UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

OTÁVIO DE BRITO SILVA

Interação entre plasmons polaritons de superfície e
íons de Érbio em matrizes de vidros óxidos
teluritos via conversão ascendente

São Carlos

2017

OTÁVIO DE BRITO SILVA

Interação entre plasmons polaritons de superfície e
íons de Érbio em matrizes de vidros óxidos
teluritos via conversão ascendente

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em ciências.

Área de Concentração: Física Básica
Orientador: Prof. Dr. Euclides Marega Jr.

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2017

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.

Ficha catalográfica revisada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Otávio de Brito

Interação entre plasmons polaritons de superfície e íons de Érbio em matrizes de vidros óxidos teluritos via conversão ascendente / Otávio de Brito Silva; orientador Euclides Marega Júnior - versão corrigida -- São Carlos, 2017.
192 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2017.

1. Plasmon polariton de superfície. 2. Vidro telurito. 3. Érbio. 4. Conversão ascendente. 5. Nanoestrutura metálica. I. Marega Júnior, Euclides, orient. II. Título.

Ao meu queridíssimo avô Celcino.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Rosa por me incentivar em todos os momentos e decisões de minha vida, torcendo sempre por minhas conquistas.

À minha namorada Mônica pelo amor e carinho oferecidos e que foram essenciais para o sucesso do trabalho.

À minha irmã Flávia que apesar de mais nova do que eu, me ensinou o valor da amizade.

Ao Prof. Dr. Euclides Marega Júnior, pela orientação ao longo do Doutorado e cuja contribuição foi fundamental para meu crescimento científico e profissional. Muitíssimo obrigado!

Ao Prof. Dr. Victor A. G. Rivera cujas motivações, conselhos e ensinamentos foram indispensáveis no desenvolvimento do projeto.

Ao Prof. Dr. Younès Messaddeq por todo apoio científico oferecido durante o doutorado-sanduíche realizado na Universidade Laval.

Ao Yannick Ledemi por todas as sugestões, correções e críticas construtivas oferecidas durante o doutorado-sanduíche, dos quais foram essenciais para a realização do presente trabalho.

Aos meus avós, Celcino (*in memoriam*) e Helenice, Altamirando e Maria do Carmo (*in memoriam*) pela lição de humildade e caráter. Eterna saudade dos que se foram, mas um imenso amor dos que ficam

Ao meu pai Eriton, pois, independente do que aconteça, sempre temos de ter sentimento de gratidão para com os pais

Aos meus tios, tias, primos e primas de São Paulo que sempre torceram por mim mesmo à distância

Aos amigos de São Carlos Luciano, César, Ednilson, Tadeu, Rafael Paranhos e Rafael Avanço pelos momentos de descontração nas partidas de War e pelas paneladas infinitas de pipoca.

Aos colegas de sala Raphael Caface, Fernando Tsutae, Fábio Jr. e Gustavo Valente pelos bate-papos entre um café e outro, que constitui a fonte de inspiração para todos os pós-graduandos no Universo observável, e quiçá também nos multiversos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Centro de Pesquisa em Óptica e Fotônica do IFSC/USP (CePOF) pela bolsa de Doutorado e apoio financeiro para a realização da pesquisa.

“Nada é tão maravilhoso que não possa existir, se admitido pelas leis da Natureza”

Michael Faraday

RESUMO

SILVA, O.B. **Interação entre plasmons polaritons de superfície e íons de Érbio em matrizes de vidros óxidos teluritos via conversão ascendente.** 2017, 192 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

O confinamento da luz em escala nanométrica, em especial para estruturas metálicas, é conferido graças à ação coletiva dos elétrons livres desses materiais que ao entrarem em ressonância com a frequência da radiação incidente geram campos intensos o suficiente para permitir que uma parcela da luz atravesse as cavidades que formam as estruturas, desafiando os limites clássicos da óptica impostos pela teoria escalar da difração. Designa-se a tal ação coletiva dos elétrons na literatura como plasmons polaritons de superfície, ou SPP da sigla em inglês para *Surface Plasmon Polariton*, conceito há muito estudado em Física do Estado Sólido. Porém, somente a algumas décadas com o domínio sobre a fabricação de estruturas em escala nanométrica, tornou-se possível a análise experimental e a contribuição de SPP na observação de fenômenos em nano-óptica. A ressonância de plasmons em nanoestruturas confere considerável sensibilidade ao índice de refração dos meios próximos a elas, o que abre mais um canal para estudos no campo da interação entre radiação-matéria. Dentre eles há interação de plasmons com íons de terras-raras (ITR). Estes últimos por apresentarem bandas de absorção estreitas e bem definidas, são excelentes opções como elementos na análise da interação destes com os SPPs gerados nas nanoestruturas. Uma maneira de estabelecer o contato direto entre o campo plasmônico e os ITRs é incorporá-los ao substrato no qual o filme metálico onde as nanoestruturas são fabricadas é depositado. Vidros óxidos à base de Telúrio e Germânio reúnem condições favoráveis para esse propósito, por terem alta solubilidade às terras-raras, janela de transparência relativamente larga (0,4 - 5 μ m) podendo ser analisados desde o visível até o infravermelho e baixa energia de fônon. O presente trabalho consistiu no esforço de criar uma plataforma para estudo direto de interações SPP com o ITR a partir da nano fabricação via técnica de feixe de íons e medir a luz emitida por processo de conversão ascendente do Érbio diretamente pela nanoestrutura devido ao decaimento do íon em SPP e na consequente remissão através da transmissão óptica extraordinária (TOE). A partir de tais medidas há fortes evidências de que a radiação emitida pelo Érbio apresenta a mesma polarização do campo plasmônico originado nas nanoestruturas.

Palavras-chave: Plasmon polariton de superfície. Vidro Telurito. Érbio. Conversão ascendente. Nanoestrutura metálica.

ABSTRACT

SILVA, O.B. **Interaction between surface plasmon polariton and Erbium ions embedded into tellurite oxide glasses by upconversion.** 2017, 192 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

The confinement of light at the nanoscale, especially for metallic structures is achieved due the collective action of free electrons from the material that resonate with the frequency of the incident radiation, generating enhanced fields enough to allow a portion of the light to cross the cavities that form such structures, challenging the classical limits of optics imposed by the scalar diffraction theory. Such collective action of the electrons is known in the literature as surface plasmon polariton (SPP), a concept which has already been studied in Solid State Physics, but only a few decades ago, with the development of fabrication of nanoscale structures has enabled the experimental analysis and the contribution due SPP on the observation of nanoptics phenomena. The plasmon resonance from nanostructures offers considerable sensitivity to the refractive index from the media that surround them, which opens another topic in matter-radiation interaction. There are interactions of plasmons with rare earth ions (REI). The latter class of emitters, presents narrow and well-defined absorption bands, which make them excellent options as probes to the analysis of interaction with the SPPs generated in the nanostructures. To establish direct contact between the plasmonic field and the REIs consists in embedding them into the substrate for the metallic thin film where the structures are assembled. Tellurium and Germanium oxide based glasses gather the conditions for this purpose, because they present high solubility to rare earths, a relatively wide transparency window (0.4 - 5 μm), which enables spectral analysis from visible to infrared, and low phonon energy. The present work consisted in the effort to create a direct platform to study the SPP interactions with the REI from the milling of the samples by ion beam technique; to measure the light emitted from the Erbium's upconversion process directly through the nanostructure due the ion decay to SPP and in the consequent remission by extraordinary optical transmission (EOT). From such measurements there are strong evidences that the radiation emitted by Erbium ions presents the same polarization from the plasmonic field originated in nanostructures.

Keywords: Surface plasmon polariton. Tellurite glass. Erbium. Upconversion. Metallic nanostructure.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – No lado esquerdo há o esquema dos experimentos originais para a coleta do espectro da TOE. Uma fonte incoerente de luz é filtrada por um espectrômetro de varredura e focada sobre um arranjo SW. Uma câmera CCD (charged-couple device) armazena a intensidade da transmissão através da estrutura como função do comprimento de onda da luz incidente. No lado direito temos o espectro de transmissão de um arranjo de buracos fabricados sobre um filme de prata. 31
- Figura 2 – Difração de um feixe de luz por um orifício circular de raio r . A luz incidente (à esquerda), após passa pela abertura, reproduz um padrão de difração no anteparo (à direita)..... 32
- Figura 3 – Diagrama esquemático das quebras de degenerescência que ocorrem nos íons terras-raras. As causas da quebra estão destacadas em negrito, enquanto a ordem de grandeza da separação dos níveis de energia está indicada em itálico. A notação espectroscópica para cada perturbação está escrita acima..... 39
- Figura 4 - Forno de indução utilizado na etapa de fusão dos reagentes (à esquerda). O pirômetro de medida da temperatura está à direita. 48
- Figura 5 - Diagrama do tratamento térmico das amostras. Os patamares de temperatura para cada amostra estão indicados entre parêntesis..... 49
- Figura 6 - Amostras de vidros óxido Telurito/Germanato sintetizados via método de melt-quench. Os vidros são representados por ordem alfabética, sendo (a) TEGENAN 5, (b) TEGENAN 10, (c) TEGENAN 20, (d) TEGENAN 30, (e) TEGENAN 40, (f) TEGENAN 50. 50
- Figura 7 – Região de formação dos vidros sintetizados em laboratório. Cada um dos lados representam a concentração em mol de dióxido de Telúrio, dióxido de Germânio e dos demais compostos que formam os vidros. A escala das concentrações está destacada nas arestas do diagrama triangular. São apresentadas também as amostras de concentração nula e com 60% de GeO_2 , cristalizadas após a síntese. 51
- Figura 8 – Espectro de absorção do estado fundamental do Érbio presente na amostra TEGENAN 5. Estão indicados, na notação de Russell-Saunders, as transições de nível que dão origem à absorção. Nos destaques em inset estão os intervalos de 400 à 550 nm (gráfico superior) e de 1400 à 1600 nm (gráfico inferior) do espectro. 53
- Figura 9 - Espectro de absorção do estado fundamental do Érbio presente na amostra TEGENAN 10. Estão indicados, na notação de Russell-Saunders, as transições de nível que dão origem à absorção. Nos destaques em inset estão os intervalos de 400 à 550 nm (gráfico superior) e de 1400 à 1600 nm (gráfico inferior) do espectro. 54
- Figura 10 - Espectro de absorção do estado fundamental do Érbio presente na amostra TEGENAN 20. Estão indicados, na notação de Russell-Saunders, as transições de nível que dão origem à absorção. Nos destaques em inset estão os intervalos

de 400 à 550 nm (gráfico superior) e de 1400 à 1600 nm (gráfico inferior) do espectro. Vale notar que a matriz vítrea em questão favorece a transição $^2H_{9/2}$ (~406 nm) que não fora detectada para as amostras com baixa concentração de Germânio, TEGENAN 5 e TEGENAN 10. 54

Figura 11 - Espectro de absorção do estado fundamental do Érbio presente na amostra TEGENAN 30. Estão indicados, na notação de Russell-Saunders, as transições de nível que dão origem à absorção. Nos destaques em inset estão os intervalos de 400 à 550 nm (gráfico superior) e de 1400 à 1600 nm (gráfico inferior) do espectro. Assim como no caso da amostra anterior, a matriz vítrea em questão também favorece a transição $^2H_{9/2}$ (~406 nm) que não fora detectada para as amostras com baixa concentração de Germânio, TEGENAN 5 e TEGENAN 10. 55

Figura 12 - Espectro de absorção do estado fundamental do Érbio presente na amostra TEGENAN 40. Estão indicados, na notação de Russell-Saunders, as transições de nível que dão origem à absorção. Nos destaques em inset estão os intervalos de 350 à 550 nm (gráfico superior) e de 1400 à 1600 nm (gráfico inferior) do espectro. A matriz vítrea em questão além de favorecer a transição $^2H_{9/2}$ (~406 nm) também permite a transição $^4G_{11/2}$ (~379 nm) que não foram detectadas para as amostras com baixa concentração de Germânio. 55

Figura 13 - Espectro de absorção do estado fundamental do Érbio presente na amostra TEGENAN 50. Estão indicados, na notação de Russell-Saunders, as transições de nível que dão origem à absorção. Nos destaques em inset estão os intervalos de 350 à 550 nm (gráfico superior) e de 1400 à 1600 nm (gráfico inferior) do espectro. Assim como no caso da amostra anterior, a matriz vítrea em questão além de favorecer a transição $^2H_{9/2}$ (~406 nm) também permite a transição $^4G_{11/2}$ (~379 nm) que não foram detectadas para as amostras com baixa concentração de Germânio. 56

Figura 14 – Espectros de transmissão no infravermelho das amostras de vidros Teluritos/Germanatos. A banda de absorção centrada em torno de 3 μm é devido à presença dos radicais OH^- . Percebe-se a queda mais acentuada na transmissão para essa banda conforme a quantidade de GeO_2 incorporada à matriz vítrea é incrementada. O valor máximo de transmissão para cada amostra nesse intervalo está indicado na escala das ordenadas. 59

Figura 15 – Resultado da estimativa da concentração de íons OH^- presente nas amostras de vidro em função da concentração de GeO_2 utilizada durante a síntese dos Teluritos/Germanatos. 62

Figura 16 – Coeficiente de absorção em torno da banda referente ao íon OH^- em função da concentração de GeO_2 utilizada durante a síntese dos Teluritos/Germanatos. Os picos de absorção para as amostras estavam entre 3 e 3,2 μm 63

Figura 17 – Grupos vibracionais presentes em vidros Teluritos. Os constituintes dos grupos estão indicados na legenda. 65

Figura 18 – Espectros Raman normalizados das amostras de vidro Teluritos/Germanatos. Os valores aproximados nos picos de intensidade estão indicados no gráfico. No

inset são mostradas as curvas de Raman mais aproximadas no intervalo de frequência $450\text{ cm}^{-1} \leq f \leq 950\text{ cm}^{-1}$.	66
Figura 19 – Gráficos referentes às medidas de índice de refração dos vidros. A partir dos pontos experimentais foram ajustadas curvas (linhas sólidas em vermelho) de acordo com a equação de Sellmeier. O uso da função de decaimento exponencial usado no ajuste dos dados das amostras TEGENAN 40 e 50 (representada pelas linhas tracejadas dos gráficos E e F, respectivamente) se mostrou mais eficaz comparado à aplicação da equação de Sellmeier.	70
Figura 20 – Evolução do índice de refração dos vidros Teluritos/Germanatos em função da concentração de GeO_2 incorporado em cada amostra. Cada reta representa a medida do índice de refração no comprimento de onda indicado na legenda.	71
Figura 21 – Polarizabilidade dos vidros Teluritos/Germanatos em termos da concentração de GeO_2 incorporado em cada amostra. Os traços são apenas guias para os olhos associados aos pontos plotados no gráfico. Os pontos de cada traço se referem aos índices de refração calculados nos comprimentos de onda indicados na legenda. A polarizabilidade em cada ponto foi calculada utilizando a expressão em destaque.	72
Figura 22 – Concentração de íons Er^{3+} por amostra em função da quantidade de GeO_2 presente em cada vidro.	74
Figura 23 – Gráficos referentes às medidas da intensidade de radiação associada à relaxação radiativa do nível $^4\text{S}_{3/2}$ do Érbio quando as amostras de vidro são excitadas em 375 nm e flocrescem em 545 nm. O decaimento é representado pelos pontos experimentais (em preto). O ajuste dos dados é feito a partir das curvas em vermelho, definida pela função em destaque nos gráficos. Os valores dos parâmetros presentes na função são apresentados na tabela abaixo da curva.	75
Figura 24 – Tempo de vida referente à relaxação radiativa do nível $^4\text{S}_{3/2}$ do Érbio em função da concentração de GeO_2 incorporado nos vidros Teluritos/Germanatos.	76
Figura 25 – Espectro de excitação da amostra TEGENAN 5. O pico de intensidade em 376 nm (indicado pela seta) expressa o valor de λ que ao excitar os vidros apresentará maior intensidade na emissão no verde em 545 nm, característica do Érbio. Resultados semelhantes foram obtidos para as demais amostras.	78
Figura 26 – Espectros de emissão dos íons Er^{3+} na região do visível para as amostras de vidro quando as amostras são excitadas em 376 nm. No gráfico em inset temos as curvas referentes à emissão no vermelho.	79
Figura 27 – Espectros de excitação das amostras TEGENAN 5 (gráfico A) e TEGENAN 50 (gráfico B). Os comprimentos de onda nos quais ocorrem os máximos de intensidade ao longo do intervalo, destacados pelas setas, correspondem aos valores de λ que ao excitarem as amostras proporcionam de maneira mais eficaz a emissão de fótons para a fluorescência do Érbio em 1530 nm. O resultado do gráfico A foi semelhante para as amostras com 10%, 20% e 30% de GeO_2 , enquanto resultado similar ao do gráfico B foi verificado para o vidro TEGENAN 40.	80

Figura 28 – Espectros de emissão dos íons Er^{3+} na região do infravermelho. No gráfico A foram sobrepostas as curvas de emissão para as amostras TEGENAN 5, 10, 20 e 30, excitadas em 520 nm, enquanto no gráfico B estão representadas as emissões dos vidros TEGENAN 40 e 50, excitadas em 376 nm. A intensidade da radiação emitida que chega ao detector está em fótons por segundo. 81

Figura 29 – Espectros de fluorescência da conversão ascendente dos níveis de Er^{3+} presente nas amostras de vidro Telurito/Germanato quando excitadas pelo comprimento de onda $\lambda=975$ nm. As transições de nível para cada banda estão em destaque.. 83

Figura 30 – Diagrama dos níveis de energia do Érbio com as transições radiativas e não radiativas advindas do processo de conversão ascendente (Upconversion) a partir do bombeio em 980 nm. 84

Figura 31 – Espectros de fluorescência para o processo de conversão ascendente do Érbio presente nos vidros para diferentes valores de potência aplicados ao feixe laser (975 nm) que incide sobre as amostras. 85

Figura 32 – Curvas das relações de dispersão para os plasmons de bulk (ramo superior BPP, da sigla em inglês para Bulk Plasmon Polariton) e para plasmons de superfície (ramo inferior SPP). Os limites mínimo e máximo de frequência para cada curva correspondem à frequência de plasma ω_p e à frequência de plasmon de superfície ω_{sp} . São apresentadas três situações de dispersão da luz para a radiação de frequência ω_i : quando a luz se propaga no vácuo (reta I), no vidro (reta II) e quando há acoplamento SPP, cada uma delas com vetores de onda distintos k_0 , k_{vid} , e k_{SPP} , respectivamente..... 94

Figura 33 – (a) Representação esquemática do arranjo periódico de buracos no filme metálico de espessura h com período a_0 sendo incidido por uma luz de comprimento de onda λ_0 . O filme de permissividade elétrica ϵ_m é depositado no substrato de permissividade ϵ_d , ambos envoltos no ar de permissividade ϵ_0 . (b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da nanoestrutura periódica que abrange uma área de aproximadamente $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ no filme de Ouro. (c) Exemplo de microluminescência do arranjo plasmônico mostrado em (b) fabricado num filme fino sobre vidro telurito dopado com íons Er^{3+} . Nesse caso, a amostra é excitada por um laser diodo de 405 nm. (d) Imagem da mesma amostra em background. Vemos o padrão de difração projetado na folha branca, produzido via TOE da luz azul do laser. A luz verde é a fluorescência produzida pelos íons de Érbio dentro do vidro. 97

Figura 34 – (a) Espectros de transmissão para um arranjo periódico 2D formado por buracos de diâmetro $d = 200$ nm distribuídos numa rede quadrada de período $p = 600$ nm num fabricada num filme metálico de espessura 100 nm. Fonte (63). (b) Representação esquemática de uma rede quadrada 2D composta por buracos de raios $a = 135$ nm, período $p = 600$ nm num filme de espessura $h = 225$ nm. Logo abaixo do desenho há o resultado experimental da transmissão associada à estrutura apresentada, enquanto na curva do inset temos o espectro de transmissão resultante da simulação numérica do mesmo arranjo..... 99

Figura 35 – Diferentes planos da rede de fendas para a modelagem da transmissão óptica da estrutura com o layout utilizado pelo software Lumerical®. Em destaque são

apresentados a PML, a região computacional, além dos elementos que compõe o modelo como o substrato de vidro Telurito e o filme de Au.	102
Figura 36 – Diagrama da rede de fendas onde são apresentados os parâmetros geométricos da nanoestrutura. À esquerda, representa o plano xz do modelo, enquanto à direita é mostrado o plano xy do mesmo. Nessa notação, a rede de fendas possuem período (p), com fendas de largura (w) e comprimento (L) feitas num filme de espessura (t).	104
Figura 37 – Espectros da transmissão simulada para o Grating de Au sobre Telurito no regime óptico para diferentes valores de período. As características da nanoestrutura estão em destaque no gráfico. Em todos os casos foi simulado o Grating formado por 20 fendas.	105
Figura 38 – Perfis da componente E_x do campo elétrico determinados à partir do plano xy (figuras da esquerda) para as interfaces Au/Telurito (abaixo) e Au/Ar (acima). O período do grating é de $p = 400$ nm.	106
Figura 39 – Diferentes planos da rede de buracos modelada pelo software Lumerical para a determinação do espectro de transmissão óptica da nanoestrutura. Em destaque são apresentados a fonte de onda plana, defina por suas direções de propagação (seta rosa) e de polarização (seta azul), e os monitores (em amarelo) que registram a passagem da onda através da superfície delimitada pela região computacional, de onde serão calculadas a transmissão e reflexão.	107
Figura 40 – Espectro da transmissão simulada para a rede de buracos em Au tendo o Telurito como substrato. As características para a nanoestrutura estão em destaque no gráfico.	108
Figura 41 – Diferentes planos de anéis concêntricos em filme de Au sobre Telurito modelados pelo software Lumerical® para a determinação do espectro de transmissão óptica da nanoestrutura. Em destaque está indicado o diâmetro total do conjunto que foi preservado para os demais arranjos, independentemente da periodicidade. Estão representados também, a onda plana incidente e o monitor de registro da passagem de luz na borda superior da região computacional.	111
Figura 42 – Comparação entre os espectros simulados da transmissão óptica dos conjuntos de anéis de Au no substrato de Telurito para diferentes periodicidades dos arranjos. No gráfico em inset está destacada a transmissão no visível. Todos os arranjos possuem diâmetro total de 10 μ m.	112
Figura 43 – Comparação entre os espectros simulados da transmissão óptica para conjuntos de anéis de Au no substrato de Telurito com periodicidades (p) maiores do que 500 nm. No gráfico inset é destacada a transmissão no visível.	112
Figura 44 – Perfis de $ E_x ^2$ (acima), $ E_z ^2$ (meio) e $ H_y ^2$ (abaixo) para o conjunto de anéis de período 600 nm, determinados à 1 μ m de distância da interface Au/Telurito.	113
Figura 45 – Representações esquemáticas da fonte de Gálio (a) e do canhão de íons (b).	117
Figura 46 – Diagrama do sistema de feixe duplo (a). Consequências da interação do feixe de íons na amostra: A - feixe incidente de íons Ga^+ , B - átomos da amostra ejetados,	

C – espalhamento dos íons Ga^+ , D – redeposição dos íons Ga^+ e dos átomos que compõe a amostra, E – íons de Ga^+ presos na amostra e F – elétrons secundários.
..... 118

Figura 47 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do Grating fabricado em filme de Au pela técnica de litografia por feixe de íons (FIB). A partir do canto superior esquerdo, no sentido horário, são apresentados, respectivamente, a perspectiva frontal e o corte transversal do Grating, assim como a imagem ampliada do corte. A periodicidade do arranjo é de 400 nm e a ranhura de cada fenda que compõe o conjunto possui valor nominal de 50 nm. 119

Figura 48 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de duas redes de buracos fabricadas em filme de Au, fabricadas pela técnica de litografia por feixe de íons (FIB). As duas de cima são redes com periodicidade 1000 nm (à esquerda) e 500 nm (à direita), respectivamente. Logo abaixo a cada uma delas, são mostrados os cortes transversais das nanoestruturas. Os valores nominais para os diâmetros utilizados na fabricação dos conjuntos foram de 100 nm (à esquerda) e 200 nm (à direita). 120

Figura 49 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de dois conjuntos de anéis concêntricos fabricados em filme de Au pela técnica de litografia por feixe de íons (FIB). Acima à esquerda é apresentado o conjunto de periodicidade 200 nm, enquanto à direita é mostrado o conjunto de periodicidade 500 nm. Abaixo de cada imagem estão os respectivos cortes de secção transversal. O valor nominal para as ranhuras das fendas que formam os anéis foi de 50 nm em ambos os casos. É possível notar o material redepositado sobre a estrutura de menor periodicidade. 121

Figura 50 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de um conjunto de anéis concêntricos fabricados em filme de Au pela técnica de litografia por feixe de íons (FIB). No sentido horário, a partir do canto superior esquerdo, temos os anéis vistos de frente, na sequência o corte transversal da nanoestrutura e por fim, a imagem ampliada do corte onde são destacadas as larguras das ranhuras que formam os anéis. A periodicidade da nanoestrutura é de 800 nm, as ranhuras apresentam largura nominal de 50 nm e o diâmetro do conjunto é de 20 μm . .. 122

Figura 51 – Imagens do Grating fabricado no filme de 170 nm sobre o substrato de Telurito com período de 300 nm. Nas imagens (a) e (b) as amostras foram iluminadas a partir de baixo por uma lâmpada halógena acoplada ao sistema do microscópio óptico de onde o feixe de luz passa por um polarizador. Em (a) a direção de polarização é paralela às fendas que compõe o Grating, enquanto em (b) o polarizador é alinhado perpendicularmente em relação à direção das fendas. Em (c) é apresentada a imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra. 124

Figura 52 - Imagens do Grating fabricado no filme de 170 nm sobre o substrato de Telurito com período de 400 nm. Como no caso da figura anterior, nas imagens (a) e (b) as amostras foram iluminadas a partir de baixo por uma lâmpada halógena acoplada ao sistema do microscópio óptico de onde o feixe de luz passa através de um polarizador. Em (a) a direção de polarização é paralela às fendas que compõe o Grating, enquanto em (b) o polarizador é alinhado

- perpendicularmente em relação à direção das fendas. Em (c) é apresentada a imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra. 125
- Figura 53 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (a) e campo escuro (b) do arranjo de anéis concêntricos de período 200 nm fabricado no filme de Au de 170 nm sobre o substrato de Telurito. O diâmetro do conjunto é de 20 μm 126
- Figura 54 – Imagem pictórica da geração de plasmons de superfície (SPP) na interface de um filme metálico com um substrato dielétrico. As propriedades dispersivas de cada meio são representadas por meio de suas respectivas permissividades elétricas (ϵ_m para o metal e ϵ_d para o dielétrico) (a). Na imagem abaixo (b) é mostrado a interação do SPP com emissor (EQ) quântico inserido no dielétrico. Neste exemplo, é mostrado um EQ possuindo dois níveis, cuja frequência associada à transição entre eles é denotada por ω_{21} . A interação entre o plasmon e o EQ ocorre quando a frequência natural do plasmon esta próxima da frequência ω_{21} 128
- Figura 55 – Esquema experimental na configuração excitação e coleta em backscattering. . 133
- Figura 56 – Imagens de microscopia confocal referentes aos gratings fabricados no filme de Au para os casos em que a amostra iluminada sustenta o modo TM (à esquerda), e outro em que ela sustenta o modo TE (à direita). Os traços brancos representam as fendas que constituem os gratings. A região quadrada em destaque na imagem da direita pois 10 μm de lado, enquanto que o ponto verde é um defeito do filme de Ouro e não corresponde à região em que a estrutura foi fabricada. A direção de varredura do laser é destacada à esquerda e é a mesma aplicada em ambos os casos. 134
- Figura 57 – Imagens de luminescência (a) e (c) e de transmissão óptica (b) e (d) da rede de fendas fabricadas em filme de Ag de período 400 nm. O sinal de luminescência é colhido por retro espalhamento (backscattering), acima do filme após incidência por um feixe de 980 nm do laser acoplado ao microscópio. Já a transmissão é medida a partir da luz que sai pelo vidro. No quadro (a) temos a emissão do Érbio polarizada no modo TM, enquanto que em (c) a mesma é polarizada no modo TE. 137
- Figura 58 – Imagens de luminescência (a) e (c) e de transmissão óptica (b) e (d) para as lentes aberta (amostra superior) e fechada (amostra inferior) fabricadas em filme de Ag de períodos 200 nm. A luz transmitida é detectada a partir do vidro, enquanto o sinal da luminescência, assim como no caso das fendas, é colhido por backscattering após incidência pelo ar do feixe de 980 nm proveniente do laser acoplado ao microscópio. 137
- Figura 59 - Imagens de microscopia confocal associadas à emissão dos íons de Érbio presentes no substrato de vidro telurito, através das redes de fendas (gratings) fabricadas em filme de Ag excitadas por feixe de laser Ti:Sa de 980 nm. As imagens foram colhidas pelo fotodetector do microscópio, composto por 32 canais nos quais é possível decompor por intensidade luminosa a radiação emitida no espectro visível, para a geração das imagens. Na coluna da esquerda são apresentadas a emissão total da luz proveniente da área da nanoestrutura; na coluna central a emissão no verde; já a coluna da direita apenas a emissão no

vermelho. Os períodos (p) da rede estão indicados na legenda em cada uma das amostras.....	139
Figura 60 – Análise espectral da emissão do Érbio no visível ao atravessar quatro diferentes redes de fendas em filme de Ag. Os períodos das redes estão indicados na legenda.	139
Figura 61 - Imagens de microscopia confocal associadas à emissão dos íons de Érbio presentes no substrato de vidro telurito, através das lentes fechadas fabricadas em filme de Ag excitadas por feixe de laser Ti:Sa de 980 nm. As imagens foram colhidas pelo fotodetector do microscópio, composto por 32 canais nos quais é possível decompor por intensidade luminosa a radiação emitida no espectro visível, para a geração das imagens. Na coluna da esquerda são apresentadas a emissão total da luz proveniente da área da nanoestrutura; na coluna central a emissão no verde; já a coluna da direita apenas a emissão no vermelho. Os períodos (p) das lentes estão indicados na legenda em cada uma das amostras.	140
Figura 62 - Análise espectral da emissão do Érbio no visível ao atravessar três lentes fechadas de períodos diferentes fabricadas em filme de Ag. Os períodos estão indicados na legenda.	140
Figura 63 - Imagens de microscopia confocal associadas à emissão dos íons de Érbio presentes no substrato de vidro telurito, através das lentes abertas fabricadas em filme de Ag excitadas por feixe de laser Ti:Sa de 980 nm. As imagens foram colhidas pelo fotodetector do microscópio, composto por 32 canais nos quais é possível decompor por intensidade luminosa a radiação emitida no espectro visível, para a geração das imagens. Na coluna da esquerda são apresentadas a emissão total da luz proveniente da área da nanoestrutura; na coluna central a emissão no verde; já a coluna da direita apenas a emissão no vermelho. Os períodos (p) das lentes estão indicados na legenda em cada uma das amostras.	141
Figura 64 - Análise espectral da emissão do Érbio no visível ao atravessar três lentes abertas de períodos diferentes fabricadas em filme de Ag. Os períodos estão indicados na legenda.	141
Figura 65 - Imagens de microscopia confocal associadas à emissão dos íons de Érbio presentes no substrato de vidro telurito, através de anéis concêntricos fabricados em filme de Ag excitadas por feixe de laser Ti:Sa de 980 nm. As imagens foram colhidas pelo fotodetector do microscópio, composto por 32 canais nos quais é possível decompor por intensidade luminosa a radiação emitida no espectro visível, para a geração das imagens. Na coluna da esquerda são apresentadas a emissão total da luz proveniente da área da nanoestrutura; na coluna central a emissão no verde; já a coluna da direita apenas a emissão no vermelho. Os períodos (p) dos anéis estão indicados na legenda em cada uma das amostras.	142
Figura 66 - Análise espectral da emissão do Érbio no visível ao atravessar três anéis concêntricos de períodos diferentes fabricadas em filme de Ag. Os períodos de separação dos anéis estão indicados na legenda.	142
Figura 67 - Imagens de microscopia confocal associadas à emissão dos íons de Érbio presentes no substrato de vidro telurito, através das redes de fendas (gratings)	

fabricadas em filme de Au excitadas por feixe de laser Ti:Sa de 980 nm. As imagens foram colhidas pelo fotodetector do microscópio, composto por 32 canais nos quais é possível decompor por intensidade luminosa a radiação emitida no espectro visível, para a geração das imagens. Na coluna da esquerda são apresentadas a emissão total da luz proveniente da área da nanoestrutura; na coluna central a emissão no verde; já a coluna da direita apenas a emissão no vermelho. Os períodos (p) da rede estão indicados na legenda em cada uma das amostras. 144

Figura 68 - Análise espectral da emissão do Érbio no visível ao atravessar quatro diferentes redes de fendas em filme de Au. Os períodos das redes estão indicados na legenda. 144

Figura 69 - Imagens de microscopia confocal associadas à emissão dos íons de Érbio presentes no substrato de vidro telurito, através das lentes fechadas fabricadas em filme de Au excitadas por feixe de laser Ti:Sa de 980 nm. As imagens foram colhidas pelo fotodetector do microscópio, composto por 32 canais nos quais é possível decompor por intensidade luminosa a radiação emitida no espectro visível, para a geração das imagens. Na coluna da esquerda são apresentadas a emissão total da luz proveniente da área da nanoestrutura; na coluna central a emissão no verde; já a coluna da direita apenas a emissão no vermelho. Os períodos (p) das lentes estão indicados na legenda em cada uma das amostras. 145

Figura 70 - Análise espectral da emissão do Érbio no visível ao atravessar três lentes fechadas de períodos diferentes fabricadas em filme de Au. Os períodos estão indicados na legenda. 145

Figura 71 - Imagens de microscopia confocal associadas à emissão dos íons de Érbio presentes no substrato de vidro telurito, através das lentes abertas fabricadas em filme de Au excitadas por feixe de laser Ti:Sa de 980 nm. As imagens foram colhidas pelo fotodetector do microscópio, composto por 32 canais nos quais é possível decompor por intensidade luminosa a radiação emitida no espectro visível, para a geração das imagens. Na coluna da esquerda são apresentadas a emissão total da luz proveniente da área da nanoestrutura; na coluna central a emissão no verde; já a coluna da direita apenas a emissão no vermelho. Os períodos (p) das lentes estão indicados na legenda em cada uma das amostras. 146

Figura 72 - Análise espectral da emissão do Érbio no visível ao atravessar três lentes abertas de períodos diferentes fabricadas em filme de Au. Os períodos estão indicados na legenda. 146

Figura 73 - Imagens de microscopia confocal associadas à emissão dos íons de Érbio presentes no substrato de vidro telurito, através de anéis concêntricos fabricados em filme de Au excitadas por feixe de laser Ti:Sa de 980 nm. As imagens foram colhidas pelo fotodetector do microscópio, composto por 32 canais nos quais é possível decompor por intensidade luminosa a radiação emitida no espectro visível, para a geração das imagens. Na coluna da esquerda são apresentadas a emissão total da luz proveniente da área da nanoestrutura; na coluna central a emissão no verde; já a coluna da direita apenas a emissão no vermelho. Os períodos (p) dos anéis estão indicados na legenda em cada uma das amostras.. 147

Figura 74 - Análise espectral da emissão do Érbio no visível ao atravessar três anéis concêntricos de períodos diferentes fabricadas em filme de Au. Os períodos de separação dos anéis estão indicados na legenda.	147
Figura 75 – Espectros de emissão originados da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ excitado com laser de 980 nm (potência de 2 mW) através das estruturas periódicas compostas por fendas (à esquerda) e anéis (à direita) fabricado em filme de Ouro.....	150
Figura 76 – Espectros de emissão originados da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ excitado com laser de 980 nm (potência de 2 mW) através de estruturas periódicas compostas por fendas (à esquerda) e anéis (à direita) fabricado em filme de Prata.....	150
Figura 77 – Mapa de intensidades da banda no infravermelho do Érbio através da rede de fendas fabricadas em filme de Ouro com periodicidade 400 nm. A área delimitada pelo quadrado indica a posição relativa.	151
Figura 78 – Intensidades normalizadas da emissão do Érbio no infravermelho através da rede de fendas em filme de Ouro com periodicidade 400 nm medidas no centro e no canto inferior direito da nanoestrutura.	151
Figura 79 - Mapa de intensidades da banda no infravermelho do Érbio através da rede de fendas fabricadas em filme de Prata com periodicidade 700 nm. A área delimitada pelo quadrado indica a posição relativa.	152
Figura 80 – Intensidades normalizadas da emissão do Érbio no infravermelho através da rede de fendas em filme de Prata com periodicidade de 700 nm, medidas no centro e no canto inferior direito da nanoestrutura.	152
Figura 81 – Espectros normalizados da emissão dos íons de Érbio através da rede de fendas fabricadas em filme de Prata de periodicidade 700 nm, excitados com três tipos de feixe laser: 980 nm (curva em azul com 2 mW), 600 nm (curva em vermelho com 10 mW) e 405 nm (curva em preto com 100 mW)	153
Figura 82 – Curvas de luminescência do conjunto de anéis concêntricos fabricados em filme de Au no substrato não dopado para diferentes comprimentos de onda de excitação (à esquerda). Imagem de microscopia confocal da amostra referente à luminescência medida (à direita). Na imagem em questão a nanoestrutura é excitada por um feixe em 980 nm e a luminescência possui um sinal próximo a 655 nm.....	156
Figura 83 – Diagrama ilustrativo do processo de emissão de um plasmon a partir da absorção de dois fótons. A energia de Fermi para o Ouro é próxima de 2,2 eV.....	157
Figura 84 - Representação da seção transversal de um guia plasmônico MDM com a região do dielétrico apresentando espessura g.	183
Figura 85 – Soluções gerais para as componentes dos campos elétrico e magnético para o guia plasmônico MDM.	184
Figura 86 – Imagens da transmissão óptica por campo escuro para as redes de fendas fabricadas no filme de Au (os períodos para cada arranjo estão indicados nas legendas) quando a polarização do feixe incidente está no modo TM (imagens	

do meio) ou no modo TE (imagens de baixo). São apresentadas também as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as redes correspondentes. 187

Figura 87 - Imagens da transmissão óptica por campo escuro para as lentes fechadas fabricadas no filme de Au (os períodos para cada arranjo estão indicados nas legendas) quando a polarização do feixe incidente está no modo TM (imagens do meio) ou no modo TE (imagens de baixo). São apresentadas também as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as nanoestruturas correspondentes. 188

Figura 88 - Imagens da transmissão óptica por campo escuro para as lentes abertas fabricadas no filme de Au (os períodos para cada arranjo estão indicados nas legendas) quando a polarização do feixe incidente está no modo TM (imagens do meio) ou no modo TE (imagens de baixo). São apresentadas também as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as nanoestruturas correspondentes. 188

Figura 89 - Imagens da transmissão óptica por campo escuro para os anéis concêntricos fabricados no filme de Au (os períodos para cada arranjo estão indicados nas legendas) quando a polarização do feixe incidente está no modo TM (imagens do meio) ou no modo TE (imagens de baixo). São apresentadas também as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as nanoestruturas correspondentes. 189

Figura 90 - Imagens da transmissão óptica por campo escuro para as redes de fendas fabricadas no filme de Ag (os períodos para cada arranjo estão indicados nas legendas) quando a polarização do feixe incidente está no modo TM (imagens do meio) ou no modo TE (imagens de baixo). São apresentadas também as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as redes correspondentes. 189

Figura 91 - Imagens da transmissão óptica por campo escuro para as lentes fechadas fabricadas no filme de Ag (os períodos para cada arranjo estão indicados nas legendas) quando a polarização do feixe incidente está no modo TM (imagens do meio) ou no modo TE (imagens de baixo). São apresentadas também as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as nanoestruturas correspondentes. 190

Figura 92 - Imagens da transmissão óptica por campo escuro para as lentes abertas fabricadas no filme de Ag (os períodos para cada arranjo estão indicados nas legendas) quando a polarização do feixe incidente está no modo TM (imagens do meio) ou no modo TE (imagens de baixo). São apresentadas também as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as nanoestruturas correspondentes. 190

Figura 93 - Imagens da transmissão óptica por campo escuro para os anéis concêntricos fabricados no filme de Ag (os períodos para cada arranjo estão indicados nas legendas) quando a polarização do feixe incidente está no modo TM (imagens do meio) ou no modo TE (imagens de baixo). São apresentadas também as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as nanoestruturas correspondentes. 191

Figura 94 – Espectros da transmissão óptica para as redes de fendas em filme de Au no substrato de vidro telurito dopado com Érbio ao considerar diferentes periodicidades das redes (indicadas nas legendas). À esquerda temos o caso da transmissão da luz no modo TM, enquanto à direita há o caso da transmissão para as mesmas amostras, porém, com a radiação polarizada no modo TE. Em ambas as situações, os sinais de transmissão foram normalizados com o espectro da lâmpada do microscópio..... 191

Figura 95 – Espectros da transmissão óptica para as redes de fendas em filme de Au no substrato de vidro telurito não dopado, para diferentes periodicidades das redes, indicadas pelas legendas. A polarização da luz incidente às fendas está no modo TM. Os sinais de transmissão foram normalizados em relação ao espectro da lâmpada do microscópio. 192

Figura 96 – Espectros de transmissão óptica para as redes de fendas em filme de Ag no substrato de vidro telurito dopado com Érbio, medidos para diferentes valores de periodicidade da rede, indicadas na legenda. Como nos resultados anteriores, a luz incidente às amostras estava polarizada no modo TM. Os sinais da transmissão foram normalizados em relação à lâmpada do microscópio. 192

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Regras de Seleção das transições de níveis para cada tipo de multipolo.....	42
Tabela 2 – Temperatura para a fusão das amostras	47
Tabela 3 – Técnicas empregadas na caracterização das amostras de vidro.....	52
Tabela 4 – Letras associadas aos valores de L na notação de Russell-Saunders.....	57
Tabela 5 – Valores experimentais para os índices de refração dos vidros	68
Tabela 6 – Parâmetros para determinação da concentração de íons Er^{3+} nos vidros	73
Tabela 7 – Temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x) e fusão (T_m)	87
Tabela 8 – Parâmetros geométricos das nanoestruturas usadas na caracterização óptica ...	126
Tabela 9 – Propriedades dos campos de radiação na expansão de multipolos.....	173

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AEE – Absorção do estado excitado
- AEF – Absorção do estado fundamental
- DSC – *Differential Scanning Calorimetry*
- EQ – Emissor quântico
- FDTD – *Finite Difference Time Domain*
- FIB – *Focused Ion Beam*
- FTIR – *Fourier Transform Infrared*
- ITR – Íon de terra-rara
- LMIS – *Liquid Metal Ion Source*
- LR-SPP – *Long Range Surface Plasmon Polariton*
- LSPR – *Localized Surface Plasmon Resonance*
- MDM – Metal-Dielétrico-Metal
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- NIR – *Near Infrared*
- PML – *Perfectly Matched Layer*
- SPP – *Surface Plasmon Polariton*
- SR-SPP – *Short Range Surface Plasmon Polariton*
- SW - *Subwavelength*
- TEGENAN – Designação para os vidros contendo Telúrio, Germânio, Sódio e Nióbio
- T_g – Temperatura de transição vítrea
- T_x – Temperatura de cristalização
- T_m – Temperatura de fusão
- TOE – Transmissão Óptica Extraordinária

SUMÁRIO

1	Introdução.....	31
2	Terras-raras como emissores quânticos.....	37
2.1	Emissores quânticos	37
2.2	Propriedades ópticas de íons terras-raras	38
2.3	Excitação dos estados 4f e regras de seleção para transição entre seus níveis.....	41
2.4	Teoria de Judd-Ofelt.....	43
3	Síntese e caracterização de vidros óxidos Teluritos/Germanatos	45
3.1	Propriedades ópticas e estruturais de vidros óxidos Teluritos/Germanatos	45
3.2	Síntese dos vidros.....	46
3.3	Caracterização dos vidros.....	52
3.3.1	Espectroscopia de absorção (UV-Visível-NIR)	52
3.3.2	Espectroscopia no infravermelho via técnica de FTIR	57
3.3.3	Espectroscopia Raman	64
3.3.4	Índice de Refração.....	66
3.3.5	Determinação da concentração dos íons Er^{3+} incorporados aos vidros.....	73
3.3.6	Tempo de vida.....	74
3.3.7	Luminescência.....	77
3.3.8	Conversão ascendente	82
3.3.9	Técnica de Differential Scanning Calorimetry (DSC)	86
3.4	Escolha do vidro como substrato para as nanoestruturas plasmônicas	88
4	Plasmons de superfície localizados em nanoestruturas metálicas.....	89
4.1	Propagação, guiamento e modos ressonantes.....	89
4.2	Dependência quanto à periodicidade.....	96
5	Modelagem da transmissão óptica em nanoestruturas plasmônicas	101
5.1	Nanoestruturas modeladas via método FDTD	101
5.2	Resultados das simulações	103

5.2.1	Rede de fendas (Gratings).....	103
5.2.2	Rede de buracos	107
5.2.3	Anéis	110
6	Fabricação das nanoestruturas via litografia por feixe de íons	115
6.1	Preparo e limpeza dos substratos	115
6.2	Evaporação dos filmes finos de Ouro e Prata	115
6.3	Características da técnica FIB e resultados da fabricação	116
7	Interação plasmon-emissor quântico	127
7.1	Emissão de plasmons de superfície acoplados	127
7.2	Influência dos arranjos periódicos de nanoestruturas metálicas sobre os emissores quânticos	130
7.3	Resultados experimentais da interação de modos plasmônicos com os emissores quânticos	133
7.3.1	Medidas de conversão ascendente para as bandas no visível do íon de Érbio através de SPPs confinados em nanoestruturas metálicas	133
7.3.2	Medidas da conversão descendente para as bandas no infravermelho do íon de Érbio através de SPPs confinados em nanoestruturas metálicas	149
8	Conclusões e perspectivas	155
	Referências.....	159
	Publicações realizadas durante a pesquisa	167
	Apêndice A – Expansão de multipolos do campo eletromagnético.....	169
	Apêndice B - Interação entre Átomos e a Radiação	175
	Hamiltoniano do campo de radiação.....	175
	Quantização do campo de radiação.....	177
	Hamiltoniano de Interação e elementos de matriz associados	179
	Apêndice C - Guia plasmônico planar	183
	Apêndice D - Dados adicionais da caracterização óptica das nanoestruturas.....	187

1 Introdução

Plasmons polaritons de superfície são modos de oscilação dos elétrons numa superfície metálica em conjunto com um campo de luz oscilante. Por conta das características de campo próximo desses modos, é possível confinar a radiação em dimensões menores do que o comprimento de onda da luz no espaço livre para mesma frequência. Tal propriedade permite detectar e estudar fenômenos em escala nanométrica.(1-2), dentre eles a denominada transmissão óptica extraordinária (TOE).

TOE é um fenômeno óptico no qual uma estrutura contendo aberturas *subwavelength* (SW), isto é, orifícios ou fendas cujas dimensões são menores comparadas ao comprimento de onda da radiação incidente, sobre uma superfície opaca (como um filme metálico, por exemplo) transmite luz mais do que seria esperado segundo a teoria clássica da difração, na qual limita as dimensões dessas aberturas para que haja transmissão. Tal condição, conhecida na literatura como limite de Abbe, ou simplesmente limite de difração, afirma que a dimensão de abertura (l) deve satisfazer a seguinte desigualdade: $l > \frac{\lambda}{2n}$ (onde n é o índice de refração do meio). Este fenômeno foi descoberto inicialmente para arranjos periódicos de orifícios em duas dimensões fabricados em filmes metálicos. (3) Surpreendentemente, tais arranjos podem, para determinados comprimentos de onda, apresentar eficiência na transmissão normalizada na área total dos orifícios que excedem a unidade. Em outras palavras, para tais comprimentos de onda, o arranjo periódico SW transmite mais luz do que um orifício macroscópico com a mesma área da soma de todos os pequenos orifícios, como esquematizado na Figura 1

Figura 1 – No lado esquerdo há o esquema dos experimentos originais para a coleta do espectro da TOE. Uma fonte incoerente de luz é filtrada por um espectrômetro de varredura e focada sobre um arranjo SW. Uma câmera CCD (*charged-couple device*) armazena a intensidade da transmissão através da estrutura como função do comprimento de onda da luz incidente. No lado direito temos o espectro de transmissão de um arranjo de buracos fabricados sobre um filme de prata.

Fonte: Adaptada de WEINER (3)

A surpresa é maior pelo fato de que uma única abertura SW geralmente transmite a luz com uma eficiência que é substancialmente abaixo da unidade. Esse aumento considerável na transmissão possui aplicações em fotolitografia (4), microscopia de campo próximo (5) e dispositivos fotônicos. (6)

Situações nas quais uma frente de onda incide sobre um obstáculo durante sua propagação são tratadas pela teoria escalar da difração de Kirchhoff. O modelo mais simples que podemos conceber para a análise do problema de transmissão óptica, consiste num orifício feito numa placa condutora infinita. A princípio, consideremos o regime no qual a abertura r do orifício seja ordens de grandeza maior que o do comprimento de onda λ incidente à placa, ou seja, fora do domínio SW. Efeitos quanto à polarização da luz são desprezados, dado que a teoria de difração é escalar. No caso da incidência normal de uma abertura circular, a quantidade infinitesimal da intensidade transmitida (dI) por unidade de ângulo sólido ($d\Omega$) na região do campo próximo é expressa como:

$$I(\theta) \cong I_0 \frac{k^2 r'}{4\pi} \left| \frac{2J_1(kr' \sin \theta)}{kr' \sin \theta} \right|^2 \quad (1.1)$$

Percebemos que ao atravessar o orifício, a luz produz um padrão de intensidade dependente do ângulo (θ) entre a direção paralela ao feixe incidente original e um ponto arbitrário localizado em r' no anteparo (tendo como origem do sistema o centro do orifício) onde o padrão é observado como esquematizado na Figura 2. $J_1(kr' \sin \theta)$ é a função de Bessel de primeira espécie, $k = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ é o número de onda da radiação I_0 é a intensidade da luz referente ao máximo central. O padrão de difração projetado no anteparo, resultado da interferência dos raios luminosos provenientes do orifício, é denominado padrão de Airy. Obtemos a transmissão total da luz (T) ao integrarmos sobre o ângulo sólido a razão $\frac{I(\theta)}{I_0}$.

Figura 2 – Difração de um feixe de luz por um orifício circular de raio r . A luz incidente (à esquerda), após passa pela abertura, reproduz um padrão de difração no anteparo (à direita).

Fonte: Adaptada de RIVERA, et al. (7)

Em contrapartida, no regime SW ($r \ll \lambda$) a transmissão é influenciada diretamente por efeitos de campo próximo. Para descrevermos de maneira correta o processo de transmissão nesse caso, precisamos utilizar a descrição vetorial da luz, por meio das equações de Maxwell, mesmo considerando a placa como um condutor elétrico perfeito. Na teoria clássica da difração, a aproximação era a de que o campo eletromagnético na área da abertura deveria ser o mesmo na ausência da placa, caso no qual acarretaria na situação em que as componentes do campo elétrico paralelas à placa deveriam ser nulas ($\hat{n} \times \mathbf{E} = \mathbf{0}$), onde $\hat{n}$ é o vetor unitário ortogonal à superfície do metal, condição de contorno fundamental quando tratamos de superfícies condutoras, não seria cumprida. Nas ocasiões em que a abertura é muito maior do que λ , tal erro é imperceptível, dado que os campos difratados são pequenos quando comparados com aqueles transmitidos. Entretanto, no domínio SW os efeitos dessa aproximação deixam de ser irrelevantes. Esforços foram empreendidos para tentar resolver esse problema. A descrição teórica bem sucedida foi fornecida por Bethe (8), no qual obteve uma solução analítica para a transmissão da luz através de um orifício circular SW feito num plano condutor perfeito cuja espessura era extremamente pequena. No caso da incidência normal do feixe, o coeficiente de transmissão para uma onda plana é dado de acordo com o trabalho de Bethe como:

$$T = \frac{64}{27\pi^2} (kr)^4 \propto \left(\frac{r}{\lambda_0}\right)^4 \quad (1.2)$$

Comparado com o resultado que seria obtido caso utilizássemos a teoria escalar da difração $\left(\frac{r}{\lambda_0}\right)^2$, percebemos que no regime SW, os efeitos de transmissão são bem pequenos o resultado expresso na equação anterior nos mostra que T é proporcional a λ_0^{-4} , em concordância com aquele associado ao espalhamento de luz devido a pequenos objetos descrito por Rayleigh. (9) O resultado de Bethe nos leva a considerar que caso a abertura r do orifício permaneça fixa, a transmissão óptica associada a ela será atenuada conforme aumentarmos o comprimento de onda da radiação incidente.

Como vimos, tal resultado só é possível quando consideramos que a placa seja composta por condutor elétrico perfeito, logo as componentes do campo elétrico paralelas à superfície da placa são nulas (porém não nulas na região da abertura) e, além disso, sua espessura é definida como muito pequena. Entretanto, quando lidamos com aberturas reais, a condutividade dos materiais é finita e a espessura da placa (ou filme metálico) não é necessariamente pequena quando comparada ao *skin depth* (δ) do material. Ao compararmos os resultados das medidas de transmissão óptica apresentados em (10) com aqueles previstos na teoria, veremos que ela é

centenas de ordens de grandeza maior no caso experimental em relação ao teórico. Assim o tratamento de Bethe não é mais válido, e é justamente frente a tais condições que os efeitos do SPP são utilizados como argumento para compreender a transmissão óptica em aberturas SW, em especial para um arranjo periódico de buracos fabricados sobre superfícies condutoras.

A descrição dos *plasmons* na literatura, embora inicialmente não tivessem essa designação remonta aos trabalhos do início do século XX nos quais relatavam que a transmissão da luz em redes de difração metálicas aumentava para determinados comprimentos de onda, fato que a princípio não teve explicação. Independentemente, Sommerfeld descreveu a presença de ondas evanescentes na interface entre um material condutor e outro dielétrico, dado que era de interesse tecnológico à época, verificar as perdas de sinal elétrico em cabos telegráficos submarinos. Foi baseado nesse conceito que Fano (11) resolveu com sucesso o problema na anomalia da transmissão nas redes de difração.

Arranjos periódicos de fendas fabricados em superfícies metálicas, como no caso dos orifícios, também contribuem na formação da TOE. Enquanto no arranjo de orifícios os modos evanescentes do campo eletromagnético contribuem significativamente na transmissão, nas fendas os modos de propagação do campo são dominantes para tal formação. Fendas no regime SW, possuem propriedades equivalentes a um guia de onda planar, isto é, as componentes dos campos no seu interior se comportam como duas ondas: uma estacionária (evanescente) distribuída na direção perpendicular da interface metal/dielétrico, e outra propagante, paralela à interface entre os dois meios. A partir das características da TOE é possível explorar novos estudos no âmbito da interação entre radiação-matéria. Dentre eles, está a interação entre os plasmons de superfície com emissores quânticos (EQ).

O confinamento do campo, também designado como campo plasmônico, acarreta no aumento de sua intensidade. A sensibilidade das ressonâncias SPP em relação ao índice de refração dos ambientes vizinhos à superfície metálica permite aplicações em sensoriamento molecular, com destaque à detecção de materiais biológicos. (12) A alta sensibilidade do campo plasmônico também abre caminho para análises do regime de acoplamento entre os modos SPP e diversos tipos de emissores: pontos quânticos (13), moléculas corantes (14), e agregadores. (15)

A interação entre o EQ e os plasmons é expressa em termos do acoplamento estabelecido por eles.

Para compreender o acoplamento entre o emissor quântico e um modo do campo e em quais condições ele será observado, é possível reduzir o sistema a ser estudado a partir da análise da transferência de energia entre dois emissores, que é alterada devido à presença dos modos

SPP. Quando tais modos entram em ressonância com a energia de transferência dos emissores, o acoplamento é estabelecido. O uso de modos SPP associados a filmes metálicos planares para se atingir a energia de troca entre dois emissores é observado para distâncias da ordem de alguns poucos nanômetros. Foi previsto também por modelagem via elementos finitos que a energia de transferência entre emissores pode ser atingida usando guias de onda plasmônicos. (16)

A eficiência no acoplamento entre luz e matéria pode ser aumentada por duas vias: por incremento do momento de dipolo por parte da matéria, ou por confinamento da luz em pequenos volumes. Devido ao pequeno valor de momento de dipolo apresentado por átomos isolados, cavidades de altas finesses são exigidas para estabelecer o acoplamento. (17)

É possível adotar como EQ pontos quânticos semicondutores, moléculas e até mesmo íons de terras-raras (ITR). Estes últimos, em especial, por apresentarem bandas de absorção estreitas e bem definidas, são excelentes opções como elementos na análise entre a interação com os SPPs gerados nas nanoestruturas metálicas SW, pois tais picos de absorção podem interagir com as ressonâncias dos plasmons. Outra vantagem verificada nesse tipo de acoplamento é o fato de que terras-raras, diferentemente de átomos isolados, exibem altos momentos de dipolo quando excitadas. A combinação dessa propriedade com a eficiência do campo plasmônico em confinar a luz em escala nanométrica serviu como motivação para o desenvolvimento do presente trabalho.

Uma maneira eficiente na incorporação de ITR é feita por meio de vidros. Esse material se destaca por sua versatilidade intrínseca de suas propriedades ópticas e estruturais, podendo ser preparado a partir de compostos metálicos, orgânicos e inorgânicos. Certamente a principal aplicação de vidros como meio ativo para terras-raras foi o desenvolvimento de fibras ópticas. (18)

Em especial, vidros óxidos à base de Telúrio e Germânio são excelentes para os propósitos do trabalho, pois apresentam alta solubilidade para terras-raras (19), baixa energia de fônon (20) e são relativamente fáceis de sintetizar.

O presente trabalho teve como objetivo estudar a interação entre o campo plasmônico gerado a partir de diferentes nanoestruturas metálicas periódicas SW e íons de Érbio incorporados em vidros óxidos à base de Telúrio e Germânio. Tal sistema abre oportunidades na compreensão de efeitos relacionados à interação entre a radiação e a matéria, observados em escala nanométrica.

Primeiramente detalharemos como se deram o processo de síntese e caracterização dos vidros dopados com a terra-rara, escolhendo a partir das medidas, quais dentre as amostras fabricadas em laboratório, se adequara mais aos objetivos do trabalho.

Na sequência, descreveremos a etapa da modelagem computacional da transmissão óptica das nanoestruturas, dando ênfase à influência dos parâmetros geométricos dos arranjos periódicos no perfil de transmissão dos mesmos.

Relataremos também como se deu o preparo das amostras, abordando a técnica de litografia por feixe de íons em filmes finos metálicos, empregada na obtenção das nanoestruturas e seus efeitos sobre as amostras finais.

Por fim, apresentaremos a caracterização óptica das nanoestruturas metálicas periódicas, observando a influência dos efeitos de campo próximo oriundos do acoplamento de plasmons de superfície sobre os processos de emissão dos íons de Érbio presentes no vidro que servem de substrato para o filme fino.

2 Terras-raras como emissores quânticos

2.1 Emissores quânticos

Emissores quânticos (EQ) já demonstraram ser excelentes ferramentas para o desenvolvimento de novas fontes de luz, tais como lasers, diodos emissores de luz (LEDs) e fontes de luz para dispositivos eletrônicos em escala nanométrica. EQ também são importantes na Química e em Ciências da Saúde, onde eles podem agir em ensaios de prova na detecção de algum fármaco agindo no organismo (21), ou mesmo durante exames, atuando como marcadores que identificam a assinatura de determinada doença. (22)

Em sistemas cujas escalas são nanométricas, a mecânica quântica rege as interações entre a radiação e a matéria. Nesses sistemas, fenômenos clássicos como o espalhamento e a absorção contínua da luz são substituídos por interações ressonantes, decorrentes dos níveis discretos de energia dos elétrons que predominam no regime quântico. A interação radiação-matéria ocorre caso a energia do fóton corresponda à diferença de energia entre dois níveis do meio. Em átomos, íons, moléculas, nanopartículas, cristais semicondutores, pontos quânticos, e outros sistemas quânticos confinados, essas ressonâncias são localizadas em frequências ópticas, ou seja, frequências encontradas nas regiões do visível e do infravermelho próximo. Devido a esse fato, um EQ pode ser definido como um sistema quântico que é capaz de operar dentro das transições ópticas. Quando observamos o decaimento espontâneo de um EQ excitado, é esperada a emissão de um fóton.

A absorção da luz por um sistema quântico é caracterizada pela seção de choque de absorção (σ) que por conveniência escreveremos em função da frequência da radiação (ω):

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{3} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \frac{\text{Im} [\alpha(\omega)]}{n(\omega)} \quad (2.1)$$

Onde $\alpha(\omega)$ e $n(\omega)$ são a polarizabilidade e o índice de refração do meio, respectivamente. Por exemplo, para um ponto quântico (ou *quantum dot*, em inglês), o valor de σ é alto denotando que a maior parte dos fótons que passam dentro da área próximo ao ponto quântico é absorvida pelo mesmo. As características ressonantes da interação levam a relações de fase entre o campo incidente e a resposta do EQ, da qual pode mudar de regimes “em fase” para frequências bem abaixo da ressonância para o regime de “anti-fase” em que as frequências estão bem acima da ressonância. Quando localizado exatamente na ressonância há uma

mudança de fase (*phase shift*) de $\lambda/2$ entre a excitação e a radiação de dipolo característica do EQ.

Podemos também fazer uma descrição semi-clássica do EQ, ao atribuir a ele um dipolo elétrico definido por um momento $\mathbf{p}$, localizado num ponto $\mathbf{r}_0$. Assim, numa aproximação na qual os campos possuem dependência harmônica no tempo, é sabido que a potência dissipada é escrita como:

$$P = \frac{\omega}{2} \text{Im} [\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0)] \quad (2.2)$$

Assim, a potência dissipada pode ser expressa em termos do momento de dipolo do EQ. Tal dissipação também é descrita na literatura como relaxação não radiativa, e é detectada como perda de energia na forma de calor, ou em fônons associados às vibrações na rede na qual o EQ está inserido.

Devido ao acoplamento spin-órbita presente em determinados EQs, como os íons de terras-raras, há um torque agindo no spin do elétron no estado excitado. Portanto, há uma pequena, porém significativa, probabilidade do spin desse elétron estar invertido. Isso ocorre porque a energia do estado tripleto é reduzida com respeito ao estado excitado de singleto, uma vez que a interação de troca entre spins paralelos aumenta a distância média entre os elétrons de acordo com a lei de Hund. (23) Consequentemente, o aumento da distância média leva à diminuição da repulsão de Coulomb. Uma vez que esse EQ experimenta efeitos devidos às trocas de estado tripleto, é possível que ele decaia no estado fundamental de singleto. Na seção seguinte abordaremos as propriedades ópticas dos íons terras-raras trivalentes que podem ser aproximados como emissores quânticos.

2.2 Propriedades ópticas de íons terras-raras

Na tabela periódica dos elementos o grupo das terras-raras, também designados como lantanídeos, são classificados como tal por conta da semelhança entre suas estruturas eletrônicas e química. Em sua maioria são encontrados na forma de íons trivalentes (embora também possam apresentar-se na forma de íons divalentes) com uma configuração eletrônica da classe $[\text{Xe}] 4f^N$, onde N é o número de elétrons na camada f . Os íons de terras-raras (ITR) são bem conhecidos não apenas por suas propriedades magnéticas (como é o caso do ímã à base de Neodímio), mas também por suas propriedades luminescentes únicas com numerosas aplicações em óptica e fotônica. As propriedades únicas desses íons advêm justamente dos

orbitais eletrônicos $4f$. Esses orbitais são blindados pelas camadas mais externas $5s$ e $5p$. Seus elétrons de valência são, portanto, menos suscetíveis às influências do meio que os cercam, enquanto transições entre os níveis de energia dentro da camada incompleta $4f$ resultam em bandas estreitas de absorção e emissão, abrangendo desde o ultravioleta (UV) até infravermelho médio (MIR, da sigla em *inglês*). Comparados com outros íons opticamente ativos como íons de metais de transição, os comprimentos de onda de absorção e emissão dos ITRs são relativamente insensíveis ao meio nos quais os íons estão inseridos, enquanto seus tempos de vida de estado excitado e eficiências quânticas são tipicamente maiores.

Os espectros de absorção e emissão dos ITRs são originados das transições eletrônicas que ocorrem entre os níveis dentro da camada $4f$. A distribuição desses níveis é o resultado de diferentes interações: interação núcleo-elétron, repulsão elétron-elétron, acoplamento spin-órbita e ainda interação do campo cristalino. As quebras de degenerescência nos níveis de energia dos ITRs como resultado dessas perturbações, assim como a ordem de magnitude das energias envolvidas estão esquematicamente representadas no diagrama da Figura 3

Figura 3 – Diagrama esquemático das quebras de degenerescência que ocorrem nos íons terras-raras. As causas da quebra estão destacadas em negrito, enquanto a ordem de grandeza da separação dos níveis de energia está indicada em itálico. A notação espectroscópica para cada perturbação está escrita acima.

Fonte: Adaptada de RIVERA et al. (24)

O meio no qual os ITRs estão inseridos influencia não apenas na quebra da degenerescência dos níveis de energia, mas também nas probabilidades de transição entre esses mesmos níveis. Por isso mesmo, as seções de choque de absorção e emissão podem diferir de acordo com a estrutura química da matriz (dependerá se ela for um óxido, um fluoreto ou calcogeneto), com seu índice de refração linear e até com as ligações químicas que predominam dentro do material (iônica/covalente).

No processo de absorção para uma terra-rara contida num material arbitrário, fótons incidentes com energia $E = h\nu$, próxima à diferença de energia ΔE entre os níveis dos estados fundamental e excitado da terra-rara são absorvidos. Na ausência de um campo elétrico externo, os ITRs relaxam para seus estados fundamentais de acordo com dois processos possíveis: um radiativo com a emissão de luz, e outro não radiativo com a emissão de um fônon (via vibração da rede).

No primeiro caso, o processo de emissão pode ser espontâneo ou estimulado. Na emissão espontânea os íons excitados emitem fótons com energia $h\nu = E_i - E_j$ (onde E_i e E_j são as energias dos estados arbitrários i e j , e supondo que $E_i > E_j$). Na emissão estimulada, na qual o fenômeno da amplificação da luz é explorado no desenvolvimento de lasers, o fóton incidente pode provocar a relaxação de um elétron no estado de energia E_i por emissão de um fóton com as mesmas características (comprimento de onda, fase, direção e polarização) do fóton incidente.

Os íons excitados também podem relaxar por dissipação de energia dentro da rede, via criação de fônons. Se o excesso de energia é maior do que a energia de fônon máxima do material no qual os íons estão inseridos, então vários fônons podem ser criados simultaneamente, exibindo um fenômeno conhecido como relaxação de multifônon. Este fenômeno pode eventualmente levar ao aquecimento do material. A própria energia de fônon da matriz hospedeira em si, que constitui todas as vibrações presentes em sua rede também possui um papel importante nas propriedades de emissão dos ITRs. Os fônons da rede podem provocar a relaxação dos níveis de estados excitados e, conseqüentemente, diminuir a eficiência quântica dos íons.

2.3 Excitação dos estados 4f e regras de seleção para transição entre seus níveis

Como descrito na seção anterior, a blindagem devido aos orbitais 5s e 5p sobre o orbital eletrônico 4f nos íons terras-raras os tornam menos sensíveis ao meio que os cerca comparado a outros elementos opticamente ativos, como íons de metais de transição, por exemplo. De fato, uma vez que o ambiente cristalino (ou amorfo) se comporta como uma perturbação nos níveis de energia dos ITRs, as propriedades espectroscópicas dos mesmos são interpretadas a partir do modelo no qual as terras-raras são consideradas como íons livres.

Devido à blindagem de orbitais descrita anteriormente, as características dos espectros de emissão e absorção das terras-raras no ultravioleta próximo, no visível e no infravermelho próximo são atribuídas às transições entre os níveis 4f. O Hamiltoniano que descreve a dinâmica do sistema é apresentado a seguir:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i + V_{CE} \quad (2.3)$$

Onde $N = 1, \dots, 14$ abrange a quantidade possível de elétrons que pode preencher os orbitais 4f. Os primeiros dois termos do Hamiltoniano descrevem a energia cinética e o potencial atrativo entre o núcleo e os elétrons; já o terceiro termo representa a interação de Coulomb (repulsiva) entre os elétrons, enquanto o quarto termo se refere ao termo de acoplamento spin-órbita. Por fim, V_{CE} é o termo que modela a interação do íon com o campo eletromagnético. A função $\zeta(r_i)$ presente no acoplamento spin-órbita é dada por (25):

$$\zeta(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_i} \frac{dU}{dr_i} \quad (2.4)$$

Onde $U(r_i)$ é o potencial em que o i -ésimo elétron está se movendo. Os dois primeiros termos do Hamiltoniano são esfericamente simétricos e, portanto, não removem qualquer degenerescência dentro da configuração dos elétrons presentes no orbital 4f. A interação de Coulomb entre os elétrons nesse orbital (H_C), assim como o termo de spin-órbita (H_{SO}), são responsáveis pela estrutura dos níveis de energia da configuração eletrônica, tal como foi mostrado na Figura 3.

Os espectros de emissão dos ITRs indicam que a radiação eletromagnética advinda dos mesmos tem perfil de um dipolo elétrico (DE), embora em alguns casos radiação devido a dipolo magnético (DM) também está prevista na teoria. (26) Entretanto, as transições entre os

níveis dos orbitais $4f$ são proibidas, em primeira ordem, por dipolo elétrico, mas são permitidas via dipolo magnético, quadrupolo elétrico (QE) e ainda por mecanismos de dipolo elétrico forçado, consequências das regras de seleção para as transições. Van Vleck (27) mostrou que a radiação de DE é detectada, pois, há um *overlap* entre as funções de onda dos estados no orbital $4f^N$ com aquelas na configuração $4f^{N-1}nl$ (onde nl é na maioria dos casos $5d$); porém, a transição devida à DE só é permitida quando os elétrons na configuração $4f^{N-1}nl$ possuírem paridade oposta àquela dos elétrons na configuração $4f^N$. Consequentemente, é possível encontrar três fontes de transição radiativa nos espectros dos ITRs:

- Dipolo Elétrico forçado oriundo dos *overlaps* das funções de onda dos elétrons das configurações $4f^N$ e $4f^{N-1}nl$, obedecendo a oposição entre suas paridades;
- Transições permitidas via Dipolo Magnético;
- Transições permitidas via Quadrupolo Elétrico.

Transições via DM apresentam radiação de magnitude 10^6 ordens de grandeza menor comparada à radiação de DE. Ambos os tipos de radiação dependem da matriz cristalina (ou amorfa) na qual os ITRs estão inseridos e são detectadas a partir do espectro de emissão. (28) Assim, a transição via quadrupolo elétrico é ainda menos provável e menos intensa comparada às outras duas. As regras de seleção para as transições entre os níveis de energia dependem dos números quânticos L , S , M e J que definem os estados eletrônicos. Como exemplo, consideremos dois estados a e b . As regras de seleção para cada via de transição estão apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1 – Regras de Seleção das transições de níveis para cada tipo de multipolo

	Dipolo Elétrico	Dipolo Magnético	Quadrupolo Elétrico
ΔJ	$0, \pm 1$ $J_a + J_b \geq 1$	$0, \pm 1$ $J_a + J_b \geq 1$	$0, \pm 1, \pm 2$ $J_a + J_b \geq 2$
ΔM	$0, \pm 1$	$0, \pm 1$	$0, \pm 1, \pm 2$
Paridade	$\pi_a = -\pi_b$	$\pi_a = \pi_b$	$\pi_a = \pi_b$
ΔS	0 $(\Delta M_S = 0)$	0	0
ΔL	$0, \pm 1$ $(\Delta M_L = 0, \pm 1)$	0	$0, \pm 1, \pm 2$ $L_a + L_b \geq 2$

Fonte: Elaborada pelo autor

2.4 Teoria de Judd-Ofelt

A teoria de Judd-Ofelt descreve com considerável precisão as intensidades dos espectros de emissão das terras-raras desde a publicação dos trabalhos independentes de Judd (29) e Ofelt (30) há mais de 50 anos. Ela constitui essencialmente na análise quantitativa formulada por van Vleck (27), parametrizando as intensidades das linhas de emissão dos lantanídeos. Nesta seção apresentaremos brevemente os parâmetros da teoria de Judd-Ofelt.

A força de oscilador para uma transição arbitrária $a \rightarrow b$ que obedeça as regras de seleção descritas anteriormente é definida como:

$$f(a, b) = \frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda(2J + 1)} \left\{ \frac{(n + 2)^2}{9n} S_{DE} + S_{DM} \right\} \quad (2.5)$$

Onde m é a massa do elétron, h é a constante de Planck, λ é o comprimento de onda da radiação emitida na transição, n é o índice de refração do meio e J o número quântico associado ao momento angular total. As quantidades S_{DE} e S_{DM} são as chamadas forças de linha para transições associadas aos dipolos elétrico e magnético, respectivamente. As forças de linha são escritas da seguinte maneira:

$$S_{DE}(\alpha J_a, \alpha' J_b) = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda | \langle f^N \alpha J_a || U^\lambda || f^N \alpha' J_b \rangle |^2 \quad (2.6)$$

$$S_{DM}(\alpha J_a, \alpha' J_b) = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda | \langle f^N \alpha J_a || \mathbf{L} + 2\mathbf{S} || f^N \alpha' J_b \rangle |^2 \quad (2.7)$$

Nessa notação, os termos α e α' condensam todas as informações dos estados a e b (com exceção do número quântico J), como os momentos angulares orbital e de spin, por exemplo. Além disso, U^λ é um tensor de ordem λ . Os parâmetros Ω_λ são expressos como:

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{(k=1,3,5),q} \frac{|B_{k,q}^*|^2 |Y_{k,q}|^2}{2k + 1} \quad (2.8)$$

Os parâmetros Ω_λ contém contribuições da rede na qual as terras-raras estão inseridas no processo de transição dos níveis de energia. Os termos $B_{k,q}^*$ de ordem ímpar são proporcionais às integrais da parte radial da função de onda associada aos estados dos elétrons $4f^N$. Também o são os termos $Y_{k,\lambda}$ definidos pela expressão:

$$Y_{k,\lambda} = 2 \sum_{nl} \frac{\langle 4f | r | nl \rangle \langle nl | r^k | 4f \rangle}{\Delta E_{nl}} \langle f | |C_{1,\lambda}| | l \rangle \langle l | |C_{k,\lambda}| | f \rangle \begin{Bmatrix} 1 & k & \lambda \\ l & l & l \end{Bmatrix} \quad (2.9)$$

Na equação (2.9), ΔE_{nl} é a diferença de energia entre os níveis, que no caso das transições via dipolo elétrico devem apresentar paridade oposta. Os dois termos do numerador - $\langle 4f | r | nl \rangle = \int_0^\infty R(4f)r R(nl)dr$ e $\langle nl | r^k | 4f \rangle = \int_0^\infty R(nl)r^k R(4f)dr$ - são integrais da parte radial da função de onda. Os termos que seguem são elementos da matriz reduzida do operador $C_{k,q}$, os quais representam a parte angular do campo cristalino, e podem ser calculados a partir do número quântico do momento angular orbital l :

$$\langle f | |C_{1,\lambda}| | l \rangle = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2f+1)} \begin{Bmatrix} f & 1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \quad (2.10)$$

$$\langle l | |C_{k,\lambda}| | f \rangle = (-1)^f \sqrt{(2l+1)(2f+1)} \begin{Bmatrix} l & k & f \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \quad (2.11)$$

Por meio dos parâmetros decorrentes da teoria de Judd-Ofelt é possível calcular o coeficiente de emissão espontânea do estado a (αJ_a) para o estado b ($\alpha' J_b$), escrito como:

$$A(\alpha J_a, \alpha' J_b) = A_{DE} + A_{DM} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\lambda^3(2J_a+1)} \left\{ \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{DE} + n^3 S_{DM} \right\} \quad (2.12)$$

A partir desse coeficiente é possível obter o tempo de vida do estado excitado τ , que consiste no inverso de $A(\alpha J_a, \alpha' J_b)$:

$$\tau = \frac{1}{A(\alpha J_a, \alpha' J_b)} \quad (2.13)$$

O modelo descrito pela Teoria de Judd-Ofelt não considera a interação do íon com vibrações da matriz vítrea, ou seja, decaimentos não radiativos via fônons, por exemplo, são desprezados. Sendo assim, os valores de tempo de vida previstos nesse modelo serão maiores do que aqueles medidos experimentalmente. No próximo capítulo apresentaremos as principais propriedades dos vidros óxidos Teluritos e Germanatos, além de detalhar os processos de síntese e caracterização.

3 Síntese e caracterização de vidros óxidos Teluritos/Germanatos

3.1 Propriedades ópticas e estruturais de vidros óxidos Teluritos/Germanatos

O óxido de Telúrio (TeO_2) é um formador vítreo condicionante, o que significa que apenas o óxido de Telúrio puro, diferentemente da sílica (SiO_2) por exemplo, não forma vidro por si só a partir do processo de resfriamento rápido (*quenching*) do estado líquido ou de vapor. A estrutura do TeO_2 sólido (nas formas α e β) possui um único par de elétrons (31) o qual reduz o número de permutações e combinações possíveis para constituir uma estrutura vítrea. (32) Entretanto, quando uma pequena concentração de soluto ($< 2 \text{ mol\%}$) é incorporada em TeO_2 líquido puro, a tendência para formação de vidro aumenta drasticamente (33), indicando que cátions multivalentes dos solutos, como ZnO , WO_3 , e óxidos trivalentes, se ligam ao par de elétrons do TeO_2 garantindo a rigidez da rede vítrea via redução das repulsões coulombicas dos elétrons. Um número de óxidos com configurações como, R_2O , RO , R_2O_3 , RO_2 , R_2O_5 e RO_3 , são conhecidos por serem solúveis em óxido de Telúrio líquido, incluindo óxidos de terras-raras (TR_2O_3), formando líquidos meta-estáveis, que sob processo de resfriamento rápido tornam-se composições vítreas estáveis, resistindo à cristalização. Múltiplos sítios na estrutura em vidros teluritos (designação da literatura para vidros baseados em óxido de Telúrio) oferecem meios mais eficazes para dissolução de grandes concentrações de óxidos de terras raras quando comparados a outras classes de vidros como silicatos, fosfatos ou fluoretos.

Diferentemente da maioria dos formadores de vidro, os vidros à base de TeO_2 apresentam três estruturas básicas (34): TeO_4 (com formato bi piramidal trigonal), TeO_3 (piramidal trigonal), e uma intermediária entre as duas primeiras, designada $\text{TeO}_{3+\delta}$

A estrutura TeO_4 apresenta quatro átomos de Oxigênio nos quais são unidos por ligações covalentes entre si, e um átomo central de Telúrio para formar a configuração bi piramidal trigonal. Na estrutura bi piramidal trigonal os dois Oxigênios equatoriais e os outros dois dos pólos formam sítios chamados na literatura como oxigênios ponteantes, enquanto o terceiro sítio equatorial corresponde ao par de elétrons, da banda de valência do Telúrio. Já na estrutura piramidal trigonal existem dois sítios BO e um Oxigênio que forma uma ligação dupla com o átomo de Telúrio $\text{Te} = \text{O}$. A estrutura intermediária entre TeO_4 e TeO_3 representa a distorção da configuração piramidal devido à presença de excesso de Oxigênio, indicado pelo índice δ .

A estrutura do vidro telurito permite a incorporação de silicatos, boratos, óxido de germânio e fosfato (35), aumentando sua solubilidade (36), o que garante maior capacidade de

formar mais de um ambiente para que os íons de terras-raras possam fluorescer. Consequentemente, o formato da linha de fluorescência e as taxas radiativas e não radiativas podem ser modificadas por tais estruturas híbridas. (34)

Os vidros à base de TeO_2 e GeO_2 apresentam *band gap* na região entre 3 a 4 eV (equivalente em comprimento de onda à 300-350 nm), propriedade que garante um ambiente ideal para a incorporação das terras-raras nesses vidros, pois, exceto para transições abaixo de 400 nm, a grande maioria das transições no visível das terras-raras são favorecidas por esses dois tipos de vidro, que apresentam baixas energias de fônon (da ordem de 780 cm^{-1} para teluritos e 880 cm^{-1} para germanatos) comparadas a de outros tipos de vidro como silicatos, fosfatos e boratos (com energia de fônon da ordem de 1000 cm^{-1}). Tais características também favorecem as transições no infravermelho próximo.

3.2 Síntese dos vidros

Os reagentes de alta pureza ($\geq 99,99\%$) nas formas de pó que em suas composições originais são constituídos de TeO_2 (Dióxido de Telúrio), GeO_2 (Dióxido de Germânio), Na_2CO_3 (Carbonato de Sódio), Nb_2O_5 (Óxido de Nióbio - V) e Er_2O_3 (Óxido de Érbio - III) foram pesados numa balança de precisão eletrônica, no interior de uma câmara seca (*glovebox*) de maneira a obter uma mistura de massa 30 gramas. O ambiente controlado da câmara seca evita o excesso de íons OH^- no vidro, oriundos do vapor de água presente no ar; o número reduzido desse íon proporciona a diminuição na intensidade da banda de absorção do mesmo no infravermelho, fator determinante para obtenção de materiais aplicados na área de telecomunicações ópticas (37) com o objetivo de reduzir perdas na propagação de um determinado sinal.

A etapa seguinte consistiu na secagem da mistura dos reagentes para remover eventuais traços de água que ainda poderiam estar presentes na mesma. Com essa finalidade, transferimos a mistura para um cadinho de platina e este posto num forno cerâmico acoplado à câmara seca. Submetemos a amostra a uma temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 horas. Repetimos os procedimentos descritos até aqui para as seis diferentes amostras sintetizadas no laboratório. Já na terceira etapa, a fusão dos reagentes para a obtenção dos vidros, houve diferenças nos valores de temperatura adotados para esse fim. As temperaturas para a fusão variaram de acordo com a composição de cada amostra.

As matrizes vítreas dopadas com Érbio sintetizadas no laboratório apresentaram a seguinte composição: $(79 - X) \text{ TeO}_2 - X \text{ GeO}_2 - 10 \text{ Na}_2\text{O} - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 1 \text{ Er}_2\text{O}_3$. Nessa notação, X representa a concentração em mol% de dióxido de Germânio contido em cada uma das seis amostras sintetizadas, nas quais o valor de X variou entre 5% e 50%. A partir dos componentes dos vidros e da concentração de GeO_2 , adotamos a nomenclatura TEGENAN X para identificar cada amostra. Por exemplo, a amostra TEGENAN 5 é aquela que contém 5% de GeO_2 , enquanto a amostra TEGENAN 10 contém 10% do mesmo composto, e assim por diante.

A concentração de GeO_2 serviu de parâmetro para a adoção da temperatura de fusão dos reagentes, uma vez que ao incrementarmos a quantidade desse óxido de uma amostra para outra, a viscosidade do vidro também aumentava, exigindo a elevação da temperatura. As temperaturas para a fusão dos reagentes aplicadas em cada amostra são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Temperatura para a fusão das amostras

Amostra	Temperatura para fusão (°C)
TEGENAN 5	900
TEGENAN 10	920
TEGENAN 20	940
TEGENAN 30	1000
TEGENAN 40	1030
TEGENAN 50	1080

Fonte: Elaborada pelo autor

A etapa da fusão dos reagentes ocorreu com auxílio de um forno de indução, que assim como no caso do forno cerâmico utilizado na etapa da secagem, também estava acoplado à câmara seca. O forno de indução consiste numa cavidade cilíndrica de sílica, envolta por uma bobina, que no presente experimento possuía sete espiras de cobre, associada a uma fonte de corrente. No interior da cavidade há um suporte onde é alocado o cadinho para que ocorresse a fusão dos reagentes. O controle da temperatura foi feito a partir de um pirômetro presente próximo ao forno, tal como é mostrado na Figura 4. A vantagem em utilizar o forno de indução vai além do fato de que com ele é possível atingir temperaturas relativamente altas comparadas ao uso de um forno cerâmico, necessárias para fundir as amostras com grande concentração de Germânio que exigem temperaturas acima de 1000 °C, mas também seu uso permite que haja variações rápidas de temperatura, fato que otimiza o processo de fusão dos reagentes, e que é extremamente difícil de estabelecer num forno cerâmico convencional.

Figura 4 - Forno de indução utilizado na etapa de fusão dos reagentes (à esquerda). O pirômetro de medida da temperatura está à direita.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Durante a etapa de fusão, um fluxo de Oxigênio com alto grau de pureza (5N) foi injetado na parte superior do forno; a injeção de tal fluxo de O_2 se fez necessária para evitar a redução do Telúrio na sua versão metálica, algo que compromete a qualidade óptica do vidro, pois sem a recombinação de O_2 ao Telúrio, o vidro final adquire coloração completamente escura, algo evidenciado nos primeiros testes de síntese das amostras. Tomada tal precaução, as amostras foram fundidas nas temperaturas indicadas na Tabela 2 durante 30 minutos, tempo suficiente para homogeneizar os reagentes no cadinho. Passado este período, a mistura fundida foi vertida em moldes pré-aquecidos num terceiro forno (cerâmico), e então submetida ao recozimento. Esta etapa é necessária para eliminar as tensões mecânicas inerentes aos processos de fusão e resfriamento, evitando assim que as amostras se quebrassem durante o processo de corte e polimento. O tempo de tratamento térmico aplicado nas seis amostras foi de 4 horas, como mostrado no gráfico da Figura 5.

Figura 5 - Diagrama do tratamento térmico das amostras. Os patamares de temperatura para cada amostra estão indicados entre parêntesis.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As temperaturas de tratamento térmico aplicadas durante o recozimento estavam aproximadamente 15 °C abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) de cada amostra. Esta convenção foi adotada empiricamente durante os testes de síntese, e mostrou bons resultados, uma vez que as amostras não estavam aderidas ao molde. A rampa de resfriamento destacada no diagrama da Figura 5 também foi determinante na obtenção de excelentes vidros, pois a queda lenta na temperatura é um fator que também contribui na eliminação do estresse mecânico do vidro. Após a síntese, as amostras passaram pelos processos de corte e polimento até atingirem as dimensões médias de 20 x 18 x 2,4 mm, sendo 2,4 mm a espessura média dentre as seis amostras. Os vidros sintetizados em laboratório estão presentes na Figura 6. A distinção entre os dois tipos de matrizes vítreas é facilmente reconhecível pela coloração das amostras, dos quais os Teluritos apresentam coloração alaranjada, enquanto os Germanatos possuem cor rosa. As cores desses vidros são consequência da presença do Érbio em suas composições, uma vez que sem a dopagem da terra-rara, os Teluritos são amarelados e os Germanatos são transparentes.

Figura 6 - Amostras de vidros óxido Telurito/Germanato sintetizados via método de *melt-quench*. Os vidros são representados por ordem alfabética, sendo (a) TEGENAN 5, (b) TEGENAN 10, (c) TEGENAN 20, (d) TEGENAN 30, (e) TEGENAN 40, (f) TEGENAN 50.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Durante o teste de síntese buscou – se preparar, além das amostras apresentadas na Figura 6, mais duas matrizes: uma sem adição de GeO_2 em sua composição e outra contendo 60% do mesmo óxido, designadas como TEGENAN 0 e TEGENAN 60, respectivamente. Apesar de sucessivas tentativas de síntese, alterando alguns de seus parâmetros como temperatura de fusão da mistura dos reagentes, o intervalo de tempo aplicado para a homogeneizar o banho fundido, e até mesmo a aplicação de patamares adicionais de temperatura ao longo da síntese, não foram suficientes para evitar a cristalização desses dois vidros.

No caso do vidro TEGENAN 0 uma explicação plausível para a cristalização da amostra é que na ausência do Germânio como elemento modificador da rede há impedimento na constituição da estrutura vítrea, pois uma mistura fundida com praticamente 80% de Telúrio não é suficiente para formação do vidro, ainda que haja a parcela de 20% de Nióbio e Sódio presente nela. No outro extremo a amostra TEGENAN 60, exigia temperaturas razoavelmente altas (próximas à 1200 °C) comparadas às dos outros vidros para que ocorresse a fusão dos

reagentes, por conta da grande quantidade de Germânio. Temperaturas dessa ordem estão no limite no qual o cadinho pode suportar e, para evitar acidentes que comprometessem o cadinho, optou-se em não aumentar a temperatura para homogeneizar o banho fundido dessa amostra. A estratégia, então, foi a de aplicar maior número de patamares de temperatura até atingir o nível máximo de 1150 °C, aumentando o intervalo de tempo de duração dos mesmos. Entretanto, tal estratégia resultou em amostras cristalizadas. Por isso mesmo, descartou-se em trabalhar com essa matriz vítrea. No diagrama da Figura 7 são apresentadas as regiões de formação dos vidros sintetizados no trabalho, assim como as amostras cristalizadas. As escalas de composições presentes nas arestas do triângulo estão em concentração em mol para cada um dos reagentes que compõe as matrizes vítreas.

Figura 7 – Região de formação dos vidros sintetizados em laboratório. Cada um dos lados representam a concentração em mol de dióxido de Telúrio, dióxido de Germânio e dos demais compostos que formam os vidros. A escala das concentrações está destacada nas arestas do diagrama triangular. São apresentadas também as amostras de concentração nula e com 60% de GeO_2 , cristalizadas após a síntese.

Fonte: Adaptada de MONTEIRO et al. (38)

3.3 Caracterização dos vidros

Com os vidros Teluritos/Germanatos sintetizados, o passo seguinte do trabalho consistiu em caracterizar as amostras. Na Tabela 3 são apresentadas as técnicas de caracterização empregadas para a análise óptica, térmica e estrutural dos vidros.

Tabela 3 – Técnicas empregadas na caracterização das amostras de vidro.

Técnicas de Caracterização das amostras
Espectroscopia de absorção (UV-Visível - NIR)
Espectroscopia no Infravermelho via técnica FTIR
Espectroscopia Raman
Refratometria para determinação do índice de refração
Determinação da concentração de íons Er^{3+}
Medida do Tempo de Vida
Espectroscopia de Fluorescência para medição da luminescência
Espectroscopia de Fluorescência para medir a conversão ascendente
<i>Differential Scanning Calorimetry (DSC)</i>

Fonte: Elaborada pelo autor

3.3.1 Espectroscopia de absorção (UV-Visível-NIR)

A absorção da radiação eletromagnética por parte dos materiais na região entre a borda do ultravioleta (de 300 nm até 400 nm) até o início do infravermelho próximo (entre 800 nm a 2000 nm) é de extrema importância, pois ela fornece informações a respeito da estrutura eletrônica e das transições de níveis. E é justamente por conta dessa característica que a partir do espectro de absorção é possível identificar elementos que compõe os materiais. No caso específico as matrizes vítreas estudadas nesse trabalho apresentam baixa absorção no intervalo de comprimento de onda citado, e por isso mesmo, são transparentes no visível.

A presença da terra-rara no vidro é de fácil identificação na medida do espectro de absorção, pois especificamente o Érbio apresenta bandas razoavelmente estreitas, com destaque à absorção centrada próxima à 520 nm que dá origem à característica luminescência na cor verde, típica desse lantanídeo. Além disso, a partir da medida de absorção é possível obter os parâmetros previstos no modelo de Judd-Ofelt que descrevem com razoável precisão os processos de relaxação radiativa que ocorrem durante a transição entre os níveis.

A medida dos espectros de absorção das amostras foi realizada utilizando o espectro fotômetro Carry 5000 UV-Vis-NIR da Agilent Technologies®, um equipamento que oferece excelente resolução espectral para os propósitos deste trabalho, capaz de analisar regiões de comprimento de onda desde do ultravioleta até a borda do infravermelho próximo. No começo da série de medidas, introduzimos o porta amostras vazio para a geração da linha de base do espectro. Feito isso, era obtido o espectro de absorção dos vidros. Os resultados dessas medidas estão apresentados nas figuras a seguir.

Figura 8 – Espectro de absorção do estado fundamental do Érbio presente na amostra TEGENAN 5. Estão indicados, na notação de Russell-Saunders, as transições de nível que dão origem à absorção. Nos destaques em inset estão os intervalos de 400 à 550 nm (gráfico superior) e de 1400 à 1600 nm (gráfico inferior) do espectro.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 9 - Espectro de absorção do estado fundamental do Érbio presente na amostra TEGENAN 10. Estão indicados, na notação de Russell-Saunders, as transições de nível que dão origem à absorção. Nos destaques em inset estão os intervalos de 400 à 550 nm (gráfico superior) e de 1400 à 1600 nm (gráfico inferior) do espectro.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 10 - Espectro de absorção do estado fundamental do Érbio presente na amostra TEGENAN 20. Estão indicados, na notação de Russell-Saunders, as transições de nível que dão origem à absorção. Nos destaques em inset estão os intervalos de 400 à 550 nm (gráfico superior) e de 1400 à 1600 nm (gráfico inferior) do espectro. Vale notar que a matriz vítrea em questão favorece a transição $^2H_{9/2}$ (~406 nm) que não fora detectada para as amostras com baixa concentração de Germânio, TEGENAN 5 e TEGENAN 10.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 11 - Espectro de absorção do estado fundamental do Érbio presente na amostra TEGENAN 30. Estão indicados, na notação de Russell-Saunders, as transições de nível que dão origem à absorção. Nos destaques em inset estão os intervalos de 400 à 550 nm (gráfico superior) e de 1400 à 1600 nm (gráfico inferior) do espectro. Assim como no caso da amostra anterior, a matriz vítrea em questão também favorece a transição $^2H_{9/2}$ (~406 nm) que não fora detectada para as amostras com baixa concentração de Germânio, TEGENAN 5 e TEGENAN 10.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 12 - Espectro de absorção do estado fundamental do Érbio presente na amostra TEGENAN 40. Estão indicados, na notação de Russell-Saunders, as transições de nível que dão origem à absorção. Nos destaques em inset estão os intervalos de 350 à 550 nm (gráfico superior) e de 1400 à 1600 nm (gráfico inferior) do espectro. A matriz vítrea em questão além de favorecer a transição $^2H_{9/2}$ (~406 nm) também permite a transição $^4G_{11/2}$ (~379 nm) que não foram detectadas para as amostras com baixa concentração de Germânio.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 13 - Espectro de absorção do estado fundamental do Érbio presente na amostra TEGENAN 50. Estão indicados, na notação de Russell-Saunders, as transições de nível que dão origem à absorção. Nos destaques em inset estão os intervalos de 350 à 550 nm (gráfico superior) e de 1400 à 1600 nm (gráfico inferior) do espectro. Assim como no caso da amostra anterior, a matriz vítrea em questão além de favorecer a transição $^2H_{9/2}$ (~406 nm) também permite a transição $^4G_{11/2}$ (~379 nm) que não foram detectadas para as amostras com baixa concentração de Germânio.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os picos de absorção do estado fundamental (AEF) do Érbio são facilmente identificáveis ao longo dos espectros analisados utilizando os símbolos da notação de Russell-Saunders de uso corrente na literatura de espectroscopia de terras-raras tanto em trabalhos mais recentes (39-40), quanto mais antigos. (41-42) Os espectros apresentados são referentes à absorção do estado fundamental do Érbio, denotando que os elétrons inicialmente no nível de mais baixa energia são promovidos a estados excitados, ao absorver os fótons incidentes provenientes do feixe de luz do monocromador que compõe o espectro fotômetro. A transição entre o estado fundamental e o estado excitado que dá origem à absorção é representada na notação de Russell-Saunders, no caso específico do Érbio, como $^4I_{15/2} \rightarrow ^{2S+1}L_J$ onde L, S^1 e J são o momento angular orbital, o momento angular de spin e o momento angular total, respectivamente. A depender do valor do número quântico L associado ao estado eletrônico, essa notação estabelece letras para identificar o nível de energia. Algumas letras associadas aos valores de L são apresentadas na tabela abaixo:

¹ Atenção para não confundir o momento angular de spin S (em itálico), com a letra S incorporada na notação de Russell-Saunders

Tabela 4 – Letras associadas aos valores de L na notação de Russell-Saunders

L: = 0	1	2	3	4	5	6
S	P	D	F	G	H	I

Fonte: Elaborada pelo autor

Lembrando que de acordo com as regras de acoplamento spin-órbita os valores possíveis de J para determinados L e S estão dentro do intervalo $|L-S| \leq J \leq L+S$. No caso específico dos espectros de absorção do Érbio apresentados nos gráficos, as transições envolvidas são, a partir do infravermelho até o ultravioleta: $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (1532 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (980 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (800 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ (653 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ (545 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ (521 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ (489 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ (451 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ (443 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$ (406 nm) e por fim $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ (379 nm).

É interessante notar a partir dos resultados apresentados, que conforme a matriz vítrea é modificada, de Telurito para Germanato, ela favorece transições de níveis do Érbio na borda do ultravioleta que não são detectadas para os vidros com altas quantidades de Telúrio (TEGENAN 5 e TEGENAN 10). O Germânio por ser um semiconductor de gap indireto, ou seja, o topo de sua banda de valência não coincide com o mínimo de sua banda de condução obriga os elétrons a realizarem transições adicionais quando os mesmos fazem a migração de uma banda à outra. Esses processos complementares demandam dos elétrons maior energia para que ocorram as transições, quando a rede (amorfa, neste caso) na qual eles estão inseridos é excitada por uma radiação externa. Consequência disso, é que a matriz de Germanato favorece o acesso dos elétrons do estado fundamental do Érbio para níveis energéticos mais elevados, sendo assim detectadas bandas de absorção centradas em 406 nm e 379 nm.

3.3.2 Espectroscopia no infravermelho via técnica de FTIR

A mudança na composição química das amostras de vidro balizada pela concentração de óxido de Germânio presente em cada uma delas, alterou as propriedades físicas das mesmas, sobretudo suas características ópticas. Dentre elas, a transparência foi modificada consideravelmente. Quando se pretende o desenvolvimento de dispositivos em telecomunicações ópticas, dentre os quais as nanoestruturas plasmônicas estão incluídas, a transparência do material frente às diferentes regiões do espectro eletromagnético compõe um dos fatores determinantes para a eficiência na propagação da luz no meio. Em particular, a

passagem da radiação no infravermelho é uma característica desejável, pois abre potencial para aplicações em sensoriamento remoto, termometria e no uso de equipamentos militares. No caso do presente trabalho, a transparência no infravermelho é crucial na análise da interação dos plasmons oriundos das nanoestruturas com os fótons emitidos pelos íons de Érbio decorrentes do processo de conversão ascendente.

A transparência do vidro, assim como de qualquer outro material, é delimitada na região de maior energia pelas transições eletrônicas a partir da banda de valência para a banda de condução. Já a borda de menor energia na janela de transmissão (correspondente a altos valores de comprimento de onda) é limitada pelos modos vibracionais presentes no material. Esses dois domínios de absorção, eletrônico e vibracional, dependem justamente da composição química. Uma evidência que corrobora com essa explicação é a de que quando apresentamos os resultados da absorção, vimos que o incremento da concentração de óxido de Germânio presente nas amostras favorecia transições de determinados níveis do Érbio próximas à borda do UV que não eram detectadas nos vidros com baixa quantidade de GeO_2 .

Apresentaremos nessa seção os efeitos da composição dos vidros sobre a transparência na outra extremidade da janela de transmissão a partir dos resultados obtidos das medidas de transmitância na região do infravermelho utilizando a técnica de espectroscopia via FTIR (sigla em inglês para *Fourier Transform Infrared*) para as amostras sintetizadas em laboratório. Os gráficos presentes na Figura 14 mostram tais resultados.

Figura 14 – Espectros de transmissão no infravermelho das amostras de vidros Teluritos/Germanatos. A banda de absorção centrada em torno de 3 μm é devido à presença dos radicais OH⁻. Percebe-se a queda mais acentuada na transmissão para essa banda conforme a quantidade de GeO₂ incorporada à matriz vítrea é incrementada. O valor máximo de transmissão para cada amostra nesse intervalo está indicado na escala das ordenadas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os gráficos da figura anterior apresentam três regiões que distinguem um vidro do outro: (I) na borda inicial do espectro próxima a 2 μm ; (II) uma banda de absorção centrada em torno de 3 μm na qual origina a queda na transmitância e (III) outra banda, essa centrada próxima a 5,8 μm , logo no fim da janela de transmissão.

Na região (I), a borda da janela de transmissão para essas amostras, a primeira característica é quanto a mudança na transparência dos vidros. No intervalo do espectro apresentado na Figura 14 o valor máximo de transmitância, indicado em cada gráfico por uma seta, ocorre para todas as amostras em 2 μm . A distinção entre os vidros é evidenciada a partir dessa medida quando, ao incrementar a concentração de GeO_2 incorporada durante o processo de síntese, verifica-se um aumento na transparência. A origem desse aumento é associada à frequência de vibração da rede que constitui o vidro. O modelo simplificado que descreve tal vibração é formado entre os cátions de Telúrio, Germânio, Sódio e Nióbio com os ânions de Oxigênio. Tais íons são originados durante a síntese das amostras que se ligam entre si formando a matriz vítrea. Como as concentrações de Telúrio e Germânio constituem parte expressiva presente nos vidros, é possível simplificar ainda mais o modelo, com uma rede constituída pelos cátions desses dois elementos ligados pelos ânions de Oxigênio. A frequência de vibração nesse modelo é definida por $f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, onde k é a constante elástica do sistema formado entre o cátion de Telúrio (ou Germânio) e o ânion de Oxigênio e μ é sua massa reduzida. Como f e μ são inversamente proporcionais, quanto maior a massa do cátion associado ao Oxigênio, menor será a frequência de vibração e por conseguinte a transparência do vidro aumenta. É sabido que dentre os componentes que constituem as amostras, aquele de maior massa atômica é o Telúrio. Portanto, a partir do modelo descrito, era de se esperar que os Teluritos apresentassem maior transparência comparada aos Germanatos. Entretanto, pelos resultados da Figura 14 vemos justamente o contrário: com os vidros mais ricos em Germânio sendo ligeiramente mais transparentes do que os Teluritos. A hipótese mais provável que explique essa discrepância com o modelo proposto, é a de que a presença de componentes com menor massa, como Sódio e o Nióbio nesse caso, limite a transparência no infravermelho. (43)

A região (II) no espectro de transmitância corresponde à banda de absorção do radical hidroxila ($\text{OH}^\cdot$), centrada próxima a 3 μm . O excesso desse radical no vidro é um fator limitante para obtenção de materiais em telecomunicações ópticas de qualidade, pois ele contribui na atenuação dos sinais que se propagam em fibras. A atenuação ocorre sobretudo no intervalo de comprimento de onda entre 1400-1500 nm, correspondente ao primeiro harmônico da absorção

do estado fundamental do íon OH^- . Esse intervalo coincide com a AEF do íon Er^{3+} para o estado $^4\text{I}_{13/2}$ ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$), implicando que qualquer estado ocupado no nível $^4\text{I}_{13/2}$ tende a trocar energia com íons OH^- e a retornar para o seu estado fundamental. Tal fato justificou a secagem da mistura dos componentes durante a etapa de síntese dos vidros, pois com ela, tivemos como objetivo eliminar o excesso de água presente na mistura. A partir dos resultados da Figura 14 vemos uma maior intensidade da banda de absorção para as amostras mais ricas em Germânio, denotando que nesses vidros a quantidade do radical OH^- é maior comparada às de Teluritos. A estimativa usada na contagem de OH^- presente em cada uma das amostras é feita a partir da equação abaixo: (44)

$$N_{\text{OH}} = \frac{N_A}{\epsilon_{\text{OH}} d} A(\lambda) \quad (3.1)$$

Onde N_A é a constante de Avogadro [mol^{-1}], $\epsilon_{\text{OH}} = 49,1$ é a absorvidade molar para o grupo OH^- [cm^2/mol], d [cm] é a espessura para cada amostra analisada e $A(\lambda)$ é a absorção do vidro calculada no pico da banda, que corresponde ao mínimo de transmissão da região (II), variando entre 3 e 3,2 μm . O resultado dessa estimativa em termos da concentração de GeO_2 por amostra é apresentado no gráfico da Figura 15.

Figura 15 – Resultado da estimativa da concentração de íons OH⁻ presente nas amostras de vidro em função da concentração de GeO₂ utilizada durante a síntese dos Teluritos/Germanatos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir desse resultado notamos que a ordem de grandeza dos íons OH⁻ presente nas amostras está abaixo daquela para os íons de Érbio (como será verificado na seção 3.3.5). Esse é um fator positivo, pois exprime a vantagem da secagem dos componentes antes de sua fusão, durante a síntese dos vidros. Como esperado, a concentração de OH⁻ dentre as seis amostras foi maior para aquela mais rica em GeO₂, no que se traduz numa maior intensidade da banda de absorção da região (II). Também foi calculado o coeficiente de absorção em torno dessa banda. O resultado está expresso no gráfico a seguir e corrobora com aqueles mostrados anteriormente.

Figura 16 – Coeficiente de absorção em torno da banda referente ao íon OH⁻ em função da concentração de GeO₂ utilizada durante a síntese dos Teluritos/Germanatos. Os picos de absorção para as amostras estavam entre 3 e 3,2 μm .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Por fim, temos a região (III) do espectro localizada na extremidade direita da janela de transmissão no domínio do infravermelho. Nessa região, a transparência do vidro sofre influência ainda mais direta dos modos de vibração dos grupos que constituem a rede da matriz vítrea. Aqueles que contêm quantidades significativas de Telúrio em suas composições (gráficos A e B da Figura 14) apresentam um “joelho” na curva de transmitância. Tal particularidade está associada aos três grupos estruturais do Telúrio incorporados na rede: TeO₄, TeO₃ e TeO_{3+ δ} já descritas na seção 3.1. Conforme a quantidade de GeO₂ aumenta em detrimento a de Telúrio, o “joelho” presente na região (III) deixa de ser detectado, sendo que para os Germanatos (gráficos E e F da Figura 14) ele não mais está presente na curva de transmitância, devido ao número reduzido dos grupos vibracionais associados ao Telúrio. Embora a técnica de FTIR seja extremamente útil para verificar a transparência dos materiais no infravermelho, ainda assim ela não é eficaz para identificar os grupos vibracionais que compõe a rede. Para essa finalidade, a técnica de espectroscopia Raman é a mais adequada para esse propósito, sendo abordada na próxima seção.

3.3.3 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia vibracional no infravermelho (Raman) garante com excelente precisão a identificação de grupos vibracionais presentes na estrutura do vidro, em especial vidros óxidos, como já demonstrado tanto em trabalhos antigos (45), como em mais recentes. (46-49) A absorção no infravermelho depende do aumento da energia de vibração associado com uma ligação covalente, dominante em vidros óxidos, induzido pela variação do momento dipolar das moléculas que formam a estrutura desses materiais.

A intensidade do sinal detectada na técnica de espectroscopia Raman é da ordem de 10^{-6} a 10^{-9} menor comparado ao espalhamento Rayleigh usado na análise da absorção dos materiais no visível, como o trabalho do próprio Raman já sugeria. (48) Por isso mesmo, feixes lasers de baixa intensidade são utilizados nessa técnica. Quando o laser atinge as moléculas e/ou átomos, alterando seus estados, a energia dos fótons espalhados também é modificada. A mudança na energia entre o estado original e o novo estado resulta num deslocamento do fóton emitido. A composição química e estrutural das moléculas e/ou átomos modificam o perfil de espalhamento; sendo assim o deslocamento Raman serve de parâmetro para distinguir os constituintes de determinado meio.

Em vidros Teluritos, o óxido de Telúrio atua como formador da rede amorfa. Como citado em seções anteriores, esse tipo de vidro apresenta três estruturas básicas denominadas TeO_4 (bi piramidal trigonal-bpt), TeO_3 (piramidal trigonal) e uma terceira intermediária com $\text{TeO}_{3+\delta}$ (poliédrica). (49) Na configuração TeO_4 os quatro Oxigênios estão associados entre si por ligações covalentes, com um átomo central de Telúrio. Já a estrutura piramidal trigonal consiste em dois Oxigênios que fazem pontes de ligação com os demais elementos da rede e um terceiro átomo isolado do restante da cadeia, com o átomo de Telúrio em um dos vértices da pirâmide que dá nome à essa estrutura. Nas três configurações há também a presença de um par isolado de elétrons. Os grupos vibracionais TeO_4 e TeO_3 presentes nos vidros Teluritos são apresentados no diagrama da Figura 17.

Figura 17 – Grupos vibracionais presentes em vidros Teluritos. Os constituintes dos grupos estão indicados na legenda.

Fonte: Adaptado de JHA, et al. (34)

A diferença fundamental entre as estruturas de vidros óxidos Teluritos e Germanatos é a ausência, por parte dos Germanatos, de sítios referentes a pares isolados de elétrons. Em vidros à base de óxido de Germânio, dependendo dos constituintes que assumem o papel de modificadores da rede (que no caso das amostras analisadas são o Nióbio e o Sódio), pode haver a combinação de arranjos com formatos de tetraédricos (GeO₄)⁴⁻ e octaédricos (GeO₃)²⁻. (47) A prevalência de unidades (GeO₃)²⁻ em especial, pode garantir o controle de grupos de simetria nas formas cristalinas de GeO₂. Isso é significativo na estrutura de vidros Germanatos, pois uma combinação de unidades tetraédricas e octaédricas favorecem duas qualidades: a solubilidade do vidro para terras-raras e a estabilidade térmica. De fato, elas são verificadas nos Germanatos sintetizados no presente trabalho. As duas qualidades serão confirmadas nas seções 3.3.5 e 3.3.9, respectivamente.

Ao considerar tais características dessa classe de vidros, realizamos medidas do espectro Raman para nossas amostras no microscópio confocal da Renishaw[®] que colhe a intensidade de radiação retro espalhada (*backscattering*) de um feixe laser de 632,8 nm de baixa intensidade. O resultado da medida é apresentado no gráfico da Figura 18.

Figura 18 – Espectros Raman normalizados das amostras de vidro Teluritos/Germanatos. Os valores aproximados nos picos de intensidade estão indicados no gráfico. No *inset* são mostradas as curvas de Raman mais aproximadas no intervalo de frequência $450 \text{ cm}^{-1} \leq f \leq 950 \text{ cm}^{-1}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Repare que o espectro Raman das amostras é bem largo, o que é de se esperar para vidros, pois diferentemente de estruturas cristalinas em que há bandas estreitas de sinal (50), para estruturas amorfas as bandas são consideravelmente largas.

3.3.4 Índice de Refração

O índice de refração é uma das propriedades mais fundamentais em óptica, principalmente quando se deseja conhecer a dispersão dos materiais frente às diversas regiões do espectro eletromagnético. A escolha de um substrato que confine a luz de maneira eficaz é crítica para se estudar a interação dos modos plasmônicos originados das nanoestruturas com os emissores quânticos representados pelos íons de Érbio. O confinamento da radiação no interior de um meio é garantido quando seu índice de refração é alto. De uma forma geral, entende-se como alto índice de refração vidros que apresentem $n > 1,5$, tendo como referência a sílica, um dos primeiros materiais utilizados em larga escala em dispositivos e comunicações ópticas, que possui n em torno desse valor na região espectral do verde.

Nesta seção apresentaremos os resultados das medidas da parte linear do índice de refração (n_0) para as amostras de vidro, com o objetivo de comparar essa propriedade e dentre

elas buscar evidências que indiquem qual dos vidros será a melhor escolha para servir como substrato às nanoestruturas.

Para medir o índice de refração foi utilizado o sistema da Metricon[®] denominado Model 2010/M (também conhecido como M-line), utilizado para medidas de índice de refração de filmes finos e bulks. Basicamente o sistema consiste de um pistão impulsionado a ar comprimido, um prisma, um conjunto de lasers e dois fotodetectores, um utilizado na detecção da radiação no visível e outro no infravermelho.

Fixamos as amostras entre o pistão e uma das faces do prisma. A pressão ótima aplicada ao pistão, suficiente para a realização das medidas sem danificar os vidros foi de 65 psi. O prisma se encontra numa base móvel, de maneira que o movimento da base altera o ângulo de incidência do feixe laser. A alteração do ângulo de incidência do feixe garante o acoplamento entre ele e o modo guiado do prisma. Quando o acoplamento é estabelecido, há uma queda na leitura da intensidade de luz que é registrada pelo fotodetector, e é justamente nessa queda que há o registro do índice de refração.

Para as medidas utilizamos quatro fontes lasers com os seguintes comprimentos de onda: 532 nm, 632,8 nm, 1308 nm e 1538 nm. Os valores de índice refração obtidos da medida são apresentados na tabela a seguir:

Tabela 5 – Valores experimentais para os índices de refração dos vidros

Amostra	Comprimento de onda (nm)	Índice de refração
TEGENAN 5	532	2,1154
	632,8	2,0825
	1308	2,0269
	1538	2,0218
TEGENAN 10	532	2,0931
	632,8	2,0621
	1308	2,0084
	1538	2,0038
TEGENAN 20	532	2,049
	632,8	2,0205
	1308	1,9716
	1538	1,9673
TEGENAN 30	532	2,004
	632,8	1,9783
	1308	1,9333
	1538	1,9294
TEGENAN 40	532	1,9607
	632,8	1,9369
	1308	1,8960
	1538	1,8926
TEGENAN 50	532	1,9136
	632,8	1,8931
	1308	1,8556
	1538	1,8521

Fonte: Elaborada pelo autor

A partir dos pontos experimentais ajustamos, via o software Origin®, as curvas que melhor descrevessem o índice de refração para cada amostra. Para isso, tomamos como base a curva de dispersão de Sellmeier referente ao índice de refração para os dielétricos:

$$n(\lambda) = \sqrt{A + \frac{B}{1 - \frac{C}{\lambda^2}} + \frac{D}{1 - \frac{E}{\lambda^2}}} \quad (3.2)$$

Os coeficientes A, B, C, D e E são parâmetros ajustáveis de acordo com cada tipo de vidro. A determinação dos mesmos teve como base os dados obtidos por Ghosh. (51) Nessa referência, são descritos os índices de refração para vidros Teluritos binários, isto é, vidros que têm presente em suas composições além do óxido de Telúrio um segundo óxido. Os resultados das curvas ajustadas aos pontos experimentais para as amostras são apresentados nos gráficos da Figura 19. Os valores dos coeficientes estão em destaque nos gráficos. A precisão de todos eles, é da ordem de $\pm 0,5 \times 10^{-4}$. É importante notar que para os Germanatos (gráficos E e F da Figura 19) o ajuste da curva de Sellmeier com esses coeficientes não apresenta a mesma eficácia verificada para as amostras contendo mais Telúrio; isso é coerente, pois para ajustar as curvas de índice de refração aos pontos experimentais, tomamos como base parâmetros utilizados no ajuste de curvas para vidros Teluritos, e não Germanatos. Na tentativa de contornar o problema, usamos os valores desses coeficientes aplicados em vidros ricos em GeO_2 , em especial aos analisados em trabalho recente de Boivin. (52) Porém, o resultado do ajuste ainda não apresentava mudanças significativas. Por isso mesmo, aplicamos a função de decaimento exponencial presente no pacote do próprio Origin® para fazer o ajuste das curvas aos pontos experimentais de índice de refração para as amostras TEGENAN 40 e TEGENAN 50. Esta função é escrita como segue abaixo:

$$n(\lambda) = A_0 + A_1 \exp\left(-\frac{\lambda}{\lambda_1}\right) \quad (3.3)$$

Onde A_0 , A_1 e λ_1 são parâmetros ajustáveis para cada caso. Nos gráficos E e F estão sobrepostas as curvas definidas pelas Eq. (3.2) e Eq. (3.3) com intuito de explicitar a diferença entre elas na eficácia do ajuste aos pontos experimentais.

Conhecidos os índices de refração para cada vidro, verificaremos a seguir qual a dependência dessa propriedade com a concentração de GeO_2 presente nas amostras.

Figura 19 – Gráficos referentes às medidas de índice de refração dos vidros. A partir dos pontos experimentais foram ajustadas curvas (linhas sólidas em vermelho) de acordo com a equação de Sellmeier. O uso da função de decaimento exponencial usado no ajuste dos dados das amostras TEGENAN 40 e 50 (representada pelas linhas tracejadas dos gráficos E e F, respectivamente) se mostrou mais eficaz comparado à aplicação da equação de Sellmeier.

Fonte: Elaborada pelo autor.

No gráfico da Figura 20 é apresentada a relação entre o índice de refração com a concentração de GeO_2 introduzida nas amostras durante a etapa de síntese. Cada curva corresponde a um comprimento de onda utilizado na medida do índice de refração.

Figura 20 – Evolução do índice de refração dos vidros Teluritos/Germanatos em função da concentração de GeO_2 incorporado em cada amostra. Cada reta representa a medida do índice de refração no comprimento de onda indicado na legenda.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O resultado apresentado na Figura 20 mostra que o incremento de Germânio nos vidros reduz seus índices de refração. A explicação para esse fato está intimamente ligada às diferenças entre as dimensões e os volumes dos átomos de Telúrio e Germânio. Enquanto o primeiro possui maior massa atômica comparada ao do segundo, isso confere maior índice de refração aos Teluritos. Em contrapartida, a alta transparência verificada em Germanatos também é consequência da diferença de massas entre os dois principais átomos que formam as matrizes vítreas estudadas neste trabalho, como já apresentado na seção 3.3.2. Esse resultado é a evidência de que dentre as seis amostras preparadas, o vidro TEGENAN 5 é aquele no qual o confinamento da luz é feito com maior eficácia, fator determinante para o nosso objetivo de implementação das nanoestruturas plasmônicas, pois o substrato no qual elas serão fabricadas deverá confinar melhor a radiação para que a mesma interaja com os modos plasmônicos oriundos das nanoestruturas.

Outra evidência que corrobora para a escolha do vidro TEGENAN 5 como substrato para as nanoestruturas empregadas no trabalho está associada à alta polarizabilidade dessa amostra frente às demais. A polarizabilidade de um material expressa o quão fácil é induzir a polarização do mesmo a partir da ação de um campo elétrico externo ao material. Ela também corresponde à interação entre a nuvem eletrônica das camadas mais externas dos átomos que constituem o meio, com os elétrons presentes próximos ao núcleo. A quantidade de elétrons num átomo (e/ou molécula) afeta o quanto a carga nuclear pode controlar a distribuição total de carga nesse sistema. Átomos com muitos elétrons, como é o caso do Telúrio, são facilmente polarizados pois os elétrons das camadas mais externas não sofrem influência significativa da carga do núcleo, uma vez que os elétrons das camadas internas blindam em maior parte a atração entre a nuvem eletrônica exterior e a distribuição de carga do núcleo. Para a determinação da polarizabilidade das amostras, utilizamos a expressão em termos do índice de refração n , da massa molar M e da densidade ρ das mesmas, explicitada no gráfico da Figura 21. Esta expressão é uma derivação da relação de Clausius-Mossotti, e já aplicada na medida de polarizabilidade para vidros. (28) As curvas que ligam os pontos no gráfico da Figura 21 são meramente um guia para os olhos e não devem ser interpretadas como um ajuste aos pontos experimentais.

Figura 21 – Polarizabilidade dos vidros Teluritos/Germanatos em termos da concentração de GeO₂ incorporado em cada amostra. Os traços são apenas guias para os olhos associados aos pontos plotados no gráfico. Os pontos de cada traço se referem aos índices de refração calculados nos comprimentos de onda indicados na legenda. A polarizabilidade em cada ponto foi calculada utilizando a expressão em destaque.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3.5 Determinação da concentração dos íons Er^{3+} incorporados aos vidros

Determinamos a concentração de íons de Érbio presentes em cada uma das amostras de vidro. Para conhecer a concentração é necessário primeiro medir a densidade dos vidros; a densidade por sua vez é medida via o princípio de Arquimedes, no qual medimos o volume do líquido deslocado quando imergimos as amostras no mesmo. Nesse caso, o líquido utilizado no densímetro foi água destilada, a uma de temperatura 21,6 °C. Uma vez medida a densidade dos vidros, a determinação da concentração de íons Er^{3+} foi direta, na qual aplicamos a seguinte expressão:

$$N_{\text{Er}^{3+}} = C_{\%} \frac{N_A \rho}{M} \quad (3.4)$$

Onde $C_{\%}$ é a fração molar do íon presente nas amostras, N_A é o número de Avogadro, M é a massa molar do vidro e ρ é sua densidade. A fração molar é 1 em todas as amostras e $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; logo, os fatores que diferem um vidro do outro são a densidade e a massa molar, sendo a última já determinada durante o cálculo das massas de reagentes necessários para síntese dos vidros. Os valores de densidade, massa molar e concentração de íons discriminados por amostra são apresentados na Tabela 6 abaixo:

Tabela 6 – Parâmetros para determinação da concentração de íons Er^{3+} nos vidros

Amostra	Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)	Concentração de íons Er^{3+} ($\times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$)
TEGENAN 5	159,94	5,106	1,9228
TEGENAN 10	157,19	5,082	1,9472
TEGENAN 20	151,70	4,983	1,9784
TEGENAN 30	146,20	4,838	1,9931
TEGENAN 40	140,70	4,729	2,0244
TEGENAN 50	135,21	4,544	2,0251

Fonte: Elaborada pelo autor

O gráfico da Figura 22 apresenta a concentração dos íons de Érbio em função da quantidade de GeO_2 presente em cada vidro. A ordem de grandeza para o íon Er^{3+} foi praticamente a mesma ($10^{22} \text{ íons/cm}^3$) para os dois tipos de matrizes.

Figura 22 – Concentração de íons Er³⁺ por amostra em função da quantidade de GeO₂ presente em cada vidro.
 Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3.6 Tempo de vida

No âmbito de medidas de fluorescência resolvidas no tempo das amostras de vidros Teluritos/Germanatos utilizamos o fluorímetro Nanolog[®] da Horiba composto de uma lâmpada halógena, e um monocromador por onde é possível seleccionar com alta resolução espectral o comprimento de onda do feixe no qual incidirá sobre os vidros.

A técnica de medidas de fluorescência resolvidas no tempo é utilizada para determinar intensidades e tempos de decaimento. Nela os vidros são expostos a um pulso luminoso, cuja largura de pulso é tipicamente menor do que o tempo de decaimento das amostras. A intensidade do decaimento é detectada por um sistema de alta velocidade que permite medir a mesma numa escala de tempo da ordem de nano segundos.

O objetivo desta seção é determinar o tempo de vida da relaxação radiativa do nível ⁴S_{3/2}, correspondente à banda de emissão do Érbio centrada próxima à 545 nm, quando o mesmo é incorporado às matrizes de Telurito e Germanato. Por se tratar da banda mais intensa no visível para essa terra-rara, o processo de detecção do tempo de decaimento é facilitado frente às outras bandas. Os resultados das medidas são apresentados nos gráficos da Figura 23.

Figura 23 – Gráficos referentes às medidas da intensidade de radiação associada à relaxação radiativa do nível $^4S_{3/2}$ do Érbio quando as amostras de vidro são excitadas em 375 nm e flocrescem em 545 nm. O decaimento é representado pelos pontos experimentais (em preto). O ajuste dos dados é feito a partir das curvas em vermelho, definida pela função em destaque nos gráficos. Os valores dos parâmetros presentes na função são apresentados na tabela abaixo da curva.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os gráficos de A até F correspondem às medidas para as amostras de acordo com sua sequência numérica, de TEGENAN 5 até TEGENAN 50, respectivamente. Os vidros foram excitados por feixe de luz pulsado de 375 nm, e a intensidade de decaimento foi analisada ao longo do intervalo de tempo compreendido entre 500-2000 μ s.

A partir dos dados experimentais (pontos pretos nos gráficos) foi realizado o ajuste dos mesmos com auxílio do software Origin[®] com o objetivo de traçar as curvas das quais os tempos de vida de decaimento para cada amostra foram calculados. A melhor opção de ajuste oferecida pelo programa foi uma curva composta por duas exponenciais, definidas pelos coeficientes A_i (adimensionais) e os tempos característicos τ_i , ambos registrados nos gráficos para cada tipo de vidro. O cálculo do tempo de vida experimental seguiu a expressão abaixo:

$$\tau_{\text{exp}} = \frac{A_1(\tau_1)^2 + A_2(\tau_2)^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2} \quad (3.5)$$

Uma vez determinados os tempos de vida do Érbio incorporado em cada vidro, organizamos esses dados relacionando-os com a concentração de Germânio presente nas amostras. O gráfico da Figura 24 mostra tal relação, com os valores de tempo de vida indicados nos pontos

Figura 24 – Tempo de vida referente à relaxação radiativa do nível ⁴S_{3/2} do Érbio em função da concentração de GeO₂ incorporado nos vidros Teluritos/Germanatos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A ordem de grandeza dos tempos de vida obtidos, em dezenas de μs , está de acordo com aqueles calculados para íons de Érbio incorporados em vidros óxidos semelhantes reportados na literatura. (53)

É evidente que o incremento de GeO_2 aos vidros acarreta na queda do tempo de vida para a transição de nível em questão. Uma das hipóteses que explique a diminuição do tempo de vida é o fato da energia de fônon de vidros Germanatos ser maior do que a registrada em Teluritos. (54) Altas energias de fônon acarretam na presença mais expressiva de relaxações não radiativas entre os níveis da terra-rara, mitigando os processos de transição radiativa. Pelo fato do Germânio ser um semicondutor de gap indireto, isto explica também a contribuição de relaxações não radiativas durante a transição de níveis, como já abordado na seção 3.3.1.

Para os objetivos desse trabalho, assim como no desenvolvimento de materiais com qualidade óptica desejáveis para aplicações em nanoplasmonica e nanofotônica, um meio que apresente tempo de vida razoavelmente alto é escolhido frente aos demais. Por isso mesmo, a importância em se medir tal propriedade. A partir do resultado apresentado na Figura 24 é evidente que as matrizes vítreas à base de óxido de Telúrio são vantajosas para esse propósito quando comparadas àquelas compostas por óxido de Germânio.

3.3.7 Luminescência

Medidas de fluorescência no estado estacionário (designaremos simplesmente como luminescência) também foram realizadas durante a caracterização óptica das amostras de vidros Teluritos/Germanatos. Ao contrário das medidas de fluorescência resolvidas no tempo, medidas no estado estacionário são realizadas iluminando as amostras de maneira constante, e não por pulsos. A observação do estado estacionário, no qual o Érbio luminesce, é registrado quase que imediatamente.

Nas medidas de luminescência das amostras empregamos também o fluorímetro Nanolog[®] da Horiba, porém agora adaptado para incidência de um feixe contínuo sobre os vidros. Analisamos, como no caso apresentado na seção anterior, a transição de nível que dá origem à emissão no verde ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ - 545 nm). Como o objetivo era medir a máxima intensidade de radiação emitida pelos íons de Érbio para essa transição, antes de realizar as medidas de luminescência, medimos os espectros de excitação dos vidros. O espectro de excitação é fundamental, pois a partir dele é possível conhecer qual comprimento de onda que deve-se aplicar sobre o feixe de luz incidente à amostra, para que ocorra a emissão de forma eficiente. Os espectros foram normalizados em relação ao espectro da lâmpada halógena que

compunha o sistema do fluorímetro. O resultado de tal medida é apresentado no gráfico da Figura 25.

Figura 25 – Espectro de excitação da amostra TEGENAN 5. O pico de intensidade em 376 nm (indicado pela seta) expressa o valor de λ que ao excitar os vidros apresentará maior intensidade na emissão no verde em 545 nm, característica do Érbio. Resultados semelhantes foram obtidos para as demais amostras.

Fonte: Elaborada pelo autor

O espectro da figura acima é referente à amostra TEGENAN 5, mas também é representativo para os demais vidros. Tal resultado nos informa que ao selecionar o feixe de luz incidente da lâmpada com $\lambda_0 = 376$ nm, a partir do monocromador presente no sistema de medidas, obteremos maior intensidade na banda de emissão centrada em $\lambda_{em} = 545$ nm. Esse valor de comprimento de onda para excitação coincide (num erro ± 1 nm) com aquele aplicado nas medidas de fluorescência resolvida no tempo, pois, a medida de fluorescência do estado estacionário é interpretada como a média da equivalente resolvida no tempo sobre a intensidade de decaimento da terra-rara. Portanto, o pico em 376 nm no espectro de excitação já era esperado, baseado nas medidas de tempo de vida das amostras.

Baseado nessas últimas medidas, incidimos os vidros com o feixe de 376 nm. Os íons de Érbio incorporados ao vidro emitiam e o sinal de luminescência foi registrado pelo espectrofotômetro integrado ao sistema do fluorímetro. Os resultados da medida de luminescência são apresentados no gráfico da Figura 26.

Figura 26 – Espectros de emissão dos íons Er^{3+} na região do visível para as amostras de vidro quando as amostras são excitadas em 376 nm. No gráfico em inset temos as curvas referentes à emissão no vermelho.

Fonte: Elaborada pelo autor.

É evidente, a partir dos resultados apresentados, que a intensidade do sinal de luminescência do Érbio incorporado em vidros contendo acima de 10% de GeO_2 se sobressai frente aos Teluritos. Isso é verificado, inclusive para a banda no vermelho (correspondente ao gráfico de *inset* da Figura 26), cuja ordem de grandeza é dez vezes menor do que a registrada para a emissão no verde.

A origem na diferença de intensidade dos sinais de luminescência certamente esteja no fato de que os vidros Germanatos possuam uma concentração de íons de Érbio ligeiramente superior comparada ao dos Teluritos, como confirmado nas medidas apresentadas na seção 3.3.5. Essa tendência também é verificada inclusive na emissão no vermelho.

Realizamos também medidas de luminescência na região do infravermelho, com o objetivo de verificar a emissão do Érbio, originada da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Como no caso da emissão no visível, medimos primeiro os espectros de excitação das amostras, baseando como máxima intensidade de luminescência a banda centrada em 1530 nm. Os resultados das medidas dos espectros são apresentados na Figura 27. O comprimento de onda 520 nm referente à excitação para emissão eficiente em 1530 nm foi verificado para vidros com até 30 % de GeO_2 (gráfico A da Figura 27), enquanto para os vidros TEGENAN 40 e 50, o equivalente a esse comprimento de onda foi de 376 nm. Ao conhecer os valores de λ_0 para cada amostra, medimos a luminescência do Érbio no infravermelho, cujos resultados estão nos gráficos da Figura 28.

Figura 27 – Espectros de excitação das amostras TEGENAN 5 (gráfico A) e TEGENAN 50 (gráfico B). Os comprimentos de onda nos quais ocorrem os máximos de intensidade ao longo do intervalo, destacados pelas setas, correspondem aos valores de λ que ao excitarem as amostras proporcionam de maneira mais eficaz a emissão de fótons para a fluorescência do Érbio em 1530 nm. O resultado do gráfico A foi semelhante para as amostras com 10%, 20% e 30% de GeO_2 , enquanto resultado similar ao do gráfico B foi verificado para o vidro TEGENAN 40.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 28 – Espectros de emissão dos íons Er^{3+} na região do infravermelho. No gráfico A foram sobrepostas as curvas de emissão para as amostras TEGENAN 5, 10, 20 e 30, excitadas em 520 nm, enquanto no gráfico B estão representadas as emissões dos vidros TEGENAN 40 e 50, excitadas em 376 nm. A intensidade da radiação emitida que chega ao detector está em fótons por segundo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3.8 Conversão ascendente

O processo de conversão ascendente ocorre quando uma onda eletromagnética é absorvida por determinado material, o qual emite luz com maior energia comparada à radiação incidente. Nas últimas décadas, o processo de conversão ascendente serviu como base para o desenvolvimento de fontes lasers (55), sendo essa a principal aplicação desse fenômeno na implementação de materiais fotônicos.

A conversão ascendente em íons terras-raras ocorre de maneira eficiente por eles apresentarem um número considerável de níveis de energia metaestáveis que podem ser acessíveis ao longo do espectro, que agem como reservatórios de população. Inclusive, evidências desse processo ocorrer para o Érbio já são bem conhecidas da literatura. (56) O processo de conversão ascendente pode ter origem por três vias: absorção do estado excitado (AEE), transferência de energia ou relaxação cruzada.

Na via de AEE, como o próprio nome sugere, ocorre a absorção de um fóton a partir de um estado excitado logo após a absorção de um primeiro fóton a partir do estado fundamental. Esses dois fótons absorvidos dão origem à relaxação radiativa do estado excitado expressa pela emissão do fóton com maior energia. Tal processo em terras-raras já é bem estudado na literatura. (57)

O processo de transferência de energia considera dois íons: um denominado doador (d) e outro chamado de aceitador (a). Após ocorrer a absorção do estado fundamental no íon doador, este transfere sua energia para o íon aceitador que por sua vez absorve outro fóton com energia $\hbar\omega$ via AEE.

Por fim, na via de relaxação cruzada a diferença de energia entre dois níveis é pequena. Por conta dessa diferença, o íon doador decai após transferir energia ao íon aceitador que é promovido a um estado mais energético.

Ao considerar as três vias para a detecção da conversão ascendente, excitamos as amostras de vidros Teluritos/Germanatos com um feixe de 975 nm oriundo de um laser diodo sintonizável, acoplado por uma fibra óptica ao sistema do fluorímetro Nanolog[®] da Horiba, no qual o sinal de fluorescência das amostras de vidro era registrado. Os espectros referentes às emissões do íon Er^{3+} devido ao processo de conversão ascendente estão plotados no gráfico da Figura 29

Figura 29 – Espectros de fluorescência da conversão ascendente dos níveis de Er^{3+} presente nas amostras de vidro Telurito/Germanato quando excitadas pelo comprimento de onda $\lambda=975 \text{ nm}$. As transições de nível para cada banda estão em destaque.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A origem da fluorescência nesse caso está nas transições de níveis entre níveis, como apresentado no gráfico da Figura 29. Para atingir os níveis de mais alta energia que dão origem às emissões no verde e no vermelho, três processos de AEE ocorrem: (I) a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$; (II) a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$ e (III) a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$. Todas essas transições estão mostradas no diagrama de níveis de energia para o Érbio na Figura 30. Três emissões não-radiativas também participam no processo de conversão ascendente para os vidros. É verificado também o processo de relaxação cruzada entre os níveis $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$ que originam duas das três bandas no verde características do Érbio, uma centrada em 528 nm e outra em 545 nm.

Os espectros de fluorescência da Figura 29 foram obtidos ajustando-se a corrente elétrica aplicada ao laser diodo de maneira a otimizar a razão sinal/ruído, com o controle da intensidade de emissão, associada à contagem de fótons por segundo, para não extrapolar a capacidade de leitura do fluorímetro. A corrente ótima ficou em torno de 300 mA, o equivalente em potência para 80,5 mW.

Figura 30 – Diagrama dos níveis de energia do Érbio com as transições radiativas e não radiativas advindas do processo de conversão ascendente (*Upconversion*) a partir do bombeio em 980 nm.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dos espectros de apresentados na Figura 29 percebe-se queda na intensidade de sinal nas bandas de emissão do verde para as amostras de Germanato (TEGENAN 40 e TEGENAN 50). Em contrapartida, a emissão no vermelho nesses dois vidros apresenta incremento em praticamente 100% no sinal da banda centrada próximo à 655 nm quando comparada a do vidro Telurito com menos Germânio (TEGENAN 5). Esses dois fatos estão associados à competição entre transições radiativas e não radiativas que ocorrem nas duas classes de vidro. Enquanto a energia de fônon em Teluritos varia entre 600 até 850 cm^{-1} , em Germanatos a mesma energia varia de 800 até 975 cm^{-1} . (54) Uma maior energia de fônon favorece as transições não radiativas das populações dos estados excitados (58), daí a diminuição na intensidade de emissão no verde (predominante no Érbio na região do visível). Já as transições que dão origem à emissão no vermelho são precedidas por relaxações não radiativas (verifique o diagrama da Figura 30) e, como nos Germanatos esse tipo de relaxação é favorecida por conta de sua energia de fônon, as populações decairão de maneira radiativa preferencialmente pelas vias ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (as duas no vermelho), uma vez que elas foram populadas nesses dois estados excitados pela via de relaxação não-radiativa.

Ao analisar separadamente as amostras fica mais evidente a diferença nas intensidades dos sinais das bandas emissão, como mostrados nos gráficos da Figura 31.

Figura 31 – Espectros de fluorescência para o processo de conversão ascendente do Érbio presente nos vidros para diferentes valores de potência aplicados ao feixe laser (975 nm) que incide sobre as amostras.

Fonte: Elaborada pelo autor

Nessas medidas, ainda excitando os vidros com feixe laser em 975 nm, modificamos a corrente aplicada ao laser para cinco valores distintos: 100 mA (24,4 mW), 150 mA (40 mW), 200 mA (54 mW), 250 mA (66,7 mW) e 300 mA (80,5 mW). A diferença na intensidade de emissão entre as bandas no verde e no vermelho começa a ser mais evidente a partir do feixe com 54 mW de potência. Essas medidas apresentam relevância, pois, fornecem evidências sobre o tipo de matriz vítrea nos quais os íons de Érbio estão incorporados. Vemos que até o vidro TEGENAN 20 (gráfico C da Figura 31) ainda prevalece a transição radiativa no verde, ou seja, os três primeiros vidros da sequência de amostras são Teluritos. Os dois últimos (gráficos E e F) são Germanatos, enquanto o vidro TEGENAN 30 está na transição entre essas duas classes de vidro.

3.3.9 Técnica de *Differential Scanning Calorimetry* (DSC)

Como parte da caracterização térmica das amostras de vidro empregamos a técnica de DSC (sigla em inglês para *Differential Scanning Calorimetry*) com o objetivo de determinar a estabilidade térmica das mesmas. Tal propriedade relaciona a taxa de cristalização durante o resfriamento (ou recozimento) das amostras, com os processos de relaxação que ocorrem próximo à temperatura de transição vítrea. Apesar do que o nome sugere, a temperatura de transição vítrea (T_g) não é um valor específico, mas corresponde a um determinado intervalo de temperatura no qual certo material está entre sua fase sólida e a líquida. Nas medidas em que a técnica de DSC é empregada, os valores de T_g detectados correspondem às temperaturas nas quais a capacidade térmica do material é máxima na região de transição vítrea. Já T_x é a temperatura onde ocorre a cristalização do vidro, e T_m é a sua temperatura de fusão. A estimativa da estabilidade térmica é feita pela diferença entre T_x e T_g . Quanto maior for o intervalo entre essas duas temperaturas, melhor é a estabilidade do vidro, pois nesse caso, é possível modificar o formato do mesmo sem que ele cristalize. Conhecer esse intervalo é de extrema utilidade quando se pretende empregar vidros, por exemplo, no processo de fabricação de fibras ópticas. (54)

Para medir as três temperaturas características são extraídos fragmentos de cada amostra, que apresentam massas da ordem de 20 mg, que postos em cadinhos de alumínio são aquecidos a altas temperaturas suficientes para fundir os vidros. Para as amostras TEGENAN 30, 40 e 50 foram empregados cadinhos de platina, uma vez que temperatura de fusão estimada

para tais vidros estava acima da temperatura que os cadinhos de alumínio podiam suportar antes de fundirem ($\sim 700^\circ\text{C}$). Os resultados das medidas estão registrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x) e fusão (T_m)

Amostra	$T_g (^\circ\text{C}) \pm 3$	$T_x (^\circ\text{C}) \pm 3$	$T_m (^\circ\text{C}) \pm 3$	$T_x - T_g (^\circ\text{C})$	H_r
TEGENAN 5	369	437	587	68	0,45
TEGENAN 10	382	461	603	79	0,56
TEGENAN 20	406	503	668	97	0,59
TEGENAN 30	418	526	714	108	0,57
TEGENAN 40	457	573	785	116	0,55
TEGENAN 50	482	613	805	131	0,68

Fonte: Elaborada pelo autor

A partir dos resultados apresentados na Tabela 7, vemos que o vidro com maior quantidade de GeO_2 em sua composição apresentou melhor estabilidade térmica dentre as amostras sintetizadas. Sua alta viscosidade frente os demais vidros é um indicativo de que a formação vítrea ocorreria de maneira mais estável. Embora não exiba propriedades significativas que favoreçam o processo de conversão ascendente dos íons de Érbio e nem o confinamento da luz no seu interior, relevantes para a implementação de nossos vidros como substrato das nanoestruturas, as matrizes vítreas de germanatos demonstram serem excelentes candidatas para servirem de base para fibras ópticas.

Na Tabela 7 também é apresentado o termo H_r , conhecido na literatura como fator de Hruby(59) que assim como a diferença entre T_x e T_g é igualmente utilizado para medida da estabilidade térmica dos vidros. Em concordância com essa diferença, o maior fator H_r dentre as amostras foi o associado ao vidro TEGENAN 50. O fator de Hruby é apresentado na equação abaixo:

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} \quad (3.5)$$

3.4 Escolha do vidro como substrato para as nanoestruturas plasmônicas

A caracterização dos vidros TEGENAN foi crucial para o desenvolvimento do trabalho, pois, além de fornecer informações a respeito das propriedades ópticas e térmicas das amostras, serviu de referência para a escolha do vidro que servirá de base para o substrato onde será depositado o filme fino de Ouro (Au) e que por sua vez serão fabricadas as nanoestruturas plasmônicas periódicas.

A partir dos resultados apresentados neste capítulo, o vidro TEGENAN 5 foi o escolhido, entre as amostras sintetizadas, como substrato para as nanoestruturas. A escolha, foi baseada nas seguintes propriedades apresentadas por esse vidro:

- a) Alto índice de refração comparado aos demais vidros, característica que favorece o confinamento da luz no interior do substrato e aumenta a probabilidade da radiação emitida pelos íons de Érbio interagir com os campos originados no interior das ranhuras/orifícios que formam as nanoestruturas;
- b) Maior intensidade de luminescência via conversão ascendente;
- c) Baixa presença de íons OH^- em sua composição, traduzida numa banda de absorção menos intensa associada a esses íons, o que favorece aplicações desse substrato também no infravermelho próximo, e também na implementação de fibras ópticas, obedecendo a janela de transmissão dos Teluritos (de 0,4 até 5 μm);
- d) Maior tempo de vida associado à relaxação radiativa dos íons de Érbio, comparado àqueles medidos para Germanatos;
- e) Facilidade de sintetizar a amostra, uma vez que, além de exigir temperatura de fusão menor do que aquelas necessárias para fundir os demais vidros, a amostra TEGENAN 5 apresentou baixa viscosidade frente às outras, tornando-o um vidro bem versátil de se fabricar.

Tendo conhecimento dessas vantagens do vidro TEGENAN 5, o próximo passo do trabalho consistiu em sintetizar duas amostras de vidro que serviram de substrato para as nanoestruturas metálicas: a primeira com a mesma composição de reagentes utilizada na obtenção do TEGENAN 5, e uma segunda equivalente a primeira, porém, não dopada, isto é, sem a adição de Érbio em sua composição. Este último vidro serviu como referência na investigação sobre a influência do campo plasmônico sobre as propriedades de emissão da terrarara (e vice-versa), na qual se esperava distinguir efeitos puramente originados das ondas SPP, com aqueles associados à interação plasmon/emissor quântico.

4 Plasmons de superfície localizados em nanoestruturas metálicas

4.1 Propagação, guiamento e modos ressonantes

O guia de onda plasmônico é um dos componentes mais relevantes em telecomunicações, pois permite a transmissão de um sinal óptico de uma seção à outra do guia sem a necessidade de converter a luz em um sinal elétrico. Oferece ainda a vantagem adicional de realizar tal processo em escala nanométrica, o que é extremamente vantajoso para o desenvolvimento de dispositivos móveis. O guia de onda plasmônico de simetria planar consiste na configuração mais elementar dentre as possíveis maneiras para construção de guias de onda dessa natureza, e por isso mesmo, partiremos dessa simetria para descrever os plasmons. A propagação das ondas de superfície num guia plasmônico é descrita a partir das Equações de Maxwell para os campos eletromagnéticos:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (4.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (4.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (4.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (4.4)$$

Onde o campo elétrico $\mathbf{E}$ e o campo magnético $\mathbf{H}$ são associados ao deslocamento elétrico $\mathbf{D}$ e a indução magnética $\mathbf{B}$ por meio das relações constitutivas $\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E}$ e $\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}$, em que ϵ_0 e μ_0 são a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do vácuo, respectivamente, com ϵ_r e μ_r sendo as versões relativas dessas quantidades a depender do meio no qual a radiação se propaga.

Partiremos de três hipóteses para descrição do modelo das ondas de superfície: **(I)** ambos os meios que formam a interface são livres de fontes externas, ou seja, não há densidades de carga ρ e corrente $\mathbf{J}$ líquidas; **(II)** ambos os meios são não magnéticos ($\mu_r = 1$); **(III)** os campos apresentam dependência harmônica no tempo, isto é, $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$.

Colocadas tais hipóteses, consideramos a onda eletromagnética se propagando num determinado meio m . Ao aplicar as relações constitutivas e as hipóteses citadas nas equações (4.3) e (4.4), temos que nesse meio:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (4.5)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (4.6)$$

Ao aplicar o rotacional nos dois membros da Eq. (4.5) e substituindo o valor de $\nabla \times \mathbf{H}$ da Eq. (4.6), obtemos a seguinte expressão:

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (4.7)$$

O divergente do campo $\mathbf{E}$ do lado esquerdo da equação anterior é rescrito em termos da permissividade do meio, a partir da equação $\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho = 0$:

$$\nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{E}) = \mathbf{E} \cdot \nabla \varepsilon + \varepsilon \nabla \cdot \mathbf{E} = \nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \rightarrow \nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{\mathbf{E} \cdot \nabla \varepsilon}{\varepsilon} \quad (4.8)$$

Onde $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_m$. Em geral, a permissividade possui dependência espacial e espectral, ou seja, $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{r}, \omega)$. Entretanto, para dimensões menores do que o comprimento de onda como é o caso das ondas SPP nas vizinhanças das nanoestruturas, a dependência espacial de ε é irrelevante, $\nabla \varepsilon \approx 0$. Assim, o divergente da Eq. (4.7) para o campo elétrico é desprezível. Uma vez que os campos apresentam dependência harmônica no tempo, o termo $\frac{\partial^2}{\partial t^2}$ é proporcional a $-\omega^2$, e sendo $\mu_0 \varepsilon_0 = \frac{1}{c^2}$, só nos resta solucionar a equação de Helmholtz:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \varepsilon_m k_0^2 \mathbf{E} = 0 \quad (4.9)$$

As soluções da equação de Helmholtz definem o perfil espacial das componentes (ou modos) do campo. $k_0 = \frac{\omega}{c}$ é módulo do vetor de onda no vácuo. Ao adotar procedimento equivalente usado até aqui, é possível obter a versão da equação para o campo magnético $\nabla^2 \mathbf{H} + \varepsilon_m k_0^2 \mathbf{H} = 0$. A equação de Helmholtz admite dois conjuntos de soluções possíveis: um no qual a componente do campo elétrico é perpendicular à direção de propagação, também conhecido como modo TE ou onda de polarização *s*, e outro em que a componente do campo elétrico é paralela à direção de propagação, conhecido como modo TM ou onda de polarização *p*. É sabido que o modo TE não admite o acoplamento de plasmons (60), embora em meios magnéticos e metamateriais seja possível haver modo TE acoplando SPP. Por esse motivo, vamos analisar apenas as soluções para o modo TM. Como queremos soluções do campo próximas à interface do meio *m* com um segundo meio, que denotaremos por *d*, é factível supor que os plasmons

tenham a eles associados uma onda evanescente na direção perpendicular à interface. Uma vez que a simetria do guia plasmônico é planar, o sistema de coordenadas cartesianas é o ideal nesse caso para escrever as componentes do campo. Além disso, como a escolha dos eixos no sistema é arbitrária, adotaremos a propagação na direção $\hat{\mathbf{z}}$, enquanto a atenuação, representada pela onda evanescente, está na direção $\hat{\mathbf{x}}$. Assim, com essas hipóteses, a solução geral da equação de onda é:

$$\mathbf{E}_j = (E_{jx} \hat{\mathbf{x}} + E_{jz} \hat{\mathbf{z}}) \exp[i(k_z z - \omega t)] e^{ik_{jx}x}, \text{ onde } j=m,d \quad (4.10)$$

O índice j designa o meio no qual a onda se propaga e as quantidades E_{jx} e E_{jz} são as amplitudes do campo que dependem das condições de contorno. Repare que a componente z do vetor de onda é a mesma em ambos os meios, consequência da condição de contorno que impõe a continuidade da componente do campo elétrico paralela à interface entre eles ($k_{mz} = k_{dz} = k_z$). Em contrapartida, a componente x do vetor de onda, associada à onda evanescente, varia de acordo com o meio no qual ela está localizada. Portanto, basta conhecermos k_z e k_{jx} que o problema estará completamente resolvido. Partindo do quadrado do módulo do vetor de onda, temos:

$$k_{jx}^2 + k_z^2 = \epsilon_j k_0^2 \quad (4.11)$$

Além disso, de acordo com a solução geral da Eq. (4.10) a dependência espacial do campo é proporcional a $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, logo podemos associar a operação do divergente com $\nabla \cdot \propto i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}$, com essa informação, reescrever uma das equações Maxwell $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$ como $\mathbf{k} \cdot \mathbf{D} = 0$ e estabelecendo outra relação entre as componentes de $\mathbf{k}$:

$$k_{jx}E_{j,x} + k_zE_{j,z} = 0 \quad (4.12)$$

As condições de contorno para a componente paralela do campo elétrico ($\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{E} = \mathbf{0}$), assim como para a componente perpendicular do deslocamento elétrico ($\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{D} = 0$) na interface dos dois meios estabelecem as seguintes igualdades:

$$E_{m,z} - E_{d,z} = 0 \quad (4.13)$$

$$\epsilon_m E_{m,x} - \epsilon_d E_{d,x} = 0 \quad (4.14)$$

O conjunto das equações (4.12) à (4.14) forma um sistema homogêneo para as quatro componentes do campo elétrico. Ao escrever tal sistema na representação matricial, teremos a seguinte equação:

$$\begin{pmatrix} k_z & 0 & k_{m,x} & 0 \\ 0 & k_z & 0 & k_{d,x} \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_m & -\varepsilon_d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{m,z} \\ E_{d,z} \\ E_{m,x} \\ E_{d,x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

Para que existam soluções, o determinante associado à matriz quadrada tem de ser nulo. Após algumas passagens algébricas, obtemos o resultado:

$$k_z(\varepsilon_m k_{d,x} - \varepsilon_d k_{m,x}) = 0 \quad (4.16)$$

O sistema admite duas soluções possíveis. A primeira delas é a solução trivial, na qual não há propagação na superfície entre os dois meios, ou seja, $k_z = 0$. Já a segunda indica que o termo entre parêntesis é nulo, e corresponde à propagação na interface. É possível reescrever a Eq. (4.11) em função de k_z , isto é, $k_{j,x} = \sqrt{\varepsilon_j k_0^2 - k_z^2}$. Ao aplicar este resultado na Eq. (4.16), temos que:

$$\varepsilon_m \sqrt{\varepsilon_d k_0^2 - k_z^2} - \varepsilon_d \sqrt{\varepsilon_m k_0^2 - k_z^2} = 0 \quad (4.17)$$

A partir dessa expressão obtemos a componente do vetor de onda paralela à direção de propagação k_z :

$$k_z = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} \quad (4.18)$$

A equação acima também é conhecida como a relação de dispersão das ondas de superfície e k_z corresponde à constante de propagação do guia plasmônico. Com esse resultado, é possível também obter o resultado para a componente do vetor de onda perpendicular à direção de propagação e, por conseguinte, perpendicular também à interface entre os dois meios $k_{j,x}$:

$$k_{j,x} = \frac{\varepsilon_j}{\sqrt{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} k_0 \quad (4.19)$$

Com essas relações é possível estabelecer as condições para a propagação das ondas de superfície. Para que haja propagação a componente k_z não deve ser imaginária; isto ocorre somente quando o numerador e o denominador da Eq. (4.18) são ambos positivos ou ambos negativos. Por outro lado, como nosso interesse é encontrar soluções para os campos próximos à interface, deverá haver uma onda evanescente na direção normal e com isso, as componentes $k_{j,x}$ devem ser puramente imaginárias. Portanto, para satisfazer a existência da onda evanescente, o radicando no denominador da Eq. (4.19) deverá ser obrigatoriamente negativo. Consequentemente, a partir da primeira condição, o produto das duas permissividades também será negativo. Em resumo, as duas condições que precisam ser satisfeitas para propagação das ondas SPP são as que seguem abaixo:

$$\epsilon_m \cdot \epsilon_d < 0 \quad (4.20)$$

$$\epsilon_m + \epsilon_d < 0 \quad (4.21)$$

No regime óptico, os materiais que satisfazem tais condições são os metais e os dielétricos. Enquanto os metais apresentam permissividade negativa, que em módulo possuem altos valores, nos dielétricos a mesma propriedade física é positiva e pequena em módulo se comparada a dos metais. Por esses motivos, a implementação de nanoestruturas plasmônicas envolve a fabricação das mesmas em filmes finos metálicos, sobretudo de metais nobres como Ouro (Au), Prata (Ag), e Cobre (Cu), depositados sobre substratos dielétricos como vidros.

Além das condições quanto às propriedades dispersivas dos materiais, o acoplamento SPP depende também do vetor de onda da radiação incidente, mais precisamente, da componente paralela à interface metal/dielétrico k_z , também designada na literatura por β ou ainda k_{SPP} definida pela Eq. (4.18). Vemos a partir das curvas de dispersão da Figura 32 que a luz ao percorrer o ar, meio com permissividade semelhante ao vácuo, que corresponde à reta I no gráfico, não acopla plasmons (o mesmo ocorre para luz se propagando num vidro linear arbitrário representado pela reta II). O acoplamento de SPP é possível, apenas se a componente k_z do vetor de onda da radiação incidente casar com o k_{SPP} da configuração metal/dielétrico na qual é analisado o acoplamento.

Figura 32 – Curvas das relações de dispersão para os plasmons de bulk (ramo superior BPP, da sigla em inglês para *Bulk Plasmon Polariton*) e para plasmons de superfície (ramo inferior SPP). Os limites mínimo e máximo de frequência para cada curva correspondem à frequência de plasma ω_p e à frequência de plasmon de superfície ω_{sp} . São apresentadas três situações de dispersão da luz para a radiação de frequência ω_i : quando a luz se propaga no vácuo (reta I), no vidro (reta II) e quando há acoplamento SPP, cada uma delas com vetores de onda distintos k_0 , $k_{vid.}$ e k_{SPP} , respectivamente.

Fonte: Adaptada de MAIER (60)

O casamento entre as componentes dos vetores de onda ocorre por duas vias: a primeira delas consiste em variar o ângulo de incidência do feixe de luz que chega à interface metal/dielétrico. (61) A segunda consiste em incrementar a componente do vetor de onda fazendo ranhuras na superfície do metal. (7) O segundo método apresenta vantagem sobre o primeiro, pois, os diferentes tipos de ranhuras (e/ou aberturas) abrem caminho para não apenas o acoplamento de SPP, mas também para diferentes configurações de campo (modos) advindos das cavidades que formam as ranhuras, tais como fendas (62), buracos (63) e anéis (64) servindo de excelente plataforma no estudo da interação radiação-matéria.

A partir da relação de dispersão dos plasmons de superfície é possível obter parâmetros importantes, necessários para a implementação de nanoestruturas plasmônicas. A obtenção de tais quantidades é feita considerando as perdas ôhmicas dos metais, uma vez que a eles estará associada uma atenuação sofrida pelas ondas de superfície devido ao fato de que em metais

reais a condutividade elétrica é finita. Por esse motivo, a permissividade ϵ_m presente na Eq. (4.18) é complexa, sendo reescrita como $\epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m$. Consequentemente, a componente k_z (ou k_{SPP}) do vetor de onda também é complexa, cujas partes real e imaginária são escritas como:

$$\text{Re}[k_{SPP}] = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon'_m \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d}} \quad (4.22)$$

$$\text{Im}[k_{SPP}] = \frac{k_0 \epsilon''_m}{2(\epsilon'_m)^2} \sqrt{\left(\frac{\epsilon'_m \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d}\right)^3} \quad (4.23)$$

Disso é possível obter dois parâmetros associados às ondas de superfície. O primeiro deles é o comprimento de onda no qual os SPPs se propagam ao longo da interface metal/dielétrico; ele é designado na literatura como λ_{SPP} , e é definido como:

$$\lambda_{SPP} = \frac{2\pi}{\text{Re}[k_{SPP}]} \quad (4.24)$$

Uma vez que no regime óptico a parte real, em módulo, da permissividade dos metais é muito maior que a parte imaginária ($|\epsilon'_m| \gg |\epsilon''_m|$), a expressão para λ_{SPP} pode ser reescrita por meio da equação abaixo:

$$\lambda_{SPP} \approx \lambda_0 \sqrt{\frac{\epsilon'_m + \epsilon_d}{\epsilon'_m \cdot \epsilon_d}} \quad (4.25)$$

Onde λ_0 corresponde ao comprimento de onda da luz incidente.

O segundo parâmetro relevante é denominado comprimento de propagação L_{SPP} , que é a distância na qual a intensidade da propagação da onda cai a $1/e$ de seu valor inicial. Tal quantidade é definida por:

$$L_{SPP} = \frac{1}{2 \text{Im}[k_{SPP}]} = \frac{\lambda_0}{2\pi} \sqrt{\left(\frac{\epsilon'_m + \epsilon_d}{\epsilon'_m \cdot \epsilon_d}\right)^3 \frac{(\epsilon'_m)^2}{\epsilon''_m}} \quad (4.26)$$

Para os metais nobres no regime óptico o L_{SPP} é da ordem de dezenas de micrometros. Esse parâmetro é importante, pois serve como referência na fabricação de nanoestruturas periódicas, uma vez que a separação entre elementos vizinhos num determinado arranjo deverá ser menor do que L_{SPP} afim de garantir maior intensidade proveniente da onda de superfície. A

atenuação na intensidade do plasmons também se dá na direção perpendicular à interface metal/dielétrico via onda evanescente. A componente k_x define o comprimento associado ao decaimento da intensidade, também conhecido como *skin depth* $\delta \propto \frac{1}{k_x}$. A partir da Eq. (4.19) que define a componente k_x em cada meio, e já que a permissividade dos metais é maior do que em dielétricos, concluímos que a penetração do campo elétrico é menor em metais comparada a dos dielétricos.

4.2 Dependência quanto à periodicidade

Na última década, nanoestruturas plasmônicas têm sido estudadas extensivamente, apresentando efeitos fascinantes como a transmissão óptica extraordinária (TOE), aumento do campo local em escala nanométrica, guiamento da luz, e mais recentemente o emergente desenvolvimento de metamateriais é baseado em tais nanoestruturas. Uma das propriedades mais interessantes é a habilidade de sintonizar os modos ressonantes no plano da nanoestrutura devido justamente aos plasmons de superfície. Estas ondas propagantes interagem no plano por meio de interferências construtivas e destrutivas, sendo essas interferências dependentes da periodicidade das nanoestruturas, ou da rugosidade da superfície. Podemos ter a hibridização do SPP em ambos os lados do filme metálico, e a luz transmitida através da nanoestrutura pode induzir a formação de plasmons. Para o caso unidimensional de fendas distribuídas periodicamente num filme metálico, três mecanismos de acoplamento são identificados: (I) SPP, (II) modos guiados e (III) modos oriundos das próprias fendas que funcionam como cavidades (65-66), verificado também em arranjo periódico de buracos. (67) Andrewartha et al. (68) estudou redes (*gratings*) de fendas em condutores e mostraram que tais modos existem no interior das ranhuras que formavam a estrutura. Esses modos causam considerável redistribuição de energia em diferentes ordens de difração, as quais dependem da largura e altura da ranhura, assim como do comprimento de onda. As cavidades ressonantes e seus modos podem explicar as anomalias nas reflexões dos *gratings* reportadas mais de meio século antes por Wood. (69)

O modelo de SPP e dos modos de cavidades ressonantes serviram para demonstrar com razoável precisão o efeito da TOE também em outras nanoestruturas, como num arranjo periódico de buracos *subwavelength*, isto é, buracos que apresentam diâmetro d ordens de grandeza menores comparado ao comprimento de onda λ da radiação incidente ($\frac{d}{\lambda} \ll 1$). Os modos oriundos dessa nanoestrutura são modos de Bloch já conhecidos em Física do Estado

Sólido, porém, aplicados à luz. (70-71) O equivalente ao parâmetro de rede corresponde ao período de separação entre buracos vizinhos. Ao ser incidida por determinada radiação externa, tal como mostrada na Figura 33, a nanoestrutura é capaz de acoplar plasmon.

Figura 33 – **(a)** Representação esquemática do arranjo periódico de buracos no filme metálico de espessura h com período a_0 sendo incidido por uma luz de comprimento de onda λ_0 . O filme de permissividade elétrica ϵ_m é depositado no substrato de permissividade ϵ_d , ambos envoltos no ar de permissividade ϵ_0 . **(b)** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da nanoestrutura periódica que abrange uma área de aproximadamente $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ no filme de Ouro. **(c)** Exemplo de microluminescência do arranjo plasmônico mostrado em **(b)** fabricado num filme fino sobre vidro telurito dopado com íons Er^{3+} . Nesse caso, a amostra é excitada por um laser diodo de 405 nm. **(d)** Imagem da mesma amostra em *background*. Vemos o padrão de difração projetado na folha branca, produzido via TOE da luz azul do laser. A luz verde é a fluorescência produzida pelos íons de Érbio dentro do vidro.

Fonte: Adaptada de RIVERA et al. (24)

A propagação do SPP possui os mesmos efeitos de elétrons propagando através de uma rede cristalina, ou ainda fótons que se propagam num meio modulado periodicamente via índice de refração (cristais fotônicos). Dessa maneira, SPPs (ondas de Bloch) se propagam numa superfície periódica, na qual podem excitar certas frequências em direções específicas, definidas pelo vetor de onda:

$$\mathbf{k}_{\text{SPP}} = \frac{\omega}{c} n_{\text{ef}} \sin(\theta) \mathbf{u}_{\text{xy}} \delta_l \pm i \frac{2\pi}{a_0} \mathbf{u}_x \pm j \frac{2\pi}{a_0} \mathbf{u}_y \quad (4.27)$$

As ondas SPP cujas direções são regidas pelo vetor de onda $\mathbf{k}_{\text{SPP}}$ acima, correspondem às ondas de Bloch na superfície periódica da nanoestrutura. Nesta notação, n_{ef} é o índice efetivo da interface ar-metal (supondo que o meio original da luz incidente seja o ar); θ é o ângulo de incidência; $\mathbf{u}_{\text{xy}}$ é o vetor unitário na direção da componente do vetor de onda incidente paralela ao plano do filme; δ_l é um coeficiente que pode assumir os valores 1 quando a polarização da luz incidente é do tipo p (TM) ou 0 quando da polarização do tipo s (TE); $\mathbf{u}_x$ e $\mathbf{u}_y$ são os vetores unitários da rede recíproca; a_0 é a periodicidade da nanoestrutura; i e j são números inteiros correspondentes às duas direções de propagação na superfície da nanoestrutura.

Nas proximidades de uma superfície nanoestruturada periodicamente, ambos luz e SPP coexistem, com o SPP se propagando ao longo da interface em $z=0$ (Figura 33). A partir desse fato, o campo eletromagnético associado ao SPP apresenta as seguintes componentes:

$$E_{\text{SPP}} = (E_x, 0, E_z) \exp[i(k_x x - \omega t)] + c. c \quad (4.28)$$

$$H_{\text{SPP}} = (0, H_y, 0) \exp[i(k_x x - \omega t)] + c. c \quad (4.29)$$

Ao considerar o caso específico da incidência normal ($\theta = 0$) os máximos e mínimos de transmissão ocorrerão de acordo com o comprimento de onda λ_{SPP} na ressonância localizada de plasmons de superfície, ou LSPR (da sigla em inglês para *Localized Surface Plasmon Resonance*), e também da simetria do arranjo de buracos. Por exemplo, se a rede que forma o arranjo for quadrada, ou seja, $|\mathbf{u}_x| = |\mathbf{u}_y| = \frac{2\pi}{a_0}$ os máximos de transmissão ocorrerão para múltiplos semi-inteiros do comprimento de onda SPP abaixo:

$$\lambda_{\text{SPP}}(i, j) = \frac{a_0}{\sqrt{i^2 + j^2}} \text{Re} \left[\sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \right] \quad (4.30)$$

O mínimo de transmissão é verificado a partir do fenômeno de difração conhecido como anomalia de Wood (69) que ocorre quando uma ordem de difração se torna tangente ao plano da rede. Assim, a intensidade da luz é redistribuída dentre as ordens remanescentes. Se caso a simetria da rede que forma o arranjo fosse mudada para do tipo hexagonal, teríamos que $|\mathbf{u}_x| = |\mathbf{u}_y| = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a_0}$ e um λ_{SPP} escrito como:

$$\lambda_{SPP}(i, j) = \frac{a_0}{\sqrt{\frac{4}{3}(i^2 + i \cdot j + j^2)}} \operatorname{Re} \left[\sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \right] \quad (4.31)$$

Uma vez que o modelo estabelecido pelas equações (4.30) e (4.31) não considera particularidades, tais como o tamanho e a geometria dos buracos que formam as nanoestruturas, ele faz com que efeitos como a interferência que dá origem ao deslocamento dos picos de ressonância em medidas de transmissão óptica, por exemplo, também sejam ignorados. A evidência quanto ao desvio dos picos de transmissão entre os resultados teórico e experimental é mostrada na Figura 34

Figura 34 – (a) Espectros de transmissão para um arranjo periódico 2D formado por buracos de diâmetro $d = 200$ nm distribuídos numa rede quadrada de período $p = 600$ nm num fabricada num filme metálico de espessura 100 nm. Fonte (63). (b) Representação esquemática de uma rede quadrada 2D composta por buracos de raios $a = 135$ nm, período $p = 600$ nm num filme de espessura $h = 225$ nm. Logo abaixo do desenho há o resultado experimental da transmissão associada à estrutura apresentada, enquanto na curva do *inset* temos o espectro de transmissão resultante da simulação numérica do mesmo arranjo.

Fonte: Adaptada de BRAVO-ABAD et al. (72)

Ao ter conhecimento das características dos plasmons de superfície em nanoestruturas metálicas, mais especificamente em arranjos periódicos *subwavelength*, é relevante modelar o espectro de transmissão das nanoestruturas, assim como conhecer o perfil dos campos próximos à interface metal/vidro, pois tais propriedades serão úteis na compreensão da interação entre os campos plasmônicos e os íons de Érbio. A modelagem será detalhada no próximo capítulo.

5 Modelagem da transmissão óptica em nanoestruturas plasmônicas

5.1 Nanoestruturas modeladas via método FDTD

Como vimos no capítulo anterior, a TOE de nanoestruturas metálicas periódicas de dimensões menores do que o comprimento de onda, é devido ao acoplamento de plasmons no interior das ranhuras (ou orifícios) que constituem tais arranjos. Para conhecer o perfil de transmissão das nanoestruturas estudadas nesse trabalho, que incluem rede de fendas (*gratings*) e conjuntos de anéis concêntricos, é preciso determinar os campos elétrico e magnético associados à passagem da luz através desses arranjos e, para atingir esse objetivo, é preciso solucionar as Equações de Maxwell. A resolução de tais equações para sistemas como das nanoestruturas revela-se uma tarefa de alta complexidade (73), pois na maioria das vezes elas não possuem solução analítica, demandando a aplicação de métodos numéricos na obtenção dos campos.(74-75)

Além disso, fatores como o tipo de substrato para o filme, o metal utilizado, a espessura do filme e a geometria das estruturas podem influenciar a TOE e devem ser considerados. Para resolver esses problemas e reproduzir de maneira aproximada aos experimentos realizados no laboratório, utilizamos o método de diferenças finitas no domínio do tempo, mais conhecido na literatura pelo termo em inglês *Finite Difference Time Domain* (FDTD), para a resolução das Equações de Maxwell. A modelagem da TOE associada às nanoestruturas, foi realizada por meio do software comercial Lumerical® que faz uso do método FDTD. O layout da simulação é apresentado na Figura 35.

Figura 35 – Diferentes planos da rede de fendas para a modelagem da transmissão óptica da estrutura com o layout utilizado pelo software Lumerical®. Em destaque são apresentados a PML, a região computacional, além dos elementos que compõe o modelo como o substrato de vidro Telurito e o filme de Au.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nesse software é possível criar o modelo das nanoestruturas estudadas no trabalho. A região (ou janela) computacional destacada na Figura 35 corresponde à região do espaço onde será considerada a solução para os campos elétrico e magnético, sendo todo o domínio externo à região computacional excluído do processo da simulação. As dimensões dessa região para o caso da rede de fendas foram de $15\ \mu\text{m} \times 13\ \mu\text{m} \times 0,6\ \mu\text{m}$. No interior da caixa aplicamos monitores que registram a passagem da radiação e de onde são extraídos os dados numéricos para a verificação da TOE associada às nanoestruturas. Entre o ambiente interior e o exterior à região computacional há o domínio da PML, da sigla em inglês para *Perfectly Matched Layer*, ou camadas perfeitamente casadas, um artifício comum em simulações que envolvem ondas eletromagnéticas, utilizado para evitar reflexões espúrias das ondas de radiação que interceptam as extremidades da região computacional. O número de camadas aplicado no domínio da PML foi de 150 nas três direções em todas as simulações.

A discretização da malha (*meshing*) ao longo dos três eixos (x, y, z) variou de 35 para até 60 nm para as nanoestruturas estudadas, apresentando um refinamento do *meshing* no interior das fendas para 25 nm. Quanto menor a discretização feita na região computacional, melhor a precisão da solução numérica. Utilizamos como fonte de excitação uma onda plana, linearmente polarizada, posicionada a 100 nm do filme de Au, abaixo da nanoestrutura, na região do substrato, incidindo perpendicularmente na superfície do arranjo periódico. O espectro de excitação variou no intervalo entre 400 nm à 1600 nm.

O cálculo da transmissão óptica é feito a partir da razão entre a componente z do fluxo de energia, proporcional ao vetor de Poynting P_z , detectado deixando o plano de saída (topo da região computacional), integrado ao longo da área do monitor de transmissão (A_T), em relação à componente z do fluxo de energia da fonte, integrado ao longo da área da fonte (A_F):

$$T = \frac{\int_{A_T} P_z dA_T}{\int_{A_F} P_z dA_F} \quad (5.1)$$

A normalização da transmissão é feita da mesma maneira à descrita por Weiner (62), na qual o campo normalizado é a razão entre o fluxo de energia (P_z) detectado no monitor de transmissão (A_T) em relação ao fluxo de energia que passa através da área de secção transversal da estrutura (A_E):

$$T_{\text{norm.}} = \frac{\frac{\int_{A_T} P_z dA_T}{A_E}}{\frac{\int_{A_F} P_z dA_F}{A_F}} = T \frac{A_F}{A_E} \quad (5.2)$$

5.2 Resultados das simulações

5.2.1 Rede de fendas (*Gratings*)

As propriedades da transmissão óptica extraordinária numa estrutura formada por um arranjo periódico de fendas metálicas *subwavelength* dependem não apenas das características dispersivas dos materiais que propiciam o acoplamento de plasmons de superfície, como visto na seção 4.1, mas também de seus parâmetros geométricos, tais como a espessura do filme (t) no qual as fendas são fabricadas, o período (p) que separa uma fenda da outra, a largura (w) que corresponde à abertura de cada fenda ($w \ll \lambda_0$) e ao comprimento (L) da mesma. O número total de fendas no conjunto também é crucial para que se garanta maior eficiência na transmissão, pois ele compensa as reflexões da radiação por parte do filme de Au, cujo coeficiente de Fresnel para reflexão é alto no regime óptico. O diagrama esquemático do *grating* metálico abordado no trabalho é apresentado na Figura 36 abaixo:

Figura 36 – Diagrama da rede de fendas onde são apresentados os parâmetros geométricos da nanoestrutura. À esquerda, representa o plano xz do modelo, enquanto à direita é mostrado o plano xy do mesmo. Nessa notação, a rede de fendas possuem período (p), com fendas de largura (w) e comprimento (L) feitas num filme de espessura (t).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Devemos salientar que ao simular o espectro de transmissão dos *gratings* o comprimento L das fendas coincidia com o comprimento da região computacional, uma vez que qualquer estrutura externa a esse domínio não era considerada no cálculo da transmissão. No caso específico dos *gratings*, as transmissões simuladas estavam no espectro de comprimento de onda de 400 nm até 1200 nm, pois acima desse valor as curvas de transmissão apresentavam divergências, um indicativo de que as condições de contorno aplicadas nas fronteiras da região computacional. Como as amostras de *gratings* fabricadas experimentalmente foram todas feitas em filme de 200 nm de espessura, consideramos apenas esse valor de (t) nas simulações. Os espectros simulados da TOE para diferentes períodos de rede são apresentados no gráfico da Figura 37

Figura 37 – Espectros da transmissão simulada para o *Grating* de Au sobre Telurito no regime óptico para diferentes valores de período. As características da nanoestrutura estão em destaque no gráfico. Em todos os casos foi simulado o *Grating* formado por 20 fendas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

É evidente que 400 nm é o período limite para que haja maior intensidade de transmissão óptica para o conjunto de rede de fendas. A periodicidade menor comparada às das demais nanoestruturas diminui as reflexões que possam vir a ocorrer, como já reportado em trabalhos anteriores. (76-77) Apesar da diferença nos valores de intensidades de transmissão registrados pelo *grating* de 400 nm, em todos esses conjuntos, independentemente da periodicidade da rede são observadas duas características que são preservadas: (I) a presença de dois picos de transmissão ao longo do espectro e (II) os picos estão centrados na região do infravermelho.

Os dois picos correspondem à excitação do modo de plasmon de superfície SPP na interface Au/Telurito, e espera-se que ele aumente o campo local que irá interagir com os íons de Érbio durante as medidas experimentais.

A eficiência da transmissão no infravermelho para os *gratings*, aplicada no desenvolvimento recente de dispositivos para filtros de transmissão (77) já era esperada de ocorrer pelo fato do corte do modo TM (que corresponde à polarização da luz incidente) para cavidades retangulares esteja justamente na região do visível. (78)

Determinamos também os perfis de campo elétrico associados à passagem do feixe de luz na entrada e na saída das fendas. É evidente o aumento na intensidade do campo no interior das fendas que compõe o *grating* como as imagens da Figura 38 ilustram.

Figura 38 – Perfis da componente E_x do campo elétrico determinados a partir do plano xy (figuras da esquerda) para as interfaces Au/Telurito (abaixo) e Au/Ar (acima). O período do *grating* é de $p = 400$ nm.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota-se que a intensidade da radiação, proporcional à $|E_x|^2$, dobra de valor na saída da nanoestrutura (interface Au/Ar). Interferências construtivas entre as ondas SPP nas duas interfaces e aquelas presentes nas paredes internas das fendas, estas últimas associadas aos modos plasmônicos das cavidades, dão origem ao aumento expressivo na intensidade de saída e de onde é possível detectar a transmissão óptica extraordinária. Para garantir resultados razoavelmente mais precisos, ao descrevermos os perfis de campo como no último caso, refinamos ainda mais a discretização da malha (*meshing*) no interior das fendas, com ela tendo o valor mínimo de 20 nm. Essa foi a menor dimensão para a malha que conseguimos atingir de maneira a garantir a estabilidade da simulação, sendo que valores menores do que 20 nm iam além da capacidade do esforço computacional da qual tínhamos disponível. O próximo passo da sequência de simulações foi modelar a transmissão óptica associada à rede de buracos fabricada sobre o filme de Ouro no substrato de Telurito.

5.2.2 Rede de buracos

Os parâmetros para a simulação da transmissão óptica da rede de buracos foram semelhantes àqueles empregados para a rede de fendas. O único elemento adicional a se considerar é o diâmetro dos buracos *subwavelength* que formam essa nanoestrutura. O esquema apresentado na Figura 39 contém os diferentes planos para o modelo de rede de buracos que foi simulado.

Figura 39 – Diferentes planos da rede de buracos modelada pelo software Lumerical para a determinação do espectro de transmissão óptica da nanoestrutura. Em destaque são apresentados a fonte de onda plana, definida por suas direções de propagação (seta rosa) e de polarização (seta azul), e os monitores (em amarelo) que registram a passagem da onda através da superfície delimitada pela região computacional, de onde serão calculadas a transmissão e reflexão.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Consideramos a rede quadrada ($20 \times 20 = 400$ buracos) cujos buracos apresentavam cada um diâmetro $d = 200$ nm e período $p = 400$ nm e, assim como no caso da rede de fendas, a excitação por onda plana linearmente polarizada foi originada na região do substrato de Telurito, posicionada à 50 nm da interface entre o filme de Au e o vidro. A discretização da malha no domínio da região computacional foi de 35 nm, com um refinamento no interior dos buracos com dimensão de 20 nm. O cálculo da transmissão óptica associada à nanoestrutura foi realizado a partir da passagem da luz através da área do monitor posto no limite superior da região computacional. O espectro de transmissão no regime óptico obtido da simulação é apresentado no gráfico da Figura 40.

Figura 40 – Espectro da transmissão simulada para a rede de buracos em Au tendo o Telurito como substrato. As características para a nanoestrutura estão em destaque no gráfico.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota-se que a primeira distinção entre a rede de buracos e os *gratings* é que enquanto para as fendas os picos de transmissão associados ao acoplamento dos plasmons ocorriam praticamente no infravermelho, nos buracos esses picos são predominantes na região visível do espectro. A segunda particularidade associada à transmissão dessa nanoestrutura é quanto à intensidade da TOE, duas ordens de grandeza menor do que aquela relacionada à passagem da luz através dos *gratings*. Essas duas propriedades têm origem no corte sofrido pela frequência dos modos de campo de radiação no interior dos buracos, uma vez que os mesmos podem ser entendidos como cavidades. O espectro de frequências de ressonância numa cavidade cilíndrica para o modo TM (modo responsável pelo acoplamento SPP) é expresso como:

$$f_{mnp}^{TM} = \frac{1}{2\pi\sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\left(\frac{\chi_{mn}}{a}\right)^2 + \left(\frac{p\pi}{t}\right)^2} \quad \begin{array}{l} m = 0, 1, 2, 3 \dots \\ n = 1, 2, 3 \dots \\ p = 0, 1, 2, 3 \dots \end{array} \quad (5.3)$$

Onde a é o raio da cavidade e t é a altura da mesma, que em nosso modelo coincide com a espessura do filme de Au. A quantidade adimensional χ_{mn} está associada à parte radial da

constante de propagação ($\chi_{mn} = a \beta_\rho$). Sendo que para a obtenção dos campos no interior da cavidade utilizamos a componente z do potencial vetorial $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\rho, \phi, z)$:

$$A_z(\rho, \phi, z) = B_{mnp} J_m(\beta_\rho \rho) [C \cos(m\phi) + D \sin(m\phi)] \cos(\beta_z z) \quad (5.4)$$

$J_m(\beta_\rho \rho)$ é a função de Bessel e as componentes da constante de propagação estão ligadas por meio da equação $\beta_\rho^2 + \beta_z^2 = \left(\frac{\chi_{mn}}{a}\right)^2 + \left(\frac{p\pi}{t}\right)^2 = \beta^2 = \omega^2 \mu \epsilon$. O modo com a menor frequência de ressonância nesse caso é o modo TM_{010} e sua frequência de corte (*cutoff*) ocorre justamente para esse modo:

$$f_{010}^{TM} = \frac{1}{2\pi\sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\left(\frac{2,4049}{a}\right)^2} \quad (5.5)$$

Considerando o meio que preenche o espaço das cavidades como sendo o ar, o fator proporcional à permissividade ϵ e à permeabilidade μ fica sendo definido como $\frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} = c$, e sabendo também que para o caso da rede simulada, cujo diâmetro dos buracos é de 200 nm, logo $a = \frac{d}{2} = 100$ nm obtemos uma frequência de corte próximo a 1,15 PHz (peta Hertz), cujo valor em comprimento de onda corresponde à aproximadamente 260 nm. A partir desse resultado, vemos que em teoria não seria possível detectar radiação transmitida associada a um feixe de comprimento de onda maior do que 260 nm, pois para λ_0 acima deste valor estaríamos além da frequência de corte dos modos permitidos para a cavidade em questão. Entretanto, segundo o resultado da simulação da Figura 40, é possível detectar a radiação que atravessa a nanoestrutura mesmo para valores de comprimento de onda bem acima do corte. Essa é a evidência de que a transmissão da rede de buracos *subwavelength* é uma TOE por conta da presença dos plasmons de superfície. Nota – se que a transmissão é extraordinária não pelo fato de apresentar alta intensidade, mas sim por ser detectada mesmo para casos em que a princípio não teria condições de ocorrer. Foi baseado em estrutura semelhante que o trabalho liderado por Ebbesen (79), de quase duas décadas atrás, propôs o acoplamento SPP para explicar a TOE e tornou-se texto de referência na área de plasmônica desde então.

Porém, mesmo com a TOE não é possível detectar a transmissão para valores de comprimento de onda acima de 1200 nm, de acordo com a simulação. A baixa intensidade da luz transmitida e o limite superior de λ_0 para a mesma, associada à rede de buracos, se deve à degenerescência dos modos TM e TE que ocorre nesse caso.

O espectro de frequências de ressonância para o modo TE é semelhante daquele apresentado na Eq. (5.3). Porém, o modo com a menor frequência ressonante nesse caso é o TE₁₁₁, cuja frequência de corte é expressa como:

$$f_{111}^{TE} = \frac{1}{2\pi\sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\left(\frac{1,8412}{a}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{t}\right)^2} \quad (5.6)$$

Na estrutura simulada a espessura do filme (altura da cavidade) é de $t = 200$ nm, logo, a razão $\frac{t}{a} = 2$ para essa rede. Quando temos essa razão há a degenerescência entre os modos TM e TE, ou seja, as frequências de corte são idênticas para ambos os modos. Disso, decorre que os modos coexistem no interior das cavidades. Tal coexistência acarreta no detrimento na intensidade da transmissão óptica pela nanoestrutura, com a população de ondas SPP diminuída devido à presença do modo TE, uma vez que para esse modo não há acoplamento de plasmon. Uma maneira para contornar esse problema seria termos um arranjo no qual a razão espessura de filme e raio dos buracos fosse $\frac{t}{a} < 2$, onde o modo dominante seria apenas TM₀₁₀. Como experimentalmente dispúnhamos apenas de filmes com 200 nm de espessura, a estratégia seria aumentar os diâmetros dos buracos fabricados. Entretanto, o incremento no diâmetro é limitado por efeitos de redeposição de material sobre a superfície da rede e pela deformação na geometria dos buracos na nanoestrutura final, decorrentes da técnica de feixe de íons (com será visto no capítulo 6), por isso mesmo, não consideramos a simulação para tais estruturas.

5.2.3 Anéis

O terceiro conjunto de nanoestruturas periódicas, cujos espectros de transmissão óptica foram simulados, foi aquele formado por anéis concêntricos feitos em filme de Au no substrato de Telurito. As dimensões das ranhuras que constituem essas nanoestruturas, assim como no caso da rede de fendas e da rede de buracos, são também *subwavelength*. O objetivo dessa modelagem foi verificar a influência do período desses conjuntos nos espectros de transmissão.

Para as simulações da nanoestrutura em questão definimos as dimensões da região computacional como sendo $13 \mu\text{m} \times 13 \mu\text{m} \times 0,6 \mu\text{m}$ (comprimento $\times$ largura $\times$ altura), com a discretização da malha (*meshing*) da ordem de 35 nm, impondo a condição de contorno como PML sobre as paredes internas da “caixa” que forma a região computacional. A fonte de excitação consistiu de uma onda plana, linearmente polarizada, que se propagava a partir da

região do substrato de Telurito, ou seja, iluminando a nanoestrutura de cima para baixo, variando o intervalo de comprimento de onda entre 400 nm até 2000 nm.

A fonte de excitação por onda plana foi posta distante 100 nm da interface Au/Telurito, enquanto o monitor que registrou a passagem da luz através do limite superior interno da região computacional estava posicionado à 200 nm do topo dos anéis. O esquema apresentado na Figura 41 contém os diferentes planos para o modelo de anéis concêntricos simulados via o software Lumerical®. Foram simuladas as transmissões ópticas em arranjos cujos períodos variavam entre 200 nm até 900 nm.

Figura 41 – Diferentes planos de anéis concêntricos em filme de Au sobre Telurito modelados pelo software Lumerical® para a determinação do espectro de transmissão óptica da nanoestrutura. Em destaque está indicado o diâmetro total do conjunto que foi preservado para os demais arranjos, independentemente da periodicidade. Estão representados também, a onda plana incidente e o monitor de registro da passagem de luz na borda superior da região computacional.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota-se pelo esquema da figura acima que o diâmetro externo do último anel, e que coincide com o diâmetro total da nanoestrutura, é de 10 µm. Preservamos esse valor de diâmetro para todas as nanoestruturas simuladas, independentemente do período, com o objetivo de comparar suas transmissões, uma vez que o cálculo da transmissão da luz realizado pelo monitor do software é semelhante daquele apresentado na Eq. (5.2) na qual há clara dependência da área da amostra atravessada pela frente de onda incidente.

É importante notar que os conjuntos de anéis fabricados experimentalmente apresentaram diâmetro de 20 μm , o dobro daquele adotado nas simulações. A diminuição foi necessária para reduzir o esforço computacional durante a compilação do programa.

Os resultados das transmissões ópticas simuladas para os conjuntos periódicos de anéis concêntricos de Au sobre Telurito são apresentados nos gráficos da Figura 42 e da Figura 43.

Figura 42 – Comparação entre os espectros simulados da transmissão óptica dos conjuntos de anéis de Au no substrato de Telurito para diferentes periodicidades dos arranjos. No gráfico em *inset* está destacada a transmissão no visível. Todos os arranjos possuem diâmetro total de 10 μm .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 43 – Comparação entre os espectros simulados da transmissão óptica para conjuntos de anéis de Au no substrato de Telurito com periodicidades (p) maiores do que 500 nm. No gráfico *inset* é destacada a transmissão no visível.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Separamos os resultados em dois gráficos distintos por conta da ordem de grandeza na intensidade de luz registrada pelo monitor. A diferença considerável na transmissão entre as nanoestruturas se deve ao número total de anéis presentes em cada uma delas, pois como vimos, o diâmetro é mantido fixo em 10 μm , porém, o incremento do período no arranjo acarreta na redução do número de anéis presente nele como forma de preservar seu diâmetro. Como cada anel age como centro espalhador da luz incidente, quanto menor o número de anéis a transmissão fica menos intensa.

Os resultados da Figura 42 e da Figura 43 destacam a eficiência na transmissão no infravermelho. Tais resultados são um indicativo de que os conjuntos de anéis contribuem para o bombeio dos níveis de energia do Érbio, em especial aqueles cujas separações estejam justamente no infravermelho, como é o caso da transição ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ -980 nm), que acarreta no processo de conversão ascendente da terra-rara e que pode vir a interagir com os plasmons no interior das ranhuras que formam os anéis. Em destaque temos os conjuntos de período 600 nm e 700 nm (curva na cor vinho da Figura 43), onde seus máximos de transmissão ocorre próximo à 980 nm. Assim como procedido para as redes de fendas, determinamos os perfis de campo relativos aos anéis. Os resultados para os anéis de 600 nm são apresentados nos gráficos da Figura 44.

Figura 44 – Perfis de $|E_x|^2$ (acima), $|E_z|^2$ (meio) e $|H_y|^2$ (abaixo) para o conjunto de anéis de período 600 nm, determinados à 1 μm de distância da interface Au/Telurito.

Fonte: Elaborada pelo autor

Os perfis de campo no interior das nanoestruturas, obtidos a partir das simulações contidos na Figura 38 e na Figura 44 corresponderam ao padrão da luz transmitida, verificado experimental. No Apêndice D - Dados adicionais da caracterização óptica das nanoestruturas, são mostradas diversas imagens de microscopia referentes à transmissão óptica das amostras que corroboram com os perfis de campo apresentados nesse capítulo.

6 Fabricação das nanoestruturas via litografia por feixe de íons

6.1 Preparo e limpeza dos substratos

Antes do processo de nanofabricação é preciso que o substrato esteja devidamente polido e limpo, pois eventuais contaminantes, ou ainda riscos demasiados grandes comparados às ranhuras a serem feitas no filme metálico, podem alterar não apenas as propriedades ópticas das nanoestruturas, como também as do próprio filme. A metodologia para a limpeza dos substratos de vidro foi adaptada daquela proposta por Kern (80) empregada em larga escala na indústria e centros de pesquisa em materiais semicondutores.

Após o corte e o polimento realizado na politriz, usando lixas de carbetto de Silício com água, isopropanol e uma solução diamantada para seu acabamento, com o objetivo de garantir substratos com espessuras (da ordem de 1 mm) adequadas à nanofabricação, lavamos os vidros em água corrente com sabão líquido neutro para a remoção de partículas em suas superfícies. Feito isso, as amostras eram postas em três banhos de ultrassom diferentes, com duração de 5 minutos cada um, de acordo com a sequência: (I) imersas em água aquecida (40 °C); (II) imersas em acetona aquecida (40 °C) com o objetivo de remover eventuais resíduos orgânicos na superfície do vidro; (III) por fim foi aplicado um terceiro banho em isopropanol também aquecido (40 °C). Após esses três banhos, os vidros foram secados por alguns minutos numa estufa a 50 °C. Com tais etapas realizadas, as amostras estavam prontas para a evaporação dos filmes.

6.2 Evaporação dos filmes finos de Ouro e Prata

A próxima etapa de preparo das amostras consistiu na evaporação de filmes finos de Ouro (Au) e Prata (Ag) sobre os vidros. Os mesmos foram postos no interior de uma câmara de vácuo, na qual a pressão era mantida abaixo de 10^{-6} mbar. Na base da câmara havia dois terminais onde era possível conectar em cada um, cadinhos nos quais eram postos os metais a serem evaporados. Aos terminais passava determinada corrente elétrica que, por efeito Joule, convertia parte da energia em calor, aquecendo os cadinhos a temperaturas suficientes para evaporar (ou sublimar) os metais em seu interior.

Para garantir uma interface de aderência entre os filmes e o substrato de vidro, primeiro foi depositada uma camada fina de 10 nm de Cromo (Cr). Na etapa seguinte evaporamos os

filmes com 200 nm de espessura. Esse valor de espessura já demonstrou ser adequado para o desenvolvimento de nanoestruturas plasmônicas em trabalhos anteriores elaborados pelo autor. (81-82)

6.3 Características da técnica FIB e resultados da fabricação

A técnica de litografia por feixe de íons, também conhecida pela sigla FIB (da sigla em inglês para *focused ion beam*) foi empregada na fabricação das nanoestruturas presentes no projeto por apresentar vantagens sobre outros métodos. A técnica de FIB não exige a utilização de compostos químicos nocivos ao ambiente para a obtenção dos padrões que constituem as nanoestruturas; outros métodos como *lift off*, por exemplo, é utilizada acetona para a remoção do resiste que forma a máscara que originará a estrutura final. O descarte da acetona exige cuidados, pois além de ser inflamável ela também é tóxica. O emprego da técnica de litografia por feixe de íons elimina essa etapa, pois permite fabricar as nanoestruturas diretamente no filme metálico. Nela um feixe de íons com diâmetro menor do que 7 nm colide com a amostra promovendo sua corrosão e gerando a estrutura, o que permite maior controle e qualidade na nanofabricação.

O sistema FIB é composto por um emissor de partículas carregadas que gera um feixe ajustado por lentes eletrostáticas. O feixe aplicado sobre o filme metálico, para a fabricação das nanoestruturas presentes no projeto, é constituído por íons de Gálio (Ga^+). O Ga é vastamente utilizado nesta técnica devido à sua baixa temperatura de fusão ($\sim 30^\circ\text{C}$), baixa volatilidade e baixa pressão de vapor (83), qualidades que garantem uma alta taxa de *sputtering*. (84-85) Todo sistema é mantido sob vácuo da ordem de 1×10^{-6} Pa. (86)

No canhão de íons no qual o feixe é produzido há uma fonte de metal líquido (*liquid metal ion source*, ou LMIS). A LMIS é composta por um reservatório de abastecimento envolvido por uma resistência externa ligada a dois terminais e uma agulha de Tungstênio (W). Pequenas ranhuras presentes na agulha transportam o metal líquido a partir do reservatório da fonte LMIS até a extremidade da agulha, onde é formada uma fina camada de filme líquido. A LMIS é submetida a um campo elétrico gerado a partir de uma tensão negativa de cerca de 7 kV. Esse campo ioniza os átomos e ocorre a emissão dos íons carregados positivamente em direção ao eletrodo extrator. Os detalhes dessa montagem estão apresentados na parte (a) da Figura 45

Figura 45 – Representações esquemáticas da fonte de Gálio (a) e do canhão de íons (b).

Fonte: Adaptada de BRATIFICH (87)

A colimação dos íons em direção ao eletródo extrator é feita por um segundo eletródo, denominado supressor, ligado a uma fonte de potencial elétrico positivo de cerca de 2 kV em relação à LMIS, mostrado na parte (b) da Figura 45. Devido ao desequilíbrio entre as forças de coesão do filme de metal líquido sobre a superfície da ponta de Tungstênio e as forças provenientes do campo elétrico no eletródo extrator é formado um cone de íons conhecido na literatura como cone de Taylor-Gilbert. (83) Os íons do feixe são acelerados por uma tensão entre -1 e 30 kV e atravessam o conjunto de lentes eletrostáticas que promovem o seu ajuste.

Ao atingir as camadas mais externas de átomos da amostra, os íons no feixe geram processos de corrosão e redeposição do material e íons na superfície da mesma. A formação de íons secundários e elétrons também ocorrem durante o processo, tal como é apresentado na Figura 46.

Figura 46 – Diagrama do sistema de feixe duplo (a). Consequências da interação do feixe de íons na amostra: A - feixe incidente de íons Ga^+ , B - átomos da amostra ejetados, C - espalhamento dos íons Ga^+ , D - redeposição dos íons Ga^+ e dos átomos que compõem a amostra, E - íons de Ga^+ presos na amostra e F - elétrons secundários.

Fonte: Adaptada de BRATIFICH (87)

Os elétrons secundários são usados na formação das imagens, entretanto, durante a varredura do feixe para a formação das imagens por espalhamento dos elétrons secundários a amostra é destruída. Por esse motivo, os sistemas de microscopia apresentam feixe duplo, ou seja, um sistema de feixe de íons e outro de feixe de elétrons que é utilizado para aquisição de imagens e também pode ser empregado para processos litográficos.

Uma vez conhecidas as propriedades envolvidas no processo de litografia por feixe de íons, foram realizados testes de fabricação das nanoestruturas com intuito de calibrar a dosagem do feixe de acordo com o material que compunha o filme e com a espessura do mesmo. Filmes de Au e Ag foram evaporados termicamente no interior da câmara de vácuo numa evaporadora, cuja pressão interna era da ordem de 10^{-7} mbar. Um filme fino de 5 nm composto por Cromo (Cr) foi depositado sobre uma superfície de borosilicato antes da evaporação dos filmes para garantir a aderência do mesmo no substrato. Tendo como referência trabalhos já publicados (65), a espessura do filme de Au utilizado nos testes de fabricação foi de 200 nm, pois ao apresentar tal valor de espessura, efeitos referentes à redeposição de material nas proximidades das nanoestruturas eram minimizados.

Dentre as nanoestruturas fabricadas pelo microscópio modelo FEI Quanta 3D 200 i, estavam redes de fendas (*gratings*), redes quadradas de buracos, e anéis concêntricos. Todos os

arranjos foram fabricados cada um numa área de dimensão $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$, separados à distância de $200\ \mu\text{m}$ entre si.

A periodicidade das nanoestruturas variou entre $200\ \text{nm}$ a $1000\ \text{nm}$. Na sequência são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura das nanoestruturas, resultantes dos testes de fabricação.

Figura 47 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do *Grating* fabricado em filme de Au pela técnica de litografia por feixe de íons (FIB). A partir do canto superior esquerdo, no sentido horário, são apresentados, respectivamente, a perspectiva frontal e o corte transversal do *Grating*, assim como a imagem ampliada do corte. A periodicidade do arranjo é de $400\ \text{nm}$ e a ranhura de cada fenda que compõe o conjunto possui valor nominal de $50\ \text{nm}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 48 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de duas redes de buracos fabricadas em filme de Au, fabricadas pela técnica de litografia por feixe de íons (FIB). As duas de cima são redes com periodicidade 1000 nm (à esquerda) e 500 nm (à direita), respectivamente. Logo abaixo a cada uma delas, são mostrados os cortes transversais das nanoestruturas. Os valores nominais para os diâmetros utilizados na fabricação dos conjuntos foram de 100 nm (à esquerda) e 200 nm (à direita).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 49 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de dois conjuntos de anéis concêntricos fabricados em filme de Au pela técnica de litografia por feixe de íons (FIB). Acima à esquerda é apresentado o conjunto de periodicidade 200 nm, enquanto à direita é mostrado o conjunto de periodicidade 500 nm. Abaixo de cada imagem estão os respectivos cortes de secção transversal. O valor nominal para as ranhuras das fendas que formam os anéis foi de 50 nm em ambos os casos. É possível notar o material redepositado sobre a estrutura de menor periodicidade.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 50 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de um conjunto de anéis concêntricos fabricados em filme de Au pela técnica de litografia por feixe de íons (FIB). No sentido horário, a partir do canto superior esquerdo, temos os anéis vistos de frente, na sequência o corte transversal da nanoestrutura e por fim, a imagem ampliada do corte onde são destacadas as larguras das ranhuras que formam os anéis. A periodicidade da nanoestrutura é de 800 nm, as ranhuras apresentam largura nominal de 50 nm e o diâmetro do conjunto é de 20 µm.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os cortes transversais feitos intencionalmente sobre as nanoestruturas tiveram a finalidade de exibir o perfil das ranhuras fabricadas pelo feixe de íons. A partir das imagens ampliadas desses cortes presentes nas figuras anteriores, é possível perceber que as ranhuras possuem formato em V. Além disso, há pequenas corrosões na superfície do substrato, logo abaixo ao filme de Au, feitas muito provavelmente pelos íons de Gálio que compõe o feixe. Essas particularidades inerentes à fabricação têm origem no formato gaussiano do feixe, o que torna incerto o controle da profundidade de corrosão evidenciado, por exemplo, no diâmetro dos buracos na nanoestrutura da Figura 48, onde invés de terem o valor esperado de 100 nm para o diâmetro apresentaram, em média, aberturas da ordem de 90 nm.

Ainda que tais particularidades na fabricação deem origem a esses defeitos, a técnica de litografia por feixe de íons apresenta resolução e controle superiores à litografia por feixe de elétrons, sobretudo para o processamento de estruturas de metal sobre substratos dielétricos. O processo de obtenção das amostras para esse tipo de litografia modifica pouco o índice de refração na região da nanoestrutura, o que ocasiona pouca variação nas propriedades da mesma. Caso o substrato fosse uma estrutura cristalina, o uso da técnica FIB não seria o ideal, pois o bombardeamento do feixe com íons pesados como o Gálio, causaria a amorfização próximo à interface com o filme metálico, modificando suas propriedades opto eletrônicas. Nessa situação, o ideal seria utilizar a técnica de litografia por feixe de elétrons, menos danosa ao substrato. Entretanto, como os substratos descritos ao longo do trabalho são dielétricos constituídos por estruturas amorfas (vidros) o emprego do feixe de íons não altera drasticamente as propriedades opto eletrônicas do material.

As imagens da Figura 51 relacionadas à rede de fendas (*grating*) de período 300 nm fabricadas em filme de Au mostram sinais de material redepositado (pontos pretos sobre a nanoestrutura), melhor evidenciados quando a amostra é iluminada por baixo pela lâmpada halógena de um microscópio óptico. Percebe-se que a despeito da presença do material redepositado sobre as fendas, originado do processo de fabricação por feixe de íons, os efeitos por conta do acoplamento de plasmons não são alterados. Isso porque, deve-se lembrar que por se tratar de uma estrutura *subwavelength*, a única maneira para que a luz seja transmitida através das fendas, é por meio da geração de SPP. Por sua vez, vimos que o acoplamento SPP é possível apenas se a radiação incidente estiver polarizada segundo o modo TM. A imagem (b) da Figura 51 exhibe justamente o caso da geração de plasmon, pois, o feixe de luz incidente cuja polarização é perpendicular ao eixo de simetria das fendas acopla plasmon, enquanto no caso da imagem (a) a direção de polarização é rodada em 90°, definindo o modo TE que não realiza o acoplamento SPP.

Portanto, para efeitos globais, material redepositado sobre a nanoestrutura não constitui um fator que possa mitigar a ação de plasmons sobre as propriedades de emissão dos íons de Érbio presentes nos substratos de vidro Telurito.

Até mesmo defeitos de fabricação ainda mais evidentes como o descolamento parcial devido ao aquecimento do filme de Au na região das ranhuras que formam as nanoestruturas, não são suficientes para alterar de forma significativa o acoplamento de plasmons como são mostradas nas imagens de microscopia eletrônica de varredura e fotos tiradas no microscópio óptico contidas na Figura 52 e na Figura 53 com exemplos de amostras que apresentam tais defeitos.

Figura 51 – Imagens do *Grating* fabricado no filme de 170 nm sobre o substrato de Telurito com período de 300 nm. Nas imagens (a) e (b) as amostras foram iluminadas a partir de baixo por uma lâmpada halógena acoplada ao sistema do microscópio óptico de onde o feixe de luz passa por um polarizador. Em (a) a direção de polarização é paralela às fendas que compõe o *Grating*, enquanto em (b) o polarizador é alinhado perpendicularmente em relação à direção das fendas. Em (c) é apresentada a imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 52 - Imagens do *Grating* fabricado no filme de 170 nm sobre o substrato de Telurito com período de 400 nm. Como no caso da figura anterior, nas imagens (a) e (b) as amostras foram iluminadas a partir de baixo por uma lâmpada halógena acoplada ao sistema do microscópio óptico de onde o feixe de luz passa através de um polarizador. Em (a) a direção de polarização é paralela às fendas que compõe o *Grating*, enquanto em (b) o polarizador é alinhado perpendicularmente em relação à direção das fendas. Em (c) é apresentada a imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 53 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (a) e campo escuro (b) do arranjo de anéis concêntricos de período 200 nm fabricado no filme de Au de 170 nm sobre o substrato de Telurito. O diâmetro do conjunto é de 20 µm.

Fonte: Elaborado pelo autor.

No Apêndice D - Dados adicionais da caracterização óptica das nanoestruturas, são apresentadas as amostras utilizadas nas medidas de transmissão e luminescência. Os parâmetros principais destas nanoestruturas estão contidos na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros geométricos das nanoestruturas usadas na caracterização óptica

Estrutura	Largura da ranhura (nm)	Periodicidade (nm)	Área total do arranjo (µm ²)
Fendas	50	400	20 × 20 µm
		500	
		700	
		900	
Anéis	50	200	~ 314,16 (diâmetro 20 µm)
		400	
		600	
		800	
Lentes	50	200	~ 78,5 (diâmetro 10 µm)
		300	
		400	

Fonte: Elaborada pelo autor

7 Interação plasmon-emissor quântico

7.1 Emissão de plasmons de superfície acoplados

Como já discutido em capítulos anteriores *Surface Plasmons Polaritons* (SPP), ou plasmons de superfície na tradução do português, são ondas eletromagnéticas resultantes da interação da luz com uma superfície metálica, na qual estimula oscilações coletivas dos elétrons de condução que se propagam na direção paralela à interface metal-dielétrico. Os modos de propagação dos SPPs classificados na literatura como *short* ou *long range* (88) (a distâncias que estão na ordem de dezenas até centenas de micrômetros), dependem intrinsecamente das propriedades dispersivas do metal e/ou do dielétrico. Quando a frequência da luz incidente acopla com a frequência natural dos SPPs, ocorre a chamada Ressonância de Plasmon de Superfície, mais conhecida como *Surface Plasmon Resonance* (SPR). Fenômeno equivalente acontece quando o plasmon é associado à determinada nanoestrutura e sua ressonância é restrita às vizinhanças da mesma, dando origem a uma ressonância localizada do plasmon, também denominada *Localized Surface Plasmon Resonance* (LSPR). Esses fenômenos (SPR e LSPR) são extremamente sensíveis às mudanças no dielétrico (como o índice de refração, por exemplo) ou à geometria e tamanho das nanoestruturas metálicas. A alta sensibilidade a tais alterações forma a base de inúmeras aplicações, incluindo o desenvolvimento de dispositivos que aumentam o campo local (89), exibam transmissão óptica extraordinária (65), nano-antenas ópticas usadas em química, biologia e medicina (90), detecção de temperatura (91), espalhamento Raman aumentado por superfície ou *SERS* (da sigla em inglês para *Surface Enhanced Raman Scattering*) (92), implementação de guias de onda *subwavelength* (93), confinamento da luz em nano escala aplicado à espectroscopia (94), aumento nas propriedades de luminescência (95), além na aplicação de células solares mais eficientes. (96)

Os SPPs também podem incrementar os campos evanescentes aumentando a penetração dos mesmos no dielétrico, logo abaixo da superfície do metal, a alguns micrômetros dentro do substrato, como mostrado na Figura 54.

Figura 54 – Imagem pictórica da geração de plasmons de superfície (SPP) na interface de um filme metálico com um substrato dielétrico. As propriedades dispersivas de cada meio são representadas por meio de suas respectivas permissividades elétricas (ϵ_m para o metal e ϵ_d para o dielétrico) (a). Na imagem abaixo (b) é mostrado a interação do SPP com emissor (EQ) quântico inserido no dielétrico. Neste exemplo, é mostrado um EQ possuindo dois níveis, cuja frequência associada à transição entre eles é denotada por ω_{21} . A interação entre o plasmon e o EQ ocorre quando a frequência natural do plasmon esta próxima da frequência ω_{21} .

Fonte: Adaptada de RIVERA et al. (24)

Considerando a existência de EQs no interior do dielétrico, os quais podem ser excitados pelo campo evanescente do SPP, estes por sua vez podem gerar campos eletromagnéticos que interagem com elétrons livres do metal, induzindo um segundo grupo de plasmons. Por esse motivo denotamos tais plasmons como ISP (da sigla em inglês, *Induced Surface Plasmon*). Uma vez que a indução de plasmons constitui um processo ressonante, a frequência do ISP corresponde à frequência de emissão do EQ; consequentemente, suas emissões possuem a mesma forma espectral e são altamente polarizadas com os SPPs formados na interface entre o metal e o dielétrico. Como esperado de qualquer interação eletromagnética, a dinâmica dos plasmons é regida pelas Equações de Maxwell. Ao aplicar as condições de contorno para os campos elétrico $\mathbf{E}$ e magnético $\mathbf{H}$ na interface metal-dielétrico. Vamos admitir que os EQs

podem ser considerados dipolos oscilantes. Sendo assim, a radiação de um dipolo pode ser decomposta numa integral sobre ondas planas e, segundo a teoria de Fresnel que trata da refração de ondas planas em estruturas dielétricas planares. (97) As integrais para os campos eletromagnéticos para um ponto arbitrário da estrutura devido ao dipolo normal ao plano da mesma são:

$$\mathbf{E} = \frac{i\mu_0 c^2 k_0^3 \mathbf{p}}{4\pi n n_d} \int_0^\infty dn_\rho \frac{n_\rho^2}{\sqrt{n_d^2 - n_\rho^2}} \left[i \hat{\mathbf{p}}_r n_z J_1(k_0 n_\rho \rho) (a e^{ik_0 n_z z} - b e^{-ik_0 n_z z}) - \hat{\mathbf{z}} n_\rho J_0(k_0 n_\rho \rho) (a e^{ik_0 n_z z} + b e^{-ik_0 n_z z}) \right] \quad (7.1)$$

$$\mathbf{H} = -\frac{k_0^3 c^2 \mathbf{p}}{4\pi} \hat{\boldsymbol{\phi}}_r \int_0^\infty dn_\rho \frac{n_\rho^2}{\sqrt{n_d^2 - n_\rho^2}} \left[J_1(k_0 n_\rho \rho) (a e^{ik_0 n_z z} + b e^{-ik_0 n_z z}) \right] \quad (7.2)$$

Nesta notação n_d é o índice de refração do meio que contém o EQ; $n_\rho = \frac{k_\rho}{k_0}$ onde k_ρ é a componente do vetor de onda paralela ao plano da estrutura; $n_z = \frac{k_z}{k_0}$ em que k_z é a componente z do vetor de onda; c é a velocidade da luz no vácuo; μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo; a e b são os coeficientes associados às ondas propagantes e contra propagantes do campo elétrico, respectivamente; J_m são as funções de Bessel de ordem m ; $\hat{\boldsymbol{\phi}}_r$ é o vetor unitário da direção azimutal; $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$; $\mathbf{p}$ é o momento de dipolo do EQ.

Como simplificação, vamos considerar um EQ definido por um sistema de dois níveis, tal como apresentado na Figura 54, localizado a uma distância $\mathbf{r}$ da interface metal dielétrico, com frequência de transição ω_{eq} com probabilidade de emissão q . Excitando o emissor quântico via SPP, no pico do seu espectro de emissão; a taxa de emissão é escrita como $\gamma_{em} = q\gamma_{exc}$, onde γ_{exc} é a taxa de excitação, que no caso dipolo elétrico é proporcional à $|\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}|^2$, onde $\mathbf{E}$ é o campo de excitação local. Portanto, a probabilidade de transição é expressão utilizando a regra de ouro de Fermi:

$$\gamma_{em} = \frac{2\omega_{eq}}{3\hbar\epsilon_d} |\mathbf{p}_{eq}|^2 g(\mathbf{r}, \omega_{eq}) \quad (7.3)$$

g denota a densidade de estados do sistema, na qual é fortemente modificada pela existência de SPP (98), ocasionando a redução ou o aumento no tempo de vida do EQ quando ele está localizado a distâncias da ordem do *skin depth* (δ) do metal. (99-101)

Dessa maneira, a excitação eletrônica coletiva na superfície de um sólido detém um papel essencial na interação radiação-matéria em sistemas de escala nanométrica. Por exemplo, quando o SPP é acompanhado de altas densidades de oscilações localizadas próximas à superfície e quando é acoplado a um EQ, como descrito na equação anterior. Nessa situação, a influência de tais oscilações é observada no acoplamento elétron-fônon. (101) Essas oscilações são atribuídas à quantização dos estados eletrônicos do EQ.

7.2 Influência dos arranjos periódicos de nanoestruturas metálicas sobre os emissores quânticos

Arranjos periódicos de nanoestruturas metálicas quando excitados com determinada frequência (ou equivalente comprimento de onda) de uma fonte de luz, sustentam SPPs que podem alterar as propriedades de excitação e emissão de EQs. Certamente, dependendo do tamanho ou geometria da nanoestrutura (uma nanocavidade ou nano-antena, por exemplo), efeitos quânticos são significativos na descrição da eletrodinâmica do sistema, na qual a dinâmica de emissão dos EQs também é modificada pelo acoplamento a certa cavidade, com aumento da taxa de decaimento e aumento na intensidade de emissão. No presente trabalho, os íons de terras-raras constituem os emissores quânticos interagentes com os plasmons de superfície originados das nanoestruturas.

Como mencionado no capítulo 2, na maioria dos sólidos, as terras-raras apresentam estado trivalentes na sua configuração eletrônica. Nesse estado, os elétrons da camada $4f$ são fracamente perturbados pelas cargas dos átomos que os cercam, e assim os comprimentos de onda de emissão/absorção associados às transições de níveis são relativamente insensíveis ao material que abriga a terra-rara. Entretanto, o formato das linhas dos espectros de emissão e a intensidade de emissão dependem das vizinhanças nas quais os íons terras-raras estão localizados. Vamos supor um ITR que esteja próximo à cavidade plasmônica. No processo de interação, essa cavidade pode modificar profundamente o número de modos do campo eletromagnético e os caminhos de decaimento disponíveis para um emissor, aumentando ou diminuindo a taxa radiativa do EQ. Portanto, podemos modificar a densidade local de estados ópticos (DLEO), alterando os parâmetros geométricos das nanoestruturas plasmônicas, que por sua vez modificam as propriedades do ITR. Tais mudanças na DLEO têm sido usadas para aumentar a eficiência de diodos emissores de luz, a intensidade da fluorescência atômica e molecular. (102-103)

A taxa de emissão espontânea de um EQ é expressa como:

$$\gamma = 2\pi g^2 \int \rho_e(\omega) \rho_c(\omega) d\omega \quad (7.4)$$

Onde g é o acoplamento entre o emissor quântico e o campo eletromagnético, $\rho_e(\omega)$ é a DLEO do emissor na frequência ω , $\rho_c(\omega)$ é a DLEO do campo. Esta equação é similar à Eq. (7.3), mas aqui são consideradas as mudanças na DLEO devido ao acoplamento entre o emissor quântico e a cavidade plasmônica. Uma considerável densidade local de estados pode aumentar não apenas a taxa de emissão espontânea γ , mas também o processo de emissão estimulada dentro da cavidade plasmônica, com a vantagem de nesse caso, não exigir potências muito altas de bombeio. (104)

Por outro lado, um arranjo periódico de nanoestruturas plasmônicas pode ser tratado via modos de Bloch e sustenta uma grande densidade local de estados ópticos, pois os campos intensos no interior das nanoestruturas estão acoplados com as cargas oscilantes do metal que constitui o arranjo periódico. (105) Dessa maneira, enquanto o arranjo periódico possui um número considerável de modos devido às interferências construtivas entre os campos gerados em cada elemento que forma o arranjo, uma única cavidade apresenta um número de modos limitado pela geometria da mesma e pelas propriedades dispersivas do meio. Portanto, podemos aumentar a emissão determinada cavidade fabricando seu arranjo periódico correspondente.

Para compreender a interação entre a luz e matéria nas nanoestruturas plasmônicas é necessário o emprego da descrição quântica do campo eletromagnético. Tal descrição nos permite modelar a emissão estimulada na interação quantum-plasmon. A partir dessa premissa, temos que o SPP via LSPR armazena altos valores de energia em volumes de escala nanoscópica. Assim, a energia eletromagnética associada às ondas de superfície (106) é expressa como:

$$U = \sum_k \epsilon_0 \omega^2 S(A_k A_k^* + A_k^* A_k) \quad (7.5)$$

Onde A_k é a amplitude do potencial vetorial $\mathbf{A}$ dependente da posição e do tempo e $S = s(\mathbf{r}, t)$ é o deslocamento de um pequeno volume de carga caracterizado por portadores de carga e , massa m (massa do elétron) e densidade N . (107) Vemos que a expressão da energia é dada pela contribuição de cada modo k do campo, sendo esse quantizado via modelo do oscilador harmônico e descrito pelo seguinte Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{2} (\hat{a}_k \hat{a}_k^\dagger + \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k) \quad (7.6)$$

Nessa notação, $\hat{a}_k$ e $\hat{a}_k^\dagger$ são os operadores de aniquilação e criação de fótons para cada modo k , respectivamente. Eles operam sobre os n_k fótons do campo de acordo com as regras abaixo:

$$\hat{a}_k |n_k\rangle = \sqrt{n_k} |n_k - 1\rangle \quad (7.7)$$

$$\hat{a}_k^\dagger |n_k\rangle = \sqrt{n_k + 1} |n_k + 1\rangle \quad (7.8)$$

Cujas relações entre as amplitudes do potencial vetorial são:

$$A_k \rightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega_k S}} \hat{a}_k \quad (7.9)$$

$$A_k^* \rightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega_k S}} \hat{a}_k^\dagger \quad (7.10)$$

Ao assumir que os íons terras-raras (o emissor quântico) podem ocupar diferentes sítios na matriz hospedeira, o acoplamento entre os estados excitados dos ITRs com o arranjo periódico plasmônico modifica os níveis de energia Stark. A cavidade da qual constitui o arranjo periódico só pode contribuir no aumento do campo local apenas quando é excitada; tal excitação modifica a força de oscilador referente à transição do estado excitado e do ITR ao estado fundamental f :

$$f_{e \rightarrow f} = \chi \left[\frac{8\pi^2 mc}{3h\lambda(2J + 1)} \right] \{ \sum | \langle f | DE_{ITR} | e \rangle |^2 + \sum | \langle f | DE_{cav.} | e \rangle |^2 \} \quad (7.11)$$

Nesta equação escrevemos apenas contribuições devido às transições associadas a dipolo elétrico de maneira a simplificar nosso modelo. O segundo termo entre chaves foi modificado da teoria de Judd-Ofelt (29-30), e representa a transição de dipolo elétrico devido aos modos LSPR da cavidade. O fator χ é um fator ajustável que depende do índice de refração do meio no qual o ITR está localizado. Apesar do incremento feito pelo segundo termo entre chaves da Eq. (7.11) à teoria de Judd-Ofelt, a condição de paridades opostas entre os estados $|e\rangle$ e $|f\rangle$ é preservada para que os elementos de matriz não sejam nulos, uma vez que se trata de uma transição devido ao dipolo elétrico. Isso indica que o papel da cavidade não está na variação das propriedades das funções de onda (se elas são pares ou ímpares), mas nas

intensidades de transição dentro da camada 4f. No Apêndice B - Interação entre Átomos e a Radiação, há a descrição quântica para o operador de momento de dipolo elétrico que interage com os modos do campo eletromagnético. Já no Apêndice C é apresentada brevemente a resolução para a obtenção de um guia plasmônico planar na configuração metal-dielétrico-metal (MDM), aplicável às nanoestruturas presentes no trabalho.

7.3 Resultados experimentais da interação de modos plasmônicos com os emissores quânticos

7.3.1 Medidas de conversão ascendente para as bandas no visível do íon de Érbio através de SPPs confinados em nanoestruturas metálicas

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos que suportam a proposta central do presente trabalho.

Os experimentos de conversão ascendente foram realizados num microscópio confocal Zeiss LSM 780 de resolução espacial de 300 nm. O microscópio é equipado com 32 fotodetectores de alta sensibilidade para imagem espectral abrangendo o intervalo de entre 400-700 nm. A excitação foi feita com um laser de Ti: Safira sintonizado em 980 nm, polarizado linearmente cujo feixe incide perpendicularmente sobre a amostra como é apresentado no esquema pictórico da Figura 55:

Figura 55 – Esquema experimental na configuração excitação e coleta em *backscattering*.

Fonte: Elaborada pelo autor

Optou – se em utilizar a excitação em 980 nm para que seja garantido que nas proximidades da interface metal/vidro haja apenas o plasmon gerado pelo laser. Uma vez acoplado o plasmon, este passa a interagir com os íons de Er^{3+} , próximos a esta interface, sendo estes excitados através do processo de conversão ascendente (*Upconversion*). Após a excitação dos íons dois processos podem ocorrer: (I) decaimento emitindo um fóton (radiativo); (II) decaimento emitindo um plasmon (não radiativo).

Se caso o íon emitir um fóton, este pode ser emitido em qualquer direção e ser reabsorvido pela própria matriz vítrea na qual a terra-rara se encontra, porém, caso haja a emissão de um plasmon este passa a interagir com a nanoestrutura metálica sendo que parte de sua energia é reemitida através das próprias ranhuras (ou orifício) das amostras na interface metal/ar. Este campo plasmônico irradia na mesma frequência que a emitida pela transição do íon no vidro, podendo esta ser detectada na configuração de retro espalhamento (*backscattering*). Esta radiação passa então a ser analisada pelo microscópio. Denotaremos o termo luminescência para esta radiação coletada pelo equipamento, porém, cabe aqui ressaltar que esta é gerada pela emissão do íon devido à interação com o plasmon que ao se propagar pela ranhura/orifício da nanoestrutura é reemitida.

A evidência clara de que há acoplamento entre os modos SPP da nanoestrutura com os íons do substrato foi observada a partir das imagens coletadas pelo microscópio confocal apresentadas na Figura 56.

Figura 56 – Imagens de microscopia confocal referentes aos *gratings* fabricados no filme de Au para os casos em que a amostra iluminada sustenta o modo TM (à esquerda), e outro em que ela sustenta o modo TE (à direita). Os traços brancos representam as fendas que constituem os *gratings*. A região quadrada em destaque na imagem da direita pois 10 μm de lado, enquanto que o ponto verde é um defeito do filme de Ouro e não corresponde à região em que a estrutura foi fabricada. A direção de varredura do laser é destacada à esquerda e é a mesma aplicada em ambos os casos.

Fonte: Elaborada pelo autor

As duas nanoestruturas apresentadas na Figura 56 são conjuntos de 20 fendas retangulares cada um, e ambas com as mesmas características geométricas, como período (500 nm) e largura de fenda (50 nm), porém, o conjunto cujo eixo de simetria foi fabricado na vertical (imagem da esquerda) sustenta o modo TM, enquanto que aquele com o eixo na horizontal (imagem da direita) sustenta o modo TE.

A origem por haver dois modos diferentes acoplados para nanoestruturas tão semelhantes está justamente no eixo de simetria de cada uma delas. Como a varredura do feixe laser no microscópio é feita na direção horizontal à da imagem apresentada na Figura 56 (que coincide com a polarização do laser), a estrutura cujo eixo de simetria é perpendicular à direção de varredura, ou seja, com o campo elétrico perpendicular às paredes das fendas, produz o modo TM no interior das mesmas. Em contrapartida, para a amostra cujo eixo de simetria é paralelo à polarização do laser, isto é, com o campo elétrico paralelo às paredes das fendas sustenta o modo TE. Uma vez que o comprimento de onda incidente (980 nm) é muito maior do que a abertura das fendas (50 nm), é evidente que o campo de radiação que atravessa essas estruturas tem origem na geração de plasmons de superfície na interface Ouro/Vidro via TOE. Como é conhecido na literatura que o modo TE não contribui no acoplamento de SPP (108-109), é notável a falta da luminescência dos íons Er^{3+} na imagem da direita na Figura 56, pois a emissão do Érbio é possível graças à presença dos plasmons.

Medimos também de maneira sistemática a luminescência dos íons de Érbio através das nanoestruturas fabricadas no filme de Prata, sendo elas, de acordo com a Tabela 8, rede de fendas, lentes abertas e fechadas, além do arranjo periódico de anéis concêntricos.

Como no caso das nanoestruturas em Ouro, primeiramente para verificar se ocorreria, ou não, a transmissão do campo pelas amostras, iluminamos a partir do metal e coletamos o sinal transmitido por um dos fotodetectores do microscópio. Verificando que a luz transmitida do laser é devida ao acoplamento de plasmons no interior das cavidades que formam as nanoestruturas, já que as dimensões das ranhuras são muito menores comparadas ao comprimento de onda da radiação incidente, o próximo passo consistiu em captar o sinal de luminescência das amostras. Nesta etapa, com o mesmo feixe laser de 980 nm, o sinal de luminescência do Érbio é coletado pela luz retro espalhada. Dois exemplos dessas medidas são apresentados na Figura 57 e na Figura 58.

A primeira figura trata-se da rede de fendas com período de 400 nm. A partir das imagens (a) e (c) vemos que a luz emitida na luminescência é polarizada, uma vez que em (a) a polarização do feixe incidente está no modo TM, enquanto que em (c) ela está no modo TE. Como apenas modos TM acoplam plasmons, verificamos a partir dessas imagens, que os íons

Er^{3+} ao interagirem com o campo plasmônico decaem em SPP com a mesma polarização do feixe incidente.

Já na segunda figura, temos duas nanoestruturas: lentes circulares na configuração aberta e fechada, ambas de periodicidade 200 nm. O propósito da fabricação dessas amostras foi verificar a contribuição dos plasmons na emissão do Érbio. No caso da lente aberta, o orifício central apresenta diâmetro d de 1 μm , que é da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz observado na transmissão laser do microscópio confocal. Portanto, é garantido que qualquer radiação proveniente do buraco central da lente não é contribuição devido aos plasmons, mas simplesmente luz difratada, já que $d \sim \lambda_0$. Logo, a imagem (a) da Figura 58 a emissão do Érbio não é polarizada já que não é originada pela estrutura. Já no caso equivalente para a lente fechada, com a ausência do buraco, a emissão da terra-rara é dada exclusivamente por interação via plasmon de superfície.

Resultados semelhantes foram verificados em imagens de transmissão e luminescência para as nanoestruturas fabricadas em filme de Ouro, evidenciando que tais propriedades independem do material no qual o filme é feito.

Figura 57 – Imagens de luminescência (a) e (c) e de transmissão óptica (b) e (d) da rede de fendas fabricadas em filme de Ag de período 400 nm. O sinal de luminescência é colhido por retro espalhamento (*backscattering*), acima do filme após incidência por um feixe de 980 nm do laser acoplado ao microscópio. Já a transmissão é medida a partir da luz que sai pelo vidro. No quadro (a) temos a emissão do Érbio polarizada no modo TM, enquanto que em (c) a mesma é polarizada no modo TE.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 58 – Imagens de luminescência (a) e (c) e de transmissão óptica (b) e (d) para as lentes aberta (amostra superior) e fechada (amostra inferior) fabricadas em filme de Ag de períodos 200 nm. A luz transmitida é detectada a partir do vidro, enquanto o sinal da luminescência, assim como no caso das fendas, é colhido por *backscattering* após incidência pelo ar do feixe de 980 nm proveniente do laser acoplado ao microscópio.

Fonte: Elaborada pelo autor

Como mostradas na Figura 57 e na Figura 58 a radiação originada das transições do Érbio é devida às contribuições do plasmon acoplado pelas nanoestruturas, a próxima etapa do trabalho foi medir os espectros de conversão ascendente no visível em termos da periodicidade apresentada em cada tipo de amostra. Paralela às medidas dos espectros, processamos também imagens de microscopia confocal, nas quais foi possível decompô-las de acordo com a intensidade da luz emitida proveniente da área compreendida pelas amostras. A potência do feixe laser de Ti:Sa 980 nm foi de 150 mW, aplicável para todas as nanoestruturas, independentemente do tipo de filme (Ouro ou Prata). Deve-se salientar que este valor de potência descrito para o feixe é apenas nominal, uma vez que a potência real do feixe a incidir às amostras é ligeiramente menor, pois sempre há de se considerar perdas inerentes ao sistema óptico do microscópio. Entretanto, na sequência de medidas que será apresentada se desprezou os efeitos referentes às perdas. Primeiramente apresentamos as medidas realizadas em nanoestruturas fabricadas nos filmes de Prata.

Na Figura 59 e na Figura 60 são mostradas, respectivamente, imagens de microscopia confocal e o espectro de emissão no visível para o Érbio para quatro diferentes conjuntos de rede de fendas. As cores mostradas em cada área correspondente às amostras, são cores falsas, utilizadas com a única finalidade de distinguir as bandas de emissão da terra-rara em questão. Nos quadros à esquerda da Figura 59 o sinal luminoso da emissão está superposto com os sinais por todos os canais espectrais do microscópio. Este método de imageamento foi empregado também para as demais nanoestruturas analisadas. Vemos que para a rede de período 500 nm, além da emissão no verde ser mais intensa comparada às demais, o mesmo é verificado na emissão no vermelho. Esse fato certamente se dá por conta que esta periodicidade de rede (500 nm) confere às ondas SPP condições para que as mesmas se interfiram construtivamente na interface Ag/vidro, podendo levar ao acoplamento com os momentos de dipolo dos íons de Érbio presentes no substrato.

Nas amostras cujas áreas de fabricação são em formato circular, independentemente se forem lente aberta/fechada ou anéis concêntricos, há uma queda na intensidade de emissão verificada na primeira banda do verde, associada à relaxação do nível $^2H_{11/2}$, como mostrados nos espectros da Figura 62, da Figura 64 e da Figura 66.

Figura 59 - Imagens de microscopia confocal associadas à emissão dos íons de Érbio presentes no substrato de vidro telurito, através das redes de fendas (*gratings*) fabricadas em filme de Ag excitadas por feixe de laser Ti:Sa de 980 nm. As imagens foram colhidas pelo fotodetector do microscópio, composto por 32 canais nos quais é possível decompor por intensidade luminosa a radiação emitida no espectro visível, para a geração das imagens. Na coluna da esquerda são apresentadas a emissão total da luz proveniente da área da nanoestrutura; na coluna central a emissão no verde; já a coluna da direita apenas a emissão no vermelho. Os períodos (p) da rede estão indicados na legenda em cada uma das amostras.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 60 – Análise espectral da emissão do Érbio no visível ao atravessar quatro diferentes redes de fendas em filme de Ag. Os períodos das redes estão indicados na legenda.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 61 - Imagens de microscopia confocal associadas à emissão dos íons de Érbio presentes no substrato de vidro telurito, através das lentes fechadas fabricadas em filme de Ag excitadas por feixe de laser Ti:Sa de 980 nm. As imagens foram colhidas pelo fotodetector do microscópio, composto por 32 canais nos quais é possível decompor por intensidade luminosa a radiação emitida no espectro visível, para a geração das imagens. Na coluna da esquerda são apresentadas a emissão total da luz proveniente da área da nanoestrutura; na coluna central a emissão no verde; já a coluna da direita apenas a emissão no vermelho. Os períodos (p) das lentes estão indicados na legenda em cada uma das amostras.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 62 - Análise espectral da emissão do Érbio no visível ao atravessar três lentes fechadas de períodos diferentes fabricadas em filme de Ag. Os períodos estão indicados na legenda.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 63 - Imagens de microscopia confocal associadas à emissão dos íons de Érbio presentes no substrato de vidro telurito, através das lentes abertas fabricadas em filme de Ag excitadas por feixe de laser Ti:Sa de 980 nm. As imagens foram colhidas pelo fotodetector do microscópio, composto por 32 canais nos quais é possível decompor por intensidade luminosa a radiação emitida no espectro visível, para a geração das imagens. Na coluna da esquerda são apresentadas a emissão total da luz proveniente da área da nanoestrutura; na coluna central a emissão no verde; já a coluna da direita apenas a emissão no vermelho. Os períodos (p) das lentes estão indicados na legenda em cada uma das amostras.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 64 - Análise espectral da emissão do Érbio no visível ao atravessar três lentes abertas de períodos diferentes fabricadas em filme de Ag. Os períodos estão indicados na legenda.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 65 - Imagens de microscopia confocal associadas à emissão dos íons de Érbio presentes no substrato de vidro telurito, através de anéis concêntricos fabricados em filme de Ag excitadas por feixe de laser Ti:Sa de 980 nm. As imagens foram colhidas pelo fotodetector do microscópio, composto por 32 canais nos quais é possível decompor por intensidade luminosa a radiação emitida no espectro visível, para a geração das imagens. Na coluna da esquerda são apresentadas a emissão total da luz proveniente da área da nanoestrutura; na coluna central a emissão no verde; já a coluna da direita apenas a emissão no vermelho. Os períodos (p) dos anéis estão indicados na legenda em cada uma das amostras.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 66 - Análise espectral da emissão do Érbio no visível ao atravessar três anéis concêntricos de períodos diferentes fabricadas em filme de Ag. Os períodos de separação dos anéis estão indicados na legenda.

Fonte: Elaborada pelo autor

Na sequência utilizamos a mesma metodologia para analisar os espectros da luz emitida pelo Érbio através das nanoestruturas fabricados no filme de Ouro.

Para os espectros referentes às redes de fendas, apresentados na Figura 68 é verificado notadamente a queda no sinal referente à relaxação do nível $^2H_{11/2}$ no verde, para todas as periodicidades de rede. Essa queda está relacionada com a absorção do plasmon de *Bulk* do Ouro (~510 nm).

Há também a diminuição no sinal de luminescência ao longo de todo o espectro para a rede de fendas de período 900 nm comparada às demais amostras. Esse resultado corrobora com aquele apresentado pelas simulações computacionais para as fendas em filme de Ouro mostrado no gráfico da Figura 37, pois próximo à região de 980 nm (comprimento de onda aplicado na excitação das amostras), a rede com período 900 nm transmite menos luz comparada às outras apresentadas. Se há menos luz transmitida, consequentemente, haverá emissão menor por parte dos íons de Érbio no substrato.

Já no caso das lentes fechadas a razão dos sinais nos picos de emissão associados às relaxações dos níveis $^2H_{11/2}$ (~525 nm) e $^4S_{3/2}$ (~545 nm) diminuem, diferentemente para o caso das nanoestruturas equivalentes fabricados em filme de Prata. Atribui – se a essa disparidade entre os picos de intensidade à absorção de plasmon do Ouro, pois em 525 nm correspondente a um valor próximo à ressonância plasmônica desse metal. Portanto, o fóton emitido pelo íon de Érbio originado da relaxação radiativa dos níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$, é absorvido pelo plasmon do Au. As imagens de microscopia confocal e os espectros da luz emitida ao atravessar as amostras são mostrados na Figura 69 e na Figura 70, respectivamente.

Em contrapartida, nas lentes abertas vimos que a influência devido aos plasmons no processo de conversão ascendente dos íons de Érbio no substrato de Telurito não é tão presente. Por isso mesmo, a intensidade da luz emitida associada à banda centrada em 525 nm não foi atenuada como nos casos das redes de fenda e das lentes fechadas, como mostram as medidas dos espectros de emissão da Figura 72. Entretanto, o mesmo resultado não ocorre para os conjuntos de anéis concêntricos, em que mais uma vez, com a influência dos SPPs acoplados por essas nanoestruturas favorecem a queda na intensidade da emissão em 525 nm devido à absorção de fótons pelos plasmons. Vale salientar também, a diferença notória que há na intensidade do sinal de emissão para o anel de período 200 nm comparado aos demais, como mostrado nos espectros da Figura 74. Esse resultado corrobora com aquele verificado para a simulação da Figura 42 na seção 5.2.3, na qual há máximo de transmissão óptica próximo a 980 nm (λ_0 de excitação). Maior passagem de luz contribui no aumento da emissão dos íons Er^{3+} .

Figura 67 - Imagens de microscopia confocal associadas à emissão dos íons de Érbio presentes no substrato de vidro telurito, através das redes de fendas (*gratings*) fabricadas em filme de Au excitadas por feixe de laser Ti:Sa de 980 nm. As imagens foram colhidas pelo fotodetector do microscópio, composto por 32 canais nos quais é possível decompor por intensidade luminosa a radiação emitida no espectro visível, para a geração das imagens. Na coluna da esquerda são apresentadas a emissão total da luz proveniente da área da nanoestrutura; na coluna central a emissão no verde; já a coluna da direita apenas a emissão no vermelho. Os períodos (p) da rede estão indicados na legenda em cada uma das amostras.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 68 - Análise espectral da emissão do Érbio no visível ao atravessar quatro diferentes redes de fendas em filme de Au. Os períodos das redes estão indicados na legenda.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 69 - Imagens de microscopia confocal associadas à emissão dos íons de Érbio presentes no substrato de vidro telurito, através das lentes fechadas fabricadas em filme de Au excitadas por feixe de laser Ti:Sa de 980 nm. As imagens foram colhidas pelo fotodetector do microscópio, composto por 32 canais nos quais é possível decompor por intensidade luminosa a radiação emitida no espectro visível, para a geração das imagens. Na coluna da esquerda são apresentadas a emissão total da luz proveniente da área da nanoestrutura; na coluna central a emissão no verde; já a coluna da direita apenas a emissão no vermelho. Os períodos (p) das lentes estão indicados na legenda em cada uma das amostras.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 70 - Análise espectral da emissão do Érbio no visível ao atravessar três lentes fechadas de períodos diferentes fabricadas em filme de Au. Os períodos estão indicados na legenda.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 71 - Imagens de microscopia confocal associadas à emissão dos íons de Érbio presentes no substrato de vidro telurito, através das lentes abertas fabricadas em filme de Au excitadas por feixe de laser Ti:Sa de 980 nm. As imagens foram colhidas pelo fotodetector do microscópio, composto por 32 canais nos quais é possível decompor por intensidade luminosa a radiação emitida no espectro visível, para a geração das imagens. Na coluna da esquerda são apresentadas a emissão total da luz proveniente da área da nanoestrutura; na coluna central a emissão no verde; já a coluna da direita apenas a emissão no vermelho. Os períodos (p) das lentes estão indicados na legenda em cada uma das amostras

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 72 - Análise espectral da emissão do Érbio no visível ao atravessar três lentes abertas de períodos diferentes fabricadas em filme de Au. Os períodos estão indicados na legenda.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 73 - Imagens de microscopia confocal associadas à emissão dos íons de Érbio presentes no substrato de vidro telurito, através de anéis concêntricos fabricados em filme de Au excitadas por feixe de laser Ti:Sa de 980 nm. As imagens foram colhidas pelo fotodetector do microscópio, composto por 32 canais nos quais é possível decompor por intensidade luminosa a radiação emitida no espectro visível, para a geração das imagens. Na coluna da esquerda são apresentadas a emissão total da luz proveniente da área da nanoestrutura; na coluna central a emissão no verde; já a coluna da direita apenas a emissão no vermelho. Os períodos (p) dos anéis estão indicados na legenda em cada uma das amostras

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 74 - Análise espectral da emissão do Érbio no visível ao atravessar três anéis concêntricos de períodos diferentes fabricadas em filme de Au. Os períodos de separação dos anéis estão indicados na legenda.

Fonte: Elaborada pelo autor

Os resultados resumidos neste capítulo mostram de forma clara através das imagens e da análise espectral que a interação radiação matéria em nano-escala através da mediação por SPP's pode ser analisada através da emissão no campo longínquo. Diferente da abordagem de se utilizar nanopartículas metálicas para localizar o campo de radiação nas proximidades do emissor quântico, as nanoestruturas criam um regime em que o acoplamento da radiação é muito intenso dependendo da posição deste com relação à superfície metálica. Como o substrato é homogeneamente dopado a superposição dos efeitos do acoplamento do ISP podem ser mascarados, fazendo com que efeitos tais como mudanças no formato da linha ou mesmo no tempo de vida (se fosse medido) não possam ser detectados. O microscópio confocal que utilizado tem resolução espacial da ordem de 300 nm, porém, somente 32 canais na região do visível o que impossibilita uma análise precisa do formato das linhas detectadas da emissão do Érbio.

Outro ponto relevante nas análises dos espectros da luz emitida pelo Érbio resultante das nanoestruturas é a de que há um sinal de *background* nos intervalos de comprimento de onda que não são associados às bandas de emissão do Érbio, principalmente para as estruturas de simetria circular. Esses intervalos compreendem as regiões 400-500 nm e 575-640 nm. Um background constante nesta região foi observado para estruturas fabricadas em vidros não dopadas utilizados como referência. Uma hipótese que explique a detecção do sinal nessas regiões, pode estar relacionado ao material redepositado (mistura de Ouro/prata e íons de Gálio) sobre as estruturas durante o processo de fabricação. Certamente a evidência que corrobore com essa hipótese é apresentada a partir das imagens de microscopia confocal referentes às lentes fechadas (Figura 69) e às lentes abertas (Figura 71). Nos canais de detecção do microscópio em que há mistura total das faixas de comprimentos de onda, correspondentes aos quadros da esquerda nessas duas figuras, é possível identificar regiões amarelas e alaranjadas localizadas principalmente nas bordas das amostras. Tais cores correspondem a materiais distintos ao Érbio presente no substrato que emite após excitação via feixe laser, dando origem ao sinal de *background* presente nos espectros para essas nanoestruturas. É interessante notar que nos casos das redes de fendas e anéis concêntricos fabricados no filme de Au, a detecção desse sinal ao longo dos espectros é nula ou quase inexistente, exibindo apenas o sinal de luminescência do Érbio. Ao verificar as imagens de microscopia para essas duas amostras (Figura 67 no caso das fendas e Figura 73 para os anéis), no quadro em que há a composição dos sinais de todos os canais no intervalo de comprimento de onda analisado, as regiões amarelas e alaranjadas são mínimas. Isso reforça ainda mais a hipótese de que os sinais fora das bandas do Érbio sejam

por conta do material re-depositado sobre as nanoestruturas. É possível que o material metálico re-depositado absorva dois fótons do laser de 980 nm gerando excitações nas bandas.

Na próxima seção apresentaremos as análises das medidas de conversão descendente das amostras, exibindo as bandas no infravermelho dos íons Er^{3+} presentes nos substratos de vidros teluritos, e como elas são influenciadas pelos plasmons de superfície.

7.3.2 Medidas da conversão descendente para as bandas no infravermelho do íon de Érbio através de SPPs confinados em nanoestruturas metálicas

As pesquisas com íon de Érbio ganharam um grande impulso devido a sua banda de emissão na região em 1,55 μm ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) já que corresponde ao comprimento de onda de menor atenuação das fibras ópticas de sílica, justificativa essa para sua aplicação em telecomunicações. A tecnologia para o amplificador óptico mais popular, os amplificadores a fibra dopado com Érbio (EDFA) cobrem somente uma pequena janela de baixa atenuação das fibras de sílica (da ordem de apenas 40 nm). Para incrementar a largura desta janela é sabido que amplificadores ópticos a base de vidros teluritos aumentam a mesma até 64 nm. Porém, uma limitação tecnológica é a integração opto-eletrônica, devido ao fato de que os componentes eletrônicos estão diminuindo em dimensões (atualmente na ordem de poucas dezenas de nanômetros), enquanto os componentes ópticos não, pelo mencionado acima. Partindo deste ponto o passo seguinte foi a verificação do acoplamento radiação matéria através das mesmas nanoestruturas estudadas no item anterior, só que detectando a radiação na região do infravermelho próximo.

O microscópio confocal utilizado nas medidas das bandas de emissão do Érbio no visível não tem capacidade de detecção para a emissão no infravermelho e para tanto utilizamos o sistema de micro-luminescência MICOS da Horiba® que utiliza o detector Synapse do qual é possível identificar sinais no intervalo entre 900 nm até 1700 nm. Excitamos as amostras com incidência normal, um feixe laser 980 nm de potência 2 mW. Não há como comparar quantitativamente com o sinal obtido na região visível, porém, qualitativamente o sinal no infravermelho é muito mais intenso (estimamos da ordem de 50x) quando comparado com as bandas no visível. O sistema MICOS tem a vantagem de ter resolução espectral melhor (~ 1 nm), porém, a resolução espacial é da ordem de 2 μm e o laser de bombeio não é polarizado. Na Figura 75 e na Figura 76 mostramos, respectivamente, os resultados obtidos para estruturas periódicas (fendas e anéis concêntricos) fabricados em filmes de Au e Ag.

Figura 75 – Espectros de emissão originados da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ excitado com laser de 980 nm (potência de 2 mW) através das estruturas periódicas compostas por fendas (à esquerda) e anéis (à direita) fabricado em filme de Ouro.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 76 – Espectros de emissão originados da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ excitado com laser de 980 nm (potência de 2 mW) através de estruturas periódicas compostas por fendas (à esquerda) e anéis (à direita) fabricado em filme de Prata.

Fonte: Elaborada pelo autor

Nas simulações que foram realizadas observamos que estas estruturas tem uma transmissão alta na região da emissão do Érbio. Mostramos na Figura 77 e na Figura 79 duas imagens de emissão das estruturas com a intensidade integrada na região de 1450 a 1650 nm. Fica evidente que a resolução espacial é muito inferior à do microscópio confocal, porém foi observado uma possível evidência de modificação no espectro de emissão devido ao acoplamento do íon com os SPP's da rede. Na estrutura de fendas com período de 700 nm (tanto para Au como Ag) a transição relativa aos desdobramentos Stark da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ com comprimento de onda de 1500 nm tem um aumento considerável. Nos espectros coletados no centro (Figura 78 e Figura 80) da estrutura (maior densidade de do campo gerado pelo SPP) e no canto (menor densidade de SPP) mostram este efeito com maior intensidade na para a Ag.

Figura 77 – Mapa de intensidades da banda no infravermelho do Érbio através da rede de fendas fabricadas em filme de Ouro com periodicidade 400 nm. A área delimitada pelo quadrado indica a posição relativa.
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 78 – Intensidades normalizadas da emissão do Érbio no infravermelho através da rede de fendas em filme de Ouro com periodicidade 400 nm medidas no centro e no canto inferior direito da nanoestrutura.
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 79 - Mapa de intensidades da banda no infravermelho do Érbio através da rede de fendas fabricadas em filme de Prata com periodicidade 700 nm. A área delimitada pelo quadrado indica a posição relativa.
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 80 – Intensidades normalizadas da emissão do Érbio no infravermelho através da rede de fendas em filme de Prata com periodicidade de 700 nm, medidas no centro e no canto inferior direito da nanoestrutura.
Fonte: Elaborada pelo autor

Variando-se o laser de bombeio (Figura 81) também observamos este mesmo efeito. O sinal obtido com o laser de bombeio de 405 nm é muito menor que os obtidos com os lasers de 660 nm e 980 nm (mais intenso) devido à baixa transmissão das estruturas nesta faixa do espectro. Mesmo não conseguindo verificar a polarização da radiação detectada no sistema têm-se a certeza de que os processos envolvidos são mediados por SPP's já que o laser de bombeio (980 nm) e a detecção (1530 nm) estão muito acima do limite clássico de Abbe.

Figura 81 – Espectros normalizados da emissão dos íons de Érbio através da rede de fendas fabricadas em filme de Prata de periodicidade 700 nm, excitados com três tipos de feixe laser: 980 nm (curva em azul com 2 mW), 660 nm (curva em vermelho com 10 mW) e 405 nm (curva em preto com 100 mW)

Fonte: Elaborada pelo autor

8 Conclusões e perspectivas

A proposta inicial foi a de criar uma plataforma para o estudo da interação da radiação com a matéria em nanoescala através da mediação exclusiva por campos de SPP's em interfaces metal-dielétrico. Diferente de sistemas, como por exemplo pontos quânticos semicondutores, íons terras-raras são excelentes candidatos a emissores quânticos principalmente devido à alta taxa de emissão a temperatura ambiente. A abordagem mais utilizada na literatura para o estudo da interação entre emissores quânticos e SPP's faz uso de ressonâncias plasmônicas localizadas em nano-partículas metálicas. Neste sistema o plasmon-polariton gerado pela nanopartícula incrementa o campo de radiação nas proximidades do emissor, modificando as taxas de recombinação de transições eletrônicas. Nanopartículas metálicas geram ressonâncias plasmônicas bem localizadas e geralmente centradas na frequência de bombeio, sendo assim muito pouco provável que o dipolo induzido no emissor excite um modo da nano-partícula. O uso de estruturas geométricas planares desenhadas no sistema metal-dielétrico apresenta ressonâncias plasmônicas que podem ser moduladas através dos parâmetros geométricos do sistema, além das propriedades ópticas dos materiais (índice de refração do dielétrico e permissividade do metal). Neste sistema dipolos induzidos podem gerar SPP's transferindo diretamente a energia para o modo plasmônico da cavidade. Como esta transferência não é um processo radiativo e a detecção do campo próximo é de difícil implementação, pode-se utilizar a mesma estrutura que gerou a excitação para a detecção da radiação no campo longínquo.

Para alcançarmos os objetivos iniciais propostos foram desenvolvidas as seguintes etapas:

1 - Sintetize do material com ganho que garantisse a interação dos íons terras-raras com os plasmons acoplados às nanoestruturas metálicas. Esta etapa foi realizada com sucesso, com a obtenção das matrizes de vidros Teluritos que apresentaram altos índices de refração (entre 1,8 e 2,2) na faixa visível do espectro eletromagnético, favorecendo o confinamento da luz no interior dessas amostras que serviram depois como substrato para os filmes metálicos por onde as nanoestruturas foram fabricadas.

2 - Fabricar um sistema no qual seria possível investigar fenômenos de interação radiação-matéria em nanoescala através da radiação emitida no campo longínquo.

3 - Mostrar que os processos no sistema proposto são devidos a interação entre dipolo/modo da cavidade.

4 - Detectar regimes de acoplamento para as diferentes estruturas a partir de propriedades coletadas pela radiação emitida.

Quanto aos três primeiros objetivos estes foram alcançados na sua totalidade. Observamos modificações nos espectros de emissão que podem ser originados do regime de acoplamento forte entre o íon e a rede metálica, porém como o íon está diluído em todo o *bulk* do substrato o nível de acoplamento varia e isto deve diminuir os efeitos de interação íon-plasmon.

A detecção do plasmon gerado na região do infravermelho certamente abre a possibilidade de trabalhos que utilizem Érbio para guiar "luz" em nanoescala e a conseqüente integração deste sistema com eletrônica convencional.

A detecção de regimes de acoplamento forte pode ser investigada partindo-se da análise temporal da radiação detectada integrando a técnica de micro-luminescência com análise temporal.

Uma característica que foi observada e que é intrínseca às nanoestruturas, independentemente do substrato no qual as mesmas foram fabricadas, é a da luminescência da cavidade plasmônica mediante a excitação através de dois fótons. Especula – se que a origem desse fenômeno esteja associada ao processo de conversão ascendente do modo do campo plasmônico gerado pelas cavidades que formam as nanoestruturas próximo à superfície do metal. Medidas realizadas no microscópio confocal para diferentes comprimentos de onda de excitação apresentadas na Figura 82 mostram a luminescência intrínseca da nanoestrutura.

Figura 82 – Curvas de luminescência do conjunto de anéis concêntricos fabricados em filme de Au no substrato não dopado para diferentes comprimentos de onda de excitação (à esquerda). Imagem de microscopia confocal da amostra referente à luminescência medida (à direita). Na imagem em questão a nanoestrutura é excitada por um feixe em 980 nm e a luminescência possui um sinal próximo a 655 nm.

Fonte: Elaborada pelo autor

No intervalo entre 400-525 nm para as curvas de luminescência apresentadas na figura anterior são verificados picos associados à geração de segundo harmônico. Esse é um efeito de que tais nanoestruturas também podem servir de plataforma em análises de efeitos não lineares em nano escala.

Acima de 525 nm observa-se um sinal de luminescência da nanoestrutura relacionado com um processo de absorção simultânea de dois fótons, excitando elétrons até o nível de Fermi do metal (no caso do Ouro é próximo à 2,2 eV) na banda de condução, e que sofrem recombinação radiativa através do decaimento de plasmons confinados em luz. Os modos ressonantes devido a esse plasmon aumentam a densidade de estados eletrônicos sobre certos níveis de energia que podem originar emissões que não seriam detectadas caso houvesse apenas um filme metálico simples (já que resultados semelhantes também foram obtidos para estruturas fabricadas em filme de Prata). O diagrama da Figura 83 ilustra o processo descrito.

Figura 83 – Diagrama ilustrativo do processo de emissão de um plasmon a partir da absorção de dois fótons. A energia de Fermi para o Ouro é próxima de 2,2 eV.

Fonte: Elaborada pelo autor

A banda de luminescência associada à emissão de plasmon, como a observada no gráfico da Figura 82 é um potencial canal de acesso para interação entre o campo plasmônico e a banda de emissão do Érbio na região do vermelho (centrada próximo à 657 nm), abrindo oportunidades para análises futuras nesse sistema.

Referências

- 1 GRAMOTNEV, D. K.; BOZHEVOLNYI, S. I. Nanofocusing of electromagnetic radiation. **Nature Photonics**, v. 8, n. 1, p. 13–22, 2013.
- 2 BORISKINA, S. V.; GHASEMI, H.; CHEN, G. Plasmonic materials for energy: from physics to applications. **Materials Today**, v. 16, n. 10, p. 375–386, 2013.
- 3 WEINER, J. The physics of light transmission through subwavelength apertures and aperture arrays. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, n. 6, p. 1–19, 2009.
- 4 SRITURAVANICH, W. Plasmonic nanolithography. **Nano Letters**, v. 4, n. 6, p. 1085–1088, 2007.
- 5 KAWATA, S.; INOUE, Y.; VERMA, P. Plasmonics for near-field nano-imaging and superlensing. **Nature Photonics**, v. 3, n. 7, p. 388–394, 2009.
- 6 ASADCHY, V. S. et al. Broadband reflectionless metasheets: frequency-selective transmission and perfect absorption. **Physical Review X**, v. 5, n. 3, p. 31005, 2015.
- 7 RIVERA, V. A. G. et al. Light Transmission via subwavelength apertures in metallic thin films. In: KIM, K. Y. (Ed.). **Plasmonic-principles and applications**. Rijeka: Intech, 2012. p. 157–182.
- 8 BETHE, H. A. Theory of diffraction by small holes. **Physical Review**, v. 66, n. 7–8, p. 163–182, 1944.
- 9 BORN, M.; WOLF, E. **Principles of optics - electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light**. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- 10 KIM, T. J. et al. Control of optical transmission through metals perforated with subwavelength hole arrays. **Optics Letters**, v. 24, n. 4, p. 256–258, 1999.
- 11 FANO, U. The theory of anomalous diffraction gratings and of quasi-stationary waves on metallic surfaces (Sommerfeld's waves). **Journal of the Optical Society of America**, v. 31, n. 3, p. 213–222, 1941.
- 12 RICH, R. L.; MYSZKA, D. G. Survey of the 2009 commercial optical biosensor literature. **Journal of Molecular Recognition**, v. 24, n. 6, p. 892–914, 2011.
- 13 GÓMEZ, D. E. et al. Surface plasmon mediated strong exciton-photon coupling in semiconductor nanocrystals. **Nano Letters**, v. 10, n. 1, p. 274–278, 2010.
- 14 VÄKEVÄINEN, A. I. et al. Plasmonic surface lattice resonances at the strong coupling regime. **Nano Letters**, v. 14, n. 4, p. 1721–1727, 2014.
- 15 WURTZ, G. A. et al. Molecular plasmonics with tunable exciton-plasmon coupling strength in J-aggregate hybridized Au nanorod assemblies. **Nano Letters**, v. 7, n. 5, p. 1297–1303, 2007.

- 16 MARTÍN-CANO, D. et al. Resonance energy transfer and superradiance mediated by plasmonic nanowaveguides. **Nano Letters**, v. 10, n. 8, p. 3129–3134, 2010.
- 17 DEROM, S. et al. Single-molecule controlled emission in planar plasmonic cavities. **Physical Review B - condensed matter and materials physics**, v. 89, p. 35401-1-35401–8, 2014.
- 18 NUSINSKY, I.; HARDY, A. A. Analysis of the effect of upconversion on signal amplification in erbium-doped fiber amplifiers (EDFAs). **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 39, n. 4, p. 548–554, 2003.
- 19 MUNASINGHE, H. T. et al. Lead-germanate glasses and fibers: a practical alternative to tellurite for nonlinear fiber applications. **Optical Materials Express**, v. 3, n. 9, p. 1488, 2013.
- 20 SABADEL, J. C. et al. Structural and nonlinear optical characterizations of tellurium oxide-based glasses: $\text{TeO}_2\text{-BaO-TiO}_2$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 132, n. 132, p. 411–419, 1997.
- 21 CHEN, P. et al. Ratiometric captopril assay based on the recovery of the Bi (III)-quenched yellow fluorescence of dually emitting carbon nanodots. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 6, p. 2227–2230, 2017.
- 22 WENG, K. C. et al. Targeted tumor cell internalization and imaging of multifunctional quantum dot-conjugated immunoliposomes in vitro and in vivo. **Nano Letters**, v. 8, n. 9, p. 2851–2857, 2008.
- 23 TANABE, S. Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 259, n. 1–3, p. 1–9, 1999.
- 24 RIVERA, V. A. G. et al. **Collective plasmon-modes in gain media: quantum emitters and plasmonics nanostructures**. New York: Springer, 2015.
- 25 WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic properties of rare earths**. New York: John Wiley, 1965.
- 26 SHORTLEY, G. H. The computation of quadrupole and magnetic-dipole transition probabilities. **Physical Review**, v. 57, p. 225–234, 1940.
- 27 VAN VLECK, J. H. The puzzle of rare-earth spectra in solids. **Journal of Physical Chemistry**, v. 41, p. 67–80, 1937.
- 28 RIVERA, V. A. G.; BARBOSA, L. C. Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped sodium-modified tellurite glasses for use as optical amplifiers at 1540nm. **Journal of Luminescence**, v. 156, p. 116–123, 2014.
- 29 JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.
- 30 OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.

- 31 SEKIYA, T. et al. Raman spectra of MO_{1/2}-TeO₂ (M=Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 144, p. 128–144, 1992.
- 32 SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; OHTSUKA, A. Raman spectra of MO - TeO₂ (M = Mg , Sr , Ba and Zn) glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 168, n. 1–2, p. 106–114, 1994.
- 33 PAUL, A. **Chemistry of glasses**. New York: Chapman and Hall, 1982.
- 34 JHA, A. et al. Rare-earth ion doped TeO₂ and GeO₂ glasses as laser materials. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 8, p. 1426–1491, 2012.
- 35 MAZURIN, O. V.; STRELTSINA, M. V.; SHVAIKO-SHVAIKOVSKAYA, T. P. **Handbook of glass data: silica glass and binary silicate glasses, part A**. New York: Elsevier, 1983.
- 36 HIMEI, Y. et al. Coordination change of Te atoms in binary tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 177, n. 2, p. 164–169, 1994.
- 37 MASSERA, J. et al. Processing of tellurite-based glass with low OH content. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 1, p. 130–136, 2011.
- 38 MONTEIRO, G. et al. Optical and spectroscopic properties of germanotellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 14, p. 2695–2701, 2011.
- 39 RIVERA, V. A. G. et al. Control of the radiative properties via photon-plasmon interaction in Er³⁺-Tm³⁺-codoped tellurite glasses in the near infrared region. **Optics Express**, v. 22, n. 17, p. 21122, 2014.
- 40 RAMACHARI, D.; RAMA MOORTHY, L.; JAYASANKAR, C. K. Gain properties and concentration quenching of Er³⁺-doped niobium oxyfluorosilicate glasses for photonic applications. **Optical Materials**, v. 36, n. 4, p. 823–828, 2014.
- 41 SCHWEIZER, T. et al. Optical measurement of narrow band rare-earth 4f levels with energies greater than the bandgap of the host. **Physical Review Letters**, v. 80, n. 7, p. 1537–1540, 1998.
- 42 CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺. **Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 10, p. 4424–4442, 1968.
- 43 NALIN, M. et al. Materiais vítreos e luz: parte 1. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 732–737, 2016.
- 44 RIVERA, V. A. G. et al. Expanding broadband emission in the near-IR via energy transfer between Er³⁺-Tm³⁺ co-doped tellurite-glasses. **Journal of Luminescence**, v. 145, p. 787–792, 2014.
- 45 JHA, A.; SHEN, S.; NAFTALY, M. Structural origin of spectral broadening of 1.5-μm emission in Er³⁺-doped tellurite glasses. **Physical Review B**, v. 62, n. 10, p. 6215–6227, 2000.

- 46 GEBAVI, H. et al. Spectroscopic investigation and optical characterization of novel highly thulium doped tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 9, p. 548–555, 2009.
- 47 YADAV, A. K.; SINGH, P. A Review on structure of glasses by raman spectroscopy. **RSC Advances**, v. 5, p. 67583–67609, 2015.
- 48 RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, n. 3048, p. 501–502, 1928.
- 49 PIETRUCCHI, F.; CARAVATI, S.; BERNASCONI, M. TeO₂ glass properties from first principles. **Physical Review B**, v. 78, n. 6, p. 1–16, 2008.
- 50 HATTORI, Y.; OTSUKA, M. Analysis of the stabilization process of indomethacin crystals via pi-pi and CH-pi interactions measured by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. **Chemical Physics Letters**, v. 661, n. September, p. 114–118, 2016. doi.org/10.1016/j.cplett.2016.08.072
- 51 GHOSH, G. Sellmeier coefficients and chromatic dispersions for some tellurite glasses **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 10, p. 2828-2830, 1995.
- 52 BOIVIN, M. et al. Germanate-tellurite composite fibers with a high-contrast step-index design for nonlinear applications. **Optical Materials Express**, v. 4, n. 8, p. 1740, 2014.
- 53 JOSHI, P.; SHEN, S.; JHA, A. Er³⁺ -doped boro-tellurite glass for optical amplification in the 1530-1580 nm. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 8, p. 83543-1-83543–7, 2008.
- 54 WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical Materials**, v. 3, n. 3, p. 187–203, 1994.
- 55 JOUBERT, M. F.; GUY, S.; JACQUIER, B. Model of the photon-avalanche effect. **Physical Review B**, v. 48, n. 14, p. 10031–10037, 1993.
- 56 ARAHIRA, S. et al. Successive excited-state absorption through a multistep process in highly Er³⁺ -doped fiber pumped by a 1.48-microm laser diode. **Optics Letters**, v. 17, n. 23, p. 1679–81, 1992.
- 57 DE CAMARGO, A. S. S.; NUNES, L. A. D. O. Técnica de bombeio e prova para medidas de absorção de estado excitado e de emissão estimulada, em materiais sólidos dopados com íons terras raras. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2083–2090, 2008.
- 58 RISEBERG, L. A.; MOOS, H. W. Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals. **Physical Review**, v. 174, n. 2, p. 429–438, 1968.
- 59 HRUBÝ, A. Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA. **Czechoslovak Journal of Physics**, v. 22, n. 11, p. 1187–1193, 1972.
- 60 MAIER, S. **Plasmonics: fundamentals and applications**. New York: Springer, 2007.
- 61 KRETSCHMANN, E.; RAETHER, H. Radiative decay of non radiative surface plasmons

excited by light. **Journal of Physical Sciences**, v. 23, n. 12, p. 2135–2136, 1968.

62 WEINER, J. The electromagnetics of light transmission through subwavelength slits in metallic films. **Optics Express**, v. 19, n. 17, p. 16139–16153, 2011.

63 CHANG, S.-H.; GRAY, S.; SCHATZ, G. Surface plasmon generation and light transmission by isolated nanoholes and arrays of nanoholes in thin metal films. **Optics Express**, v. 13, n. 8, p. 3150–3165, 2005.

64 FENG, D. et al. Three-dimensional planar metallic lenses based on concentric rings with modulated subwavelength width. **Journal of Electromagnetic Analysis and Applications**, v. 4, n. December, p. 485–491, 2012. doi.org/10.4236/jemaa.2012.412068

65 FERRI, F. A. et al. Influence of film thickness on the optical transmission through subwavelength single slits in metallic thin films. **Applied Optics**, v. 50, n. 31, p. G11–G16, 2011.

66 SCHRÖTER, U.; HEITMANN, D. Surface-plasmon-enhanced transmission through metallic gratings. **Physical Review B**, v. 58, n. 23, p. 15419–15421, 1998.

67 POPOV, E. et al. Theory of light transmission through subwavelength periodic hole arrays. **Physical Review B**, v. 62, n. 23, p. 16100–16108, 2000.

68 ANDREWARTHA, J. R.; FOX, J. R.; WILSON, I. J. Further properties of lamellar grating resonance anomalies. **Optica Acta**, v. 26, n. 2, p. 197–209, 1979.

69 WOOD, R. W. On a Remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. **Proceedings of the Physical Society of London**, v. 18, n. 1, p. 269–275, 1902.

70 BARNES, W. et al. Physical origin of photonic energy gaps in the propagation of surface plasmons on gratings. **Physical Review B**, v. 54, n. 9, p. 6227–6244, 1996.

71 KRETSCHMANN, M.; MARADUDIN, A. Band structures of two-dimensional surface-plasmon polaritonic crystals. **Physical Review B**, v. 66, n. 24, p. 1–8, 2002.

72 BRAVO-ABAD, J. et al. How light emerges from an illuminated array of subwavelength holes. **Nature**, v. 2, n. February, p. 120–123, 2006.

73 KEKATPURE, R. D. et al. Solving dielectric and plasmonic waveguide dispersion relations on a pocket calculator. **Optics Express**, v. 17, n. 26, p. 508–511, 2009.

74 MEDINA, F.; MESA, F. Extraordinary transmission through arrays of electrically small holes from a circuit theory perspective. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 56, n. 12, p. 3108–3120, 2008.

75 GARCIA-VIDAL, F. J. et al. Light passing through subwavelength apertures. **Reviews of Modern Physics**, v. 82, n. 1, p. 729–787, 2010.

76 DE ABAJO, F. J. G. Colloquium: Light scattering by particle and hole arrays. **Reviews of Modern Physics**, v. 79, n.4 October, p. 1267–1290, 2007.

- 77 SCHERR, M.; BARROW, M.; PHILLIPS, J. Long-wavelength infrared transmission filters via two-step subwavelength dielectric gratings. **Optics Letters**, v. 42, n. 3, p. 518–521, 2017.
- 78 BALANIS, C. **Advanced engineering electromagnetics**. 2nd ed. New York: John Wiley, 2012.
- 79 EBBESEN, T. W. et al. Theory of extraordinary optical transmission through subwavelength hole arrays. **Nature**, v. 391, n. 6, p. 667–669, 1998.
- 80 KERN, W. The evolution of silicon wafer cleaning technology. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 6, p. 1887–1892, 1990.
- 81 SILVA, O. B. **Geração e propagação de ondas de superfície em fendas metálicas de dimensões menores que o comprimento de onda**. 2012. 148 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos 2012.
- 82 SILVA, O. B. et al. **Quantum-plasmonic interaction: emission enhancement of Er^{3+} - Tm^{3+} co-doped tellurite glass via tuning nanobowtie**. In: STOCKMAN, M. (Ed.) **PLASMONICS: metallic nanostructures and their optical properties**, San Diego: SPIE, 2013 doi: 10.1117/122024561.
- 83 VOLKERT, C. A.; MINOR, A. M. Focused ion beam microscopy and micromachining. **MRS Bulletin**, v. 32, n. 5, p. 389–399, 2007.
- 84 TSENG, A. A. Recent developments in micromilling using focused ion beam technology. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 14, n. 4, p. R15–R34, 2004.
- 85 GIERAK, J. Focused ion beam technology and ultimate applications. **Semiconductor Science and Technology**, v. 24, n. 4, p. 1–23, 2009.
- 86 GIANNUZZI, L. A.; STEVIE, F. A. A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation. **Micron**, v. 30, n. 3, p. 197–204, 1999.
- 87 BRATIFICH, R. **Fabricacao e caracterizacao de nanoestruturas metalicas para aplicacoes em dispositivos plasmônicos**. 2015. 150 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos Universidade de São Paulo, São Carlos 2015.
- 88 BOZHEVOLNYI, S. I.; SØNDERGAARD, T. General properties of slow-plasmon resonant nanostructures: nano-antennas and resonators. **Optics Express**, v. 15, n. 17, p. 10869–10877, 2007.
- 89 CROZIER, K. B. et al. Optical antennas : resonators for local field enhancement. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 7, p. 4632–4642, 2003.
- 90 ZENG, S. et al. Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 10, p. 3426–52, 2014.
- 91 XIE, X.; CAHILL, D. G. Thermometry of plasmonic nanostructures by anti-S Stokes electronic Raman scattering. **Applied Physics Letters**, v. 109, n. 18, p. 183104-1-5, 2016.

- 92 JAHN, M. et al. Plasmonic nanostructures for surface enhanced spectroscopic methods. **Analyst**, v. 141, n. 3, p. 756–793, 2015.
- 93 HAN, Z. et al. On-Chip detection of radiation guided by dielectric-loaded plasmonic waveguides. **Nano Letters**, v. 15, n. 1, p. 476–480, 2015.
- 94 BERWEGGER, S. et al. Light on the tip of a needle: plasmonic nanofocusing for spectroscopy on the nanoscale. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 7, p. 945–952, 2012.
- 95 PARK, W.; LU, D.; AHN, S. Plasmon enhancement of luminescence upconversion. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 10, p. 2940–2962, 2015.
- 96 MENG, L.; ZHANG, Y.; YAM, C. Multiscale study of plasmonic scattering and light trapping effect in silicon nanowire array solar cells. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 8, n. 3, p. 571–575, 2017.
- 97 BRONGERSMA, M. L. **Surface plasmon nanophotonics**. New York: Springer, 2007.
- 98 GONZALEZ-TUDELA, A. et al. Reversible dynamics of single quantum emitters near metal-dielectric interfaces. **Physical Review B**, v. 89, n. 4, p. 1–5, 2014.
- 99 BARNES, W. L. Fluorescence near interfaces: the role of photonic mode density. **Journal of Modern Optics**, v. 45, n. 4, p. 661–699, 1998.
- 100 RIVERA, V. A. G. et al. Localized surface plasmon resonance interaction with Er^{3+} -doped tellurite glass. **Optics Express**, v. 18, n. 24, p. 25321–25328, 2010.
- 101 ZHANG, Y. F. et al. Band structure and oscillatory electron-phonon coupling of Pb thin films determined by atomic-layer-resolved quantum-well states. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 9, p. 20–23, 2005.
- 102 HOFMANN, C. E.; GARCIA DE ABAJO, F. J.; ATWATER, H. A. Enhancing the radiative rate in III-V semiconductor plasmonic core-shell nanowire resonators. **Nano Letters**, v. 11, n. 2, p. 372–376, 2011.
- 103 KARAVELI, S.; ZIA, R. Spectral tuning by selective enhancement of electric and magnetic dipole emission. **Physical Review Letters**, v. 106, n. 19, p. 1–4, 2011.
- 104 ZHOU, W. et al. Lasing action in strongly coupled plasmonic nanocavity arrays. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 7, p. 506–11, 2013.
- 105 ZHOU, W.; ODOM, T. W. Tunable subradiant lattice plasmons by out-of-plane dipolar interactions. **Nature Nanotechnology**, v. 6, n. 7, p. 423–427, 2011.
- 106 FINAZZI, M.; CICCACCI, F. Plasmon-photon interaction in metal nanoparticles: Second-quantization perturbative approach. **Physical Review B**, v. 86, n. 3, p. 1–9, 2012.
- 107 RIVERA, V. A. G. et al. Optical gain medium for plasmonic devices. In: DIGONNET, M.J.F.; JIANG, S.; DRIES, J.C. (Ed.) **Optical components and materials X**. San Diego: SPIE, 2013, v. 8621. doi: 10.1117/12.2004596

108 PANG, Y.; GENET, C.; EBBESEN, T. W. Optical transmission through subwavelength slit apertures in metallic films. **Optics Communications**, v. 280, n. 1, p. 10–15, 2007.

109 WEINER, J.; NUNES, F. D. High-frequency response of subwavelength-structured metals in the petahertz domain. **Optics Express**, v. 16, n. 26, p. 21256–21270, 2008.

Publicações realizadas durante a pesquisa

Livro:

RIVERA, V.A.G.; SILVA, O.B.; LEDEMI, Y.; MESSADDEQ, Y.; MAREGA JR., E. **Collective plasmon-modes in gain media: quantum emitters and plasmonic nanostructures**. New York: Springer, 2015. 130 p.

Apresentações em congressos

SILVA, O.B.; RIVERA, V.A.G.; PRATAVIEIRA, S.; MAREGA JR., E. Luminescence upconversion of Er^{3+} doped tellurite glass through subwavelength metallic nanostructures. In: 7th International conference on metamaterials, photonic crystals and plasmonics, 2016, Malaga (Spain).

SILVA, O.B.; RIVERA, V.A.G.; MAREGA JR., E. Engineering of the extraordinary optical transmission of metallic gratings via Erbium doped tellurite glass. In: FREYNMAN, G. U. et al.(Ed.) **Advanced fabrication technologies for micro/nano optics and photonics VIII**. San Francisco (USA): SPIE, 2015. Proceedings SPIE v.9374.

Proceedings em congressos internacionais:

SILVA, O.B.; RIVERA, V.A.G.; FERRI, F.A.; LEDEMI, Y.; ZANATTA, A.R.; MESSADDEQ, Y.; MAREGA JR., E. Quantum plasmonic interaction: emission enhancement of Er^{3+} - Tm^{3+} co-doped tellurite glass via tuning nanobowtie. In: STOCKMAN, M. I. **Plasmonics: Metallic nanostructures and their optical properties XI**. San Diego: SPIE Digital Library, 2013. Proceedings SPIE v.8809. doi: 10.1117/12.2024561.

Apêndice A – Expansão de multipolos do campo eletromagnético

Na seção 2.4 quando foram apresentados os elementos da teoria de Judd-Ofelt, havia contribuições devido aos momentos de dipolo elétrico e magnético para os processos de emissão radiativa das terras-raras. Neste apêndice abordaremos a origem desses elementos à partir da expansão do campo eletromagnético e aplicando as propriedades de Harmônicos Esféricos, que darão origem à regra de paridade entre os termos de multipolos.

As Equações de Maxwell dos campos que se propagam no vácuo são:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (\text{A.2})$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (\text{A.3})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{A.4})$$

Presumindo que são válidas as relações entre os campos e o potencial vetorial $\mathbf{A}$:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (\text{A.5})$$

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (\text{A.6})$$

Considerando também a hipótese que a dependência temporal dos campos é harmônica, isto é, proporcional à $e^{-i\omega t}$. Assim, as últimas equações são reescritas como:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{A.7}) \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (\text{A.8})$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = -ik\mathbf{E} \quad (\text{A.9}) \quad \nabla \times \mathbf{E} = ik\mathbf{B} \quad (\text{A.10})$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (\text{A.11}) \quad \mathbf{E} = ik\mathbf{A} \quad (\text{A.12})$$

Onde escrevemos $k = \frac{\omega}{c}$. Atuando o rotacional sobre as equações (A.9), (A.10) e (A.11) e aplicando o calibre de Coulomb ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$), obteremos a equação de Helmholtz para os campos e o potencial vetorial:

$$(\nabla^2 + k^2)\mathbf{E}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.13})$$

$$(\nabla^2 + k^2)\mathbf{B}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.14})$$

$$(\nabla^2 + k^2)\mathbf{A}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.15})$$

Podemos generalizar as três últimas equações em termos da Eq. de Helmholtz em sua forma escalar:

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.16})$$

A Eq. (A.16) escrita em termos de coordenadas esféricas pode ser separada em duas partes: uma dependente de r e outra em termos de θ e φ . As soluções para a parte angular são dadas em termos dos harmônicos esféricos. Dessa maneira:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \sum_{lm} f_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{A.17})$$

Ao substituir (A.17) em (A.16) e fazendo a substituição de variável $u_l(r) = \sqrt{r} f_l(r)$, obteremos a equação de Bessel:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} + k^2 - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{r^2} \right] u_l(r) = 0 \quad (\text{A.18})$$

Assim, a solução geral da Eq. de Helmholtz é dada em termos das funções de Bessel, que por sua vez são soluções da equação diferencial anterior. Portanto:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm}^1 h_l^1(kr) + A_{lm}^2 h_l^2(kr)] Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{A.19})$$

$h_l^1(kr)$ e $h_l^2(kr)$ são funções esféricas de Hankel de 1ª e 2ª espécie; A_{lm}^1 e A_{lm}^2 são coeficientes determinados a partir das condições de contorno do problema. No lugar das funções de Hankel, podemos escrever $\psi(\vec{r})$ em termos das funções esféricas de Bessel:

$$h_l^1(kr) = j_l(kr) + in_l(kr) \quad \text{e} \quad h_l^2(kr) = j_l(kr) - in_l(kr)$$

Logo, qualquer produto da forma $f_l(kr)Y_{lm}(\theta, \varphi)$, onde $f_l(kr)$ é dada via função de Bessel, irá satisfazer a Eq. (A.16), ou seja:

$$(\nabla^2 + k^2)f_l(kr)Y_{lm}(\theta, \varphi) = 0 \quad (\text{A.20})$$

Considere agora o comutador entre operador de momento angular orbital $\hat{L}$, com o operador laplaciano $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{r^2}$. Uma vez que $\hat{L}$ opera apenas na parte angular e L^2 comuta com todas as componentes de $\hat{L}$, temos que:

$$[\hat{L}, \nabla^2] = 0 \quad (\text{A.21})$$

Consequência disso é que ao atuar o operador de momento angular na Eq. (A.20), teremos:

$$\hat{L} (\nabla^2 + k^2) f_l(kr) Y_{lm}(\theta, \varphi) = (\nabla^2 + k^2) f_l(kr) \hat{L} Y_{lm}(\theta, \varphi) = 0 \quad (\text{A.22})$$

Disso, concluímos que $f_l(kr) \hat{L} Y_{lm}(\theta, \varphi)$ satisfaz a Eq. de Helmholtz. Uma das soluções possíveis pode ser escrita como:

$$\mathbf{B}_E(l, m, r) = f_l(kr) \hat{L} Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{l(l+1)} f_l(kr) \mathbf{Y}_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{A.23})$$

O campo elétrico equivalente é obtido via equações de Maxwell:

$$\mathbf{E}_E(l, m, r) = \frac{i}{k} \nabla \times \mathbf{B}_E(l, m, r) \quad (\text{A.24})$$

E a relação de transversalidade exige que:

$$\vec{r} \cdot \mathbf{B}_E(l, m, r) = 0 \quad (\text{A.25})$$

O campo eletromagnético caracterizado pelas equações (A.23), (A.24) e (A.25) é conhecido como um campo de polarização TM de ordem l . Entretanto, a transversalidade não se aplica às componentes do campo elétrico, que pode apresentar componentes não nulas na direção radial. Tal campo é, portanto, designado como um multipolo elétrico de ordem l . Uma vez que $f_l(kr) \hat{L} Y_{lm}(\theta, \varphi)$ é uma solução da Eq. de Helmholtz, ela também serve como solução para Eq. (A.13). Temos também um segundo conjunto de soluções:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{E}_M(l, m, r) = f_l(kr) \hat{L} Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{array} \right. \quad (\text{A.26})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{B}_M(l, m, r) = -\frac{i}{k} \nabla \times \mathbf{E}_M(l, m, r) \end{array} \right. \quad (\text{A.27})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{r} \cdot \mathbf{E}_M(l, m, r) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{A.28})$$

Nesse caso, temos um campo de multipolo magnético de ordem l , ou modo TE, cujas componentes de $\mathbf{B}_M$ podem apresentar partes radiais não nulas, mas as componentes de $\mathbf{E}_M$ o

são. A solução geral da Eq. de Helmholtz para o campo eletromagnético é expressa como uma superposição de multipolos elétricos e magnéticos de todas as ordens:

$$\mathbf{B}(\vec{r}) = \sum_{lm} [a_E(l, m)\mathbf{B}_E(l, m, r) + a_M(l, m)\mathbf{B}_M(l, m, r)] \quad (\text{A.29})$$

$$\mathbf{E}(\vec{r}) = \sum_{lm} [a_E(l, m)\mathbf{E}_E(l, m, r) + a_M(l, m)\mathbf{E}_M(l, m, r)] \quad (\text{A.30})$$

Os coeficientes a_E e a_M das fontes e das condições de contorno que determinam o sistema. Uma vez que a paridade dos harmônicos esféricos é expressa por $(-1)^l$, então, a mesma propriedade é definida para os campos $\mathbf{B}_E(l, m, r)$ e $\mathbf{E}_M(l, m, r)$, pois os campos são escritos em termos dos harmônicos esféricos. Vamos representar a paridade do campo pela notação $\pi[\text{campo}]$. Temos que:

$$\pi[\mathbf{B}_E(l, m, r)] = \pi[\mathbf{E}_M(l, m, r)] = (-1)^l \quad (\text{A.31})$$

Além disso, como $\mathbf{E}_E(l, m, r)$ é proporcional ao rotacional de $\mathbf{B}_E(l, m, r)$ (verifique a equação (A.24)) as paridades desses campos são opostas entre si. Portanto:

$$\pi[\mathbf{E}_E(l, m, r)] = \pi[\mathbf{B}_M(l, m, r)] = (-1)^{l+1} \quad (\text{A.32})$$

A partir dos resultados obtidos, podemos impor certas notações e condições:

- 1) A paridade de um campo eletromagnético (π_{em}) é definida como a paridade de $\mathbf{B}$, isto é, $\pi_{em} = \pi(\mathbf{B})$;
- 2) A polarização do campo eletromagnético equivale à direção do campo elétrico $\mathbf{E}$;
- 3) Os multipolos são nomeados de acordo com os valores de 2^l . Assim, quando tratamos de um dipolo nos referimos à 1 ($l = 1, 2^l = 2$), para um quadrupolo 2 ($l = 2, 2^l = 4$), a um octopolo 3 ($l = 3, 2^l = 8$) e assim por diante. Outra notação muito comum na literatura na representação de expansão de multipolos são El para os termos elétricos e Ml referentes às partes magnéticas. Assim, por exemplo, o termo $E1$ da expansão se refere ao dipolo elétrico, $E2$ ao quadrupolo elétrico. Enquanto isso, $M1$ e $M2$, referem-se aos termos de dipolos e quadrupolos magnéticos, respectivamente. Em resumo temos as seguintes propriedades de multipolo contidas na Tabela 9:

Tabela 9 – Propriedades dos campos de radiação na expansão de multipolos

Multipolo	Campo Vetorial	Proporcional a...	Paridade	Paridade do campo eletromagnético
El	$\mathbf{B}_E(l, m, r)$	$f_l(kr)Y_{lm}$	$(-1)^l$	$(-1)^l$
	$\mathbf{E}_E(l, m, r)$	$\nabla \times f_l(kr)Y_{lm}$	$(-1)^{l+1}$	
	$\mathbf{A}_E(l, m, r)$	$\nabla \times f_l(kr)Y_{lm}$	$(-1)^{l+1}$	
Ml	$\mathbf{B}_M(l, m, r)$	$\nabla \times f_l(kr)Y_{lm}$	$(-1)^{l+1}$	$(-1)^{l+1}$
	$\mathbf{E}_M(l, m, r)$	$f_l(kr)Y_{lm}$	$(-1)^l$	
	$\mathbf{A}_M(l, m, r)$	$f_l(kr)Y_{lm}$	$(-1)^l$	

Fonte: Elaborada pelo autor

Uma vez que $\mathbf{E}_M(l, m, r)$ tem a mesma forma de $\mathbf{B}_E(l, m, r)$, mas $\mathbf{E}_M(l, m, r)$ é proporcional à $\nabla \times \mathbf{B}_E(l, m, r)$, as polarizações dos multipolos elétrico e magnético de mesma ordem são perpendiculares uma a outra. Com o objetivo de determinar os termos da expansão de multipolos, vamos partir do seguinte potencial vetorial:

$$\mathbf{A}_{\pm 1} = \hat{\mathbf{e}}_{\pm 1} \exp(ikz) \quad (\text{A.33})$$

Nosso objetivo é examinar a multipolaridade dos campos eletromagnéticos a partir dos primeiros termos da expansão de $\mathbf{A}_{\pm 1}$. Fazendo $kr \ll 1$, temos que:

$$\mathbf{A}_{\pm 1}^{(1)} = \sqrt{4\pi} j_0(kr) \mathbf{Y}_{10\pm 1} = \hat{\mathbf{e}}_{\pm 1} \quad (\text{A.34})$$

$$\mathbf{B}_{\pm 1}^{(1)} = \nabla \times \mathbf{A}_{\pm 1}^{(1)} \quad (\text{A.35})$$

Resolvendo o rotacional acima, saberemos da polaridade do campo eletromagnético, uma vez que ela é proporcional à do campo $\mathbf{B}$. Para resolver o rotacional temos os seguintes resultados:

$$\nabla \times f_l(kr) \mathbf{Y}_{lm} = ik \left[-\sqrt{\frac{l}{2l+1}} f_{l+1}(kr) \mathbf{Y}_{l+1m} + \sqrt{\frac{l+1}{2l+1}} f_{l-1}(kr) \mathbf{Y}_{l-1m} \right] \quad (\text{A.36})$$

$$\nabla \times f_{l-1}(kr) \mathbf{Y}_{l-1m} = -ik \sqrt{\frac{l+1}{2l+1}} f_l(kr) \mathbf{Y}_{lm} \quad (\text{A.37})$$

Aplicando as propriedades das funções de Bessel, teremos enfim:

$$\mathbf{B}_{\pm 1}^{(1)} = -i \sqrt{\frac{8\pi}{3}} k j_1(kr) \mathbf{Y}_{11\pm 1} \quad (\text{A.38})$$

Uma vez que $l = 1$ é um campo associado a um dipolo, a paridade de $\mathbf{B}_{\pm 1}^{(1)}$ é $(-1)^l = -1$. Daí concluímos que $\mathbf{A}_{\pm 1}^{(1)}$ também está relacionado a um dipolo elétrico. Dessa aproximação chegamos novamente ao resultado da Eq. (A.33), onde o coeficiente de primeira ordem da expansão do potencial vetorial é simplesmente $\mathbf{A}_{\pm 1}^{(1)} = \hat{\mathbf{e}}_{\pm 1}$. Ou seja, $\exp(ikz) = 1$ corresponde à aproximação em que a onda plana é substituída por um campo de dipolo elétrico (E1).

O próximo termo da expansão é:

$$\mathbf{A}_{\pm 1}^{(2)} = i\sqrt{6\pi} j_1(kr) [\mathbf{Y}_{21\pm 1} \mp \mathbf{Y}_{11\pm 1}] = ikz \hat{\mathbf{e}}_{\pm 1} \quad (\text{A.39})$$

O termo $\mathbf{Y}_{11\pm 1}$ tem paridade -1 , que também é a paridade do campo elétrico $(-1)^l$ nesse caso. Como o potencial vetorial é proporcional ao campo elétrico (verifique a Eq. (A.12)), sua paridade será também de -1 . Com $l = 1$, tal campo é identificado como aquele associado a um dipolo magnético (M1). Já o termo $\mathbf{Y}_{21\pm 1}$ pode ser reescrito em termos da seguinte identidade:

$$\nabla \times j_1(kr) \mathbf{Y}_{21\pm 1} = -ik j_2(kr) \mathbf{Y}_{22\pm 2} \quad (\text{A.40})$$

Essa última equação equivale a extrair o rotacional $\nabla \times \mathbf{A}_{\pm 1}^{(2)}$, que por sua vez é proporcional ao campo magnético de ordem $l = 2$ de paridade $(-1)^l$. Por isso mesmo, o termo da expansão do potencial nesse caso se refere ao campo de quadrupolo elétrico.

Portanto, os resultados obtidos da expansão podem ser resumidos da seguinte maneira:

$$\exp(ikz) = 1 \cdot (\text{E1}) + ikz \cdot (\text{E2} + \text{M1}) + \dots \quad (\text{A.41})$$

Apêndice B - Interação entre Átomos e a Radiação

Hamiltoniano do campo de radiação

O propósito do presente apêndice é apresentar, a partir da descrição quântica do campo eletromagnético, os elementos de matriz associados aos operadores dos termos da expansão de multipolos para os campos, previstos na teoria de Judd-Ofelt para compreender como esses termos participam nos processos de transição radiativa das terras-raras.

A transição entre a mecânica clássica para a quântica é facilitada se o sistema clássico for descrito por uma função Hamiltoniana. Vamos considerar um campo no qual $\mathbf{E}$ e $\mathbf{B}$ são perpendiculares entre si e à direção de propagação.

Vimos no apêndice anterior que o campo eletromagnético é descrito via um potencial vetorial $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$. No modelo a ser descrito aqui, vamos supor que o campo de radiação está confinado numa cavidade cúbica e, para simplificar ainda mais o desenvolvimento, vamos assumir também que as paredes da cavidade são perfeitamente condutoras, ou seja, o campo ao atingir as paredes é refletido por completo. Podemos expressar o potencial vetorial como uma superposição linear de ondas planas:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \{A_{\mathbf{k}\lambda} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t)] + A_{\mathbf{k}\lambda}^* \exp[-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t)]\} \quad (\text{B.1})$$

Onde $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}$ é um vetor unitário que indica a polarização do potencial que depende da direção de propagação, definida pelo vetor de onda $\mathbf{k}$ e tem duas componentes independentes $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}1}$ e $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}2}$, que satisfazem a relação de ortonormalidade:

$$\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'} \quad (\text{B.2})$$

$A_{\mathbf{k}\lambda}$ é a amplitude para o modo $\mathbf{k}\lambda$. O calibre de Coulomb ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$) garante a transversalidade dos campos eletromagnéticos, pois ao aplicar o divergente sobre $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, o resultado da operação é proporcional a:

$$\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{k} = 0 \quad (\text{B.3})$$

Assim, $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}1}$, $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}2}$ e $\mathbf{k}$ formam um conjunto de vetores unitários mutuamente ortogonais. Logo, o potencial vetorial consiste em ondas planas cada uma indicada pelo vetor $\mathbf{k}$ e o vetor

de polarização (real) $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}$. Como de praxe, os campos elétrico e magnético são obtidos diretamente do potencial. Para o campo elétrico, temos:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \\ &= \frac{i}{c} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \omega_{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \{A_{\mathbf{k}\lambda} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)] \\ &\quad + A_{\mathbf{k}\lambda}^* \exp[-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)]\}\end{aligned}\quad (\text{B.4})$$

Já para o campo magnético, como ele é expresso em termos do rotacional de $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, é preciso realizar a seguinte passagem:

$$\nabla \times [A_{\mathbf{k}\lambda} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}] = \nabla [A_{\mathbf{k}\lambda} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} + [A_{\mathbf{k}\lambda} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \nabla \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \quad (\text{B.5})$$

Uma vez que a amplitude $A_{\mathbf{k}\lambda}$ e o vetor de polarização $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}$ são constantes em relação à posição, o segundo termo da Eq. (B.5) é nulo, sobrando apenas o primeiro termo:

$$\nabla \times [A_{\mathbf{k}\lambda} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}] = A_{\mathbf{k}\lambda} \nabla [\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} = i \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{c} A_{\mathbf{k}\lambda} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \quad (\text{B.6})$$

A partir desse último resultado, o campo magnético será escrito como:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{c} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \omega_{\mathbf{k}} (\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}) \{A_{\mathbf{k}\lambda} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)] + A_{\mathbf{k}\lambda}^* \exp[-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)]\} \quad (\text{B.7})$$

Para obter o Hamiltoniano para o campo eletromagnético é necessário expressar a energia associada (W) aos campos em termos de variáveis canônicas. Da teoria eletromagnética, temos:

$$W = \left(\frac{1}{8\pi}\right) \int_V (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{B}) dV \quad (\text{B.8})$$

Onde V é o volume da cavidade e os campos $\mathbf{E}$ e $\mathbf{B}$ são dados pelas equações (B.4) e (B.7), respectivamente. Após algumas passagens, aplicando as relações de ortonormalidade do vetor de polarização, obteremos a seguinte expressão para o Hamiltoniano do campo de radiação:

$$W = \frac{V}{2\pi c^2} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \omega_{\mathbf{k}}^2 A_{\mathbf{k}\lambda} A_{\mathbf{k}\lambda}^* \quad (\text{B.9})$$

Concluimos que a energia total corresponde à soma das energias individuais para cada modo. Com objetivo de expressar o Hamiltoniano em termos das variáveis canônicas, escrevemos as amplitudes em termos de tais variáveis:

$$A_{\mathbf{k}\lambda} = \frac{c}{\omega_{\mathbf{k}}} \sqrt{\frac{\pi}{V}} (\omega_{\mathbf{k}} Q_{\mathbf{k}\lambda} + i P_{\mathbf{k}\lambda}) \quad (\text{B.10})$$

$$A_{\mathbf{k}\lambda}^* = \frac{c}{\omega_{\mathbf{k}}} \sqrt{\frac{\pi}{V}} (\omega_{\mathbf{k}} Q_{\mathbf{k}\lambda} - i P_{\mathbf{k}\lambda}) \quad (\text{B.11})$$

Nesta notação, $Q_{\mathbf{k}\lambda}$ e $P_{\mathbf{k}\lambda}$ são a posição e o momento linear, respectivamente. Ao substituir os coeficientes na Eq. (B.9), teremos:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda} (P_{\mathbf{k}\lambda}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 Q_{\mathbf{k}\lambda}^2) \quad (\text{B.12})$$

A forma desse Hamiltoniano é equivalente à de um oscilador harmônico.

Quantização do campo de radiação

Ao identificar o Hamiltoniano de cada modo do campo de radiação com o de um modo do oscilador harmônico, vamos proceder com a quantização dos mesmos. Definindo:

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}} (\omega_{\mathbf{k}} \hat{Q}_{\mathbf{k}\lambda} + i \hat{P}_{\mathbf{k}\lambda}) \quad (\text{B.13})$$

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}} (\omega_{\mathbf{k}} \hat{Q}_{\mathbf{k}\lambda} - i \hat{P}_{\mathbf{k}\lambda}) \quad (\text{B.14})$$

$\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$ e $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+$ são definidos como os operadores de aniquilação e criação, respectivamente para um fóton com vetor de onda $\mathbf{k}$, polarização $\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}$, frequência $\omega_{\mathbf{k}}$, momento $\hbar\mathbf{k}$ e energia $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$. A transição da mecânica clássica para a quântica é incorporada pelas seguintes relações de comutação:

$$[\hat{Q}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{P}_{\mathbf{k}'\lambda'}] = i\hbar \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\lambda\lambda'} \quad (\text{B.15})$$

$$[\hat{Q}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{Q}_{\mathbf{k}'\lambda'}] = [\hat{P}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{P}_{\mathbf{k}'\lambda'}] = 0 \quad (\text{B.16})$$

Essa transição pode ser obtida ao relacionarmos os coeficientes dos campos de radiação $A_{\mathbf{k}\lambda}$ e $A_{\mathbf{k}\lambda}^*$ com os operadores $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$ e $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+$. Essas quatro quantidades são escritas em função da

posição $Q_{\mathbf{k}\lambda}$ e do momento $P_{\mathbf{k}\lambda}$ generalizados, como mostram as equações (B.10), (B.11), (B.13) e (B.14). Vale salientar que enquanto nas duas primeiras a posição e o momento descrevem sistemas clássicos, eles são escalares, enquanto nas duas últimas eles são operadores por tratarem de um sistema puramente quântico. Ao comparar essas quatro equações, podemos fazer a seguinte substituição $A_{\mathbf{k}\lambda} \rightarrow \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{k}}}} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$ e $A_{\mathbf{k}\lambda}^* \rightarrow \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{k}}}} \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+$ sem perda de generalidade. Ao trocar esses dois coeficientes na expressão para o potencial vetorial (B.1), teremos:

$$\mathbf{A}_{\mathbf{H}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{k}}}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \{ \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t)] + \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+ \exp[-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t)] \} \quad (\text{B.17})$$

Note que agora o potencial vetorial é um operador. O índice $\mathbf{H}$ colocado na expressão do potencial vetorial é a indicação que o operador está escrito na representação de Heisenberg por conta da sua dependência temporal. Para eliminar a dependência temporal escrevemos o potencial na representação de Schrödinger:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{k}}}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} [\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+ e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}] \quad (\text{B.18})$$

Note também que $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ é Hermitiano, embora os operadores de aniquilação e criação não o sejam. Os operadores para os campos elétrico e magnético são escritos também em termos de $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$ e $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+$. A partir das equações (B.4) e (B.7), respectivamente, teremos:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} [\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+ e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}] \quad (\text{B.19})$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = i \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V}} (\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}) [\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+ e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}] \quad (\text{B.20})$$

Hamiltoniano de Interação e elementos de matriz associados

O Hamiltoniano para o campo de radiação interagindo com um sistema atômico arbitrário pode ser escrito como a soma de três termos:

$$H = H_{\text{rad.}} + H_{\text{atômico}} + H_{\text{inter.}} \quad (\text{B.21})$$

Onde:

$$H_{\text{rad.}} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} (\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + 1/2) \quad (\text{B.22})$$

$$H_{\text{atômico}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V \quad (\text{B.23})$$

$H_{\text{rad.}}$ e $H_{\text{atômico}}$ são as contribuições do campo eletromagnético e do sistema atômico na descrição do problema.

V contém termos associados ao sistema atômico, tais como, a interação com o núcleo, a repulsão coulombiana entre os elétrons, o acoplamento spin-órbita, etc... Já $H_{\text{int.}}$ temos os termos proporcionais ao potencial vetorial, que faz a mediação entre o campo e o sistema atômico:

$$H_{\text{int.}} = \frac{e}{mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 + \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \times \mathbf{A} \quad (\text{B.24})$$

Geralmente quando é tratada a interação radiação-matéria, o termo $H_{\text{int.}}$ é interpretado como uma perturbação aos sistemas isolados (campo e átomo). Consideraremos apenas o primeiro termo da Eq. (B.24) que é dominante nas interações eletromagnéticas, denominando-o como:

$$H_1 = \left(\frac{e}{mc} \right) \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} \quad (\text{B.25})$$

Ao substituir a expressão para o potencial $\mathbf{A}$ na equação acima, teremos:

$$H_1 = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega_{\mathbf{k}}}} (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{p}) [\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}] \quad (\text{B.26})$$

Podemos desmembrar o termo da interação em duas partes ($H_1 = H_1^{(+)} + H_1^{(-)}$), onde:

$$H_1^{(+)} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega_{\mathbf{k}}}} (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{p}) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+ e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{B.27})$$

$$H_1^{(-)} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega_{\mathbf{k}}}} (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{p}) \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{B.28})$$

Na ausência de uma interação, a função de onda do sistema total será o produto da função de onda do sistema atômico com outra descrevendo o campo de radiação:

$$\psi_a |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \equiv |\psi_a; n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \quad (\text{B.29})$$

Nessa notação, ψ_a é autofunção do Hamiltoniano do sistema atômico e $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$, com $n_i = n_{\mathbf{k}\lambda}$ é autofunção do campo de radiação. A partir dessa função de onda vamos analisar os dois elementos de matriz a seguir:

$$\langle \psi_b; n'_1, n'_2, \dots, n'_i, \dots | H_1^{(-)} | \psi_a; n_1, n_2, \dots, n_i, \dots \rangle \quad (\text{B.30})$$

$$\langle \psi_b; n'_1, n'_2, \dots, n'_i, \dots | H_1^{(+)} | \psi_a; n_1, n_2, \dots, n_i, \dots \rangle \quad (\text{B.31})$$

Tendo em vista a operação de $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$ e $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+$ sobre os estados da base do campo de radiação, e obedecida a relação de ortogonalidade entre esses operadores, o único elemento de matriz de $H_1^{(-)}$ não nulo será aquele em que $n'_i = n_i - 1$, uma vez que ele é escrito em função de $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$. Da mesma forma, para o elemento de matriz $H_1^{(+)}$, o único termo não nulo da soma será $n'_i = n_i + 1$, que ele é escrito em termos de $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}^+$. Portanto, para um único modo caracterizado por $\mathbf{k}\lambda$, ou seja, para fótons de momento $\hbar\mathbf{k}$ e polarização λ , obteremos os seguintes elementos de matriz para o termo de interação:

$$\langle b; n_{\mathbf{k}\lambda} - 1 | H_1^{(-)} | a; n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega_{\mathbf{k}}}} n_{\mathbf{k}\lambda} \langle b | (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{p}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | a \rangle \quad (\text{B.32})$$

$$\langle b; n_{\mathbf{k}\lambda} + 1 | H_1^{(+)} | a; n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega_{\mathbf{k}}}} (n_{\mathbf{k}\lambda} + 1) \langle b | (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{p}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | a \rangle \quad (\text{B.33})$$

Onde substituímos $|\psi_a\rangle = |a\rangle$ e $|\psi_b\rangle = |b\rangle$.

Os elementos de matriz do termo de interação são do tipo:

$$\langle b | (\hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \mathbf{p}) e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | a \rangle \equiv \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \langle b | \mathbf{p} e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | a \rangle \quad (\text{B.34})$$

Uma vez que a radiação devida ao momento $\mathbf{p}$ é medida a grandes distâncias de sua fonte, é plausível fazermos a aproximação $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$, o que induz a exponencial do elemento de matriz a ser $e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1$. Outro resultado que é possível ser aplicado é em relação ao momento $\mathbf{p}$, intimamente ligado ao sistema atômico. Pela equação de Heisenberg, a evolução temporal de um operador é escrita em termos do comutador entre ele e o Hamiltoniano ligado ao sistema:

$$[\hat{A}, \hat{H}] = i\hbar \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \quad (\text{B.35})$$

Ao aplicarmos a equação de Heisenberg ao operador posição $\mathbf{r}$, teremos o resultado:

$$[\mathbf{r}, H_{\text{atômico}}] = i\hbar \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{i\hbar}{m} \mathbf{p} \quad (\text{B.36})$$

Assim, podemos reescrever o momento $\mathbf{p}$ em termos do comutador da Eq. (B.36), aplicando-o no elemento de matriz da Eq. (B.34):

$$\langle b | \mathbf{p} | a \rangle = \frac{m}{i\hbar} \langle b | [\mathbf{r}, H_{\text{atômico}}] | a \rangle = \frac{im}{\hbar} (E_b - E_a) \langle b | \mathbf{r} | a \rangle \quad (\text{B.37})$$

Podendo ainda ser escrita como:

$$im\omega_{ba} \langle b | \mathbf{r} | a \rangle = im\omega_{\mathbf{k}} \langle b | \mathbf{r} | a \rangle \quad (\text{B.38})$$

Nessa notação, E_a e E_b são os autovalores do Hamiltoniano do sistema atômico, correspondentes às energias dos autoestados ψ_a e ψ_b . Por conservação de energia $\omega_{ba} = \omega_{\mathbf{k}}$ para que haja a transição de um estado para o outro. Quando foi apresentada a expansão de multipolos, demonstramos que a aproximação $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1$ corresponde àquela na qual todos os termos da expansão são desprezados com exceção do termo referente ao dipolo elétrico (E1). Portanto, dentro da aproximação de dipolo elétrico temos que os elementos de matriz do termo de interação são dados pelas seguintes expressões:

$$\langle b; n_{\mathbf{k}\lambda} - 1 | H_1^{(-)} | a; n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle_{E1} = ie \sqrt{\frac{2\pi\omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\lambda}}{V}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \langle b | \mathbf{R} | a \rangle \quad (\text{B.39})$$

$$\langle b; n_{\mathbf{k}\lambda} + 1 | H_1^{(+)} | a; n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle_{E1} = ie \sqrt{\frac{2\pi\omega_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{k}\lambda} + 1)}{V}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \langle b | \mathbf{R} | a \rangle \quad (\text{B.40})$$

No intuito de tornar essas expressões aplicáveis ao sistema de muitos elétrons, substituímos $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R} = \sum_j \mathbf{r}_j$. O próximo termo da expansão, $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots$, proporcional à $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ fornece os elementos de matriz associados ao dipolo magnético e ao quadrupolo elétrico. As passagens algébricas necessárias para se obter esses dois elementos são demasiadas extensas, podendo ser encontradas em livros-textos. Aqui apresentaremos apenas o resultado de tais operações.

Os elementos de matriz do termo de interação associados aos momentos de...

...dipolo magnético (M1):

$$\langle b; n_{\mathbf{k}\lambda} - 1 | H_1^{(-)} | a; n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle_{M1} = -i \sqrt{\frac{2\pi\omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\lambda}}{V}} (\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}) \cdot \langle b | \sum_j \boldsymbol{\mu}_j | a \rangle \quad (\text{B.41})$$

$$\langle b; n_{\mathbf{k}\lambda} + 1 | H_1^{(+)} | a; n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle_{M1} = i \sqrt{\frac{2\pi\omega_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{k}\lambda} + 1)}{V}} (\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda}) \cdot \langle b | \sum_j \boldsymbol{\mu}_j | a \rangle \quad (\text{B.42})$$

...quadrupolo elétrico (E2):

$$\langle b; n_{\mathbf{k}\lambda} - 1 | H_1^{(-)} | a; n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle_{E2} = -\frac{e}{2c} \sqrt{\frac{2\pi\omega_{\mathbf{k}}^3 n_{\mathbf{k}\lambda}}{V}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \langle b | \sum_j \mathbf{Q}_j | a \rangle \cdot \hat{\mathbf{k}} \quad (\text{B.43})$$

$$\langle b; n_{\mathbf{k}\lambda} + 1 | H_1^{(+)} | a; n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle_{E2} = \frac{e}{2c} \sqrt{\frac{2\pi\omega_{\mathbf{k}}^3 (n_{\mathbf{k}\lambda} + 1)}{V}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \cdot \langle b | \sum_j \mathbf{Q}_j | a \rangle \cdot \hat{\mathbf{k}} \quad (\text{B.44})$$

Nessa notação, $\boldsymbol{\mu}_j$ é o operador de momento de dipolo magnético e $\mathbf{Q}_j$ é o operador de quadrupolo elétrico

Apêndice C - Guia plasmônico planar

As fendas fabricadas em filme de Ouro (Au) abordadas ao longo do trabalho quando incididas por uma fonte de luz externa à nanoestrutura, constituem um guia plasmônico. Ao considerar a lacuna de ar existente entre as paredes metálicas das fendas, denominamos esse guia como estando na configuração metal-dielétrico-metal (ou MDM, como conhecido na literatura). Na Figura 84 é apresentada a seção transversal desse guia.

Figura 84 - Representação da seção transversal de um guia plasmônico MDM com a região do dielétrico apresentando espessura g .

Fonte: Elaborada pelo autor

Como nosso objetivo as características dos modos do guia próximos às duas interfaces metal/dielétrico, consideramos nesse modelo que o guia se estende infinitamente na direção do eixo z . Além disso, vamos assumir também que:

- Os campos possuem dependência harmônica na posição e no tempo, isto é, eles são escritos em termos de $\exp[i(\beta y - \omega t)]$, logo $\frac{\partial}{\partial y} \propto i\beta$;
- Sabendo que o modo TM é capaz de acoplar plasmons, as componentes não nulas do campo eletromagnético são H_z , E_x e E_y ;
- As condições de contorno para as componentes paralelas às interfaces metal/dielétrico são: $\hat{n} \times (\mathbf{E}_m - \mathbf{E}_d) = \mathbf{0}$ e $\hat{n} \times (\mathbf{H}_m - \mathbf{H}_d) = \mathbf{0}$.

Ao escrever as componentes dos campos, a partir das Equações de Maxwell, e fazendo manipulações algébricas para obter a equação de onda (Eq. De Helmholtz), teremos os seguintes resultados:

$$E_x = -\frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon_i} H_z \quad (C.1) \quad E_y = -\frac{i}{\omega \epsilon_0 \epsilon_i} \frac{\partial H_z}{\partial x} \quad (C.2)$$

$$\frac{\partial^2 H_z}{\partial x^2} - (\beta^2 - k_0^2 \epsilon_i) H_z = 0 \quad (C.3)$$

Onde o índice i se refere ao meio no qual o campo está inserido, ou seja, metal ou dielétrico, $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ é o número de onda no vácuo. A solução geral da Eq. (C.3) é:

$$H_z = A e^{k_i x} + B e^{-k_i x} \quad (C.4)$$

$k_i = \sqrt{(\beta^2 - k_0^2 \epsilon_i)}$ e ϵ_i são, módulo do vetor de onda e a permissividade elétrica no meio i , respectivamente, e β é a constante de propagação do guia plasmônico. Uma vez que queremos soluções para o campo evanescente, ou seja, próximo às duas interfaces, característico das ondas SPP, devemos desconsiderar situações nos quais as componentes do campo divergem. Considerando este fato, e aplicando a solução (C.4) nas equações (C.1) e (C.2), teremos as componentes de campo em cada meio escritas de acordo ao explicitado no esquema da Figura 85 abaixo:

Figura 85 – Soluções gerais para as componentes dos campos elétrico e magnético para o guia plasmônico MDM.
Fonte: Elaborada pelo autor

O passo seguinte é aplicar as condições de contorno dos campos nas duas interfaces metal/dielétrico.

Na interface $x = -\frac{g}{2}$ as condições de contorno para os campos H_z e E_y , levam respectivamente, aos resultados abaixo:

$$A_1 = \exp\left(\frac{k_m g}{2}\right) \left[A_2 \exp\left(-\frac{k_d g}{2}\right) + B_2 \exp\left(\frac{k_d g}{2}\right) \right] \quad (C.5)$$

$$\frac{k_m}{\epsilon_m} \left[A_2 \exp\left(-\frac{k_d g}{2}\right) + B_2 \exp\left(\frac{k_d g}{2}\right) \right] = \frac{k_d}{\epsilon_d} \left[A_2 \exp\left(-\frac{k_d g}{2}\right) - B_2 \exp\left(\frac{k_d g}{2}\right) \right] \quad (C.6)$$

Já na interface $x = \frac{g}{2}$ obtemos as seguintes expressões:

$$B_3 = \exp\left(\frac{k_m g}{2}\right) \left[A_2 \exp\left(\frac{k_d g}{2}\right) + B_2 \exp\left(-\frac{k_d g}{2}\right) \right] \quad (C.7)$$

$$\frac{k_m}{\epsilon_m} \left[A_2 \exp\left(\frac{k_d g}{2}\right) + B_2 \exp\left(-\frac{k_d g}{2}\right) \right] = -\frac{k_d}{\epsilon_d} \left[A_2 \exp\left(\frac{k_d g}{2}\right) - B_2 \exp\left(-\frac{k_d g}{2}\right) \right] \quad (C.8)$$

Fazendo as devidas substituições, chegaremos enfim à equação transcendental dos modos de um guia plasmônico planar na configuração MDM:

$$\tanh(k_d g) = -\frac{2 k_m k_d \epsilon_m \epsilon_d}{k_m^2 \epsilon_d^2 + k_d^2 \epsilon_m^2} \quad (C.9)$$

Os modos possíveis nessa configuração são o modo antissimétrico, ou mais conhecido na literatura como *Short Range* (SR-SPP), expresso por:

$$\tanh(k_d g) = -\frac{2 k_d \epsilon_m}{k_m \epsilon_d} \quad (C.10)$$

E o modo simétrico, ou *Long Range* (LR-SPP), definido por:

$$\tanh(k_d g) = -\frac{2 k_m \epsilon_d}{k_d \epsilon_m} \quad (C.11)$$

É interessante fazer a análise dos modos no regime *subwavelength*, uma vez que as fendas que formam as nanoestruturas possuem dimensões menores do que o comprimento de onda da luz que incide sobre elas. Assim, na expressão para o modo LR-SPP, por exemplo, ao aplicarmos a aproximação na qual $g \ll \lambda_0$, teremos a seguinte situação:

$$\tanh(k_d g) \approx k_d g = -\frac{2k_m \varepsilon_d}{k_d \varepsilon_m} \rightarrow \frac{k_d g}{2} = -\frac{k_m \varepsilon_d}{k_d \varepsilon_m} \quad (\text{C.12})$$

Lembrando que $k_m = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \varepsilon_m}$ e $k_d = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \varepsilon_d}$, substituiremos as equações para os números de onda na Eq. (C.12) com o intuito de isolar a constante de propagação β . Após diversas passagens algébricas, chegamos no resultado abaixo:

$$\beta = k_0 \sqrt{\varepsilon_d + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta_0}{k_0} \right)^2 + \frac{\beta_0}{k_0} \sqrt{\varepsilon_d - \varepsilon_m + \frac{1}{4} \left(\frac{\beta_0}{k_0} \right)^2}} \quad (\text{C.13})$$

Onde $\beta_0 = \frac{2\varepsilon_d}{g\varepsilon_m}$. Da expressão para a constante de propagação, é possível obter a equivalente para o índice efetivo n_{efetivo} do guia:

$$n_{\text{efetivo}} = \sqrt{\varepsilon_d + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta_0}{k_0} \right)^2 + \frac{\beta_0}{k_0} \sqrt{\varepsilon_d - \varepsilon_m + \frac{1}{4} \left(\frac{\beta_0}{k_0} \right)^2}} \quad (\text{C.14})$$

A Eq. (C.14) corresponde ao índice efetivo do guia plasmônico planar na configuração MDM no regime *subwavelength*. Repare que o índice efetivo do guia é complexo, uma vez que a permissividade do metal também o é.

Apêndice D - Dados adicionais da caracterização óptica das nanoestruturas

No presente apêndice apresentaremos resultados complementares ao capítulo 6.

Todas as nanoestruturas são caracterizadas inicialmente por microscopia eletrônica de varredura (MEV) após a fabricação, e por microscopia óptica a partir do microscópio BX61-WI da Olympus®. Os resultados para esses dois tipos de processamento de imagens são mostrados entre a Figura 86 e a Figura 93. A radiação da TOE é polarizada em filtragem no visível.

Pode-se perceber das caracterizações por microscopia óptica por campo longínquo que as imagens estão de acordo com o perfil de luz transmitida evidenciada nas simulações computacionais do capítulo 5.

No mesmo microscópio foi adaptado um espectrômetro Ocean Optics® USB 2000+ por onde a luz é coletada por uma fibra óptica foi analisada, na qual a componente espectral pode ser comparada com simulações na faixa de 450 à 850 nm.

Nos gráficos de transmissão presentes entre a Figura 94 e a Figura 96 é possível verificar a influência do substrato ao longo do espectro de luz transmitida pelas nanoestruturas, a depender se o vidro telurito é, ou não dopado.

Figura 86 – Imagens da transmissão óptica por campo escuro para as redes de fendas fabricadas no filme de Au (os períodos para cada arranjo estão indicados nas legendas) quando a polarização do feixe incidente está no modo TM (imagens do meio) ou no modo TE (imagens de baixo). São apresentadas também as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as redes correspondentes.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 87 - Imagens da transmissão óptica por campo escuro para as lentes fechadas fabricadas no filme de Au (os períodos para cada arranjo estão indicados nas legendas) quando a polarização do feixe incidente está no modo TM (imagens do meio) ou no modo TE (imagens de baixo). São apresentadas também as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as nanoestruturas correspondentes.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 88 - Imagens da transmissão óptica por campo escuro para as lentes abertas fabricadas no filme de Au (os períodos para cada arranjo estão indicados nas legendas) quando a polarização do feixe incidente está no modo TM (imagens do meio) ou no modo TE (imagens de baixo). São apresentadas também as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as nanoestruturas correspondentes.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 89 - Imagens da transmissão óptica por campo escuro para os anéis concêntricos fabricados no filme de Au (os períodos para cada arranjo estão indicados nas legendas) quando a polarização do feixe incidente está no modo TM (imagens do meio) ou no modo TE (imagens de baixo). São apresentadas também as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as nanoestruturas correspondentes.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 90 - Imagens da transmissão óptica por campo escuro para as redes de fendas fabricadas no filme de Ag (os períodos para cada arranjo estão indicados nas legendas) quando a polarização do feixe incidente está no modo TM (imagens do meio) ou no modo TE (imagens de baixo). São apresentadas também as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as redes correspondentes.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 91 - Imagens da transmissão óptica por campo escuro para as lentes fechadas fabricadas no filme de Ag (os períodos para cada arranjo estão indicados nas legendas) quando a polarização do feixe incidente está no modo TM (imagens do meio) ou no modo TE (imagens de baixo). São apresentadas também as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as nanoestruturas correspondentes.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 92 - Imagens da transmissão óptica por campo escuro para as lentes abertas fabricadas no filme de Ag (os períodos para cada arranjo estão indicados nas legendas) quando a polarização do feixe incidente está no modo TM (imagens do meio) ou no modo TE (imagens de baixo). São apresentadas também as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as nanoestruturas correspondentes.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 93 - Imagens da transmissão óptica por campo escuro para os anéis concêntricos fabricados no filme de Ag (os períodos para cada arranjo estão indicados nas legendas) quando a polarização do feixe incidente está no modo TM (imagens do meio) ou no modo TE (imagens de baixo). São apresentadas também as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as nanoestruturas correspondentes.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 94 – Espectros da transmissão óptica para as redes de fendas em filme de Au no substrato de vidro telurito dopado com Érbio ao considerar diferentes periodicidades das redes (indicadas nas legendas). À esquerda temos o caso da transmissão da luz no modo TM, enquanto à direita há o caso da transmissão para as mesmas amostras, porém, com a radiação polarizada no modo TE. Em ambas as situações, os sinais de transmissão foram normalizados com o espectro da lâmpada do microscópio.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 95 – Espectros da transmissão óptica para as redes de fendas em filme de Au no substrato de vidro telurito não dopado, para diferentes periodicidades das redes, indicadas pelas legendas. A polarização da luz incidente às fendas está no modo TM. Os sinais de transmissão foram normalizados em relação ao espectro da lâmpada do microscópio.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 96 – Espectros de transmissão óptica para as redes de fendas em filme de Ag no substrato de vidro telurito dopado com Érbio, medidos para diferentes valores de periodicidade da rede, indicadas na legenda. Como nos resultados anteriores, a luz incidente às amostras estava polarizada no modo TM. Os sinais da transmissão foram normalizados em relação à lâmpada do microscópio.

Fonte: Elaborada pelo autor