amplificador óptico de fibra dopada.

Fonte: Autor.

O princípio de amplificação da luz é o da emissão espontânea e estimulada, onde íons ativos da região a ser amplificada absorvem os fótons de bombeio, o sinal caminha pela região e ocorre a emissão estimulada dos íons que se encontram no estado excitado e, o sinal é amplificado (Figura 2.10(b)). A Figura 2.10 a seguir ilustra a diferença entre emissão espontânea e estimulada. Onde E_1 e E_2 correspondem aos níveis de energia, h é a constante de Planck e ν a frequência vibracional [54].

Figura 2.10 Representações (a) Emissão Espontânea e (b) Emissão Estimulada.

Fonte: Autor.

Os níveis de energia dos íons de érbio possibilitam um bombeio conveniente com lasers de ~ 980 nm e uma emissão estimulada centrada em $1,53 \mu\text{m}$ que corresponde à terceira janela de telecomunicação. Também há a possibilidade de excitação em ~ 800 nm e $1,48 \mu\text{m}$. A Figura 2.11 mostra os níveis de energia do Er^{3+} envolvidos no processo de amplificação óptica.

Figura 2.11 - Níveis de energia do Er^{3+} .

Fonte: Bordon, C. D. S. (2019) [18].

O laser de 980 nm é utilizado para elevar os elétrons do nível fundamental $4I_{15/2}$ para o nível $4I_{11/2}$. O tempo de vida do nível $4I_{11/2}$ é muito curto, da ordem de $1\mu\text{s}$. Desta forma, os íons sofrem decaimento para o nível $4I_{13/2}$, cujo tempo de vida é de aproximadamente 10 ms. O tempo de vida maior permite que ocorra a inversão de população, se um fóton de energia correspondente à diferença entre as energias dos estados $4I_{13/2}$ e $4I_{15/2}$ incidir no material há a probabilidade de

ocorrer emissão estimulada. Esses fótons corresponderão ao sinal que se deseja amplificar. Como o estado metaestável e o estado fundamental do Er^{3+} correspondem na realidade a vários níveis de energia degenerados, o amplificador pode operar em uma faixa de comprimentos de onda (~1520 a 1600 nm) [55].

O coeficiente de ganho óptico de um amplificador óptico g é proporcional ao grau de inversão de população e pode ser representado pela equação 2.1, onde N_2 é o número de íons que se encontram no nível superior de energia ($^4\text{I}_{13/2}$), N_1 é o número de íons que se encontra no nível de energia $^4\text{I}_{15/2}$ e C é uma constante que representa a probabilidade de uma transição ocorrer.

$$g = C(N_2 - N_1) \quad (2.1)$$

Desta forma, CN_1 representa a possibilidade de transições para o nível superior, relacionadas à absorção. Para obter ganho, o sistema deve ser bombeado afim de fazer com que N_2 seja maior que N_1 .

A potência óptica gerada por emissão estimulada é dada pela equação 2.2 onde P'_{21} é a probabilidade de ocorrer emissão estimulada e I_f é a intensidade ou densidade de fótons com a energia ideal, correspondente à diferença entre as energias dos estados superior e inferior.

$$P_{on} = P'_{21}N_2I_f \quad (2.2)$$

Considera-se também a potência óptica gerada devido à amplificação da emissão espontânea (ASE), que não faz parte do sinal desejado, dado pela equação 2.3, onde P_{21} é a probabilidade de ocorrer uma emissão espontânea.

$$P_{ASE} = P_{21}N_2 \quad (2.3)$$

A potência perdida por reabsorção P_{ABS} é representada pela equação 2.4, onde P_{12} é a probabilidade de ocorrer reabsorção.

$$P_{ABS} = P_{12}N_1 \quad (2.4)$$

O ganho relativo G_R é expresso da seguinte forma:

$$G_R = \frac{P_{on} - P_{ABS} - P_{ASE}}{P_{sinal}} \quad (2.5)$$

onde P_{sinal} corresponde é a potência do sinal de entrada que se deseja amplificar. Para um alto grau de inversão de população, $N_2 \gg N_1$, a absorção pode ser desprezada. Então temos a expressão simplificada do ganho relativo[12-14,56]:

$$G_R = \frac{P_{on} - P_{ASE}}{P_{sinal}} \quad (2.5)$$

Como o ganho geralmente é expresso em decibéis (dB), temos:

$$G_R = 10 \log \left(\frac{P_{on} - P_{ASE}}{P_{sinal}} \right) \quad (2.6)$$

Uma maneira de aumentar a eficiência de excitação do Er^{3+} é a codopagem com íons de Yb^{3+} . Isto é possível, pois o nível $^2F_{5/2}$ Yb^{3+} é ressonante com o nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} , tornando a transferência de energia dos íons de Yb^{3+} para o Er^{3+} possível. A vantagem de se utilizar o ítébio é decorrente da sua seção de choque de absorção que pode ser até 10 vezes maior que a do Er^{3+} na mesma região centralizada em ~980 nm [57].

2.1.6 Mecanismos de Transferência de energia

Conversão ascendente (*Upconversion*)

O processo de conversão ascendente ou upconversion consiste no aproveitamento dos fótons com energia insuficiente para gerar o par elétron-lacuna. Ocorre a absorção de no mínimo dois fótons de energia mais baixa para emitir um fóton de energia mais alta.

Quatro tipos de conversão ascendente são estudados: a conversão por transferência de energia (TE), a conversão por absorção de estado excitado (AEE), a conversão por sensibilização

cooperativa (SC) e por último a conversão por emissão cooperativa (LC). Estes processos são explicados a seguir nas Figura 2.12 e 2.13:

Figura 2.12 Representação dos processos de conversão ascendente, por transferência de energia (TE) e absorção do estado excitado (AEE).

Fonte: Autor.

Figura 2.13 Representação dos processos de conversão ascendente por sensibilização cooperativa (SC) e luminescência cooperativa (LC).

Fonte: Autor.

➤ **Transferência de Energia (TE):**

Neste processo dois íons são excitados onde, o primeiro é excitado por um fóton do nível (n_1) para o nível (n_2), podendo interagir com um segundo íon também no nível (n_2). Se um destes íons decair para o nível (n_1), sua energia pode ser transferida ao outro, levando-o para o nível (n_3). No nível (n_3) o íon receptor emite um fóton de maior energia que a do fóton de excitação [58].

➤ **Absorção do Estado Excitado (AEE):**

Este processo ocorre apenas com um íon, que é excitado por dois fótons em tempos diferentes de forma sequencial. Com a absorção do primeiro fóton, o íon é levado do estado fundamental (n_1) para o nível (n_2). Em seguida, com a absorção do segundo fóton o íon passa para o nível (n_3), de onde ocorre a emissão do fóton de maior energia em comparação aos íons absorvidos, através do decaimento para o nível (n_1) [58].

➤ **Sensibilização Cooperativa (SC):**

Neste caso dois íons que estão no nível (n_2) ao decaírem simultaneamente para o nível (n_1) transferem energia para um terceiro íon. Quando o terceiro íon absorve esta energia, ele é promovido para o nível (n'_2) de maior energia que o nível (n_2), de onde ocorre o decaimento para o nível (n_1) com a emissão do fóton de maior energia [59].

➤ **Luminescência Cooperativa (LC):**

Dois íons excitados que se encontram no nível (n_2) decaem ao mesmo tempo para o nível (n_1) emitindo um único fóton de maior de energia [60].

O itérbio pode transferir sua energia para o érbio pelos dois processos de conversão, ascendente e descendente

Diagramas de conversão ascendente e Er e Yb

A Figura 2.14 mostra o diagrama simplificado de energia do Er^{3+} , mostrando o mecanismo de conversão ascendente por absorção do estado excitado quando bombeado por radiação de 980 nm. A absorção de dois fótons de 980 nm faz com que o íon de érbio se promova a um nível de energia ($^4\text{F}_{7/2}$) superior, e em seguida é possível ocorrer um decaimento não radiativo para um dos níveis $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ ou $^4\text{F}_{9/2}$ que a partir deles ocorre a emissão de um fóton, 520 nm, 540 nm ou 650 nm. As emissões em 520 nm, 540 nm e 650 nm (visível) são devidas respectivamente 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 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. O nível $^4\text{I}_{15/2}$ corresponde ao estado fundamental [45].

Figura 2.14 Diagrama de energia simplificado do Er^{3+} mostrando o processo de conversão ascendente por absorção do estado excitado.

Fonte: Autor.

As emissões dos comprimentos de onda verdes (520 nm e 540 nm) são originadas principalmente pelo seguinte processo: íons de Yb^{3+} são excitados do seu nível fundamental de energia para o nível $2F_{5/2}$ por bombeamento de 980 nm.

Os íons de Yb^{3+} transferem sua energia para os íons de Er^{3+} , que são promovidos de seu nível de energia fundamental para o nível $4I_{11/2}$ (flecha 1 da Figura 2.15). Isto posto, uma segunda transferência de energia ocorre, promovendo o íon de Er^{3+} que estava no nível $4I_{11/2}$ após a primeira transferência de energia, para o nível $4F_{7/2}$ (flecha 1.2 da Figura 2.15). Posteriormente a essa transição o íon de Er^{3+} relaxa não radiativamente para os níveis $2H_{11/2}$ e $4S_{3/2}$. Em seguida, as transições $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ e $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ causam a emissão dos comprimentos de onda verdes (525nm e 540 nm).

Figura 2.15 Diagrama de transferência de energia Yb^{3+} - Er^{3+} por conversão ascendente.

Fonte: Autor.

A emissão em 650 nm (vermelho), é devida a transição $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$. Além da relaxação não radiativa do nível $4S_{3/2} \rightarrow 4F_{9/2}$ que alimenta esta emissão, a transferência de energia 1.1, que vai do nível $4I_{13/2}$ para o nível $4F_{9/2}$ (flecha 1.1) apresentada na Figura 2.15, pode ocorrer após a transição não radiativa entre os níveis $4I_{11/2} \rightarrow 4I_{13/2}$.

Conversão descendente (*Downconversion*)

O processo de conversão descendente ou *downconversion* é bem semelhante ao processo de conversão ascendente, mas, na conversão descendente, ocorre a absorção de um fóton de maior energia (menor comprimento de onda) e a emissão de um ou mais fótons com energia inferior (comprimento de onda maior) à do fóton absorvido [61].

Dois processos de conversão descendentes podem ser destacados:

- 1) **Down-shifting** (Deslocamento para baixo): Um fóton de alta energia é absorvido e um fóton de energia inferior é emitido. Na Figura 2.16 são mostrados dois processos de Down-shifting:

Figura 2.16 Representações dos processos de Down-shifting para (a) sistema dopado apenas com um íon e (b) sistema codopado.

Fonte: Terra, I. A. A. (2013) [59].

Para o sistema (a) da Figura 2.16, o fóton de alta energia é absorvido e parte de sua energia é dissipada por efeitos vibracionais de decaimento multifônon (DM) de forma não radiativa.

No processo (b) da Figura 2.16, um íon absorve um fóton de alta energia, e em seguida ocorre um processo de transferência de energia (TE) para outro íon de terra-rara que posteriormente perde parte de sua energia, por decaimento multifônon (DM) e emite um fóton de menor energia que o absorvido inicialmente [59].

- 2) **Quantum Cutting** (Corte quântico): Um fóton de alta energia é absorvido e, ao final do processo, dois ou mais fótons de menor energia são emitidos. Na Figura 2.17 são mostrados quatro processos de *Quantum Cutting*.

Figura 2.17 Representações dos processos de Quantum Cutting para (a) sistema dopado apenas com um íon e (b), (c) e (d) sistemas codopados.

Fonte: Terra, I. A. A. (2013) [59].

No processo do sistema dopado apenas com um íon de terra-rara (a), um fóton de alta energia é absorvido pelo íon, que por sua vez é levado para um nível de maior energia. É possível ocorrer a emissão de dois fótons, resultante do decaimento da energia para um nível intermediário emitindo um fóton de energia menor e outro fóton no decaimento para o nível fundamental.

Os sistemas codopados apresentam três mecanismos de *Quantum Cutting*. Na Figura 2.17 (b), um íon de terra-rara absorve um fóton de alta energia e parte desta energia é transferida para um outro íon próximo em estado fundamental. Este processo é denominado Relaxação Cruzada (RC). Ambos os íons ficam com um nível de energia intermediário em relação ao absorvido inicialmente; quando decaem, cada um separadamente, emitem um fóton de energia menor.

A Figura 2.17 (c), mostra o mecanismo similar ao da parte (b) Relaxação Cruzada (RC), mas a energia restante do primeiro íon é transferida de forma não radiativa (TE-Transferência de Energia) para um terceiro íon. O segundo e o terceiro íon decaem para o nível fundamental e emitem um fóton cada de menor energia.

Por fim, o último mecanismo mostrado na Figura 2.17 (d), é apresentado o processo de transferência de energia cooperativa (TEC-Transferência de Energia Cooperativa), onde um íon absorve um fóton de alta energia e é promovido até um nível maior de energia. Este íon transfere toda sua energia ao mesmo tempo para outros dois íons em estado fundamental emitindo um fóton cada um de menor energia e maior comprimento de onda.

Diagramas de conversão Descendente Er e Yb

O diagrama de energia do Er^{3+} na Figura 2.18, mostra o mecanismo de conversão descendente, quando excitado com radiação de 980 nm. Ocorre a emissão de dois fótons em cascata na região do espectro infravermelho. As emissões em 1500 nm e 2700 nm (infravermelho) 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 [45].

Figura 2.18 Diagrama de energia do Er^{3+} mostrando o processo de conversão descendente.

Fonte: Autor.

Os íons de Yb^{3+} transferem sua energia para os íons de Er^{3+} , que são promovidos de seu nível de energia fundamental, para o nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ (Figura 2.19). Em seguida ocorre a emissão em cascata de dois comprimentos de onda distintos, 2700 nm pela transição ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ e 1540 nm pela transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (nível fundamental).

Figura 2.19 Diagrama de transferência de energia $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ por conversão descendente.

Fonte: Autor.

2.2 Plasmônica

Estudos sobre a interação da luz com nanopartículas metálicas, vem trazendo resultados promissores para as áreas de fotônica, biomedicina e eletrônica [62].

Uma nanopartícula, é uma partícula sólida na faixa de 1-100 nm que pode ser não-cristalina, um agregado de cristalitos ou um monocristalito [63].

As NPs metálicas apresentam, propriedades ópticas, elétricas e mecânicas que diferem das propriedades dos materiais macroscópicos. A grande dificuldade consiste em evitar a aglomeração, e encontrar meios opticamente transparentes para sua incorporação. Cabe destacar que, entre os materiais propensos a receber NPs estão os vidros.

Quando uma nanopartícula interage com uma onda eletromagnética, elétrons livres sofrem oscilações coletivas, chamadas de plasmons superficiais. Na Figura 2.20 é representada a oscilação de densidade de cargas superficiais na presença de um campo elétrico externo às nanopartículas metálicas [64].

Figura 2.20 Representação da oscilação plasmônica de uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons livres em relação ao núcleo.

Fonte: Willets, K. A.; Van Duyne R. P. (2007) [65] (Traduzido para português BR).

A frequência da oscilação coletiva depende de diversos fatores como:

- Tipo de material (ouro, prata, platina, etc.);
- Distribuição de tamanho das nanopartículas;
- Formato das nanopartículas;
- Ambiente químico do hospedeiro onde as nanopartículas estão inseridas [66].

A forma e o tamanho da banda de absorção dependem do tamanho e do formato das nanopartículas.

Quando o tamanho da NP aumenta, ocorre o deslocamento da banda de plasmon para comprimentos de ondas maiores. A formação da nanopartícula (seu formato e tamanho) depende do processo de nucleação usado e do ambiente hospedeiro na qual a nanopartícula está inserida.

Como a forma e o tamanho de uma nanopartícula metálica ditam a assinatura espectral de ressonância plasmônica, no experimento realizado em [67] a estrutura da nanopartícula é alterada (altura e largura) de forma controlada. A Figura 2.21 mostra o resultado dessa experiência, onde os triângulos são seletivamente oxidados (primeiro nas bordas inferiores, depois nas pontas triangulares e face superior), permitindo uma resposta de ressonância plasmônica diferente.

Figura 2.21 Espectro de absorção de nanopartículas de prata com diferentes formas e tamanhos após cronocoulometria.

Fonte: Zhang, X. et al. [67] (Traduzido para português BR).

A Figura 2.22 abaixo, mostra a dependência da banda de absorção dos plasmons superficiais do ouro com o tamanho das nanopartículas. Nota-se que partículas maiores apresentam deslocamento da ressonância dos plasmons superficiais para comprimentos de ondas maiores e também alargamento na banda de absorção.

Figura 2.22 Espectro de absorção de nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos.

Fonte: Prasad, P. N. (2004) [5].

As nanopartículas metálicas podem alterar a luminescência dos íons de terras-raras.

Passamos a discorrer sobre os efeitos que podem influenciar a luminescência dos íons de terras-raras na presença de nanopartículas metálicas. Um dos efeitos refere-se ao aumento do campo local (A Figura 2.23 mostra uma representação deste fenômeno.) em torno das nanopartículas metálicas que aumenta densidade de íons excitados posicionados a distâncias adequadas, nas vizinhanças das nanopartículas. Este efeito é maior para nanopartículas pequenas e facetadas. Outro efeito refere-se ao aumento das taxas radiativas, que é mais significativo quando a frequência da luz incidente estiver próxima da frequência de ressonância dos plasmons; quando isto não acontecer há a predominância do aumento do campo local. Cabe acrescentar que a influência das nanopartículas na eficiência da luminescência dos íons de terras raras será maior quando a frequência da luz incidente (excitação) e da transição associada aos íons de terras raras estiverem próximas da frequência de ressonância dos plasmons. Entretanto, a redução da luminescência é observada, quando há transferência de energia dos íons de terras raras para a nanopartícula, o que ocorre quando os íons de terras-raras se encontram a uma distância menor do que ≈ 5 nm da nanopartícula metálica.

Figura 2.23 Representação do efeito de campo local em torno de uma nanopartícula causado pela excitação de uma radiação externa.

Fonte: Autor.

2.3 Estudo das cores

A Figura 2.24 mostra o diagrama de cromaticidade CIE e exibe todas as cores visíveis, este diagrama é o resultado de um estudo experimental realizado pela CIE em 1931 (Comissão Internacional de Iluminação). O gráfico representa a cor visível em função dos componentes x (vermelho) e y (verde) chamados coordenadas de cromaticidade [68].

Figura 2.24 Diagrama de cromaticidade CIE.

Fonte: Mori, K. (2009) [68].

As posições de várias cores espectrais (do roxo ao vermelho) são expressas como pontos da curva na Figura 2.25 em forma de ferradura denominados trajetória espectral. A linha reta que liga as duas extremidades da curva é chamada de linha roxa. O ponto de isoenergia representa o padrão CIE para luz branca. Qualquer ponto do gráfico representa uma certa mistura de cores espectrais. Cores puras ou totalmente saturadas estão na trajetória espectral. O segmento de linha reta que conecta dois pontos na figura define todas as alterações de cores que podem ser obtidas pela combinação acumulativa dessas duas cores.

O diagrama de cromaticidade mostra que quaisquer três gamas de cores fixas não podem envolver todas as cores visíveis. Por exemplo, o diagrama de cromaticidade CIE e a gama de cores mostram esquematicamente as cores primárias RGB de uma tela CRT colorida típica, impressão em cores CMYK e a gama de cores das cores reproduzíveis da TV NTSC [69].

Figura 2.25 Diagrama de cores com os modelos de cromaticidade.

Fonte: Intel (2011) [69].

Distinguir três diferentes estruturas estimulantes do olho humano estabelece a natureza tridimensional da cor. Três parâmetros chamados valores ou componentes do tristímulo podem ser usados para descrever a cor. Esses valores podem ser, por exemplo, o principal comprimento de onda, pureza e brilho, ou as chamadas cores primárias: vermelho, verde e azul.

Para representar a intensidade de cor, o diagrama precisa de mais um eixo, dirigido do preto ao branco (Figura 2.26), cobrindo todos os tons de cinza entre eles, onde essa ferradura estendendo-se tridimensionalmente, variando seu brilho [68].

Figura 2.26 Diagrama de cores CIE com eixo de intensidade.

Fonte: Mori, K. (2009) [68].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Produção das amostras vítreas

Foram produzidas amostras vítreas produzidas com os seguintes óxidos: 40% GeO_2 – 60% PbO (em % de peso). Cabe ressaltar que o grupo tem usado com sucesso esta matriz (bulks e filmes finos) dopada com íons de terras-raras com e sem nanopartículas metálicas para diversas aplicações como mostrado no capítulo 1 [9, 10, 12-15]. Com relação à concentração dos íons de terras-raras cabe informar que pautou-se em resultado anterior do grupo que demonstrou aumento considerável (uma ordem de grandeza) do processo de conversão ascendente dos íons de érbio na presença de íons de itérbio.

A Tabela 3.1 abaixo, apresenta a composição da matriz usada em porcentagem de peso.

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

Reagente	Pureza (%)	Concentração (%)
GeO_2	99,999	40,0
PbO	$\geq 99,0$	60,0

Fonte: Autor.

As amostras foram nomeadas como GPs (o G refere-se ao germânio e o P ao chumbo). Elas foram dopadas com érbio (Er_2O_3), Itérbio (Yb_2O_3) e uma fina camada de filme de Au na amostra com 1% e Er_2O_3 e Yb_2O_3 depositada por sputtering devido à sua luminescência superior às demais amostras. A Tabela 3.2 mostra as amostras produzidas e suas respectivas concentrações dos reagentes em % em peso.

Os dopantes introduzidos foram adicionados à matriz onde:

$$[100+X] \text{ GeO}_2\text{-PbO} \text{ (p/X= 1 Er}_2\text{O}_3 \text{ e 1 Yb}_2\text{O}_3 \text{ \% em peso)}$$

Tabela 3.2- Amostras GP preparadas.

	Amostras do sistema GeO ₂ - PbO (GP)		
	GP Matriz	GP 1 Er	GP 1 Er 1 Yb
Reagentes	% em peso		
GeO ₂	40,0	40,0	40,0
PbO	60,0	60,0	60,0
Er ₂ O ₃	-	1,0	1,0
Yb ₂ O ₃	-	-	1,0

Fonte: Autor.

Foi utilizado cadinho de alumina (Al₂O₃) de alta pureza para fusão dos reagentes devido à sua resistência a altas temperaturas e ao choque térmico.

Na Tabela 3.3 podem ser vistos os parâmetros de processo utilizados para a produção das amostras.

Tabela 3.3- Parâmetros de produção da matriz GP.

Sistema Vítreo	Temperatura de fusão (°C)	Temperatura de Tratamento Térmico (°C)	Cadinho
GP	1200	420	Alumina

Fonte: Autor.

Um fluxograma das etapas de processos para a produção das amostras é mostrado a seguir na Figura 3.1.

Figura 3.1 Etapas dos processos de produção das amostras.

Fonte: Autor.

A produção das amostras foi realizada no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) e foi dividida em cinco etapas essenciais, como mostra o fluxograma da Figura 3.1 sendo elas:

1. Pesagem dos reagentes;
2. Fusão;
3. Derramamento (resfriamento rápido);
4. Tratamento térmico;
5. Polimento e corte;

A seguir, uma descrição detalhada dos diferentes procedimentos realizados nas diferentes etapas de processos de produção das amostras.

3.1.1 Pesagem dos reagentes

Primeiramente, foi realizada a limpeza dos béqueres, espátulas de plástico, balança de precisão com álcool etílico para evitar contaminantes na amostra. Em seguida, os reagentes foram cuidadosamente pesados em seus respectivos béqueres (Figura 3.2) em uma balança com precisão digital de 0,0001g (Figura 3.3 (a)). A utilização de luva, máscara descartável e jaleco é indispensável para o manuseio dos reagentes.

Após a pesagem de todos os reagentes, eles foram despejados e misturados dentro do cadinho de alumina (Figura 3.3 (b)) com o auxílio de uma espátula de plástico. O escolha do uso do cadinho de alumina foi baseada em trabalhos anteriores do grupo, que constatarem a impossibilidade do uso de cadinhos de outra natureza para a composição em questão.

Figura 3.2 - Béqueres utilizados para a pesagem dos reagentes.

Fonte: Autor.

Figura 3.3 - (a) Balança digital e (b) cadinho de alumina.

(a)

(b)

Fonte: Autor.

3.1.2 Fusão

O cadinho foi colocado dentro de um forno de atmosfera não controlada pré-aquecido na temperatura de fusão da amostra com a ajuda de uma pinça metálica que possui a ponta de platina (Figura 3.4). O tempo de fusão foi de 1 hora.

Figura 3.4 - Cadinho com reagente sendo colocado no forno para fusão.

Fonte: Autor.

3.1.3 Derramamento (resfriamento rápido)

Após o tempo de fusão, o cadinho foi cuidadosamente removido do forno e logo em seguida vertido (Figura 3.5) em um molde retangular de latão pré-aquecido (Figura 3.6). O líquido sofreu um forte choque térmico, resfriando e solidificando rapidamente, em decorrência disto, para que o vidro não quebre ou apresente trincas após o resfriamento, foi realizado o tratamento térmico.

Figura 3.5 - Processo de derramamento.

Fonte: Autor.

3.1.4 Tratamento térmico

O tratamento térmico foi feito em outro forno já pré-aquecido com uma temperatura ligeiramente menor à temperatura de transição vítrea do vidro (420 °C por 2 horas). Nesta etapa o molde de latão com a amostra é levado ao forno de tratamento térmico (Figura 3.6). Após o período de tratamento térmico, o forno foi automaticamente desligado e a amostra foi retirada somente após o forno atingir a temperatura ambiente.

Figura 3.6 - Molde de latão polido com o formato bruto da amostra desejado.

Fonte: Autor.

Este tratamento térmico alivia as tensões internas geradas pelo resfriamento rápido e previne o surgimento de trincas.

A temperatura utilizada para o tratamento térmico deve ser sempre próxima (menor) da temperatura de transição vítrea da matriz.

3.1.5 Corte e polimento

Assim que o tratamento térmico foi finalizado, a amostra não apresentava o formato desejado para que as medidas ópticas de absorção, emissão e ganho relativo fossem realizadas, então, a amostra foi polida sobre uma politriz (Figura 3.7), com lixas d'água de diferentes granulações (80, 120, 180, 220, 320, 400, 600, 1200 e 2000) (Figura 3.8 (a) e (b) respectivamente), onde as de numeração menor são mais abrasivas, e portanto utilizadas para remover material da amostra, enquanto as de maior valor, são utilizadas para remoção de riscos nas faces.

Figura 3.7 – Politriz.

Fonte: Autor.

Figura 3.8 - (a) Lixas d'água e (b) granulometria (400, 1200, 200).

Fonte: Autor.

A amostra produzida foi dividida em pedaços, de acordo com seu tamanho e foi utilizada uma ferramenta de corte para marcar a superfície do vidro (Figura 3.10 (b)), possibilitando a propagação da marca realizada. A Figura 3.9 mostra o tamanho da amostra utilizada neste trabalho, que foi 8 mm x 2,5 mm x 3 mm. As dimensões da amostra foram aferidas com um paquímetro digital mostrado na Figura 3.10 (a).

Figura 3.9 - Tamanho da amostra 8 mm x 2,5 mm x 3 mm.

Fonte: Autor.

A última etapa do polimento foi feita com suspensão de alumina no feltro da politriz mostrado na Figura 3.11.

Figura 3.10 - (a) Paquímetro digital e (b) Ferramenta de corte.

Fonte: Autor.

Figura 3.11 - (a) Suspensão de óxido de alumínio ($9,5\mu\text{m}$) e (b) Feltro da politriz.

Fonte: Autor.

O feltro é a região da politriz em que as lixas são fixadas e uma suspensão abrasiva de óxido de alumínio, com partículas de tamanho em torno de $22\mu\text{m}$ (menores que os grãos da lixa 2000) foi utilizada.

Magnetron Sputtering foi utilizado para se obter uma camada de filme fino de ouro, a amostra GP dopada com 1 Er e 1 Yb foi submetida à este processo para a obtenção de nanopartículas de Au sobre a amostra. A Figura 3.12 mostra o equipamento RF “Magnetron Sputtering” do LTMFO utilizado para a deposição do filme de ouro. O tempo de deposição foi de 5 minutos e potência do alvo 5W. Esse tempo e potência foram determinados para que pequenas quantidades de ouro fossem incluídas no vidro para a formação de nanopartículas.

Figura 3.12 - Equipamento de RF magnetron sputtering (FATEC-SP).

Fonte: Autor.

3.2 Técnicas de Caracterização

3.2.1 Caracterização por Absorbância Óptica

A medida de absorção óptica é utilizada para verificar a incorporação de elementos dopantes no interior da amostra vítrea, ou seja, através desta medida é possível observar a incorporação dos elementos terras-raras em sua forma iônica e trivalente. Para a realização desta medida, as amostras necessitam estar com ambas faces paralelas e bem polidas para minimizar as perdas relativas à refração. Na Figura 3.13 são mostrados os equipamentos utilizados para as medidas, que foram realizadas no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP).

Figura 3.13 - Equipamentos para medição de absorção óptica.

Fonte: Autor.

Foi realizada a medida de absorção das amostras para os espectros visível e infravermelho. Para isso, foi acoplado ao arranjo mostrado na Figura 3.13 espectrômetros da Ocean Optics, um para a região do visível e outro para a região do infravermelho.

A amostra foi colocada no porta amostra, em seguida a lâmpada halógena foi ligada. A luz da lâmpada atravessa a primeira fibra óptica e atinge a amostra, onde a luz que atravessa o vidro é coletada por uma segunda fibra óptica que a guia para o detector. Ao chegar no detector, o sinal é enviado para o computador que gera o gráfico de absorbância em função do comprimento de onda. Após o tratamento dos dados é possível observar picos de absorção específicos que são observados de acordo com a terra-rara incorporada na matriz vítrea.

3.2.2 Caracterização de Emissão Óptica

A medida de emissão óptica verifica e comprova a influência das nanopartículas metálicas e a luminescência dos íons de terras-raras presentes nas amostras.

Para realizar estas medidas de emissão, tanto no espectro visível como no infravermelho, foi utilizado um arranjo experimental montado no Laboratório de Tecnologia em Materiais

Fotônicos e Optoeletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP) esquematizado na Figura 3.14. O laser utilizado, ou seja, a fonte de excitação dos íons de terras-raras, foi um laser de diodo contínuo que opera em 980 nm. O comprimento de excitação utilizado para tal medida depende da banda de absorbância do íon de terra-rara. Como neste trabalho a terra-rara excitada é Yb foi utilizado um laser de 980 nm.

Figura 3.14 Esquema do arranjo experimental utilizado para medidas de emissão.

Fonte: Autor.

A medida ocorreu da seguinte maneira; a amostra polida foi colocada em um porta amostras que fica posicionado em frente a lente L_1 (Figura 3.15 e 3.16). O laser foi ligado e a lente L_1 colima o feixe de laser para a amostra. A emissão da amostra é espalhada em todas as direções, mas parte dela passa pelas lentes L_2 e L_3 que a direciona para dentro do monocromador.

Figura 3.15 Medida de emissão para o espectro do infravermelho da amostra GP com 1% Er^{3+} e 1% Yb^{3+} .

Fonte: Autor.

O monocromador separa os comprimentos de onda e os envia para um detector de acordo com sua grade (visível ou infravermelho). Para o espectro visível é utilizado uma fotomultiplicadora, e para o espectro infravermelho, um detector de germânio. O sinal analógico gerado pelo detector, é enviado para um conversor que o converte em sinal digital. E em seguida, os dados digitais são tratados por um computador e um software que permite observar um gráfico da intensidade em função do comprimento de onda, separado pelo monocromador (grade visível ou infravermelho).

Figura 3.16 Medida de emissão para o espectro do visível da amostra GP com 1% Er^{3+} e 1% Yb^{3+} .

Fonte: Autor.

Também foi utilizado o arranjo da Figura 3.17 a seguir para investigar a influência do filme de ouro nas emissões das regiões do visível e infravermelho em função da distância do referido filme; tal arranjo fez uso do espectrofotômetro no lugar do monocromador pelo fato de a aquisição de dados que foi bastante ampla ser mais rápida. A Figura 3.18 mostra a emissão em diferentes distâncias da borda da amostra.

Figura 3.17 Esquema do arranjo experimental utilizado para medidas de emissão em função da distância da borda da amostra.

Fonte: Autor.

Figura 3.18 Varredura da emissão da amostra em profundidade.

Fonte: Autor.

3.2.3 Diagrama de Cromaticidade (CIE)

A análise da emissão das amostras produzidas pode ser realizada através do estudo da cromacidade pelo diagrama CIE, que adota um padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional. A Figura 3.19 mostra os três vetores cartesianos que representam os estímulos espectrais gerados nos olhos humanos pela incidência da luz.

Figura 3.19 Curva de cores padrão CIE para os vetores $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$.

Fonte: Autor.

As coordenadas x , y e z definem a região da cor dominante no diagrama de cromaticidade, e são definidas por:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (3.1)$$

Os elementos X , Y e Z da equação 3.1 acima são calculados pela seguinte integral sob a curva de toda a região do espectro visível (Eq. 3.2), onde $\Phi(\lambda)$ corresponde à curva de emissão luminescente da amostra.

$$X = \int d\lambda \Phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) \quad Y = \int d\lambda \Phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) \quad Z = \int d\lambda \Phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) \quad (3.2)$$

Após o cálculos das coordenadas x , y e z utilizam-se somente os pontos x e y para que o ponto seja representado no diagrama, já que a coordenada z representa a intensidade como mostra

a Figura 2.26. A Figura 3.20 abaixo mostra o ponto que representa a cor branca, que corresponde aos pontos $x=0.33$ e $y=0.33$.

Figura 3.20 Diagrama de cores CIE com ponto correspondente a cor branca.

Fonte: Autor.

A medida para obtenção dos espectros foi realizada no LTMFO e foi utilizado detector Ocean optics VIS conectado ao computador.

3.2.4 Microscopia de força Atômica (AFM)

O Microscópio de Força Atômica é uma das ferramentas mais poderosas de análise de topografia de superfícies, especificamente para superfícies com dimensões que variam de nanômetros a um décimo de milímetro [70].

Seu princípio fundamental de funcionamento se dá por uma sonda/ponta presa em um cantilever que varre a superfície da amostra a ser analisada. Um laser incide sobre o cantilever e sua reflexão é coletada por um fotodiodo sensível a variação de posição, este sinal obtido é enviado para o computador e de acordo com a curvatura do cantilever registrada durante a varredura da amostra, gera-se um gráfico da amplitude de oscilação da superfície da amostra [71].

A Figura 3.21 mostra o equipamento descrito acima e utilizado para as medidas microscopia de força atômica.

Para medidas de AFM foi usado o microscópio LensAFM com controlador Nanosurf C3000 usando pontas de AFM modelo TAP 190 Al-G operando no modo de contato intermitente.

O microscópio AFM foi acoplado ao sistema ótico do microscópio confocal Raman modelo Alpha 300R para localizar e focalizar a região da amostra com lentes objetivas 10x (Nikon). A medida foi realizada no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) do Instituto de Química da USP.

Figura 3.21 - Microscópio LensAFM (NanoSurf) acoplado ao controlador C3000 (NanoSurf).

Fonte: Bordon, C. D. S. (2019) [18].

3.2.5 Determinação do ganho relativo

A equação 3.1 foi utilizada para o cálculo do ganho relativo onde P_{sinal} corresponde ao sinal da amostra somente com laser de sinal ligado, P_{ASE} corresponde ao sinal associado a emissão espontânea amplificada (ASE), P_{on} corresponde ao sinal com laser de sinal e bombeio ligados e d representa o comprimento da amostra percorrida pelo laser em centímetros [28].

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

3.2.6 Arranjo Experimental para determinação do ganho relativo

Para se determinar o ganho relativo, um primeiro arranjo apresentado na Figura 3.22 experimental foi montado e utilizado, porém, não foi possível obter bons resultados. Foram necessárias modificações no arranjo devido à potência do laser de 200 mW estar limitada pelo uso do WDM. Houve dificuldade também em colimar o feixe de laser para um “spot” pequeno o suficiente para realizar a medida.

Na primeira tentativa foram usados os elementos mostrados na Figura 3.22. Este arranjo era constituído por laser de bombeio, de 980 nm, laser de sinal de 1545 nm ou 545 nm, um WDM, uma fibra óptica que foi posicionada após amostra, onde esta fibra conduz o sinal da amostra até o espectrômetro Ocean Optics, para em seguida ser enviado ao computador através de um cabo USB, para que assim, através do espectro gerado pudesse ser realizado o cálculo da sua área. A potência fixa utilizada para o laser de sinal em 1545 nm foi de 100 nW e para o laser de 545 nm 1,0 μ W.

Os resultados não foram promissores, pois não foi observado ganho algum, muito provavelmente pela existência de espalhamento da luz. Assim optou-se por utilizar lentes objetivas antes e após amostra conforme a Figura 3.23 a fim de focalizar melhor o feixe, para minimizar as perdas por espalhamento.

Figura 3.22 Arranjo: primeira tentativa de obtenção de ganho relativo nas amostras.

Figura 3.23 Arranjo: segunda tentativa de obtenção de ganho relativo nas amostras.

Fonte: Autor.

Da mesma forma como anteriormente, não foi possível obter um resultado de ganho razoável, optou-se então remover o WDM e utilizar um laser de bombeio de maior potência (1W), o mesmo utilizado no arranjo de emissão da Figura 3.17.

A Figura 3.24 mostra os elementos que compõem o arranjo final utilizado para a medida de ganho: um laser de bombeio (980 nm) com potência variável até 1 W, um laser de sinal de 1545 nm ou 545 nm que permanecem continuamente ligado durante a medida sem variação de potência, um filtro de 980 nm para evitar a saturação do comprimento de onda do laser de bombeio, o espectrômetro e por fim o computador.

Figura 3.24 Arranjo: final para de obtenção de ganho relativo nas amostras com laser de bombeio de 1W.

Fonte: Autor.

O objetivo é verificar se há aumento do sinal, em 1545 nm ou em 545 nm, quando o laser de bombeio (980 nm) e de sinal operam simultaneamente para, em seguida, calcular o ganho relativo. O procedimento usado para realizar a medida de ganho relativo consiste em primeiramente, ligar todos os equipamentos, em seguida posicionar a amostra no porta amostras, ligar o laser de sinal em potência fixa de 100 nW para o comprimento de onda de 1545 nm e de 1,0 μ W para 545 nm, o baixo valor de potência do sinal evita a saturação do ganho.

Em seguida manter o laser de sinal ligado e realizar a medida do espectro para cada potência variando de 0 W (somente sinal ligado) até 1W.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Resultados de Absorção

A Figura 4.1 apresenta o espectro de absorbância das amostras GP preparadas a 1200°C, entre os comprimentos de onda de 400 a 1700 nm, sendo uma delas a referência (matriz), outra preparada somente com Er^{3+} , e a última com Er^{3+} e Yb^{3+} .

Para a amostra contendo Er^{3+} e Yb^{3+} , notou-se uma maior absorção como mostra o gráfico da figura 4.1 esta maior absorção (em 980 nm) era esperada com a introdução do itérbio.

Figura 4.1- Espectro de absorção na região do visível e infravermelho de amostras GP, dopadas com 1Er e 1Er 1Yb.

Fonte: Autor.

4.2 Resultados de Emissão

A seguir são apresentados todos os resultados de emissão; para os resultados da Figura 4.2 e 4.3 foi usado o arranjo da Figura 3.14 e podemos notar a influência nas regiões do visível e do infravermelho dos íons de Yb^{3+} , que transferem energia para íons de Er^{3+} , efeito bem conhecido na literatura e estudado para diversos hospedeiros vítreos.

Íons de Er^{3+} tem atraído um interesse considerável por seu uso prático em emissões no espectro do infravermelho em 1,54 μm e 2,7 μm associados com a transição $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ e na conversão de frequência ascendente para obter uma emissão laser eficiente. No entanto, a baixa secção de choque de absorção na faixa de emissão do diodo laser comercial LD (0,8-1,5 μm) limita a eficiência do bombeio. Normalmente, os íons Yb^{3+} são usados como sensibilizador para aumentar a eficiência de absorção do laser de bombeio em 980 nm. A sobreposição entre as bandas de emissão do itérbio e a bandas de absorção de érbio em 980 nm permitem uma transferência de energia ressonante (ET) de íons Yb^{3+} para os íons Er^{3+} [72].

Os íons de Yb^{3+} agem como um “reservatório” de energia fotônica devido ao tempo de vida mais longo do nível $^2\text{F}_{5/2}$ em relação ao nível $^4\text{I}_{11/2}$ dos íons de Er^{3+} . Íons de Yb^{3+} excitados podem transferir suas energias para os íons de Er^{3+} e Yb^{3+} próximos. Com o aumento dos íons Yb^{3+} , mais íons Yb^{3+} transferem suas energias para os íons Yb^{3+} próximos do estado fundamental, resultando na emissão mais intensa em 1,54 μm . Da mesma forma com o aumento da concentração dos íons de Yb^{3+} , a distância entre os íons Er^{3+} e Yb^{3+} torna-se menor, e neste caso temos mais íons Er^{3+} excitados que transferem suas energias para os íons de Yb^{3+} , gerando uma emissão em 1,06 μm mais intensa; o mesmo ocorre para as emissões do Er^{3+} situadas na região do visível o que sugere que um procedimento adequado para aumentar as emissões do visível e do infravermelho dos íons de Er^{3+} refere-se a introdução de íons de Yb^{3+} colocados em concentração adequada, o que obviamente depende do hospedeiro [74].

Figura 4.2 - Espectro de emissão na região do visível das amostras GP, dopadas com 1Er e 1Er 1Yb.

Fonte: Autor.

Figura 4.3 – Espectro de emissão na região do infravermelho das amostras GP, dopadas com 1Er e 1Er 1Yb.

Fonte: Autor.

Os resultados anteriores mostram um aumento maior da transição associada à emissão do verde do que da associada a transição do infravermelho quando é introduzido o itérbio. Efeito similar foi verificado para diferentes potências de bombeio para o vidro germanogalato de bário [72]. A Figura 4.4 mostra a intensidade de emissão de íons de Er^{3+} em 1,54 μm e em 545 nm para

o vidro de germanogalato de bário [72] em função da potência de bombeio, sob excitação de um laser de 980 nm. Como pode ser visto, a emissão de 545 nm aumenta significativamente com a potência da bombeio quando comparada com a emissão em 1,54 μm .

Figura 4.4 Intensidade da emissão do Er^{3+} em 1,54 μm e 545 nm em função da potência de bombeio de 980 nm.

Fonte: Jiang, X. P. et al. (2009) [72].

As dinâmicas das emissões dos íons de Er^{3+} dependem das concentrações dos íons de Er^{3+} e de Yb^{3+} e são fortemente influenciadas pelas propriedades ópticas do hospedeiro. Os íons de Yb^{3+} quando presentes aumentam também os processos de conversão ascendente bem como os processos não radiativos sendo que ambos podem prejudicar a eficiência em 1,54 μm [73].

Resultados obtidos para vidros de telurito mostram que as principais mudanças na eficiência de transferência de energia ocorrem pelo aumento da concentração de Er^{3+} (aceitadores) como pode ser visto na Figura 4.5 (a) [74].

Embora maiores concentrações de íons de Yb^{3+} ajudem a dispersar o íon de Er^{3+} e aumentar sua excitação, também aumentam o processo de conversão ascendente (545nm) Figura 4.5 (b).

Figura 4.5 Intensidade em função da concentração de Er^{3+} e Yb^{3+} em vidros teluritos codopados: (a) Intensidade em $1,54\ \mu\text{m}$ em função das concentrações de Er^{3+} e Yb^{3+} b) intensidade da conversão ascendente referente a transição do nível $^4\text{S}_{3/2}$ para o nível $^4\text{I}_{15/2}$ em função das concentrações de Er^{3+} e Yb^{3+} .

Fonte: Desirena, H. et al. (2008) [74].

Observa-se na Figura 4.5 (a) que com o aumento da concentração de Yb^{3+} há aumento em ~50% da emissão em $1,54\mu\text{m}$; por outro lado, como mostra o gráfico da Figura 4.5 (b) à medida que a concentração de Yb^{3+} aumenta há um aumento em ~100% da emissão em 545 nm. Efeito similar foi observado no presente trabalho quando comparados os resultados nas regiões do visível e do infravermelho ao adicionarmos os íons de Yb^{3+} : no visível há aumento muito maior do que no infravermelho. Cabe acrescentar que, assim como os germanatos, os teluritos têm baixa energia de fônon quando comparados com silicatos, o que favorece os processos de conversão ascendente.

Estes resultados mostram a importância das concentrações adequadas de íons de Yb^{3+} e Er^{3+} para as emissões do visível e infravermelho.

Passamos a apresentar a influência das camadas de ouro depositadas por sputtering nas emissões, nas regiões do visível e infravermelho, para todas as amostras produzidas.

A Figura 4.6 mostra os resultados da intensidade da emissão, para diferentes distâncias da borda da amostra sem ouro. É possível observar pouca variação de intensidade que pode ser decorrente de imperfeições na amostra, instabilidade do laser ou inomogeneidade na distribuição dos íons de terras raras.

Figura 4.6 - Espectro de emissão na região do visível da amostra GP contendo 1Er 1Yb em função da distância da borda (amostra sem camada de ouro).

Fonte: Autor.

A seguir é apresentado o efeito da camada de ouro para a emissão na região do visível (também realizado com o arranjo a figura 3.17); a Figura 4.7 mostra os resultados da emissão para diferentes distâncias da camada de ouro (depositada por 5 minutos) onde notamos um aumento significativo à medida que nos aproximamos dela, pelos motivos que serão expostos ao término deste capítulo. A Figura 4.8 por sua vez mostra os resultados da intensidade da emissão, também para diferentes distâncias da referida camada de ouro.

Figura 4.7 Espectro de emissão na região do visível da amostra GP contendo 1Er 1Yb em função da distância da borda (amostra com camada de ouro, deposição de 5 minutos).

Fonte: Autor.

Figura 4.8 Intensidade de emissão em função da distância da borda da amostra GP na região do visível (amostra com camada de ouro, deposição de 5 minutos).

Fonte: Autor.

A Figura 4.9 a seguir mostra, fazendo uso do diagrama de cromaticidade a cor emitida pelas amostras GP 1 Er, GP 1 Er 1 Yb com e sem Au. Podemos observar um deslocamento para região de tonalidade de verde mais claro com a introdução do itérbio e do ouro.

Figura 4.9 Diagrama CIE das amostras GP 1 Er, GP 1 Er 1 Yb sem Au e GP 1 Er 1 Yb com Au.

Fonte: Autor

Usando procedimento similar fizemos as medidas de emissão na região do infravermelho em função de diferentes distâncias da borda, para as amostras com e sem camada de ouro, cujos resultados estão a seguir (Figura 4.10 e 4.11); em todos os casos não notamos nenhuma influência da camada de ouro.

Figura 4.10 Espectro de emissão na região do infravermelho da amostra GP contendo 1Er 1Yb em função da distância da borda (amostra sem camada de ouro).

Fonte: Autor.

Figura 4.11 Espectro de emissão na região do infravermelho da amostra GP contendo 1Er 1Yb em função da distância da borda (amostra com camada de ouro, deposição de 5 minutos).

Fonte: Autor.

A Figura 4.12 mostra os resultados da intensidade da emissão para diferentes distâncias da camada de Au mais espessa pois a deposição foi feita durante 10 minutos. Estas medidas foram realizadas desde a borda até 2 mm de distância dela. Notamos aumento da emissão de aproximadamente 70% quando nos aproximamos da borda, onde está a camada de ouro depositada por 10 minutos. Cabe acrescentar que aumento similar foi observado para a camada de ouro mais fina.

Figura 4.12 Espectro de emissão na região do visível da amostra GP contendo 1Er 1Yb em função da distância da borda (amostra com camada de ouro, deposição de 10 min).

Fonte: Autor.

Cabe ressaltar que as mudanças foram pequenas em relação à borda de ouro com camada mais fina. Notamos algumas diferenças nas emissões situadas a mesma distância da borda quando comparados os resultados da Figura 4.7 e 4.12 que podem ser atribuídas a diferentes distribuições de íons de terras-raras na amostra bem como ao fato de o ouro não ter sido depositado ao longo de toda a superfície da amostra (parte da superfície foi protegida para realizar a medida AFM), como aconteceu no caso da amostra com camada de ouro mais fina.

Para o caso do IR a emissão para diferentes distâncias a partir da camada mais espessa manteve-se inalterada, assim como no caso da camada mais fina, e por este motivo não estamos

apresentando o resultado. Além disto, não foi possível medir a espessura desta camada de Au pela falta de disponibilidade de laboratório que se manteve fechado neste período.

Os resultados a seguir realizam comparação para as amostras, com e sem ouro, para medidas de emissão feitas na borda da amostra, de forma a quantificar a influência do ouro nas regiões do visível e do infravermelho (medidas feitas usando o arranjo da Figura 3.17); para o caso do visível notamos aumento de $\sim 70\%$, e para o IR nenhuma alteração.

Figura 4.13 Comparação de intensidade da emissão na região do visível em amostras com e sem camada de ouro depositada na superfície da amostra (as medidas foram feitas na borda da amostra).

Fonte: Autor.

Figura 4.14 Comparação de intensidade da emissão na região do infravermelho em amostras com e sem camada de ouro depositada na superfície da amostra (as medidas foram feitas na borda da amostra).

Fonte: Autor.

4.3 Resultado do Microscópio de Força Atômica (AFM)

Para medir a espessura do filme de ouro depositado e comprovar sua existência, foram feitas medidas de AFM na superfície da amostra. A Tabela 4.1 a seguir mostra os perfis obtidos juntamente com a média e o desvio padrão.

Tabela 4.1 Medidas realizadas, média e desvio padrão

Perfil	Degrau (nm)
1	11,9
2	14,3
3	10,2
4	11,5
Média	11,98
Desvio Padrão (σ)	1,48

Fonte: Autor.

A parte destacada da Figura 4.15, mostra a imagem obtida por microscopia óptica que permitiu identificar a interface entre o filme fino de ouro e a superfície da amostra de vidro. A região amarelada na foto da amostra apenas ilustra a superfície onde foi realizada a deposição de Au.

Figura 4.15 Imagem óptica da interface do filme de Au e vidro.

Fonte: Autor.

A linha observada na Figura 4.15 destacada pela seta da interface, foi resultado da fita Kapton que foi colada na metade da amostra com o objetivo de proteger/cobrir parte da superfície do vidro, formando um degrau após sua remoção.

A Figura 4.16 comprova a existência da camada de ouro, onde um degrau de 11,5 nm foi formado. No inset da Figura 4.16, onde a interface é indicada com a seta vermelha, é possível observar um pico de Au formado pela fita Kapton que cobre o lado protegido da amostra.

A medida de AFM foi realizada apenas em 4 pontos da amostra, não sendo possível determinar se houve ou não a formação de aglomerados de Au (Ilhas). Conforme [75,76,77,78] espessuras inferiores à 100 nm não atingem o valor de densidade de bulk (19.3 g cm^{-3}), ou seja, há

a formação de aglomerados, denominados clusters/ilhas na superfície da amostra. Desta forma podemos dizer que o filme fino é formado por ilhas de ouro com altura de $\sim 11,5\text{nm}$.

Figura 4.16 Perfil de altura do filme Au e inset da imagem AFM.

Fonte: Autor.

4.4 Resultado do Ganho Relativo

Para determinação do ganho relativo usou-se o arranjo apresentado na Figura 3.24.

A Figura 4.17 a seguir mostra os resultados de emissões para uma das amostras produzidas nas seguintes situações: somente quando o laser de sinal em $1545\ \text{nm}$ com $100\ \text{nW}$ está ligado (curva preta), quando o de bombeio em $980\ \text{nm}$ é acionado em $1\ \text{W}$ juntamente com o de sinal (curva azul) e quando o laser de sinal é desativado, ficando apenas o laser bombeio ativado (curva vermelha medindo a emissão espontânea). A potência do laser de bombeio foi variada, e atingiu potência máxima de $1\ \text{W}$.

Figura 4.17 Espectros resultantes : laser de sinal ligado (curva preta), laser de bombeio ligado (curva vermelha) e laser de bombeio e sinal ligados (curva azul).

Fonte: Autor.

O programa OriginPro 8 é utilizado para calcular a área referente às curvas pelo método da integral e aplicar os resultados na equação 3.1 que segue, para que seja obtido o ganho relativo em dB/cm.

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

Determina-se o ganho relativo a partir da Figura 4.18, na qual a área da curva preta referente ao sinal (P_{sinal}), deve ser comparada com a área do sinal amplificado indicado pela seta verde ($P_{on} - P_{ASE}$), entre as curvas vermelha e azul (parte hachurada que representa a emissão estimulada), obtida conforme explicação a seguir. A área do sinal amplificado é obtida subtraindo a área da curva vermelha, que se refere à emissão espontânea da amostra obtida apenas com laser de bombeio ligado, da área da curva azul referente à emissão da amostra obtida com o laser de bombeio e sinal ligados (P_{on}). Esses resultados colocados na equação 3.1 permitem obter o ganho relativo.

Figura 4.18 Espectros resultantes: Curva vermelha representa a emissão espontânea da amostra (ASE) somente com laser de bombeio ligado, curva azul representa emissão da amostra com laser de bombeio e sinal ligados e a região hachurada representa a emissão estimulada (sinal amplificado); inset representa curva referente ao sinal (somente laser de sinal ligado).

Fonte: Autor.

Exatamente o mesmo procedimento foi realizado para as curvas na região do espectro visível para o pico de 545 nm.

Serão apresentados a seguir os resultados obtidos das amostras GP tanto no visível (545 nm) quanto no infravermelho (1545 nm) para medidas feitas em uma mesma posição, na borda do vidro.

O ganho de ~ 3.0 dB/cm na Figura 4.19 para a amostra GP 1 Er 1 Yb com Au (camadas mais espessa e mais fina) comprova a influência da camada de ouro, para a mesma concentração de Er^{3+} e Yb^{3+} .

O aumento observado no ganho relativo da amostra com e sem a camada de ouro é de aproximadamente $\sim 100\%$. Tais resultados estão correlacionados com os resultados de emissão para os quais foi visto aumento de $\sim 70\%$.

Figura 4.19 Ganho relativo para amostra GP em 545 nm (VIS) na borda da amostra.

Fonte: Autor.

A Figura 4.20 mostra os resultados no infravermelho onde notamos nenhuma influência do ouro; estes resultados estão de acordo com os da emissão.

Figura 4.20 Ganho relativo para amostra GP em 1545 nm (IR) na borda da amostra.

Fonte: Autor.

Conforme podemos notar, o ganho para o comprimento de onda 545 nm no visível é bem menor do que em 1545 nm (IR) quando comparados os resultados das amostras codopadas somente com Er^{3+} e Yb^{3+} , sem deposição de Au. Tal fato deve ser atribuído aos tempos de vida dos níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$: o nível $^4\text{I}_{13/2}$ possui um tempo de vida longo (da ordem de 3.0 - 6.90 ms) e o nível $^4\text{S}_{3/2}$ um tempo de vida mais curto (da ordem de μs) [74] sendo este último mais difícil de popular quando bombeado somente com laser de 980 nm.

Embora o ouro não tenha exercido influencia no IR, o valor atingido pelo ganho é de 4 dB/cm, enquanto que para o visível, mesmo com a ação do Au, não foi possível atingir este valor de 4 dB/cm. Isto é decorrente do que foi explicado anteriormente sobre a questão do tempo de vida da transição referente a emissão em 1,54 μm . O tempo de vida desta transição é sempre da ordem de ms enquanto que para a transição associada à 545 nm é sempre da ordem de μs .

De forma a ilustrar o efeito do ouro no ganho relativo para diferentes distâncias a partir da borda do vidro, apresentamos a seguir na Figura 4.21, os resultados somente para a camada mais espessa, para distância de até 1,5 mm da borda. Os resultados para a amostra com camada de

ouro mais fina (5 min de deposição) não são apresentados por serem similares, o que se justifica por comportamentos de emissão muito parecidos, conforme já discutido.

Figura 4.21 Ganho relativo para amostra GP 1 Er 1 Yb em 545 nm com camada de Au (deposição de 10 min).

Fonte: Autor.

Os efeitos anteriormente mostrados para a emissão em 545 nm, referentes ao filme fino formado por ilhas de ouro com dimensão nanométrica podem ser explicados como segue:

- 1) O laser em 980 nm induz a luminescência dos íons de Er^{3+} , por transferência de energia dos íons de Yb^{3+} , em 545 e 1545 nm a partir dos níveis $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{I}_{5/2}$ respectivamente.
- 2) As luminescências (em 545 nm) “viajam” em todas as direções e parte é refletida pelas nanopartículas de ouro (ilhas) que se comportam como um "espelho rugoso".
- 3) A luz refletida contribui para emissão estimulada dos íons de Er^{3+} que estão no nível $^4\text{S}_{3/2}$. Desta forma, além dos fótons iniciais (em 545 nm) que dariam início à emissão estimulada, os fótons refletidos estimulam o decaimento de mais íons excitados.
- 4) Este processo contribui para aumentar somente o ganho em 545 nm não tendo nenhum efeito sobre o ganho em 1545 nm.

- 5) O ganho aumenta quando o laser está mais próximo do "espelho rugoso" pois há mais luz em 545 nm sendo refletida.

Cabe ainda ressaltar que, apesar de as ilhas de ouro serem nanométricas, a contribuição dos efeitos plasmônicos é muito pequena, por não estarem sendo devidamente excitadas, sobretudo para as medidas que se dão a partir de 0,5 mm da borda, em função do perfil espacial do feixe (largura da gaussiana da ordem de milímetros), cuja máxima intensidade está afastada da borda do ouro. Nas medidas feitas na borda, o efeito do espelho rugoso é máximo e provavelmente a contribuição do efeito plasmônico é bem pequena. A Figura 4.22 a seguir ilustra estas discussões onde podemos ver o posicionamento do perfil espacial do feixe na amostra e sua distância em relação às ilhas de ouro.

Figura 4.22 Ilustração do perfil do feixe para as diversas varreduras efetuadas a partir da borda para determinar a emissão (fig 4.12) e o ganho relativo (fig.4.21).

Entretanto, as emissões em 1545 nm não são refletidas pelas nanopartículas de ouro pelo fato de não “viajarem” em todas as direções, como ocorre com a emissão em 545 nm, e portanto, não chegam a ser refletidas pelo ouro. Tal fato pode ser justificado pelo “espalhamento Rayleigh” (lei de Rayleigh –Jeans): a intensidade da luz espalhada é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda, ou seja, o espalhamento de raio de luz é muito maior quanto menor for o comprimento de onda [79]. Foi observado, inclusive, em guias de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ codopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ que as perdas por propagação são bem menores na região do infravermelho quando comparadas com as perdas na região do visível [14,15], em decorrência de haver muito menos espalhamento na região do infravermelho, já que a existência de centros espalhadores de quaisquer natureza prejudica muito mais o guiamento na região do visível, o que se justifica pelo espalhamento Rayleigh. A lei de dispersão de Rayleigh foi desenvolvida antes do desenvolvimento da mecânica quântica e, portanto, não se baseia fundamentalmente na teoria moderna sobre a interação da luz com a matéria. Não obstante, a dispersão de Rayleigh é uma boa aproximação da forma pela qual a luz é dispersada por partículas muito menores que seu comprimento de onda.

O aumento da espessura não causou alteração pois, de acordo com a literatura, seria preciso um aumento muito maior para haver crescimento significativo da reflectância do ouro: aumento da espessura em 60 nm leva a reflectância a alterar-se de 0,469 para 0,972 [80]. No nosso caso a reflectância deve provavelmente ter passado de 0,7 para 0,8, com aumento da espessura do ouro (aumento do tempo de deposição do ouro) não causando alteração significativa, como visto experimentalmente pelos resultados de ganho relativo.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram produzidas e analisadas amostras vítreas de óxido de germânio e chumbo (GP), GeO_2 - PbO dopadas com íons de Er^{3+} e Yb^{3+} .

O espectro de absorbância das mostras GP comprova, a incorporação dos íons de érbio e itérbio através das medidas das bandas de absorção que correspondem a transição do érbio.

A introdução do itérbio favoreceu fortemente a luminescência dos íons Er^{3+} comprovado pelos espectros obtidos tanto na região do visível quanto na do infravermelho.

As medidas de emissão em função da distância da borda da amostra com ouro (camada mais fina e mais espessa) comprovam que a camada de filme fino de ouro favoreceu a luminescência para a região do espectro visível, em relação à amostra sem a referida camada, e aumento de ~70% na borda do ouro. Este efeito não foi observado na região do espectro do infravermelho onde não houve aumento para a emissão em 1545 nm.

Através da imagem óptica da superfície da amostra GP 1% Er 1% Yb que sofreu deposição de ouro, foi possível observar a interface entre a região da camada de filme fino de ouro e a superfície da amostra sem filme de ouro. A análise de Microscopia de Força Atômica (AFM), comprovou a formação de um degrau de aproximadamente 11,5 nm de ouro depositado por sputtering (ilhas de Au).

Para a região do espectro visível, inclusão de 1% Yb_2O_3 propiciou para o ganho relativo um aumento de 50% em relação à amostra somente com 1% Er_2O_3 . Para a amostra contendo a camada de filme fino de ouro houve um aumento de 100% no ganho relativo (que atingiu aproximadamente 3,0 dB/cm), em relação à amostra somente com 1% Er_2O_3 e 1% Yb_2O_3 , para medida efetuadas na borda da amostra, para os casos de camada mais fina e mais espessa. No caso da medida de ganho em 1545 nm a introdução do itérbio quadruplicou o ganho óptico em relação à amostra somente com 1% Er_2O_3 , ou seja, um aumento de 300%. A camada de ouro não apresentou efeito no ganho relativo na região do infravermelho, seguindo os resultados obtidos na emissão. A camada de ouro formada por ilhas atua como um espelho rugoso que contribui para aumentar a emissão estimulada fazendo o ganho relativo crescer em 545 nm; o espalhamento causado pelo espelho rugoso para o comprimento de onda de 545 nm é muito maior do que em 1545 nm, o que pode explicar ausência de aumento do ganho relativo em 1545 nm.

Os resultados apresentados demonstram que o material estudado é promissor para aplicações em amplificação óptica para regiões do visível e infravermelho.

O procedimento apresentado neste trabalho, pela primeira vez para germanatos codopados com íons de Yb^{3+} e Er^{3+} , permite avaliar o potencial do material antecipadamente, de forma mais simples, sem que sejam produzidas guias de onda que normalmente necessitam de métodos mais dispendiosos tais como escrita com laser de fs, processos convencionais da microeletrônica que utilizam sala limpa.

6 PUBLICAÇÕES

Kassab, L. R. P., Kumada, D. K., da Silva, D. M., & Garcia, J. A. M. (2018). Enhanced infrared-to-visible frequency upconversion in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ glasses with embedded silver nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 498, 395–400. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.019.

KASSAB, L. R. P. et al. Germanium oxide glass based metal-dielectric nanocomposites: fabrication and optical characterization: a review of new developments. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 18, p. 16781-16788, 2019, doi:10.1007/s10854-019-01312-1.

D. K. Kumada, M. S. Peixoto, L. A. Gómez-Malagón, R. K. Onmori, J. A. M. Garcia and L. R. P. Kassab, "Influence of Silver nanoparticles on Tb^{3+} doped $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ glasses covered Silicon solar cell," **IEEE**, *2019 34th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)*, Sao Paulo, Brazil, 2019, pp. 1-3, doi: 10.1109/SBMicro.2019.8919331.

7 REFERÊNCIAS

1. DUMBAUGH, W. R. **Physics and Chemistry of glass**. . [S.l.], p. 19,121. 1978.
2. DUMBAUGH, W. R. **Physics and Chemistry**. . [S.l.], p. 27,119. 1986.
3. KOECHNER, W. **Solid State Engineering**. Berlin: Springer-verlag, v. Chap 2. and 3, 1996.
4. C.B. DE ARAUJO, D. S. D. S. T. A. A. D. A. L. R. P. K. D. M. D. S. Enhanced Optical Properties of Germanate and Tellurite Glasses Containing Metal or Semiconductor Nanoparticles. **The Scientific World Journal**, p. 1-13, 2013.
5. PRASSAD, P. N. **Nanophotonics**. New Jersey: Wiley, 2004.
6. NARANJO, L. A. et al. Enhancement of Pr^{3+} luminescence in PbO-GeO_2 glasses containing silver nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 24, p. 241914, 2005.
7. L. R. P. KASSAB, D. S. D. S. R. A. P. C. B. D. A. **Applied Physics Letters**, v. 101912, p. 94, 2009.
8. L. R. P. KASSAB, D. S. D. S. L. P. N. C. B. D. A. **Applied Physics. B Lasers and Optics**, v. 1015, p. 106, 2012.
9. M. E. CAMILO, E. O. S. L. P. N. C. B. D. A. **Applied Physics. B Lasers and Optics**, v. 1015, p. 106, 2012.
10. B. KARMAKAR, K. R. A. L. S. Glass nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications. **Elsevier**, n. 1, 2016.
11. KASSAB, L. R. P. . K. D. K. . D. S. D. M. . & G. J. A. M. Enhanced infrared-to-visible frequency upconversion in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ glasses with embedded silver nanoparticles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, São Paulo, v. 498, p. 395-400, Fevereiro 2018. ISSN 0022-3093.
12. DE ASSUMPÇÃO, T. A. A. et al. Influence of gold nanoparticles on the 805 nm gain in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped PbO-GeO_2 pedestal waveguides. **Optical Materials**, v. 72, p. 518-523, 2017.
13. BOMFIM, F. A. et al. A new fabrication process of pedestal waveguides based on metal dielectric composites of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped PbO-GeO_2 thin films with gold nanoparticles. **Optical Materials**, v. 86, p. 433-440, 2018.
14. CARVALHO, D. O. et al. A review on pedestal waveguides for low loss optical guiding,

- optical amplifiers and nonlinear optics applications. **Journal of Luminescence**, v. 203, p. 135-144, 2018.
15. DA SILVA, D. M. et al. Influence of gold nanoparticles on the 1.53 μm optical gain in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: PbO-GeO_2 RIB waveguides. **Optics Express**, v. 22, n. 13, p. 16424-16430, 2014.
 16. KASSAB, L. R. et al. Silver nanoparticles enhanced photoluminescence of Nd^{3+} doped germanate glasses at 1064 nm. **Optical Materials**, v. 60, p. 25-29, 2016.
 17. L. R. P. KASSAB, M. M. M. D. K. K. L. B. D. M. D. S. C. B. D. A. Germanium oxide glass based metal-dielectric nanocomposites: fabrication and optical characterization: a review of new developments. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, p. 16781–16788, Abril 2019.
 18. BORDON, C. D. S. **Compósitos metal-dielétrico, a partir de vidros óxidos de germânio e telúrio dopados com íons Nd^{3+} e nanopartículas metálicas para aplicações em amplificadores ópticos que atuam na região do infravermelho**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 109. 2019.
 19. C. D. S. BORDON, R. M. G. D. M. D. S. M. M. M. L. R. P. K. Effect of silver nanoparticles on the optical amplification of lead germanium oxide glasses doped with Nd^{3+} . **IEEE**, São Paulo, Brazil, n. 34th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMICRO), p. 1-4, Dezembro 2019. ISSN 978-1-7281-1909-0.
 20. SHELBY, J. E. Introduction to glass science and technology. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2005. Cap. 2.
 21. OBSIDIANA. **Ucareo**. Disponível em: <<https://ucareo.wordpress.com/2010/06/01/la-obsidiana-en-ucareo/>>. Acesso em: 2018.
 22. PORMENOR de vitral (Chartres). **Estórias da História**. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/http://estoriasdahistoria12.blogspot.com.br/2015/03/a-arte-gotica.html>>. Acesso em: 2018.
 23. VARSHNEYA, A. K. Fundamentals of inorganic glasses. 2. ed. New York: Soc. Of Glass Tech, 2006. p. 682.
 24. ZACHARIASEN, H. W. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American**

- Chemical Society**, p. 3841-3851, 1932.
25. ZANOTTO, E. D. . & M. J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490-495, Setembro 2017.
 26. PAUL, A. **Chemistry of Glass Chaoman and Hall**. 1. ed. New York: [s.n.], 1982.
 27. TAUC, J. **Optical Properties of Amorphous Semiconductors**. Boston: Springer, 1974.
 28. DA SILVA, D. M. D. **Fabricação e caracterização de guias de onda baseadas em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2013.
 29. DEL CACHO, V. D. **Introdução aos Vidros**. Fatec-SP, Apresentação em Power Point. São Paulo. Sem. 02/2015.
 30. HIGBY, P. L. . & A. I. D. . Properties of barium gallium germanate glasses. **Journal of Non Crystalline Solids**, Washington, DC, n. 163 (3), p. 303-308, 1993.
 31. SILVA, D. S. **Vidros de germanato com nanopartículas metálicas e semicondutoras dopados com terras-raras para aplicações em fotônica**. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado. São Paulo. 2010.
 32. WACHTLER, M. . S. A. . G. K. . F. H. P. . A. D. . & B. M. Optical Properties of Rare-Earth Ions in Lead Germanate Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81(8), p. 2045–2052, 2005.
 33. DE ARAÚJO, C. B. . F.-F. E. L. . H. A. . G. D. . B. G. . & K. L. R. P. Picosecond third-order nonlinearity of lead-oxide glasses in the infrared. **Appl. Pshys. Lett**, v. 87, p. 221904, 2005.
 34. DE ARAÚJO, C. B. . H. A. . B. G. . D. C. V. D. . & K. L. R. P. . Giant third-order non-linearity of lead and germanium based films in the visible and in the infrared. **Journal of appl. Phys. Lett**, v. 101 (6), p. 4, 2007.
 35. WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite Glass: A New Candidate for Fiber Devices. **Optical Materials**, p. 187-203, 1994.
 36. WANG, J. S. . V. E. M. . & S. E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices.. **Optical Materials**, v. 3(3), p. 187-203, 1994.
 37. KUMAR, V. V. R. K. . B. A. K. . & J. R. Structural and optical studies of Pr^{3+} , Nd^{3+} ,

- Er³⁺ and Eu³⁺ ions in tellurite based oxyfluoride, TeO₂-LiF, glass. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 34(11), p. 1563–1568., 2001.
38. TAKAYA, Y. . Y. K. . K. T. . F. K. . O. J. . U. Y. K. Y. The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements. **Scientific Reports**, v. 8, Abril 2018.
39. ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-Raras: Situação Atual e Perspectivas, Série Tecnologia Mineral**. CETEMICNPq. Rio de Janeiro. 1994.
40. SOUSA, P. C. F.; SERRA, O. A. Terras Raras no Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas. **Quim. Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.
41. MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
42. HUMPHRIES, M. Rare Earth Elements: The Global Supply Chain. **Congressional Research Service**, p. 2, 2013.
43. ELEMENTOS terras-raras. **InfoEscola**. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/terra-rara/>>. Acesso em: 2018.
44. DOMINGUES, R. O. **Análise Térmica em Vidros Fluorogermanatos Contendo Íons Terras Raras**. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Dissertação de Mestrado. Pernambuco, p. 78. 2013.
45. SILVA, D. M. **Produção e caracterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de érbio para aplicações em fotônica**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado. São Paulo. 2007.
46. DIAGRAMA de Pauling. **InfoEscola**. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/wp-content/uploads/2011/03/diagrama-de-pauling.jpg>>. Acesso em: 2018.
47. ÉRBIO. **Wikipédia**. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Érbio>>. Acesso em: 2018.
48. M. MAHNKE, S. W. H. J. H. O. B. A. J. M. Aluminum Oxide Doped with Erbium, Titanium and Chromium for. **Int. J. Electron. Commun**, Hamburgo, n. 5, p. 342–348, junho 2001.
49. ANANTH Z. SUBRAMANIAN, G. S. M. M. N. Z. J. S. W. High index contrast Er:Ta₂O₅ waveguide amplifier on oxidised silicon. **Optics Communications**, Southampton, v. 285, n. 2, p. 124-127, Janeiro 2012.
50. KIK, P. G. . & P. A. Erbium-Doped Optical-Waveguide Amplifiers on Silicon. **MRS**

- Bulletin**, v. 23, p. 48-54, Abril 1998.
51. Z.P. CAI, H. Y. X. Point temperature sensor based on green upconversion. **Sensors and Actuators A**, Xiamen, v. 108, p. 187–192, Julho 2003.
 52. DICK, H. B. . T. M. . & H. H. Phacoemulsification and Vitrectomy with the Erbium: or Neodymium:YAG-Laser. **Medical Laser Application**, Mainz, v. 17, p. 313–320., Maio 2002.
 53. W., C. F. A. K. A. Fabrication and Characterization of Photonic Devices Directly Written in Glass Using Femtosecond Laser Pulses. **Lightwave Technology Journal of**, v. 21, p. 246, 2003.
 54. KOECHNER, W. **Solid-state laser engineering**. 6. ed. [S.l.]: Springer, 2006.
 55. JONES, W. B. **Introduction to optical fiber communication systems**. New York: [s.n.], 1988.
 56. MARTINS, M. M. et al. Tm³⁺ doped Bi₂O₃-GeO₂ glasses with silver nanoparticles for optical amplifiers in the short-wave-infrared-region. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 772, p. 58-63, 2019.
 57. POLMAN, A. Exciting Erbium-Doped Planar Optical Amplifier Materials. **MRS Proceedings**, Holanda, v. 3942, p. 597, 1999.
 58. BOMFIM, F. A. J. **Produção e Caracterização de Vidros de Óxidos de Metais Pesados Dopados com Terras-Raras e Nanopartículas Metálicas**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado. São Paulo. 2008.
 59. TERRA, I. A. A. **Investigação Espectroscópica e Estudo dos Processos de Conversão de Energia em Vidros e Nano-Cristais Co-Dopados com Íons Tb³⁺ e Yb³⁺**. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos, Tese de Doutorado. São Carlos. 2013.
 60. JAKUTIS, J. N. **Laser de Fibra Monocristalina de Fluoretos e Caracterização de Fibras Dopadas com Terras Raras**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado. São Paulo. 2008.
 61. GALLEANI, G. **Conversão descendente de energia envolvendo íons lantanídeos. Vidros emissores de luz na região de 1000 nm**. Universidade Estadual Paulista, Dissertação de

Mestrado. Araraquara. 2013.

62. AMÂNICO, C. T. **Produção e Caracterização de Vidros de Telureto Tridopados com Íons de Terras Raras e Nanopartículas Metálicas para Uso em Displays Coloridos.** Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado. São Paulo. 2011.
63. OTUBO, L. **Técnicas de Caracterização de Nanopartículas Metálicas Funcionalizadas.** Instituto de Química da UNICAMP, Qualificação de Doutorado. Campinas. 2005.
64. LU, X. et al. Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles. **Annual review of physical chemistry**, v. 60, p. 167-192, 209.
65. WILLETS, K. A.; VAN DUYNE, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. **Annual Review of Physical Chemistry**, Illinois, v. 58, p. 267-297, Outubro 2007.
66. J.A., 1. S. L. G. Z. A. H. L. Optical Characterization of Ag Nanoparticles Embedded in Aluminophosphate Gleass. **Journal of Eletronic Materials**, v. 36, 7, 2007.
67. XIAOYU ZHANG, E. M. H. J. Z. G. C. S. A. R. P. V. D. Electrochemical Tuning of Silver Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography. **NANO LETTERS**, Illinois, v. 5, n. 7, p. 1503-1507, junho 2005.
68. MORI, K. Magenta e todas as outras cores da massa cinzenta. **Science blogs**, 2009. Disponível em: <<https://www.blogs.unicamp.br/100nexus/2009/02/22/magenta-e-todas-as-outras-cores-da-massa-cinzenta/>>. Acesso em: 12 maio 2020.
69. INTEL. Intel software development tools. **Intel corp.**, 2000-2011. Disponível em: <scc.ustc.edu.cn/zlsc/sugon/intel/ipp/ipp_manual/IPPI/ippi_ch6/ch6_cie_diagram.htm>. Acesso em: 12 maio 2020.
70. STRAUSSER, Y. E.; HEATON, M. G. Scanning probe microscopy. **American Laboratory**, California, 1994.
71. WILSON, R. A.; BULLEN, H. A. Introduction to Scanning Probe Microscopy (SPM): Basic Theory Atomic Force Microscopy (AFM). **Creative Commons Attribution-Noncommercial-Share Alike**, 2006.
72. X. P. JIANG, Z. M. Y. T. L. A. S. H. X. Energy transfer between Yb 3 + and Er 3 + in barium gallogermanate glass. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 10, p. 103113, Maio

2009.

73. H. DESIRENA, E. D. L. R. L. A. D.-T. G. A. K. Concentration effect of Er^{3+} ion on the spectroscopic properties of Er^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped phosphate glasses. **Optical Materials**, v. 28, n. 5, p. 560-568, Abril 2006.
74. H. DESIRENA, E. D. L. R. A. S. S. S. A. N. P. Er^{3+} and Yb^{3+} concentration effect in the spectroscopic properties and energy transfer in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped tellurite. **JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS**, v. 41, n. 9, p. 095102, Abril 2008.
75. SIEGEL, J. . L. O. . R. V. . K. Z. . & Š. V. . Properties of gold nanostructures sputtered on glass. **Nanoscale Research Letters**, v. 6(1) 96, p. 9, (2011).
76. BELLAMY, D. J. . & C. P. H. (. A. O. T. S. L. O. T. A. L. C. P. T. T. D. E. N. 2. 1. D. 1. Application of the Second Law of Thermodynamics and Le Chatelier's Principle to the Developing Ecosystem. **Nature**, v. 218 (5147), p. 1180-1180, (1968).
77. BARNES, R. M. A. A. W. L. Modification of the spontaneous emission rate of Eu^{3+} ions close to a thin metal mirror. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 55, n. 11, p. 6, Março 1997.
78. A. M. GLASS, P. F. L. J. G. B. A. D. H. O. Interaction of metal particles with adsorbed dye molecules. **OPTICS LETTERS**, v. 5, n. 9, p. 368-370, Setembro 1980.
79. G. G. DEVYATYKH, E. M. D. N. S. K. S. M. M. V. M. M. Material dispersion and Rayleigh scattering in glassy germanium dioxide, a substance with promising applications in low-loss optical fiber waveguides. **Soviet Journal of Quantum Electronics**, v. 10, p. 900, 1980.
80. S. A. A. OLOOMI, A. S. A. A. S. Effects of thin film thickness on emittance, reflecta. **International Journal of the Physical Sciences**, v. 5(5), p. 465-469, Maio 2010.