

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

AUGUSTO ANSELMO AMARO

Influência de incorporação de *nanoclusters* de prata nas propriedades ópticas de vidros germanato dopados com íons de Yb^{3+} para aplicações em fotônica

SÃO PAULO
2023

AUGUSTO ANSELMO AMARO

Influência de incorporação de *nanoclusters* de prata nas propriedades ópticas de vidros germanato dopados com íons de Yb^{3+} para aplicações em fotônica

Versão Corrigida

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

Área de concentração: Microeletrônica

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

SÃO PAULO
2023

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

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

São Paulo, 05 de junho de 2023

Assinatura do autor: Augusto Amaro

Assinatura do orientador: Luiz Carlos Pires

Catlogação-na-publicação

Amaro, Augusto Anselmo

Influência de incorporação de nanoclusters de prata nas propriedades ópticas de vidros germanato dopados com íons de Yb³⁺ para aplicações em fônica / A. A. Amaro -- versão corr. -- São Paulo, 2023.

104 p.

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

1.Fônica 2.Itérbio 3.Nanoclusters 4.Nanopartículas 5.Vidros de germanato I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

AUGUSTO ANSELMO AMARO

Influência de incorporação de *nanoclusters* de prata nas propriedades ópticas de vidros germanato dopados com íons de Yb^{3+} para aplicações em fotônica

Versão Corrigida

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

SÃO PAULO
2023

Nome: AMARO, Augusto Anselmo

Título: Influência de incorporação de nanoclusters de prata nas propriedades ópticas de vidros germanato dopados com íons de Yb^{3+} para aplicações em fotônica

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

Aprovado em: 04/05/2023

Banca Examinadora

Profa. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

Instituição: Faculdade de Tecnologia de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra. Maria Lucia Pereira da Silva

Instituição: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Eduardo Acedo Barbosa

Instituição: Faculdade de Tecnologia de São Paulo

Julgamento: Aprovado

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Dra. Luciana Reyes Pires Kassab por todo apoio e dedicação durante o processo de orientação deste trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa para a realização do projeto de Mestrado e ao INCT de Fotônica do CNPq, pela compra de reagentes e equipamentos necessários.

Ao Laboratório de Microscopia e Microanálise do IPEN/CNEN-SP e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia do CNPEM pela realização das medidas com microscópio eletrônico de transmissão.

Ao Dr. Niklaus Ursus Wetter e à Dra. Jessica Dipold do Centro de Lasers e Aplicações (IPEN-SP) no auxílio durante a realização de caracterizações das amostras na região do infravermelho próximo.

Ao Me. José Augusto Martins Garcia, auxiliar docente pela orientação na produção das amostras, apoio e amizade ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À Me. Camila Dias da Silva Bordon, Me. Marcos Vinicius de Moraes Nishimura e Guilherme Rodrigues da Silva Mattos pelo apoio na realização das caracterizações de emissão e tempo de vida das amostras.

À Faculdade de Tecnologia de São Paulo pela utilização dos equipamentos de caracterização óptica do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO), por conceder o espaço para a realização da pesquisa.

Agradeço a todos os amigos do LTMFO, pelo apoio e companhia durante a realização do trabalho.

Agradeço a minha família, que apesar de todos os contratemplos sempre me apoiaram na realização e conclusão deste trabalho de pesquisa.

“I was just excited to have challenging work to do and smart people to work with.”

(Katherine Johnson)

RESUMO

AMARO, A. A. **Influência de incorporação de nanoclusters de prata nas propriedades ópticas de vidros germanato dopados com íons de Yb^{3+} para aplicações em fotônica.** Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

Este trabalho tem como finalidade a produção e caracterização de amostras vítreas de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ (GP) codopadas com íons de Yb^{3+} e *nanoclusters* de prata (NCs de prata), e o estudo dos mecanismos de transferência entre eles. As amostras vítreas foram produzidas por método de fusão seguida de resfriamento rápido para alívio das tensões internas; tratamentos adicionais foram feitos para promover o crescimento dos NCs de prata. As emissões dos NCs de prata e dos íons de Yb^{3+} foram analisadas com excitação por diferentes comprimentos de onda. A emissão dos NCs de prata apresentou sintonização de luz na região do visível do espectro eletromagnético compreendida para diferentes concentrações de Yb^{3+} e também para excitações no intervalo de 355-410 nm. A dependência da sintonização em relação a concentração dos íons de Yb^{3+} deve-se ao fato de que normalmente restringem o tamanho dos NCs de prata. Por meio de análises do tempo de vida dos NCs de prata e dos íons de Yb^{3+} , e medidas de luminescência, foram estudados e comprovados mecanismos de transferência de energia entre eles. A transferência de energia entre os NCs de prata e os íons de Yb^{3+} , em 980 nm, pôde ser observada para excitações em 355 e 410 nm. No primeiro caso foi verificado aumento da emissão em mais de 100% para os íons de Yb^{3+} para a amostra 4,5% $\text{AgNO}_3/4,5\% \text{Yb}_2\text{O}_3$, e no segundo caso em mais de 1000% para amostra 4,5% $\text{AgNO}_3/2\% \text{Yb}_2\text{O}_3$ (em peso%). NCs de prata de maior tamanho são mais adequadamente excitadas em comprimentos de onda maiores, o que explica os mecanismos de transferência de energia eficientes para amostra 4,5% $\text{AgNO}_3/2\% \text{Yb}_2\text{O}_3$ quando excitada em 410 nm. A transferência de energia se dá por meio dos decaimentos de $S_1 \rightarrow T_1$ (transição eletrônica de spin-proibido entre os estados singleto-triplete) dos NCs de prata para os íons de Yb^{3+} . Observou-se a diminuição dos tempos de vida curto e longo dos NCs de prata em 550 nm (para excitação em 355, 380 e 405 nm) e 800 nm (para excitação em 405 nm) em amostras codopadas com Yb^{3+} , quando comparadas com a amostra dopada somente com AgNO_3 , corroborando o mecanismo de transferência de energia citado. Para comprovar a influência dos íons de Yb^{3+} na formação dos NCs de prata foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) que mostraram alteração no tamanho médio dos NCs de prata quando adicionados os íons de Yb^{3+} (o tamanho médio passa de 4,7 para 3,0 e 2,2 nm). Estes resultados corroboram pela primeira vez a possibilidade de produção de vidros GP com NCs de prata e íons de Yb^{3+} , e o mecanismo de transferência de energia entre eles, com aplicações para dispositivos fotônicos, tais como dispositivos com emissão de luz sintonizável, células solares e fontes de luz visível de banda larga.

Palavras-chave: Fotônica. Itérbio. Nanoclusters. Nanopartículas. Vidros de germanato.

ABSTRACT

AMARO, A. A. **Influence of incorporation of silver nanoclusters on the optical properties of Yb³⁺ doped germanate glasses for photonic applications.** Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

The purpose of this work is to produce and characterize GeO₂-PbO (GP) glass samples co-doped with Yb³⁺ ions and silver nanoclusters (silver NCs), and to study the mechanisms of energy transfer between them. The glass samples were produced by the melt-quenching technique followed by rapid cooling to relieve internal stress; additional treatments were performed to promote the growth of silver NCs. The silver NCs and Yb³⁺ ions emissions were analyzed with excitation at different wavelengths. The silver NCs emission showed tunable light emission in the visible region of the electromagnetic spectrum for different concentrations of Yb³⁺ and also for excitations in the range of 355-410 nm. The dependence of emission tuning on the concentration of Yb³⁺ is due to the fact that they normally restrict the size of silver NCs. By analyzing the silver NCs and Yb³⁺ ions lifetime, and measuring luminescence, energy transfer mechanisms between them were studied and confirmed. Energy transfer between silver NCs and Yb³⁺ ions at 980 nm was observed for excitations at 355 and 410 nm. In the first case, an increase of over 100% in the emission of Yb³⁺ ions was observed for the sample 4.5% AgNO₃/4.5% Yb₂O₃, and in the second case, an increase of over 1000% was observed for the sample 4.5% AgNO₃/2% Yb₂O₃ (weight total %). Larger silver NCs are more adequately excited at longer wavelengths, which explains the efficient energy transfer mechanisms for the 4.5% AgNO₃/2% Yb₂O₃ sample when excited at 410 nm. Energy transfer occurs through the S₁→T₁ decays (spin-forbidden electronic transition between singlet-triplet states) of the silver NCs to the Yb³⁺ ions. A decrease in the short and long lifetimes of the silver NCs at 550 nm (for excitations at 355, 380 and 405 nm) and 800 nm (for excitation at 405 nm) was observed in samples co-doped with Yb³⁺ ions, compared to the sample doped only with AgNO₃, supporting the mentioned energy transfer mechanism. To verify the influence of Yb³⁺ ions on the formation of silver NCs, transmission electron microscopy (TEM) measurements were performed, which showed a change in the average size when added Yb³⁺ ions (the average size changes from 4.7 to 3.0 and 2.2 nm). These results confirm for the first time the possibility of producing GP glasses with silver NCs and Yb³⁺ ions, and the energy transfer mechanism between them, with applications for photonic devices such as devices with tunable light emission, solar cells, and broadband visible light sources.

Keywords: photonics, ytterbium, nanoclusters, nanoparticles, germanate glasses

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Representação bidimensional do arranjo atômico da estrutura: (a) cristalina e (b) vidro (amorfa) para material de mesma composição.....	20
Figura 2.2 - Dependência do volume em relação à temperatura para formação de materiais cristalinos e vítreos	21
Figura 2.3 - Fragmento de cristal de itérbio	23
Figura 2.4 - Diagrama de energia simplificado representando níveis de estado de energia dos íons de Yb^{3+}	24
Figura 2.5 - Formação de nanoclusters e nanopartículas de prata.....	26
Figura 2.6 - Diagrama de energia simplificado do tetrâmero relacionando possíveis excitações e emissões de NCs de prata	27
Figura 2.7 - Espectro de decaimento da luminescência dos NCs de prata para diferentes comprimentos de onda com excitação em 360nm.....	28
Figura 2.8 - Taça romana Lycurgus, datada do século IV.....	30
Figura 2.9 - Representação da oscilação plasmônica, demonstrando movimento da nuvem eletrônica com interação de radiação eletromagnética	31
Figura 2.10 - Espectro de absorção das NPs de prata com diferentes formatos.....	31
Figura 2.11 - Espectro normalizado de excitação e emissão da amostra dopada com 5% de AgNO_3 (em peso%)	33
Figura 2.12 - Espectro de excitação e emissão normalizados para amostra de oxifluoreto dopada com 5% de AgNO_3 (em peso%)	34
Figura 2.13 - Espectro de emissão da amostra vítrea de oxifluoreto dopada com 1,5% de AgNO_3 (em mol%) para diferentes comprimentos de onda de excitação	35
Figura 2.14 - Amostras com diferentes concentrações de AgNO_3 , luz natural em (a), excitação por lâmpada UV em 254 nm (b) e 365 nm (c)	36
Figura 2.15 - Espectro de absorção das amostras de fluorofosfato dopadas com diferentes concentrações de AgNO_3	37
Figura 2.16 - Emissão das amostras fabricadas com 1, 3 e 9% de AgNO_3 e 6,19% de YbF_3 (em peso%) excitadas em 380 nm; o inset mostra a restrição do tamanho dos NCs causada pela presença do Yb^{3+} (curva preta refere-se a amostra com AgNO_3 e a curva azul com AgNO_3 e YbF_3)	38
Figura 2.17 - Espectro de emissão do VIS e IR próximo para amostras de oxifluoreto codopadas com AgNO_3 e YbF_3 excitadas em 330 nm	39

Figura 2.18 - Curvas de decaimento para amostras de oxifluoreto codopadas com AgNO_3 e YbF_3 quando excitadas em 330 nm com coleta de sinal em (a) 476 nm e (b) 980 nm.....	40
Figura 2.19 - Espectro de emissão no VIS e IR próximo das amostras de borossilicato codopadas com 0, 0,3 e 0,5% de AgNO_3 e 1% de YbF_3 (em mol%)	41
Figura 2.20 - Decaimento da luminescência dos NCs de prata em amostra com 0,5% de AgNO_3 (em mol%) para excitação em 340 nm com detecção do sinal em 370 e 475 nm	42
Figura 2.21 - Decaimento da luminescência de amostra 5% de AgNO_3 e amostra com 5% de AgNO_3 e 6,19% YbF_3 (em peso%), linha preta e azul, respectivamente; para excitação em 420 nm e detecção do sinal em 800 nm	43
Figura 2.22 - Emissão de vidros GP preparados com 4,5% de AgNO_3 (em peso%) e tratados a 470°C	44
Figura 2.23 - Absorção de vidros GP preparados com (a) 4% de AgNO_3 tratados a 420°C e (b) preparados com 4,5% de AgNO_3 (em peso%) tratados a 470°C	45
Figura 2.24 - Emissão de vidros GP preparados com 4% de AgNO_3 (em peso%) e tratados a 420°C	46
Figura 2.25 - Emissão no VIS de amostras GP dopadas com AgNO_3 com e sem Yb_2O_3 para excitação em 405 nm.....	46
Figura 3.1 - Balança analítica utilizada na pesagem dos reagentes	48
Figura 3.2 - Fluxograma do processo de produção das amostras vítreas.....	50
Figura 3.3 - Reagentes de alta pureza utilizados na preparação das amostras.....	50
Figura 3.4 - Cadinhos de alumina utilizados na preparação das amostras.....	51
Figura 3.5 - Equipamento utilizado para manuseio das amostras fundidas	51
Figura 3.6 - Sistema utilizado durante a fusão com agitador mecânico	52
Figura 3.7 - Molde de latão polido utilizado para resfriamento e tratamento térmico	53
Figura 3.8 - Processo de derramamento no molde de latão	53
Figura 3.9 - Cortadores de vidro	54
Figura 3.10 - (a) Politriz e (b) lixas d'água utilizadas	55
Figura 3.11 - Representação do efeito do tempo de tratamento térmico na formação de NCs e NPs de prata	56
Figura 3.12 - Arranjo experimental utilizado na caracterização por absorbância óptica.....	56
Figura 3.13 - Fluorímetro utilizado nas medidas de emissão na região do VIS	57
Figura 3.14 - Representação do arranjo montado utilizado para medidas de emissão óptica utilizando lâmpada de xenônio como fonte de excitação	58

Figura 3.15 - Representação do arranjo montado para emissão óptica com excitação de lâmpada UV comercial.....	59
Figura 3.16 - Espectro de emissão da lâmpada comercial UV utilizada na análise	59
Figura 3.17 - Arranjo utilizado com laser OPO para medidas de emissão óptica na região do IR próximo.....	60
Figura 3.18 - Representação do arranjo experimental utilizado com laser diodo com operação em 405 nm	61
Figura 3.19 - Microscópios Eletrônicos de Transmissão modelo (a) Jeol JEM 2100 e (b) Titan Cubed Themis.....	62
Figura 4.1 - Espectro de absorção das amostras de GP dopadas com AgNO_3 e Yb_2O_3	63
Figura 4.2 – Emissão das amostras codopadas GP 4,5Ag/2Yb, GP 4,5Ag/4,5Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb quando excitadas por lâmpada UV e os respectivos diagramas de cromaticidade.	64
Figura 4.3 - Emissão das amostras no VIS quando excitadas por lâmpada UV (365 nm) comercial, a) GP 2Ag/4,5Yb, b) GP 4,5Ag/2Yb e c) GP 4,5Ag/4,5Yb	65
Figura 4.4 - Espectro de excitação das amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb para emissão fixada em 550 nm	66
Figura 4.5 - Espectro de emissão no VIS normalizado para amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb, e GP 4,5Ag/4,5Yb para excitação em 355 nm e respectivos diagramas de cromaticidade.....	67
Figura 4.6 - Espectro de emissão no VIS normalizado para amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb, e GP 4,5Ag/4,5Yb para excitação em 380 nm e respectivos diagramas de cromaticidade.....	67
Figura 4.7 - Espectro de emissão no VIS normalizado para amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb, e GP 4,5Ag/4,5Yb para excitação em 405 nm e respectivos diagramas de cromaticidade.....	68
Figura 4.8 - Espectro de emissão no VIS normalizado para amostra GP 4,5Ag/4,5Yb para as excitações 355, 380 e 410 nm e respectivos diagramas de cromaticidade	69
Figura 4.9 – Espectro de emissões no VIS para amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb para excitação em 355 nm	70
Figura 4.10 - Espectro de emissões no VIS para amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb para excitação em 380 nm	70
Figura 4.11 - Espectro de emissões no VIS para amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb para excitação em 405 nm	71
Figura 4.12 - Emissão no IR próximo para as amostras GP 2Yb, GP 4,5Yb, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb quando excitadas em 355 nm	72

Figura 4.13 - Emissão no IR próximo para as amostras GP 2Yb, GP 4,5Yb, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb quando excitadas em 410 nm	72
Figura 4.14 - Curvas de decaimento dos NCs de prata para detecção em 500, 550 e 600 nm, para a amostra GP 4,5Ag, quando excitada em 405 nm	74
Figura 4.15 - Curvas de decaimento dos NCs de prata em 550 nm das amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb quando excitadas em 355 nm	75
Figura 4.16 - Curvas de decaimento dos NCs de prata em 550 nm das amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb quando excitadas em 380 nm	76
Figura 4.17 - Curvas de decaimento dos NCs de prata em 550 nm das amostras de GP dopadas com 4,5Ag, 4,5Ag/2Yb e 4,5Ag/4,5Yb quando excitadas em 405 nm.....	77
Figura 4.18 - Curvas de decaimento dos íons de Yb ³⁺ em 980 nm, para amostras GP 4,5Yb, GP 2Yb, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb, quando excitadas em 405 nm	79
Figura 4.19 - Diagrama de energia simplificado dos NCs de prata e dos íons de Yb ³⁺ onde as setas sólidas representam os decaimentos, a seta pontilhada as absorções e a seta curva tracejada a transferência de energia.....	80
Figura 4.20 - (a) Microscopia TEM da amostra GP 4,5Ag/2Yb (inset mostra resultado de difração de elétrons) e seu (b) histograma de distribuição de tamanho dos NCs de prata.....	81
Figura 4.22 - (a) Microscopia TEM da amostra GP 4,5Ag/4,5Yb (inset mostra resultado de difração de elétrons) e seu (b) histograma de distribuição de tamanho dos NCs de prata.....	82
Figura 4.21 - (a) Microscopia TEM da amostra GP 4,5Ag (inset mostra resultado de difração de elétrons) e seu (b) histograma de distribuição de tamanho dos NCs de prata.....	82
Figura 4.23 - Microscopia TEM da amostra GP 4,5Ag tratada à 420°C com ampliação na nanopartícula metálica formada e seus respectivos planos cristalinos.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Medidas de tempo de vida de amostra dopada com 5 mol% de AgNO ₃ para excitação em 360 nm.	29
Tabela 2.2 - Composição das amostras vítreas de oxifluoreto (em mol%).	38
Tabela 3.1 - Concentração dos reagentes nas amostras GP fabricadas (em peso%).	48
Tabela 3.2 - Amostras produzidas com concentração (em peso%) dos reagentes.	49
Tabela 4.1 - Tempos de vida dos NCs de prata em 500, 550 e 600 nm, para amostra GP 4,5Ag, excitada em 405 nm.	75
Tabela 4.2 - Tempos de vida dos NCs de prata em 550 nm para excitação em 355 nm.	76
Tabela 4.3 - Tempos de vida em 550 nm dos NCs de prata excitação em 380 nm.	76
Tabela 4.4 - Tempos de vida em 550 nm dos NCs de prata para excitação em 405 nm.	77
Tabela 4.5 - Tempos de vida dos íons de Yb ³⁺ em 980 nm das amostras GP 4,5Yb, GP 2Yb, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb excitadas por 405 nm.	79

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

cm	centímetro
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CIE	Diagrama de Cromaticidade
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico
FATEC-SP	Faculdade de Tecnologia de São Paulo
g	grama
GP	GeO ₂ -PbO
INCT	Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia
IR	Infravermelho
INCT	Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LTMFO	Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos
mm	milímetro
mol%	mol por cento
ms	milissegundo
NCs	<i>nanoclusters</i> (nanoagrupamento)
nm	nanômetro
NP/NPs	nanopartícula/nanopartículas
ns	nanosegundo
USP	Universidade de São Paulo
UV	ultravioleta
VIS	visível
peso%	peso por cento
μs	microsegundo

LISTA DE SÍMBOLOS

%	porcentagem
°C	graus Celsius
T _g	temperatura de transição vítrea
T _x	temperatura de transição cristalina

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
OBJETIVOS	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. VIDROS: PRINCÍPIO DE FORMAÇÃO	20
2.2. VIDROS DE GERMANATO	22
2.3. ITÉRBIO: CARACTERÍSTICAS, APLICAÇÕES E O PROCESSO DE CONVERSÃO DESCENDENTE ...	22
2.4. NANOCLUSTERS METÁLICOS DE PRATA: FORMAÇÃO E DEFINIÇÃO	24
2.5. PLASMÔNICA: INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM AS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	29
2.6. RESULTADOS DE NANOCLUSTERS DE PRATA EM VIDROS DA LITERATURA, COM E SEM ÍONS DE TERRAS-RARAS	32
2.7. RESULTADOS DE NANOCLUSTERS DE PRATA EM VIDROS GERMANATO	43
3. METODOLOGIA.....	48
3.1. PREPARO DAS AMOSTRAS VÍTREAS	48
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	56
3.2.1. Caracterização por Absorbância Óptica	56
3.2.2. Caracterização de Emissão Óptica	57
3.2.2.1. Caracterização de emissão com fluorímetro.....	57
3.2.2.2. Caracterização de emissão com lâmpada UV comercial.....	58
3.2.2.3. Caracterização de emissão com laser OPO	60
3.2.3. Medidas de tempo de vida	60
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	61
4. RESULTADOS	63
4.1. ABSORÇÃO E EMISSÃO	63
4.2. TEMPO DE VIDA	74
4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	81
5. CONCLUSÃO.....	84
PUBLICAÇÕES	87
REFERÊNCIAS	88

1. INTRODUÇÃO

A constante pesquisa por materiais eficientes na área de telecomunicações tem crescido exponencialmente nas últimas décadas. Com o crescente fluxo de informações, gerou-se maior interesse no cenário atual de banda-larga e comunicações. Pesquisas na área dos materiais vítreos à base de óxidos de metais pesados demonstraram-se como altamente relevantes, pois apresentam propriedades que os tornam apropriados para aplicação na área da fotônica, como ampla janela de transmissão que compreende desde a região do visível (VIS) até o infravermelho (IR) (400 nm até 7000 nm), altos índices de refração lineares e não-lineares (com aplicações para laser de pulsos ultracurtos), [1,2,3,4,5,6] dentre outros. O Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) da FATEC-SP tem sido pioneiro no preparo de materiais vítreos à base de GeO_2 e TeO_2 nas formas de bulk e de filmes finos.

Os resultados obtidos até o momento pelo grupo demonstram resultados promissores com a utilização de matrizes vítreas de germanatos e teluritos dopadas com íons de terras-raras e nanopartículas metálicas (NPs metálicas), tais como cobertura para células solares, guias de onda, dispositivos para geração de luz branca, dentre outros [7,8,9].

A possibilidade de fabricação de vidros contendo nanopartículas metálicas têm atraído interesse devido ao controle de suas propriedades com tratamentos térmicos adequados e variação das concentrações, o que tem sido feito pelo grupo há vários anos. Ressalta-se que os primeiros estudos da incorporação de nanoclusters (NCs) metálicos à matriz de germanato foram realizados pelo grupo, demonstrando a possibilidade de controle do crescimento deles pela variação de concentração e dos parâmetros de produção, como tempo e temperatura de tratamento térmico [10]. Nestes estudos foi possível verificar a interferência da temperatura de tratamento no processo de formação dos NCs de prata; temperaturas inferiores à de transição vítrea favorecem a formação dos NCs de prata, enquanto as superiores facilitam a formação das NPs metálicas. A motivação do presente trabalho deve-se a estes resultados anteriores obtidos pelo grupo do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) que mostraram a influência da temperatura de tratamento na formação de NCs de prata e também de artigos da literatura que reportaram os efeitos dos íons de Yb^{3+} na emissão dos NCs, em função de mecanismos de transferência de energia.

Os NCs de prata emitem luz e são amorfos, e além disto podem transferir energia aos íons de terras-raras beneficiando as propriedades luminescentes; por outro lado, as NPs metálicas são cristalinas, têm efeitos plasmônicos que, em condições adequadas, aumentam a luminescência de íons de terras-raras. A formação dos NCs antecede a formação das NPs metálicas: são formados por até poucas dezenas de átomos ou por aglomerados de íons de prata, apresentando normalmente dimensões inferiores à 5 nm. Diferem também das NPs metálicas em relação à discretização de seus níveis energéticos, o que justifica as propriedades luminescentes anteriormente citadas [11,12]. A maioria dos artigos na literatura sobre NCs de prata foi baseada em líquidos, polímeros ou materiais orgânicos [13]. Apenas mais recentemente foi demonstrada a possibilidade de utilizar vidros oxifluoretos [14] por apresentarem vantagens quando em comparação a outros materiais para a fabricação de fibras, filmes, dentre outros [11,14].

O presente trabalho mostra, o desenvolvimento e caracterização de vidros formados pelas matrizes de GP codopados com NCs de prata e íons de Yb^{3+} . As amostras vítreas foram produzidas por método de fusão seguido de resfriamento rápido para vitrificação; tratamentos adicionais foram feitos para promover o crescimento dos NCs de prata. Os espectros de excitação e de emissão dos NCs de prata, das emissões dos íons de Yb^{3+} e a influência de suas concentrações foram analisados; análises do tempo de vida dos NCs de prata e dos íons de Yb^{3+} permitiram estudar os mecanismos de transferência de energia entre eles. Medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) indicaram alteração no tamanho médio dos NCs de prata devido a presença dos íons de Yb^{3+} que interfere na formação dos NCs de prata. Este trabalho encontra motivação na falta de resultados na literatura versando sobre mecanismos de transferência entre íons de Yb^{3+} e NCs de prata em vidros $\text{GeO}_2\text{-PbO}$. Além disto, até o momento, investigações sobre produção de NCs de prata em vidros $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ foram realizadas somente pelo grupo.

O trabalho está estruturado na seguinte forma; o capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica, o capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados para a produção das amostras vítreas e as técnicas de caracterização, o capítulo 4 mostra os resultados e discussões e o capítulo 5 as conclusões deste trabalho.

OBJETIVOS

Este trabalho tem como finalidade a produção e caracterização de amostras vítreas de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ (GP) codopadas com íons Yb^{3+} e nanoclusters de prata (NCs de prata), e o estudo dos mecanismos de transferência entre eles. As amostras foram produzidas pelo método de fusão seguido de resfriamento rápido e tratamento térmico adicional para redução das tensões internas e nucleação dos NCs de prata. Os vidros são caracterizados por medidas de espectro de excitação, emissão, absorção óptica, tempos de vida e microscopia eletrônica de transmissão; a variação da concentração de íons de Yb^{3+} nas propriedades ópticas é estudada e são analisados os mecanismos de transferência de energia entre as espécies. Foi estudada a influência da incorporação de diferentes concentrações de NCs de prata nas propriedades ópticas dos íons de Yb^{3+} .

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Vidros: Princípio de formação

Os materiais vítreos apresentam estrutura amorfa, sem ordem definida de forma aleatória e desordenada, o que os caracteriza como amorfos. A formação de um material vítreo através do método *melt quenching*, ocorre de forma que a massa fundida passe por uma taxa de resfriamento altíssima. Isto ocorre para que o material não tenha tempo suficiente de organizar seu arranjo atômico, formando então uma estrutura amorfa. Na figura 2.1 são apresentados os arranjos atômicos de uma estrutura cristalina na figura 2.1(a) e uma estrutura vítrea na figura 2.1(b).

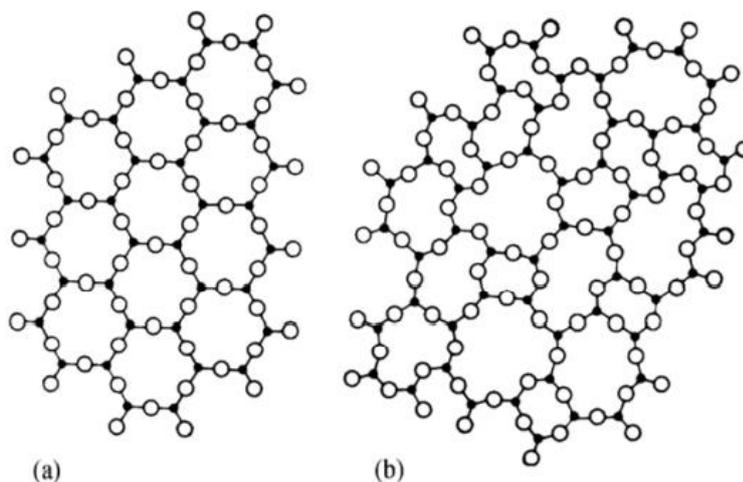


Figura 2.1 - Representação bidimensional do arranjo atômico da estrutura: (a) cristalina e (b) vidro (amorfa) para material de mesma composição

Fonte: SHELBY (2005) [15].

As definições apresentadas para os vidros na literatura são diversas, o livro *“Introduction to Glass Science and Technology”* (2005), define o vidro como *“um sólido não-cristalino com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro”* [15].

Assim, podemos interpretar os vidros como materiais metaestáveis, podendo cristalizar espontaneamente em algum momento. Há uma afirmação mais recente dada por Professor Zanotto [15] sobre o vidro: *“O vidro é um estado de matéria condensada, fora do equilíbrio termodinâmico, exibindo uma zona de transição vítrea. A estrutura dos vidros se assemelha à dos seus líquidos super-resfriados (LSR), e relaxa espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar”* [16]. Cabe salientiar

que estes materiais metaestáveis a temperaturas próximas da temperatura de transição vítrea, durante longos períodos, relaxam e depois então cristalizam espontaneamente.

Este fenômeno de transição vítrea (T_g) pode ser explicado em conjunto com a representação da figura 2.2.

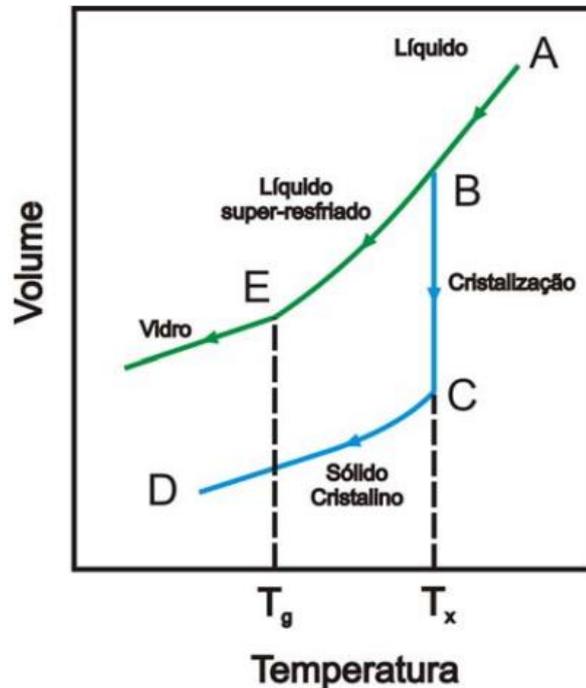


Figura 2.2 - Dependência do volume em relação à temperatura para formação de materiais cristalinos e vítreos
Fonte: DA SILVA, D. M. (2007) [17].

A partir do ponto “A”, com o material fundido ou líquido, dois arranjos atômicos são possíveis. Através da diminuição desta temperatura até o ponto “B” temos a temperatura de cristalização (T_x), para a formação de um material cristalino; nesta temperatura o líquido inicia o processo de ordenação dos átomos, e com o decorrer do tempo o volume deste material diminui, com aumento na ordenação e periodicidade estrutural até atingir um ponto “C”. Assim com o resfriamento do material, forma-se um sólido cristalino no ponto “D”. Para a obtenção de um material vítreo, o qual apresenta estrutura amorfa, é necessário o resfriamento rápido do líquido do ponto “B” para “E” de forma que seja impedida a ordenação da estrutura atômica do material. Assim, a viscosidade do líquido aumenta até o ponto “E”, sendo considerado um material vítreo quando a temperatura é inferior a T_g . Cabe notar que a T_g não representa apenas um ponto específico de temperatura, mas um intervalo de valores de temperatura, onde a formação do material vítreo depende da taxa de resfriamento utilizada no processo [18].

2.2. Vidros de germanato

Os vidros de matrizes de germanato têm grande relevância na área da óptica, devido as suas propriedades para incorporação de íons de terras-raras e nucleação de nanopartículas metálicas; estas características abrem portas para o desenvolvimento de novas pesquisas na área da fotônica e optoeletrônica. [19] Suas principais propriedades são listadas abaixo:

- Larga janela de transmissão (400 – 4500 nm);
- Alto índice de refração ($\approx 1,8$ a $2,0$);
- Baixa energia de fônon ($\approx 800 \text{ cm}^{-1}$);
- Alta resistência mecânica; boa estabilidade química;
- Baixa temperatura de fusão quando comparado com silicatos.

A baixa energia de fônon favorece a fluorescência, que pode ocorrer em níveis de energia não observados em vidros silicatos em virtude de baixas taxas de transição não radiativas. Além disto, o uso de dopantes como óxidos de metais pesados como o chumbo (Pb), intensificam suas propriedades ópticas, favorecendo a aplicação deste material na área de dispositivos para eletrônica [20,21].

Um efeito conhecido como anomalia do germânio que pode ser observado mais comumente em vidros alcalino-germanatos (grupo de elementos alcalinos: Li, Na, K, Rb e Cs), também é observado em menor ocorrência com óxidos de metais pesados, como bismuto e chumbo. Este efeito tem sido observado como possível contribuinte na utilização destes materiais para a fotônica, através de alterações nas propriedades do vidro como coeficiente de expansão térmica, densidade, condutividade elétrica, entre outros [22,23].

2.3. Itérbio: características, aplicações e o processo de conversão descendente

O itérbio (Yb) é um elemento químico pertencente ao grupo dos lantanídeos e das terras-raras; apresenta-se como sólido em temperatura ambiente e com coloração branco prateado, e número atômico 70. O itérbio foi descoberto na Suíça, em 1878, pelo cientista Jean de Marignac, o qual descobriu um componente e o nomeou de itérbia. Em 1907, Georges Urbain separou a itérbia em dois componentes, em neoitérbia e lutécia. Estes são hoje conhecidos como itérbio e lutécio, respectivamente. O nome itérbio é derivado do nome Ytterby, na Suécia [24]. Foto de um fragmento de cristal do elemento itérbio é apresentado na figura 2.3.



Figura 2.3 - Fragmento de cristal de itérbio
Fonte: Chemical Elements (2016) [25].

Este material tem sido muito estudado e aplicado na área da fotônica por conta de suas propriedades ópticas. Apresenta diversas aplicações possíveis na área da elétrica e microeletrônica, como agente dopante em lasers, aplicação em cintiladores de raios x, dispositivos de memória e em lasers sintonizáveis, como alguns exemplos [26,27,28].

Utilizado em materiais hospedeiros como o vidro, pode ser usado de forma a facilitar a absorção e transferência de energia para outros elementos na matriz vítrea. Na literatura são encontrados diversos estudos relacionados a aplicação do itérbio como material sensibilizador, de forma a atuar como doador de energia para outras terras-raras vizinhas, sendo muito usado em sistemas codopados com íons de terras-raras [29,30,31]. Este elemento apresenta um nível estrutural de energia simples, consistindo em dois níveis principais. O nível fundamental representado por $^2F_{7/2}$ e o estado excitado representado por $^2F_{5/2}$, onde através da relaxação dos níveis de energia, apresenta emissão de radiação em 980 e 1030 nm através da transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ dos íons de Yb^{3+} .

O diagrama de energia simplificado dos íons de Yb^{3+} é apresentado na figura 2.4 onde pode ser observada a absorção de energia dos íons em 980 nm e posteriores decaimentos em 980 e 1030 nm.

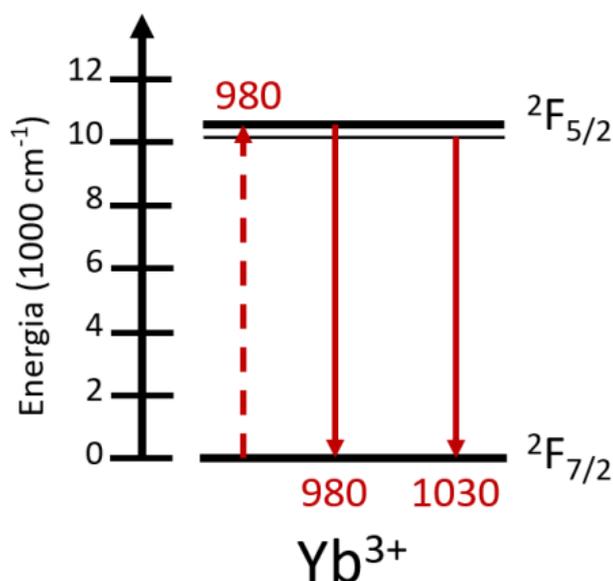


Figura 2.4 - Diagrama de energia simplificado representando níveis de estado de energia dos íons de Yb^{3+}
 Fonte: Nishimura, M. V. M. (2022) [32].

O processo de conversão descendente é aquele no qual um fóton de alta energia é convertido em dois ou mais fótons de menor energia. Por exemplo, através da absorção de um fóton em comprimentos de onda do ultravioleta, os fótons emitidos poderão estar nas regiões do VIS ou IR. Este processo é conhecido por permitir o controle do comprimento de onda da luz e melhorar a eficiência de captação de energia. Este processo de conversão descendente de energia é utilizado em células solares de forma a aumentar a conversão de energia eficiente [33,34].

2.4. Nanoclusters metálicos de prata: formação e definição

Os *nanoclusters* (NCs) metálicos consistem na aglomeração de até poucas dezenas de átomos e de íons livres de Ag^+ . Apresentam diversas áreas de aplicação devido às suas interessantes propriedades ópticas, elétricas e magnéticas. Diferentemente das nanopartículas metálicas (NPs), apresentam níveis de energia discretizados, os quais permitem a sintonização da luminescência em ampla região do espectro eletromagnético para diferentes comprimentos de onda de excitação. A luminescência dos NCs de prata depende do tipo de material hospedeiro, de suas dimensões, concentrações e frequências de excitação. As pequenas dimensões dos NCs resultam na quebra da banda de energia contínua do metal em níveis de energia discretizados, possibilitando a sintonização de emissão de luz através de diversas excitações com fontes de luz externa. Nota-se a dependência das dimensões dos NCs metálicos com os comprimentos de emissão na região do UV, VIS até a região do IR próximo para diferentes comprimentos de onda de excitação [13,14,35]. Sabe-se que a concentração adequada de NCs de prata tem um

papel importante; alta concentração facilita sua aglomeração e conseqüentemente a formação de NPs de prata [35]. NCs de prata apresentam propriedades ópticas que diferem da prata na forma *bulk* e de átomos de prata. O primeiro normalmente não é luminescente, enquanto o segundo exibe emissão limitada na região do UV para o azul do espectro eletromagnético [36]. Por outro lado, os NCs de prata exibem emissão de banda larga que pode cobrir a região do VIS até o IR próximo [11,13,14,36,37].

Na figura 2.5 pode ser observado o trajeto de formação desde os íons, para os NCs até as NPs metálicas utilizando-se como exemplo os íons de prata (Ag^+). Sabe-se que os NCs antecedem a formação das NPs como mostra a figura abaixo, com o aumento da aglomeração dos NCs e dos íons de prata até a formação das NPs de prata. É observado na figura 2.5 inicialmente a predominância de íons de prata (Ag^+); com o aumento da concentração de AgNO_3 e da redução das distâncias entre os íons, tem-se a formação de NCs de prata (Ag_m^{x+}) maiores. Através do tratamento térmico observa-se a diminuição da viscosidade do material, aumentando a mobilidade e taxa de nucleação dos íons de prata, facilitando a taxa em que são formados os aglomerados de NCs de prata, levando a formação de aglomerados ainda maiores e conseqüentemente das NPs de prata (Ag^0NP).

É observado também que o aumento do tempo de tratamento para o material favorece a formação das NPs de prata; neste processo a viscosidade e temperatura do tratamento térmico no material são importantes [38]. Temperaturas de tratamento térmico acima da temperatura de transição vítrea reduzem a viscosidade do material, aumentando a taxa de formação dos aglomerados de prata, originando em consequência as NPs de prata; temperaturas inferiores à de transição vítrea favorecem a formação de NCs de prata e dificultam a formação de NPs de prata [35,39].

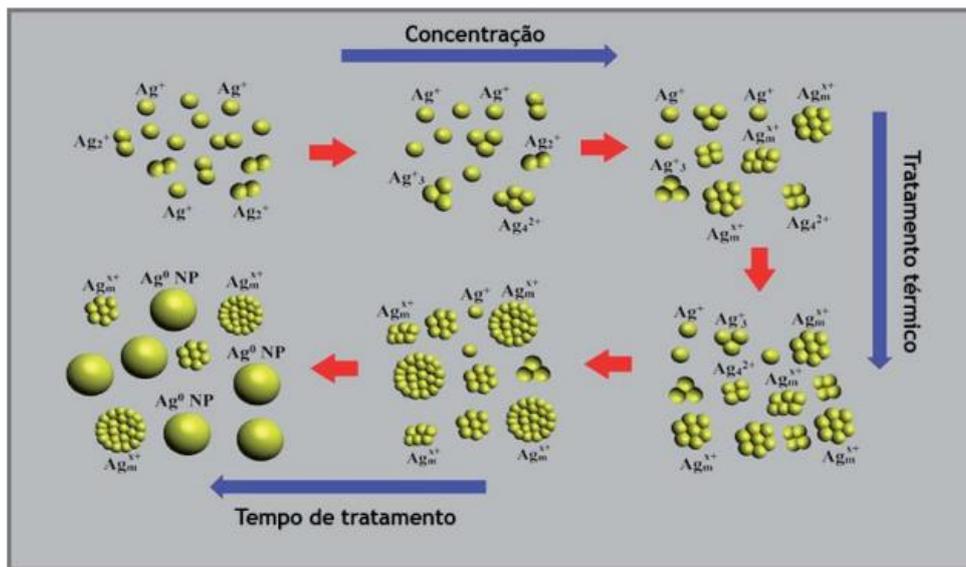


Figura 2.5 - Formação de nanoclusters e nanopartículas de prata

Fonte: Adaptado de Fares et al. (2017) [38].

Os efeitos de luminescência observados nos NCs de prata para diferentes materiais hospedeiros vítreos reportados na literatura, estão representados no diagrama da figura 2.6, e explicam os decaimentos e emissões de fótons com diferentes comprimentos de onda. Este diagrama apresenta a excitação de NCs de prata na região do UV (onde S_0 representa o estado fundamental, S_1 e S_2 representam os estados singletos excitados, enquanto os estados T_1 e T_2 são estados tripleto excitados) [36].

No diagrama a seta roxa para cima representa a excitação de NCs de prata com estrutura tetrâmero (Ag_4^{2+}) na região do UV, representado pela transição do estado fundamental S_0 para o estado excitado S_1 . Há cinco transições: emissão na região do azul ($S_1 \rightarrow S_0$), no IR próximo/médio ($S_1 \rightarrow T_1$), emissão na região do verde-amarelo ($T_2 \rightarrow S_0$), no IR distante ($T_2 \rightarrow T_1$) e na região do amarelo-vermelho ($T_1 \rightarrow S_0$); as transições $S_1 \rightarrow T_1$ e $T_2 \rightarrow T_1$ não contribuem para o espectro de emissão observado no VIS, podendo auxiliar na emissão da região do amarelo-vermelho através de relaxação cruzada, o que decorre dos processos de transferência entre NCs dos estados fundamental e excitados [35,36]. Podemos ressaltar que o estado S_2 não é mencionado por compreender a emissão de luz na região do UV distante (200 a 10 nm).

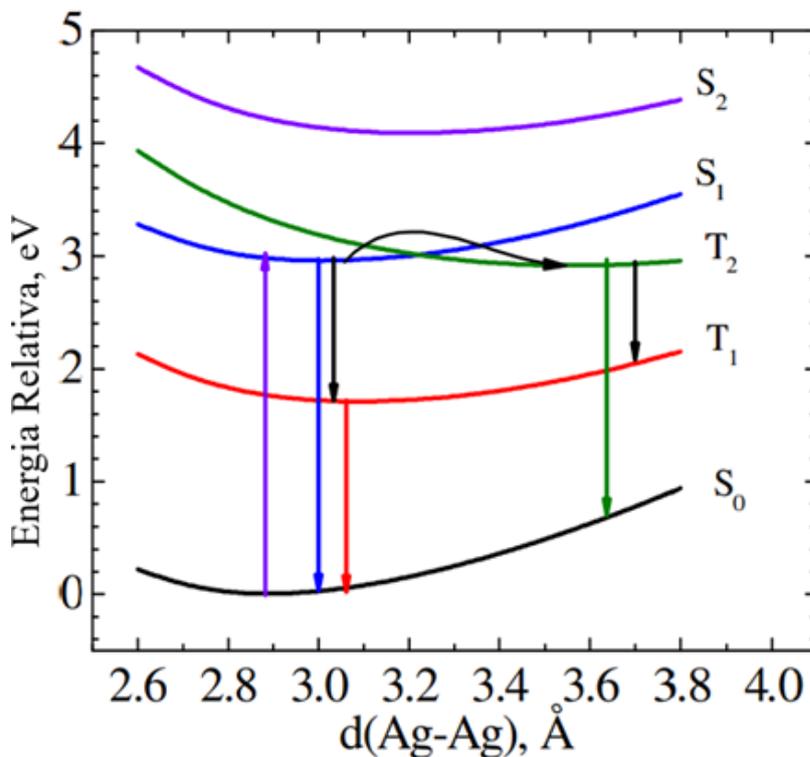


Figura 2.6 - Diagrama de energia simplificado do tetrâmero relacionando possíveis excitações e emissões de NCs de prata

Fonte: Adaptado de Velásquez et al. (2012) [36].

As transições dos estados de energia permitidas por spin ocorrem entre estados singleto-singleto e entre estados tripleto-tripletto, apresentando tempo de vida relativamente rápidos. Entretanto, transições entre estados singleto-tripletto e tripleto-singleto são proibidas por spin, sendo não espontâneas e apresentando tempo de decaimento mais longo. A análise do decaimento da emissão conhecida para íons de terras-raras como tempo de vida é normalmente representada por exponencial simples, o que não ocorre para os NCs de prata. Emissões dos NCs em regiões no espectro próximas do UV-azul estão associadas a tempos rápidos de decaimento, correspondentes às transições permitidas entre os estados de energia ($S_1 \rightarrow S_0$ e $T_2 \rightarrow T_1$). Entretanto, emissões nas regiões do verde/amarelo, amarelo/vermelho e IR próximo/médio estão associadas a tempos longos de decaimento e correspondem às transições de spin proibido entre os estados $T_2 \rightarrow S_0$, $T_1 \rightarrow S_0$ e $S_1 \rightarrow T_1$, respectivamente. [36]

No caso dos NCs são observados tempos rápidos e tempos longos, representados por transições permitidas e proibidas, respectivamente. Isto resulta em uma equação exponencial de dupla dependência, relacionada a duas variáveis de tempo. A equação é apresentada abaixo, onde o tempo rápido representa as transições entre estados singleto-singleto e tripleto-tripletto, e o tempo longo representa as transições entre estados tripleto-singleto. [35] Na equação 1, “I”

representa a intensidade de luminescência, relacionada a duas constantes “ A_1 ” e “ A_2 ”, “ t ” o tempo de decaimento, “ $\tau_{rápido}$ ” e “ τ_{longo} ” os tempos rápidos e longos, respectivamente.

$$I(t) = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_{rápido}}\right) + A_2 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_{longo}}\right) \quad (1)$$

Esta equação nos permite compreender melhor a distribuição de tamanhos de NCs na matriz hospedeira, por meio dos tempos de decaimento e do espectro de emissão dos NCs na região do VIS. Por meio desta correlação, Fares et. al. [35] apresentou o espectro de decaimento da luminescência dos NCs (ou tempo de vida), em diferentes comprimentos de onda de resposta, para matriz vítrea de fluorofosfato dopada com 5 mol% de AgNO_3 para excitação em 360 nm, como mostra figura 2.7.

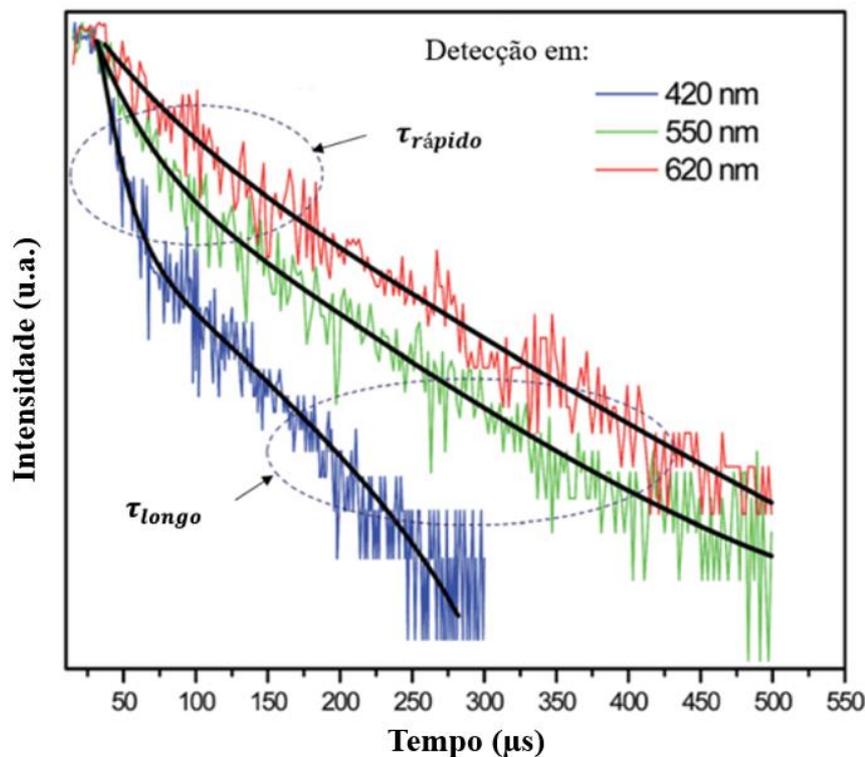


Figura 2.7 - Espectro de decaimento da luminescência dos NCs de prata para diferentes comprimentos de onda com excitação em 360nm

Fonte: Adaptado de Fares et al. (2017) [35].

Nota-se através da detecção em diferentes comprimentos de onda, o aumento nos tempos rápido e longo, quando se aumenta o comprimento de onda de detecção (o maior tempo de vida é observado para a detecção em 620 nm). Este espectro sugere a ampla distribuição de tamanhos de NCs, com diferentes transições permitidas e proibidas; os tempos de vida são mais curtos para emissões na região do azul devido às suas transições permitidas entre singletos-singletos e entre tripletos-tripletos. Efeito contrário é observado para emissões em maiores comprimentos de onda (550 e 620 nm), com tempos de vida mais longos devido as transições

proibidas entre singletos-tripletos para emissões nas regiões do verde e vermelho. Os valores de tempo de vida para este espectro são apresentados na tabela 2.1 abaixo.

Emissão em (nm):	$\tau_{rápido}$ (μs)	τ_{longo} (μs)
420	11	68
550	24	114
620	39	131

Tabela 2.1 - Medidas de tempo de vida de amostra dopada com 5 mol% de AgNO_3 para excitação em 360 nm.

Fonte: Adaptado de Fares et al. (2017) [35]

Podem ser observados menores valores de tempo de vida para emissão em comprimentos de onda da região do azul ($68 \mu\text{s}$) quando em comparação aos tempos de vida de emissão em comprimentos de onda do verde ($114 \mu\text{s}$) e do vermelho ($131 \mu\text{s}$); as transições singleto-singleto permitidas por spin tem tempos menores do que as transições singleto-tripletto proibidas por spin [36].

2.5. Plasmônica: interação da radiação com as nanopartículas metálicas

Materiais compósitos compostos por pequenos aglomerados e NPs metálicas inseridos em matrizes vítreas são observados há muitos anos. Os primeiros vidros dopados com NCs e NPs metálicas foram preparados por fabricantes de vidros romanos no século IV depois de Cristo. Na figura 2.8 é apresentada a taça romana Lycurgus, a qual representa a morte do Rei Lycurgus. A taça tem em sua composição a matriz vítrea de soda-cal com aglomerados metálicos de prata e ouro. A mudança de coloração da taça de um verde opaco para a emissão intensa cor vermelha pode ser observada através da introdução de uma fonte de luz no interior do material. Diversos pesquisadores tentam desenvolver explicações aprofundadas no funcionamento dessa interação com a luz quando inseridos em matrizes de diversos materiais, além de suas propriedades [40].



Figura 2.8 - Taça romana Lycurgus, datada do século IV.

Fonte: The British Museum [41].

A Plasmônica é uma área de pesquisa relativamente nova, com direcionamento no estudo da interação de radiação luminosa em estruturas metálicas. Avanços nesta área promovem objetivos como redução no consumo de energia e aumento da eficiência de dispositivos luminescentes. Ao longo dos anos os estudos nesta área vêm crescendo exponencialmente com avanços na tecnologia com inúmeras aplicações em biosensores, dispositivos ópticos, dispositivos fotovoltaicos, entre outros. [42,43,44]

As NPs metálicas apresentam dimensões em torno de 1-100 nm e a interação de uma onda eletromagnética com os elétrons livres das camadas superficiais deste metal, promove oscilações coletivas destes elétrons, chamadas de plásmons superficiais (PS), cujas frequências de oscilação (frequência de ressonância) dependem do metal, tamanho, forma e hospedeiro [45,46,47]. A representação da interação de uma onda eletromagnética com uma NP metálica é apresentada na figura 2.9, demonstrando o deslocamento da nuvem eletrônica com esta interação.

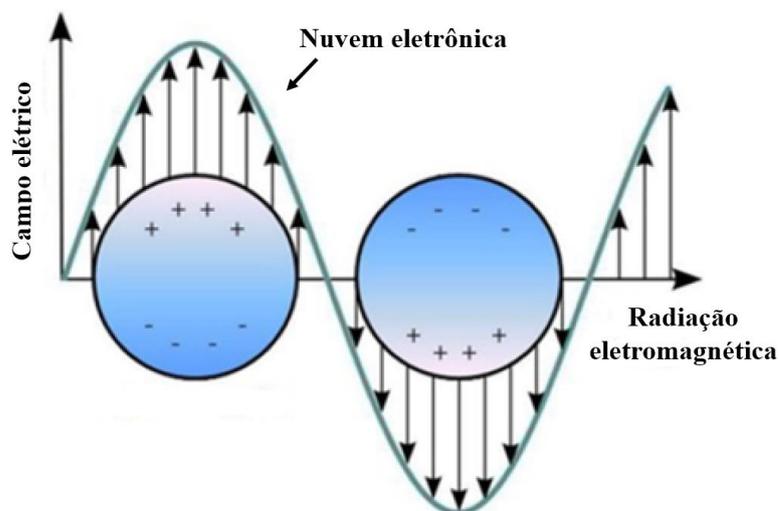


Figura 2.9 - Representação da oscilação plasmônica, demonstrando movimento da nuvem eletrônica com interação de radiação eletromagnética
 Fonte: Adaptado de Hammond et al. (2014) [48].

As bandas de absorção dos plásmons superficiais são observados para diferentes comprimentos de onda relacionados ao formato destas partículas. Estudos demonstraram o efeito do formato e tamanho das NPs na banda de absorção dos plásmons; foram observados que estas características das NPs deslocam as bandas de absorção em direção à região do vermelho. Isto é notado para diferentes formatos das NPs, como esféricas, pentagonais e triangulares, como observado na figura 2.10 [49].

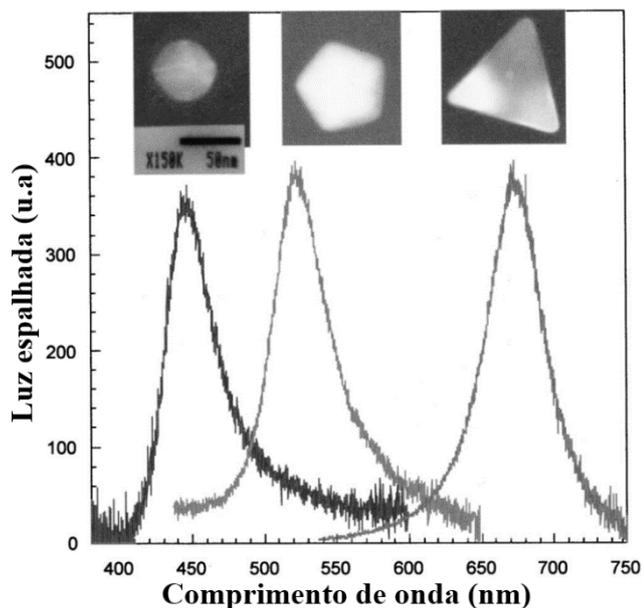


Figura 2.10 - Espectro de absorção das NPs de prata com diferentes formatos
 Fonte: Adaptado de Mock et al. (2002) [49].

Na literatura são mencionados os efeitos das NPs metálicas na luminescência dos íons de terras-raras. Além disto, o maior aumento da luminescência ocorre quando a frequência de

excitação e a do íon de terra-rara estão próximas à frequência de ressonância dos plásmons [50,51].

O efeito de aumento do campo local (campo intenso em torno das NPs metálicas decorrente da separação de cargas) é responsável pelo aumento da luminescência. Quando os íons de terra-rara se aproximam deste campo local a luminescência pode ser aumentada, o que depende de vários fatores tais como: distância entre íons de terras-raras e NPs metálicas, material hospedeiro, concentração, tamanho e forma das NPs metálicas. O efeito do aumento do campo local é significativo para distâncias compreendidas entre 5 e 20 nm da NP metálica. Assim as NPs de prata podem então favorecer a luminescência final, aumentando a densidade de íons de excitados como visto em trabalhos anteriores [4,52].

Além disto, podem ocorrer transferências de energia não-radiativa dos íons de terras-raras para as NPs metálicas e conseqüente diminuição da luminescência, para distâncias entre íons de terras-raras e nanopartículas inferiores a 5 nm [50,53].

2.6. Resultados de nanoclusters de prata em vidros da literatura, com e sem íons de Terras-Raras

Na literatura são encontradas diversas publicações apresentando diferentes matrizes vítreas com a aplicação de NCs de prata com e sem íons de terras-raras. Tikhomirov [14] apresentou amostras vítreas em matriz de oxifluoretos com composição 33(SiO₂) - 9.5(AlO_{1.5}) - 32.5(CdF₂) - 19.5(PbF₂) - 5.5(ZnF₂) (em mol%), dopados com NCs de prata fabricados pela técnica *melt-quenching*. Na figura 2.11 tem-se os espectros de excitação e de emissão para amostra vítrea de oxifluoreto dopado com 5% de AgNO₃ (em peso%), com as emissões originadas dos NCs de prata. Através deste espectro nota-se a dependência do comprimento de onda de emissão dos NCs com o comprimento de onda de excitação utilizado. Nota-se que as emissões em menores comprimentos de onda são mais adequadamente excitadas em menores comprimentos de onda, o que está relacionado com as dimensões dos NCs presentes na matriz vítrea. Menores comprimentos de onda excitam NCs de menores dimensões, os quais emitem em comprimentos de onda próximos do azul, assim como maiores comprimentos excitam NCs de maiores dimensões, gerando emissão em comprimentos de onda mais próximos a região do vermelho do espectro eletromagnético.

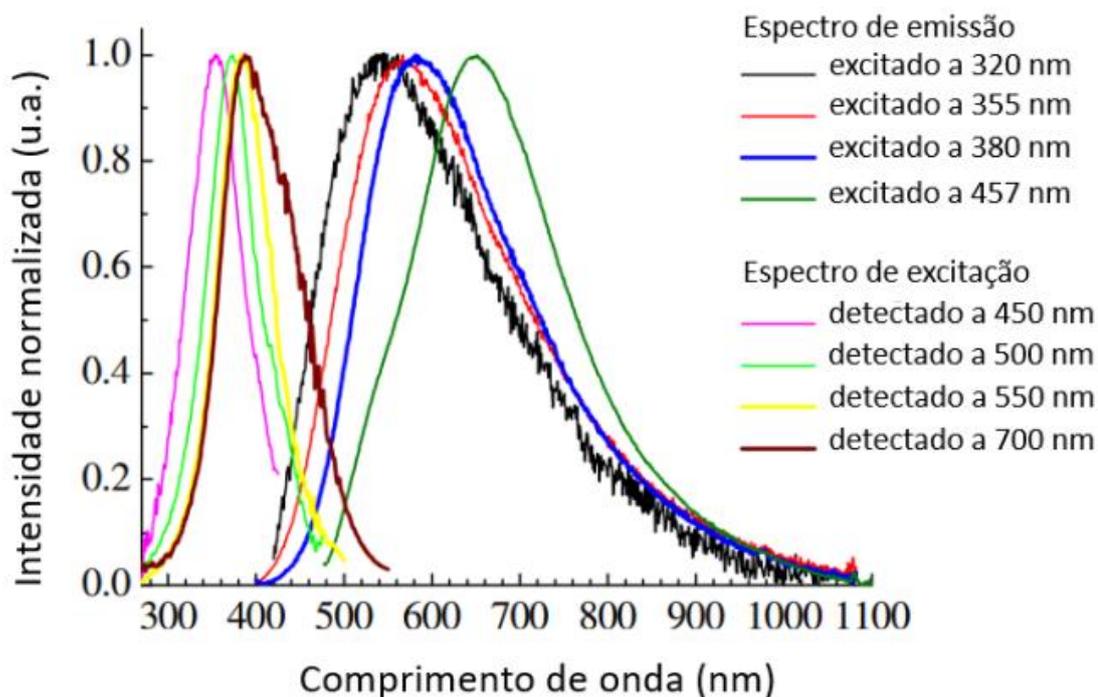


Figura 2.11 - Espectro normalizado de excitação e emissão da amostra dopada com 5% de AgNO_3 (em peso%)
 Fonte: Adaptado de Tikhomirov et al. (2010) [14].

Velázquez et. al. [36] apresentou em estudo de amostra vítrea de oxifluoreto com composição $33(\text{SiO}_2) - 9.5(\text{AlO}_{1.5}) - 32.5(\text{CdF}_2) - 19.5(\text{PbF}_2) - 5.5(\text{ZnF}_2)$ (em mol%), dopada com 5% em de AgNO_3 (em peso%), confirmando outra vez os efeitos do comprimento de onda de excitação para a emissão dos NCs de prata. Para excitações em menores comprimentos de onda foram observados deslocamentos do pico de emissão em direção à região do azul. Entretanto, com o aumento do comprimento de onda de excitação, observaram-se emissões deslocadas para a região do vermelho; isto demonstra a relação do comprimento de onda de excitação com as dimensões dos NCs de prata excitados. Na figura 2.12 são apresentados os espectros de emissão. NCs com maiores dimensões emitem luz em comprimentos de onda do vermelho, já os com menores dimensões emitem na região do azul, conforme observado no caso anteriormente apresentado.

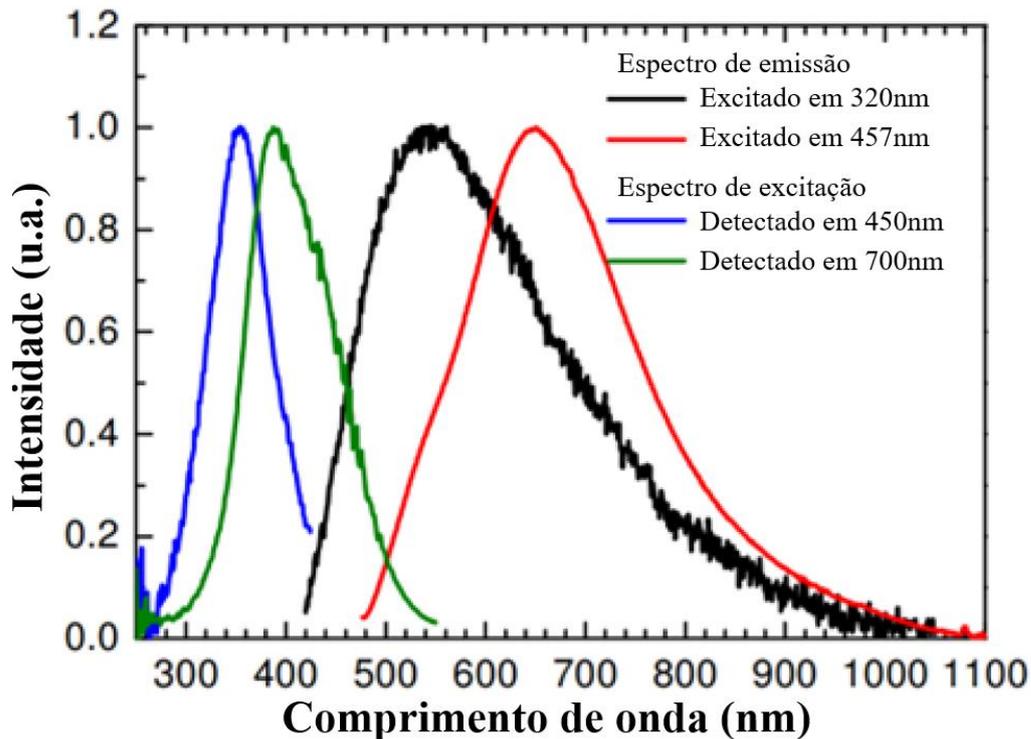


Figura 2.12 - Espectro de excitação e emissão normalizados para amostra de oxifluoreto dopada com 5% de AgNO_3 (em peso%)

Fonte: Adaptado de Velázquez et al. (2012) [36].

Em estudo com vidros com a composição $66(\text{SiO}_2) - 8(\text{B}_2\text{O}_3) - 6(\text{NaF}) - 12(\text{K}_2\text{O}) - 8(\text{SrO})$ (em mol%), fabricados pela técnica de *melt-quenching* dopados com 1,5% AgNO_3 em mol% observaram-se também as propriedades relacionadas aos comprimentos de onda de excitação, como mostra figura 2.13 para excitação em diferentes comprimentos de onda. Este espectro de emissão na região do VIS demonstra o deslocamento dos picos de emissão dos NCs de prata em direção à região do vermelho conforme aumenta-se o comprimento de onda de excitação, confirmando a dependência das propriedades luminescentes dos NCs em relação às suas dimensões e o comprimento de onda de excitação. Este espectro indica a distribuição de tamanhos de NCs apresentada na matriz vítrea fabricada, com deslocamento similar ao observado em outras matrizes vítreas. Além disto, notam-se maiores valores de intensidade para menores comprimentos de onda de excitação, o que está relacionado à concentração de AgNO_3 utilizada, mostrando que provavelmente é formado maior número de NCs que são excitados por comprimentos de onda menores. Estes resultados mostram então que na matriz em questão há maior concentração de NCs menores [54].

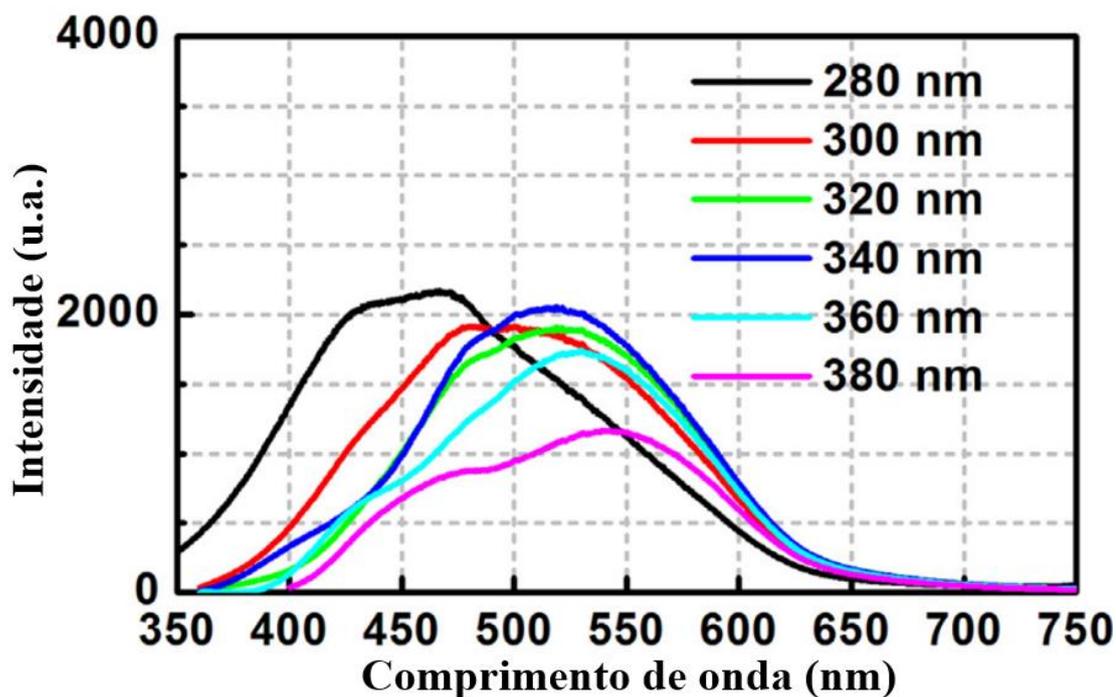


Figura 2.13 - Espectro de emissão da amostra vítrea de oxifluoreto dopada com 1,5% de AgNO_3 (em mol%) para diferentes comprimentos de onda de excitação

Fonte: Adaptado de Ye et al. (2016) [54].

Observa-se que o aumento da concentração de AgNO_3 influencia na coloração de emissão das amostras vítreas preparadas. Este efeito pode ser observado na figura 2.14, onde são apresentadas amostras de fluorofosfato dopadas com 0, 3, 5, 7 e 10 mol% de AgNO_3 para diferentes excitações. Na figura 2.14(a) tem-se foto das amostras em luz natural, e em 2.14(b) e 2.14(c) das amostras excitadas por lâmpada UV em 254 e 365 nm, respectivamente [35]. Pode-se notar nestas figuras a relação entre a concentração de AgNO_3 e o comprimento de onda de excitação.

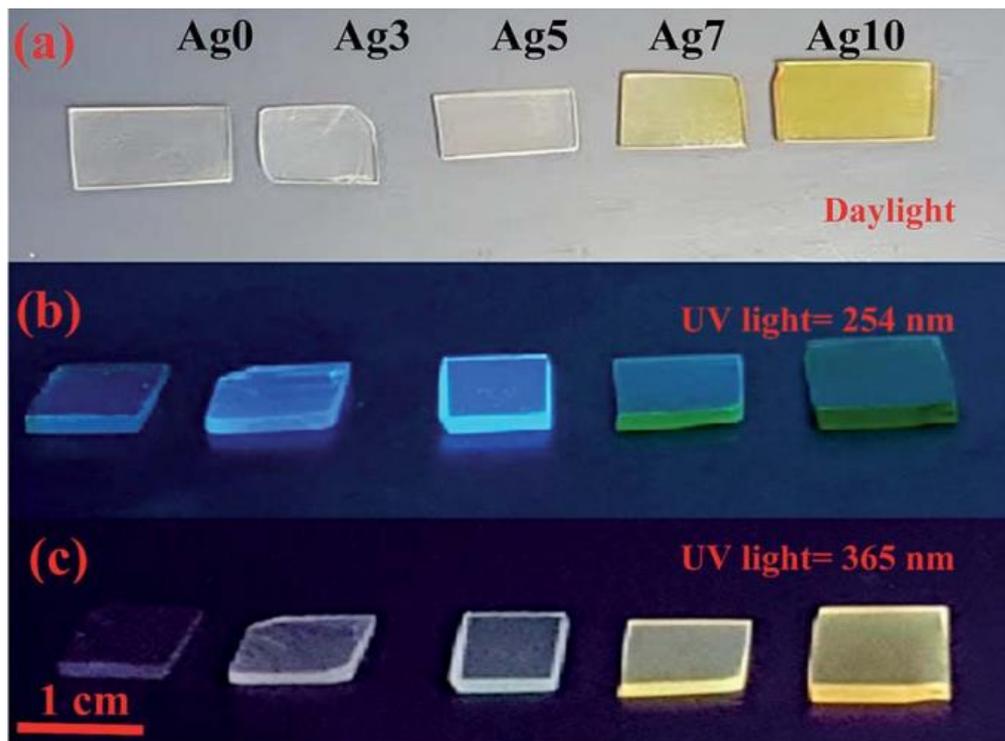


Figura 2.14 - Amostras com diferentes concentrações de AgNO_3 , luz natural em (a), excitação por lâmpada UV em 254 nm (b) e 365 nm (c)
Fonte: Fares et al. (2017) [35].

Além disto na figura 2.15, nota-se que para estas amostras começa a haver (a partir de uma determinada concentração de AgNO_3) a formação de bandas de absorção referentes aos plásmons, associados às NPs de prata, que aumentam com o acréscimo da concentração de AgNO_3 . Tais resultados sugerem relação entre o aumento das dimensões dos NCs e da concentração de NPs de prata, para amostras com maiores concentrações de AgNO_3 . Estes resultados justificam também as emissões nas regiões do amarelo e laranja, para excitação em 365 nm, que estão associadas a NCs de prata de maiores dimensões. Assim sendo, as amostras Ag7 e Ag10 apesar de possuírem concentração significativa de NPs de prata (devido a presença das bandas de absorção dos plásmons), possuem também concentrações significativas de NCs de prata, o que é expresso pela emissão de luz na região do amarelo, como mostra figura 2.14.

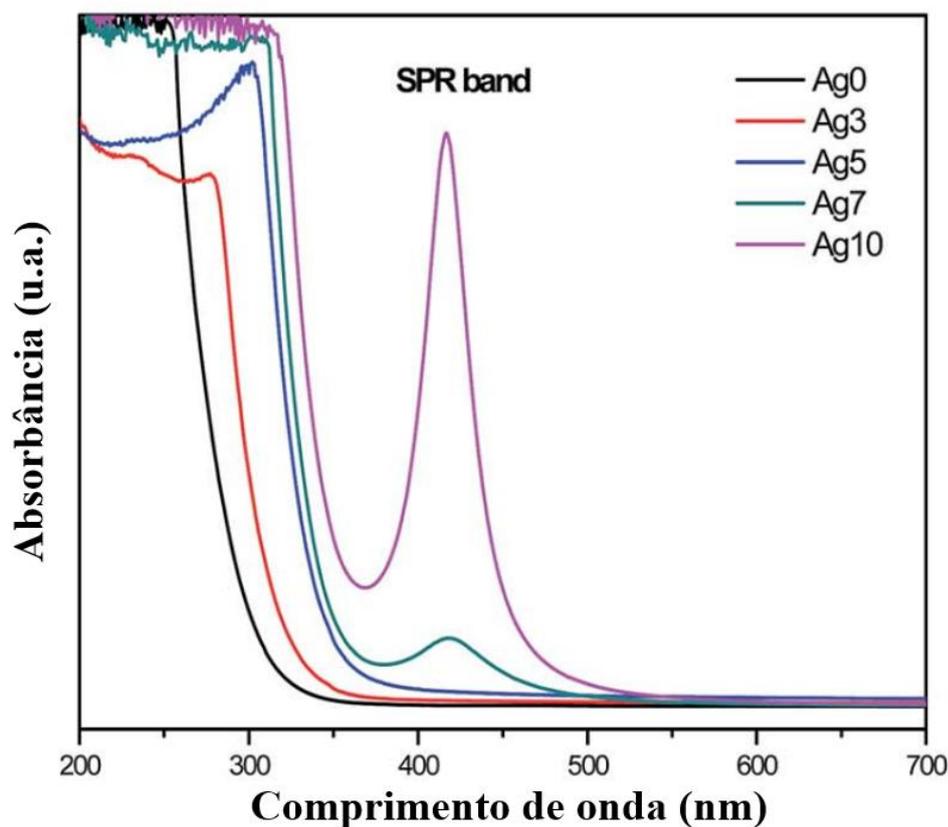


Figura 2.15 - Espectro de absorção das amostras de fluorofosfato dopadas com diferentes concentrações de AgNO_3
 Fonte: Adaptado de Fares et al. (2017) [38].

Em estudo também da matriz de oxifluoreto com composição $32(\text{SiO}_2) - 9(\text{AlO}_{1.5}) - 31,5(\text{CdF}_2) - 18,5(\text{PbF}_2) - 5,5(\text{ZnF}_2)$ (em mol%), codopadas com 1, 3 e 9% de AgNO_3 com concentrações de 6,19% de YbF_3 (em peso%), apresenta-se a influência da presença dos íons de Yb^{3+} na emissão dos NCs de prata, como observado em outros estudos [55,56,57]. Além disto, a introdução de maiores concentrações de AgNO_3 favorece a emissão dos íons de Yb^{3+} na região do IR, como apresentado na figura 2.16. Como observado, o aumento na concentração de AgNO_3 para mesmas concentrações de YbF_3 proporcionou aumento da emissão na região do VIS dos NCs de prata, assim como dos íons de Yb^{3+} no IR; estes resultados de aumento da emissão no VIS indicam, a presença de maior concentração de NCs e transferência simultânea de energia dos NCs de prata para os íons de Yb^{3+} mais efetiva [55]. Neste mesmo trabalho foi observado que a presença dos íons de Yb^{3+} restringe o tamanho dos NCs de prata formados (presente no inset da figura 2.16).

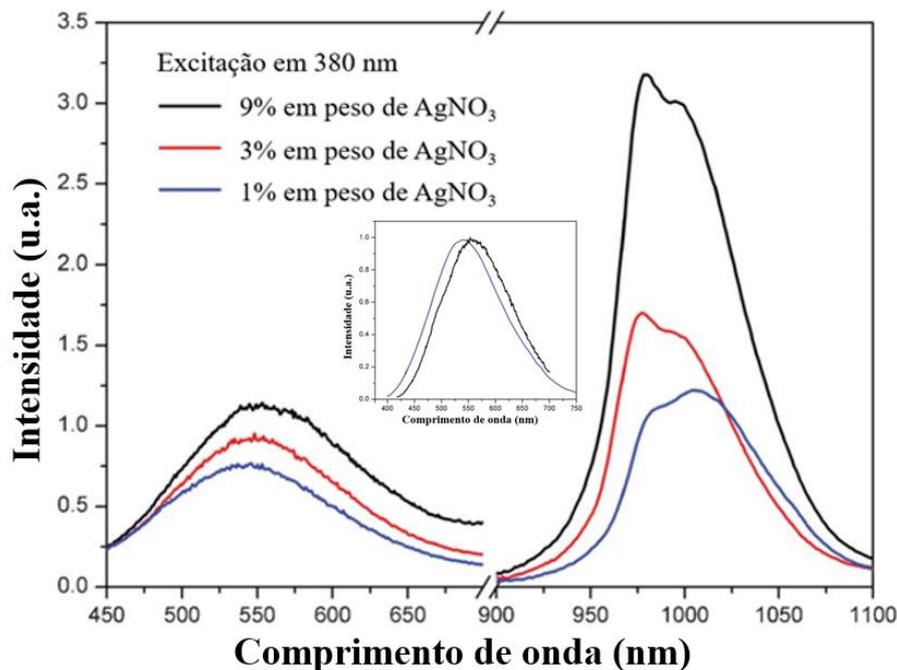


Figura 2.16 - Emissão das amostras fabricadas com 1, 3 e 9% de AgNO_3 e 6,19% de YbF_3 (em peso%) excitadas em 380 nm; o inset mostra a restrição do tamanho dos NCs causada pela presença do Yb^{3+} (curva preta refere-se a amostra com AgNO_3 e a curva azul com AgNO_3 e YbF_3)

Fonte: Adaptado de Tikhomirov et al. (2012) [55].

Ronghua Ma demonstrou as propriedades de luminescência nas regiões do VIS e do IR próximo decorrentes da interação entre NCs de prata e íons de Yb^{3+} quando inseridos em matriz vítrea de oxifluoreto com composições apresentadas na tabela 2.2. [57]

Amostra	SiO_2	Al_2O_3	ZnF_2	SrF_2	B_2O_3	Na_2O	AgNO_3	YbF_3
GAgYb	46,47	14,87	11,15	13,01	6,33	3,17	4,00	1,00
GAg	46,96	15,03	11,27	13,15	4,40	3,20	4,00	0
GYb	48,42	15,50	11,62	13,56	6,60	3,30	0	1,00

Tabela 2.2 - Composição das amostras vítreas de oxifluoreto (em mol%)

Fonte: Ma et al. (2014) [57].

Na figura 2.17 são observados os espectros das emissões destas amostras dopadas com 4% de AgNO_3 e 1% de YbF_3 (em mol%), quando excitadas em 330 nm. Nota-se que a amostra dopada somente com prata apresentou emissão mais intensa no VIS do que amostra codopada com prata e itérbio. Os picos de emissão na região do VIS para as amostras GAg e GAgYb são relacionadas aos NCs de prata; neste caso pode-se observar diminuição da emissão para amostra GAgYb na região do VIS, relacionada a transferência de energia dos NCs de prata para os íons de Yb^{3+} , o que promoveu a emissão na região do IR em 980 nm. Além disto, observa-se pequena emissão da amostra GYb (na ausência de AgNO_3) demonstrando transferência de energia de

elementos da matriz vítrea para os íons de Yb^{3+} , como observado também em outros estudos da literatura [55,57].

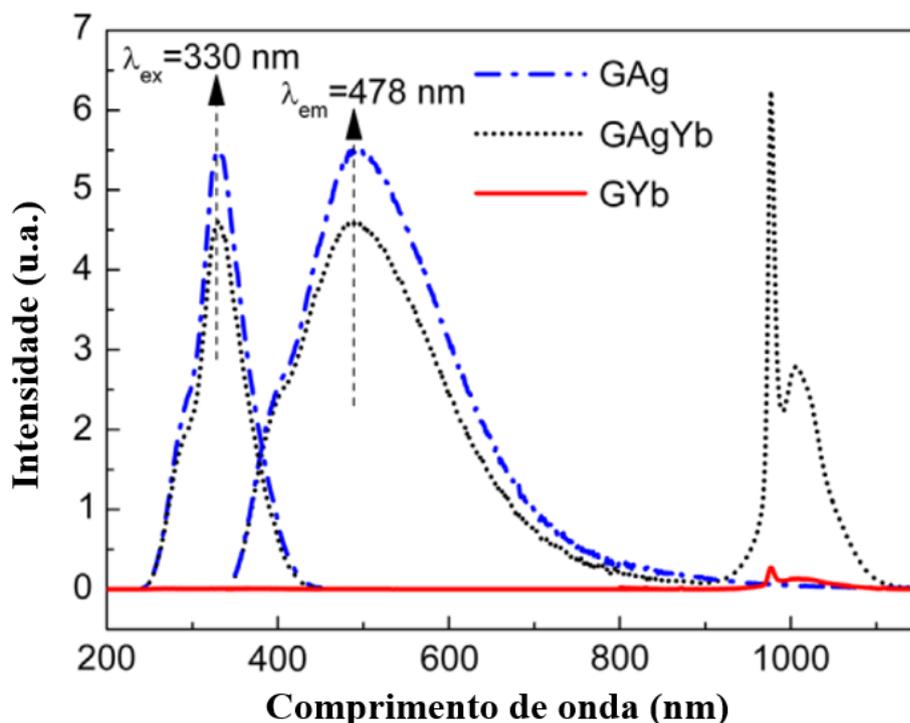
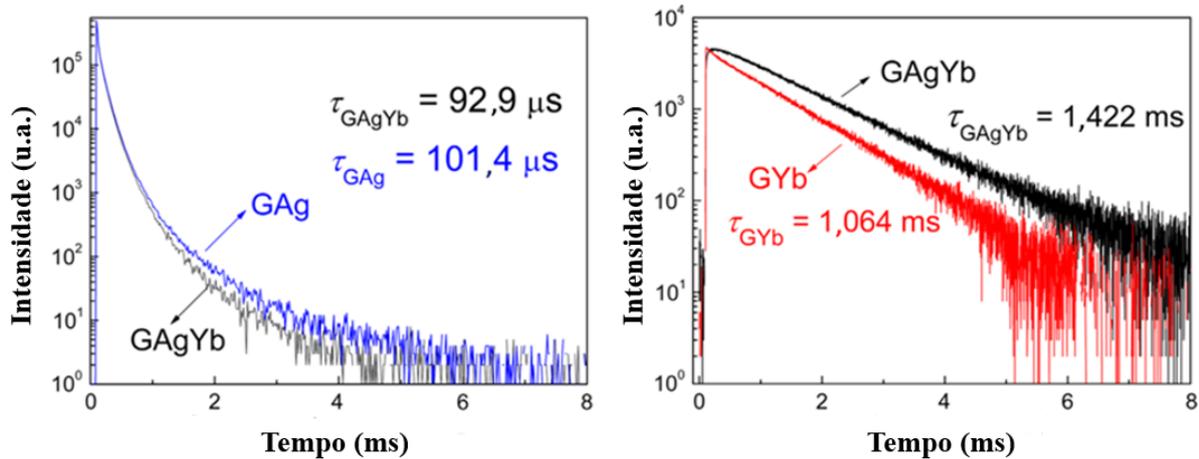


Figura 2.17 - Espectro de emissão do VIS e IR próximo para amostras de oxifluoreto codopadas com AgNO_3 e YbF_3 excitadas em 330 nm
Fonte: Adaptado de Ma et al. (2014) [57].

Em mesmo estudo de Ma et al. realizaram análises dos comportamentos de luminescência das amostras fabricadas, por meio das curvas de decaimento como apresentado na figura 2.18. Na figura 2.18(a) nota-se a redução do tempo de vida dos NCs de prata de 101,4 μs na amostra preparada somente com AgNO_3 (GA) para 92,2 μs quando a amostra é codopada com íons de Yb^{3+} (GAgYb), demonstrando a transferência de energia dos NCs de prata para os íons de Yb^{3+} por meio de NCs com dimensões favoráveis para esta transferência, os quais emitem na região do IR próximo [36,55,57]. Esta transferência é corroborada através das curvas de decaimento da figura 2.18(b), na qual notamos aumento do tempo de vida de emissão dos íons de Yb^{3+} quando introduzidos NCs de prata, que passa de 1,064 ms para 1,422 ms (com a adição de AgNO_3) [57].



Fonte: Adaptado de Ma et al. (2014) [57].

Figura 2.18 - Curvas de decaimento para amostras de oxifluoreto codopadas com AgNO_3 e YbF_3 quando excitadas em 330 nm com coleta de sinal em (a) 476 nm e (b) 980 nm

Em estudo sobre a formação de NCs de prata em matrizes vítreas de borossilicato codopados com prata e itérbio, através da composição $66\text{SiO}_2\text{-}14\text{B}_2\text{O}_3\text{-}12\text{Na}_2\text{O-}8\text{SrO}$ (em mol%), foram analisadas transferências de energia de NCs de prata para os íons de Yb^{3+} . A figura 2.19 apresenta a influência da concentração de AgNO_3 na intensidade de emissão dos NCs de prata na região do VIS e dos íons de Yb^{3+} na região do IR próximo. Por meio deste espectro, nota-se o aumento na intensidade de emissão para maiores concentrações de AgNO_3 tanto no VIS quanto no IR próximo. Isto demonstra a eficiente transferência de energia para os íons de Yb^{3+} , e a formação de um maior número de NCs de prata para a excitação utilizada.

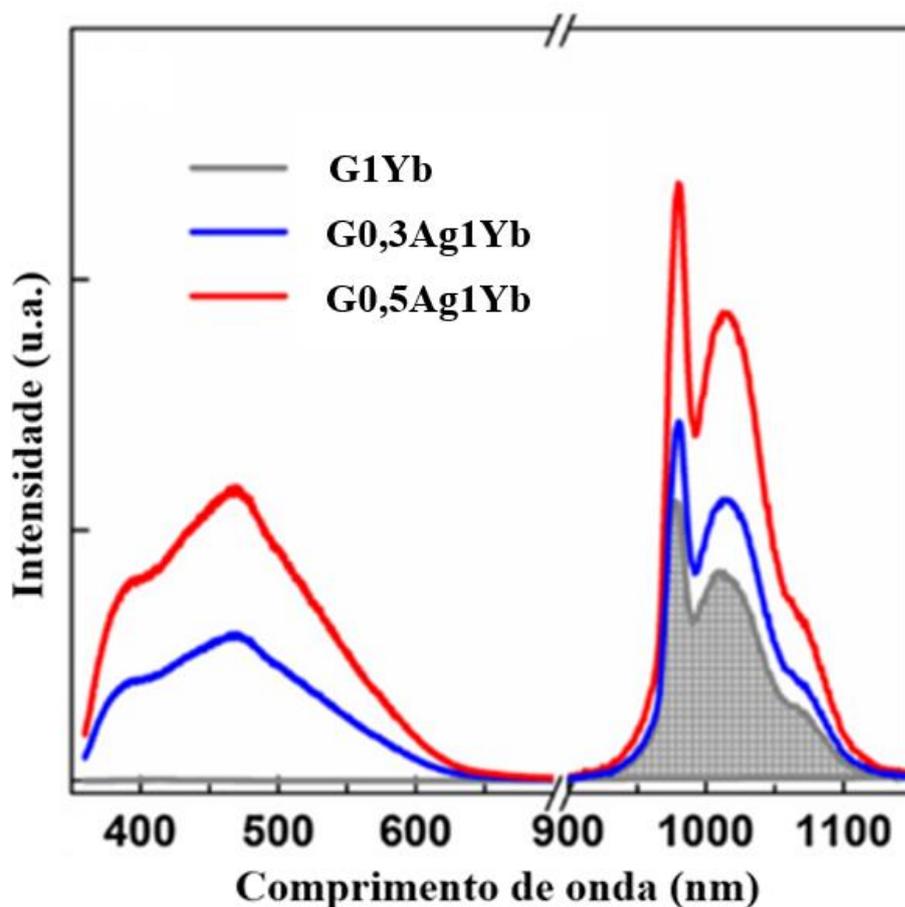


Figura 2.19 - Espectro de emissão no VIS e IR próximo das amostras de borossilicato codopadas com 0, 0,3 e 0,5% de AgNO_3 e 1% de YbF_3 (em mol%)
 Fonte: Adaptado de Liao et al. (2019) [56].

Para melhor entendimento das transferências energéticas dos NCs de prata foi realizada a análise do tempo de vida de luminescência para a amostra G0,5Ag (0,5% em mols de AgNO_3) para excitação em 340 nm com detecção do sinal em 380 e 475 nm com tempos de vida calculados em 69 e 206 μs respectivamente, como mostra a figura 2.20. Assim para comprimentos de onda menores de detecção, os tempos de vida são menores. As emissões dos NC de prata em menores comprimentos de onda correspondem às transições de spin permitido ($S_1 \rightarrow S_0$) e as de maiores comprimentos de onda correspondem às transições de spin proibido ($T_2 \rightarrow S_0$, $T_1 \rightarrow S_0$ e $S_1 \rightarrow T_1$) [35,36].

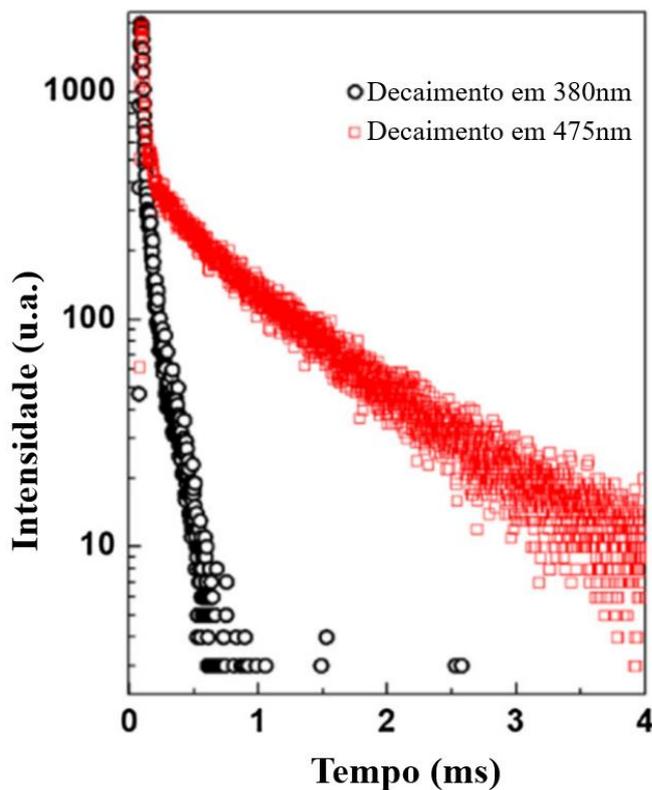


Figura 2.20 - Decaimento da luminescência dos NCs de prata em amostra com 0,5% de AgNO_3 (em mol%) para excitação em 340 nm com detecção do sinal em 370 e 475 nm
Fonte: Adaptado de Liao et al. (2019) [56].

Tikhomirov et al. estudou a influência dos íons de Yb^{3+} nos tempos de decaimento dos NCs de prata através da excitação em 420 nm de duas amostras de oxifluoreto: uma dopada com 5% de AgNO_3 e outra codopada com 5% de AgNO_3 e 6,19% de YbF_3 (em peso%). Os espectros de resposta dos decaimentos foram detectados em 800 nm de forma a comprovar os efeitos de transferência de energia dos NCs de prata com maiores dimensões que emitem na região do IR próximo, estes são apresentados na figura 2.21. Pelas curvas de decaimento nota-se que a amostra sem íons de Yb^{3+} tem um tempo de vida maior do que a amostra com AgNO_3 . Este comportamento sugere que os NCs de prata que emitem sobretudo no IR próximo são responsáveis pela transferência de energia para os íons de Yb^{3+} [55].

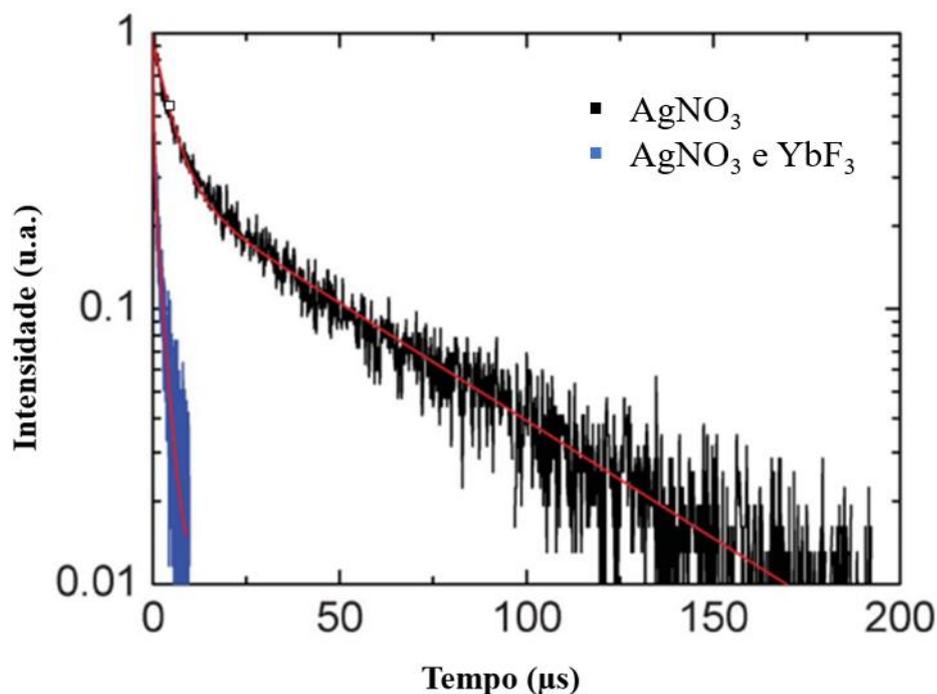


Figura 2.21 - Decaimento da luminescência de amostra 5% de AgNO_3 e amostra com 5% de AgNO_3 e 6,19% YbF_3 (em peso%), linha preta e azul, respectivamente; para excitação em 420 nm e detecção do sinal em 800 nm
 Fonte: Adaptado de Tikhomirov et al. (2012) [55].

Tikhomirov et. al. [14] deu a explicação que segue para a restrição de tamanho dos NCs de prata na presença de íons de Yb^{3+} . Verificou que uma amostra vítrea com NCs de prata e codopada com Yb^{3+} é estabilizada com relação aos danos causados pelo feixe de elétrons do microscópio eletrônico de transmissão (TEM); por outro lado, o vidro dopado apenas com NCs de prata foi menos estável na presença do feixe de elétrons. Isso talvez se deva a uma agregação extra de Ag^+ íons na área do feixe de elétrons carregados negativamente. Além disso, também foi demonstrado que a codopagem com Yb^{3+} afeta o espectro de emissão de NCs de prata causando um deslocamento para a região do azul. Este último resultado juntamente com a estabilização do vidro em relação ao feixe de elétrons, são indícios de que a introdução de Yb^{3+} na matriz de vidro restringe o crescimento dos NCs de prata. Desde então, os autores usam esta referência como suporte [56,58].

2.7. Resultados de nanoclusters de prata em vidros germanato

Em trabalhos anteriores produzidos pelo grupo no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) obtiveram-se resultados interessantes referentes a fabricação de vidros de germanato dopados com NCs de prata com e sem íons de terras-raras. Foi possível identificar a melhor temperatura de tratamento para favorecer a formação de NCs de prata e NPs de prata.

Na figura 2.22 são apresentadas as emissões para amostras tratadas termicamente a 470°C, acima da Tg de 450°C desta matriz, com concentração de 4,5% de AgNO₃ (em peso%), onde para tratamento acima de 6 horas é observada diminuição considerável na emissão dos NCs de prata o que indica que o tempo de tratamento e a temperatura foram adequados para formação de NPs de prata nas amostras. Enfatiza-se que o tratamento térmico acima da temperatura de transição vítrea favorece a nucleação de NPs de prata.

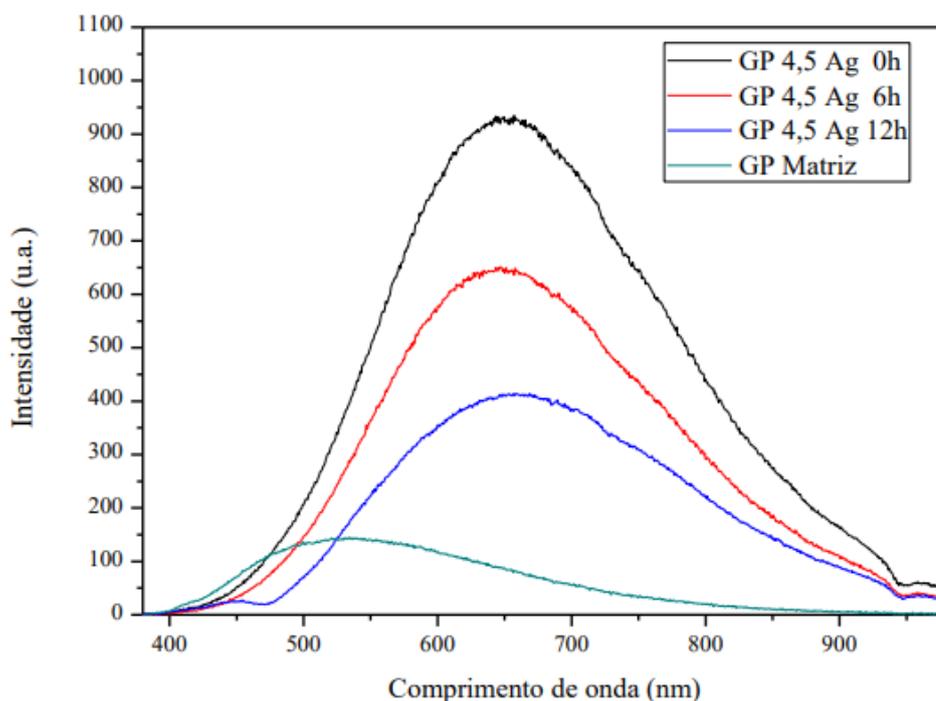


Figura 2.22 - Emissão de vidros GP preparados com 4,5% de AgNO₃ (em peso%) e tratados a 470°C
Fonte: Miretzcky L. M. (2021) [10].

Através das medidas de absorvância podem ser comprovados os efeitos do tempo e temperatura de tratamento térmico na nucleação dos NCs para NPs de prata pela presença da banda de absorção referente aos plásmons da prata. Na figura 2.23(a) pode-se observar o espectro de absorção das amostras tratadas a 420°C e na figura 2.23(b) para as tratadas a 470°C. Para as amostras tratadas a 420°C com concentração de 4% de AgNO₃ (em peso%), nota-se certa dificuldade na nucleação de NPs de prata nas amostras pois não são observadas as bandas de absorção dos plásmons superficiais ainda que para o tratamento térmico de 36 horas. Já para amostras com concentração de 4,5% de AgNO₃ (em peso%), tratadas acima da temperatura de transição vítrea, pode-se observar a formação das NPs de prata para tratamentos de 12 horas, demonstrando a facilidade de nucleação para estas amostras. Estes resultados mostram que tratamentos térmicos abaixo da temperatura de transição vítrea favorecem a formação dos

nanoclusters de prata, pois nestas condições a viscosidade do material é alta o suficiente para dificultar a mobilidade dos NCs de prata para formar as NPs de prata.

Na figura 2.24 é apresentada a emissão de amostras vítreas de GP com 40GeO₂-60PbO, (em peso%), fabricadas pela técnica de *melt-quenching* com 4% de AgNO₃ (em peso%) tratadas à 420°C, abaixo da temperatura de transição vítrea, que se encontra em 450°C.

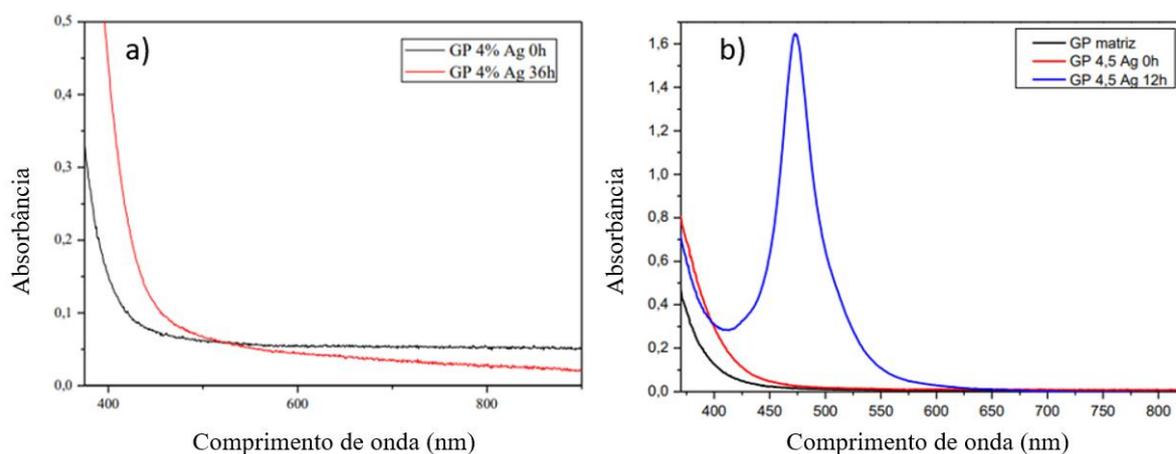


Figura 2.23 - Absorção de vidros GP preparados com (a) 4% de AgNO₃ tratados a 420°C e (b) preparados com 4,5% de AgNO₃ (em peso%) tratados a 470°C

Fonte: Miretzky L. M. (2021) [10].

Podemos notar que, ao contrário do caso anterior, é preciso um tempo maior para haver a diminuição da concentração de NCs de prata e consequente redução da emissão, para tratamento de 24h; para as amostras tratadas a 470°C com somente 6 horas de tratamento já ocorre diminuição da emissão.

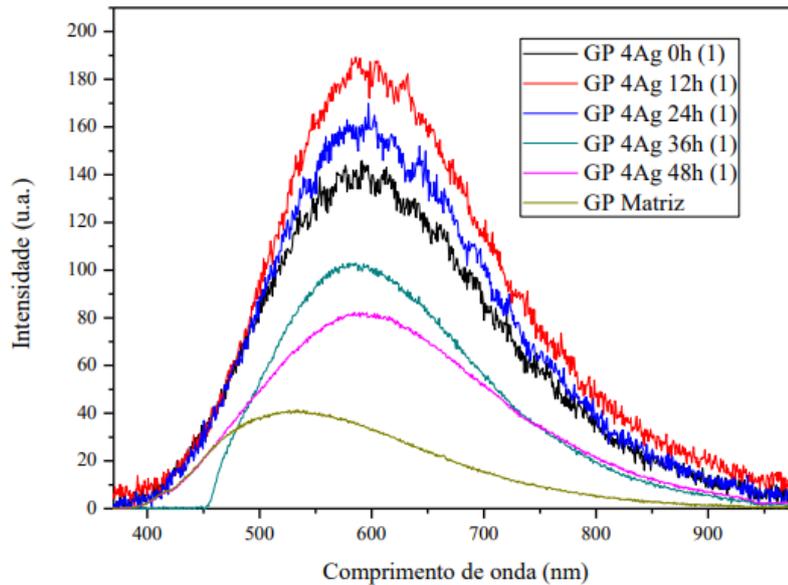


Figura 2.24 - Emissão de vidros GP preparados com 4% de AgNO₃ (em peso%) e tratados a 420°C
 Fonte: Miretzcky L. M. (2021) [10].

A interferência dos íons de Yb³⁺ no tamanho dos NCs de prata foi observada em trabalho recente do grupo como mostra claramente a figura 2.25, onde notamos o deslocamento da banda de emissão dos NCs de prata na presença de íons de Yb³⁺ [59]. Este fato é também observado na literatura quando são introduzidos íons de Yb³⁺, em matrizes de vidros oxifluoreto [55], indicando a interferência dos íons de Yb³⁺ no crescimento dos NCs de prata, como apresentado anteriormente.

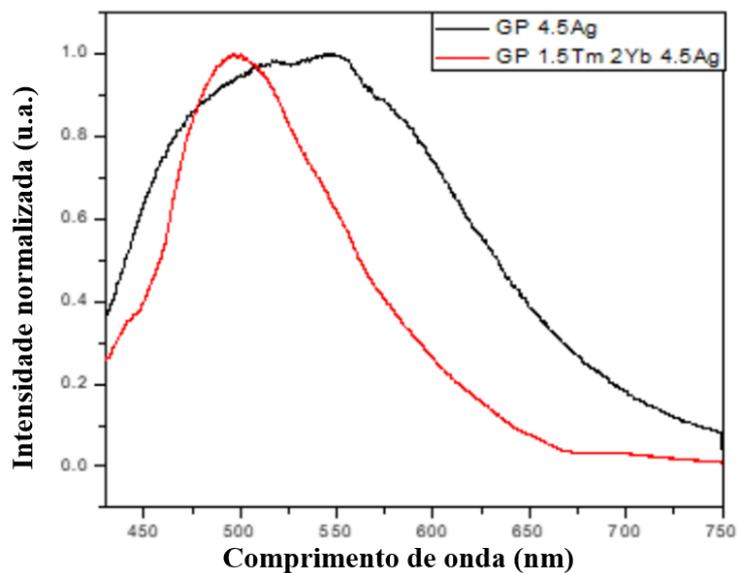


Figura 2.25 - Emissão no VIS de amostras GP dopadas com AgNO₃ com e sem Yb₂O₃ para excitação em 405 nm
 Fonte: Adaptado de Nishimura et al. (2021) [59].

3. METODOLOGIA

Este capítulo é subdividido em seções para a apresentação e desenvolvimento das técnicas utilizadas para a fabricação das amostras, e das técnicas de caracterização utilizadas para a análise delas.

3.1. Preparo das Amostras Vítreas

Foram fabricadas amostras vítreas com matriz formada pelos elementos PbO e GeO₂, denominadas de GP. Os reagentes utilizados de alta pureza (99,999%) são fornecidos pela *Sigma-Aldrich*. Todas as amostras vítreas foram fabricadas no laboratório LTMFO. A tabela 3.1 abaixo apresenta a composição em peso% das amostras e pureza dos reagentes utilizados.

Reagente	Pureza (%)	Concentração (%)
GeO ₂	99,999	40,0
PbO	≥ 99,0	60,0

Tabela 3.1 - Concentração dos reagentes nas amostras GP fabricadas (em peso%)

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o método *melt-quenching* para a produção das amostras vítreas por ser um método eficiente composto por procedimento de fusão, resfriamento rápido seguido de tratamento térmico. Para este procedimento são utilizadas uma balança de alta precisão (figura 3.1) para pesagem dos reagentes, seguida de mistura mecânica em um cadinho de alumina (Al₂O₃), utilizado para a fusão dos reagentes devido à sua alta resistência a altas temperaturas.



Figura 3.1 - Balança analítica utilizada na pesagem dos reagentes

Todas as amostras foram fundidas na temperatura de 1200°C durante 1h com agitação mecânica utilizando uma vareta de quartzo, de forma a garantir maior homogeneidade das amostras, seguindo procedimento já estabelecido anteriormente pelo grupo LTMFO [60,61,62]. Os valores de concentração e tempo de tratamento térmico para todas as amostras são apresentados na tabela 3.2 abaixo. Para todas as amostras a temperatura de tratamento térmico foi realizada em 420°C. A escolha das concentrações se baseou na continuação de trabalhos anteriores, os quais apresentaram possibilidade na formação de NCs, utilizando temperaturas de tratamento acima da Tg [10]. Todas as amostras contendo AgNO₃ passaram por tratamento térmico adicional de 12 horas para promover o crescimento dos NCs de prata.

Yb₂O₃	AgNO₃	Tempo de tratamento (horas)
4,5%	0%	1
4,5%	2%	13
4,5%	4,5%	13
2%	4,5%	13
2%	0%	1
0%	4,5%	13

Tabela 3.2 - Amostras produzidas com concentração (em peso%) dos reagentes

Para a apresentação dos resultados, a concentração dos reagentes será representada por xAg/yYb (sendo “x” concentração de AgNO₃ e “y” concentração de Yb₂O₃). As amostras foram preparadas com as seguintes concentrações: 4,5% AgNO₃, 4,5% AgNO₃/2,0% Yb₂O₃, 4,5% AgNO₃/4,5% Yb₂O₃, 2,0% Yb₂O₃, 4,5% Yb₂O₃ e 2% AgNO₃/4,5% Yb₂O₃. Estas foram nomeadas respectivamente como segue: GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb, GP 4,5Ag/4,5Yb, GP 2Yb, GP 4,5Yb e GP 2Ag/4,5Yb.

Na figura 3.2 é apresentado o fluxograma referente as etapas do processo de produção das amostras vítreas.

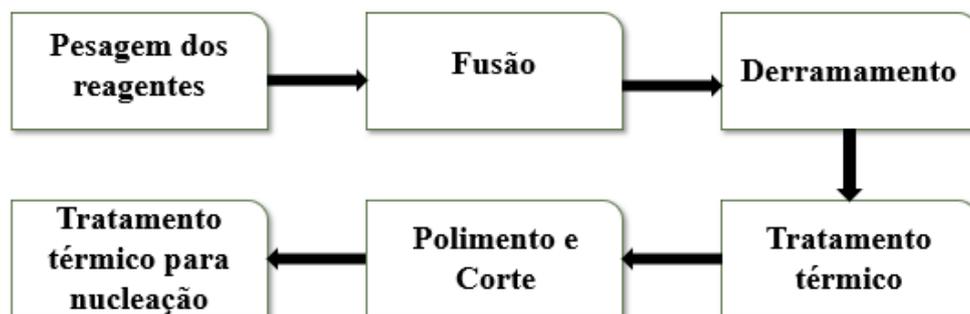


Figura 3.2 - Fluxograma do processo de produção das amostras vítreas.

Pesagem dos reagentes

A fabricação das amostras ocorre inicialmente pela pesagem dos reagentes em béqueres específicos para cada reagente que são limpos antes e após sua utilização com álcool isopropílico. A pesagem ocorre em balança analítica de alta precisão com variação de $\pm 0,0001\text{g}$. São utilizadas máscara, luvas descartáveis e jaleco durante o manuseio de todos os reagentes.

Os reagentes utilizados com pureza de 99,999% são apresentados na figura 3.3. Após a limpeza do béquer e posicionamento na balança, os reagentes são inseridos cuidadosamente.



Figura 3.3 - Reagentes de alta pureza utilizados na preparação das amostras

A pesagem do nitrato de prata (AgNO_3) é realizada em uma sala com baixa iluminação devido a sua característica de ser fotossensível. A figura 3.4 mostra os cadinhos de alumina (Al_2O_3) de alta pureza (99,999%) usados no preparo das amostras vítreas.



Figura 3.4 - Cadinhos de alumina utilizados na preparação das amostras

Fusão dos reagentes

Nesta etapa, o cadinho contendo a mistura dos reagentes é levado ao forno elétrico de atmosfera não-controlada (modelo 1800 3P-S da EDG) à temperatura de 1200°C previamente aquecido, onde as amostras foram mantidas durante 1 hora. No momento em que o forno atinge a temperatura de fusão pré-programada, o cadinho contendo os reagentes é levado ao interior do forno. Para um manuseio cuidadoso do cadinho na inserção e retirada do forno contendo o material fundido, utilizaram-se luvas de proteção e pinça como apresentado na figura 3.5.



Figura 3.5 - Equipamento utilizado para manuseio das amostras fundidas

Para que seja garantida a homogeneidade dos reagentes, redução da aglomeração precoce da prata e evitar a formação de bolhas nas amostras, uma vareta de quartzo (figura 3.6) é usada durante o processo de fusão dos reagentes, seguindo procedimento utilizado pelo grupo em trabalhos anteriores. O procedimento usado está descrito abaixo:

- 20 minutos de fusão;
- 30 minutos com o agitador em funcionamento;
- 10 minutos de fusão sem agitação.



Figura 3.6 - Sistema utilizado durante a fusão com agitador mecânico

Derramamento

O material fundido é vertido em molde de latão (figura 3.7) previamente aquecido a 420°C e posteriormente levado a outro forno para tratamento térmico. O molde é previamente aquecido para reduzir o choque térmico na amostra e evitar trincas; também é lixado e lavado para retirar possíveis resíduos ou impurezas.



Figura 3.7 - Molde de latão polido utilizado para resfriamento e tratamento térmico

Na figura 3.8 apresenta-se a massa fundida sendo vertida no molde de latão pré-aquecido. Este procedimento é chamado de *melt-quenching*: causa um choque térmico no material, e o resfria rapidamente.



Figura 3.8 - Processo de derramamento no molde de latão

Tratamento térmico

O tratamento térmico é importante para minimizar as tensões internas do material, garantindo menor fragilidade. Este processo ocorre após o derramamento da massa vítrea no molde que é inserido no forno pré-aquecido, configurado à temperatura definida para a amostra,

420°C, durante 1h. Assim a amostra permanece dentro do forno de tratamento térmico até que a temperatura ambiente seja atingida.

Polimento e corte

Após a conclusão do tratamento térmico, realizou-se a divisão das amostras brutas com ferramentas adequadas para o corte de vidro, mostradas na figura 3.9 resultando em amostras com dimensão dada por 10,0 x 4,0 x 2,5 mm³.



Figura 3.9 - Cortadores de vidro

Posteriormente é realizado o polimento das amostras vítreas; o paralelismo entre as faces é fundamental neste processo. Na figura 3.10(a) tem-se a politriz utilizada, da marca Fortel modelo PLFDV e em 3.10(b) as lixas d'água de diferentes granulometrias (400, 1200 e 2000). A etapa final do polimento ocorre com a utilização de feltro na politriz juntamente com alumina de 1 µm em suspensão. Ao final desta etapa as amostras estão prontas para a realização de suas devidas caracterizações. Ressalta-se que durante o polimento as dimensões das amostras foram aferidas por um paquímetro digital.



Figura 3.10 - (a) Politriz e (b) lixas d'água utilizadas

Após a realização do corte e polimento das amostras são realizados tratamentos adicionais para verificar a interferência na formação de NCs de prata. O objetivo do tratamento térmico adicional a 420°C por 12 horas, após o polimento, consiste em promover o crescimento dos NCs e também formação de NPs de prata.

Tratamento térmico adicional

A figura 3.11 apresenta esquematicamente o efeito do tempo de tratamento na nucleação dos íons de Ag^+ , com a formação de NCs (aglomerados de Ag^+ e de poucas dezenas de Ag^0) e a formação de NPs de prata constituída por várias dezenas de Ag^0 . Neste trabalho foram realizados tratamentos inferiores (420°C) à temperatura de transição vítrea. Tratamentos com temperatura superior à T_g reduzem a viscosidade do meio, aumentando a mobilidade dos íons e favorecem a formação das NPs metálicas. Neste trabalho foram utilizadas temperaturas inferiores à T_g , como previamente estudado em trabalhos anteriores pelo grupo, as quais aumentam a viscosidade e reduzem a mobilidade, reduzindo a probabilidade de formação das NPs e aumentando a da formação dos NCs de prata.

Cabe mencionar que para vidros oxifluoretos os íons F^- favorecem a formação dos NCs de prata através de centros de cor [14]. Entretanto, para vidros GP a nucleação dos íons de Ag^+ ocorre pela redução assistida dos oxigênios não-ligantes (NBOs), os quais são a única fonte de cargas negativas disponíveis. Então os íons de Ag^+ e Yb^{3+} competem pelos agentes redutores (NBOs); consequentemente o número de agentes de redução disponíveis para os NCs de prata diminui e ao mesmo tempo limita as dimensões destes últimos [63,64].

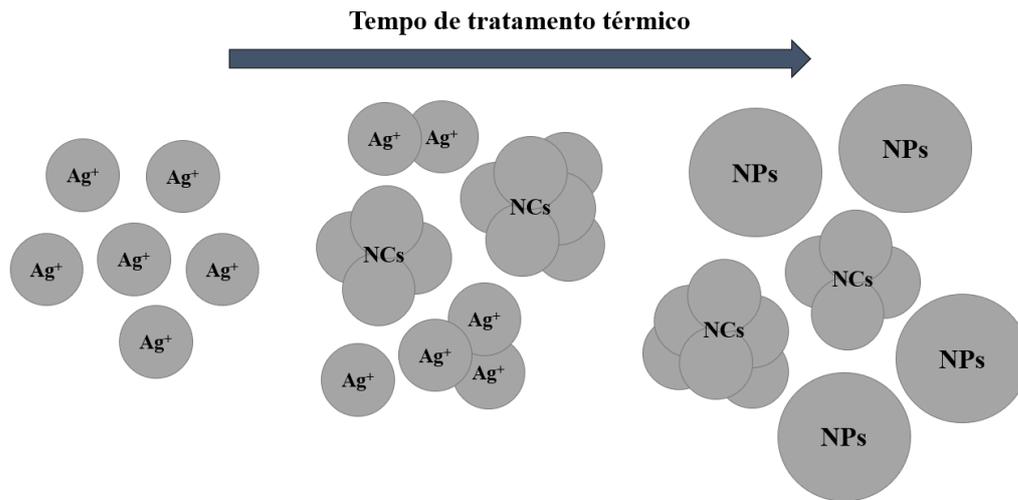


Figura 3.11 - Representação do efeito do tempo de tratamento térmico na formação de NCs e NPs de prata

3.2. Técnicas de Caracterização

3.2.1. Caracterização por Absorbância Óptica

A caracterização por absorbância óptica é utilizada para verificar e comprovar a incorporação de íons de terras-raras. Também permite verificar a presença de NPs metálicas formadas nas amostras através das bandas de ressonância plasmônica. O arranjo utilizado nesta etapa é apresentado na figura 3.12; as medidas foram realizadas no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP).

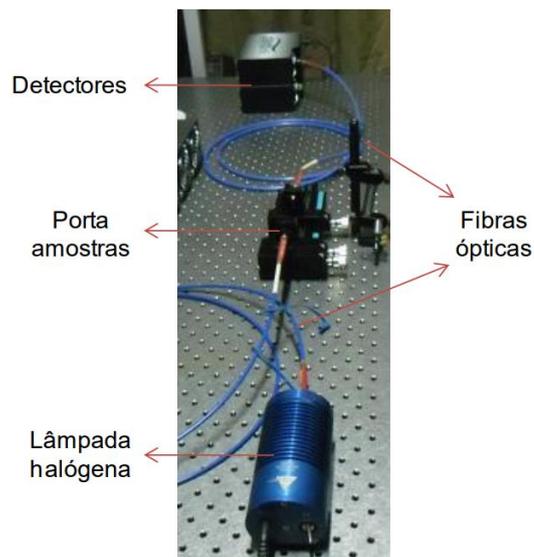


Figura 3.12 - Arranjo experimental utilizado na caracterização por absorbância óptica
Fonte: Adaptado de Garcia, J. A. M. (2018) [62]

3.2.2. Caracterização de Emissão Óptica

A caracterização de emissão óptica é utilizada para analisar e comprovar as propriedades de luminescência dos íons de terras-raras e dos NCs de prata nas amostras produzidas. O espectro de emissão é uma medida de intensidade de luminescência para determinados comprimentos de onda e depende do comprimento de onda de excitação utilizado. Para a realização das medidas de emissão das amostras vítreas foram utilizados três arranjos experimentais diferentes, os quais são descritos a seguir. Dois dos arranjos experimentais foram montados no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP) sendo um deles composto por um fluorímetro que foi adaptado, conforme será explicado a seguir e o outro formado por uma lâmpada UV comercial operando em 365 nm. O terceiro arranjo experimental foi elaborado no Centro de Lasers e Aplicações (CLA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e fez uso de um laser oscilador paramétrico óptico (OPO) operando em 355 e 410 nm. Cabe ressaltar que os diagramas de cromaticidade foram determinados utilizando-se da ferramenta do *Origin Data Analysis Software*.

3.2.2.1. Caracterização de emissão com fluorímetro

O arranjo de emissão foi montado utilizando-se um fluorímetro modelo Varian Cary Eclipse, apresentado na figura 3.13.



Figura 3.13 - Fluorímetro utilizado nas medidas de emissão na região do VIS

O arranjo tem como objetivo a obtenção de espectros de emissão na região do VIS das amostras produzidas, usando diferentes comprimentos de onda de excitação. A adaptação do fluorímetro realizou-se com a utilização de um dispositivo fabricado em impressora 3D com

movimento tridimensional, permitindo posicionamento minucioso da amostra com a lente a fim de se obter melhor ajuste no ponto focal da lâmpada de xenônio do fluorímetro [32]. Devido à limitação do monocromador interno cujo alcance se dá até 650 nm, utilizou-se como complemento um espectrômetro de VIS (*OceanOptics*, modelo QE65 PRO), para obtenção de espectros compreendidos entre a região do UV (~300nm) até o IR próximo (~900 nm), conforme apresentado na figura 3.14. O processo de obtenção do sinal de emissão ocorre como segue: a amostra é excitada por um determinado comprimento de onda selecionado, e sua emissão é coletada por uma lente convexa acoplada a uma fibra óptica que em seguida é encaminhada ao espectrômetro, para que seja coletada pelo computador. Devido à variação de potências para os diferentes comprimentos de onda de excitação, os resultados de emissão para esta técnica foram apresentados normalizados.

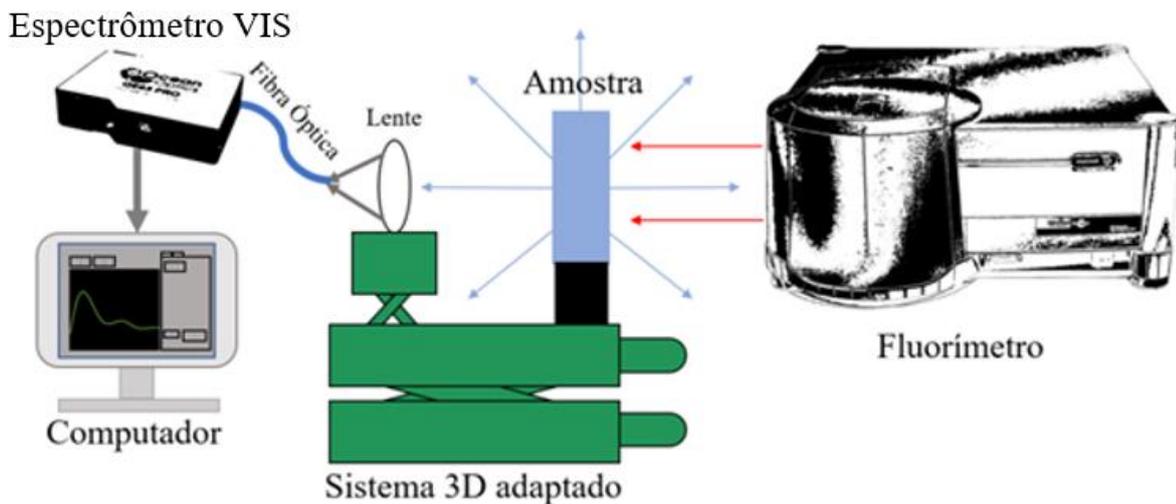


Figura 3.14 - Representação do arranjo montado utilizado para medidas de emissão óptica utilizando lâmpada de xenônio como fonte de excitação
Fonte: Nishimura M. V. M. (2022) [32].

3.2.2.2. Caracterização de emissão com lâmpada UV comercial

Com o objetivo de analisar a possibilidade de aplicação das amostras produzidas em dispositivos ou displays excitados por fonte de luz UV, elaborou-se um arranjo experimental com lâmpada UV apresentado na figura 3.15.

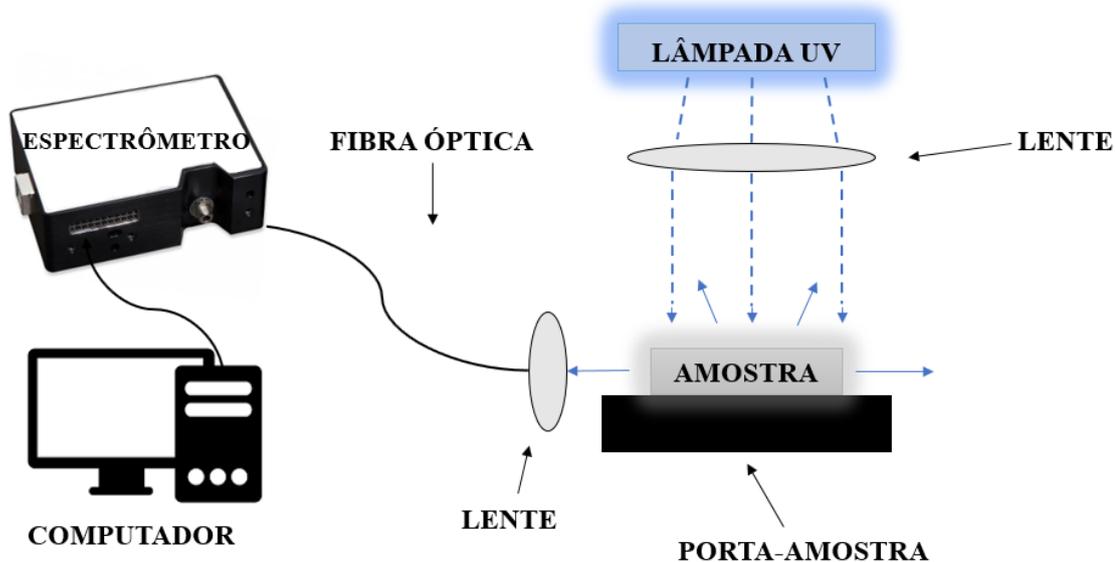


Figura 3.15 - Representação do arranjo montado para emissão óptica com excitação de lâmpada UV comercial

Neste arranjo uma lâmpada UV comercial com operação em 365 nm é focalizada na amostra por uma lente. A emissão de luz da amostra é coletada por uma fibra óptica com uma segunda lente acoplada em sua ponta, a qual é conectada ao espectrômetro do VIS (OceanOptics, modelo QE65 PRO). Posteriormente, os dados obtidos são transmitidos e analisados pelo computador. As medidas de emissão na região do VIS foram realizadas no intervalo de 400 nm a 700 nm para as amostras dopadas com NCs de prata com e sem íons de Yb^{3+} . A banda de emissão da lâmpada UV é apresentada na figura 3.16.

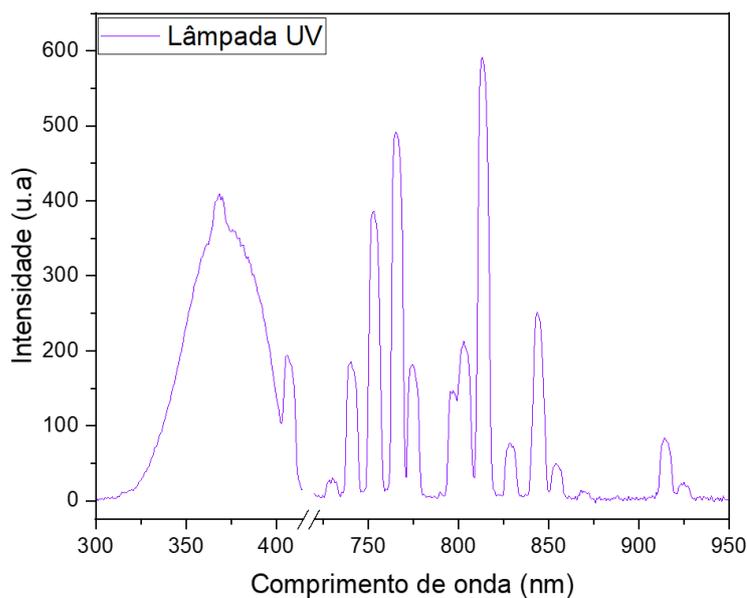


Figura 3.16 - Espectro de emissão da lâmpada comercial UV utilizada na análise

Também são notados sinais nos espectros de emissão da lâmpada na região do vermelho e IR, os quais podem interferir nas caracterizações de emissão nesta região; sugere-se a utilização de um filtro passa alta de 450 nm para a realização de futuras análises.

3.2.2.3. Caracterização de emissão com laser OPO

O arranjo experimental elaborado no laboratório do Centro de Lasers e Aplicações (CLA) foi utilizado para medidas de emissões na região do IR próximo, para excitações em 355 e 410 nm, e fez uso de um laser oscilador paramétrico óptico (OPO), OPOTEK INC modelo Opollete™ HE 355LD bombeado com laser de Nd:YAG com pulso de 5 ns, cujo arranjo é apresentado na figura 3.17.

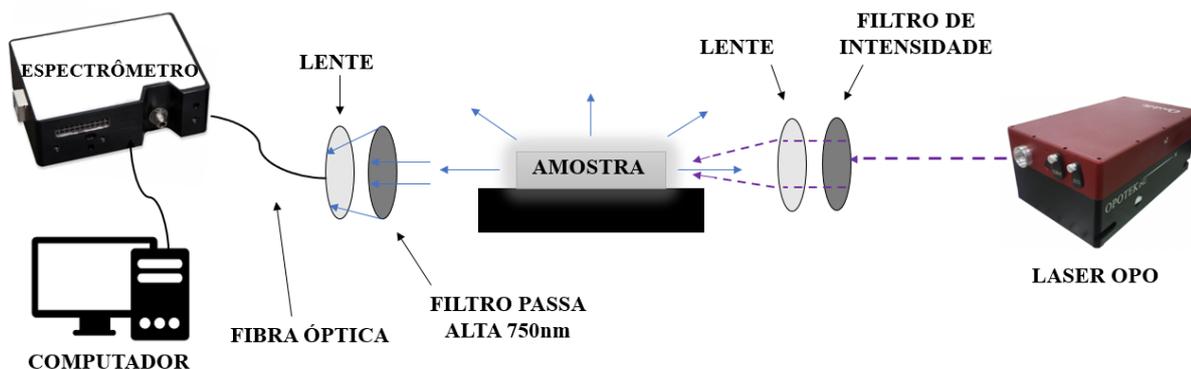


Figura 3.17 - Arranjo utilizado com laser OPO para medidas de emissão óptica na região do IR próximo

As medidas foram realizadas neste laser por conta da limitação do fluorímetro, que só atinge até 900 nm. Para este arranjo foram medidas as emissões dos íons de Yb^{3+} para as amostras preparadas com diferentes concentrações de Yb_2O_3 com e sem NCs de prata, no intervalo de 900 – 1200 nm, quando excitadas em 355 e 410 nm. Neste arranjo o feixe de laser é focalizado na amostra situada em suporte fabricado com impressora 3D, com uma lente (conectada a uma fibra) e um filtro passa alta de 750 nm. O sinal da amostra é capturado por uma lente acoplada a um outro filtro passa alta de 750 nm para filtrar os segundo e terceiro harmônicos da excitação; uma fibra óptica é conectada a um espectrômetro para detectar o sinal de IR. A cada alteração de amostra, um *powermeter* é utilizado para garantir uma potência constante que evite que a amostra seja queimada. Por meio da utilização deste arranjo é possível analisar a transferência de energia dos NCs de prata que emitem na região do VIS para os íons de Yb^{3+} que emitem na região do IR próximo.

3.2.3. Medidas de tempo de vida

As medidas de tempo de vida foram realizadas utilizando os arranjos descritos anteriormente formados pelo fluorímetro (para excitações em 355, 380 e 405 nm) e o laser de

diodo (para excitação em 405 nm), montado no LTMFO. Estas medidas foram feitas excitando as amostras em um curto intervalo de tempo e cessada a excitação, são obtidas as curvas de decaimento cujos ajustes permitem calcular o tempo de vida. A redução no tempo de vida de emissão quando relacionada à uma espécie, ocorre devido à transferência de energia de uma espécie para outra.

No fluorímetro as medidas ocorreram em comprimentos de onda de excitação e de resposta previamente selecionados em seu *software*. Neste arranjo utilizou-se o monocromador do equipamento, e devido as suas limitações as medidas foram feitas no intervalo de 300 a 600 nm com excitações em 355, 380 e 405 nm. Não foram medidos os tempos de vida dos íons de Yb^{3+} na região do IR próximo, em função da restrição do equipamento, o que foi feito pelo laser de diodo conforme será descrito a seguir.

O arranjo com laser diodo em 405 nm foi montado conforme apresentado na figura 3.18. Nesta medida o sinal é captado pelo detector do monocromador, e em seguida, levado ao osciloscópio, o qual fornece as curvas de decaimento do tempo de vida cujos ajustes permitem calcular o tempo de vida. Ressalta-se que neste arranjo foi realizada a caracterização do tempo de vida na região do IR próximo.

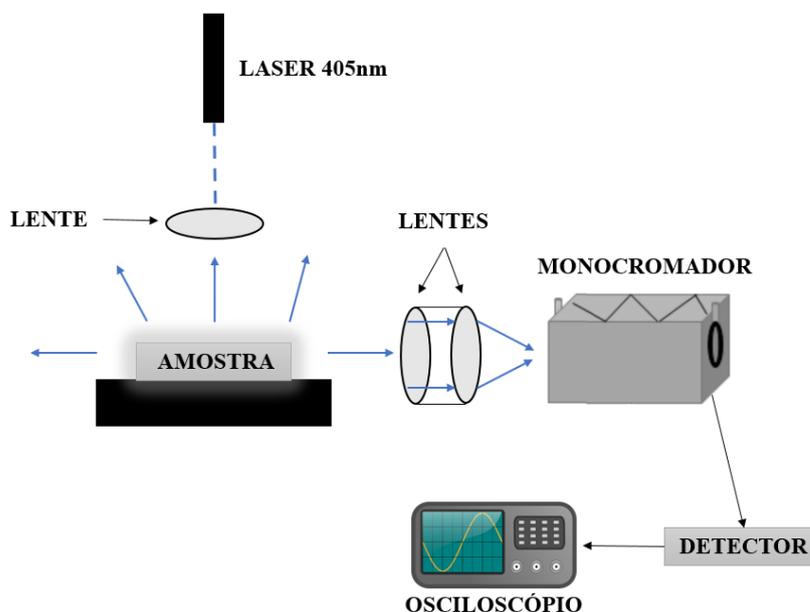


Figura 3.18 - Representação do arranjo experimental utilizado com laser diodo com operação em 405 nm

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma técnica utilizada para visualizar dimensões nanométricas com resoluções mais altas do que quando

utilizadas as técnicas de microscopia óptica devido ao pequeno comprimento de onda dos elétrons. Nesta técnica de caracterização também é possível a análise cristalográfica através da difração de elétrons; e além disto, quando associado a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) possibilita a determinação de elementos químicos presentes nas estruturas atômicas observadas.

A obtenção das imagens por TEM ocorre pela aceleração de um feixe de elétrons na amostra, que sofre interações com ela conforme são transmitidos e difratados, sendo projetadas em uma tela fluorescente ou por sensor como câmera de CCD. Os elétrons difratados pela amostra podem ser analisados, os quais nos permitem identificar a estrutura cristalina do material a partir das distâncias interplanares dos átomos constituintes [65]. Foram utilizados dois equipamentos para a obtenção das imagens de TEM: Microscópios Eletrônicos de Transmissão, modelo Jeol JEM 2100 na figura 3.19(a) e modelo Titan Cubed Themis na figura 3.19(b) com resolução de até 1 nm para o primeiro modelo e de até 0,06 nm para o segundo [66].



Figura 3.19 - Microscópios Eletrônicos de Transmissão modelo (a) Jeol JEM 2100 e (b) Titan Cubed Themis
Fonte: Adaptado de LNNano [66]

As medidas foram feitas em colaboração com o Laboratório Nacional de Nanotecnologia Eletrônica (LNNano)/CNPEM figura 3.19(b) e também com o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) figura 3.19(a). O preparo das amostras para análise ocorreu através da moagem de pedaços das amostras vítreas em um almofariz, que são em seguida dispersas em água deionizada. Após esta etapa os particulados menores que se mantêm na superfície são gotejados com uma pipeta sobre uma micro tela de carbono; em seguida as amostras são levadas para secagem para serem analisadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados de absorção, emissão e tempos de vida de emissão referentes as amostras vítreas de germanato produzidas com e sem AgNO_3 e Yb_2O_3 tratadas abaixo de sua temperatura de transição vítrea.

4.1. Absorção e Emissão

Na figura 4.1 abaixo são apresentados os espectros de absorção para as amostras GP 2Yb, GP 4,5Yb, GP 4,5Ag, GP 2Ag/4,5Yb, GP 4,5Ag/2Yb, GP 4,5Ag/4,5Yb para temperatura de tratamento térmico em 420°C .

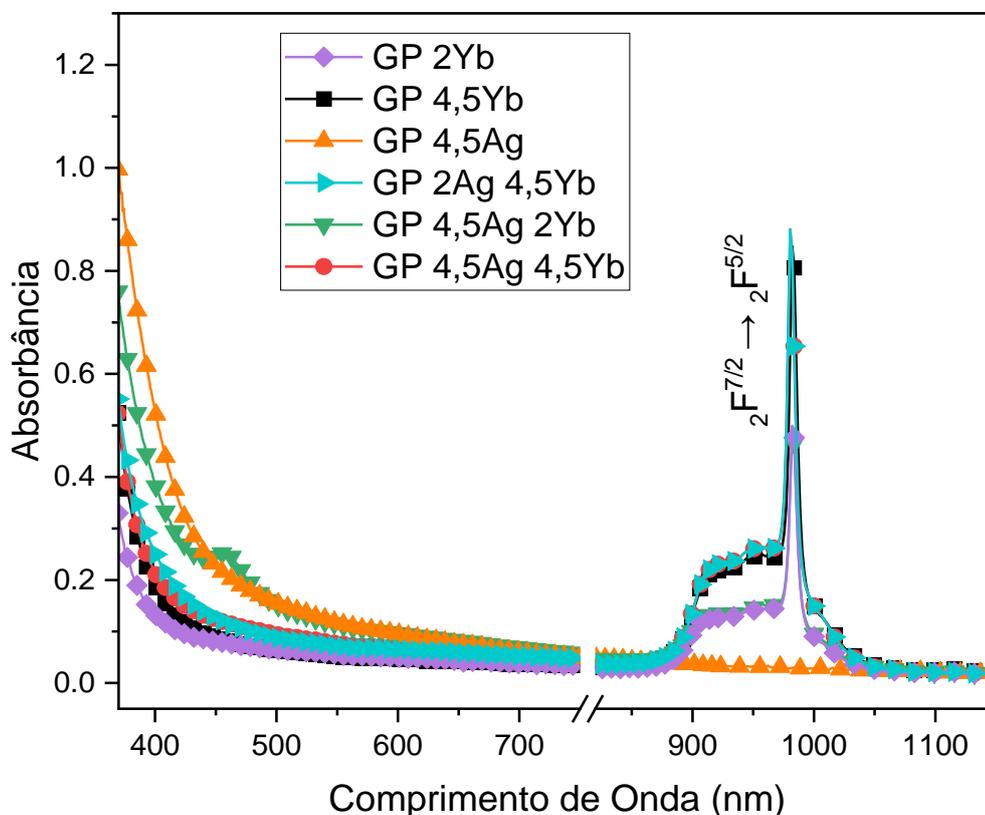


Figura 4.1 - Espectro de absorção das amostras de GP dopadas com AgNO_3 e Yb_2O_3

No espectro de absorção das amostras é observada a formação de banda associada aos plásmons da prata na amostra de GP 4,5Ag/2Yb, o que é atribuído à formação de pequena concentração de NPs metálicas e não apenas NCs de prata [38]. Acima de dezenas de átomos de prata e agregados de NCs de prata formam as NPs metálicas, as quais são evidenciadas pela banda de absorção. Isto não é observado na amostra GP 4,5Ag/4,5Yb que apresenta maior concentração de íons de Yb^{3+} . Supõe-se que isto decorre do fato da amostra GP 4,5Ag/2Yb apresentar menor concentração de íons de Yb^{3+} , havendo menor restrição de crescimento dos

NCs de prata, consequentemente permitindo a formação de maiores NCs de prata que com o tratamento térmico resultam na aglomeração destes NCs de prata e formação de NPs metálicas, como observado na literatura para outras matrizes vítreas [38]. A amostra GP 2Ag/4,5Yb por ter sido preparada com menor concentração de AgNO_3 , não forma NPs metálicas; também possui alta concentração de Yb_2O_3 que pode auxiliar na restrição da formação de NCs de prata e na maior dificuldade em formar NPs metálicas [14]. Não podemos descartar a formação de NPs metálicas que podem existir em pequena concentração, explicando a ausência da banda de absorção para as amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/4,5Yb e GP 2Ag/4,5Yb. Adicionalmente, as bandas de absorção referentes a transição eletrônica ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) dos íons de Yb^{3+} são observadas e crescem com o aumento de concentração de Yb_2O_3 .

Na figura 4.2 abaixo são observadas as amostras excitadas por uma lâmpada comercial UV (365 nm), através de um arranjo montado conforme explicado anteriormente. Estas medidas foram feitas com a intenção de analisar as amostras codopadas para aplicação em LEDs excitados por UV.

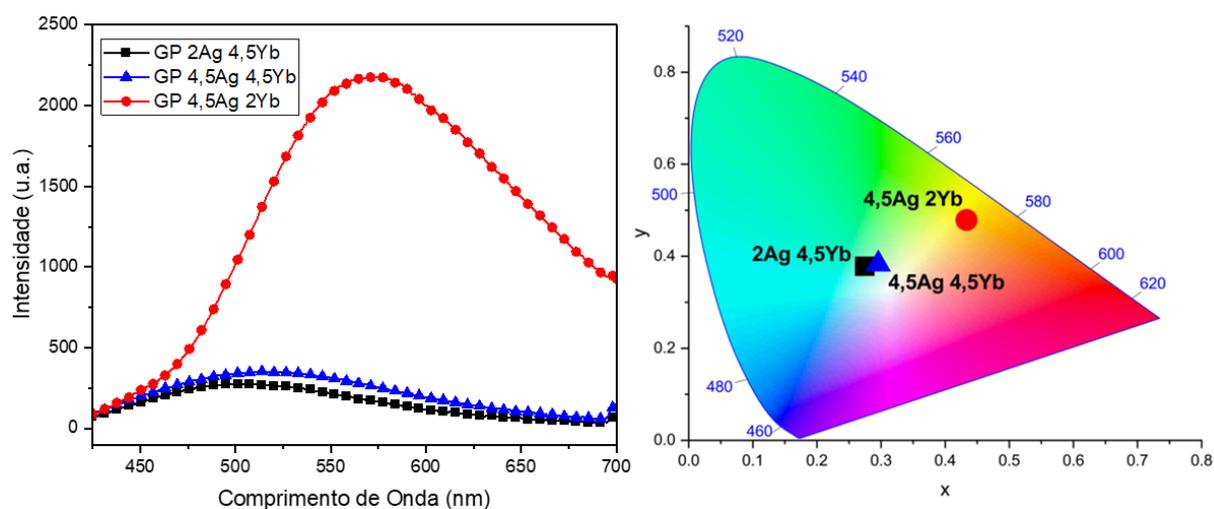


Figura 4.2 – Emissão das amostras codopadas GP 4,5Ag/2Yb, GP 4,5Ag/4,5Yb e GP 2Ag/4,5Yb quando excitadas por lâmpada UV e os respectivos diagramas de cromaticidade.

Como pode ser observado a amostra GP 4,5Ag/2Yb apresentou maior intensidade de emissão, sugerindo que esta amostra tem a maior concentração de NCs de prata com dimensões favoráveis para a excitação em 365 nm. Além disto, o diagrama de cromaticidade mostra que a emissão desta amostra está na região do amarelo. Comportamentos de emissão similares são observados entre as amostras GP 2Ag/4,5Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb com emissão de luz na região do verde.

Nas figuras 4.3(a), (b) e (c) são apresentadas fotos das amostras em uma sala escura durante a excitação com a lâmpada UV comercial, onde podem ser confirmados os resultados apresentados nos diagramas de cromaticidade das mesmas.

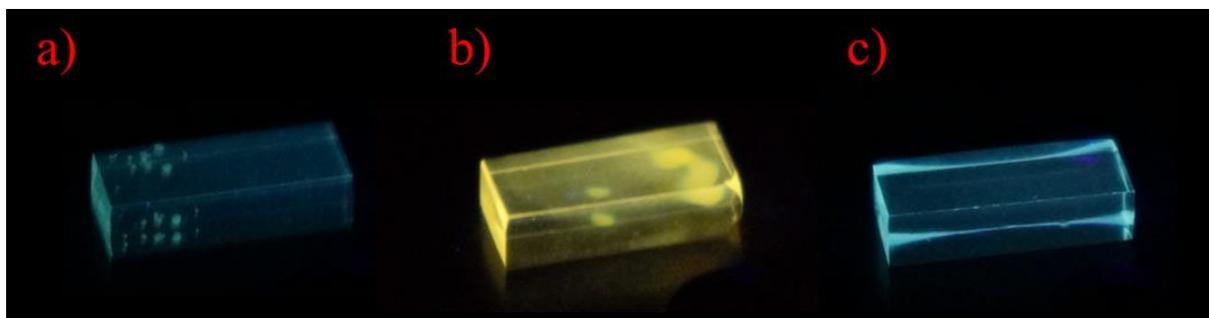


Figura 4.3 - Emissão das amostras no VIS quando excitadas por lâmpada UV (365 nm) comercial, a) GP 2Ag/4,5Yb, b) GP 4,5Ag/2Yb e c) GP 4,5Ag/4,5Yb

Comparando-se as amostras GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb pode-se notar a diferença de tonalidade da luz emitida com o aumento de concentração de íons de Yb^{3+} . Embora tenham mesma concentração de AgNO_3 têm diferentes concentrações de Yb_2O_3 , o que leva a diferentes emissões em função da influência desta terra-rara no tamanho dos NCs de prata. A amostra GP 4,5Ag/2Yb, com menor concentração de Yb_2O_3 , tem NCs de prata maiores e que, portanto, emitem luz em maior comprimento de onda do que a que tem maior concentração (GP 4,5Ag/4,5Yb). A amostra GP 2Ag/4,5Yb não será incluída a partir deste ponto, para estudar a influência da concentração de Yb_2O_3 nas dimensões dos NCs de prata, mantendo apenas a concentração de AgNO_3 fixa.

Para que o efeito do aumento da concentração de íons de Yb^{3+} seja melhor observado, o espectro de excitação das amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb, e GP 4,5Ag/4,5Yb é apresentado na figura 4.4.

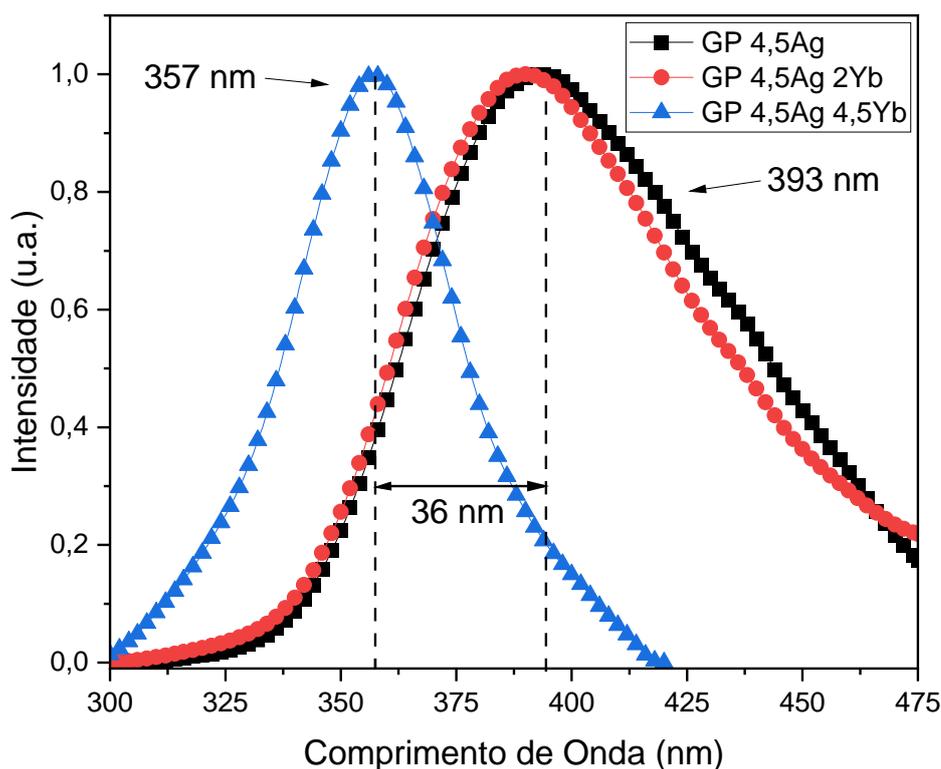


Figura 4.4 - Espectro de excitação das amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb para emissão fixada em 550 nm

No espectro de excitação com emissão fixada em 550 nm pode-se observar a presença de NCs de prata de diferentes tamanhos, através do deslocamento do pico de excitação para cada concentração de Yb_2O_3 . Mais especificamente podemos notar que para a amostra GP 4,5Ag o melhor comprimento de onda de excitação se encontra em 393 nm, indicando a formação de NCs de prata de maiores dimensões nesta composição, sendo mais adequadamente excitada em maiores comprimentos de onda. Entretanto, para a amostra GP 4,5Ag/4,5Yb (com a maior concentração de íons de Yb^{3+}) este pico de excitação é deslocado para 357 nm. Este espectro indica a restrição nas dimensões dos NCs de prata causada pelos íons de Yb^{3+} ; para maiores concentrações de Yb_2O_3 , NCs de prata de menores dimensões são formados.

Espectros de emissão no VIS normalizados e seus respectivos diagramas de cromaticidade são apresentados para as amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/Yb, e GP 4,5Ag/4,5Yb nas figuras 4.5, 4.6, e 4.7 para excitações em 355, 380 e 405 nm, respectivamente.

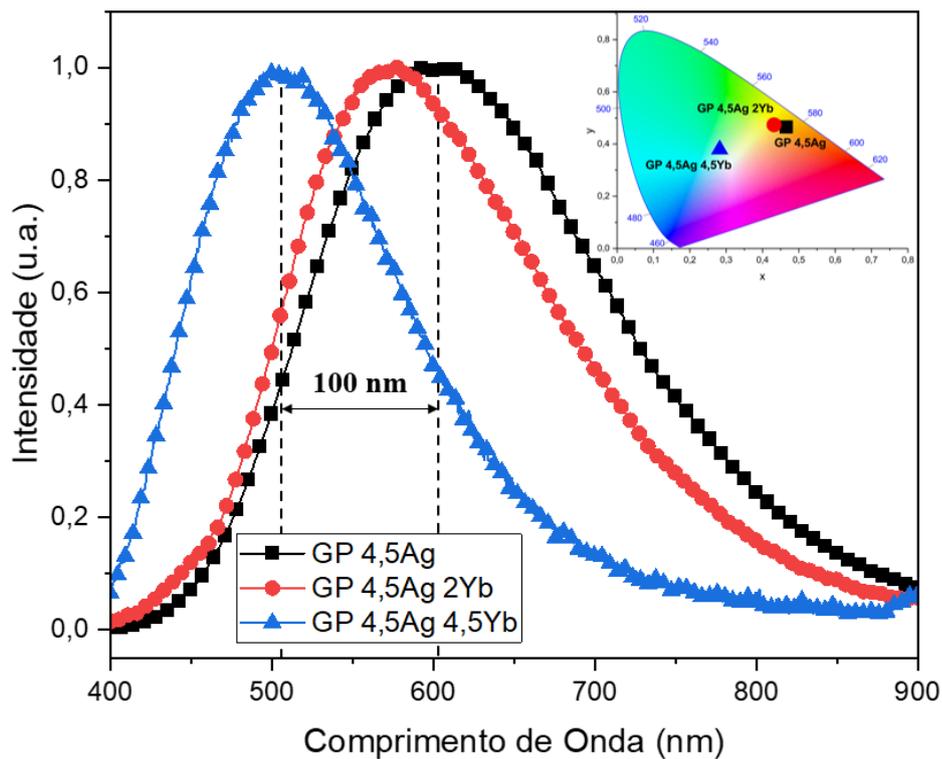


Figura 4.5 - Espectro de emissão no VIS normalizado para amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb, e GP 4,5Ag/4,5Yb para excitação em 355 nm e respectivos diagramas de cromaticidade

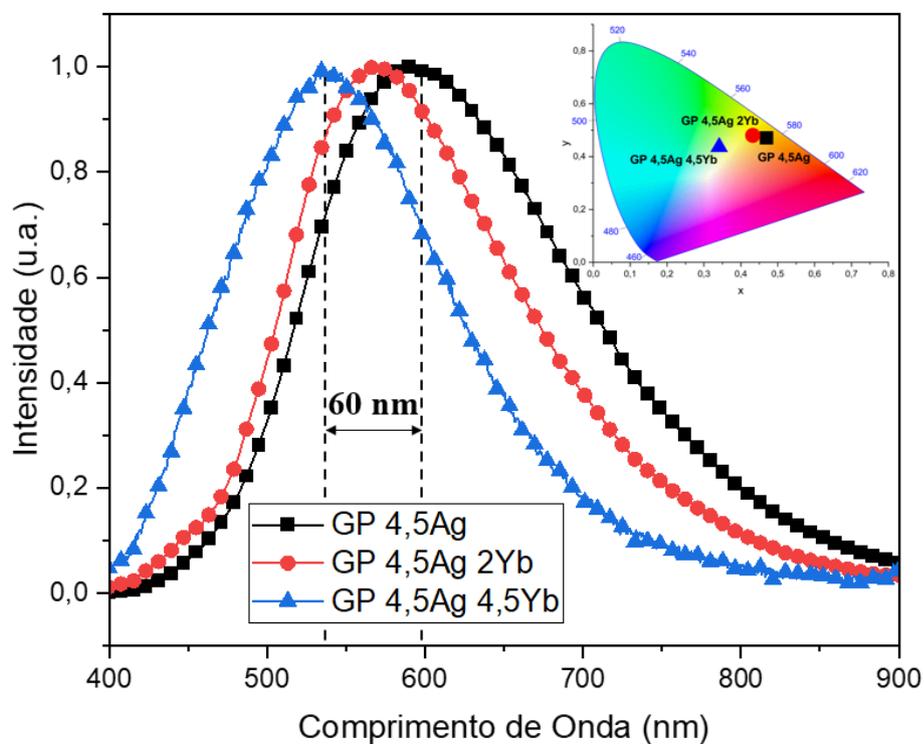


Figura 4.6 - Espectro de emissão no VIS normalizado para amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb, e GP 4,5Ag/4,5Yb para excitação em 380 nm e respectivos diagramas de cromaticidade

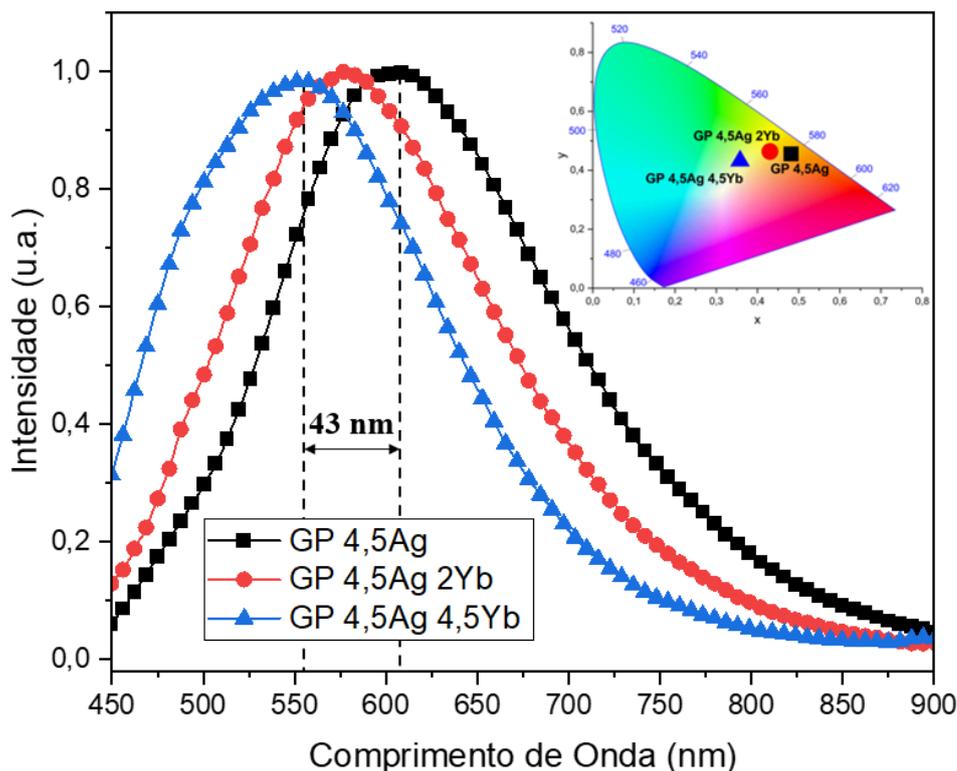


Figura 4.7 - Espectro de emissão no VIS normalizado para amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb, e GP 4,5Ag/4,5Yb para excitação em 405 nm e respectivos diagramas de cromaticidade

Nos casos apresentados acima foram observadas sintonizações de luz para excitações de 355, 380 e 405 nm. O deslocamento da emissão dos NCs de prata em direção a região do vermelho indica a presença de NCs de prata com maiores dimensões [35,55]. Isto é observado para os três comprimentos de onda de excitação, onde nota-se emissão em torno de 600 nm para a amostra GP 4,5Ag, apresentando emissões na região do laranja para os três comprimentos de excitação, como demonstrado no diagrama de cromaticidade. Maiores concentrações de íons de Yb^{3+} indicam a restrição de crescimento do tamanho dos NCs de prata e deslocamento do pico de emissão para regiões de menores comprimentos de onda para as amostras GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb. Podemos enfatizar a maior sintonização de luz para a figura 4.5 (excitação em 355 nm), onde 100 nm de diferença entre picos de emissão é observado, demonstrando maior variedade nas dimensões dos NCs de prata entre as amostras. Esta diferença de tamanho também foi observada no espectro de excitação (figura 4.4) que mostrou emissão em 550 nm para diferentes comprimentos de onda de excitação.

Os resultados anteriormente apresentados mostraram a dependência da sintonização de luz com o comprimento de onda de excitação e concentração de íons de Yb^{3+} .

Além disto, a amostra GP 4,5Ag/4,5Yb apresentou emissão na região do azul, verde e verde/amarelo para as excitações em 355, 380 e 405 nm, respectivamente, como observado nos diagramas de cromaticidade.

Pelo fato desta amostra apresentar emissões de luz em comprimentos de onda mais diferentes, apresentamos na figura 4.8 o espectro de emissão normalizado e respectivos diagramas de cromaticidade para excitações em 355, 380 e 410 nm.

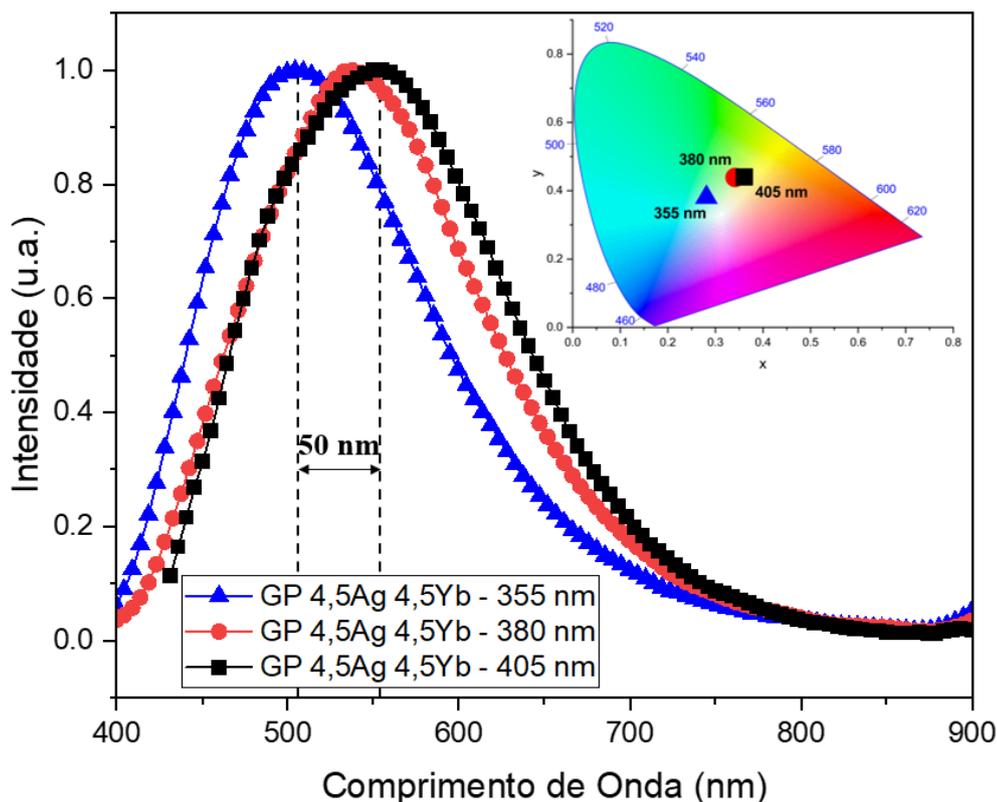


Figura 4.8 - Espectro de emissão no VIS normalizado para amostra GP 4,5Ag/4,5Yb para as excitações 355, 380 e 410 nm e respectivos diagramas de cromaticidade

Para a amostra GP 4,5Ag/4,5Yb observa-se a sintonização da emissão dos NCs de prata, com deslocamento de pico de emissão em 50 nm na região do VIS, demonstrando variedade na distribuição de tamanhos de NCs de prata.

Abaixo nas figuras 4.9, 4.10 e 4.11 são apresentados os espectros de emissão na região do VIS para as amostras fabricadas com e sem íons de terras-raras. Estas foram excitadas em 355, 380 e 405 nm, respectivamente. No caso das amostras de GP dopadas apenas com AgNO_3 , observam-se maiores intensidades de emissão para todos os comprimentos de onda de excitação.

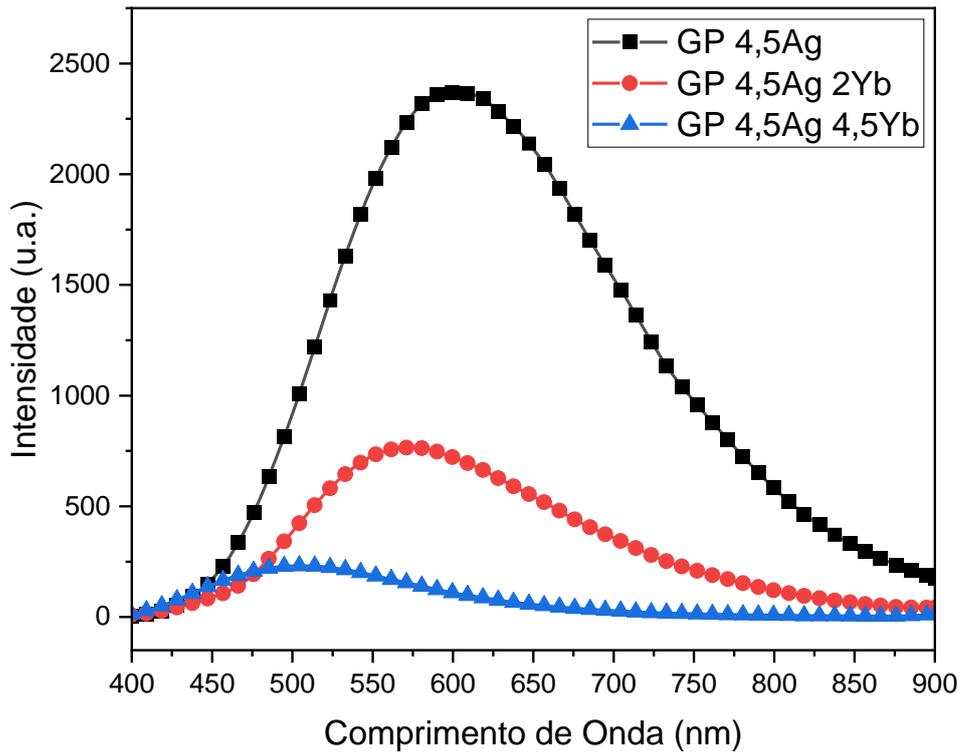


Figura 4.9 – Espectro de emissões no VIS para amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb para excitação em 355 nm

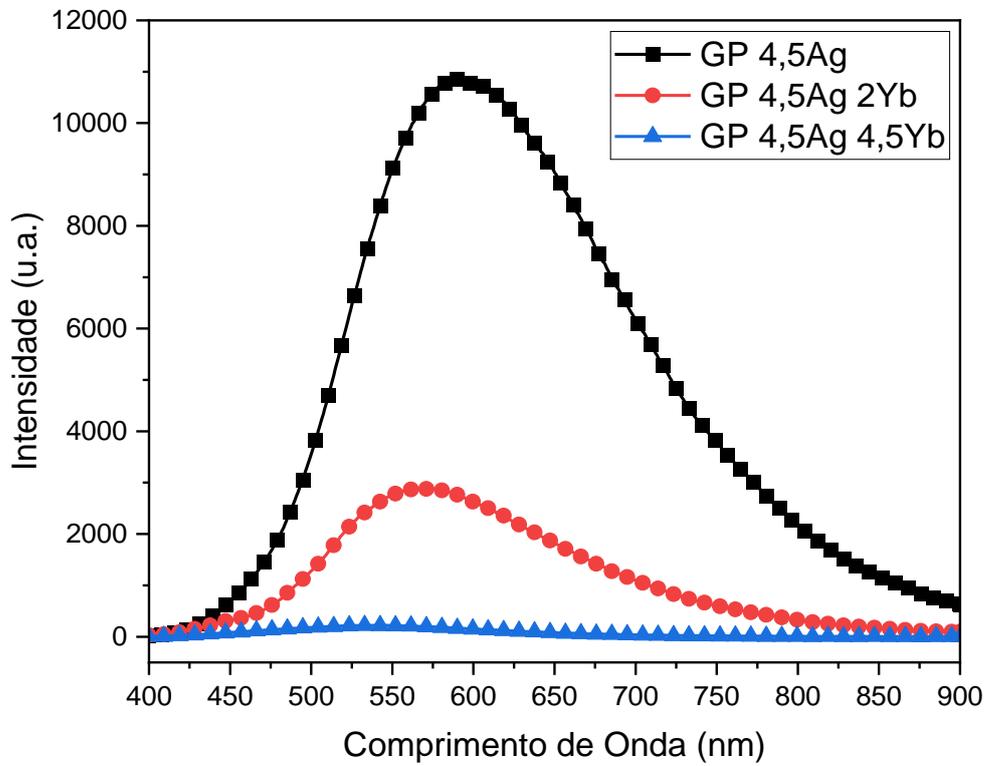


Figura 4.10 - Espectro de emissões no VIS para amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb para excitação em 380 nm

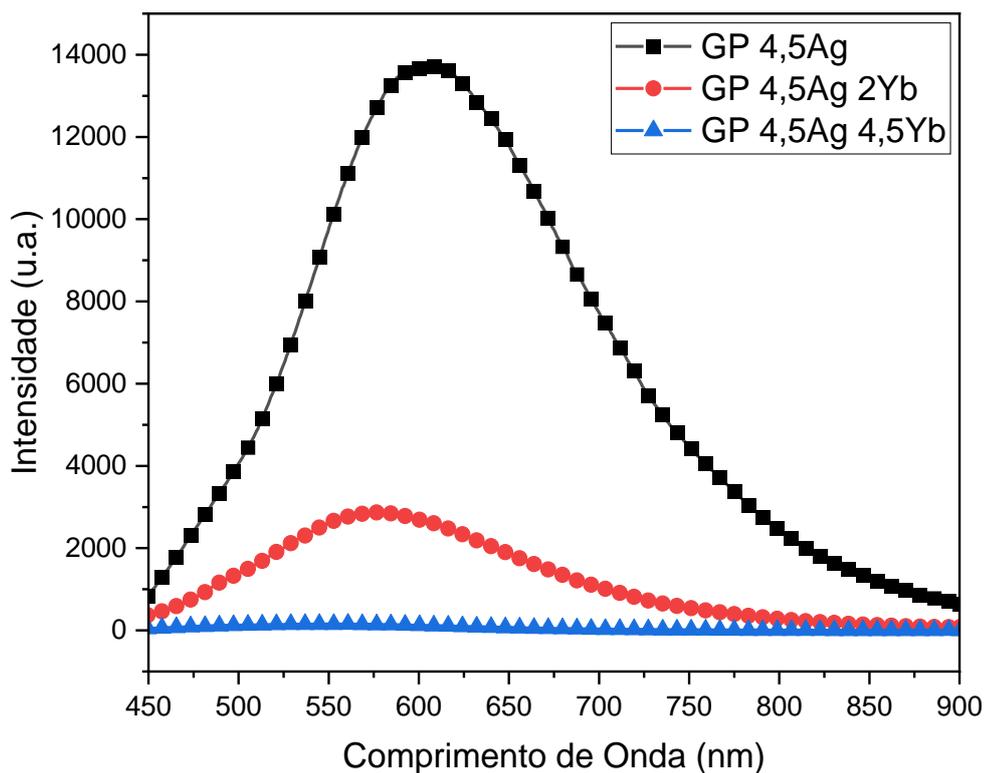


Figura 4.11 - Espectro de emissões no VIS para amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb para excitação em 405 nm

Nos casos apresentados a emissão dos NCs de prata decresce com aumento da concentração de Yb_2O_3 , para as amostras GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb, sugerindo transferência de energia para os íons de terras-raras.

Nas figuras 4.12 e 4.13 a seguir são observados os picos de emissão dos íons de Yb^{3+} na região do IR próximo para as amostras produzidas com tratamento de 420°C e excitadas nos comprimentos de onda de 355 e 410 nm fazendo uso do arranjo apresentado na figura 3.17.

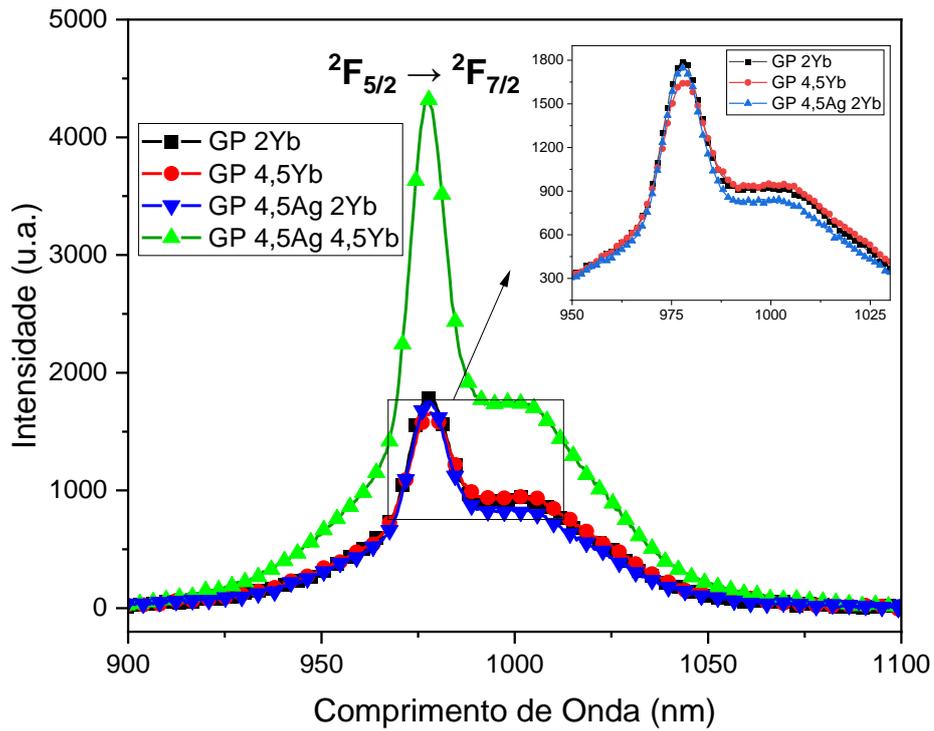


Figura 4.12 - Emissão no IR próximo para as amostras GP 2Yb, GP 4,5Yb, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb quando excitadas em 355 nm

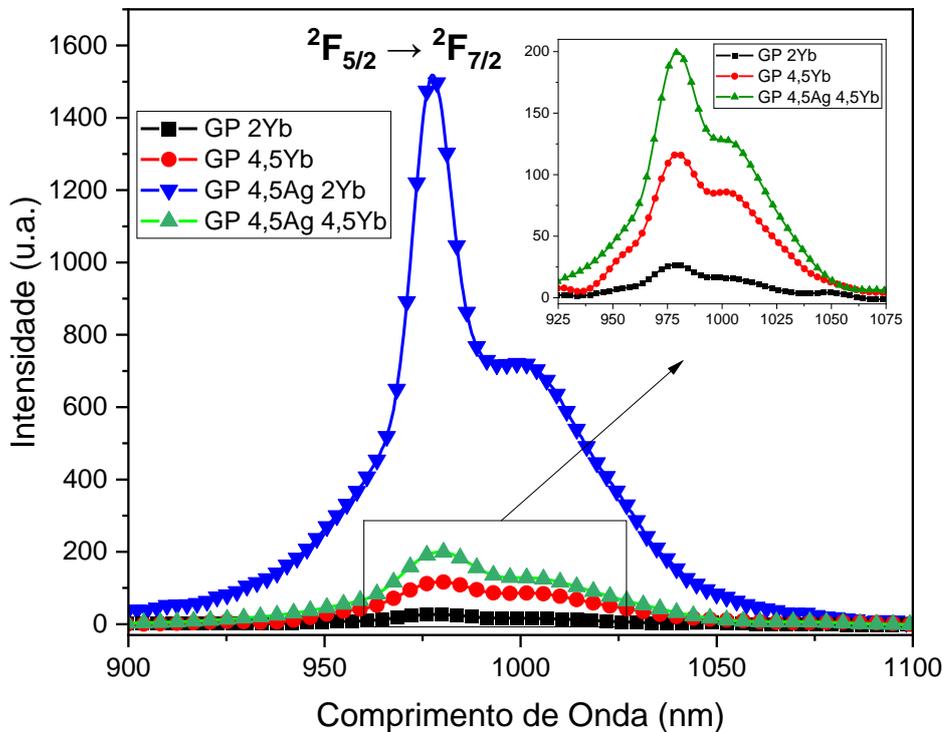


Figura 4.13 - Emissão no IR próximo para as amostras GP 2Yb, GP 4,5Yb, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb quando excitadas em 410 nm

Para a figura 4.12 observa-se em 980 nm, aumento significativo da intensidade de emissão da amostra GP 4,5Ag/4,5Yb em mais de 100%, quando comparado com a amostra GP 4,5Yb, para excitação em 355 nm. Esta amostra exibiu a menor intensidade de emissão no VIS (em 550 nm) conforme mostrado na figura 4.9, sugerindo que este é o comprimento de onda de excitação adequado para promover a transferência de energia dos NCs de prata para os íons de Yb^{3+} , devido aos menores NCs que são melhor excitados em 355 nm. Além disso, a amostra GP 4,5Ag/2Yb apresentou intensidade de emissão (em 980 nm) semelhante às amostras sem NCs de prata, indicando que nesta amostra existe pequena quantidade de NCs de prata com dimensões favoráveis para serem excitadas em 355 nm e conseqüentemente transferir energia para os íons de Yb^{3+} .

Na figura 4.13 para comprimento de onda de excitação de 410 nm, a amostra GP 4,5Ag/2Yb apresentou a maior intensidade de emissão, em 980 nm, com aumento em mais de 1000% em relação à amostra GP 2Yb. Isto é provavelmente devido aos maiores NCs de prata que são melhor excitados em comprimentos de onda mais longos. Além disso, não podemos descartar a contribuição das NPs de prata (figura 4.1), cujo aumento do campo local favorece a emissão dos íons de Yb^{3+} , e também explica a maior intensidade de emissão da amostra GP 4,5Ag/2Yb quando comparada à amostra GP 4,5Ag/4,5Yb. Os resultados anteriores podem ser atribuídos à presença de NCs de prata de diferentes tamanhos que influenciam a eficiência da transferência de energia para os íons de Yb^{3+} . Vale ressaltar que as amostras GP 2Yb e GP 4,5Yb também apresentaram emissão dos íons de Yb^{3+} quando excitadas nos comprimentos de onda de 355 e 410 nm. Isto ocorre provavelmente pela excitação dos íons Pb^{2+} , presentes na matriz de vidro GP, que podem transferir energia para os íons vizinhos de Yb^{3+} [67,68]. Comportamento semelhante foi observado na literatura para matrizes vítreas de oxifluoreto, as quais também apresentaram transferência de energia da matriz vítrea para os íons de Yb^{3+} [55,57].

Finalmente, podemos então concluir que diferentes aumentos da intensidade de emissão dos íons Yb^{3+} (em 980 nm) foram observados para excitações em 355 e 410 nm, respectivamente, dependendo da concentração de Yb^{3+} . Através da comparação dos resultados de emissão no IR, as emissões dos íons de Yb^{3+} são maiores para a amostra GP 4,5Ag/4,5Yb para excitação em 355 nm; para excitação em 410 nm a maior emissão se dá para a amostra GP 4,5Ag/2Yb. Estes resultados podem ser atribuídos ao fato de que o Yb^{3+} restringe o crescimento dos NCs de prata. Assim, maior concentração de Yb^{3+} forma NCs de prata menores, que são mais adequadamente excitados em 355 nm levando a uma transferência de energia mais

eficiente para os íons de Yb^{3+} em comparação com a excitação em 410 nm. Por um outro lado, menor concentração de Yb^{3+} forma NCs de prata maiores, que são mais adequadamente excitados em 410 nm para transferir energia para os referidos íons de terras-raras.

4.2. Tempo de vida

Para uma melhor compreensão do comportamento dos NCs de prata em diferentes comprimentos de onda do espectro, na figura 4.14 são apresentadas as curvas de decaimentos da amostra GP 4,5Ag para excitação em 405 nm e detecção dos tempos de vida em 500, 550 e 600 nm. Na tabela 4.1 estão seus respectivos tempos de vida.

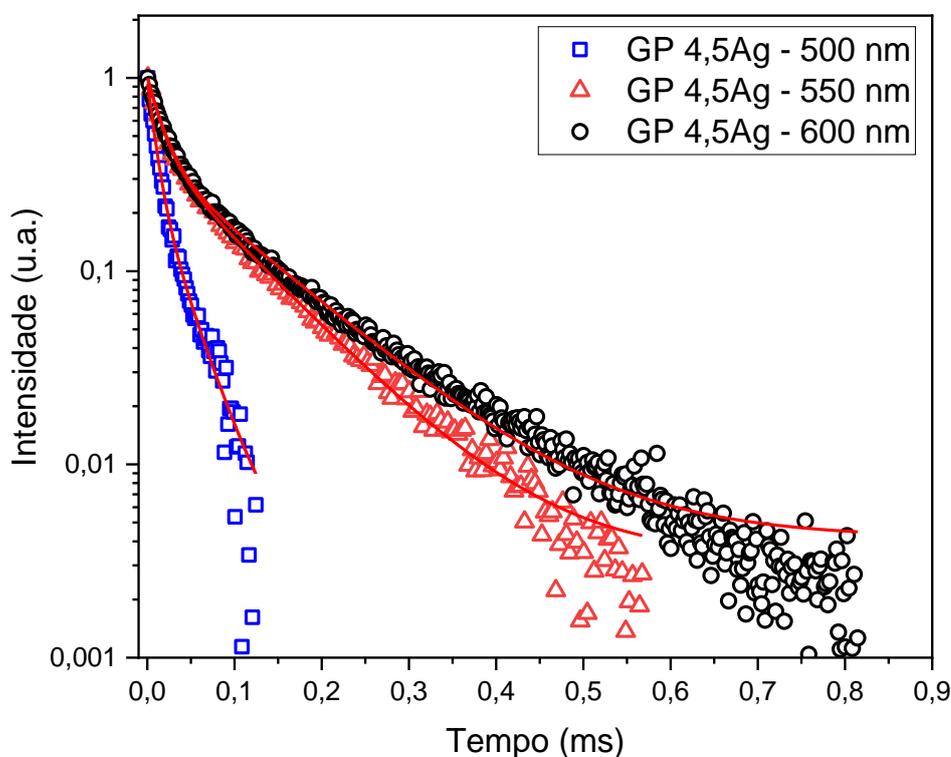


Figura 4.14 - Curvas de decaimento dos NCs de prata para detecção em 500, 550 e 600 nm, para a amostra GP 4,5Ag, quando excitada em 405 nm

Detecção em (nm):	$\tau_1(\mu\text{s})$	$\tau_2(\mu\text{s})$
500	9,2	32,5
550	16,1	93,4
600	18,0	113,4

Tabela 4.1 - Tempos de vida dos NCs de prata em 500, 550 e 600 nm, para amostra GP 4,5Ag, excitada em 405 nm

Pode-se observar o crescimento de tanto τ_1 quanto τ_2 quando o comprimento de onda de detecção é aumentado. O τ_2 (tempo de vida longo) é mais alto para detecção em 600 nm (113,4 μ s) que corresponde a emissão de NCs de prata na região do amarelo/vermelho. Isto indica que mais transições de spin-proibido dos NCs de prata ocorrem para este comprimento de onda de detecção. Além disto, os tempos de vida são menores para emissões na região do azul devido as transições singleto-singleto de spin-permitido ($S_1 \rightarrow S_0$), apresentando menor crescimento com o aumento do comprimento de onda de detecção quando em comparação com as transições de spin proibido. Os valores de tempo de vida para os NCs de prata corroboram a larga distribuição de tamanho já reportada para matrizes de fluorofosfato e oxifluoretos, que justifica os diferentes tempos de vida obtidos [35,37].

Foram utilizados os arranjos de tempo de vida descritos anteriormente no capítulo 3 cujas curvas de decaimento são apresentadas nas figuras 4.15, 4.16 e 4.17; as tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam os tempos de vida τ_1 e τ_2 para excitação nos comprimentos de onda de 355, 380 e 405 nm, respectivamente, e detecção em 550 nm.

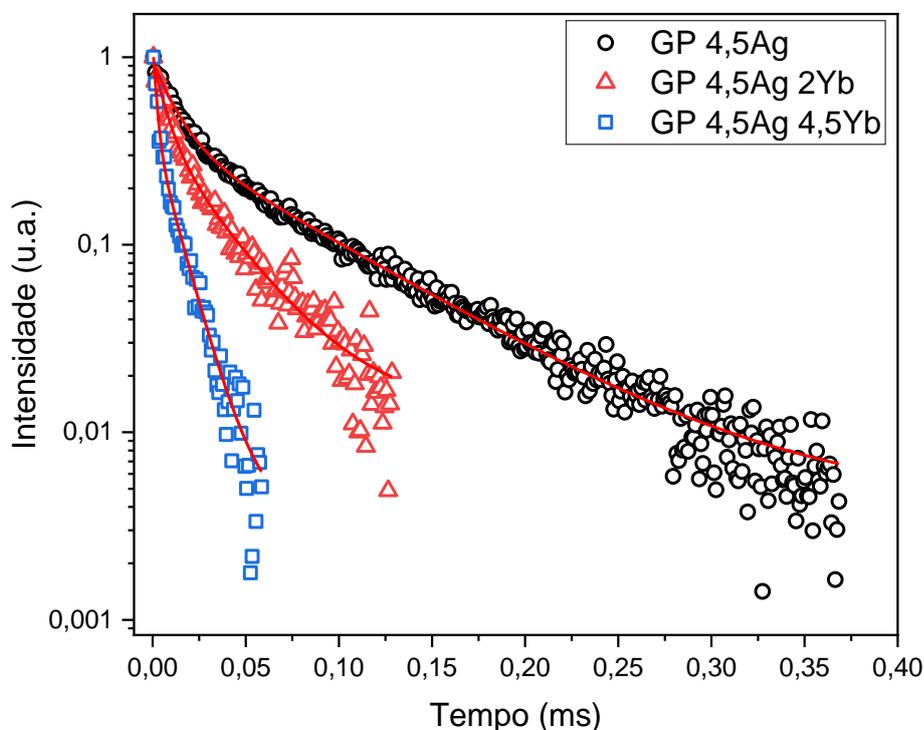


Figura 4.15 - Curvas de decaimento dos NCs de prata em 550 nm das amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb quando excitadas em 355 nm

Composição	τ_1 (μs)	τ_2 (μs)
GP 4,5Ag	12,3	74,5
GP 4,5Ag 2Yb	7,0	31,3
GP 4,5Ag 4,5Yb	2,0	11,8

Tabela 4.2 - Tempos de vida dos NCs de prata em 550 nm para excitação em 355 nm

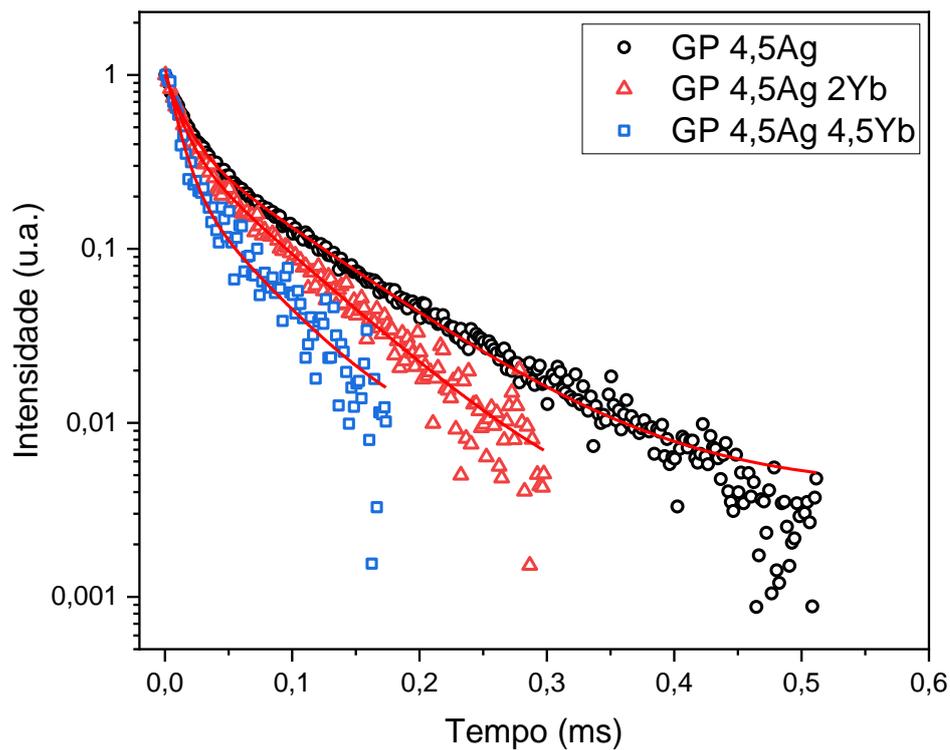


Figura 4.16 - Curvas de decaimento dos NCs de prata em 550 nm das amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb quando excitadas em 380 nm

Composição	τ_1 (μs)	τ_2 (μs)
GP 4,5Ag	14,4	84,0
GP 4,5Ag 2Yb	12,5	66,4
GP 4,5Ag 4,5Yb	4,4	28,0

Tabela 4.3 - Tempos de vida em 550 nm dos NCs de prata excitação em 380 nm

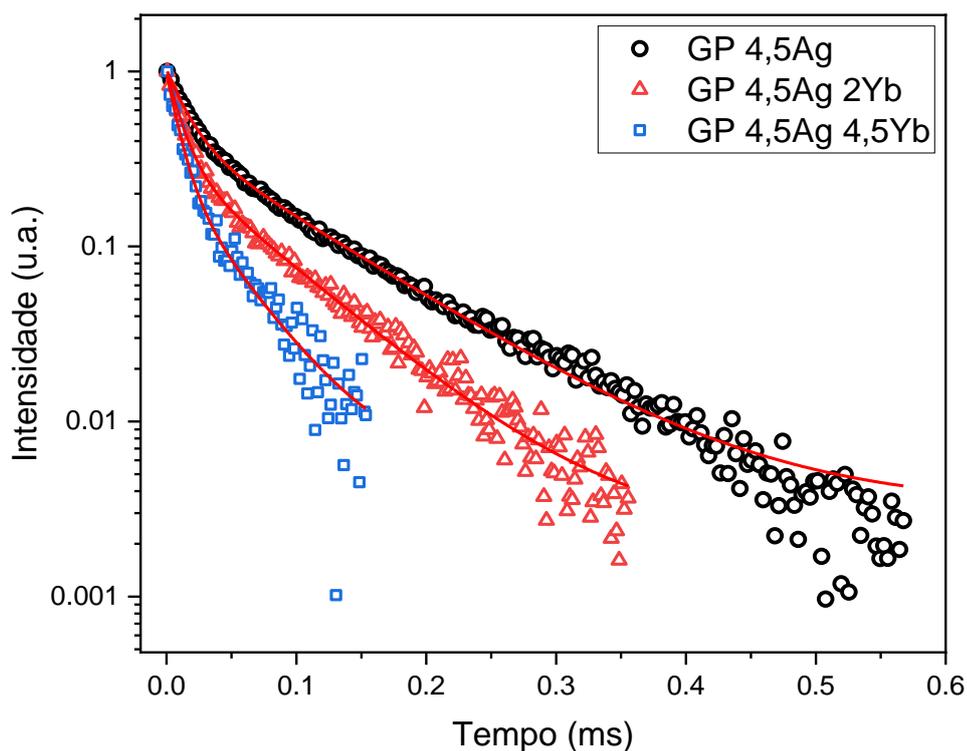


Figura 4.17 - Curvas de decaimento dos NCs de prata em 550 nm das amostras de GP dopadas com 4,5Ag, 4,5Ag/2Yb e 4,5Ag/4,5Yb quando excitadas em 405 nm

Composição	τ_1 (μ s)	τ_2 (μ s)
GP 4,5Ag	16,1	93,4
GP 4,5Ag 2Yb	11,4	69,7
GP 4,5Ag 4,5Yb	9,4	42,0

Tabela 4.4 - Tempos de vida em 550 nm dos NCs de prata para excitação em 405 nm

Os valores de tempos de vida em 550 nm para os comprimentos de onda de excitação de 355, 380 e 405 nm demonstram que tanto o τ_1 quanto τ_2 diminuem à medida que o dopante Yb_2O_3 aumenta, sugerindo transferência de energia eficiente dos NCs de prata para os íons Yb^{3+} . Esses resultados estão relacionados aos resultados de emissão dos NCs de prata, apresentados nas figuras 4.9, 4.10 e 4.11, onde a maior redução ocorre para a amostra GP 4,5Ag/4,5Yb, que possui maior concentração de íons aceitadores Yb^{3+} (em relação à amostra GP 4,5Ag/2Yb) para receberem a transferência de energia, levando também a uma maior redução do tempo de vida dos NCs de prata (tabelas 4.2, 4.3 e 4.4).

Na figura 4.18 são apresentadas as curvas de decaimento referentes a emissão dos NCs de prata detectadas em 800 nm (NCs de prata do IR próximo) com excitação de laser diodo 405 nm, com seus respectivos tempos de vida apresentados na tabela 4.5.

Para este comprimento de onda de detecção, a diminuição do tempo de vida dos NCs de prata indica a transferência de energia mencionada, referente a transição $S_1 \rightarrow T_1$. Neste caso foi observada a diminuição do tempo longo de 384,4 para 236,9 μs , quando comparadas as composições GP 4,5Ag e GP 4,5Ag 4,5Yb, respectivamente. Da mesma forma que no caso anterior a maior diminuição se dá para a amostra com maior concentração de íons aceitadores Yb^{3+} .

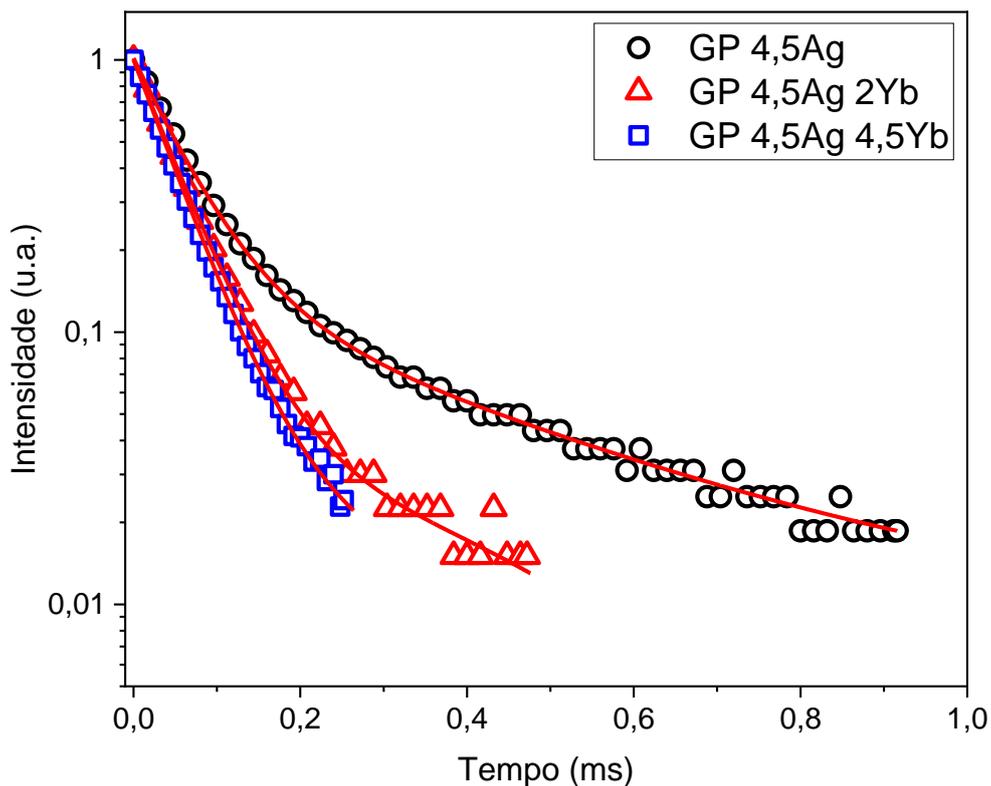


Figura 4.18 - Curvas de decaimento dos NCs de prata em 800 nm das amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb quando excitadas com laser diodo em 405 nm

Composição	$\tau_1(\mu\text{s})$	$\tau_2(\mu\text{s})$
GP 4,5Ag	60,5	384,4
GP 4,5Ag 2Yb	53,4	289,7
GP 4,5Ag 4,5Yb	50,2	236,9

Tabela 4.5 - Tempos de vida em 800 nm dos NCs de prata para excitação com laser diodo em 405 nm

Na figura 4.19 são apresentadas as curvas de decaimento dos íons de Yb^{3+} e na tabela 4.6 os respectivos tempos de vida no IR próximo (em 980 nm), para excitação em 405 nm usando arranjo com laser de diodo apresentado no capítulo 3.

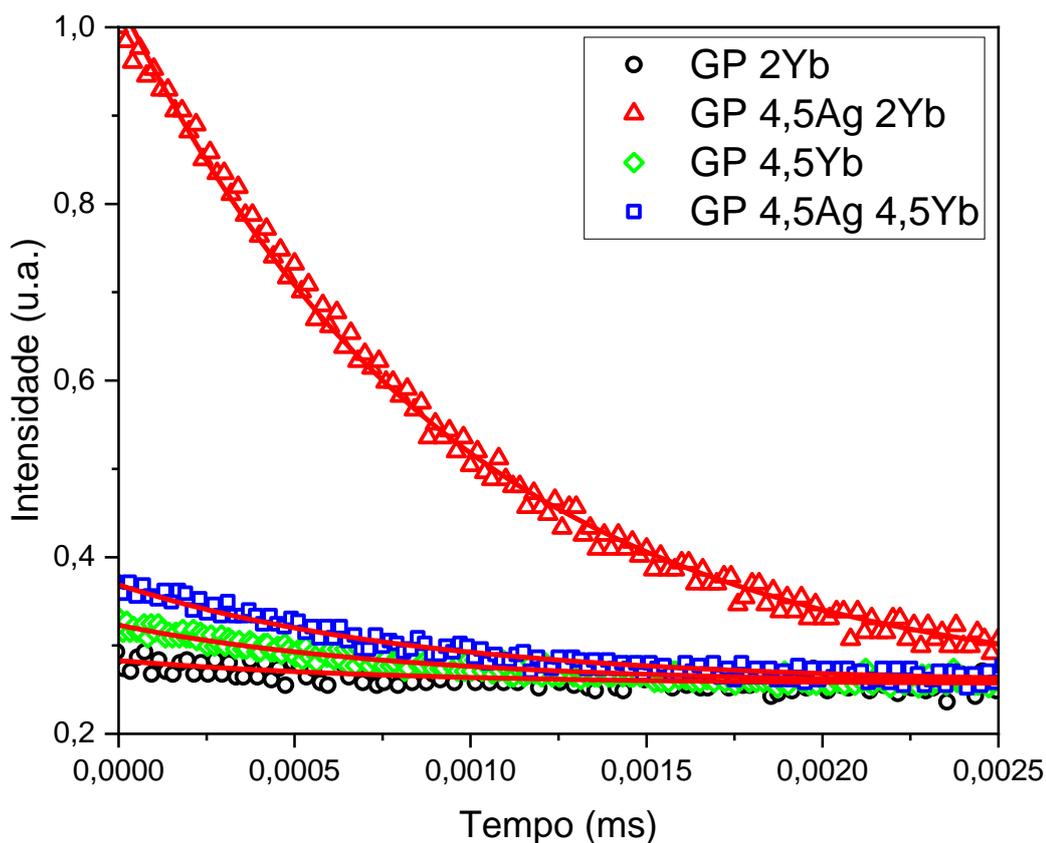


Figura 4.19 - Curvas de decaimento dos íons de Yb^{3+} em 980 nm, para amostras GP 4,5Yb, GP 2Yb, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb, quando excitadas em 405 nm

Composição	Tempo (ms)
GP 2Yb	0,79
GP 4,5Yb	0,83
GP 4,5Ag 2Yb	0,94
GP 4,5Ag 4,5Yb	0,87

Tabela 4.6 - Tempos de vida dos íons de Yb^{3+} em 980 nm das amostras GP 4,5Yb, GP 2Yb, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb excitadas por 405 nm

Comparando os tempos de vida dos íons de Yb^{3+} das amostras GP 4,5Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb observamos um pequeno aumento de tempo de vida (de 0,83 para 0,87 ms); por outro lado, para as amostras GP 2Yb e GP 4,5Ag/2Yb ocorre um crescimento maior (de 0,79 para 0,94 ms). A redução do tempo de vida dos NCs de prata apresentadas nas tabelas 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5, e o crescimento do tempo de vida dos íons Yb^{3+} apresentados na tabela 4.6, confirmam a transferência de energia dos NCs de prata para os íons de Yb^{3+} quando excitados no comprimento de onda de 405 nm. Embora a amostra GP 4,5Ag/4,5Yb tenha demonstrado a maior diminuição do tempo de vida dos NCs de prata, para excitação em 405 nm (tabela 4.5),

4.3. Microscopia eletrônica de transmissão

Nas figuras abaixo são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das amostras GP 4,5Ag/2Yb, GP 4,5Ag, e GP 4,5Ag/4,5Yb nas figuras 4.21(a), 4.22(a) e 4.23(a), respectivamente. Os respectivos histogramas de distribuição de tamanho estão nas figuras 4.21(b), 4.22(b) e 4.23(b). Nos três casos apresentamos no *inset* os resultados de difração de elétrons que mostram a natureza amorfa dos NCs de prata.

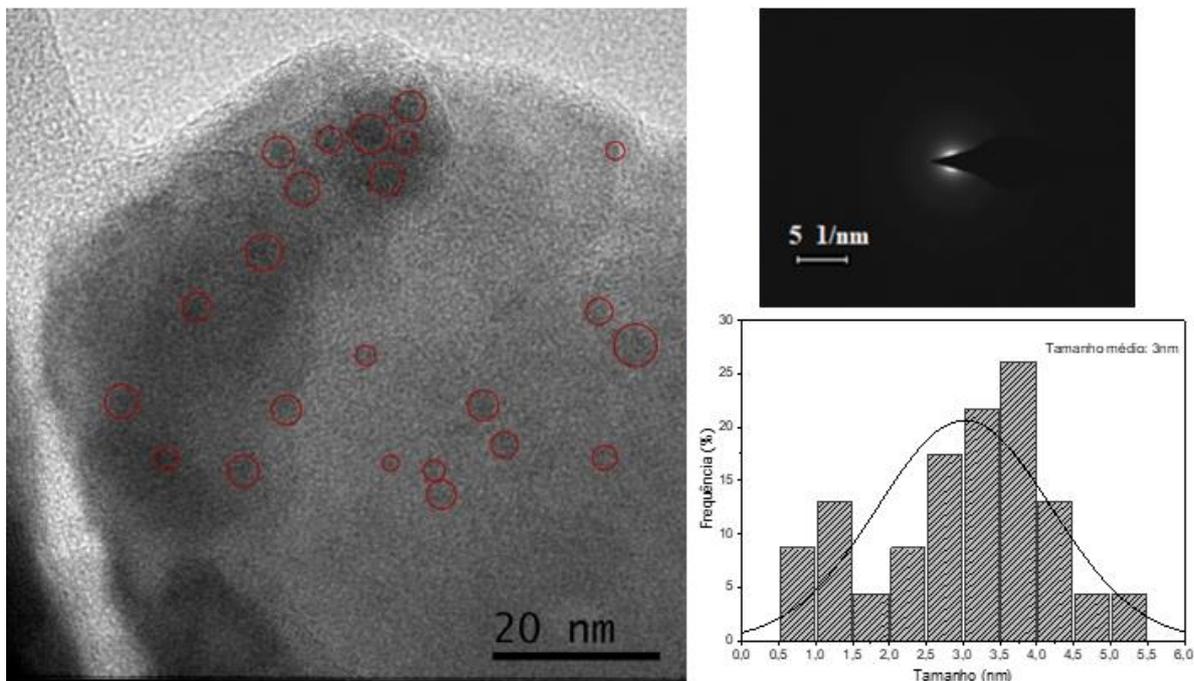


Figura 4.21 - (a) Microscopia TEM da amostra GP 4,5Ag/2Yb (*inset* mostra resultado de difração de elétrons) e seu (b) histograma de distribuição de tamanho dos NCs de prata

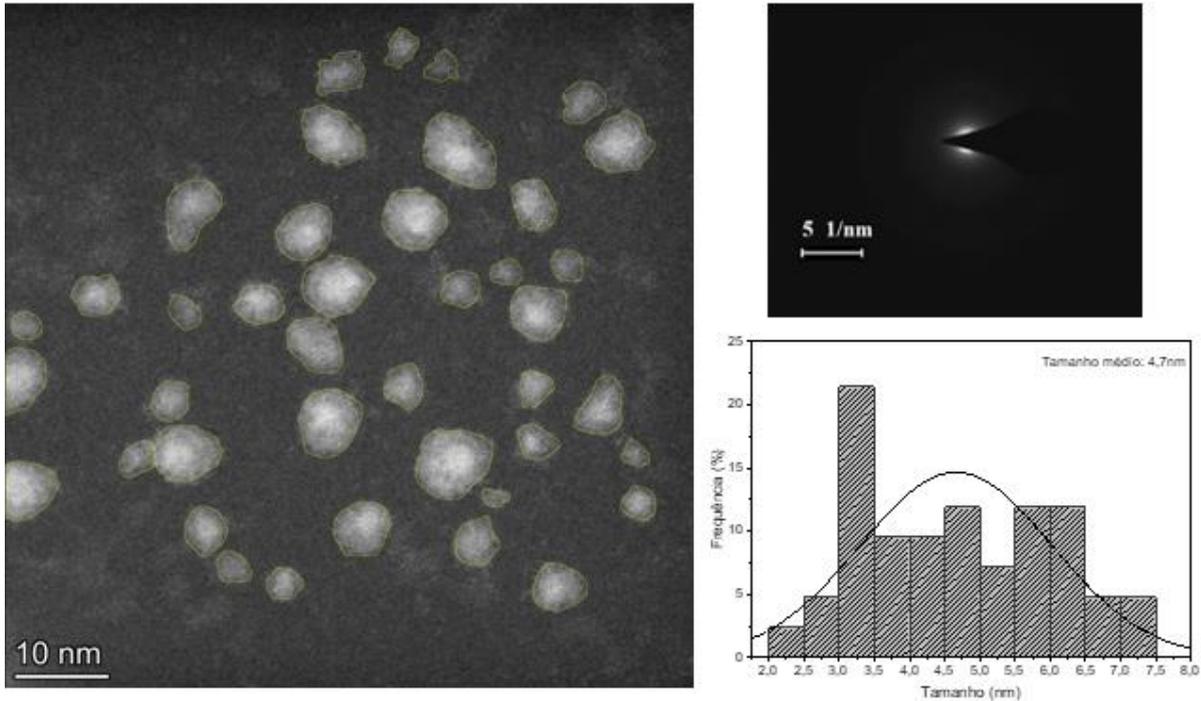


Figura 4.23 - (a) Microscopia TEM da amostra GP 4,5Ag (*inset* mostra resultado de difração de elétrons) e seu (b) histograma de distribuição de tamanho dos NCs de prata

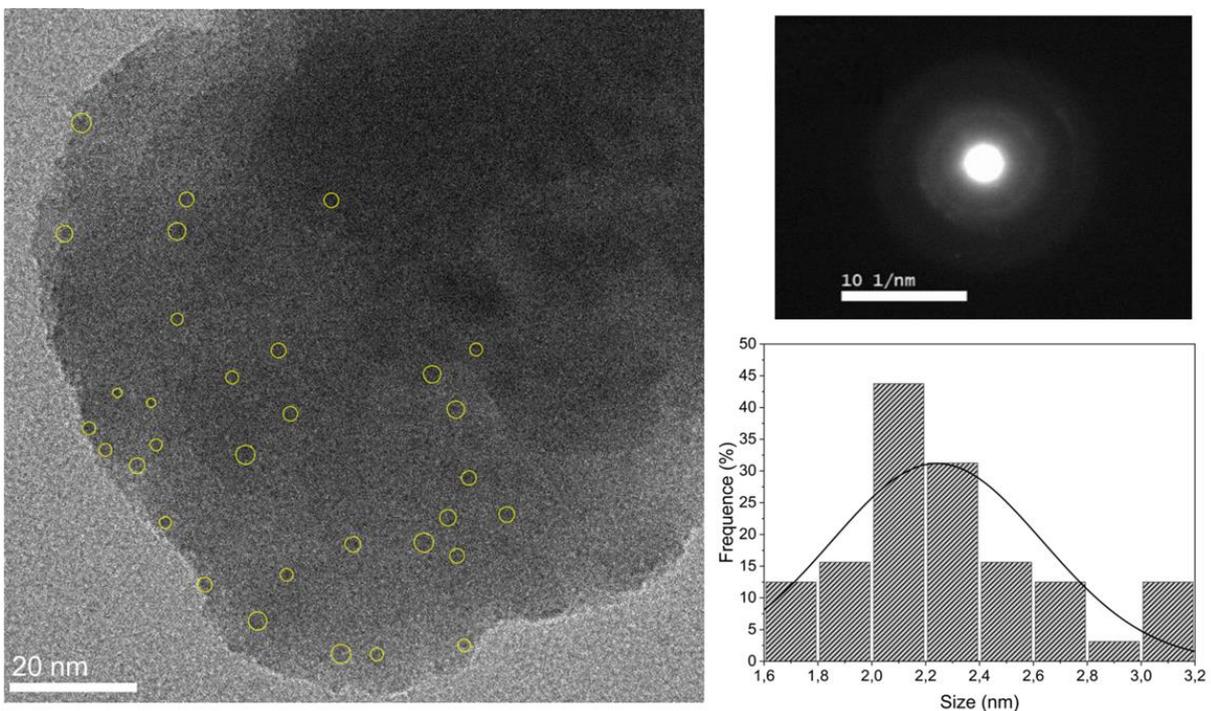


Figura 4.22 - (a) Microscopia TEM da amostra GP 4,5Ag/4,5Yb (*inset* mostra resultado de difração de elétrons) e seu (b) histograma de distribuição de tamanho dos NCs de prata

A influência da restrição no tamanho dos NCs de prata causada pelos íons Yb^{3+} pode ser observada comparando as figuras 4.21(a), 4.22(a) e 4.23(a). Os tamanhos médios dos NCs de prata são 4,7 nm, 3 nm e 2,2 nm para as amostras GP 4,5Ag, GP 4,5Ag/2Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb, respectivamente. Além disso, observamos que o tamanho máximo dos NCs de

prata é de 7,5 nm para a amostra GP 4,5Ag e 5,5 nm para a amostra GP 4,5Ag/2Yb, enquanto para a amostra GP 4,5Ag/4,5Yb esse valor diminui para 3,2 nm. Na ausência de íons Yb^{3+} , observamos NCs de prata com tamanho no intervalo de 2,0 a 7,5 nm; com a adição de íons Yb^{3+} , o tamanho de NCs de prata está no intervalo de 0,5 a 5,5 nm e diminui para 1,6 a 3,2 nm quando a concentração dos íons Yb^{3+} é aumentada.

Na figura 4.24 apresenta-se a presença de NPs de prata na amostra GP 4,5Ag, onde o padrão cristalino observado é o [111] cuja distância interplanar é de 0,2359 nm. Cabe ressaltar que esta imagem nos revela que há a presença simultânea de NCs de prata e NPs de prata na amostra GP 4,5Ag.

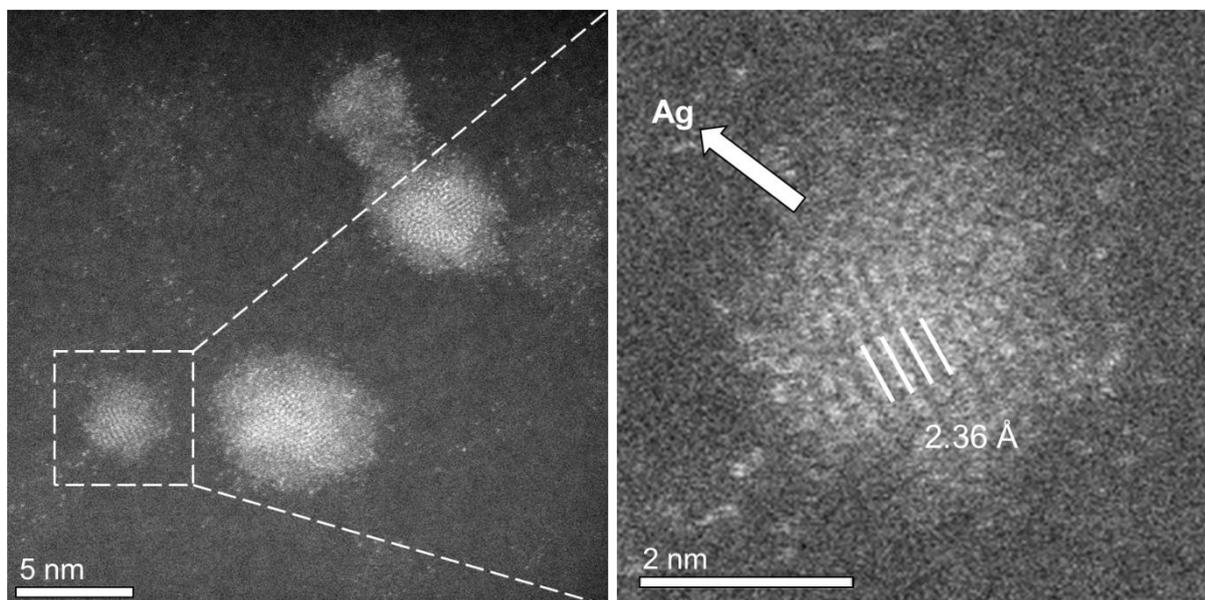


Figura 4.24 - Microscopia TEM da amostra GP 4,5Ag tratada à 420°C com ampliação na nanopartícula metálica formada e seus respectivos planos cristalinos.

5. CONCLUSÕES

Nesta dissertação, vidros GeO₂-PbO dopados com íons de Yb³⁺ com e sem NCs de prata foram produzidos pela técnica de melt-quenching. O impacto dos íons de Yb³⁺ no tamanho dos NCs de prata foi estudado, bem como sua influência nos processos de transferência de energia para os íons Yb³⁺. O pico de emissão dos NCs de prata depende de seus tamanhos: pequenos NCs de prata emitem na região azul e grandes NCs de prata emitem na região vermelha do espectro eletromagnético. Os espectros de emissão demonstraram um deslocamento do pico de emissão (100 nm) para o vermelho, indicando a presença de NCs de prata maiores na amostra GP 4,5Ag/2Yb quando comparada com a amostra GP 4,5Ag/4,5Yb. Isto foi atribuído à presença dos íons de Yb³⁺ que restringem o tamanho dos NCs de prata; assim sendo, a emissão de luz VIS sintonizável ocorre da região do azul ao laranja, dependendo da concentração de íons de Yb³⁺.

As curvas de decaimento dos NCs de prata foram medidas para a amostra GP 4,5Ag, para comprimento de onda de excitação em 405 nm, com detecção em 500, 550 e 600 nm, corroborando a grande distribuição de tamanho de NCs de prata. Ambos os valores de $\tau_{\text{rápido}}$ e τ_{longo} aumentaram com o comprimento de onda de detecção; no entanto, os tempos de vida dos NCs de prata são menores para as transições singleto-singleto permitidas por spin ($S_1 \rightarrow S_0$) e exibem menor crescimento em função do comprimento de onda de detecção quando comparados com os tempos de vida associados às transições singleto-triplete proibidas por spin ($S_1 \rightarrow T_1$) e tripleto-singleto ($T_2 \rightarrow S_0$ e $T_1 \rightarrow S_0$).

O tempo de vida dos NCs de prata apresentou uma diminuição (em 550 nm) na presença dos íons de Yb³⁺, para as componentes $\tau_{\text{rápido}}$ e τ_{longo} (para excitações em 355, 380 e 405 nm) e também para detecção em 800 nm (para excitação em 405 nm), indicando um mecanismo de transferência de energia eficiente para os íons de Yb³⁺.

Esses resultados estão relacionados as emissões dos NCs de prata, em que a maior redução ocorre para a amostra GP 4,5Ag/4,5Yb, cuja maior concentração de íons de Yb³⁺ aceitadores (em relação ao GP 4,5Ag/2Yb) para receber transferência de energia, levou a uma maior redução no tempo de vida dos NCs de prata. Além disto, a emissão dos íons de Yb³⁺ indicou mecanismo de transferência de energia dependente do tamanho dos NCs de prata, e do comprimento de onda de excitação. A amostra com a maior concentração de íons de Yb³⁺ (GP 4,5Ag/4,5Yb) exibiu o maior crescimento na intensidade de emissão em 980 nm (mais de 100%), quando excitada no comprimento de onda de 355 nm. Por outro lado, no comprimento

de onda de excitação de 410 nm, é a amostra com a menor concentração (GP 4,5Ag/2Yb) que apresentou aumento de intensidade de emissão (em mais de 1000%). A capacidade dos íons de Yb^{3+} de impedirem o crescimento dos NCs é responsável por esses efeitos. Maior concentração de íons de Yb^{3+} forma NCs de prata de menores dimensões, cuja excitação em 355 nm leva a transferência de energia mais eficiente; por outro lado, menor concentração de Yb^{3+} aumenta as dimensões dos NCs de prata, onde a transferência de energia para os íons Yb^{3+} ocorre de forma mais eficiente em 410 nm. Foi verificado que a adição dos NCs de prata aumenta o tempo de vida dos íons de Yb^{3+} (em 980 nm), para excitação em 405 nm, corroborando também o mecanismo de transferência de energia mencionado. Pequeno aumento do tempo de vida, de 0,83 para 0,87 ms, foi observado ao comparar amostras de GP 4,5Yb e GP 4,5Ag/4,5Yb, respectivamente; por outro lado, comparando as amostras GP 2Yb e GP 4,5Ag/2Yb, ocorre um crescimento maior, de 0,79 para 0,94 ms.

A redução do tempo de vida dos NCs de prata e o aumento do tempo de vida dos íons de Yb^{3+} confirmaram a presença de mecanismo eficiente de transferência de energia. Embora a maior diminuição do tempo de vida dos NCs de prata (em 550 nm) tenha sido demonstrada para a amostra GP 4,5Ag/4,5Yb, o que sugeriria maior transferência de energia para esta amostra, foi a amostra GP 4,5Ag/2Yb que exibiu o maior aumento do tempo de vida para os íons de Yb^{3+} ; este resultado indica que os NCs de prata de maiores dimensões presentes na amostra GP 4,5Ag/2Yb, quando comparados aos da amostra GP 4,5Ag/4,5Yb, têm tamanhos mais adequados para realizarem transferência de energia mais eficiente para os íons de Yb^{3+} , para excitação em 405 nm. Portanto, o mecanismo de transferência de energia dos NCs de prata para os íons Yb^{3+} ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) foi atribuído ao decaimento $S_1 \rightarrow T_1$ (transição eletrônica proibida por spin entre estados singleto-triplete) de NCs de prata.

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão comprovaram a natureza amorfa dos NCs de prata e sua restrição de crescimento na presença dos íons de Yb^{3+} . Na ausência dos íons de Yb^{3+} , observamos NCs de prata com dimensões no intervalo de 2,0 a 7,5 nm; com a adição de íons Yb^{3+} , as dimensões dos NCs de prata situam-se no intervalo de 0,5 a 5,5 nm que diminui ainda mais para o intervalo de 1,6 a 3,2 nm, quando a concentração dos íons de Yb^{3+} é aumentada.

O presente trabalho mostra não apenas a capacidade de hospedar NCs de prata em vidros $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ na presença de íons de Yb^{3+} , mas também o eficiente mecanismo de transferência de energia entre eles. Além disso, contribui com para a literatura, pois há poucos trabalhos científicos sobre esse mecanismo em outros hospedeiros vítreos, e em nenhum dos casos é

utilizado vidro $\text{GeO}_2\text{-PbO}$. Cabe acrescentar que este é o primeiro estudo sobre o mecanismo de transferência de energia entre NCs de prata e Yb^{3+} em germanatos, pois normalmente os estudos são feitos com vidros oxifluoretos. Este mecanismo de transferência de energia demonstra a possibilidade de sintonização de luz, e aplicações potenciais em fotônica na região do VIS-IR próximo, como laser CW sintonizável no VIS, conversores descentes para otimização de células solares e fontes de luz VIS de banda larga com excitação no UV, dentre outros.

PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES

MATTOS, G.; GUNJI, R.; BORDON, C.; GARCIA, J.; AMARO, A.; MALAGÓN, L.; KASSAB, L. GeO₂ and TeO₂ Glasses with Metallic Nanoparticles Used as Cover Layer to Improve Si Solar Cell Performance. Latin America Optics and Photonics Conference (LAOP) 2022, Optica Publishing Group, Recife, Brazil, 2022, DOI: 10.1364/LAOP.2022.W4A.41.

AMARO, A; MATTOS, G; NISHIMURA, M; DIPOLD, J.; WETTER, N.; KASSAB, L. Silver Nanoclusters Tunable Visible Emission and Energy Transfer to Yb³⁺ Ions in Co-Doped GeO₂-PbO Glasses for Photonic Applications. Nanomaterials, v.13, 2023. DOI: 10.3390/nano13071177

REFERÊNCIAS

1. DUMBAUGH, W. R. **Physics and Chemistry of glasses**, v. 19, p. 121, 1978.
2. DUMBAUGH, W. R. **Physics and Chemistry of glasses**, v. 27, p. 119, 1986.
3. BONI, L. D. et al. Femtosecond third-order nonlinear spectra of lead-germanium oxide glasses containing silver nanoparticles. **Optic Express**, v. 20, p. 6844-6850, 2012.
4. KASSAB, L. R. P. et al. Enhanced luminescence of Tb³⁺/Eu³⁺ doped tellurium oxide glass containing silver nanostructures. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 10, p. 103505-103508, 2009.
5. KASSAB, L. R. P.; DE ARAÚJO, C. B. Metal dielectric nanocomposites based on germanate and tellurite glasses. **Metal Nanostructures for Photonics**. [S.l.]: Elsevier, 2018. Cap. 1, p. 3-18.
6. KASSAB, L. R. P. et al. Frequency upconversion properties of Ag: TeO₂-ZnO nanocomposites codoped with Yb³⁺ and Tm³⁺ ions. **Applied Physics B**, v. 104, n. 4, p. 1029-1034, 2011.
7. CAMILO, M. E. et al. White light generation controlled by changing the concentration of silver nanoparticles hosted by Ho³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ doped GeO₂-PbO glasses. **Journal of alloys and compounds**, n. 644, p. 155-158, 2015.
8. GUNJI, et al. Efficiency enhancement of silicon solar cells covered by GeO₂-PbO glasses doped with Eu³⁺ and TiO₂ nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 223, 2020.
9. BORDON, C. D. S. et al. A new double-line waveguide architecture for photonic applications using fs laser writing in Nd³⁺ doped GeO₂-PbO glasses. **Optical Materials**, v. 129, p. 112495, 2022. ISSN 0925-3467.
10. MIRETZCKY, L. M. **Desenvolvimento de tecnologia para produção de nanoclusters metálicos em vidros de germanato**. Trabalho de conclusão de curso em Microeletrônica. Faculdade de Tecnologia de São Paulo. São Paulo. 2021.

11. KUZNETSOV, A. et al. Ag nanocluster functionalized glasses for efficient photonic conversion in light sources, solar cells and flexible screen monitors. **Nanoscale**, v. 5, p. 10065-10075, 2013.
12. SILVA, T. C. **Silver (Ag) nanoclusters and lanthanides (Er³⁺, Pr³⁺, Yb³⁺) ions functionalized glassy materials for light sources, luminescent layers for silicon solar cell and waveguide application**. Universidade Estadual Paulista. Araraquara, p. 137. 2018.
13. DÍEZ, I.; RAS, R. H. A. Fluorescent silver nanoclusters. **Nanoscale**, v. 3, p. 1963–1970, 2011.
14. TIKHOMIROV, V. K. et al. Preparation and luminescence of bulk oxyfluoride glasses doped with Ag nanoclusters. **Optics Express**, v. 18, n. 21, p. 22032-22040, 2010.
15. SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. 2. ed. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2005.
16. ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490-495, 2017.
17. SILVA, D. M. D. Produção e caracterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de érbio para aplicações em fotônica. **Dissertação de Mestrado**, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.
18. BRAGG, W. **The Glassy State**. 1. ed. [S.l.]: Elsevier, 2002.
19. WACHTLER, M. et al. Optical Properties of Rare-Earth Ions in Lead Germanate Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 8, p. 2045-2052, 2005.
20. DE ARAÚJO, C. B. et al. Giant third-order non-linearity of lead and germanium based films in the visible and in the infrared. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 6, p. 066103, 2007.
21. PISARSKI, W. A. et al. Er³⁺/Yb³⁺ co-doped lead germanate glasses for up-conversion luminescence temperature sensors. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 252, p. 54-58, 2016.

22. WITKOWSKA, A. et al. Germanate anomaly in heavy metal oxide glasses: an EXAFS analysis. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 40-41, p. 4356-4361, 2006.
23. KASSAB, L. R. P. et al. Optical properties of Er³⁺ doped GeO₂-PbO glass: Effect of doping with Bi₂O₃. **Optics Communications**, v. 269, n. 2, p. 356-361, 2007.
24. VONCKEN, J. H. L. **The Rare Earth Elements: An Introduction**. 1. ed. Países Baixos: Springer, 2016.
25. KUMMER, J. Ytterbium. **Chemical Elements: A Virtual Museum**. Disponível em: <<https://images-of-elements.com/ytterbium.php>>. Acesso em: 2 nov. 2022.
26. PAK, D. et al. Ytterbium-implanted photonic resonators based on thin film lithium niobate. **Journal of Applied Physics**, v. 128, p. 084302, 2020.
27. DAGNALL, K. A. et al. Ytterbium-Doped Cesium Lead Chloride Perovskite as an X-ray Scintillator with High Light Yield. **ACS Omega**, v. 7, n. 24, p. 20968-20974, 2022.
28. BALASWAMY, V. et al. High-Power, Independently Wavelength, Power, and Linewidth Tunable Ytterbium Fiber Laser. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 31, n. 8, p. 583-586, 2019.
29. BOMFIM, F. A. et al. Effect of the ytterbium concentration on the upconversion luminescence of Yb³⁺/Er³⁺ co-doped PbO-GeO₂-Ga₂O₃ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42-44, p. 4755-4759, 2008.
30. ELAN, F. et al. Upconversion photoluminescence in GeO₂-PbO glass codoped with Nd³⁺ and Yb³⁺. **Optical Materials**, v. 60, p. 313-317, 2016.
31. PANDEY, A. et al. Impact of ytterbium on photoluminescence from the modifier in TeO₂-ZnO:Ho³⁺ glass. **Physica B: Condensed Matter**, v. 480, p. 137-140, 2016.
32. NISHIMURA, M. V. M. **Desenvolvimento de processo de produção de nanocluster de prata em vidros GeO₂-PbO com e sem íons de Yb³⁺ e Tm³⁺**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2022.
33. FLORÊNCIO, L. A. et al. Efficiency enhancement in solar cells using photon down-conversion. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 157, p. 468-475, 2016.

34. ZHAO, F. et al. Applications of rare earth Tb³⁺-Yb³⁺ co-doped down-conversion materials. **Materials Science & Engineering B**, v. 248, p. 114404, 2019.
35. FARES, H. et al. White light and multicolor emission tuning in Ag nanocluster doped fluorophosphate glasses. **The Royal Society of Chemistry**, n. 7, p. 44356-44365, 2017.
36. VELÁZQUEZ, J. J. et al. Energy level diagram and kinetics of luminescence of Ag nanoclusters dispersed in a glass host. **OPTICS EXPRESS**, v. 20, n. 12, p. 13582, June 2012.
37. LIN, H. et al. Molecular-like Ag clusters sensitized near-infrared down-conversion luminescence in oxyfluoride glasses for broadband spectral modification. **Applied Physics Letters**, v. 103, p. 091902, 2013.
38. FARES, H. et al. Highly luminescent silver nanocluster-doped fluorophosphate glasses for microfabrication of 3d waveguides. **The Royal Society of Chemistry**, n. 7, p. 55935-55944, 2017.
39. NISHIMURA, M. V. M. et al. **Broadband visible light emission by GeO₂-PbO glasses doped with Ag nanoclusters**. International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC). Fortaleza: [s.n.]. 2021. p. 1-3.
40. GONELLA, F.; MAZZOLDI, P. METAL NANOCLUSTER COMPOSITE GLASSES. In: _____ **Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology**. [S.l.]: [s.n.], v. 4, 2000. Cap. 2, p. 81-158.
41. THE Lycurgus Cup. **The British Museum**. Disponível em: <https://www.britishmuseum.org/collection/object/H_1958-1202-1>. Acesso em: 2 novembro 2022.
42. TAN, P. et al. Silver nanoparticle in biosensor and bioimaging: Clinical perspectives. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, v. 68, n. 6, p. 1236-1242, 2020.
43. STRATAKIS, E.; KYMAKIS, E. Nanoparticle-based plasmonic organic photovoltaic devices. **Materials Today**, v. 16, n. 4, p. 133-146, 2013.

44. GUNJI, R. M. et al. Germanate glass layer containing Eu^{3+} ions and gold nanoparticles for enhanced silicon solar cell performance. **Journal of luminescent**, n. 226, p. 117497, 2020.
45. MARHABA, S. Effect of Size, Shape and Environment on the Optical Response of Metallic Nanoparticles. **Noble and Precious Metals - Properties, Nanoscale Effects and Applications**. [S.l.]: IntechOpen, v. 1, 2018. Cap. 3, p. 43-64.
46. UCHIDA, K. et al. Optical nonlinearities of a high concentration of small metal particles dispersed in glass: copper and silver particles. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 11, n. 7, p. 1236-1243, 1994.
47. SHERRY, L. J. et al. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Nanocubes. **NANO LETTERS**, v. 5, n. 1, p. 2034-2038, 2005.
48. HAMMOND, J. L. et al. Localized Surface Plasmon Resonance as a Biosensing Platform for Developing Countries. **Biosensors**, v. 4, n. 2, p. 172-188, 2014.
49. MOCK, J. J. et al. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 15, p. 6755-6759, 2002.
50. MACCAFERRI, N. et al. Speeding up Nanoscience and Nanotechnology with Ultrafast Plasmonics. **Nano Letters**, v. 20, n. 8, p. 5593–5596, 2020.
51. SILVA, D. S. Vidros de germanato com nanopartículas metálicas e semicondutoras dopados com terras-raras para aplicações em fotônica. **Dissertação de Mestrado**, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.
52. SILVA, D. M. D. et al. Influence of gold nanoparticles on the 153 μm optical gain in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: PbO-GeO_2 RIB waveguides. **Optics express**, n. 22, p. 16424-16430, 2014.
53. PRASAD, P. N. **Nanophotonics**. Nova Jersey: Wiley, 2004.
54. YE, S. et al. Evolution of Ag species and molecular-like Ag cluster sensitized Eu^{3+} -emission in oxyfluoride glass for tunable light emitting. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 685, p. 891-895, 2016.

55. TIKHOMIROV, V. K. et al. Luminescence of oxyfluoride glasses co-doped with Ag nanoclusters and Yb³⁺ ions. **The Royal Society of Chemistry**, n. 2, p. 1496-1501, 2012.
56. LIAO, H. et al. Effective formation of Ag nanoclusters and efficient energy transfer to Yb³⁺ ions in borosilicate glasses for photovoltaic application. **Materials Research Bulletin**, v. 111, p. 113-117, 2019.
57. MA, R. et al. Enhancing NIR emission of Yb³⁺ by silver nanoclusters in oxyfluoride glass. **Journal of Luminescence**, v. 152, p. 222-225, 2014.
58. WANG, H. et al. Molecular-Like Ag Clusters and Eu³⁺ Co-Sensitized Efficient Broadband Spectral Modification with Enhanced Yb³⁺ Emission. **J. Am. Ceram. Soc.**, 2016.
59. NISHIMURA, M. V. M. et al. **Tunable visible emission and white light generation by Ag nanoclusters in Tm³⁺/Yb³⁺ doped GeO₂-PbO glasses**. 35th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro). Campinas: IEEE. 2021. p. 1-4.
60. DE ARAÚJO, C. B. et al. Enhanced Optical Properties of Germanate and Tellurite Glasses Containing Metal or Semiconductor Nanoparticles. **The Scientific World Journal**, p. 1-13, 2013.
61. BORDON, C. D. S. **Compósitos metal-dielétrico, a partir de vidros óxidos de germânio e telúrio dopados com íons Nd³⁺ e nanopartículas metálicas para aplicações em amplificadores ópticos que atuam na região do infravermelho**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2019.
62. GARCIA, J. A. M. **Estudo de vidros de telureto dopados com íons de terras raras e nanopartículas de prata aplicados como cobertura em células solares**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. Dissertação de Mestrado. 2018.
63. GIEHL, J. M. et al. Thermal precipitation of silver nanoparticles and thermoluminescence in tellurite glasses. **Optical Materials**, v. 33, p. 1884-1891, 2011.
64. PONTUSCHKA, W. M. et al. Effect of the Al₂O₃ addition on the formation of silver nanoparticles in heat treated soda-lime silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 453, p. 74-83, 2016.

65. INKSON, B. J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In: _____ **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods**. Sheffield: Woodhead Publishing, 2016. Cap. 2, p. 17-43.
66. MICROSCOPIA Eletrônica de Transmissão. **LNNano**. Disponível em: <<https://lnnano.cnpem.br/instalacoes/microscopia-e-criomicroscopia/microscopia-eletronica/>>. Acesso em: 12 Novembro 2022.
67. LIN, J.; SU, Q. Luminescence of Pb²⁺ and energy transfer from Pb²⁺ to rare earth ions in silicate oxyapatites. **Physica Status Solidi**, v. 196, p. 261-267, 1996.
68. YE, S. et al. Ultrabroadband sensitization of near infrared emission through energy transfer from Pb to Yb ions in LiYbMo₂O₈:Pb. **Journal of Applied Physics**, v. 108, p. 083528, 2010.
69. KUZNETSOV, A. S.; TIKHOMIROV, V. K.; MOSHCHALKOV, V. V. Polarization memory of white luminescence of Ag nanoclusters dispersed in glass host. **Optica Society of America**, v. 20, n. 19, 2012.
70. KUSNETSOV, A. S.; TIKHOMIROV, K.; MOSHCHALKOV, V. V. UV-driven efficient white light generation by Ag nanoclusters dispersed in glass host. **Materials Letters**, 2013. 4-6.