

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

MARCOS VINICIUS DE MORAIS NISHIMURA

Desenvolvimento de processo de produção de *nanocluster* de prata em vidros GeO₂-PbO com e sem íons de Yb³⁺ e Tm³⁺

SÃO PAULO

2022

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

MARCOS VINICIUS DE MORAIS NISHIMURA

Versão Corrigida

Desenvolvimento de processo de produção de *nanocluster* de prata em vidros GeO₂-PbO com e sem íons de Yb³⁺ e Tm³⁺

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

Área de concentração: Microeletrônica

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

SÃO PAULO

2022

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 alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 15 de dezembro de 2022

Assinatura do autor: Marcos V. M. Nishimura

Assinatura do orientador: Juliana Fogaça dos Reis

Catlogação-na-publicação

Nishimura, Marcos Vinicius de Moraes

Desenvolvimento de processo de produção de nanocluster de prata em vidros GeO₂-PbO com e sem íons de Yb³⁺ e Tm³⁺ / M. V. M. Nishimura -- versão corr. -- São Paulo, 2022.

139 p.

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

1.Fotônica 2.Túlio 3.Itérbio 4.Germanato 5.Nanocluster I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Nome: NISHIMURA, Marcos Vinicius de Moraes

Título: Desenvolvimento de processo de produção de *nanocluster* de prata em vidros GeO₂-PbO com e sem íons de Yb³⁺ e Tm³⁺

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

Aprovado em:

Banca Examinadora

Profa. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

Instituição: Faculdade de Tecnologia de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra. Niklaus Ursus Wetter

Instituição: CNEN IPEN-SP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Maria Lucia Pereira da Silva

Instituição: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovado

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, meu pai, meu irmão e à minha cunhada que me acompanharam e me apoiaram durante meus estudos.

À Profa. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab, pela orientação, apoio e paciência ao longo de meus estudos e deste trabalho.

Ao Me. José Augusto Martins Garcia, auxiliar docente pela ajuda, apoio e amizade ao longo dos anos de estudo e desenvolvimento deste e do trabalho anterior.

À Me. Camila Dias da Silva Bordon e Augusto Anselmo Amaro pelo auxílio nas medidas das amostras deste trabalho e pelo apoio durante os estudos.

Aos colegas Me. Daniel Kendji Kumada, Renato Mitio Gunji, Me. Evellyn Santos Magalhães, Guilherme Rodrigues da Silva Mattos, Filipe de Oliveira Pereira Delboni, Me. Maylon Miranda Martins, Augusto Anselmo Amaro e Thiago Vecchi Fernandes pela amizade, apoio, incentivo e paciência comigo durante a pesquisa.

Ao Prof. Dr. Niklaus Ursus Wetter por autorizar o uso dos equipamentos do Centro de Lasers e Aplicações (CLA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

À Dra Jéssica Dipold pelo auxílio em medidas das amostras com o laser de OPO do CLA no IPEN.

Ao IPEN/CNEN-SP e LNNano/CNPEM pela realização das medidas com microscópio eletrônico de transmissão.

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

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

“Tá pegando fogo bicho!”

(Faustão)

RESUMO

O presente trabalho mostra o desenvolvimento de tecnologia para produção de *nanoclusters* de prata (Ag) em vidros GeO₂-PbO codopados com íons de Tm³⁺ e Yb³⁺ e dopados com íons de Tm³⁺. As amostras foram produzidas pela técnica de fusão seguida de resfriamento rápido usando para o tratamento térmico temperatura inferior à de transição vítrea, de forma a favorecer a formação de *nanoclusters* de Ag; as amostras foram caracterizadas por medidas de absorção, luminescência, tempo de vida e microscopia eletrônica de transmissão. Pelas medidas de absorção foi identificada a incorporação dos íons de terras-raras na forma trivalente. A identificação dos referidos *nanoclusters* e estrutura amorfa foi feita por análises de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons, respectivamente; pelas medidas de luminescência feitas em diversas condições (diferentes lasers operando em 355 e ~ 400 nm, lâmpada de UV e fluorímetro) foi estudada a emissão dos *nanoclusters* de Ag e correlação com concentração dos mesmos e comprimento de onda de excitação. Foi estudado o mecanismo de transferência de energia entre os *nanoclusters* e os referidos íons de Tm³⁺ e Yb³⁺ com auxílio de medidas de luminescência e tempo de vida. As diferentes emissões de luz dos *nanoclusters* de Ag para diferentes comprimentos de excitação (340-400 nm) indicam formação de *nanoclusters* de diferentes tamanhos; o mesmo ocorre quando aumentamos a concentração dos *nanoclusters* de Ag que leva ao aumento de suas dimensões com emissões de luz em comprimentos de onda maiores. Cabe acrescentar que na presença dos íons de terras foi possível observar emissão de luz branca para excitação em 365 nm realizada por lâmpada de UV. Transferência de energia dos *nanoclusters* para íons de Tm³⁺ foram comprovados pelo aumento da emissão em 800 nm, sendo mais significativo na ausência dos íons de Yb³⁺, para excitações em 380 e 400 nm. A diminuição dos tempos de vida dos *nanoclusters* de Ag e o aumento dos tempos de vida dos íons de Tm³⁺, corroboraram as referidas transferências de energia. As transferências de energia dos *nanoclusters* para os íons de Yb³⁺ (980nm) também foram observadas por meio dos resultados de luminescência e tempo de vida, para excitação em ~ 400 nm, sendo mais significativas para as maiores concentrações de *nanoclusters*. Os presentes resultados demonstram pela primeira vez a possibilidade de produção de *nanoclusters* de Ag em vidros GeO₂-PbO, de transferência de energia para os íons de terras-raras, corroboram o potencial destes materiais para fotônica, e abrem perspectivas para estudos com diferentes íons de terras-raras.

Palavras chaves: fotônica, túlio, itérbio, germanato, nanocluster, nanopartícula

ABSTRACT

The present work shows the development of technology for the production of silver (Ag) nanoclusters in GeO₂-PbO glasses codoped with Tm³⁺ and Yb³⁺ ions and doped with Tm³⁺ ions. The samples were produced by the melt quenching followed by rapid cooling, using a temperature lower than the glass transition one for the heat treatment, in order to favor the formation of Ag nanoclusters; the samples were characterized by measurements of absorption, luminescence, lifetime and transmission electron microscopy. The absorption measurements identified the incorporation of rare-earth ions in the trivalent form. The identification of the aforementioned nanoclusters and amorphous structure was performed by transmission electron microscopy and electron diffraction analysis, respectively; Through luminescence measurements made under different conditions (different lasers operating at 355 and ~ 400 nm, UV lamp and fluorimeter) the emission of Ag nanoclusters and correlation with their concentration and excitation wavelength were studied. The energy transfer mechanism between the nanoclusters and the aforementioned Tm³⁺ and Yb³⁺ ions was studied with the aid of luminescence and lifetime measurements. Different light emission from Ag nanoclusters at different excitation wavelengths (340-400 nm) indicate the formation of nanoclusters of different sizes; the same occurs when we increase the concentration of Ag nanoclusters, which leads to an increase in their dimensions and luminescence at longer wavelengths. It should be added that in the presence of rare-earth ions, it was possible to observe the emission of white light for excitation at 365 nm, performed by a UV lamp. Energy transfer from nanoclusters to Tm³⁺ ions was confirmed by the luminescence growth at 800 nm, being more significant in the absence of Yb³⁺ ions, for excitations at 380 and 400 nm. The decrease in the lifetimes of Ag nanoclusters and the increase in the lifetimes of the Tm³⁺ ions, corroborated these energy transfers. The energy transfer from the nanoclusters to the Yb³⁺ ions(980nm) were also observed through the luminescence and lifetime results, for excitation at ~ 400 nm, being more significant for the highest concentration of nanoclusters. The present results demonstrate for the first time the possibility of producing Ag nanoclusters in GeO₂-PbO glasses, energy transfer to rare-earth ions, corroborating the potential of these materials for photonics and opens perspectives for further studies with different rare-earth ions.

Key-words: photonic, thulium, ytterbium, germanate, nanocluster, nanoparticle

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fragmento de obsidiana	38
Figura 2.2 – Representação bidimensional de uma estrutura: (a) desordenada a longo alcance e (b) ordenada a longo alcance.	40
Figura 2.3 – Diagrama de Volume-Temperatura para formação de materiais cristalinos e vítreos.	41
Figura 2.4– Espectro de emissão de vidro BZL dopado com túlio para excitação em 355 nm demonstrando conversão descendente.....	43
Figura 2.5– Diagrama de energia simplificado do Tm^{3+} demonstrando as bandas de absorção e emissão do íon, os números representam o comprimento de onda referente a emissão.....	44
Figura 2.6– Diagrama de energia simplificado do Yb^{3+} demonstrando a absorção com seta pontilhada e emissão do íon com setas sólidas, os números representam o comprimento de onda referente a absorção e emissão.	45
Figura 2.7 – Diagrama de formação do nanoclusters até nanopartículas de prata.	46
Figura 2.8 – Diagrama de energia simplificado bidimensional do tetrâmero Ag_4^{2+} onde as setas para cima e para baixo indicam possíveis excitações e emissões respectivamente.....	47
Figura 2.9 – Curvas de decaimento de luminescência de matriz de oxifluoreto dopada com 5 wt% de $AgNO_3$ excitada por laser pulsado de 10ns com taxa de repetição de 20hz em 355(a) e 420(b) nm. As curvas vermelhas representam a curva exponencial ajustada para estas curvas.	48
Figura 2.10 – a) foto das amostras expostas a luz natural onde: 1 matriz básica com 10 wt% de $AgNO_3$; 2 dopado com 1 wt% $AgNO_3$; 3. matrizes enriquecidas com óxido 51(SiO_2) 14($AlO_{1.5}$) 22.5(CdF_2) 10(PbF_2) 2.5(ZnF_2), em mol %, dopada com 5 wt% $AgNO_3$; 4 Matriz básica sem prata. B) foto das amostras quando expostas a luz UV de 366 nm com lâmpada CAMAG.	50
Figura 2.11 – Espectro de emissão e excitação normalizado para amostra dopada com 5 wt% $AgNO_3$	51
Figura 2.12 – Espectro de emissão à temperatura ambiente constante para a)320nm, b)355nm, c)380nm e d) espectro de excitação detectado em 580nm para os vidros à base de óxido e fluoreto.	52

Figura 2.13– Intensidade integrada da luminescência dos <i>nanoclusters</i> de prata dependente da temperatura para excitação nos comprimentos de onda indicados.	52
Figura 2.14 – Diagrama de níveis eletrônicos e transições de <i>nanoclusters</i> de prata que apresenta as diferentes energias de ativação em função da temperatura para o vidro a) à base de fluoreto e b) à base de óxido, onde as linhas sólidas preta e azul representam os níveis S_0 e S_1 e as linhas traçadas preta e vermelha os subníveis do interstício F^- e nível tripleto T_2	53
Figura 2.15 – Fotos das amostras expostas a a) luz natural, b) luz UV de 254nm e c) luz UV de 365nm.....	54
Figura 2.16 – Espectro de excitação deconvoluído referente a matriz de fluorofosfato dopada com $AgNO_3$	55
Figura 2.17 – Deconvolução do espectro de emissão normalizado para vidros de fluorofosfato dopados com diferentes concentrações de prata.	56
Figura 2.18 – a) Espectro de emissão normalizada para diferentes comprimentos de onda de excitação, b) diagrama de cromaticidade CIE e c) imagens de luminescência para amostra com 5 mol% de $AgNO_3$ para excitação em diferentes comprimentos de onda.	57
Figura 2.19 – Espectro de excitação normalizada em 550 nm para amostras com diferentes concentrações de $AgNO_3$	58
Figura 2.20– Emissão em vidros de fluorofosfatos em função do aumento da concentração de $AgNO_3$ para tratamento térmico de 350° C durante 1 h (excitação de 360 nm); no interior da figura está a ampliação das emissões de menor intensidade.....	58
Figura 2.21 – Resultados da amostra preparada com 5 mol% de $AgNO_3$ com tratamento térmico na temperatura de transição vítrea (350°C). a) espectro de excitação e b) espectro de emissão em diferentes comprimentos de onda c) emissão de luz de diferentes comprimentos de onda para diferentes excitações em um mesmo vidro.	59
Figura 2.22 – a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão b) escala de 10 nm, c) histograma com distribuição de tamanho dos <i>nanoclusters</i> de prata com curva gaussiana ajustada à distribuição e d) padrão de difração de elétrons para amostra dopada com 5 mol% de $AgNO_3$	60
Figura 2.23 – Espectro de emissão para amostras dopadas com 5 mol% $AgNO_3$ excitadas em 360 nm para diferentes tempos de tratamento térmico com adição de foto das amostras expostas a luz Uv de 365nm.	61

Figura 2.24 – Espectro de absorção das amostras com 5 mol% de AgNO ₃ tratadas termicamente em 400°C demonstrando a banda de ressonância de <i>plasmon</i> superficial.	61
Figura 2.25 - Resultados de medidas feitas com microscópio eletrônico de transmissão em vidros fluorofosfatos preparados com 5 mol% de AgNO ₃ e tratados a 400 °C, durante 4 h a) distribuição de tamanho b) imagens das nanopartículas c) imagens de uma nanopartícula e respectivos planos cristalinos d) difração de elétrons e plano cristalino da prata (111).	62
Figura 2.26 – Espectro de emissão normalizado para amostra com 5 wt% de AgNO ₃ (curva vermelha) e amostra dopada com 5 wt% AgNO ₃ e 3,5 mol% de YbF ₃ (curva azul).	63
Figura 2.27 – Espectro de emissão para matriz dopada com YbF ₃ , com diferentes concentrações de prata.	64
Figura 2.28 – Espectro de emissão para matriz SiO ₂ -PbF ₂ dopada com Tm ³⁺ e AgNO ₃ excitado em 340, 360 e 380nm.	65
Figura 2.29 – Espectro de emissão para matriz de fluorofosfato dopada com Pr ³⁺ , Yb ³⁺ e AgNO ₃ excitado em 444nm onde (a) espectro na região do visível e (b) emissão no IR dos íons de itérbio em 980nm.	66
Figura 2.30 – Espectro de excitação da matriz de fluorofosfato dopado com PyAg _x (x=0,2 e 10) para emissão fixada em 564nm onde (a) curvas e deconvoluções das bandas de excitação para as amostras com PyAg ₂ (b) e PyAg ₁₀ (c).	67
Figura 2.31 – Curvas de decaimento luminescente para (a) FP-AgNC; (b) FP-AgNC/Tm/Mn; (c) FP-AgNc/Tm e (d) FP-AgNC/Mn para diferentes comprimentos de excitação e de observação.	68
Figura 2.32 Diagrama de energia parcial dos níveis de energia de <i>nanoclusters</i> de prata e íons de Tm ³⁺ e Mn ²⁺	69
Figura 2.33 – Espectro de emissão para matriz vítrea GP, dopada com 4 wt% de AgNO ₃ para diferentes tempos de tratamento à temperatura de 420°C.	70
Figura 2.34 – Espectro de emissão para matriz vítrea GP, dopada com 4,5 wt% de AgNO ₃ para diferentes tempos de tratamento à temperatura de 470°C.	71
Figura 2.35 – Espectro de absorção de vidros GP para diferentes tempos de tratamento onde a) e b) amostras dopadas com 4,5 e 4 wt% de AgNO ₃ para temperaturas de tratamento de 470 e 420°C, respectivamente.	72

Figura 2.36 – a), b) e c) imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra dopada com 4,5 wt% de AgNO_3 , d) distribuição dimensional dos <i>nanoclusters</i> de prata e e) Imagem de difração de elétrons.	73
Figura 2.37 – Representação do fenômeno de plasmon superficial demonstrando o deslocamento da nuvem eletrônica em função de um campo elétrico incidente.	74
Figura 3.1 – Cadinhos de alumina de alta pureza.	77
Figura 3.2 – Fluxograma das etapas de produção das amostras.	77
Figura 3.3 – Béqueres específicos para Yb_2O_3 , AgNO_3 , Tm_2O_3 , PbO e GeO_2 correspondente a composição das amostras.	78
Figura 3.4 – Reagentes de alta pureza utilizados na produção das amostras.	78
Figura 3.5 – Balança analítica utilizada no processo de pesagem de reagentes.	79
Figura 3.6 – Forno elétrico utilizado neste trabalho para fusão dos reagentes à temperatura próxima de $1200\text{ }^\circ\text{C}$	79
Figura 3.7 – Luvas térmicas e pinça com ponta de platina utilizado para o manuseio do cadinho com reagentes nos fornos de alta temperatura.	80
Figura 3.8 – Molde de latão ajustado para produção de amostra.	80
Figura 3.9 – Massa fundida sendo vertida em molde de latão.	81
Figura 3.10 – Politriz Fortel PLFDV utilizada no polimento das amostras produzidas.	82
Figura 3.11 – Ferramentas de corte de vidro onde a superior apresenta corte por ponta fixa diamantada e inferior por lâmina rotativa.	82
Figura 3.12 – Representação da nucleação de íons de prata proveniente do tratamento térmico.	83
Figura 3.13 – Arranjo para medição da absorção óptica.	84
Figura 3.14 – Representação do arranjo experimental para medidas de emissão óptica com laser de diodo operando em 405nm	85
Figura 3.15 – Representação do arranjo experimental para medidas de emissão óptica para excitação com lâmpada comercial UV.	86
Figura 3.16 – Espectro de emissão da lâmpada comercial UV utilizada para excitar as amostras	87

Figura 3.17 – Representação do arranjo experimental para medidas de emissão óptica para excitação com laser oscilador paramétrico óptico.....	88
Figura 3.18 – Representação do arranjo experimental usado para medidas de emissão óptica usando como fonte de excitação uma lâmpada de xenônio interna do fluorímetro.	89
Figura 3.19 – Foto do interior do fluorímetro apresentando o arranjo adaptado para integrar fluorímetro com fotômetro VIS.....	89
Figura 3.20 – Representação do arranjo experimental para medidas de tempo de vida para laser de diodo operando em 405nm.	90
Figura 3.21 – Curva de cores XYZ padrão CIE para os vetores $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$	91
Figura 3.22 – Diagrama de cores CIE 1931	92
Figura 3.23 – Equipamento TEM JEM 2100 utilizado para microscopia eletrônica de transmissão do LNNano.	94
Figura 4.1 – Espectro de absorção na região do visível e infravermelho das amostras GPs, dopadas com 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 2,0 wt% de Yb_2O_3 e 2,25 e 4,5 wt% de $AgNO_3$	96
Figura 4.2 – Espectro de emissão normalizado para amostra GP dopada com 2,25 wt% de $AgNO_3$ para excitações em 340, 360, 380 e 400nm, no <i>inset</i> o diagrama de cromaticidade. ..	98
Figura 4.3 – Espectro de emissão normalizado para amostra GP dopada com 4,5 wt% de $AgNO_3$ para excitações em 340, 360, 380 e 400nm, no <i>inset</i> o diagrama de cromaticidade destas curvas.	98
Figura 4.4 – Espectro de emissão normalizado para amostras GP dopadas com 2,25 e 4,5 wt% de $AgNO_3$ para excitação em 380nm no <i>inset</i> o diagrama CIE.....	99
Figura 4.5 – Espectro de emissão normalizado para amostras GP dopadas com 2,25 e 4,5 wt% de $AgNO_3$ tratadas por 1 e 13h, para excitação com lâmpada UV operando em 365nm, no <i>inset</i> o diagrama CIE.....	100
Figura 4.6 – Foto das amostras GP dopadas com 2,25 e 4,5 wt% de $AgNO_3$ tratadas por 1 e 13h, onde a), c) e e) apresentam as amostras a luz natural e b), d) e f) para exposição com lâmpada UV operando em 365nm.	100
Figura 4.7 – Espectro de emissão da amostra GP dopada com 1,5 wt% de Tm_2O_3 excitado no fluorímetro, no <i>inset</i> o CIE.....	101

Figura 4.8 – Espectro de emissão da amostra GP dopada com 1,5 wt% de Tm ₂ O ₃ e 2,25 wt% de AgNO ₃ excitada no fluorímetro em 360,380 e 400nm, no <i>inset</i> o diagrama de cromaticidade.	102
Figura 4.9 – Espectro de emissão da amostra GP dopada com 1,5 wt% de Tm ₂ O ₃ e 4,5 wt% de AgNO ₃ para excitações em 360, 380 e 400nm no fluorímetro.	103
Figura 4.10 – Diagrama de cromaticidade da amostra GP dopada com 1,5 wt% de Tm ₂ O ₃ e 4,5 wt% de AgNO ₃ quando excitada em 360,380 e 400nm no fluorímetro.	104
Figura 4.11 – Diagrama de cromaticidade das amostras GPs dopadas com 1,5 wt% de Tm ₂ O ₃ e 0, 2,25 e 4,5 wt% de AgNO ₃ para excitação em 360nm.	105
Figura 4.12 – Espectro de emissão das amostras GP dopadas com 1,5 wt% de Tm ₂ O ₃ e 0 e 4,5 wt% de prata quando expostas a lâmpada UV, no <i>inset</i> o CIE.	106
Figura 4.13 – Foto das amostras GP dopadas com 1,5 wt% de Tm ₂ O ₃ com 0 e 4,5 wt% de AgNO ₃ onda a) e c) à luz natural e b) e d) expostos a luz UV.	106
Figura 4.14 – Espectro de emissão no infravermelho próximo da amostra GP dopada com 1,5 wt% de Tm ₂ O ₃ excitada em 355 e 410nm com laser OPO.	107
Figura 4.15 – Espectro de emissão no infravermelho próximo da amostra GP dopada com 1,5 wt% de Tm ₂ O ₃ e 4,5% AgNO ₃ excitada em 355 e 410nm com laser OPO.	108
Figura 4.16 – Espectro de emissão da amostra GP dopada com 1,5 wt% de Tm ₂ O ₃ e 2,0 wt% de Yb ₂ O ₃ excitado no fluorímetro, no <i>inset</i> o CIE.	109
Figura 4.17 – Espectro de emissão da amostra GP dopada com 1,5, 2,0 e 2,25 wt% de Tm ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ e AgNO ₃ , respectivamente, para excitação no fluorímetro, no <i>inset</i> o diagrama de cromaticidade.	110
Figura 4.18 – Espectro de emissão da amostra GP dopada com 1,5, 2,0 e 4,5 wt% de Tm ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ e AgNO ₃ , respectivamente, para excitação no fluorímetro, no <i>inset</i> o diagrama de cromaticidade.	110
Figura 4.19 - Espectro de emissão das amostras GP dopadas somente com 4,5 wt% de AgNO ₃ , com 1,5 e 4,5 wt% de Tm ₂ O ₃ e AgNO ₃ , respectivamente e com 0 e 2,0 wt% de Yb ₂ O ₃ para a) excitação com fluorímetro em 380nm e b) o espectro normalizado.	111
Figura 4.20 - Espectro de emissão das amostras GP dopadas somente com 4,5 wt% de AgNO ₃ , com 1,5 e 4,5 wt% de Tm ₂ O ₃ e AgNO ₃ , respectivamente e com 0 e 2,0 wt% de Yb ₂ O ₃ para a) excitação com fluorímetro em 400nm e b) o espectro normalizado.	112

Figura 4.21 – Espectro de emissão das amostras GP dopadas com 1,5 e 2,0 wt% de Tm_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e 0, 2,25 e 4,5 wt% de $AgNO_3$ quando expostas a lâmpada UV, no <i>inset</i> o CIE.	113
Figura 4.22 – Foto das amostras GP dopadas com 1,5 e 2,0 wt% de Tm_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, com 0, 2,25 e 4,5 wt% de $AgNO_3$ onde a) e c) e e) à luz natural e b) e d) e f) expostos a luz UV.....	113
Figura 4.23- Espectro de emissão no IR para a amostra GP composta de 1,5 e 2,0 wt% de Tm_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, para excitação com laser de OPO operando em 355 e 410nm. ...	114
Figura 4.24 – Espectro de emissão no IR para as amostras GPs compostas de 1,5 e 2,0 wt% de Tm_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e dopadas com 2,25 e 4,5 wt% de $AgNO_3$ para excitação com laser de OPO operando em 355 e 410nm.	115
Figura 4.25 – Espectro de emissão no IR para amostras GPs compostas de 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 2,25 e 4,5 de $AgNO_3$ para excitação com laser de diodo operando em 405nm.....	116
Figura 4.26 – Espectro de emissão no IR para as amostras GPs compostas de 1,5 e 2,0 wt% de Tm_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e 0, 2,25 e 4,5 de $AgNO_3$ para excitação com laser de diodo operando em 405nm.	117
Figura 4.27- Espectro de emissão no IR para as amostras GPs compostas de 1,5 e 4,5 wt% de Tm_2O_3 e $AgNO_3$, respectivamente e 0 e 2,0 wt% de Yb_2O_3 para excitação com laser de diodo operando em 405nm.	118
Figura 4.28 – Curvas de decaimento e respectivos ajustes (em vermelho) das amostras GPs preparadas com 4,5 wt% de $AgNO_3$ com 0 e 1,5 wt% de Tm_2O_3 e com 0 e 2,0 wt% de Yb_2O_3 para excitação em 380nm; detecção do sinal em 600nm.....	119
Figura 4.29 - Curvas de decaimento e respectivos ajustes (curva em vermelho) das amostras GP preparadas com 4,5 wt% de $AgNO_3$ e com 0 e 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 0 e 2,0 wt% de Yb_2O_3 para excitação em 400nm e detecção em 600nm.	120
Figura 4.30 – Curvas de decaimento e respectivo ajuste (em vermelho) das amostras GP preparadas com 4,5 wt% de $AgNO_3$ e com 0 e 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 0 e 2 wt% de Yb_2O_3 para excitação com laser de diodo operando em 405nm e detecção em 800nm.	122
Figura 4.31 – Curvas de decaimento e respectivo ajuste (em vermelho) de emissão das amostras GP preparadas com 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 2 wt% de Yb_2O_3 com 2,25 e 4,5 wt% de $AgNO_3$ para excitação com laser de diodo operando em 405nm e detecção em 980nm.	122

Figura 4.32 – Diagrama de energia simplificado dos MNCs de prata com íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} onde as setas solidas representam os decaimentos, as setas pontilhadas as absorções e as setas curvas tracejadas as transferências de energia.	124
Figura 4.33 – a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra GP preparada com 2,25 wt% de $AgNO_3$, b) difração de elétrons e c) histograma da distribuição de tamanho dos <i>nanoclusters</i>	125
Figura 4.34 – a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra GP preparada com 4,5 wt% de $AgNO_3$, b) a difração de elétrons e c) histograma da distribuição de tamanho dos <i>nanoclusters</i>	126
Figura 4.35 – a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra GP preparada com 4,5 wt% de $AgNO_3$, b), c) e d) imagens de padrão extraídos do nanocristal em destaque.	126
Figura 4.36 – a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra GP preparada com 1,5, 2 e 4,5 wt% de Tm_2O_3 , Yb_2O_3 e $AgNO_3$, b) a difração de elétrons e c) histograma de tamanho dos <i>nanoclusters</i>	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Tempo de vida de decaimento rápido ($\tau_{\text{rápido}}$) e lento (τ_{lento}) para matriz de oxifluoreto dopada com 5 wt% de AgNO_3 para excitação em 355 e 420 nm e detecção em 450, 500 e 800 nm; duração do pulso de excitação 10ns e taxa de repetição de 20hz.	49
Tabela 2.2 – Tempos de vida dos <i>nanoclusters</i> de prata azuis, verdes e vermelhos para excitação em 280,330 e 350, respectivamente. Os comprimentos de onda de observação foram de 430,500 e 620nm. τ_1 e τ_2 são decaimentos rápidos e lentos e τ a média.	69
Tabela 3.1 - Amostras produzidas com concentração (% peso) dos dopantes.	76
Tabela 4.1 – Tempos de vida (rápido - τ_1 e longo - τ_2) das amostras GP preparadas com 4,5 wt% de AgNO_3 com 0 e 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 0 e 2,0 wt% de Yb_2O_3 para excitação em 380nm e detecção em 600nm.	119
Tabela 4.2 – Tempos de vida (rápido - τ_1 e longo - τ_2) das amostras GP preparadas com 4,5 wt% de AgNO_3 com 0 e 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 0 e 2 wt% de Yb_2O_3 para excitação em 400nm e detecção em 600nm.	121
Tabela 4.3 – Tempos de vida das amostras GP preparadas com e 2.25 e 4.5 wt% de AgNO_3 com 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 1,5 e 2,0 wt% de Tm_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, para excitação por laser de diodo de 405nm e detecções em 800 e 980nm.	123

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AEE	Absorção do Estado Excitado
cm	centímetro
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	<i>infrared</i> (infravermelho)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LC	Luminescência Cooperativa
LTMFO	Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos
mm	milímetro
mol%	<i>mole percent</i> (mol por cento)
nm	nanômetro
ns	nanosegundo
MNP/MNPs	<i>metal nanoparticle</i> (nanopartícula de metal) / <i>metal nanoparticles</i> (nanopartículas de metal)
MNC/MNCs	<i>metal nanocluster</i> (nanoagrupamento de metal) / <i>metal nanoclusters</i> (nanoagrupamentos de metal)
SC	Sensibilização Cooperativa
TE	Transferência de Energia
TR/TRs	Terra-rara / Terras-raras
USP	Universidade de São Paulo
UV	ultravioleta
VIS	visível
wt%	<i>weight percent</i> (peso por cento)
µs	microsegundo

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Grau Celsius
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _x	Temperatura de transição cristalina

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	32
OBJETIVOS.....	36
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	38
2.1. Vidros	38
2.1.1. Definição de vidro	39
2.2 Vidros de germanato.....	41
2.3 Túlio	42
2.4 Itérbio	44
2.5 Estudos de <i>nanoclusters</i> de prata na literatura	45
2.6 Nanopartículas metálicas	73
3. MATERIAIS E MÉTODOS	76
3.1 Produção de amostras	76
3.1.1 Pesagem dos reagentes.....	78
3.1.2 Fusão.....	79
3.1.3 Derramamento	80
3.1.4 Tratamento térmico.....	81
3.1.5 Polimento e corte	81
3.1.6 Tratamentos térmicos para formação de <i>nanoclusters</i> de Ag.....	83
3.2 Técnicas de caracterização	83
3.2.1 Absorção	83
3.2.2 Emissão.....	84
3.2.2.1 Arranjo experimental para medidas de emissão com laser diodo 405nm.....	85
3.2.2.2 Arranjo experimental para medidas de emissão com lâmpada UV	86
3.2.2.3 Arranjo experimental para medida de emissão com laser OPO.....	87
3.2.2.4 Medidas de emissão realizadas com fluorímetro	88
3.2.2.5 Medidas de tempo de vida.....	90

3.2.2.6	Diagrama de Cromaticidade	91
3.2.3.	Microscopia eletrônica de Transmissão	93
4.	Resultados e Discussões	96
4.2	Resultados de Absorção	96
4.3	Resultados de Emissão.....	97
4.3.1	Emissões de MNCs de prata.....	97
4.3.2	Emissões de MNCs de prata com Túlio	101
4.3.3	Emissões de MNCs de prata com túlio e itérbio	108
4.3.4	Tempo de vida	118
4.3.5	Microscopia eletrônica de transmissão.....	124
5.	Conclusão	128
6.	Publicação.....	132
7.	Referências	134

1. INTRODUÇÃO

Os estudos e pesquisas aprofundadas sobre materiais vítreos e suas propriedades possibilitou muitas descobertas tecnológicas, contribuindo de forma importante para o aprimoramento de instrumentos e dispositivos fundamentais para o progresso de várias áreas da ciência e engenharia, como, por exemplo, a expansão dos sistemas de telecomunicações por meio de fibras ópticas.

Os vidros à base de óxidos de metais pesados [1,2] têm propriedades que os tornam materiais apropriados para serem utilizados na fabricação de fibras ópticas e dispositivos fotônicos, como: larga janela de transmissão desde a região do visível até o infravermelho médio (de 400 até aproximadamente 7000 nm), alto índice de refração (maior ou igual 2 com propriedades de óptica não linear importantes para aplicações com laser de pulsos ultracurtos) [3], baixa energia de fônon ($500 - 700 \text{ cm}^{-1}$) quando comparados com silicatos e boratos, durabilidade química e boa resistência mecânica. Essas características tornam esses materiais promissores para diversas aplicações com dispositivos fotônicos. O Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) da FATEC-SP tem sido pioneiro no preparo de materiais vítreos à base de GeO_2 e TeO_2 , nas formas de bulk e de filmes finos, dopados com íons de terras-raras e nanopartículas metálicas. Os resultados obtidos com estes materiais vítreos nano estruturados marcaram o pioneirismo do grupo nesta área e motivam o desenvolvimento da pesquisa com este enfoque [4].

Vidros contendo nanopartículas metálicas têm sido largamente estudados nas últimas décadas, pois suas propriedades, como tamanho da partícula, forma e distribuição podem ser controladas através de tratamento térmico adequado e da mudança da concentração das nanopartículas metálicas. Nestes vidros as propriedades ópticas lineares e não lineares podem ser otimizadas, devido aos efeitos de campo local e/ou processos de transferência de energia envolvendo as nanopartículas metálicas [5].

Resultados obtidos pelo grupo até o momento indicam estas matrizes vítreas apresentam facilidade na nucleação de nanopartículas metálicas quando submetidas a tratamentos térmicos adequados. Em 2005 foi implementado procedimento inédito para nucleação de nanopartículas metálicas, em amostras vítreas de germanato [6], que se baseou no uso de tratamento térmico posterior ao tratamento usado para alívio das tensões internas. Assim, a presença de nanopartículas de prata com diâmetros médios de 2 nm foi observada, pela primeira vez, em

vidros de germanato ($\text{GeO}_2\text{-PbO}$). Essas nanopartículas de prata, quando presentes em vidros germanatos dopados com íons de Pr^{3+} causam aumento significativo da luminescência do referido íon, na região do visível. Devido ao resultado obtido neste trabalho, houve o posterior estudo da influência de nanopartículas de prata em diversos íons de terras-raras [7,8,9,10]. O presente trabalho também encontra motivação no uso da presente em função das várias aplicações demonstradas na literatura para aumento da eficiência de células solares [11], para amplificadores ópticos que operem na região do infravermelho próximo produzidos com laser de fs [12] e com tecnologia de Si em sala limpa [13,14,15] e geração de luz branca [16]; as propriedades ópticas não lineares da referida matriz também foram reportadas [17,18].

Para o estudo da influência das nanopartículas de prata nos íons de túlio, o grupo realizou um estudo com matriz vítrea de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, onde foi observado um aumento da luminescência do Tm^{3+} devido ao aumento do campo local gerado pelas nanopartículas de prata [19]. O mesmo ocorreu para matriz $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ com íons de Tm^{3+} e nanopartículas de prata [14].

O presente trabalho mostra o desenvolvimento de tecnologia para produção de *nanoclusters* de prata em vidros de germanato ($\text{GeO}_2\text{-PbO}$) codopados com íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} , e dopados com íons de Tm^{3+} . São investigadas as emissões dos *nanoclusters* para diferentes excitações e concentrações bem como os mecanismos de transferência de energia entre eles e os íons de terras-raras.

Este estudo tem como motivação a longa investigação sobre matrizes de germanato e influência de nanopartículas de prata na luminescência de íons de terras-raras feita pelo grupo ao longo dos anos. Entretanto, estudo sobre *nanoclusters* metálicos, e sua formação em matrizes vítreas, de grande interesse na atualidade, não foram realizados em vidros de germanato. Nanoclusters metálicos tem mostrado aplicações coberturas de células solares, dispositivos emissores de luz branca, fontes de luz visível de banda larga, dispositivos com emissão de luz ajustável, como lasers CW sintonizáveis na região do visível do espectro eletromagnético. A maior parte destes trabalhos utiliza matrizes vítreas de fluoretos e oxifluoretos, o que também motivou o uso da matriz de germanato ($\text{GeO}_2\text{-PbO}$); o presente trabalho demonstra que esta matriz é eficiente para a nucleação de nanoclusters de prata através de procedimento simples que fez uso de temperatura de tratamento térmico adequado ($400\text{ }^\circ\text{C}$) e que garantiu a redução da viscosidade do vidro favorecendo a formação dos aludidos nanoclusters. Este procedimento pautou-se em resultados anteriores do grupo nos quais foram utilizadas, para tratamento térmico, temperaturas superiores e inferiores à de transição vítrea. Foi possível correlacionar as emissões de luz dos nanoclusters de prata com suas dimensões e com diferentes comprimentos de onda

de excitação. Ressalta-se ainda que a escolha das terras-raras de túlio e itérbio decorre da familiaridade do grupo com estes íons que já reportou resultados em vidros à base de TeO_2 e GeO_2 com nanopartículas de prata e demonstrou efeitos positivos nas emissões do visível [19,14]. O uso destes dopantes nos permitiu estudar de forma inédita mecanismos de transferência de energia entre os nanoclusters de prata e os referidos íons de terras-raras.

No capítulo 2 serão explicados os conceitos sobre formação de vidros, vidros de germanato, os íons de terras-raras de túlio e itérbio, os mecanismos de transferência de energia entre os íons, as nanopartículas metálicas e revisão de *nanoclusters* metálicos em vidros com resultados da literatura. No capítulo 3 são apresentados os materiais, processo de produção, as amostras utilizadas e as técnicas de caracterização utilizadas no trabalho. No capítulo 4, são apresentados os resultados e respectivas discussões e no quinto capítulo são apresentadas as conclusões deste trabalho.

OBJETIVOS

Este trabalho visa o desenvolvimento de tecnologia para formação de *nanoclusters* de prata (Ag) em matriz vítrea de GeO₂-PbO. É estudada a influência de *nanoclusters* de prata na emissão de íons de terras raras de Tm³⁺ e de Yb³⁺, bem como os mecanismos de transferência de energia entre os *nanoclusters* de Ag e os íons de terras-raras. Os vidros são produzidos pela técnica de fusão seguida de resfriamento rápido. As amostras são caracterizadas por técnicas de absorção, emissão óptica usando diferentes excitações e fontes de luz como laser de diodo operando em 405nm, fluorímetro com lâmpada xenônio, lâmpada UV comercial e laser oscilador paramétrico óptico; medidas de tempo de vida são realizadas a fim de auxiliar a compreensão dos mecanismos de transferência de energia entre os *nanoclusters* de Ag e os íons de terras-raras. A técnica de microscopia eletrônica de transmissão é usada para identificar os *nanoclusters*, seus tamanhos e caráter amorfo.

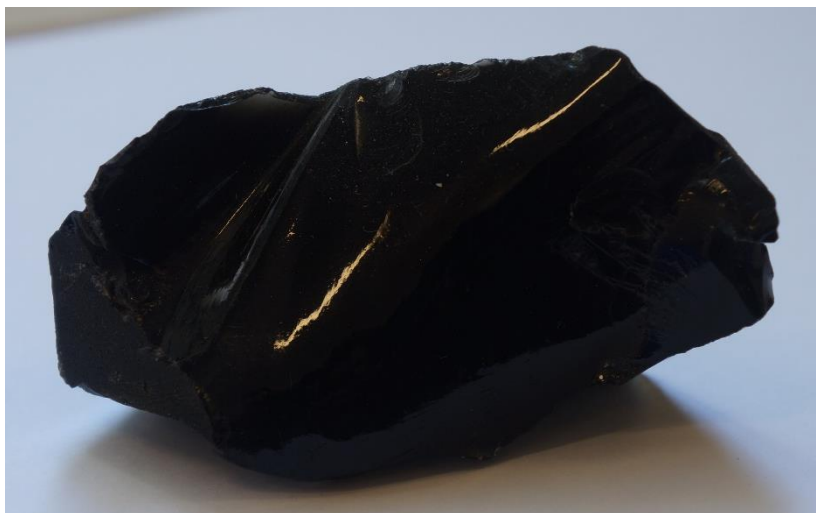
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Vidros

Vidro, um objeto comum utilizado ao redor do mundo nas formas mais diversas, desde janelas até peças de culinária, é um material de produção conhecida, porém, ainda muito estudado; ao passar das décadas vem sendo descoberto muito mais sobre suas características e aplicações.

Os primeiros vidros utilizados pela humanidade foram encontrados através de formação natural. A obsidiana resultante do resfriamento abrupto de lava de vulcões ativos, composto majoritariamente de sílica, eram materiais de fácil modificação, permitindo a produção de objetos pontiagudos utilizados pelos homens pré-históricos para caça e outras utilidades.

Figura 2.1 – Fragmento de obsidiana



Fonte: Autor

O conhecimento sobre a produção de materiais vítreos ocorreu próximo ao mar mediterrâneo, onde nômades observavam que ao redor das fogueiras, havia pedaços brutos de vidros que acreditavam ser pedras preciosas. Nestas regiões, a presença de sal marinho (NaCl) e cálcio (CaO) proveniente de restos mortais de animais, junto a areia (SiO₂) permitiram a redução considerável da temperatura de fusão destes materiais, permitindo sua formação a temperaturas de queima de madeiras próximo a 1200°C. O conhecimento sobre a produção do vidro foi sendo refinado com o passar dos tempos, permitindo o uso de novos materiais, novas combinações e técnicas que permitiram a produção dos primeiros vidros comerciais [20]. A

primeira indústria vidreira de larga escala foi estabelecida no século XVIII, na cidade de Marinha Grande em Portugal, onde até hoje existe.

Com o desenvolvimento tecnológico, a produção de materiais vítreos foi aprimorada e novas técnicas de fabricação vieram para suprir necessidades específicas de uso do vidro. O método mais utilizado é o denominado *melt quenching* no qual a massa fundida de um material é resfriada rapidamente para a obtenção do sólido, moldes são utilizados para dar forma ao vidro. Esta técnica é utilizada na fabricação de larga escala para garrafas, pratos demais utensílios e até mesmo fibras ópticas. Técnicas de fabricação de vidros como por método químico como CVD (*Chemical vapor deposition*), PVD (*Physical vapor deposition*) e sol-gel são técnicas desenvolvidas para propósitos específicos como a produção de guias de onda, fibras ópticas ou vidros laminados [21].

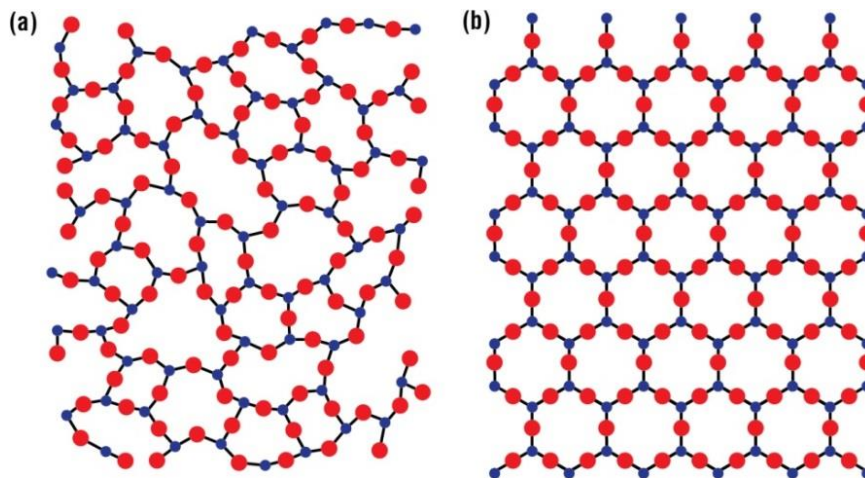
2.1.1. Definição de vidro

Há várias definições de vidro na literatura, porém a definição considerada mais precisa está no livro “*Introduction to Glass Science and Technology*” (2005), o qual define vidro como “*um sólido não cristalino com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro*” [20]. Uma definição mais recente foi reportada por Zanotto: “*Vidro é um estado da matéria condensada, não cristalina, de não equilíbrio que exibe uma temperatura de transição. A estrutura dos vidros é similar à de líquidos super-resfriados e relaxam espontaneamente na direção deste estado. No limite, o destino final, é a cristalização*” [22].

Desta forma, é possível interpretar que os vidros são materiais metaestáveis que relaxam espontaneamente podendo cristalizar. A qualquer temperatura próxima da temperatura de transição vítrea durante períodos extremamente longos, vidros e líquidos super-resfriados relaxam e depois cristalizam.

A definição apresentada demonstra um aspecto importante de um vidro, a não periodicidade de sua estrutura cristalina como representado na figura 2.2. Esta característica é importante pois vidros não apresentam comportamentos similares a de materiais cristalinos e adicionalmente, apresentando o fenômeno de transição vítrea [23]. Essas diferenças acumulam em características como volume, dureza e demais parâmetros mecânicos dissimilares a materiais cristalinos e amorfos.

Figura 2.2 – Representação bidimensional de uma estrutura: (a) desordenada a longo alcance e (b) ordenada a longo alcance.



Fonte: HUSBAND T. (2014)¹

Desta forma, todo material vítreo apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g), não apresentado como uma temperatura específica, mas sim como um intervalo de temperatura no qual o fenômeno de transição vítrea se manifesta. O fenômeno de transição vítrea dá-se pela rápida transição de um material líquido para o estado sólido passando rapidamente pela temperatura de cristalização (T_x) para a temperatura de transição vítrea (T_g) onde as moléculas que compõem o material em estado líquido não têm tempo e energia para ordenar uma fase cristalina e, portanto, apresenta desordem completa de longo alcance de sua distribuição molecular [25]. Este processo resulta em grande desuniformidade de energia no meio material, apresentando ligações com maiores e menores intensidades entre as moléculas que compõem o material necessitando de um tratamento térmico com temperatura abaixo da transição vítrea para alívio do estresse interno do sólido [26].

O diagrama de volume-temperatura está representado na figura 2.3, demonstrando um volume de material a uma temperatura elevada, onde em “A” esse material se encontra na fase líquida. Se o resfriamento se der em uma taxa constante até chegar ao ponto “B”, onde se encontra a temperatura de cristalização (T_x), o material fundido entrará em uma condição de equilíbrio termodinâmico, e o material que se encontra no estado líquido irá se transformar em um sólido cristalino, onde seu volume decresce abruptamente do ponto “B” até “C” [25].

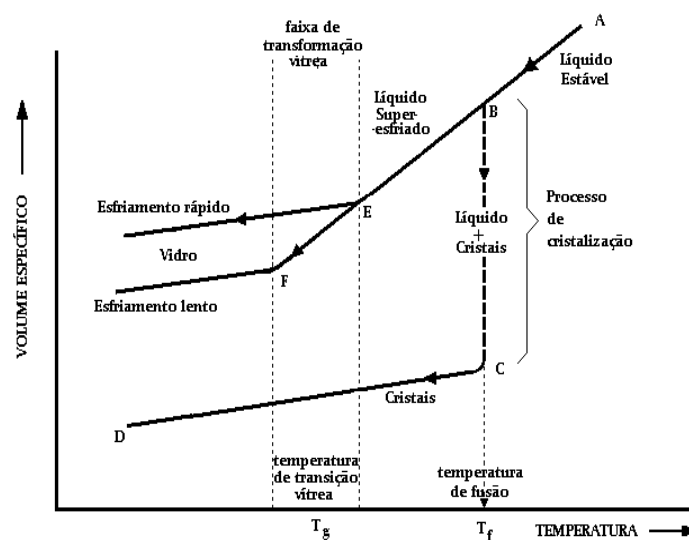
Se um resfriamento abrupto ocorrer no ponto “B”, a massa líquida passa para um estado líquido super-resfriado do ponto “B” até “E”. O líquido assim passa a possuir alta viscosidade

¹ Disponível em: <https://www.acs.org/content/acs/en/education/resources/highschool/chemmatters/past-issues/archive-2014-2015/candymaking.html>

tornando as moléculas cada vez menos móveis. Em temperaturas suficientemente baixas, os grupos moleculares não podem rearranjar-se apresentando um volume similar ao de um líquido em estado sólido. Em seguida a linha de estado se torna quase paralela à reta “CD” terminando em “esfriamento rápido” quando resfriado rapidamente ou “esfriamento lento” quando lento. Nesta linha de estado após a faixa de transformação vítrea o material se comporta essencialmente como um sólido, conhecido como estado vítreo [25].

A curva suave entre “E” e “F” é denominada região de transição do vidro ou temperatura de transição vítrea (T_g , “*glass transition*”). Esse fenômeno não ocorre em um ponto específico, mas em um intervalo de valores de temperatura que depende da taxa de resfriamento utilizado [25].

Figura 2.3 – Diagrama de Volume-Temperatura para formação de materiais cristalinos e vítreos.



Fonte: AKERMAN, M. (2000) [27]

2.2 Vidros de germanato

Vidros de germanato são materiais de grande relevância nos estudos ópticos como para transmissão óptica [28] e para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos e optoeletrônicos [29,30].

Vidros formados com dióxido de germânio tem a capacidade de transmitir luz na faixa do infravermelho (IR) e quando incorporado com PbO , TeO_2 , SbO_2 e BiO_3 , em determinadas concentrações apresentam variação no índice de refração sem alteração na janela de transmissão da região do infravermelho [29] e apresentam propriedades, tais como:

- Alta densidade (superior a $5,0 \text{ g/cm}^3$);
- Alto índice de refração (aproximadamente 1,8);
- Alta expansão térmica (entre 100 e $200 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$);
- Baixa temperatura de transformação (entre 250 e 450°C para temperatura de transição vítrea e entre 350 - 550°C para temperatura de cristalização);
- Larga janela de transmissão ($400 - 4500 \text{ nm}$);
- Baixa energia de fônon (~ 700 a 900 cm^{-1});

A baixa energia de fônon é uma propriedade importante destes vidros para estudos de luminescência de conversão ascendente onde há a emissão de luz de comprimento de onda menor do que a da radiação incidente. Isto ocorre, pois estes vidros apresentam menores taxas de transições não radiativas entre níveis de terras-raras adjacentes, aumentando a possibilidade de ocorrer fluorescência a partir de níveis de energia mais altos, efeito dificilmente visto em vidros de sílica [31,32].

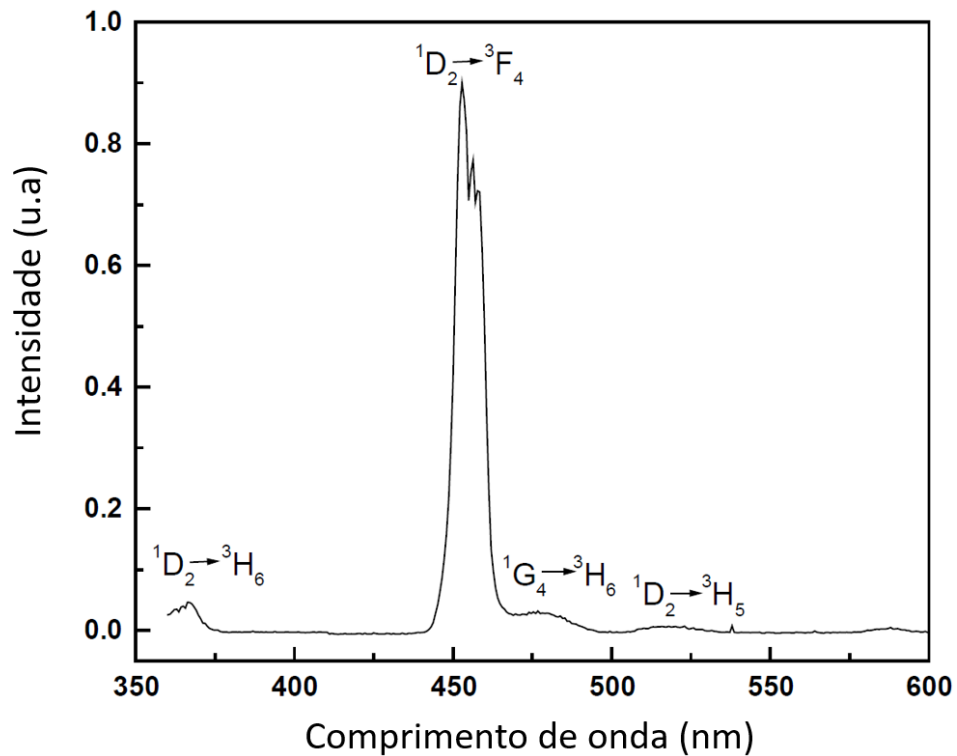
2.3 Túlio

O Túlio (Tm) é um elemento químico com número atômico 69, com massa atômica igual a 168,9u e sólido a temperatura ambiente. Este elemento faz parte do grupo das terras-raras, mais especificamente do grupo dos lantanídeos.

O Túlio é um material muito estudado devido as suas emissões de conversão ascendente e descendente de frequência em sua forma iônica (Tm^{3+}). Este material é principalmente utilizado para o desenvolvimento de lasers [33], contrastes [34] e amplificadores de frequência ópticos [35,36,37,38]

Este material apresenta a capacidade de realizar transições por conversão ascendente aonde ocorre a emissão de um fóton de maior energia do que o incidente em transições descendentes onde é emitido um fóton de menor energia do que o absorvido. Notavelmente as transições resultantes da excitação na região do ultravioleta (200 - 400 nm), principalmente em 355 nm são de grande interesse neste trabalho visto que, para este comprimento de onda de excitação o túlio apresenta transições de decaimento na região do visível e no infravermelho próximo como reportado na literatura e demonstrado na figura 2.4 a seguir [39].

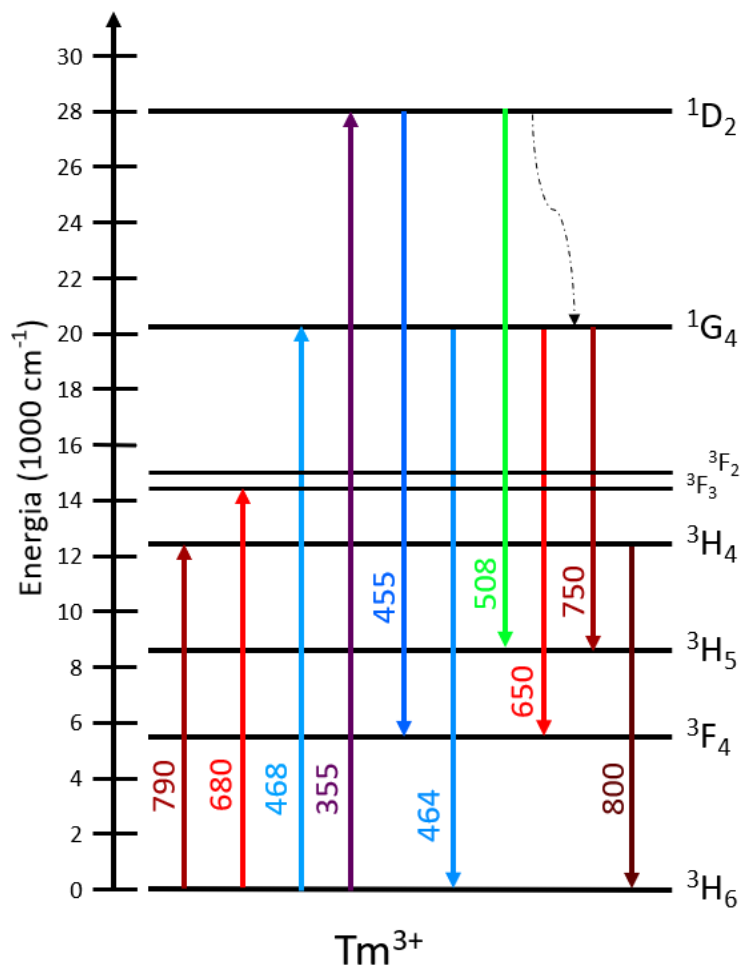
Figura 2.4– Espectro de emissão de vidro BZL dopado com túlio para excitação em 355 nm demonstrando conversão descendente.



Fonte: Adaptado de Lim et al

Desta forma, podemos resumir as transições mais relevantes para este estudo em quatro picos de absorvância relevantes em 355, 468, 680 e 790nm referentes as transições $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$, $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$, $^3H_6 \rightarrow ^3F_{2,3}$ e $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ respectivamente [40,41,42,43]. Os picos de emissão relevantes para este estudo encontram-se em 455, 464, 508, 650, 750 e 800 nm que são atribuídas as transições energéticas $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$, $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ e $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ respectivamente [40,43] esquematizado no diagrama simplificado a seguir.

Figura 2.5– Diagrama de energia simplificado do Tm^{3+} demonstrando as bandas de absorção e emissão do íon, os números representam o comprimento de onda referente a emissão.



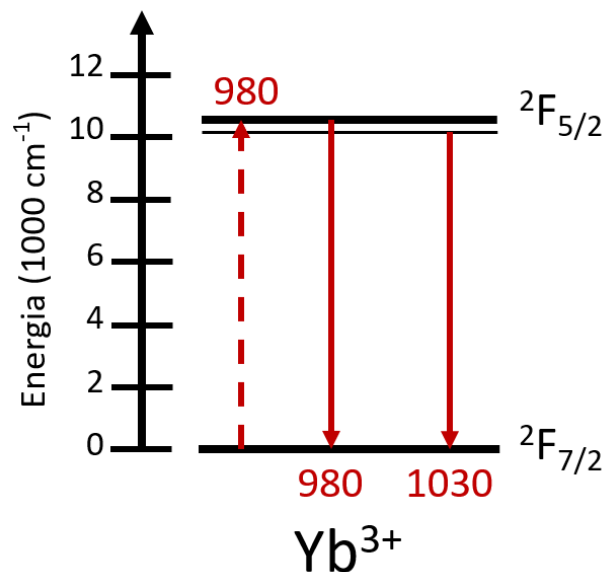
Fonte: Autor

2.4 Itérbio

O Itérbio (Yb) é um elemento químico com número atômico 70, com massa atômica igual a 170u, sólido a temperatura ambiente. Este elemento faz parte do grupo das terras-raras, mais especificamente do grupo dos lantanídeos. Esta terra-rara é de alta relevância nos estudos de luminescência dada a sua tendência de doar energia para terras-raras vizinhas tornando-a como uma das principais terras-raras utilizadas em sistemas dopados com dois ou mais íons de terras-raras.

Vidros dopados com íons de itérbio têm sido estudado como um doador de energia para outras terras-raras; uma vez excitados em 980 nm há uma transição para o nível $^2F_{5/2}$ com decaimento para o nível fundamental $^2F_{7/2}$ e emissão de radiação de 980nm e de subnível em 1030 nm.

Figura 2.6– Diagrama de energia simplificado do Yb^{3+} demonstrando a absorção com seta pontilhada e emissão do íon com setas sólidas, os números representam o comprimento de onda referente a absorção e emissão.



Fonte: Autor

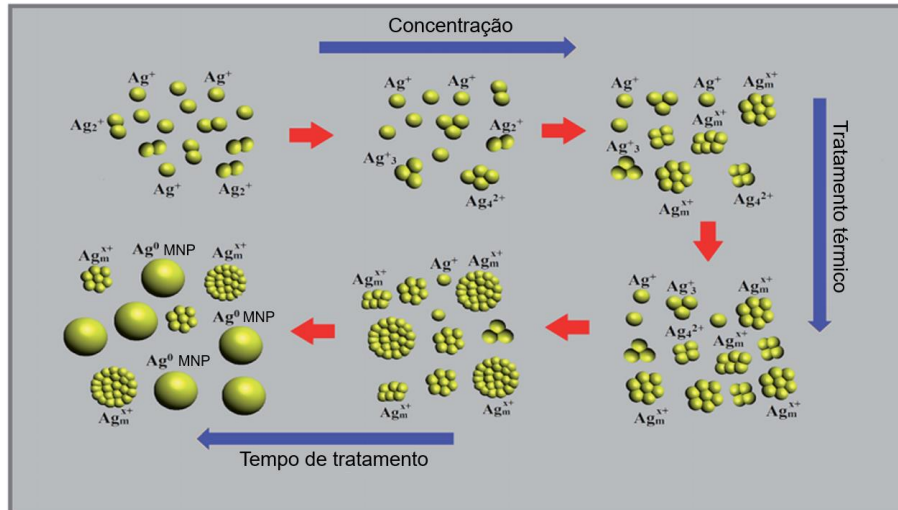
2.5 Estudos de *nanoclusters* de prata na literatura

Nanoclusters metálicos (*metal nanocluster* - MNC) são formados por poucas dezenas de átomos ou por aglomerados de íons, podendo apresentar dimensões próximas a 2 nm, sem estrutura cristalina. Diferem de nanopartículas metálicas em relação à discretização de seus níveis energéticos, apresentando luminescência que varia em função da energia de excitação. Quando excitados, não apresentam oscilação coletiva dos elétrons livres da banda e condução, e, portanto, não apresentam efeito de *plasmons* superficiais [44].

Os *nanoclusters* metálicos de Ag são formados a partir da nucleação de íons de prata (Ag^+) dispersas em meio material que aglomeram formando clusters, quando submetidos a tratamento térmico adequado (tempo e temperatura), com pequeno número de íons Ag^{x+} , demonstrado na figura 2.7. Para maiores concentrações de dopantes de prata, a distância entre os íons diminui resultando em uma taxa de nucleação maior, possibilitando a formação de *nanoclusters* de Ag_m^{x+} (onde m é o número de átomos e x representa a carga) de maior dimensão. O tratamento térmico ao diminuir a viscosidade do material aumenta a mobilidade da prata possibilitando maior taxa de nucleação. Para tempos longos de tratamento, a evolução dos *nanoclusters* para nanopartículas pode ser observada. Tratamentos térmicos com temperaturas acima da transição vítrea conduzem a uma taxa de nucleação mais elevada, em função da diminuição da viscosidade, o que intensifica a aglomeração de *nanoclusters* de prata que, por

fim, originam as nanopartículas de prata (Ag^0 MNPs). Com a formação de nanopartículas metálicas, a concentração de *nanoclusters* diminui, o que pode ser visto pela redução da luminescência.

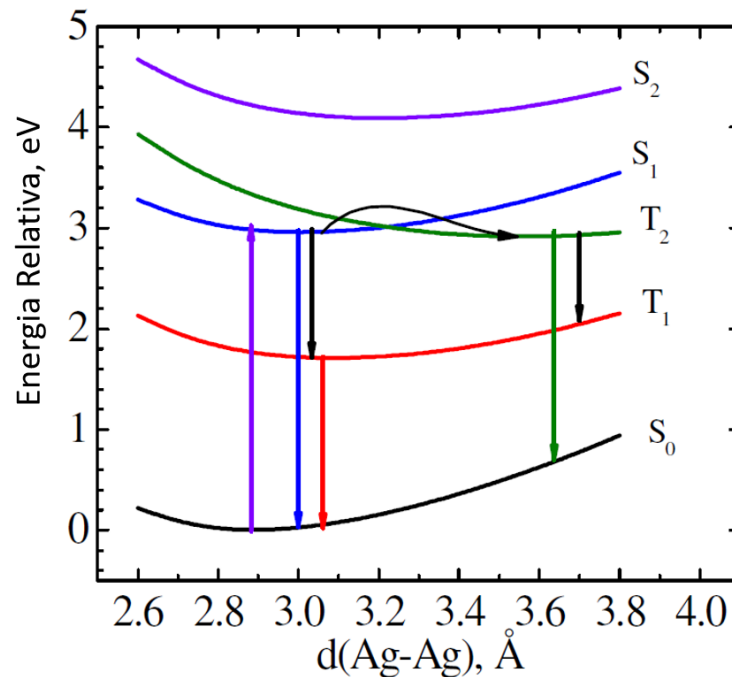
Figura 2.7 – Diagrama de formação do nanoclusters até nanopartículas de prata.



Fonte: Adaptado de Fares et al. (2017) [45]

As interações entre fótons e *nanoclusters* de prata são diretamente relacionadas as dimensões ou estados no qual os *nanoclusters* se encontram bem como nos hospedeiros; para configuração tetrâmero (Ag_4^{2+}) reportada na literatura, foram apresentados os níveis de energia em hospedeiros vítreos, demonstrados na figura 2.8. Estes *nanoclusters* excitados na região do UV-azul (200-450nm) apresentam a transição do nível fundamental S_0 para o nível S_1 . A partir desta excitação cinco transições de emissão são possíveis para os níveis S_1 , T_2 e T_1 . A transição $S_1 \rightarrow S_0$ emite fóton na região do azul, $T_2 \rightarrow S_0$ na região do verde-amarelo, $T_1 \rightarrow S_0$ na região do amarelo-vermelho, $S_1 \rightarrow T_1$ no infravermelho próximo e $T_2 \rightarrow T_1$ para o infravermelho distante. As duas últimas transições têm baixa energia relativa e geralmente são anuladas de forma não radiativa. As transições do infravermelho próximo também apresentam a capacidade de realizar relaxação cruzada resultando em um aumento da emissão referente a região do amarelo-vermelho devido as interações multipolares entre *nanoclusters* nos estados fundamental S_0 e excitados S_1 e T_2 [44,45,46].

Figura 2.8 – Diagrama de energia simplificado bidimensional do tetrâmero Ag_4^{2+} onde as setas para cima e para baixo indicam possíveis excitações e emissões respectivamente.



Fonte: Adaptado de Velázquez et al. (2012). [46]

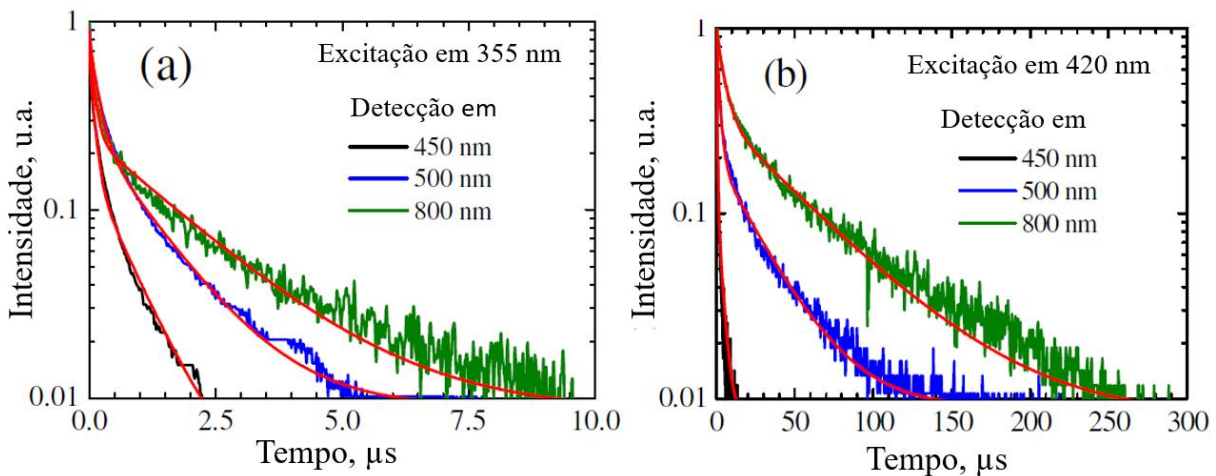
As transições singlete-singlete ($S_0 \rightarrow S_1$) e tripleto-tripletto ($T_2 \rightarrow T_1$) são transições permitidas por spin e têm tempo de vida relativamente curtos, as transições proibidas por spin como singlete-tripletto ($S_1 \rightarrow T_1$) e tripleto-singlete ($T_2 \rightarrow S_0$ e $T_1 \rightarrow S_0$), não são espontâneas e apresentam tempo de decaimento elevado quando comparado com as transições permitidas. Foi reportado que, para excitações com fótons de maior energia, portanto, menor comprimento de onda os *nanoclusters* encontram-se em um estado energético de alta vibração; neste estado as transições mais predominantes são as de spin permitido que apresentam alta energia como $S_1 \rightarrow S_0$, resultando em uma banda de emissão de menor tempo de decaimento e, portanto, mais próximo da região do azul-ultravioleta. Para excitações menos energéticas, com comprimento de onda maiores mais próximos do infravermelho o sistema encontra-se em um estado excitado de baixa vibração. Neste estado as transições entre os níveis singlete e tripletos se tornam mais eficientes permitindo decaimentos proibidos por spin com maior probabilidade resultando em emissões de fótons com comprimento de onda que compreendem a região do verde até o infravermelho próximo [46]. Estes diferentes estados de vibração podem vir a existir simultaneamente em um hospedeiro que apresenta dispersão de tamanho de *nanoclusters* de prata. Essa coexistência de estados resulta em uma curva de decaimento que difere de decaimentos tradicionalmente visto para íons de terra-rara que apresenta tempo de vida representado por uma exponencial simples. Assim *nanoclusters* metálicos apresentam dois

tempos de vida obtidos pela função exponencial dupla apresentada na equação 1. Esta exponencial resulta em um tempo rápido que corresponde as transições singleto-singleto e tripleto-tripletto e um tempo lento resultante das transições não permitidas por spin tripleto-singleto.

$$I = I_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{rapido}}} + I_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{lento}}} \quad (1)$$

Esta correlação é reforçada através da observação de comprimentos de onda maiores para uma mesma excitação, como demonstrado na figura 2.9, resultado reportado por Velázquez et al., onde para dois diferentes comprimentos de excitação de 355 e 420nm com detecção em três comprimentos diferentes observa-se o aumento do tempo de vida para detecção em maiores comprimentos de onda e também um aumento para excitação em 420nm quando comparada com 355nm para os mesmos comprimentos de detecção como observado na tabela 2.1.

Figura 2.9 – Curvas de decaimento de luminescência de matriz de oxifluoreto dopada com 5 wt% de AgNO_3 excitada por laser pulsado de 10ns com taxa de repetição de 20hz em 355(a) e 420(b) nm. As curvas vermelhas representam a curva exponencial ajustada para estas curvas.



Fonte: Adaptado de Velázquez et al. (2012). [46]

Tabela 2.1 – Tempo de vida de decaimento rápido (τ_{rapido}) e lento (τ_{lento}) para matriz de oxifluoreto dopada com 5 wt% de AgNO_3 para excitação em 355 e 420 nm e detecção em 450, 500 e 800 nm; duração do pulso de excitação 10ns e taxa de repetição de 20hz.

	Detecção em 450nm	Detecção em 500nm	Detecção em 800nm
Excitação em 355nm	$\tau_{\text{rapido}}=0.09\mu\text{s}$	$\tau_{\text{rapido}}=0.1\mu\text{s}$	$\tau_{\text{rapido}}=0.1\mu\text{s}$
	$\tau_{\text{lento}}=0.7\mu\text{s}$	$\tau_{\text{lento}}=0.9\mu\text{s}$	$\tau_{\text{lento}}=1.6\mu\text{s}$
Excitação em 420nm	$\tau_{\text{rapido}}=0.4\mu\text{s}$	$\tau_{\text{rapido}}=1.9\mu\text{s}$	$\tau_{\text{rapido}}=5.4\mu\text{s}$
	$\tau_{\text{lento}}=2.1\mu\text{s}$	$\tau_{\text{lento}}=24.8\mu\text{s}$	$\tau_{\text{lento}}=54.5\mu\text{s}$

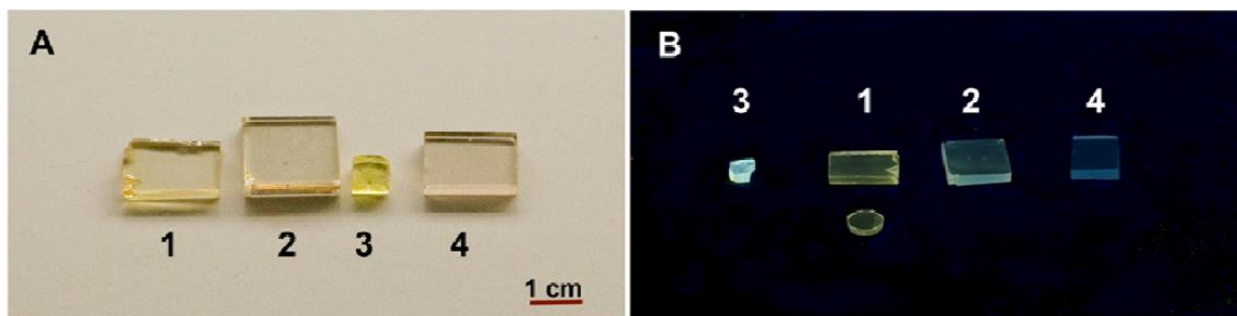
Fonte: Adaptado de Velázquez et al. (2012). [46]

Estudos realizados em vidros dopados com AgNO_3 , nas últimas décadas, demonstram as interações dos *nanoclusters* com excitação de luz externa variando da região do ultravioleta até a região do azul visível bem como a influência na luminescência de íons de terra-rara. Em sua maioria, os estudos são realizados com matriz vítrea à base de fluoretos devido a fácil homogeneização da prata neste sistema. Foi observado que matrizes à base de óxidos apresentam baixa uniformidade na dispersão de prata.

Passamos a expor resultados da matriz vítrea de oxifluoreto, estudada por Tikhomirov et al. [47] com composição dada por $33(\text{SiO}_2)9.5(\text{AlO}_{1.5})32.5(\text{CdF}_2)19.5(\text{PbF}_2)5.5(\text{ZnF}_2)$ (matriz básica), em mol%, dopada com diferentes concentrações de prata, sendo elas de 0, 1, 5 e 10 wt% de AgNO_3 ; para amostra com 5 wt% foi usada matriz modificada, com composição dada por $51(\text{SiO}_2)14(\text{AlO}_{1.5})22.5(\text{CdF}_2)10(\text{PbF}_2)2.25(\text{ZnF}_2)$, em mol%. Ambas foram produzidas através da técnica de fusão seguida por resfriamento rápido, e apresentaram emissão no visível quando excitadas com luz UV. Nestas amostras foi observada a formação espontânea dos *nanoclusters* de prata, sem tratamento térmico adicional que é normalmente utilizado para alívio das tensões internas.

Quando expostas à luz UV de 366 nm, a amostra sem adição de AgNO_3 apresentou uma luminescência de baixa intensidade no azul, provavelmente proveniente de elemento da matriz vítrea. Com a adição de 1 wt% de AgNO_3 , foi observada a luminescência próxima ao verde, com intensidade de ordens de grandeza maior do que a da amostra sem prata. Alterando o dopante para 10 wt%, a luminescência apresenta tonalidade amarela. A amostra com matriz modificada por sua vez, dopada com 5 wt% de prata apresentou luminescência no branco, como demonstrado na figura 2.10.

Figura 2.10 – a) foto das amostras expostas a luz natural onde: 1 matriz básica com 10 wt% de AgNO_3 ; 2 dopado com 1 wt% AgNO_3 ; 3. matrizes enriquecidas com óxido 51(SiO_2) 14($\text{AlO}_{1.5}$) 22.5(CdF_2) 10(PbF_2) 2.5(ZnF_2), em mol %, dopada com 5 wt% AgNO_3 ; 4 Matriz básica sem prata. B) foto das amostras quando expostas a luz UV de 366 nm com lâmpada CAMAG.

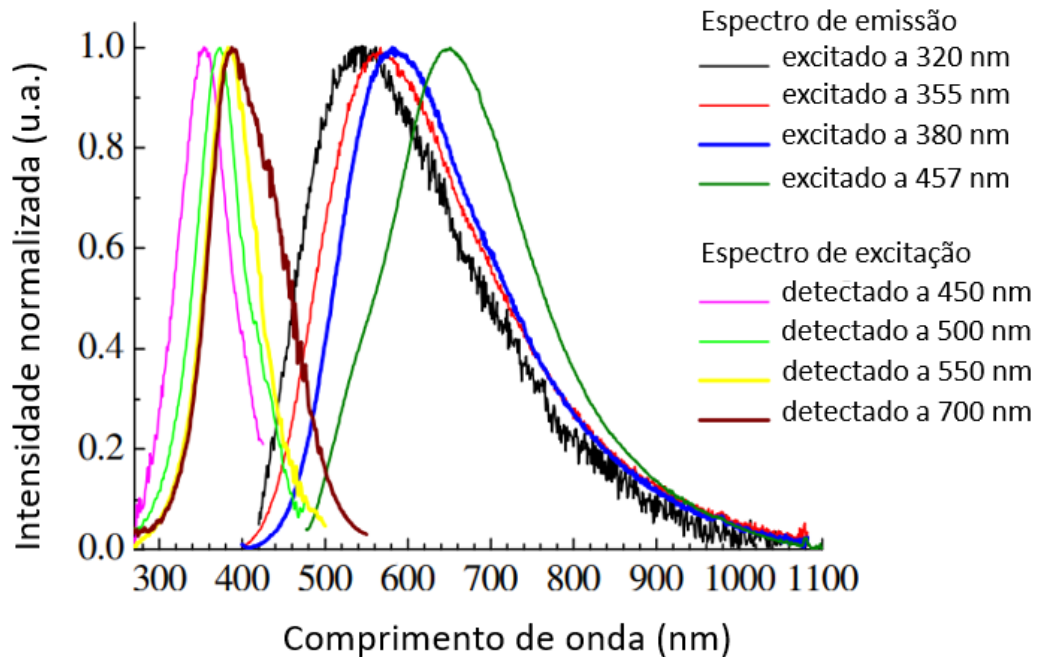


Fonte: Tikhomirov et al. (2010) [47]

Para a amostra com matriz modificada e dopagem de 5 wt% de AgNO_3 , foram feitas medidas de emissão, para diferentes comprimentos de onda de excitação, para caracterizar os efeitos luminescentes dos *nanoclusters* de prata (figura 2.11).

Foi verificado o deslocamento dos picos de emissão para excitação com diferentes comprimentos de onda. Para comprimentos de onda menores, a emissão se dá na região do azul, e, de forma análoga, o deslocamento da emissão ocorre para a região do vermelho para excitação em comprimentos de onda maiores. Esta variação do comprimento de onda de emissão foi associada a presença de *nanoclusters* metálicos de diferentes tamanhos dispersos no material vítreo: emissões para região do azul são referentes aos *nanoclusters* de menor dimensão, enquanto os de maior dimensão emitem em comprimentos de onda maiores.

Figura 2.11 – Espectro de emissão e excitação normalizado para amostra dopada com 5 wt% AgNO_3 .

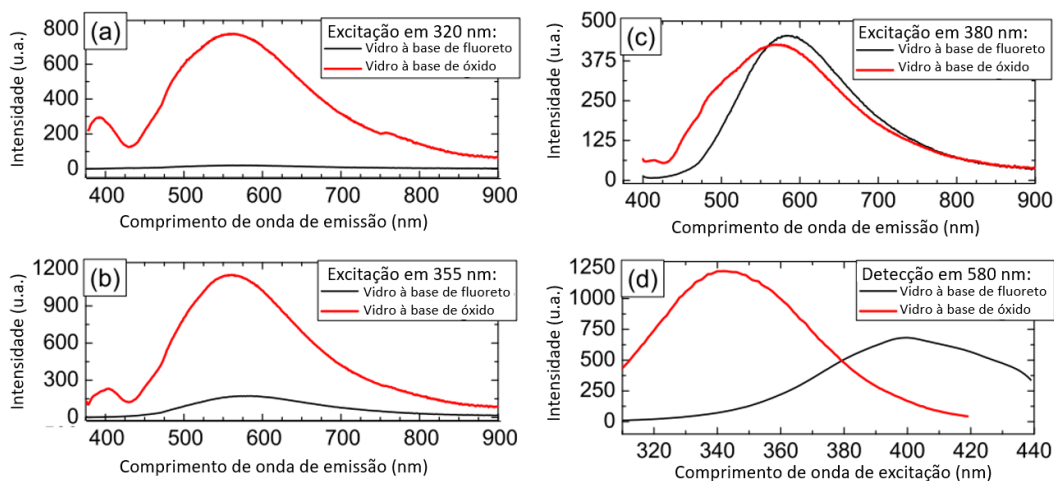


Fonte: Adaptado de Tikhomirov et al. (2010) [47]

Foi reportado que, para matrizes vítreas de diferentes composições, a luminescência dos *nanoclusters* de prata apresenta comportamentos diferentes [48]. As duas matrizes vítreas seguintes, com composição de $33(\text{SiO}_2) - 9.5(\text{AlO}_{1.5}) - 32.5(\text{CdF}_2) - 19.5(\text{PbF}_2) - 5.5(\text{ZnF}_2)$ e $51(\text{SiO}_2) - 14(\text{AlO}_{1.5}) - 22.5(\text{CdF}_2) - 10(\text{PbF}_2) - 2.5(\text{ZnF}_2)$, em mol%, denominadas matriz à base de fluoreto e à base de óxido, respectivamente (devido a diferente proporção de fluoreto em relação aos óxidos), foram dopadas com 5 wt% de AgNO_3 .

Foi observado que quando as duas matrizes são expostas à luz UV, ambas apresentam efeito de luminescência no visível com espectro compreendido na região do amarelo até a do infravermelho próximo. Os resultados para excitação em 320, 355 e 380nm estão na figura 2.12 (a, b e c respectivamente). O vidro à base de óxido apresenta intensidade de luminescência ordens de grandeza maior para excitação em menor comprimento de onda (320 e 355 nm). É observado também que, quando comparado com a matriz à base de fluoreto, há um deslocamento da emissão para a região do azul, para excitação em 380nm. Para emissão em 580nm, a matriz à base de óxido apresenta uma eficiência quântica próxima a 30% quando excitado em 340nm, diferente do vidro à base de fluoreto que para a mesma emissão e mesmo comprimento de onda, apresenta somente 2% de eficiência quântica para excitação em 400 nm na figura 2.12 (d).

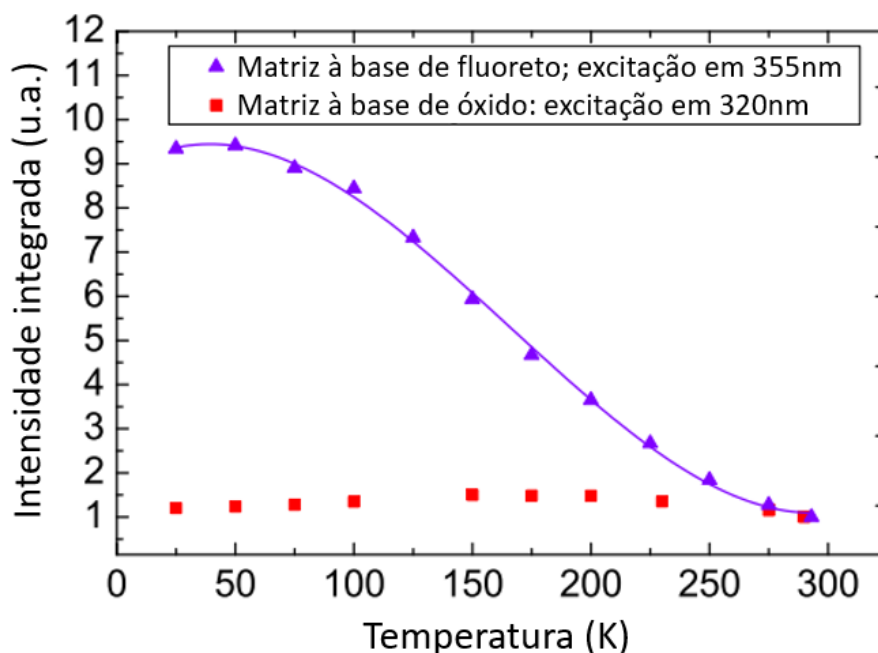
Figura 2.12 – Espectro de emissão à temperatura ambiente constante para a)320nm, b)355nm, c)380nm e d) espectro de excitação detectado em 580nm para os vidros à base de óxido e fluoreto.



Fonte: Adaptado de Kuznetov et al. (2012) [48]

Matriz à base de fluoreto apresenta dependência de emissão em função da temperatura. Este fenômeno pode ser observado na figura 2.13, onde com a diminuição da temperatura, ocorre o aumento relativo de sua emissão no intervalo de 370-900nm. Este efeito não é observado para vidros à base de óxido. Esta dependência parece estar relacionada aos defeitos intersticiais (F^-) presentes em vidros à base de fluoreto que alteram a energia de ativação (Δ_1) dos decaimentos luminescentes dos *nanoclusters* de prata.

Figura 2.13– Intensidade integrada da luminescência dos *nanoclusters* de prata dependente da temperatura para excitação nos comprimentos de onda indicados.

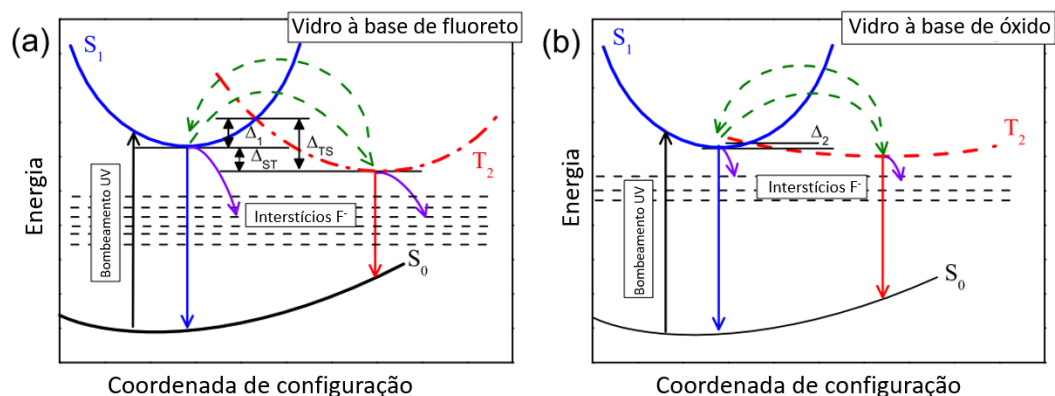


Fonte: adaptado de Kuznetsov et al. (2012) [48]

As transições eletrônicas simplificadas dos *nanoclusters* de prata quando excitados com luz UV estão na figura 2.14. Após uma transição entre os níveis fundamental e excitado ($S_0 \rightarrow S_1$), demonstrado pela seta sólida preta ocorre a relaxação deste estado através de três rotas: decaimento radiativo ($S_1 \rightarrow S_0$), referente à seta azul sólida, decaimento para o estado tripleto ($S_1 \rightarrow T_2$), referente a seta verde, que consequentemente realiza um decaimento radiativo para o nível fundamental ($T_2 \rightarrow S_0$) representado pela seta vermelha sólida. Para uma matriz à base de fluoreto pode ocorrer um decaimento não radiativo através dos estados de defeito intersticiais (F^\cdot) representado pelas setas sólidas roxas. Nota-se que neste caso não é apresentado o nível T_1 proposto por Velázquez e anteriormente mostrado. Acredita-se que os defeitos intersticiais influenciem mais notavelmente as transições que o nível tripleto T_1 para este estudo.

As duas primeiras rotas de desexcitação resultam em efeitos luminescentes, que não influenciam a eficiência quântica dos *nanoclusters* de prata. A terceira rota restringe a eficiência de luminescência para matriz à base de fluoreto devido a maior energia de ativação (Δ_1) entre os estados singleto e tripleto. Matriz à base de óxido apresenta uma energia de ativação (Δ_2) menor, permitindo que os efeitos radiativos ocorram com maior probabilidade.

Figura 2.14 – Diagrama de níveis eletrônicos e transições de *nanoclusters* de prata que apresenta as diferentes energias de ativação em função da temperatura para o vidro a) à base de fluoreto e b) à base de óxido, onde as linhas sólidas preta e azul representam os níveis S_0 e S_1 e as linhas traçadas preta e vermelha os subníveis do interstício F^\cdot e nível tripleto T_2 .



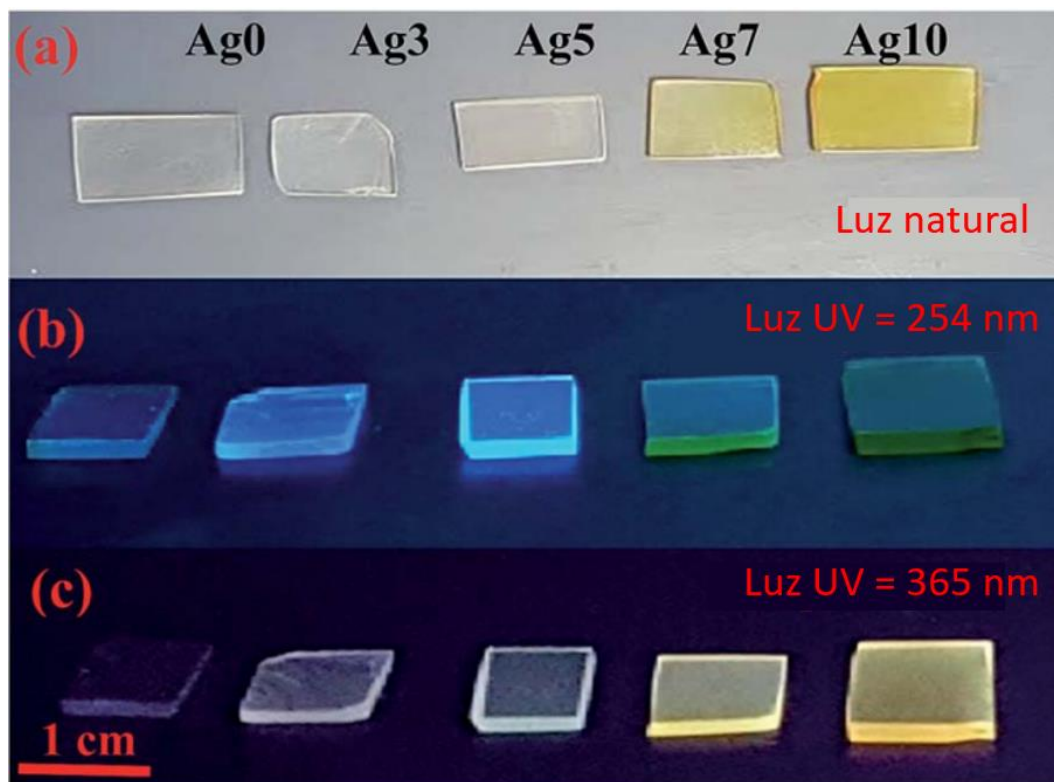
Fonte: Adaptado de Kuznetsov et al. (2012) [48]

O aumento da concentração de prata na matriz vítrea resulta no deslocamento do espectro de emissão para a região do vermelho, para um mesmo comprimento de onda de excitação. Este resultado indica que o tamanho médio dos *nanoclusters* de prata aumenta com o crescimento da concentração de $AgNO_3$. Quando a dimensão dos *nanoclusters* alcança um tamanho crítico, sua emissão cessa. Este fenômeno pode estar associado à formação de uma

nanopartícula metálica a partir de um *nanocluster*, com estrutura cristalina e os conhecidos efeitos plasmônicos.

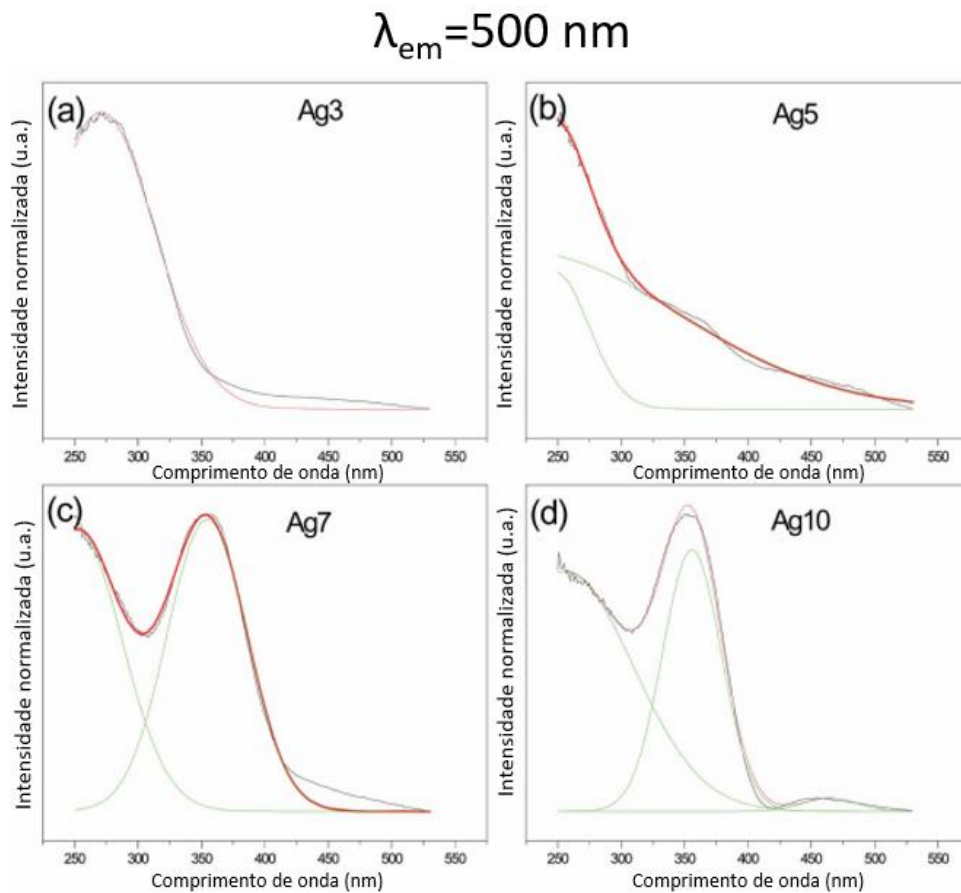
Foi reportado que para uma matriz vítrea de composição $50\text{NaPO}_3\text{-}25\text{ZnF}\text{-}15\text{CdF}_2\text{-}10\text{YF}_3$ em mol%, dopada com 0, 3, 5, 7 e 10 mol% de AgNO_3 , estudada por Fares et al. [44] ocorrem emissões em diferentes comprimentos de onda para diferentes excitações, como mostra a figura 2.15. Este resultado mostra que é possível obter luminescência na região do visível sem a introdução de íon de terra-rara. Com exceção da amostra sem adição de prata, quando expostas a luz UV de 254nm, o espectro de emissão encontra-se na região do azul, para amostras dopadas com concentrações iguais ou menores do que 5 mol%. Para concentrações superiores há luminescência na região do verde. Para exposição em 365nm, para as mesmas amostras, é observado o efeito de deslocamento de emissão descrito anteriormente e as amostras com concentração superior a 7 mol% emitem luz amarela. As amostras dopadas com concentrações menores ou iguais a 5 mol% apresentaram emissão de luz branca; essa luminescência decorre da presença de *nanoclusters* de diferentes tamanhos que emitem simultaneamente nas regiões do vermelho, verde e azul.

Figura 2.15 – Fotos das amostras expostas a a) luz natural, b) luz UV de 254nm e c) luz UV de 365nm.



Para esta matriz, foi feito o espectro de excitação, para emissão em 500 nm, para diferentes concentrações de dopante de prata (figura 2.16). Para baixa concentração, referente a 3 mol%, o espectro de excitação apresenta um pico único centrado em 278 nm. Para dopagens intermediárias, correspondentes a 5 e 7 mol% há o surgimento de dois picos de excitação, centrados em 278 e 360 nm. Para 10 mol%, há a manifestação de três picos de excitação distintos, centrados em 278, 365 e 458 nm. A presença destes picos de excitação distintos demonstra que em uma mesma matriz, há a presença de *nanoclusters* de prata de diferentes tamanhos que podem existir, simultaneamente, em uma mesma matriz, como demonstrado na amostra com 10 mol%.

Figura 2.16 – Espectro de excitação deconvoluído referente a matriz de fluorofosfato dopada com AgNO_3 .

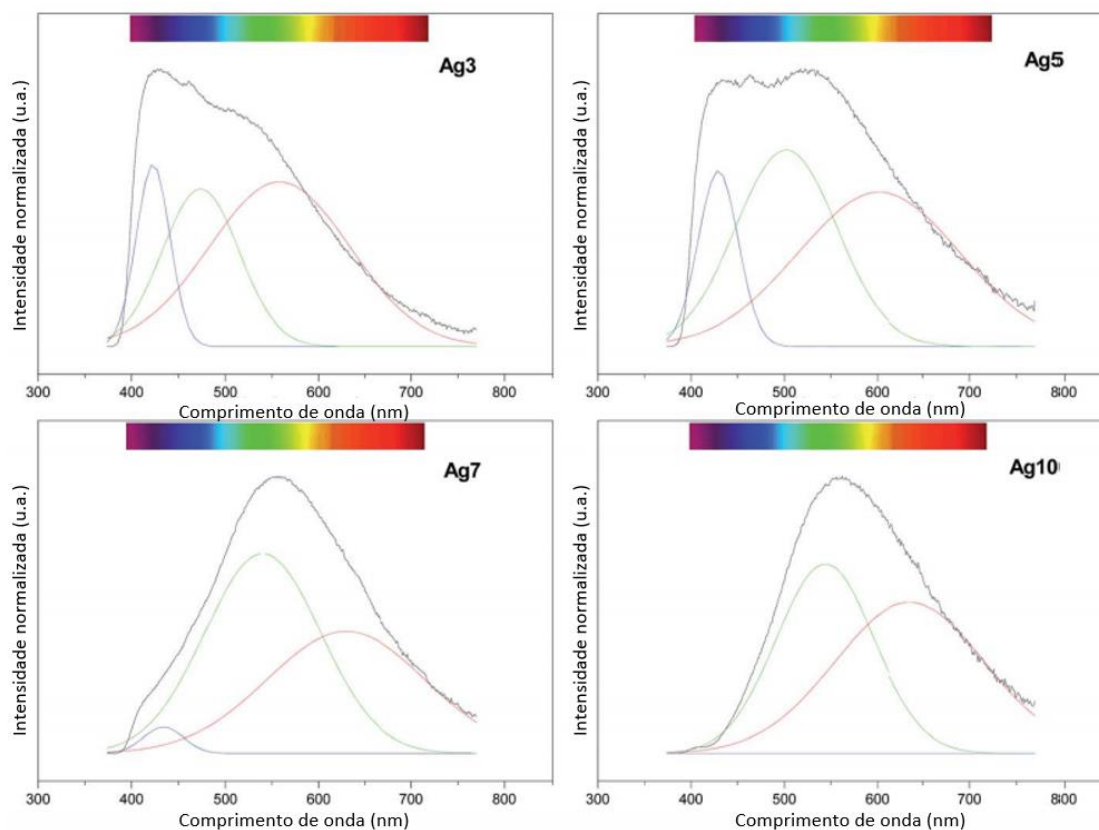


Fonte: Adaptado de Fares et al. (2017) [44]

As emissões dos *nanoclusters* de prata são separadas em três tipos distintos. As emissões no espectro azul correspondem aos *nanoclusters* de menor dimensão, denominados *nanocluster* “azul”, enquanto as emissões dos espectros verde e vermelho correspondem aos *nanoclusters* de maior dimensão, denominados de *nanocluster* “verde” e “vermelho” respectivamente. Desta forma, compreende-se que a diminuição da emissão referente aos *nanoclusters* azul, está

associada a diminuição da concentração de *nanoclusters* azuis na matriz vítrea. Analogamente, o crescimento das emissões no espectro verde e vermelho pode ser atribuído a aumento da nucleação de *nanoclusters* verdes e vermelhos. Este efeito pode ser observado na figura 2.17, que realiza a deconvolução do espectro de emissão mostrando deslocamento para a região do verde e vermelho para amostra com maior concentração de prata.

Figura 2.17 – Deconvolução do espectro de emissão normalizado para vidros de fluorofosfato dopados com diferentes concentrações de prata.



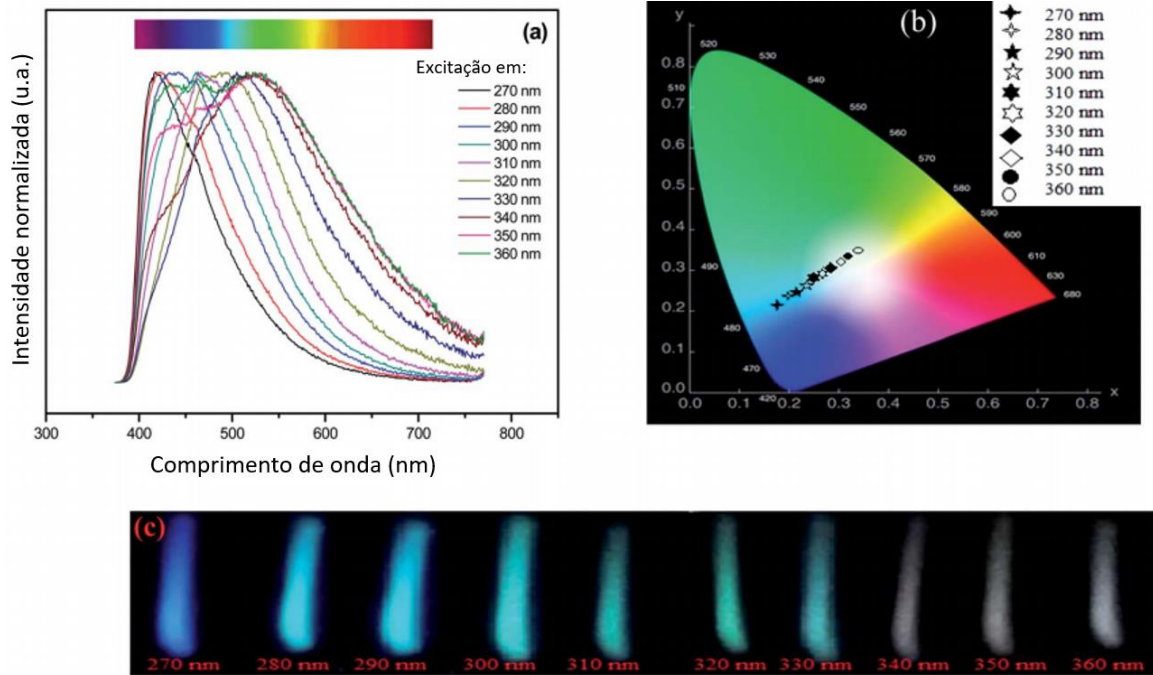
Fonte: Adaptado de Fares et al. (2017) [44]

Conforme explicado anteriormente, a formação dos *nanoclusters* de prata é descrita a partir da formação de centros de nucleação que formam aglomerados maiores de (Ag_m^{x+}), conforme já explicado. Com o aumento da concentração de prata, a taxa de nucleação cresce resultando no aumento do tamanho e concentração de *nanoclusters* de prata. Assim o aumento da concentração de *nanoclusters* verdes e vermelhos ocorre em decorrência da diminuição da concentração de *nanocluster* azul na matriz.

A fig 2.18 mostra resultados da amostra dopada com 5 mol% de AgNO_3 cuja posição e formato da banda de emissão dependem do comprimento de onda de excitação; para excitações menores do que 310 nm o espectro de emissão apresenta pico na região do violeta para azul.

Para excitações em comprimentos de onda maiores, na região de 310-330 nm, é observada uma banda de emissão que compreende grande parte do espectro visível a partir do verde. Esta longa banda de emissão para 5 mol% de AgNO_3 , reforça a presença simultânea de *nanocluster* azul, verde e vermelho.

Figura 2.18 – a) Espectro de emissão normalizada para diferentes comprimentos de onda de excitação, b) diagrama de cromaticidade CIE e c) imagens de luminescência para amostra com 5 mol% de AgNO_3 para excitação em diferentes comprimentos de onda.

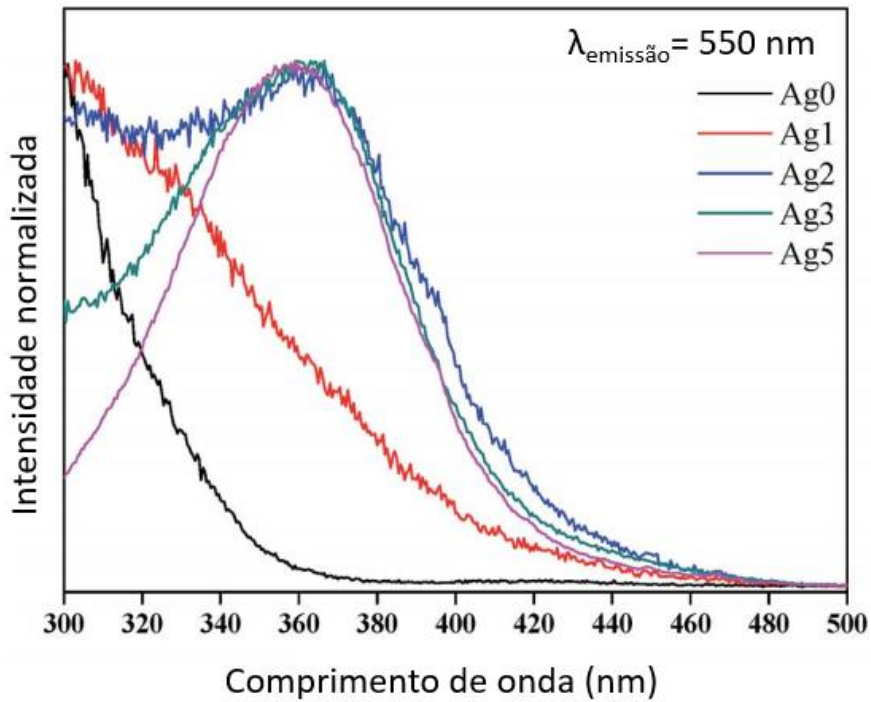


Fonte: Adaptado de Fares et al. (2017) [44]

Em um estudo de matriz vítrea de fluorofosfato de composição $(50 - x) \text{NaPO}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}10\text{YF}_3\text{-}x\text{AgNO}_3$, onde $x=0,1,2,3$ e 5 mol%, produzida pela técnica de fusão seguida de resfriamento rápido Fares et al. [45] observou a emissão de luz visível após exposição à luz UV. Foi estudada a luminescência dos *nanoclusters* em função da concentração de AgNO_3 , e do comprimento de onda da excitação, como será mostrado. A figura 2.19 mostra o espectro de excitação para emissão em 550nm onde notamos que para 2, 3 e 5 mol% de AgNO_3 a excitação se dá em 360 nm. Para menores concentrações de AgNO_3 a excitação se dá para menores comprimentos de onda.

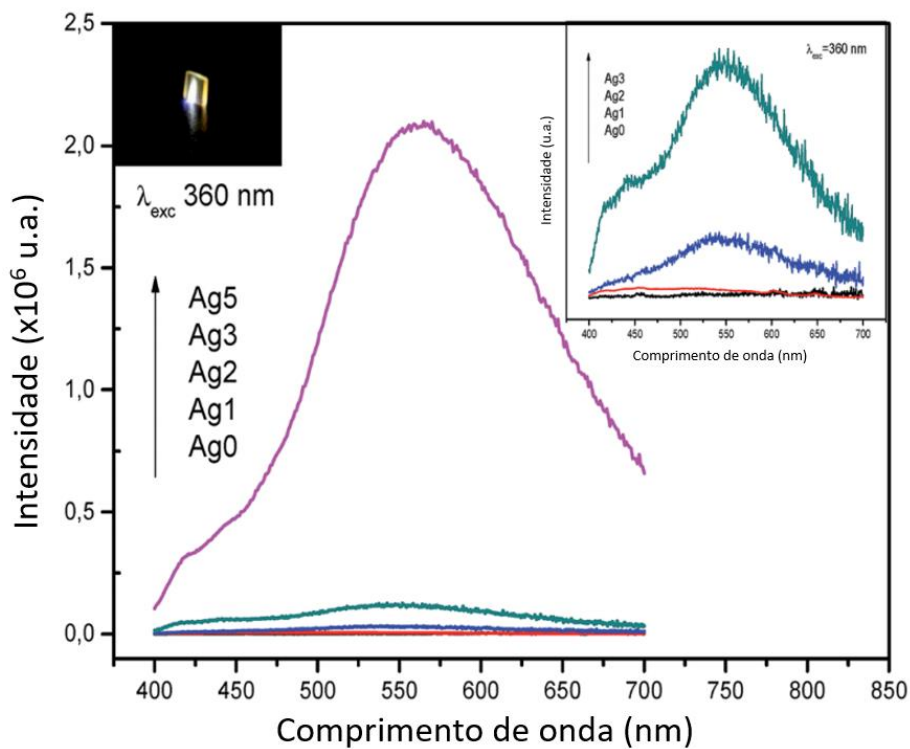
Foi estudada a interferência do aumento de AgNO_3 na luminescência dos *nanoclusters* como mostra a figura 2.20 para amostra tratada a 350°C por 1h (na temperatura de transição vítrea); a máxima emissão ocorre para 5mol% de AgNO_3 .

Figura 2.19 – Espectro de excitação normalizada em 550 nm para amostras com diferentes concentrações de AgNO_3 .



Fonte: Adaptado de Fares et al. (2017) [45]

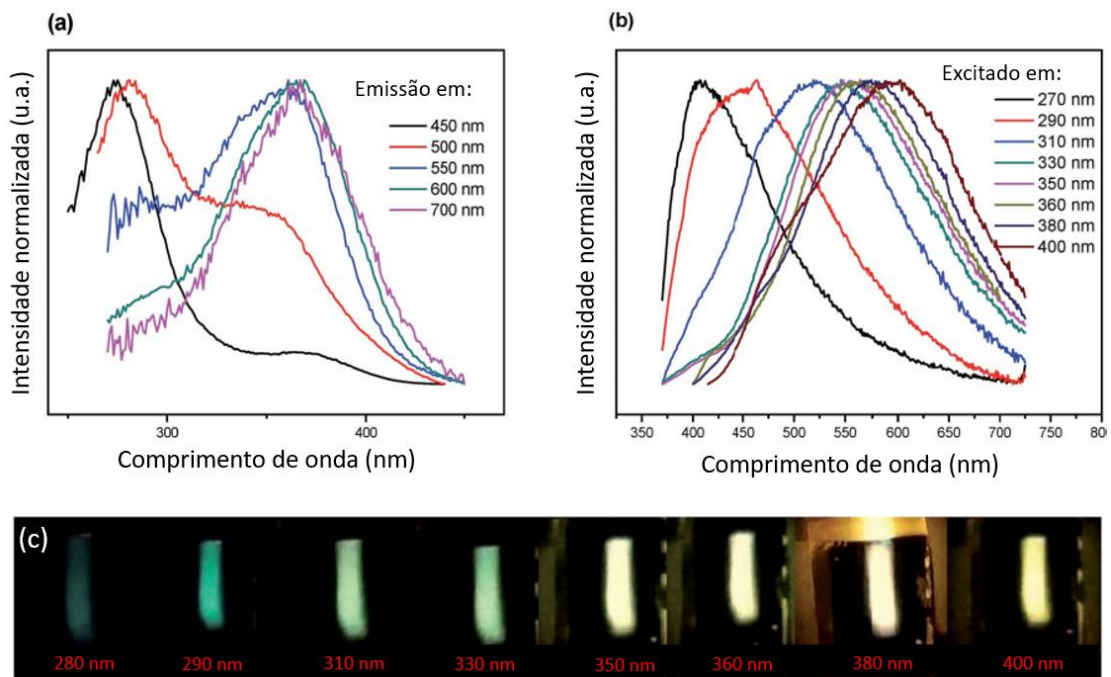
Figura 2.20 – Emissão em vidros de fluorofosfatos em função do aumento da concentração de AgNO_3 para tratamento térmico de 350°C durante 1 h (excitação de 360 nm); no interior da figura está a ampliação das emissões de menor intensidade.



Fonte: Adaptado de Fares et al. (2017) [45]

Para a amostra dopada com 5 mol% de AgNO_3 , (tratamento de 1h na temperatura de transição vítrea de 350°C) foi observado o efeito de deslocamento de emissão em função do comprimento de onda de excitação (figura 2.21). Esta observação reforça o conceito de que há uma dispersão de tamanho de *nanoclusters* de prata que apresentam diferentes números de átomos. Para excitação com comprimentos de onda menores do que 330 nm, é observada emissão mais próxima da região do azul, enquanto que para comprimentos de onda maiores é observada emissão com tonalidade amarela para branco.

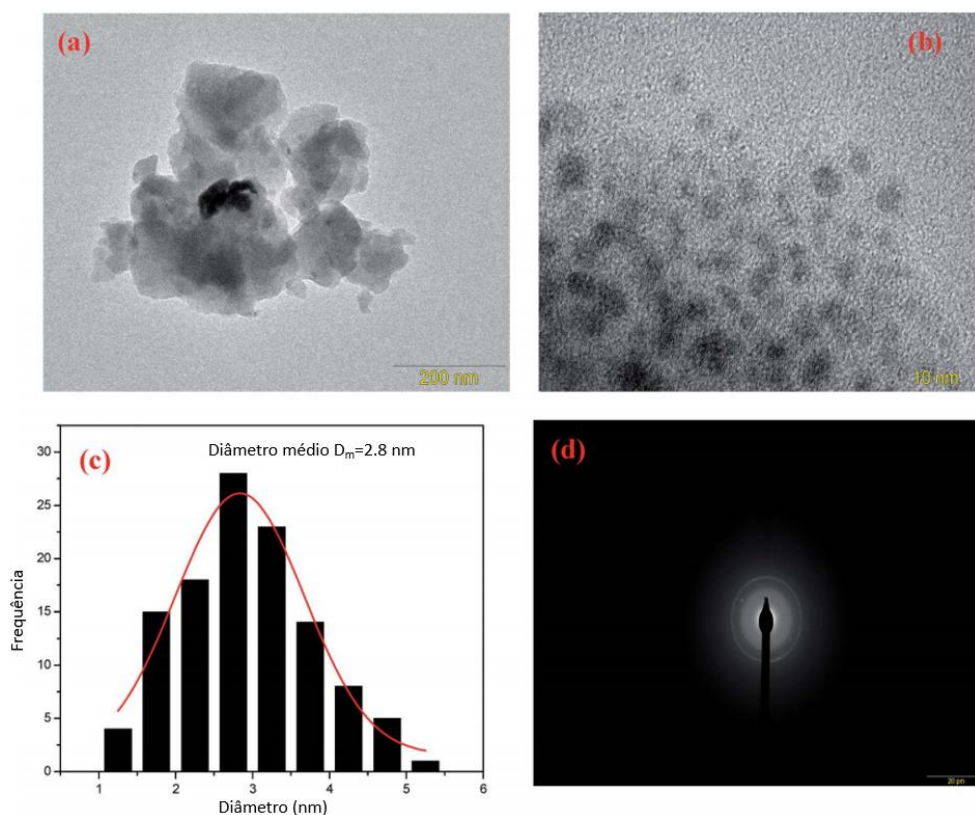
Figura 2.21 – Resultados da amostra preparada com 5 mol% de AgNO_3 com tratamento térmico na temperatura de transição vítrea (350°C). a) espectro de excitação e b) espectro de emissão em diferentes comprimentos de onda c) emissão de luz de diferentes comprimentos de onda para diferentes excitações em um mesmo vidro.



Fonte: Adaptado de Fares et al. (2017) [45]

Para esta mesma amostra, foi confirmada a característica amorfa dos *nanoclusters* de prata através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão. Através das imagens obtidas foi possível obter a dispersão de tamanho dos *nanoclusters*, apresentado na figura 2.22 cujo valor médio é de 2,8 nm. A presença de apenas anéis difusos de difração na análise de difração de elétrons reforça a ausência de estrutura cristalina para os *nanoclusters* de prata.

Figura 2.22 – a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão b) escala de 10 nm, c) histograma com distribuição de tamanho dos *nanoclusters* de prata com curva gaussiana ajustada à distribuição e d) padrão de difração de elétrons para amostra dopada com 5 mol% de AgNO_3 .

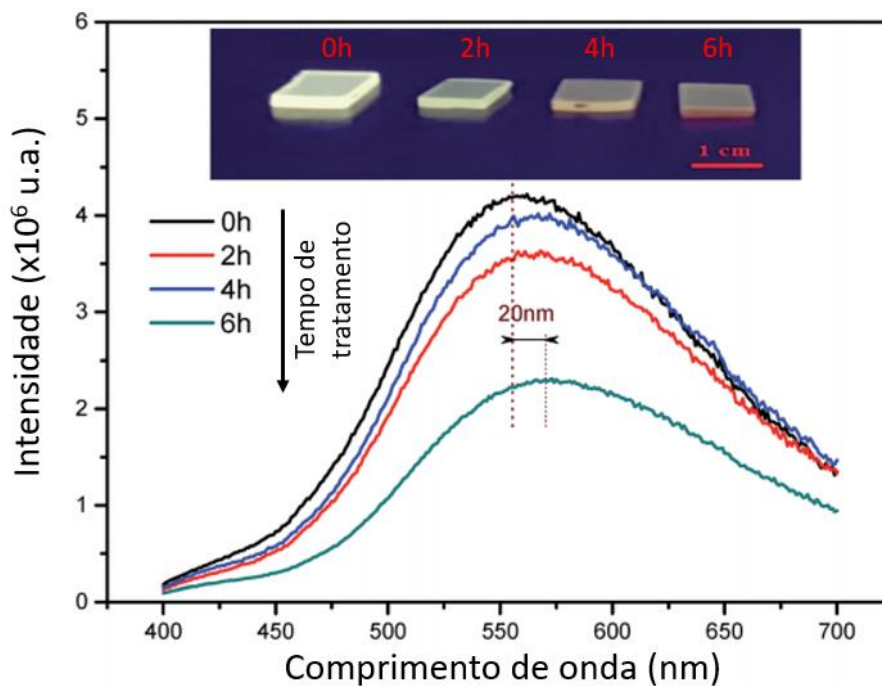


Fonte: Adaptado de Fares et al. (2017) [45]

Os efeitos de tratamentos térmicos na estrutura dos *nanoclusters* de prata foram estudados. A mesma amostra dopada com 5 mol% de AgNO_3 foi tratada a temperatura de 400°C , acima da transição vítrea da matriz, por 2, 4 e 6 horas. Nesta temperatura há redução da viscosidade o que facilita a mobilidade dos *nanoclusters* de prata e favorece a formação de nanopartículas de prata. Nesta amostra foi observado que com aumento do tratamento térmico, a luminescência para excitação em 360 nm diminuiu; além disto há deslocamento do pico de emissão para a região do vermelho como demonstrado na figura 2.23. Esta diminuição indica ocorrência de evolução dos *nanoclusters* de prata em nanopartículas metálicas, ou seja, diminuição da concentração de *nanoclusters* de prata que se juntam para formarem nanopartículas de prata. Isto pode ser comprovado no espectro de absorção (figura 2.24) que apresenta a banda de ressonância de *plasmons* superficiais que cresce com aumento de tratamento térmico, sobretudo para 6 h de tratamento. A referida banda é característica dos *plasmons* de prata (centrada em 470nm) e cujo aumento da intensidade indica aumento de concentração de nanopartículas. A caracterização por microscopia eletrônica pode ser vista na figura 2.25; podemos observar a presença de nanopartículas de prata com distribuição de

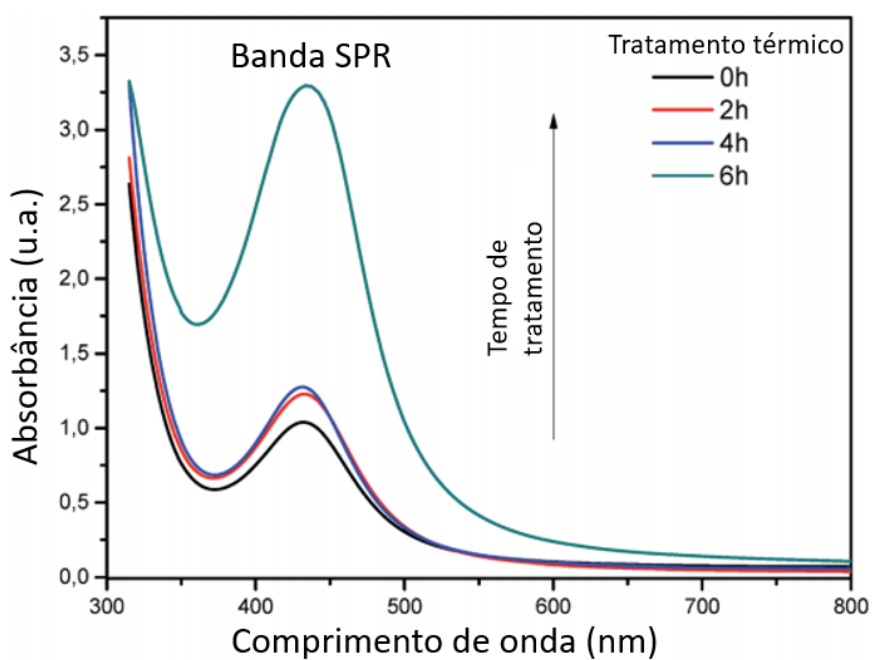
tamanho médio próximo de 4 nm na figura 2.25(a); a natureza cristalina destas nanopartículas pode ser observada nas figuras 2.25(c) e 2.25(d) que mostram os planos cristalinos da prata (111)

Figura 2.23 – Espectro de emissão para amostras dopadas com 5 mol% AgNO_3 excitadas em 360 nm para diferentes tempos de tratamento térmico com adição de foto das amostras expostas a luz Uv de 365nm.



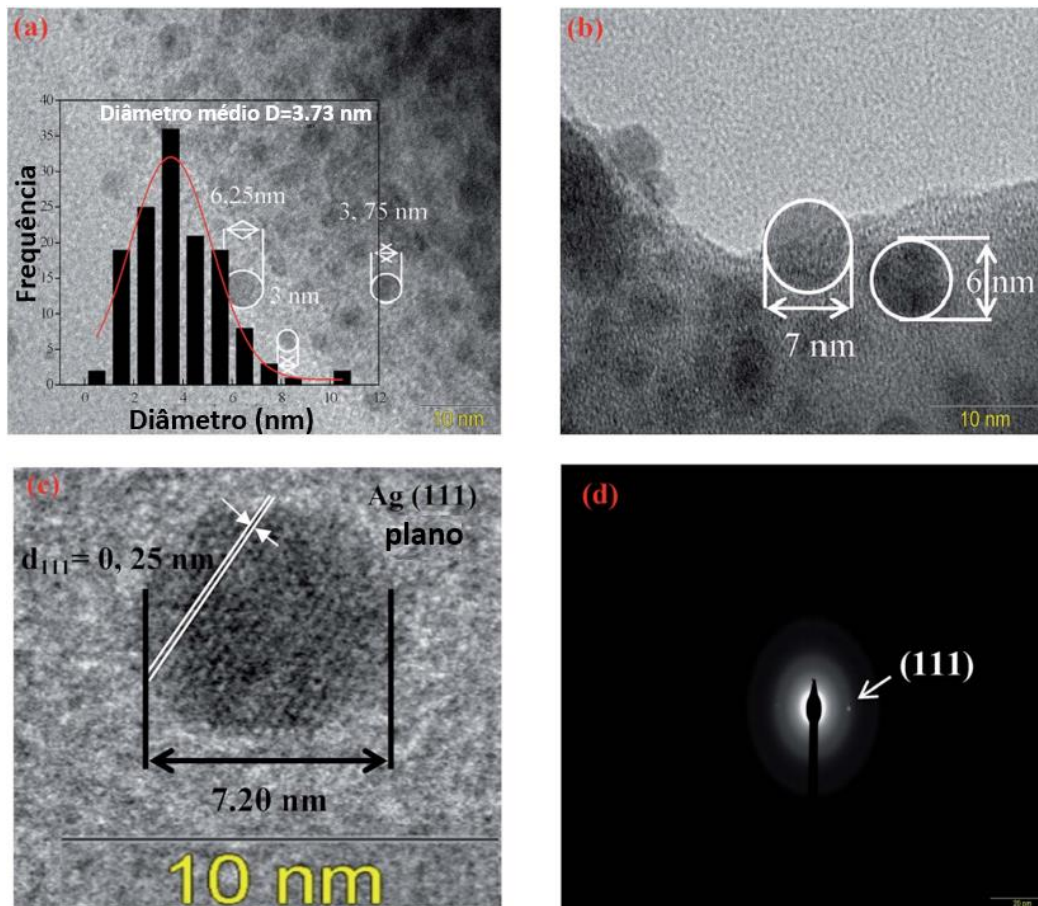
Fonte: Adaptado de Fares et al (2017) [45]

Figura 2.24 – Espectro de absorção das amostras com 5 mol% de AgNO_3 tratadas termicamente em 400°C demonstrando a banda de ressonância de *plasmon* superficial.



Fonte: adaptado de Fares et al. (2017) [45]

Figura 2.25 - Resultados de medidas feitas com microscópio eletrônico de transmissão em vidros fluorofosfatos preparados com 5 mol% de AgNO_3 e tratados a $400\text{ }^\circ\text{C}$, durante 4 h a) distribuição de tamanho b) imagens das nanopartículas c) imagens de uma nanopartícula e respectivos planos cristalinos d) difração de elétrons e plano cristalino da prata (111).

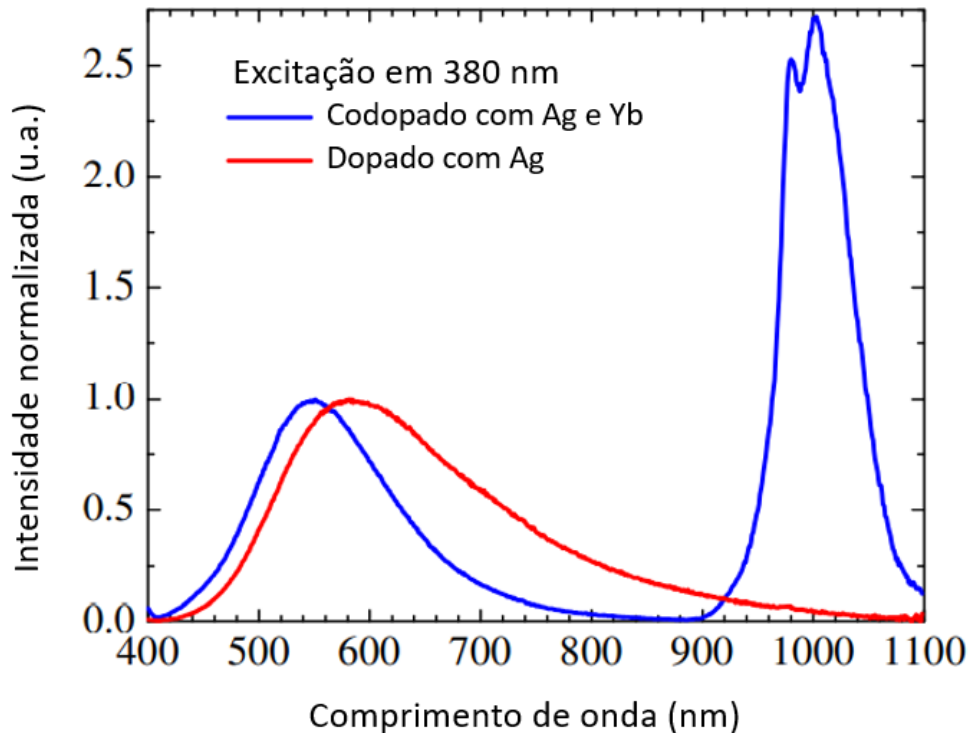


Fonte: Adaptado de Fares et al. (2017) [45]

As interações dos *nanoclusters* de prata, em amostras com íons de terra-rara foram estudadas por Tikhomirov et al. [47]; ele observou que, quando exposto a um feixe de elétrons para a caracterização de microscopia eletrônica de transmissão, ocorria a indução da nucleação dos íons de Ag^+ na região de incidência do feixe. Foi adicionado itérbio na matriz vítrea de oxifluoreto com composição $33(\text{SiO}_2) - 9.5(\text{AlO}_{1.5}) - 3.5(\text{YbF}_3) - 19.5(\text{PbF}_2) - 5.5(\text{ZnF}_2)$, em mol% e também adição de 1wt% de AgNO_3 ; foi notada estabilização da matriz, e o efeito de nucleação proveniente da incidência do feixe foi minimizado. A presença do itérbio na matriz influenciou a formação dos *nanoclusters* de prata, restringindo seu crescimento o que, conseqüentemente resultou no deslocamento da banda de emissão para a região do azul e na diminuição da largura à meia altura da emissão, indicando menor variação de tamanho dos *nanoclusters* de prata. A figura 2.26 mostra a emissão dos *nanoclusters* de prata e dos íons de

Yb^{3+} para excitação em 380nm, em amostras preparadas somente com AgNO_3 com e sem íons de Yb^{3+} .

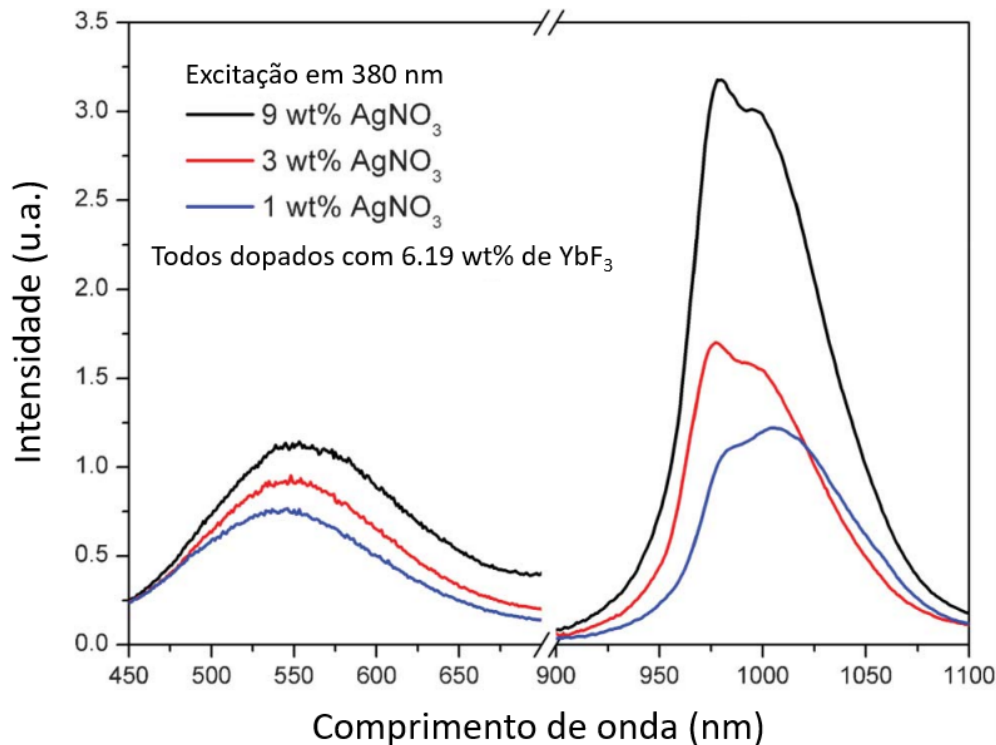
Figura 2.26 – Espectro de emissão normalizado para amostra com 5 wt% de AgNO_3 (curva vermelha) e amostra dopada com 5 wt% AgNO_3 e 3,5 mol% de YbF_3 (curva azul).



Fonte: Adaptado de Tikhomirov (2010) [47]

Para vidros dopados com íons de terra-rara, o aumento da luminescência pode estar associado à transferência de energia por parte dos *nanoclusters*. A transferência de energia aparenta estar relacionada a proximidade dos níveis energéticos do *nanocluster* de prata com as transições eletrônicas dos íons de terra-rara. Para amostra com 32(SiO_2)-9($\text{AlO}_1.5$)-31.5(CdF_2)-18.5(PbF_2)-5.5(ZnF_2)-3.5(YbF_3), em mol% e adição de 1, 3 e 9 wt% de AgNO_3 , foi observado um aumento da luminescência dos íons de Yb^{3+} em 980nm quando excitado com comprimento de onda de 355 nm indicando que há transferência de energia para os íons de terra-rara, provavelmente através dos *nanoclusters* de maior dimensão que emitem na região do vermelho-infravermelho [49]. Como a concentração de YbF_3 não foi alterada a única explicação para aumento da emissão das amostras da figura 2.27 refere-se à transferência de energia dos *nanoclusters* para íons de Yb^{3+} ; inclusive notamos que a referida emissão cresce com aumento de AgNO_3 .

Figura 2.27 – Espectro de emissão para matriz dopada com YbF_3 , com diferentes concentrações de prata.



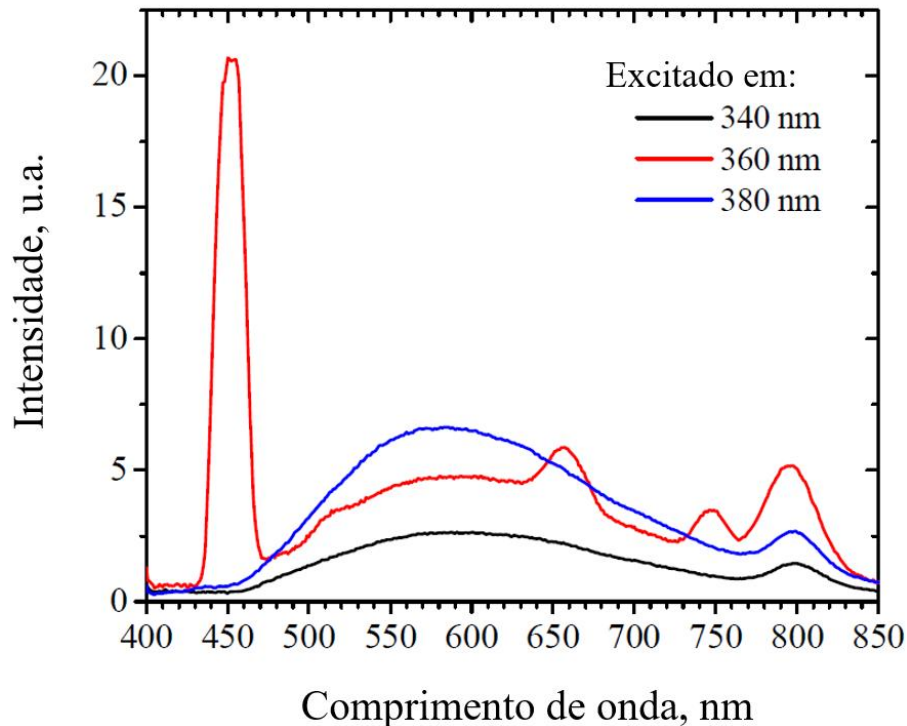
Fonte: Adaptado de Tikhomirov et al. (2012) [49]

Um estudo da influência dos *nanoclusters* de prata em íons de túlio foi reportado para matriz de oxifluoreto formada por $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{PbF}_2$ com 0.1 mol% de Tm^{3+} e diferentes concentrações de AgNO_3 [50]. Neste estudo foi possível observar a emissão da amostra na presença dos íons de túlio e de *nanoclusters* de prata para excitações em 340, 360 e 380nm, demonstrado na figura 2.28.

Para 360 nm, comprimento de onda próximo a banda de absorção do túlio de $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_2$ observam-se as emissões por conversão descendente em 455, 508, 650, 750 e 800 nm como explicado anteriormente e uma banda larga compreendida entre 475 e 760 nm aproximadamente associada a banda dos *nanoclusters* de prata. Para excitações em 340 e 380nm observa-se a banda dos *nanoclusters*; entretanto, para as emissões dos íons de túlio nota-se apenas a emissão em 800 nm. Este fenômeno demonstra que há uma possível transferência de energia dos *nanoclusters* de prata para os íons de túlio pois o referido íon não é excitado nestes comprimentos de onda. O autor do trabalho em questão justifica a transferência através dos

níveis singlete S_1 e tripleto T_2 dos *nanoclusters* para o nível 3H_4 do túlio quando excitado em comprimentos de onda diferentes de 360nm [50].

Figura 2.28 – Espectro de emissão para matriz SiO_2-PbF_2 dopada com Tm^{3+} e $AgNO_3$ excitado em 340, 360 e 380nm.



Fonte: Adaptado de Shestakov et al. (2014) [50].

Outro estudo utilizando matriz de fluorofosfato de composição $(29-x) NaPO_3-30MgF_2-30BaF_2-10YF_3-0.5Pr_2O_3-0.5YbF_3-(x) AgNO_3$ onde $(x=0,2 \text{ e } 10)$ em mol% foi reportada com o objetivo de caracterizar a interação dos *nanoclusters* de prata com os íons de praseodímio e itérbio [51].

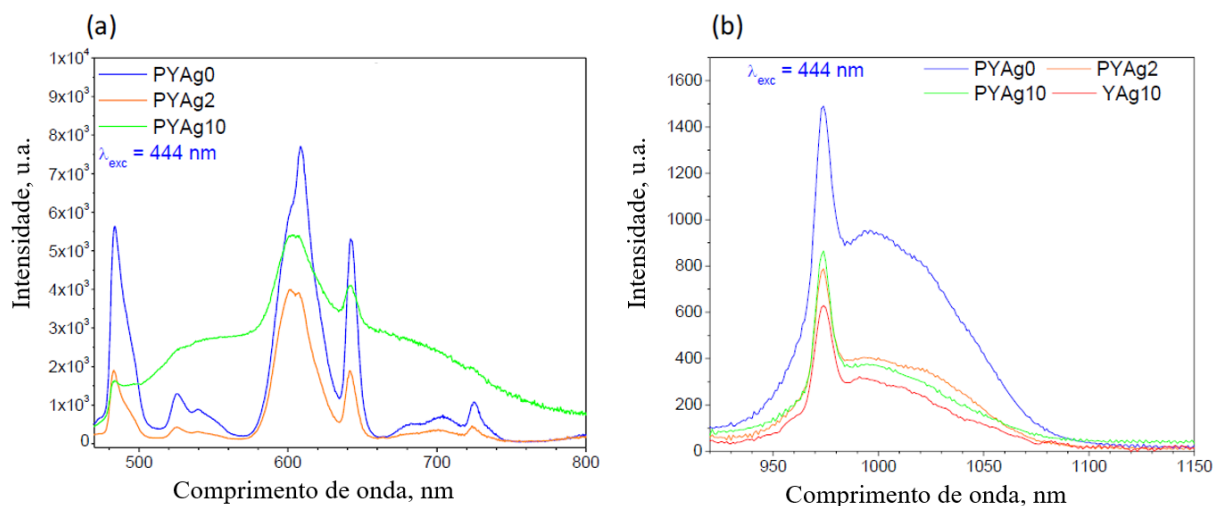
Foi observado que ao excitar a amostra em 444 nm, comprimento de onda correspondente a banda de absorção do Pr^{3+} de $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$, foi notado o surgimento de uma banda de emissão larga no visível para a amostra com maior concentração de prata, apresentada na figura 2.29. Isso demonstra que para uma dada concentração de prata suficientemente alta é possível obter a emissão simultânea dos íons de terra-rara e dos *nanoclusters* de prata, porém, este efeito apresenta uma consequência. A emissão dos íons de praseodímio e de itérbio é reduzida com a introdução de *nanoclusters* na matriz, e o impacto de sua presença é mais nítido para emissões que coincidem com a banda de absorção dos *nanoclusters* (entre 200-450nm);

com isto a emissão do praseodímio em 486nm praticamente desaparece para a amostra com 10 mol% de AgNO_3 .

Através destes resultados de emissão para excitação em 444nm, este trabalho propõe quatro diferentes mecanismos para a transferência de energia entre os íons de TR e os *nanoclusters* de prata, como:

Uma possível relaxação cruzada entre os níveis $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$ do Pr^{3+} e $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ do itérbio seguida de uma relaxação *multiphonon* de $^1\text{G}_4$ para níveis energéticos mais baixos e uma desexcitação radiativa dos íons de Yb^{3+} do nível $^2\text{F}_{5/2}$. Outro mecanismo seria uma transferência ressonante em duas etapas: a relaxação cruzada proposta anteriormente seguida por uma segunda transferência envolvendo a transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ do Pr^{3+} e a absorção referente à transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$. Um terceiro processo de relaxação cruzada poderia ocorrer entre a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ do Pr^{3+} e a transição de $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ dos íons de Yb^{3+} ; neste caso os íons de Yb^{3+} excitados relaxam emitindo um fóton enquanto o nível $^3\text{F}_4$ do Pr^{3+} realiza uma desexcitação *multifonon*. Por último dependendo da matriz e da concentração, pode ocorrer o fenômeno “*backtransfer*” dos íons de Yb^{3+} para o nível $^1\text{G}_4$ como já observado na literatura [52,53,54].

Figura 2.29 – Espectro de emissão para matriz de fluorofosfato dopada com Pr^{3+} , Yb^{3+} e AgNO_3 excitado em 444nm onde (a) espectro na região do visível e (b) emissão no IR dos íons de itérbio em 980nm.

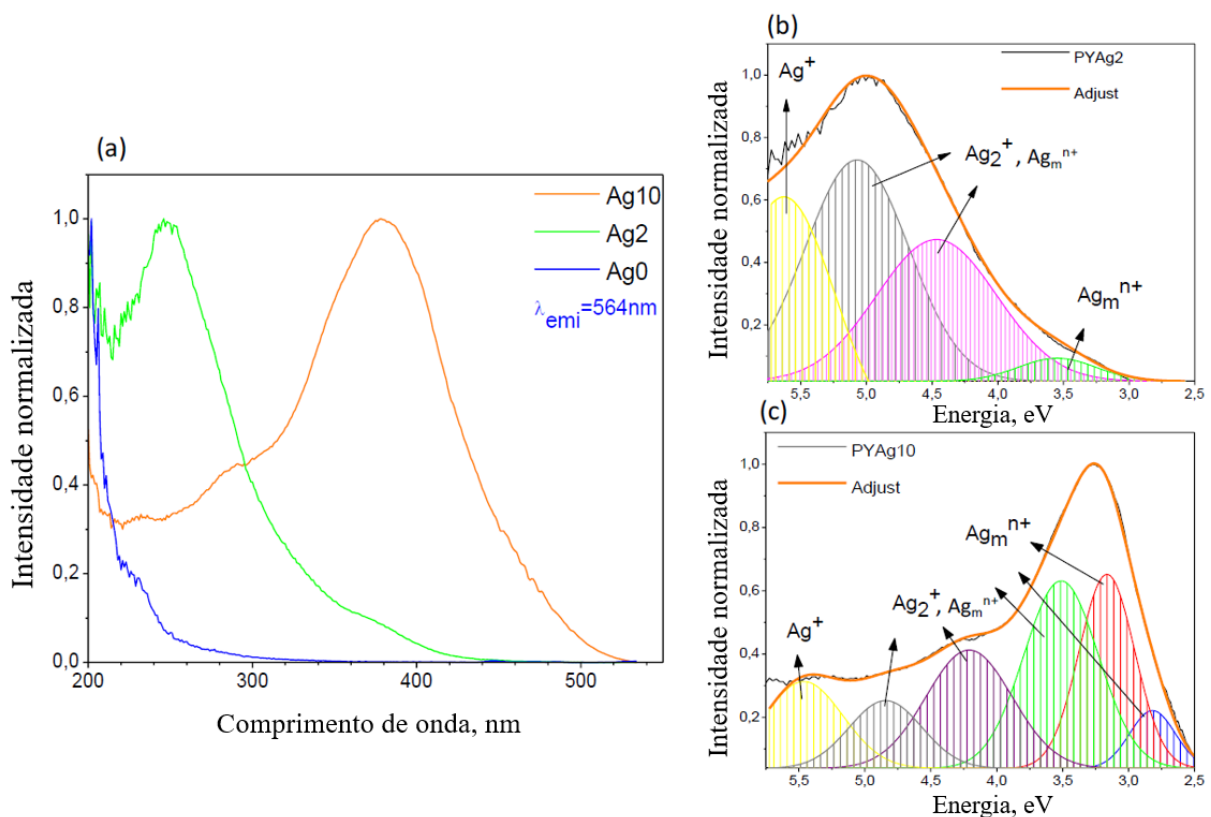


Fonte: Adaptado de Castro et al. (2019) [51].

Através das curvas de excitação obtidas para comprimento de emissão fixada em 564nm, demonstrada na figura 2.30, foi possível observar a presença de múltiplas bandas de excitação que se modulam com a concentração de dopantes introduzidos na matriz, demonstrando que a concentração de prata introduzida estabiliza diversas espécies diferentes de *nanoclusters*. A

deconvolução destas curvas de excitação permite diferenciar as bandas de absorção associadas as espécies de prata; a banda na região de 230nm pode ser atribuída a íons de Ag^+ . As bandas entre 250 até 310nm superpõem a absorção de pares de prata (Ag^+)₂ e *nanoclusters* de maiores dimensões (Ag_m^{n+}) enquanto as bandas de menor energia seriam compatíveis com *nanoclusters* de grandes dimensões estabilizadas.

Figura 2.30 – Espectro de excitação da matriz de fluorofosfato dopado com PyAg_x ($x=0,2$ e 10) para emissão fixada em 564nm onde (a) curvas e deconvoluções das bandas de excitação para as amostras com PyAg_2 (b) e PyAg_{10} (c).



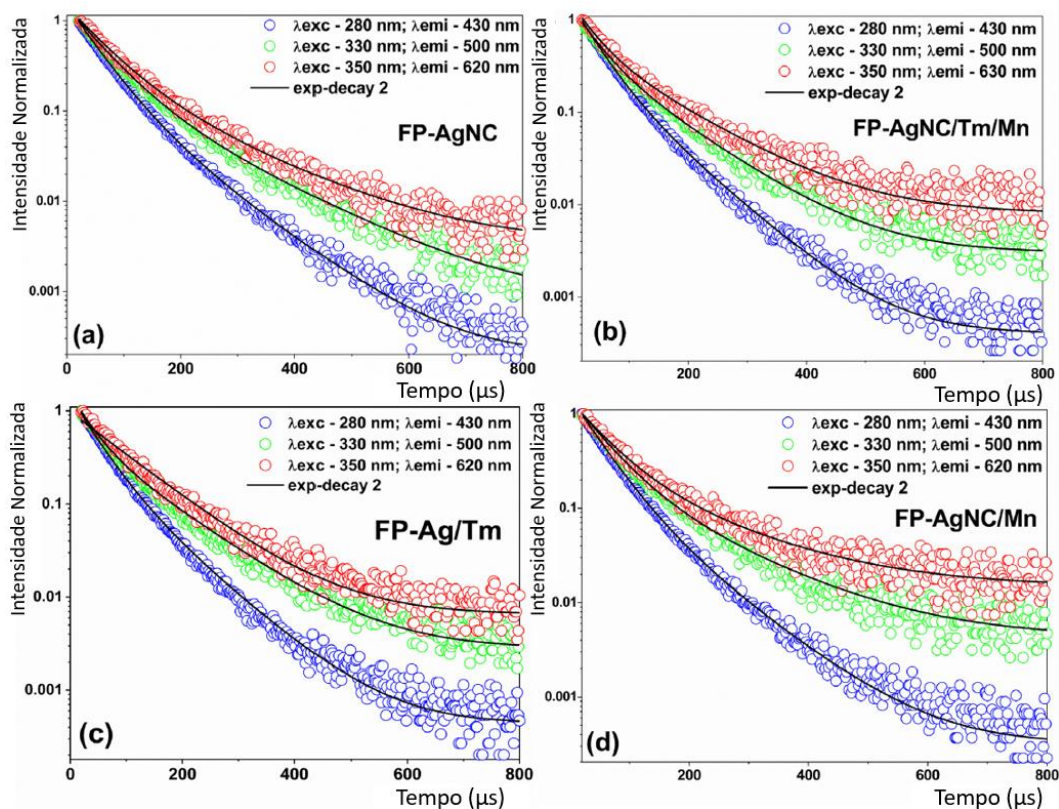
Fonte: Adaptado de Castro et al. (2019) [51].

Amostra vítrea de fluorofosfato com composição $50\text{NaPO}_3\text{-}25\text{MgF}_2\text{-}15\text{CdF}_2\text{-}10\text{YF}_3$ em mol% com diferentes concentrações de AgNO_3 , Tm_2O_3 e MnF_2 foi reportada na literatura. Para esta matriz, foi observada a excitação simultânea dos íons de Tm^{3+} e Mn^{2+} para comprimentos de onda de 270, 290 e 310 nm que não se referem aos comprimentos de onda de absorção destes íons o que sugere processos de transferência de energia entre os *nanoclusters* de prata e os referidos íons [55].

Para compreender as transferências energéticas que ocorrem para este material foi realizada a análise do tempo de vida de decaimento luminescente para diferentes comprimentos de onda de excitação e de detecção, como demonstrado na figura 2.31. Os dados dos tempos

de vida lento e rápido, obtidos por meio do ajuste destes resultados de decaimento são mostrados na tabela 2.2.

Figura 2.31 – Curvas de decaimento luminescente para (a) FP-AgNC; (b) FP-AgNC/Tm/Mn; (c) FP-AgNC/Tm e (d) FP-AgNC/Mn para diferentes comprimentos de excitação e de observação.



Fonte: Adaptado de Fares et al. (2020) [55].

Foi observado que o tempo de vida (rápido τ_1 e lento τ_2) referente aos *nanoclusters* de prata azuis (emissão em 430 nm) diminui com a adição dos íons de Tm^{3+} e Mn^{2+} . Este decaimento é mais significativo para a amostra codopada. Esta diminuição indica a transferência de energia dos *nanoclusters* azuis para os íons vizinhos. Os tempos de vida rápidos dos *nanoclusters* verdes (com emissão em 500nm) e vermelhos (com emissão em 620 nm) também apresentam diminuição, enquanto o decaimento lento aumenta. Isto possivelmente indica um processo de “*backtransfer*”, ou seja, de transferência de energia dos íons de Tm^{3+} e Mn^{3+} para os *nanoclusters* destas regiões.

Tabela 2.2 – Tempos de vida dos *nanoclusters* de prata azuis, verdes e vermelhos para excitação em 280,330 e 350, respectivamente. Os comprimentos de onda de observação foram de 430,500 e 620nm. τ_1 e τ_2 são decaimentos rápidos e lentos e τ a média.

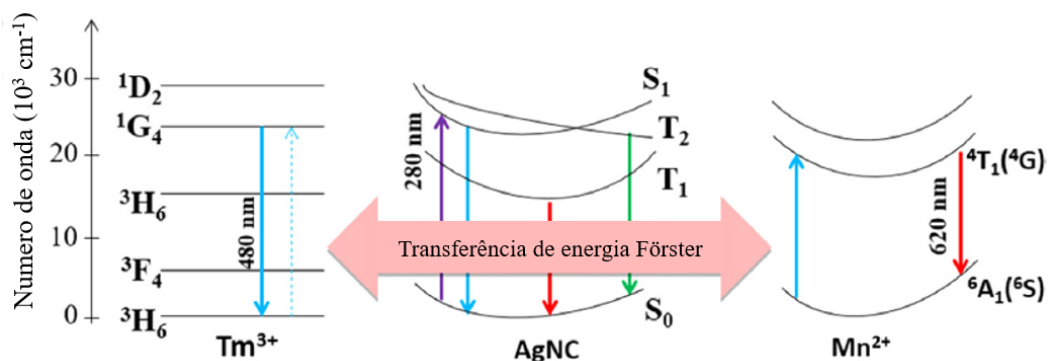
Amostra	$\lambda_{ex}=280\text{nm}, \lambda_{em}=430\text{nm}$		$\lambda_{ex}=330\text{nm}, \lambda_{em}=500\text{nm}$		$\lambda_{ex}=350\text{nm}, \lambda_{em}=620\text{nm}$	
	$\tau_1(\mu\text{s})$	$\tau_2(\mu\text{s})$	$\tau_1(\mu\text{s})$	$\tau_2(\mu\text{s})$	$\tau_1(\mu\text{s})$	$\tau_2(\mu\text{s})$
FP-AgNC	42.91	93.38	49.73	127.18	59.80	171.80
FP-AgNC/Tm	34.86	76.26	47.30	130.20	50.22	180.21
FP-AgNC/Mn	41.75	90.53	47.62	131.24	59.60	172.23
FP-AgNC/Tm/Mn	36.04	77.89	48.21	134.94	54.42	192.32

Fonte: Adaptado de Fares et al. (2020) [55].

Para esta condição, o autor avalia que o mecanismo de transferência de energia que ocorre em seu sistema refere-se à transferência de energia ressonante de *Förster*. Neste sistema a interação ocorre de forma Coulombiana, não necessitando de sobreposição de orbitais para que ocorra a transferência. Adicionalmente as distâncias entre doadores e receptores encontram-se em longas distâncias quando comparada com mecanismos de sobreposição ($10 < R_{D-A} < 100 \text{ \AA}$).

Desta forma um diagrama de transferência energética para este sistema é proposto e está apresentado na figura 2.32. Neste sistema os *nanoclusters* de prata são excitados com fótons na região do UV ($\lambda_{exc} < 330\text{nm}$) e emitem na região do azul. Parte desta emissão é reabsorvida pelos íons vizinhos através da interação dipolo-dipolo baseada no mecanismo de transferência de energia ressonante de *Förster*.

Figura 2.32 Diagrama de energia parcial dos níveis de energia de *nanoclusters* de prata e íons de Tm^{3+} e Mn^{2+} .



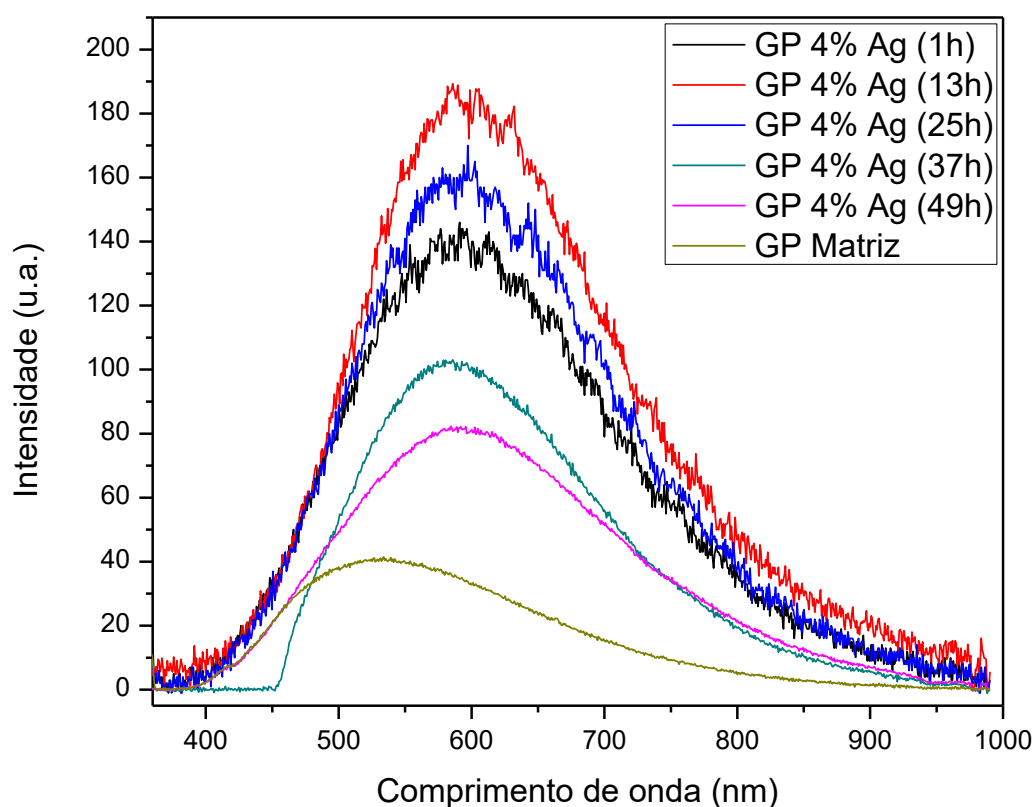
Fonte: Adaptado de Fares et al. (2020) [55].

Em trabalho anterior do nosso grupo, foram produzidas amostras vítreas de composição de $40\text{GeO}_2\text{-}60\text{PbO}$ (GP), em wt%, pela técnica de fusão seguida por resfriamento rápido, preparadas com AgNO_3 e tratadas termicamente com diferentes temperaturas, abaixo e acima

da temperatura de transição vítrea, que se encontra em 450°C , para verificar a influência dos tratamentos térmicos na nucleação de *nanoclusters* de prata [56]. Para a amostra com 4 wt% de AgNO_3 , foi realizado o tratamento a 420°C , abaixo da transição vítrea e para amostra dopada com 4,5 wt% de AgNO_3 foi feito tratamento a 470°C , portanto acima da transição vítrea.

Para excitação de 355 nm, apresentada na figura 2.33, a amostra com 4 wt% de prata apresentou aumento de luminescência para a emissão centrada em 600 nm quando tratada por 13 horas indicando aumento da concentração de *nanoclusters* de prata. Para tempos de tratamento maiores de 48h ocorre diminuição considerável da luminescência indicando redução da concentração de *nanoclusters*, em decorrência da evolução para nanopartículas metálicas.

Figura 2.33 – Espectro de emissão para matriz vítrea GP, dopada com 4 wt% de AgNO_3 para diferentes tempos de tratamento à temperatura de 420°C .

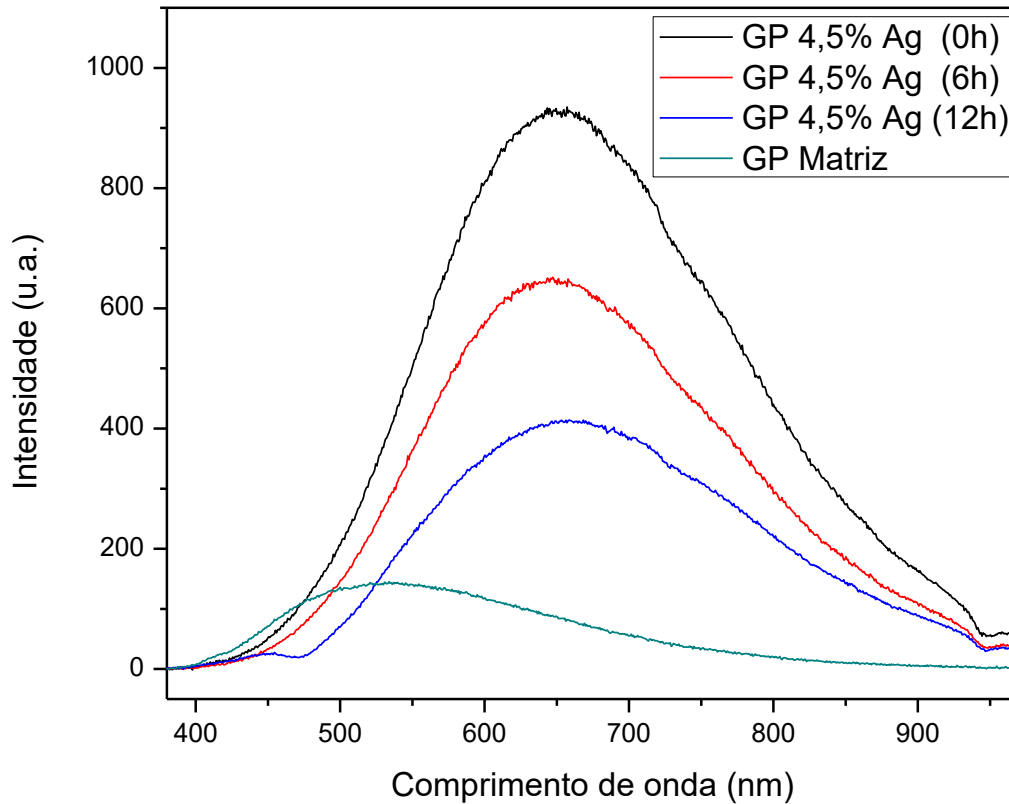


Fonte: Miretzcky L. M. (2021) [56]

Para a amostra dopada com 4,5 wt% de AgNO_3 , tratada termicamente a 470°C , acima da temperatura de transição vítrea, observa-se uma diminuição da emissão quando tratada por apenas 6 horas (figura 2.34); para tratamento térmico maior de 12h a diminuição da luminescência torna-se ainda maior e apresenta queda de aproximadamente ~60%. Diminuição de emissão de similar magnitude é observada apenas para amostra tratada a 420°C por 49 horas.

Assim para tratamento a 420°C é preciso intervalo de tempo maior para que ocorra a diminuição da concentração de *nanoclusters* e consequente formação de nanopartículas metálicas.

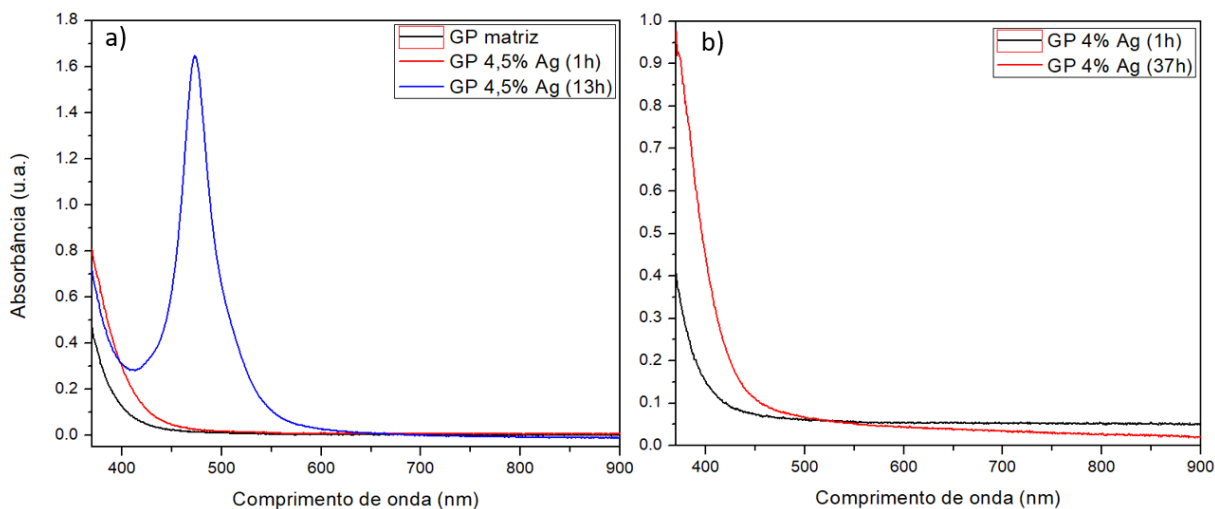
Figura 2.34 – Espectro de emissão para matriz vítrea GP, dopada com 4,5 wt% de AgNO₃ para diferentes tempos de tratamento à temperatura de 470°C.



Fonte: Miretzcky L. M. (2021) [56]

A evolução dos *nanoclusters* de prata para nanopartículas metálicas pode ser comprovada através das medidas de absorvância, onde a formação de nanopartículas pode ser vista pela banda de absorção referente à ressonância de *plasmons* superficiais. Isto pode ser observado na figura 2.35(a), onde há o surgimento da banda de *plasmons* para a amostra dopada com 4,5 wt% de AgNO₃ quando tratada a 13 horas. Para a amostra com 4 wt% de prata, (figura 2.35(b), mesmo para longos tempos de tratamento a formação da banda plasmônica não é observada indicando que não há formação de nanopartículas metálicas para este intervalo de tempo de tratamento. Assim uso da temperatura de tratamento superior à de transição vítrea aumenta a possibilidade de formação de nanopartículas metálicas. De forma análoga, temperaturas de tratamento inferiores à de transição vítrea favorecem a formação de *nanoclusters* de prata.

Figura 2.35 – Espectro de absorção de vidros GP para diferentes tempos de tratamento onde a) e b) amostras dopadas com 4,5 e 4 wt% de AgNO_3 para temperaturas de tratamento de 470 e 420°C, respectivamente.

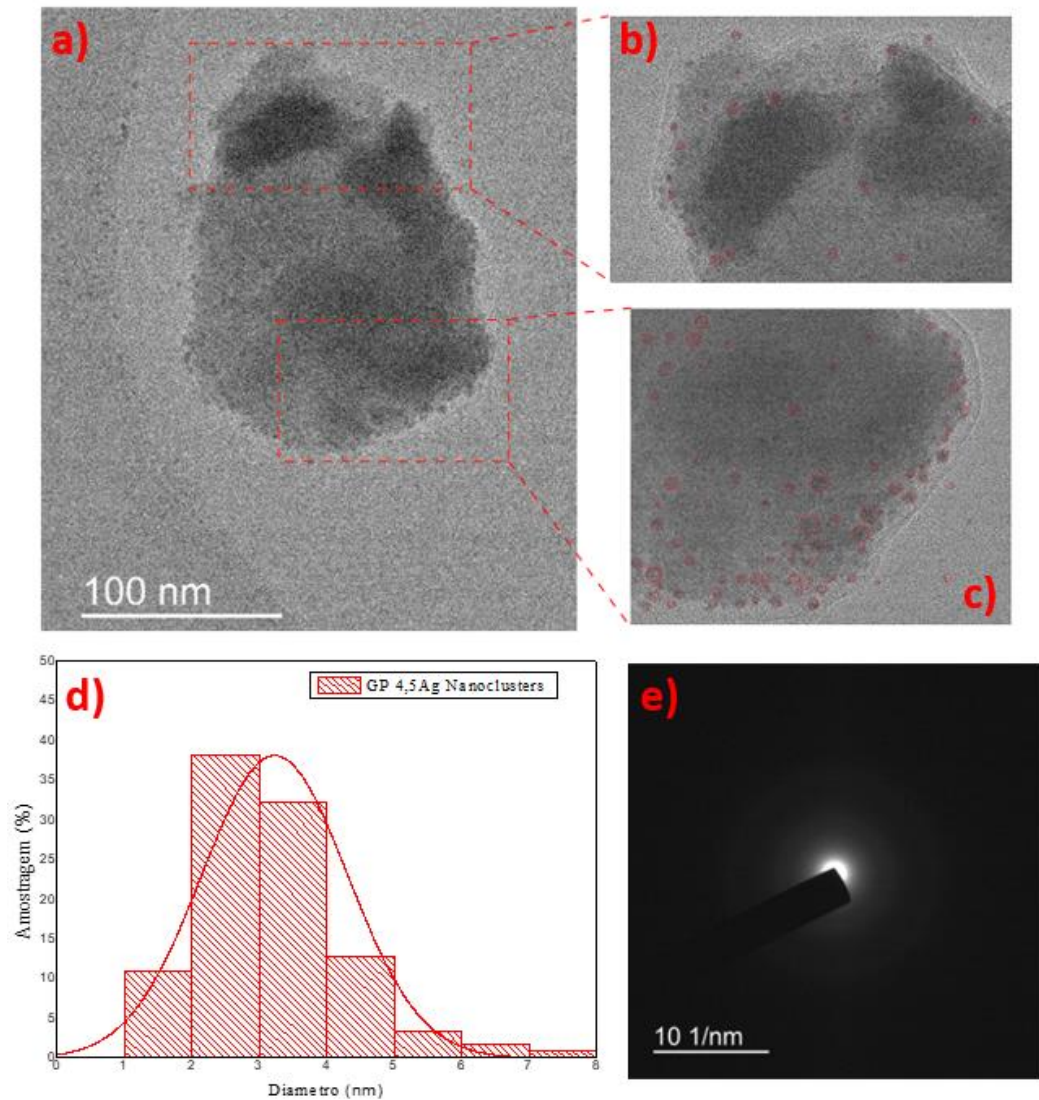


Fonte: Miretzcky L. M. (2021) [56]

Técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons foram realizadas nas amostras com 4,5 wt% de AgNO_3 com tempo de tratamento de 1h, para comprovar as dimensões e características amorfas dos *nanoclusters* de prata.

A figura 2.36 apresenta as imagens obtidas onde é possível obter os tamanhos dos *nanoclusters* dispersos na matriz. Através do histograma em 2.36(d), pode-se verificar o tamanho médio dos *nanoclusters* de 3 nm. A difração de elétrons na figura 2.36(e) apresenta apenas os anéis difusos de difração, demonstrando a ausência de ordem cristalina. Estes resultados do grupo foram fundamentais e nortearam a presente dissertação levando-nos a tratar as amostras em temperatura inferior à de transição vítrea e ainda menor do que a usada no trabalho do grupo discutido neste capítulo. Assim optamos por utilizar 400°C, como será visto.

Figura 2.36 – a), b) e c) imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra dopada com 4,5 wt% de AgNO_3 , d) distribuição dimensional dos *nanoclusters* de prata e e) Imagem de difração de elétrons.

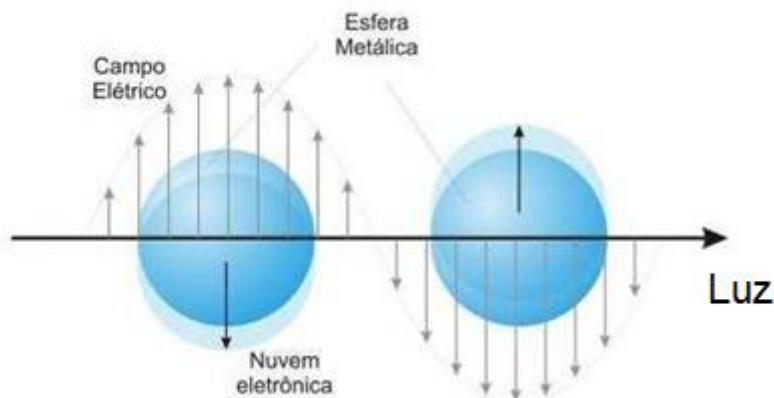


Fonte: Miretzky L. M. (2021) [56]

2.6 Nanopartículas metálicas

Nanopartículas metálica (MNP) têm diâmetro no intervalo de 1-100 nm sendo principalmente caracterizadas pela presença do fenômeno de *plasmons* superficiais. Este fenômeno ocorre devido à interação da nanopartícula metálica com onda eletromagnética externa associada a radiação incidente levando os elétrons livres da banda de condução do metal a oscilarem coletivamente. Estes fenômenos apresentam aplicação nas áreas de fotônica, biomedicina e eletrônica [4,6-8,29,57-61].

Figura 2.37 – Representação do fenômeno de plasmon superficial demonstrando o deslocamento da nuvem eletrônica em função de um campo elétrico incidente.



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

As bandas de absorção decorrentes do fenômeno de oscilações plasmônicas dependem de diferentes fatores como o tipo de metal, hospedeiro, tamanho e formato das nanopartículas. Para partículas esféricas, a banda de absorção encontra-se entre 300 a 450 nm, para pentagonais entre 500 e 600 nm e para triangulares, entre 600 e 750 nm [59].

Com o aumento dimensional das nanopartículas a banda de absorção do *plasmon* desloca-se para comprimentos de onda maiores. Para nucleação através de tratamento térmico, o formato e dimensão das nanopartículas é diretamente dependente do tempo e temperatura utilizados no tratamento térmico [59].

A luminescência dos íons de terra-rara pode ser amplificada pelo aumento do campo local existente ao redor das nanopartículas metálicas que aumenta a densidade de íons excitados quando posicionadas nas vizinhanças das nanopartículas metálicas em distâncias compreendidas entre 5 até 20 nm dos íons de terras-raras. Para distâncias menores temos a diminuição da luminescência com transferência da energia dos íons de terras raras para as nanopartículas metálicas. O aumento do campo local é significativamente maior para nanopartículas facetadas em comparação com as esféricas.

A frequência da radiação incidente tem papel importante: quando se encontra fora da ressonância dos *plasmons* temos somente o efeito do campo local contribuindo para aumento da luminescência; quando radiação incidente estiver em ressonância, haverá a transferência de energia absorvida pelas nanopartículas metálicas para os íons de terras-raras, que pode contribuir para aumento da luminescência juntamente com o efeito do campo local. Obviamente

estes efeitos contribuirão positivamente para a luminescência se as nanopartículas estiverem localizadas de 5 até 20 nm dos íons [6,60].

De qualquer forma o maior aumento da luminescência poderá ocorrer quando houver ressonância entre a frequência de excitação com a dos *plasmons* e com a dos íons de terras raras. Inclusive já foi reportado na literatura que as luminescências mais engrandecidas pelas nanopartículas são aquelas cujas frequências têm maior proximidade com a dos *plasmons* [7].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Produção de amostras

O sistema vítreo desenvolvido para a produção das amostras neste trabalho foi feito à base de GeO_2 , com diferentes concentrações, de óxidos metálicos usados para nucleação das nanopartículas. O vidro produzido pertence ao sistema binário abaixo mostrado:

- Sistema Binário (GP) – 41% GeO_2 - 59% PbO

As amostras produzidas sem dopante são designadas por GP (G refere-se ao germânio e o P ao chumbo). Foram preparadas também amostras com óxido de túlio (Tm^{3+}), óxido de itérbio (Yb^{3+}) com e sem AgNO_3 , cabe acrescentar que estaremos designando MNC por metal *nanocluster* e MNP por nanopartícula metálica a partir do presente capítulo.

A tabela 3.1 apresenta as concentrações dos dopantes utilizados em percentual de massa. As amostras foram produzidas usando 1200 °C para fusão e foram tratadas em 400 °C para a formação de MNCs da prata. Todas amostras preparadas com AgNO_3 necessitaram de agitação com vareta de sílica para auxiliar na homogeneidade. A tabela a seguir apresenta todas amostras estudadas neste trabalho.

Tabela 3.1 - Amostras produzidas com concentração (% peso) dos dopantes. (continua)

Tm_2O_3	Yb_2O_3	AgNO_3	Tempo de tratamento (horas)
0%	0%	2,25%	1
0%	0%	2,25%	13
0%	0%	2,25%	25
0%	0%	4,5%	1
0%	0%	4,5%	13
0%	0%	4,5%	25
1,5%	0%	0%	1
1,5%	0%	2,25%	1
1,5%	0%	2,25%	13
1,5%	0%	4,5%	1
1,5%	0%	4,5%	13

(conclusão)			
Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	AgNO ₃	Tempo de tratamento (horas)
1,5%	2%	0%	1
1,5%	2%	2,25%	1
1,5%	2%	2,25%	13
1,5%	2%	4,5%	1
1,5%	2%	4,5%	13

Fonte: Autor

Na produção destas amostras foram utilizados cadinhos de alumina (Al₂O₃) de alta pureza (99,999%) para a fusão dos reagentes devido a sua resistência a altas temperaturas e ao choque térmico. Os cadinhos usados estão na Figura 3.1.

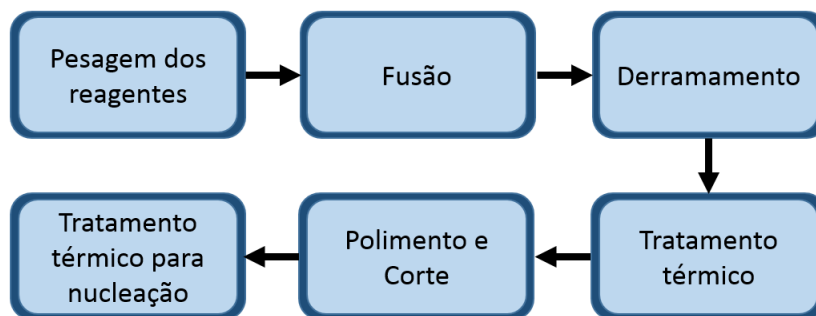
Figura 3.1 – Cadinhos de alumina de alta pureza.



Fonte: Autor

O fluxograma das etapas de processo para a produção das amostras é demonstrado na figura 3.2.

Figura 3.2 – Fluxograma das etapas de produção das amostras.



Fonte: Autor

3.1.1 Pesagem dos reagentes

Primeiramente, a produção inicia com a limpeza dos béqueres selecionados especificamente para cada reagente referente à composição do material vítreo como mostra a figura 3.3. Esta limpeza é realizada com álcool isopropílico para remoção de impurezas providas do ambiente. Os reagentes usados com pureza de 99,999% estão na figura 3.4.

Figura 3.3 – Béqueres específicos para Yb_2O_3 , AgNO_3 , Tm_2O_3 , PbO e GeO_2 correspondente a composição das amostras.



Fonte: Autor

Durante o processo de pesagem é necessária a utilização de máscara, luvas e jaleco para evitar contaminação. Após a limpeza, o béquer é posicionado na balança analítica com precisão de 10^{-4} gramas, mostrada na figura 3.5; em seguida os reagentes de alta pureza são colocados cuidadosamente para determinação da massa. Esse procedimento é realizado separadamente para cada reagente. No caso do nitrato de prata (AgNO_3), por ser fotossensível, a pesagem é feita em uma sala com baixa iluminação.

Figura 3.4 – Reagentes de alta pureza utilizados na produção das amostras.



Fonte: Autor

Após a pesagem, os compostos são misturados, para homogeneização em um cadinho de alumina.

Figura 3.5 – Balança analítica utilizada no processo de pesagem de reagentes.



Fonte: Autor

3.1.2 Fusão

Nesta etapa, os reagentes misturados são levados para fusão em um forno elétrico modelo 1800 3P-S da EDG de atmosfera não controlada, que é configurado para aquecer até a temperatura adequada, conforme mostra a figura 3.6.

Figura 3.6 – Forno elétrico utilizado neste trabalho para fusão dos reagentes à temperatura próxima de 1200 °C.



Fonte: Autor

Quando o forno atinge a temperatura desejada o cadinho é levado para o interior do mesmo; durante procedimento é necessário o uso de luvas que suportem elevadas temperaturas e uma pinça com ponta de platina para manusear o cadinho até o forno (figura 3.7).

Figura 3.7 – Luvas térmicas e pinça com ponta de platina utilizado para o manuseio do cadinho com reagentes nos fornos de alta temperatura.



Fonte: Autor

O cadinho permanece no forno durante um determinado intervalo de tempo; para as amostras contendo prata, é utilizada uma vareta de silicato para agitar os reagentes durante o processo visando otimização da homogeneidade e atenuação da formação de estrias no vidro. Foi usada uma temperatura de 1200 °C para fundir os reagentes, durante período de 1 hora.

3.1.3 Derramamento

Antes de iniciar essa etapa, o molde de latão (figura 3.8) é devidamente lixado e lavado com água DI para retirar certas impurezas. É necessário fazer o pré-aquecimento do molde a temperatura de 400 °C, para evitar o trincamento da amostra devido ao choque térmico.

Figura 3.8 – Molde de latão ajustado para produção de amostra.



Fonte: Autor

Após o período de fusão, a massa fundida é vertida em um molde de latão pré-aquecido. Este processo causa um choque térmico no material que o resfria e o solidifica rapidamente. Para que o vidro não quebre ou apresente trincas após o resfriamento rápido, a amostra é levada a um forno para tratamento térmico a fim de reduzir o stress interno.

Figura 3.9 – Massa fundida sendo vertida em molde de latão.



Fonte: Autor

3.1.4 Tratamento térmico

Logo depois de ser vertida, a amostra é levada para outro forno (mesmo modelo utilizado na fusão) para tratamento térmico. A temperatura usada nesta etapa é de 400 °C.

O tratamento térmico é uma etapa extremamente importante para aliviar as tensões internas formadas no vidro. Essa etapa é finalizada com o resfriamento do forno: amostra continua dentro do mesmo até que a temperatura ambiente seja atingida.

3.1.5 Polimento e corte

Após a conclusão do tratamento térmico, o vidro pode ser retirado do forno para iniciar o polimento do mesmo. O polimento é uma etapa fundamental para deixar a amostra vítrea em um formato apropriado para efetuar as devidas caracterizações; o paralelismo entre as faces também é fundamental e tem que ser considerado nesta etapa. O material utilizado nessa fase é uma politriz Fortel modelo PLFDV (figura 3.10), com lixas d'água de diferentes granulações (320,400,600,1200 e 2000) e suspensão de óxido de alumínio (9,5 μ m). As lixas de menor

granulometria removem mais material portanto são usadas para reduzir as dimensões da amostra para $10,6 \times 9,6 \times 3,2 \text{ mm}^3$ e as lixas maiores bem como a suspensão de óxido de alumínio removem menos material; assim elas são utilizadas para fazer os últimos ajustes até que seja adquirida a dimensão próxima a $10,0 \times 9,0 \times 2,5 \text{ mm}^3$, adequada para realização do corte.

Figura 3.10 – Politriz Fortel PLFDV utilizada no polimento das amostras produzidas.



Fonte: Autor

A amostra bruta é cortada com uma ferramenta adequada para fraturar a amostra (figura 3.11); em seguida as várias amostras são polidas até as dimensões finais desejadas de $10,0 \times 4,0 \times 2,5 \text{ mm}^3$.

Figura 3.11 – Ferramentas de corte de vidro onde a superior apresenta corte por ponta fixa diamantada e inferior por lâmina rotativa.



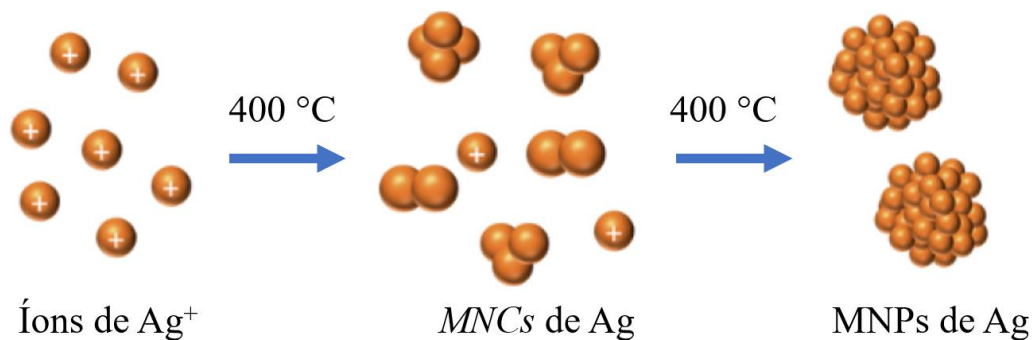
Fonte: Autor

3.1.6 Tratamentos térmicos para formação de *nanoclusters* de Ag

Para que seja realizada a formação dos MNCs é necessário fazer tratamentos térmicos adicionais.

As amostras que contém AgNO_3 em sua composição foram submetidas a ciclos de tratamento de 12 horas cada. O tratamento tem a finalidade de formar os MNCs bem como as MNPs. A figura a seguir apresenta de forma esquemática a redução térmica dos íons de Ag^+ com formação de MNCs (alguns aglomerados de Ag^+ e algumas dezenas de Ag^0) e a consequente nucleação das MNPs normalmente formadas por várias dezenas de Ag^0 . Neste trabalho realizamos tratamentos inferior a temperatura de transição vítrea ($400\text{ }^\circ\text{C}$). Tratamentos realizados em temperaturas superiores à da transição vítrea reduzem a viscosidade do material e aumentam a mobilidade dos íons e favorecem a formação das nanopartículas; tratamentos em temperaturas inferiores à da transição aumentam a viscosidade e reduzem a referida mobilidade, aumentando a probabilidade da formação de MNCs de prata.

Figura 3.12 – Representação da nucleação de íons de prata proveniente do tratamento térmico.



Fonte: Adaptado de Schröder et al. [62]

3.2 Técnicas de caracterização

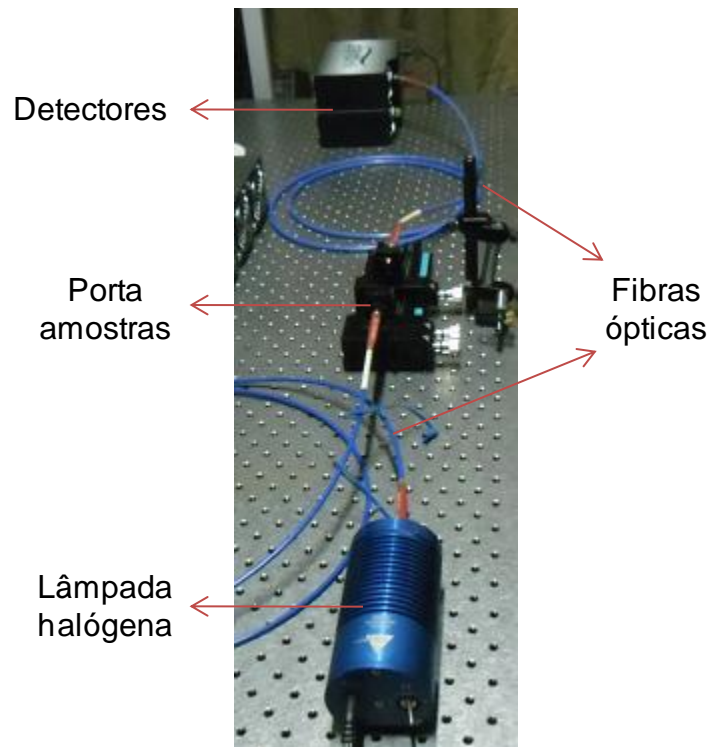
3.2.1 Absorção

O método da medida de absorção óptica é utilizado para comprovar a incorporação dos íons de TR na forma trivalente e medir as bandas de absorção associadas às MNPs metálicas. A luz de uma lâmpada halógena que passa por uma fibra óptica é direcionada para o suporte da amostra, incidindo na amostra, que absorve determinados comprimentos de onda que depende dos dopantes presentes na amostra. A luz que atravessa a amostra segue por outra fibra óptica

e é direcionada para um detector que converte o espectro que então é processado pelo computador, realizando assim a análise dos dados.

Na figura 3.13 é mostrado o arranjo usado para estas medidas, realizadas no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP).

Figura 3.13 – Arranjo para medição da absorção óptica.



Fonte: Garcia, J. A. M. (2018). [61]

3.2.2 Emissão

As medidas de emissão óptica tem a função de verificar e comprovar os fenômenos de luminescência provenientes dos íons de terras-raras bem como a influência dos MNCs.

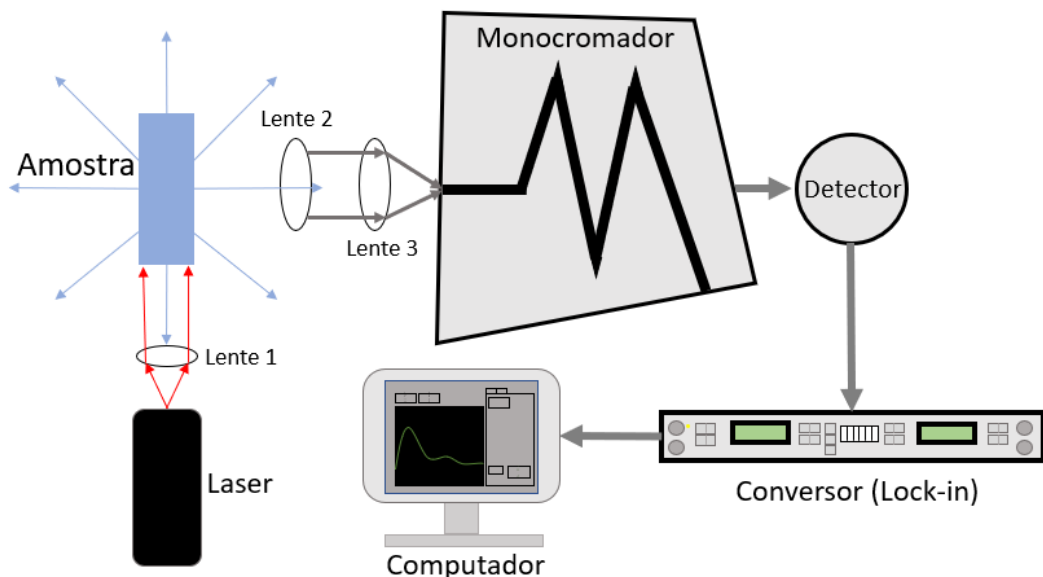
Para realizarmos as medidas de emissão no visível foram utilizados quatro distintos arranjos experimentais dos quais três foram montados no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP); um deles refere-se ao arranjo com laser de diodo operando em 405nm, o outro a um arranjo com lâmpada comercial UV de 365nm e ainda um arranjo adaptado com um fluorímetro. Foi ainda usado um arranjo montado no Centro de Lasers e Aplicações (CLA) do Instituto de

Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN) para medidas com laser oscilador paramétrico óptico (OPO) com excitação em 355 e 410 nm. Passaremos a descrevê-los.

3.2.2.1 Arranjo experimental para medidas de emissão com laser diodo 405nm

O arranjo experimental montado com laser de diodo operando em 405nm, está representado na figura 3.14. O feixe incidente é colimado por uma lente, de modo que a amostra seja bombeada perpendicularmente à direção de detecção. A luz emitida pela amostra é colimada por outra lente e passa pelo monocromador. O monocromador separa os comprimentos de onda e os envia para um detector de acordo com sua grade (visível ou infravermelho). Para o espectro visível é utilizado uma fotomultiplicadora, e para o espectro infravermelho, um detector de germânio. O sinal analógico gerado pelo detector, é enviado para um conversor (*lock-in*) que o converte em sinal digital; finalmente onde os dados são enviados a um computador. De forma a garantir as mesmas condições de medida, as amostras são sempre medidas juntas após a realização dos devidos alinhamentos [29,57].

Figura 3.14 – Representação do arranjo experimental para medidas de emissão óptica com laser de diodo operando em 405nm.



Fonte: Autor

As medidas de emissão variam de acordo com o modo de excitação e o espectro de emissão da TR. O espectro de emissão é uma medida da intensidade de luminescência emitida em função do comprimento de onda ou frequência para uma dada intensidade de excitação. Para realizar as medidas de emissão na região do infravermelho foram então excitadas em 405

nm as amostras com íons de Tm^{3+} e MNCs de prata bem como as codopadas com íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} com e sem MNCs de prata.

3.2.2.2 Arranjo experimental para medidas de emissão com lâmpada UV

Utilizando como excitação lâmpada comercial UV foram obtidos resultados através de arranjo representado na figura 3.15. Neste arranjo uma lâmpada UV, operando em 365nm é focalizada na amostra a ser analisada por uma lente localizada em um pedestal. A emissão da amostra é então coletada por uma segunda lente que é acoplada a uma fibra óptica conectada a um espectrômetro que detecta sinal visível (*OceanOptics*, modelo QE65 PRO). Finalmente os dados são analisados por um computador e os espectros de emissão são então obtidos por meio do software *SpectraSuite*. Estas medidas foram realizadas na região de 400-700 nm para as amostras somente com MNCs de prata, dopadas com íons de Tm^{3+} e codopadas com íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} , com e sem MNCs de prata. Vale ressaltar também que a banda de excitação da lâmpada UV é larga, permitindo que espécies que absorvem comprimentos de onda que se encontram dentro da banda sejam excitados. A banda da lâmpada pode ser observada na figura 3.16 e também se salienta que esta lâmpada apresenta sinais na região do vermelho e infravermelho próximo que podem vir a atrapalhar e a somar-se as curvas de emissão das amostras. A solução para a filtragem destes sinais não foi completada até a conclusão deste trabalho.

Figura 3.15 – Representação do arranjo experimental para medidas de emissão óptica para excitação com lâmpada comercial UV.

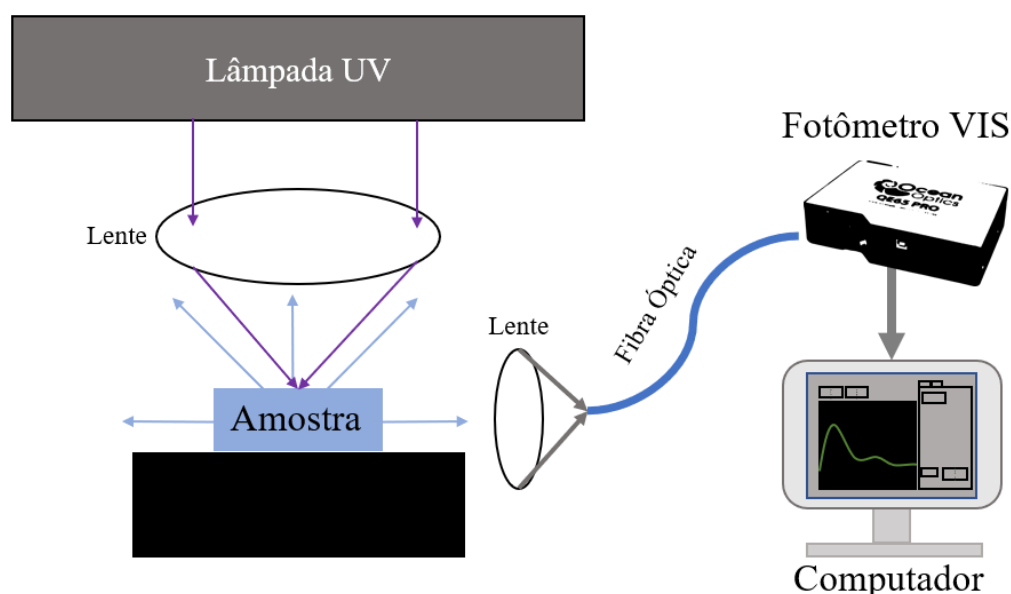
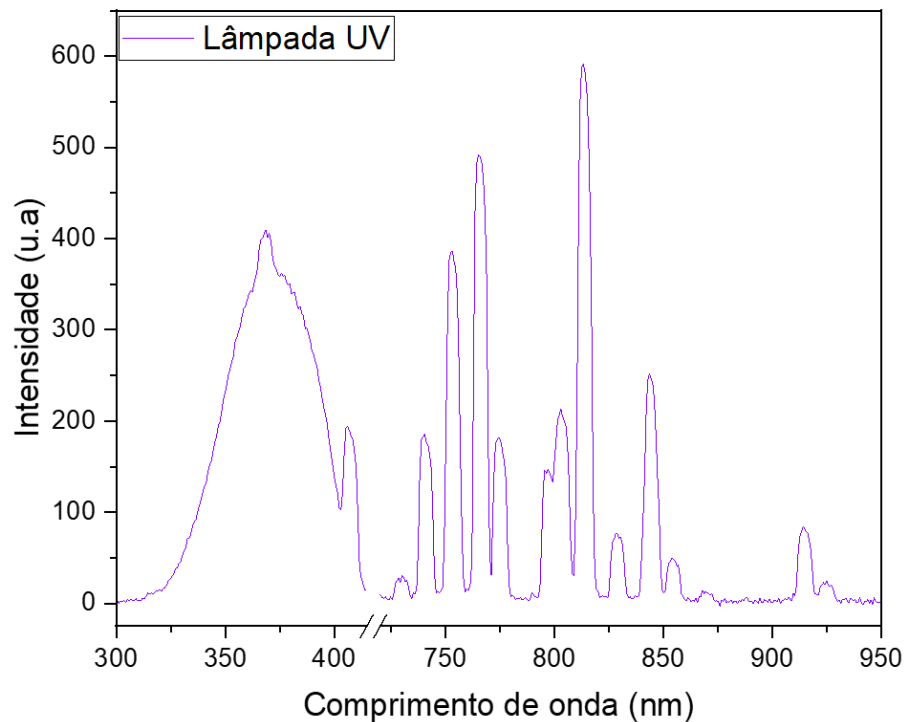


Figura 3.16 – Espectro de emissão da lâmpada comercial UV utilizada para excitar as amostras.



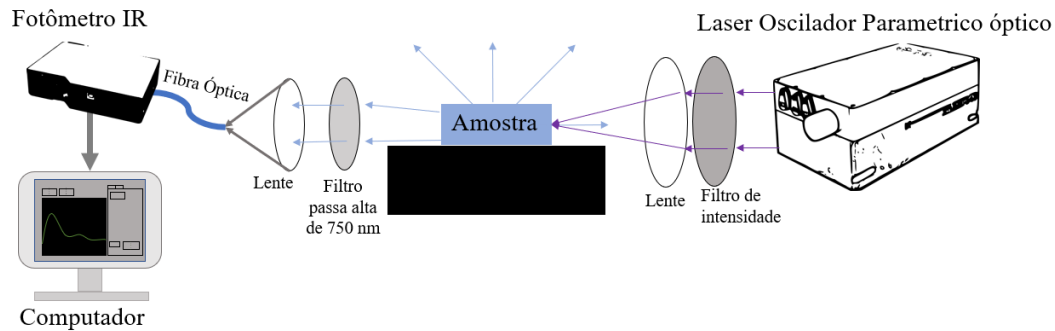
Fonte: Autor

3.2.2.3 Arranjo experimental para medida de emissão com laser OPO

Para medidas das emissões na região do IR foram feitas excitações em 355 e 410 nm com um laser oscilador paramétrico óptico (OPO), OPOTEK INC. modelo Opollete™ HE 355LD bombeando com o terceiro harmônico de um laser *Q-switched* de Nd:YAG, com largura de pulso de 5 ns e repetição de 20 Hz. Estas medidas foram feitas por conta das restrições no nosso fluorímetro para medir emissões dos íons de Yb^{3+} no intervalo de 900-1200 nm quando excitado em 355 e ~ 400 nm. O arranjo utilizado pode ser observado na figura 3.17. Neste arranjo o feixe do laser é focalizado na amostra situada em um suporte fabricado com impressora 3D, através de um filtro de intensidade e uma lente. O sinal da amostra é capturado por uma lente acoplada a um filtro passa alta de 750 nm para filtrar segundos e terceiros harmônicos da excitação; uma fibra óptica é conectada a um espectrômetro para detectar sinal de IR. A cada alteração de amostra, um *powermeter* é utilizado para garantir uma potência constante que evite que a amostra seja queimada. Desta forma por meio deste arranjo foram então medidas com excitações em 355 e 410 nm (intervalo de 800 à 1200 nm), as amostras dopadas com íons de Tm^{3+} e codopadas com íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} com e sem MNCs de prata,

respectivamente. Além disto os resultados destas medidas, para excitação em 410 nm, complementaram as medidas realizadas com laser de diodo operando em 405 nm

Figura 3.17 – Representação do arranjo experimental para medidas de emissão óptica para excitação com laser oscilador paramétrico óptico.



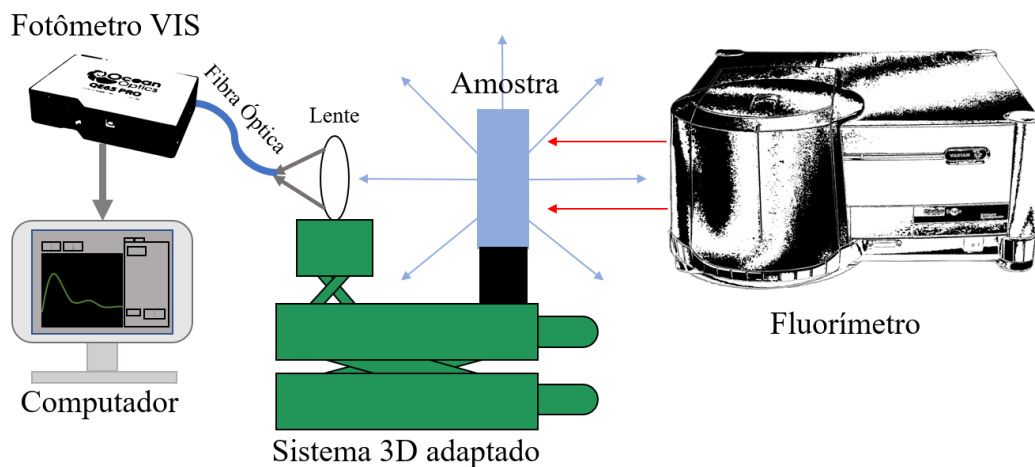
Fonte: Autor

3.2.2.4 Medidas de emissão realizadas com fluorímetro

Um último arranjo para análise de emissão das amostras foi montado utilizando um fluorímetro Varian Cary Eclipse, apresentando na figura 3.18. Este arranjo foi montado com o objetivo de obter espectros de emissão das amostras quando excitadas com diferentes comprimentos de onda. Em função das limitações do equipamento com limite de varredura de seu monocromador interno com alcance até 650 nm, e para obter os espectros que compreendem as regiões do UV (~200nm) até o IR próximo (~900nm), foi feita uma adaptação com impressora 3D para a utilização do espectrômetro mencionado anteriormente, conforme mostra a figura 3.18. Foi desenvolvido um arranjo formado por uma porta amostra produzido com impressora 3D com movimento livre tridimensional, tanto da amostra quanto da lente a fim de posicioná-la no ponto focal ideal da fonte de excitação (lâmpada do fluorímetro); assim por meio do ajuste de espelhos e fendas, arranjo interno e inerente do fluorímetro, consegue-se selecionar um comprimento de onda específico da lâmpada para excitar a amostra. Após passar pela amostra o sinal é coletado por uma lente acoplada a uma fibra que o leva ao espectrômetro para, em seguida, ser conduzido ao computador. Ressalta-se que as potências referentes aos diferentes comprimentos de excitação não são uniformes e por este motivo os resultados de emissão são apresentados normalizados; além disso para a utilização consistente de nosso fluorímetro, a largura da fenda de excitação encontra-se em 10nm e para valores de fenda menores foi observada a ausência do feixe de saída para alguns comprimentos de onda de

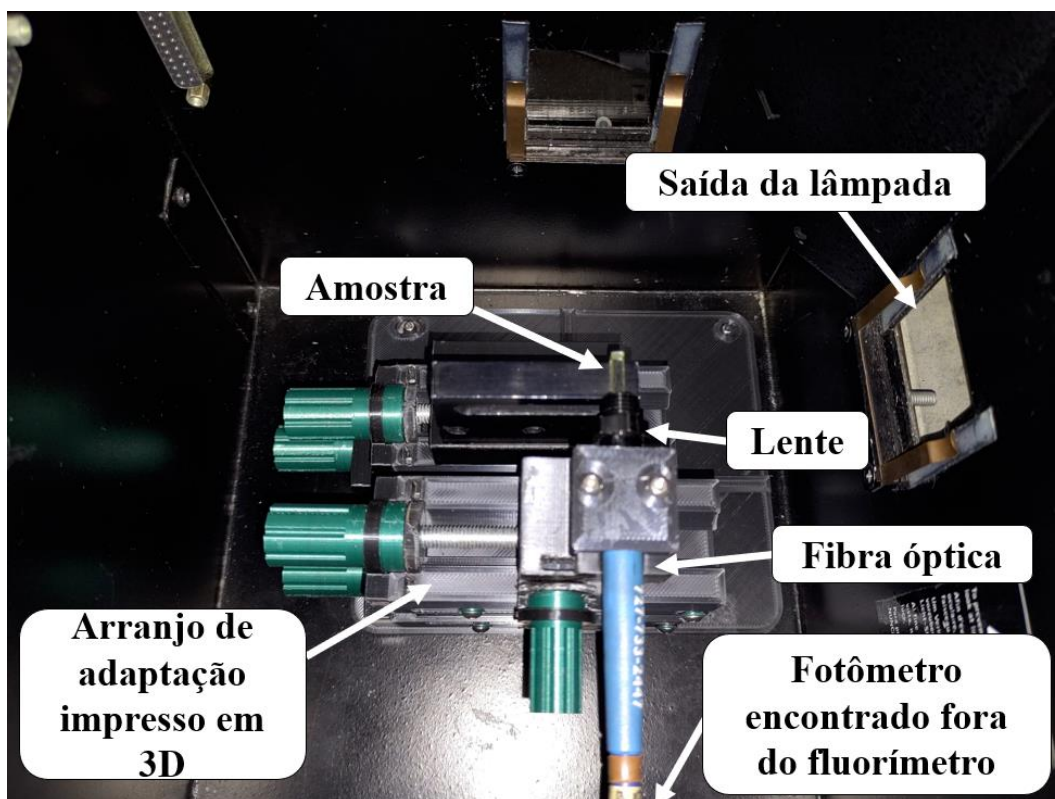
excitação. Estas medidas foram feitas para as amostras somente com MNCs de prata (excitação no intervalo 340 - 400 nm), e com excitações em 380 e 410 nm.

Figura 3.18 – Representação do arranjo experimental usado para medidas de emissão óptica usando como fonte de excitação uma lâmpada de xenônio interna do fluorímetro.



Fonte: Autor

Figura 3.19 – Foto do interior do fluorímetro apresentando o arranjo adaptado para integrar fluorímetro com fotômetro VIS.



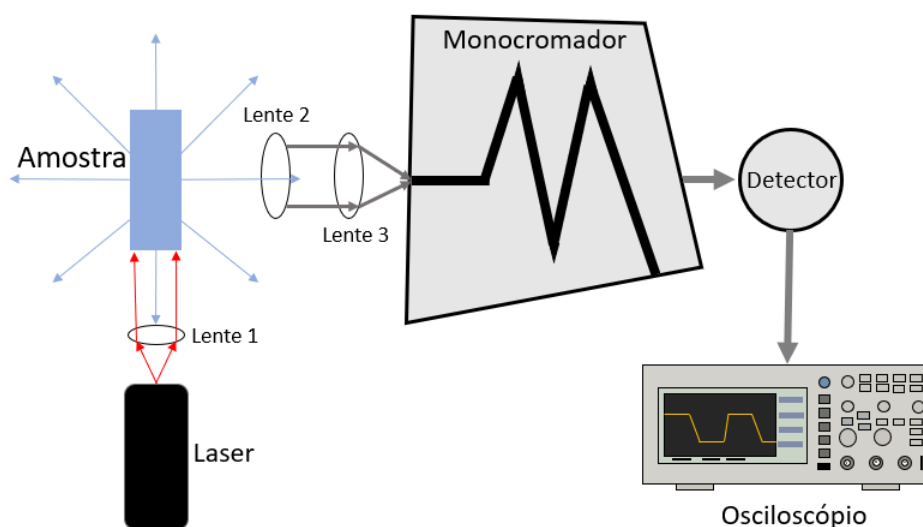
Fonte: Autor

3.2.2.5 Medidas de tempo de vida

Medidas de tempo de vida foram realizadas com os arranjos anteriormente descritos formados pelo laser de diodo operando em 405nm (4.2.2.1) e fluorímetro (4.2.2.4). Esta medida é realizada com excitação por um tempo controlado e uma vez cessada mede-se a emissão em comprimentos de onda específicos que ocorrem no intervalo entre um pulso de excitação e outro seguinte. O tempo no qual ocorre o decaimento nos permite compreender as transições energéticas entre as espécies emissoras em dadas transições correspondentes as emissões. Entende-se que, para a redução do tempo de vida relacionado a uma espécie, há a transferência de energia desta para uma segunda; por outro lado aumento do tempo de vida é resultado de recepção de energia por parte de espécies vizinhas.

Para a coleta de tempo de vida de decaimento no arranjo excitado com laser de diodo de 405nm foi utilizado o arranjo representado na figura 3.20; este arranjo é similar ao arranjo demonstrado anteriormente, porém, o sinal captado pelo detector no monocromador é direcionado a um osciloscópio que obtém as curvas de decaimento através da análise temporal do sinal cujos dados são obtidos diretamente pelo osciloscópio. Neste arranjo foram medidos os tempos de vida dos íons de Yb^{3+} e Tm^{3+} na região do infravermelho; para as amostras dopadas com íons de Tm^{3+} e codopadas com íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} e com MNCs de prata foram medidos tempos de vida dos íons de Tm^{3+} . O tempo de vida dos íons de Yb^{3+} foi medido para as amostras codopadas com íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} , com MNCs de prata.

Figura 3.20 – Representação do arranjo experimental para medidas de tempo de vida para laser de diodo operando em 405nm.

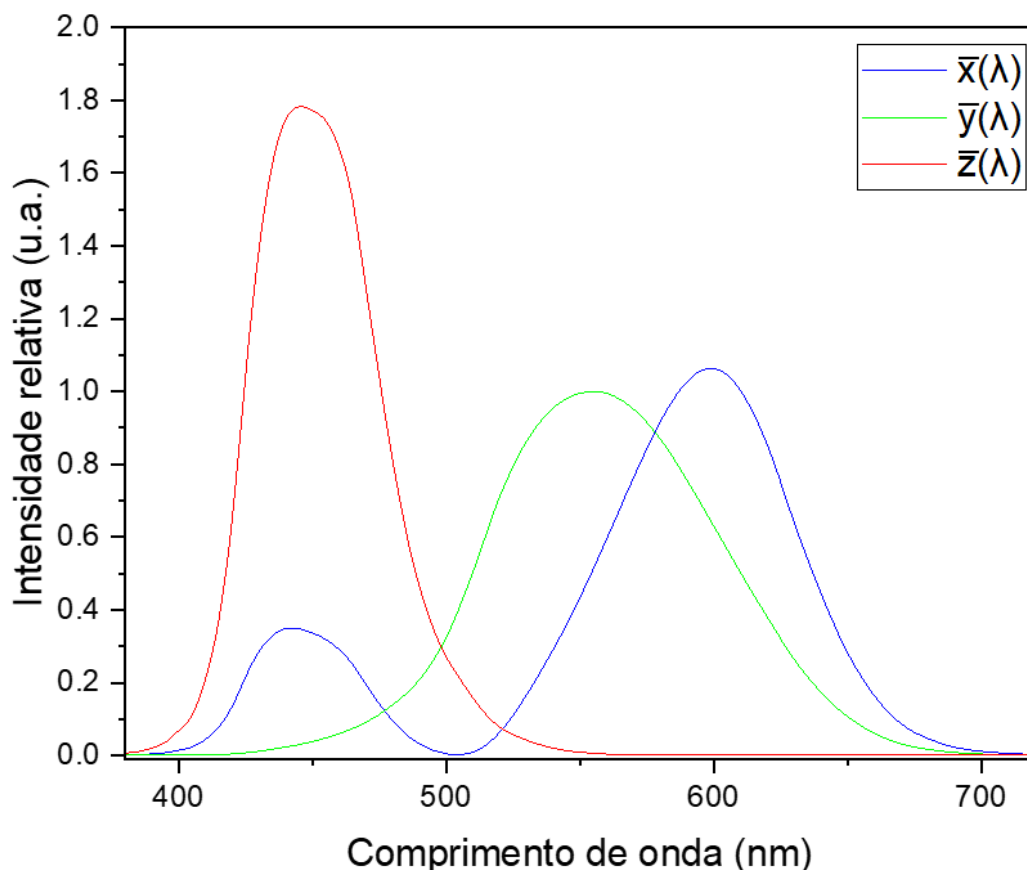


Para o arranjo com fluorímetro foi utilizado o arranjo anteriormente mostrado para medidas de emissão, porém para recepção do sinal foi utilizado o monocromador interno do equipamento cuja limitação, só permitiu medidas no intervalo de 300-650 nm. Foram feitas com este arranjo medidas do tempo de vida dos MNCs de prata com excitações em 380 e 400 nm e detecção do sinal em 600nm, para amostras somente com MNCs de prata, dopadas com íons de Tm^{3+} e codopadas com íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} , com MNCs de prata.

3.2.2.6 Diagrama de Cromaticidade

Em 1931 a comissão internacional de iluminação (CIE) realizou estudos experimentais para identificar a forma na qual o olho humano detecta cores obtendo assim relações matemáticas entre as células cones dos olhos e os comprimentos de onda observados, como demonstrado na figura 3.21 onde são apresentadas as três funções de sensibilidade de cores do olho humano.

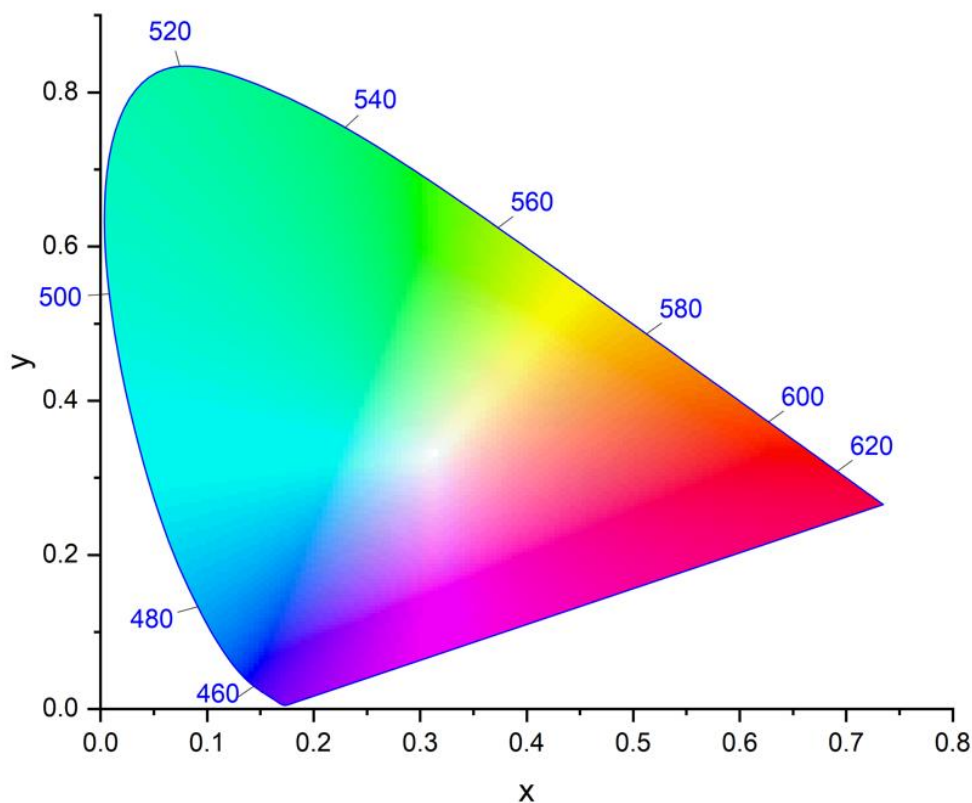
Figura 3.21 – Curva de cores XYZ padrão CIE para os vetores $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$



Através da obtenção das sensibilidades foi então desenvolvido um diagrama que relaciona as três funções em posições cartesianas em uma figura bidimensional. Na figura 3.22 é apresentado o diagrama de cromaticidade CIE xy de 1931. Neste diagrama nas vizinhanças da região externa da curva, com formato de ferradura encontram-se as cores mais “puras”. Por outro lado, nas regiões internas do diagrama a mistura de diferentes comprimentos de onda. A luz branca pura é representada pelas coordenadas $x=0,33$ $y=0,33$ denominado ponto de isoenergia. Ressalta-se que, o diagrama de cromaticidade é incapaz de demonstrar todas as cores visíveis para o olho humano já que certas cores, como por exemplo o cinza, apresenta coordenadas similares a do branco, porém difere deste último em função da diferença de intensidade ou gama entre as cores o que não é considerado na formação deste diagrama.

Figura 3.22 – Diagrama de cores CIE 1931

CIE 1931



Fonte: Autor

A partir de um espectro de luminescência, se obtém as coordenadas x, y e z do diagrama de cromaticidade através da equação 2 onde as coordenadas x e y são utilizadas para definir a posição no diagrama enquanto a coordenada z, que representa a intensidade luminescente, não é utilizada para este tipo de diagrama.

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (2)$$

As variáveis X, Y e Z utilizadas na equação 2 são obtidas através das integrais do produto dos espectros obtidos pelas curvas de sensibilidade do espectro visível (figura 3.21) com o espectro analisado($\Phi(\lambda)$), como mostrado na equação 3.

$$X = \int d\lambda \Phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) \quad Y = \int d\lambda \Phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) \quad Z = \int d\lambda \Phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) \quad (3)$$

3.2.3. Microscopia eletrônica de Transmissão

A caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é um método que permite obter imagens em alta resolução e maior ampliação quando comparado com microscopias ópticas; permite análise de detalhes mínimos como verificação de defeitos e fases internas de materiais e particulados. Esta técnica também permite realizar estudos cristalográficos através da difração de elétrons.

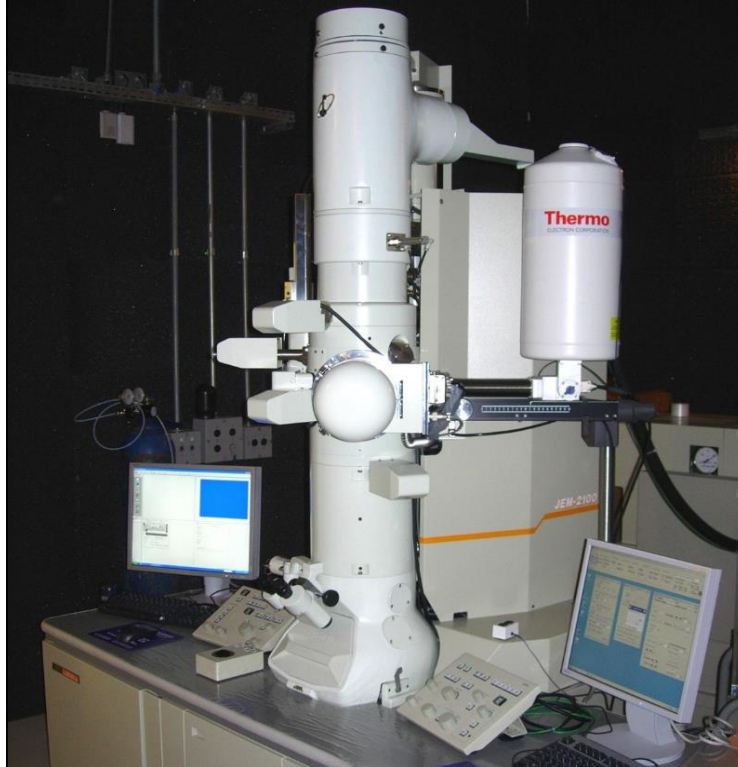
Este método consiste no bombeamento da amostra por um feixe de elétrons originados por um catodo aquecido que emite elétrons que são acelerados pelo anodo e colimadores focalizados sobre a amostra por um arranjo de lentes condensadoras magnéticas; o feixe ao incidir na amostra pode ser difratado ou transmitido. Estes elétrons difratados geram um padrão de Bragg que permite a caracterização das distâncias interplanares dos átomos que compõem o material, resultando assim na obtenção da orientação do plano cristalino, obtido pela difração de elétrons que permite identificar a estrutura cristalina. O microscópio Eletrônico de transmissão possui resolução de aproximadamente 0,2nm, com ampliação de 1.000.000X.

O preparo da amostra para microscopia consistiu em moer em almofariz de ágata uma pequena quantidade do material que, posteriormente, é dispersa em álcool isopropílico ultrapuro (> 99,99%) para que as partículas maiores decantem e restem apenas os particulados menores, que são coletados com uma pipeta e gotejados sobre uma tela de carbono ultrafino; após a secagem do álcool em temperatura ambiente, o material é levado ao microscópio para análise. As partículas metálicas (no caso prata) espalham muito mais o feixe de elétrons do que a matriz vítrea, e por este motivo, podem ser identificadas pelo contraste claro-escuro das micrografias.

Para a obtenção das imagens das MET foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão, modelo Jeol JEM 2100, demonstrado na figura 3.20, em colaboração com o Laboratório Nacional de Nanotecnologia Eletrônica (LNNano)/CNPEM. Também foi usado o

microscópio do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNPEM. Em ambos laboratórios foi utilizado o equipamento de mesmo modelo.

Figura 3.23 – Equipamento TEM JEM 2100 utilizado para microscopia eletrônica de transmissão do LNNano.



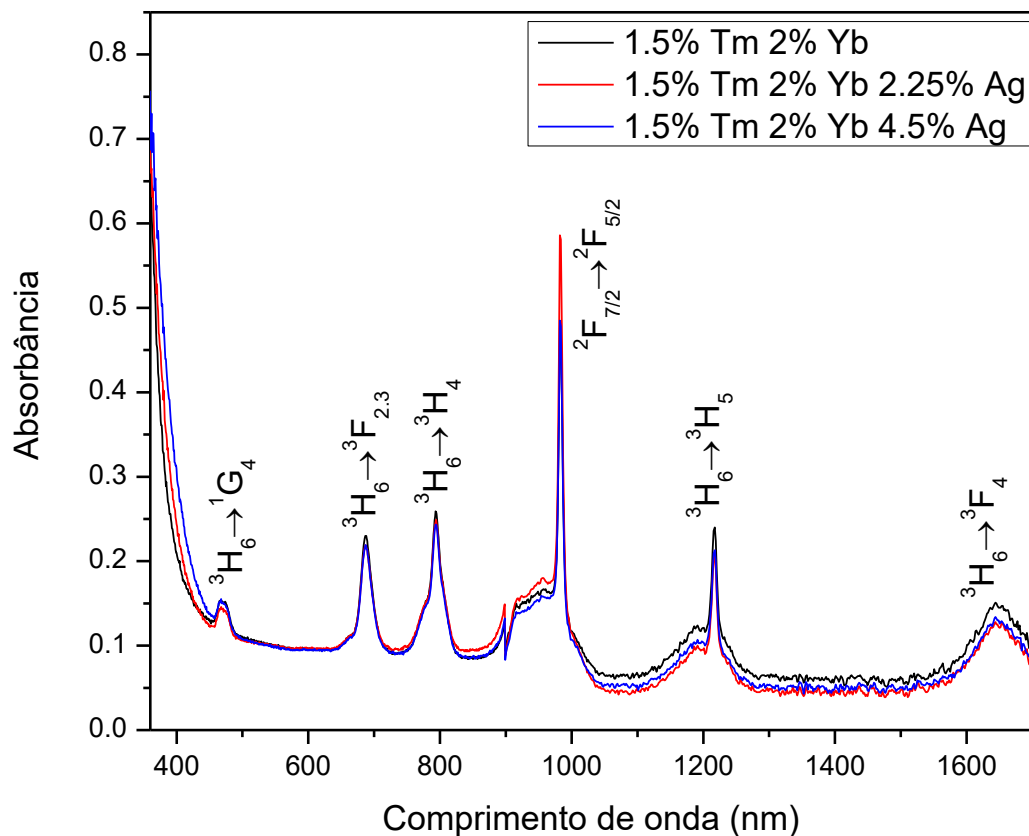
Fonte: Garcia, J. A. M. (2018). [61]

4. Resultados e Discussões

4.2 Resultados de Absorção

Os resultados obtidos a partir do espectro de absorção comprovam que os íons de terras-raras foram incorporados na forma trivalente na matriz vítrea. A figura 4.1 apresenta os espectros de absorbância de amostras produzidas com Tm^{3+} e Yb^{3+} com e sem adição de AgNO_3 para verificar a influência da prata nas bandas de absorção que resultaram na ausência de influência para esta condição de produção tratadas a 400°C por 1h.

Figura 4.1 – Espectro de absorção na região do visível e infravermelho das amostras GPs, dopadas com 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 2,0 wt% de Yb_2O_3 e 2,25 e 4,5 wt% de AgNO_3 .



Fonte: Autor

4.3 Resultados de Emissão

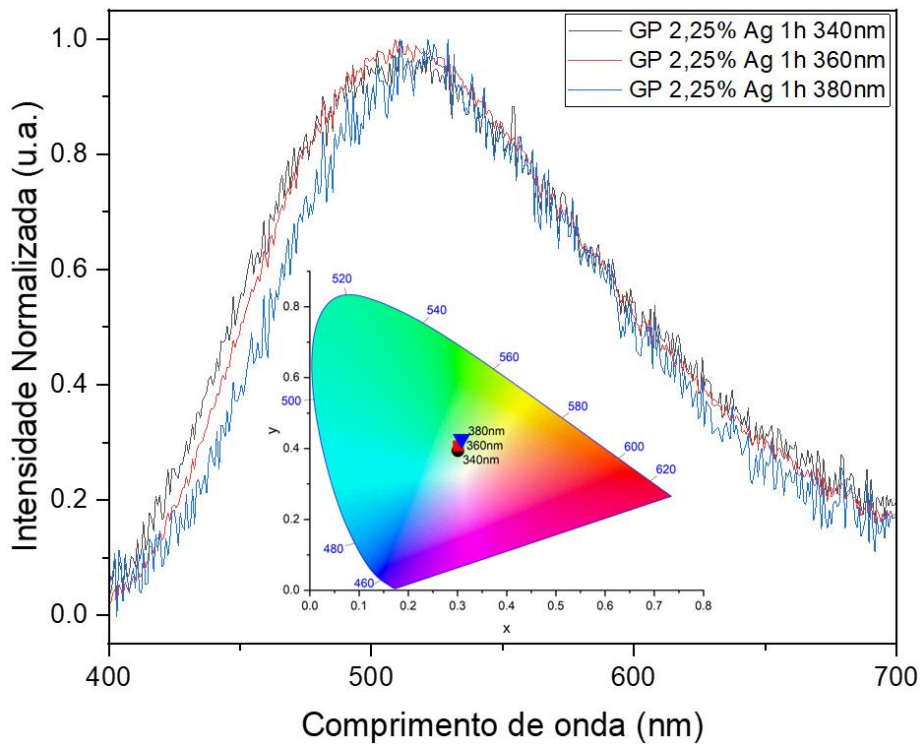
4.3.1 Emissões de MNCs de prata

A seguir são apresentados os resultados de emissão para as amostras dopadas apenas com AgNO_3 , ou seja, apenas as emissões provenientes dos MNCs de prata. Para os resultados apresentados nas figuras 4.2, 4.3; foi utilizado o arranjo apresentado na figura 3.18 para a obtenção de espectros de emissão para excitação variável através da lâmpada de xenônio do fluorímetro.

Os resultados de emissão para excitação em 340, 360, 380 e 400nm são apresentados nas figuras 4.2 e 4.3 para as amostras dopadas apenas com AgNO_3 . Foi observado o deslocamento do pico de emissão para a região do vermelho com o aumento do comprimento de onda de excitação. O diagrama de cromaticidade encontrando com *inset* nas figuras destaca este deslocamento onde para a amostra dopada com 2,25 wt% de AgNO_3 mostrada na figura 4.2 a emissão encontra-se em tons de verde enquanto para a amostra preparada com 4,5 wt% na figura 4.3 há um deslocamento mais notável entre as diferentes excitações; através do diagrama é possível observar o deslocamento da emissão de um verde para excitação em 340nm para um alaranjado para excitações maiores, melhor observado pelo diagrama interno da figura. Nota-se que, na figura 4.2, a emissão para excitação em 400nm não foi apresentada devido intensidade ser extremamente baixa na ordem dos ruídos captados pelo equipamento.

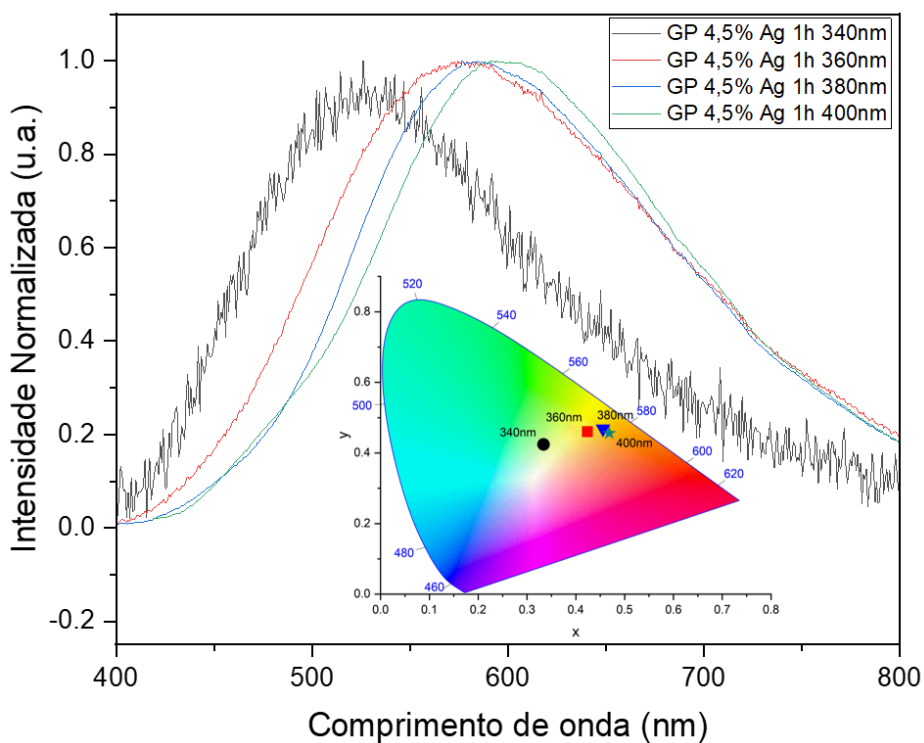
A capacidade de sintonização de emissão destas amostras confirma os efeitos apresentados na literatura anteriormente no capítulo 2.5, onde as emissões das regiões azuis($S_1 \rightarrow S_0$), verdes($T_2 \rightarrow S_0$) e vermelho($T_1 \rightarrow S_0$) do espectro visível correspondem com MNCs azuis de menor dimensão, MNCs verdes e MNCs vermelhos de maiores dimensões.

Figura 4.2 – Espectro de emissão normalizado para amostra GP dopada com 2,25 wt% de AgNO_3 para excitações em 340, 360, 380 e 400nm, no *inset* o diagrama de cromaticidade.



Fonte: Autor

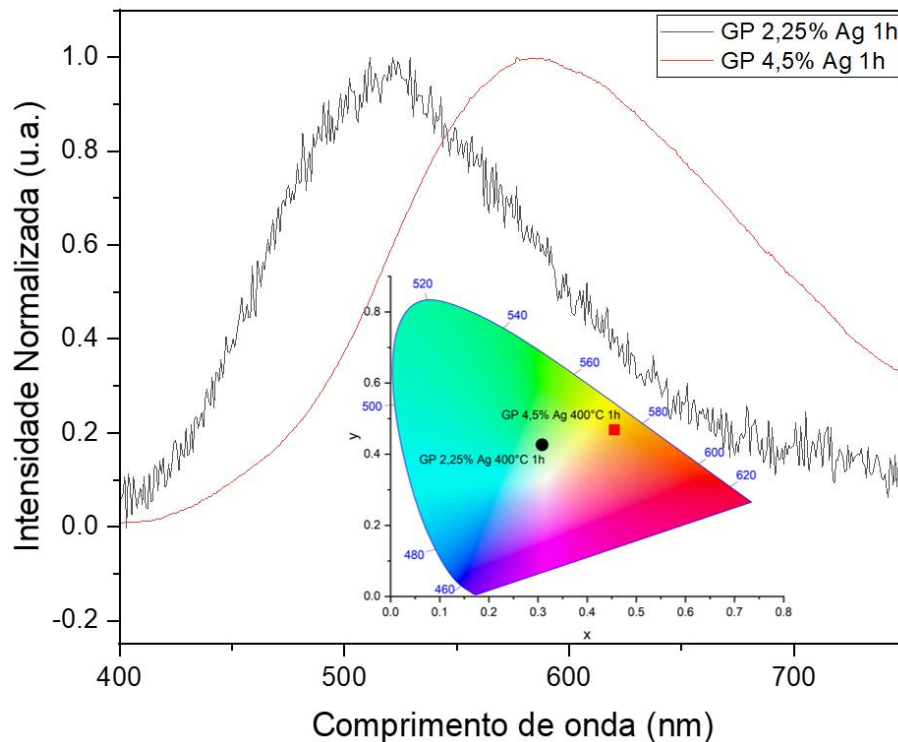
Figura 4.3 – Espectro de emissão normalizado para amostra GP dopada com 4,5 wt% de AgNO_3 para excitações em 340, 360, 380 e 400nm, no *inset* o diagrama de cromaticidade destas curvas.



Fonte: Autor

A capacidade de sintonizar a emissão não provém apenas do comprimento de onda de excitação pois a dopagem também influencia nas dimensões dos MNCs de prata presentes na matriz já que uma maior dopagem diminui as distâncias entre os íons Ag^+ permitindo a obtenção de MNCs de prata para menores tempos e temperaturas. Esta diferença de dimensão dos MNCs pode ser observada na figura 4.4 onde é demonstrado o espectro de emissão das amostras de 2,25 e 4,5 wt% de AgNO_3 para um mesmo comprimento de excitação de 380nm; assim o deslocamento da região do verde para um amarelo-alaranjado demonstra que no geral, para uma mesma excitação os MNCs da amostra com maior concentração de prata apresentam maiores dimensões devido a maior emissão dos MNCs vermelhos como discutido anteriormente.

Figura 4.4 – Espectro de emissão normalizado para amostras GP dopadas com 2,25 e 4,5 wt% de AgNO_3 para excitação em 380nm no *inset* o diagrama CIE.

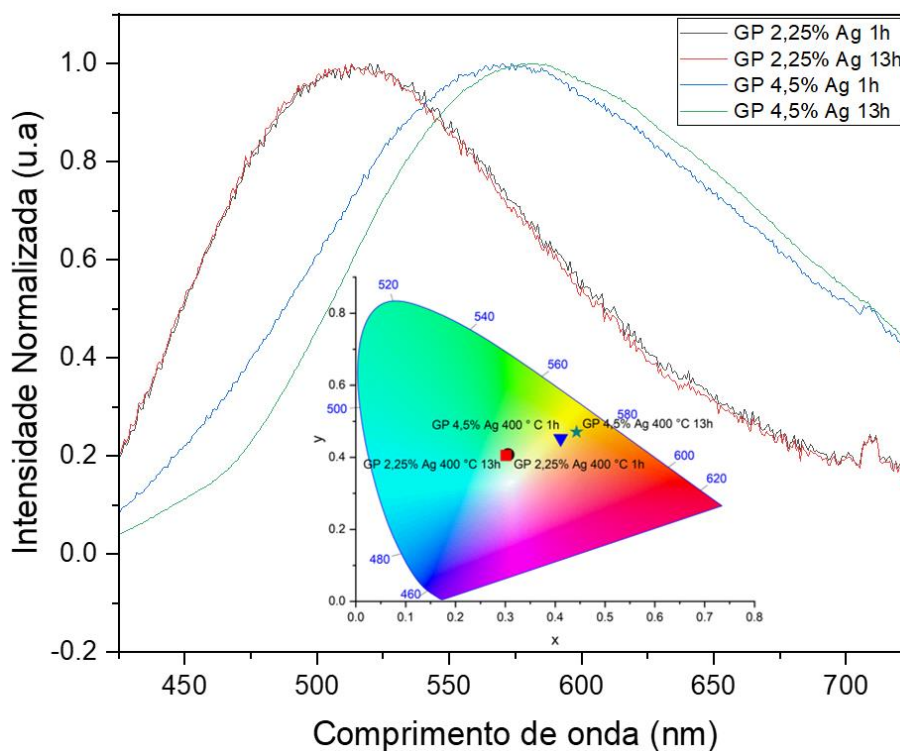


Fonte: Autor

Para excitação com lâmpada comercial UV utilizando o arranjo apresentado anteriormente na figura 3.14, foram obtidos os espectros normalizados apresentados na figura 4.5. Foi observado que para esta condição de excitação os efeitos previamente mencionados, como o deslocamento a partir da concentração de AgNO_3 mantém-se quando comparando as amostras com 2,25 e 4,5 wt% de dopante. Para a amostra com 2,25 wt% não foi observado deslocamento notável com tratamento térmico, enquanto para a amostra com 4,5 wt% é observado um deslocamento do amarelo para alaranjado mais visível pelo diagrama de

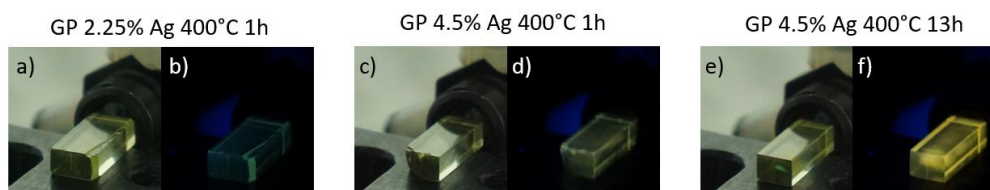
cromaticidade apresentado como *inset*. A figura 4.6 apresenta as fotos destas amostras a luz natural e quando expostas à luz UV. A amostra com 2,25 wt% tratada por 13h não foi adicionada devido à ausência de alteração quando comparada com a tratada por 1h. Nota-se que, para amostra de 4,5 wt% de prata quando tratada por 13h foi observado um aumento de luminescência devido à formação de novos MNCs que emitem na região do amarelo enquanto ocorre a nucleação de MNCs preexistentes para maiores dimensões, referentes as emissões para o laranja-vermelho resultando no deslocamento visível no diagrama CIE da figura 4.5. Ressalta-se que, para estas amostras, tratamento igual ou superior a 25h nestas condições resultam no escurecimento das mesmas e uma diminuição da luminescência. Este efeito foi observado para as amostras com ambas concentrações de dopagem.

Figura 4.5 – Espectro de emissão normalizado para amostras GP dopadas com 2,25 e 4,5 wt% de AgNO_3 tratadas por 1 e 13h, para excitação com lâmpada UV operando em 365nm, no *inset* o diagrama CIE.



Fonte: Autor

Figura 4.6 – Foto das amostras GP dopadas com 2,25 e 4,5 wt% de AgNO_3 tratadas por 1 e 13h, onde a), c) e e) apresentam as amostras a luz natural e b), d) e f) para exposição com lâmpada UV operando em 365nm.



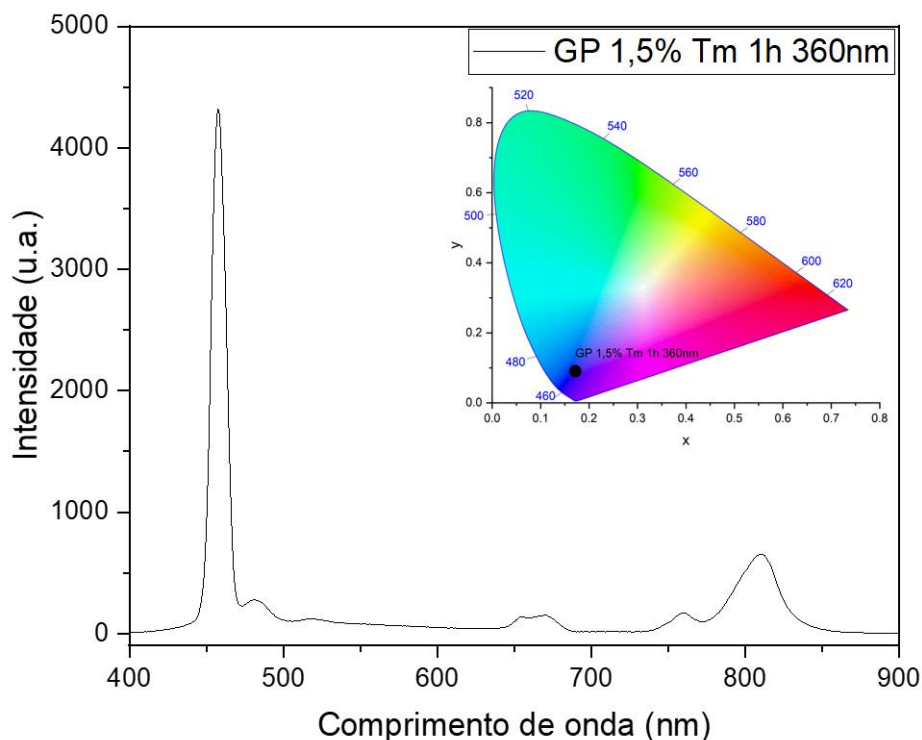
Fonte: Autor

4.3.2 Emissões de MNCs de prata com Túlio

Os resultados de emissão para as amostras dopada somente com Tm_2O_3 e dopadas com Tm_2O_3 e AgNO_3 com diferentes excitações feitas com fluorímetro são apresentadas nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9.

Para a amostra dopada somente com Tm_2O_3 , foi observado apenas um espectro de emissão, demonstrado na figura 4.7, que resulta em uma emissão no visível na região do azul para excitação em 360nm referente a banda de absorção da transição $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_4$ apresentada anteriormente no capítulo 2.3. Para os demais comprimentos de onda de excitação utilizadas neste arranjo, não foi observada emissão.

Figura 4.7 – Espectro de emissão da amostra GP dopada com 1,5 wt% de Tm_2O_3 excitado no fluorímetro, no inset o CIE.

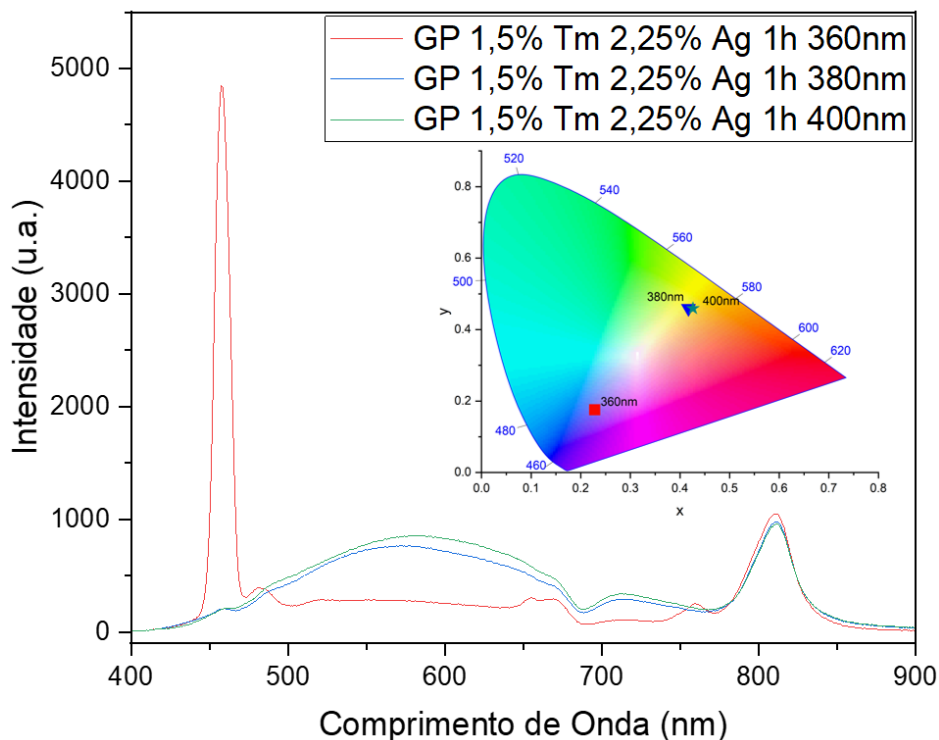


Fonte:Autor

Com a adição de 2,25 wt% de AgNO_3 na composição foram observadas emissões na região do visível quando excitado em 360, 380 e 400nm, como mostra a figura 4.8. Para excitação em 360nm o pico intenso do túlio em 455nm é observado; assim como para a amostra sem prata esta emissão encontra-se como a predominante no espectro. Para excitações em 380 e 400 nm foi observada a emissão de uma banda na região do visível de 480-700nm referente aos MNCs de prata que absorvem nestas regiões. Também nota-se a emissão em 800nm da

transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ do túlio que ocorre devido a transferência de energia dos MNCs de maior dimensão para os íons de túlio. Nota-se que para este sistema é observada a emissão simultânea do doador e do receptor (em 800 nm) demonstrando a alta eficiência dos MNCs de prata para transferência de energia.

Figura 4.8 – Espectro de emissão da amostra GP dopada com 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 2,25 wt% de $AgNO_3$ excitada no fluorímetro em 360,380 e 400nm, no inset o diagrama de cromaticidade.

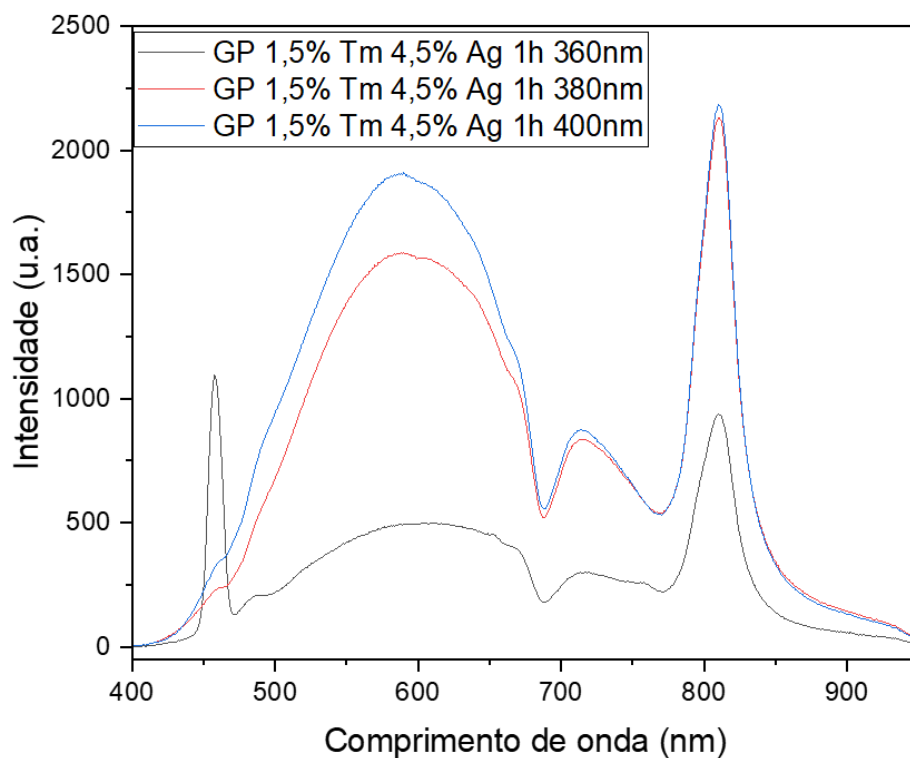


Fonte: Autor

Quando dopado com 4,5 wt% de prata observamos um aumento considerável nas emissões dos MNCs de prata entre 480-700nm, como mostra a figura 4.9. Para excitação em 360nm observamos uma diminuição considerável da emissão do túlio em 455nm e o consequente aumento da banda dos MNCs sugerindo que dada a grande quantidade de MNCs em torno dos íons de túlio, absorve uma grande parte da energia de excitação para emissão no intervalo 480-700 nm o que leva à redução da emissão em 455 nm. Simultaneamente observa-se um pico bem definido em 800nm que, quase alcança a intensidade do pico em 455nm. Para excitações em 380 e 400nm, fora da banda de absorção do túlio, as bandas de emissão dos MNCs aumentam consideravelmente e é observada a transferência de energia para a banda centrada em 800nm do túlio. Este resultado corrobora os dados apresentados anteriormente da capacidade de MNCs de maior dimensão transferirem energia para os níveis menos energéticos do túlio. Espera-se que com uma maior dopagem, portanto uma maior quantidade de MNCs

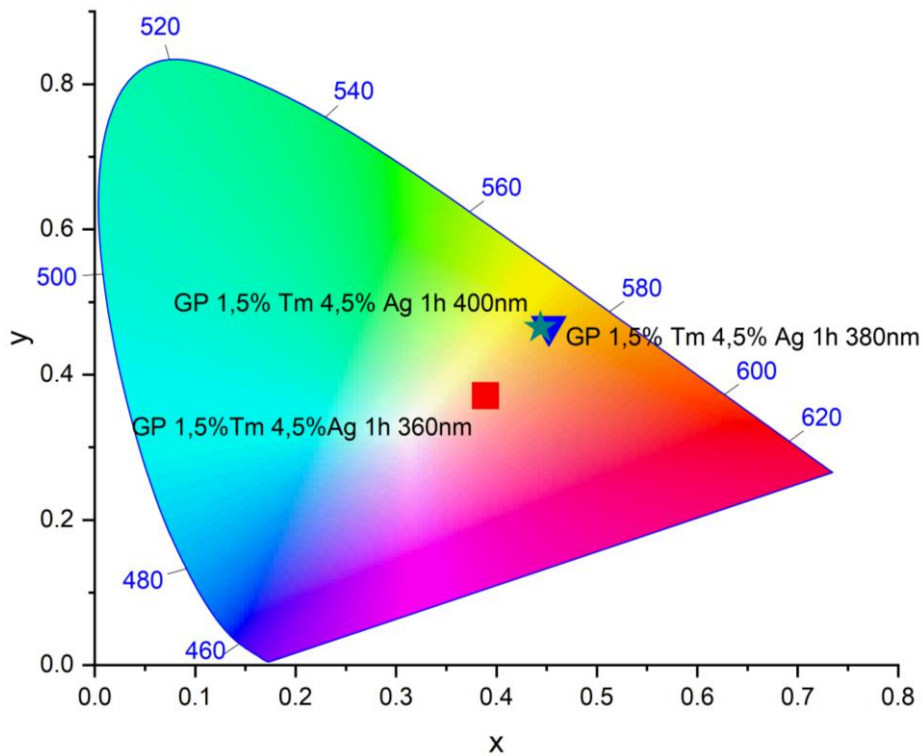
que operem na região do vermelho que a transferência de energia para o nível ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ seja mais intensa. Pode-se notar no diagrama de cromaticidade que para excitação em 360nm a amostra apresenta uma emissão de um “branco quente” e desloca-se para região do laranja para excitações em 380 e 400nm, como demonstrado na figura 4.10.

Figura 4.9 – Espectro de emissão da amostra GP dopada com 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 4,5 wt% de AgNO_3 para excitações em 360, 380 e 400nm no fluorímetro.



Fonte: Autor

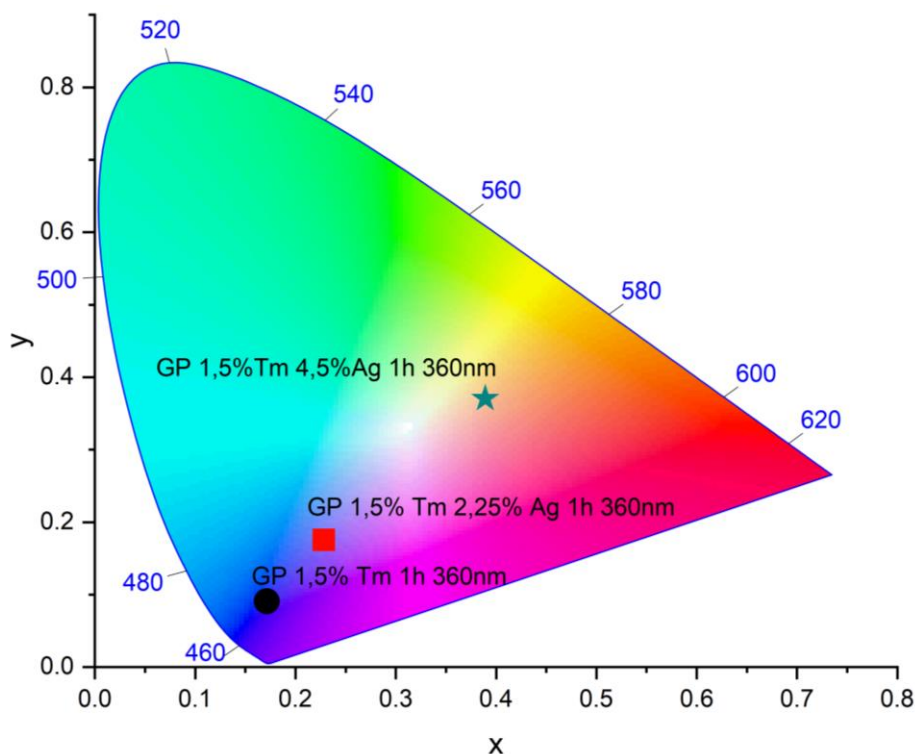
Figura 4.10 – Diagrama de cromaticidade da amostra GP dopada com 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 4,5 wt% de AgNO_3 quando excitada em 360,380 e 400nm no fluorímetro.



Fonte:autor

O efeito da adição de AgNO_3 no espectro é mais visível através da figura 4.11, onde é possível notar a influência dos MNCs; assim nota-se deslocamento da região do azul, para amostra apenas com túlio, para um azul mais “claro” com a adição de 2,25 wt% de AgNO_3 e um “branco quente” para um alaranjado com adição de 4,5 wt% de AgNO_3 .

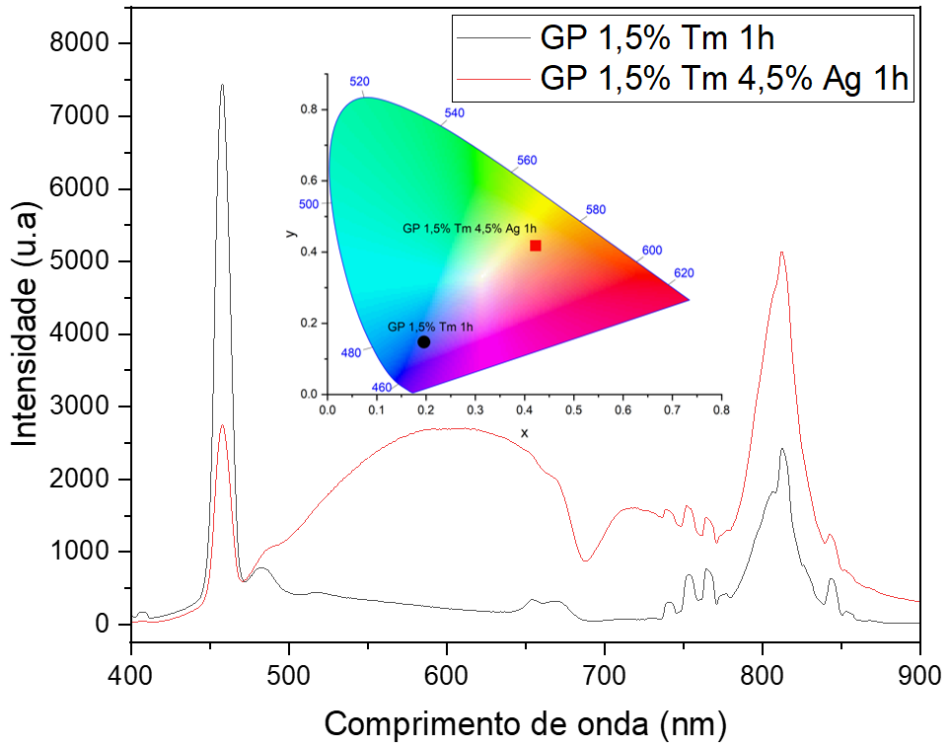
Figura 4.11 – Diagrama de cromaticidade das amostras GPs dopadas com 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 0, 2,25 e 4,5 wt% de $AgNO_3$ para excitação em 360nm.



Fonte: autor

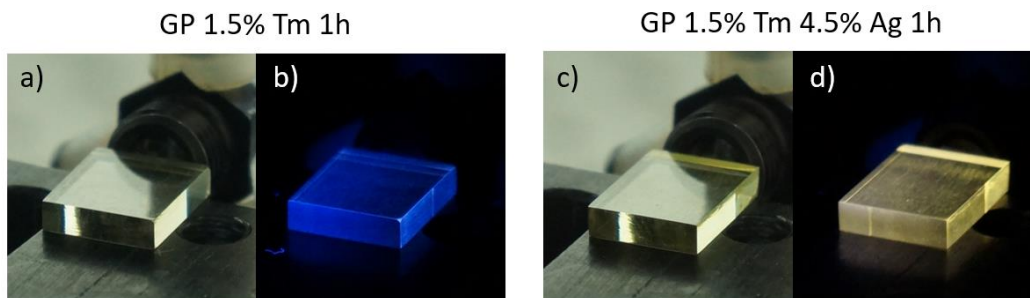
Quando expostas à luz UV de uma lâmpada comercial, apresentado na figura 4.12, é obtido um espectro que se assemelha aos resultados do fluorímetro em 360 nm, com pequenas alterações. Neste arranjo confirma-se o decaimento da emissão do túlio em 455nm e presença da banda de emissão no visível associada aos MNCs. Também reforça o aumento considerável da emissão do túlio em 800nm decorrente das transferências dos MNCs de maior dimensão para os níveis menos energéticos do túlio. Os picos adicionais presentes na região entre 700 e 900nm são decorrentes da lâmpada UV, como explicado no capítulo 3.2.2.2. A figura 4.13 apresenta as fotos à luz natural e à exposição a lâmpada UV demonstrando visualmente a alteração da emissão com a adição de prata.

Figura 4.12 – Espectro de emissão das amostras GP dopadas com 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 0 e 4,5 wt% de prata quando expostas a lâmpada UV, no *inset* o CIE.



Fonte:Autor

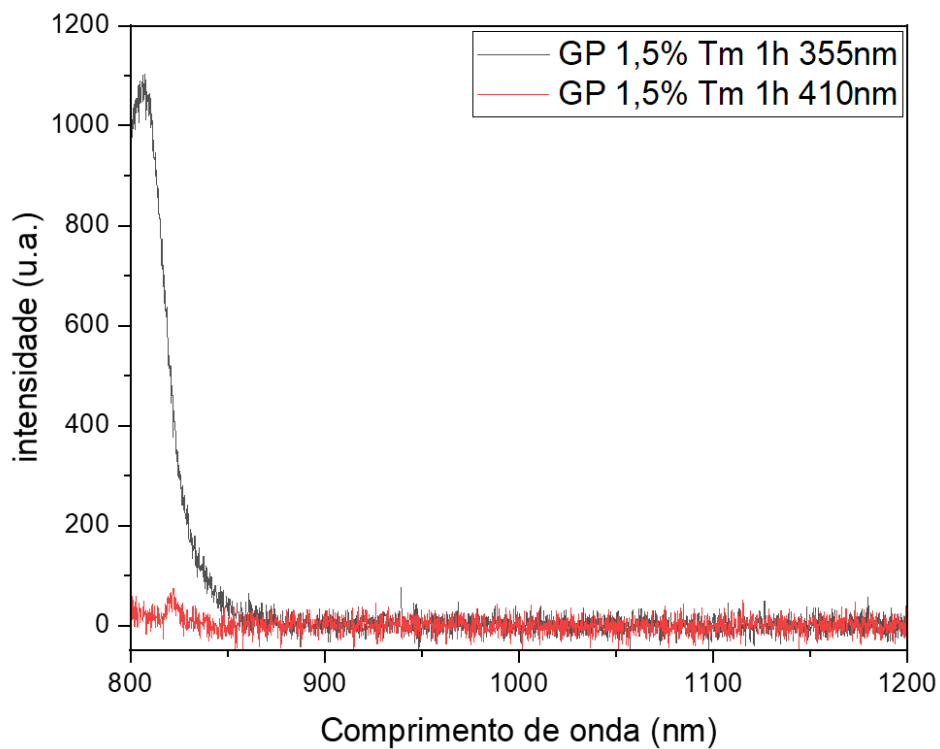
Figura 4.13 – Foto das amostras GP dopadas com 1,5 wt% de Tm_2O_3 com 0 e 4,5 wt% de AgNO_3 onde a) e c) à luz natural e b) e d) expostos a luz UV.



Fonte:Autor

Através da excitação com laser OPO operando em 355 e 410nm, apresentado na figura 4.14, foi possível verificar e reafirmar que, para a matriz vítrea GP e dopada somente com Tm_2O_3 , não tem emissão referente do túlio em 800nm, quando excitada em 410nm. A absorção do túlio em 355nm e sua respectiva emissão em 800 nm foi corroborada com este arranjo.

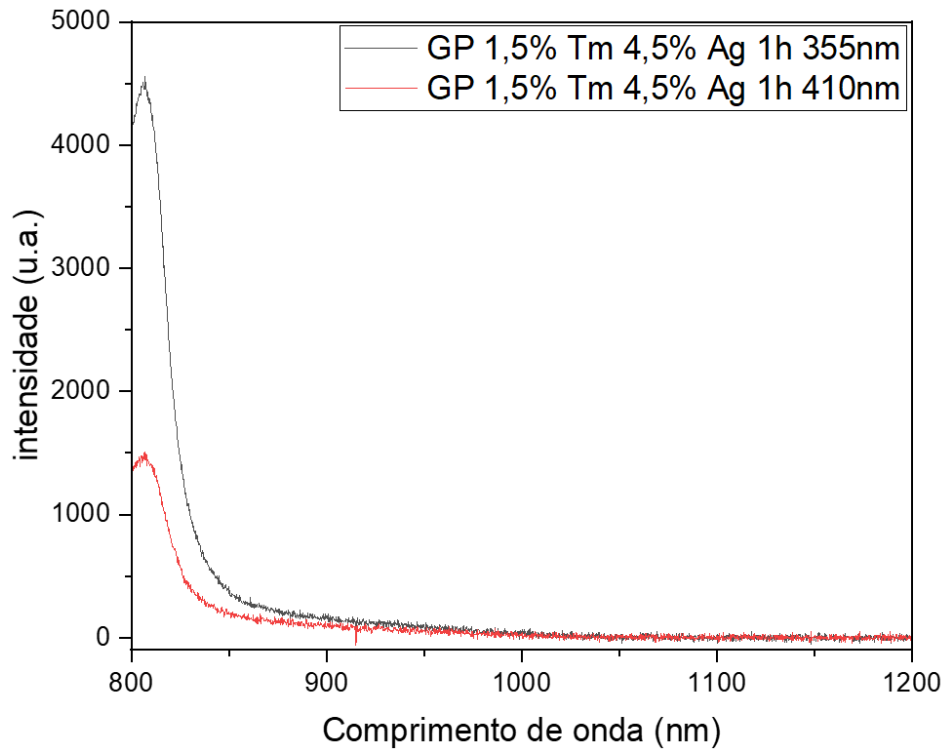
Figura 4.14 – Espectro de emissão no infravermelho próximo da amostra GP dopada com 1,5 wt% de Tm_2O_3 excitada em 355 e 410nm com laser OPO.



Fonte:autor

Com a adição de prata na matriz foi possível obter emissão em 800nm quando excitado em 410nm, como mostra a figura 4.15, reforçando que para excitações de comprimento de onda diferentes de 355nm há transferência de energia dos MNCs para os íons de túlio.

Figura 4.15 – Espectro de emissão no infravermelho próximo da amostra GP dopada com 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 4,5% AgNO_3 excitada em 355 e 410nm com laser OPO.

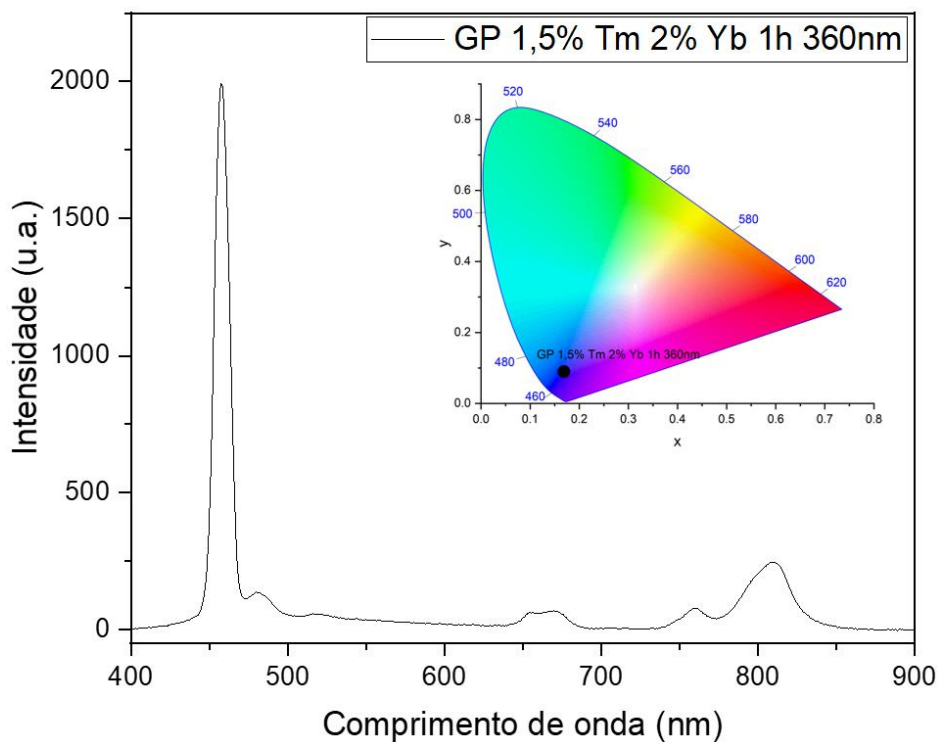


Fonte: Autor

4.3.3 Emissões de MNCs de prata com túlio e itérbio

Passamos a apresentar os resultados das amostras codopadas com íons de Tm^{3+} e Yb^{2+} com e sem MNCs. Neste sistema vítreo observa-se a emissão apenas para excitação em 360nm, demonstrando na figura 4.16. Para os demais comprimentos de onda de excitação não foram vistas emissões das TRs. A adição de AgNO_3 na composição desta matriz resulta na emissão dos íons de Tm^{3+} em 800nm, apresentado na figura 4.16, indicando novamente a transferência de energia dos MNCs de prata para os íons de Tm^{3+} , assim como ocorreu para as amostras sem Yb^{3+} . Novamente notamos a presença da banda larga associada aos MNCs de prata de 380-700nm, para as duas concentrações de prata, isto é, 2,25 (Figura 4.17) e 4,5 (figura 4.18) wt% de AgNO_3 .

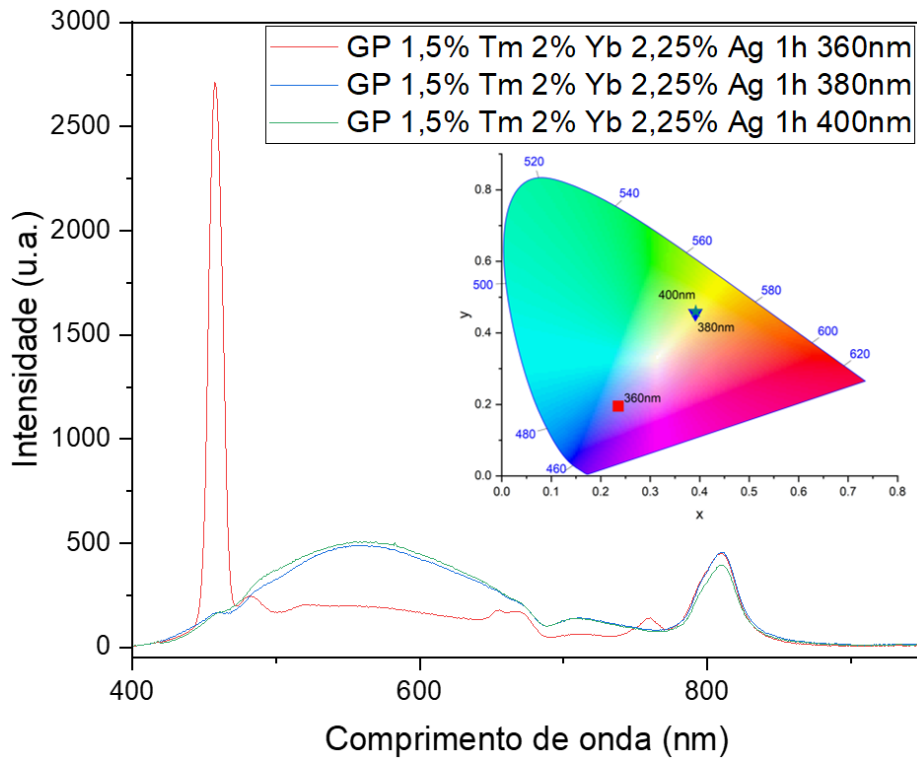
Figura 4.16 – Espectro de emissão da amostra GP dopada com 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 2,0 wt% de Yb_2O_3 excitado no fluorímetro, no *inset* o CIE.



Fonte:Autor

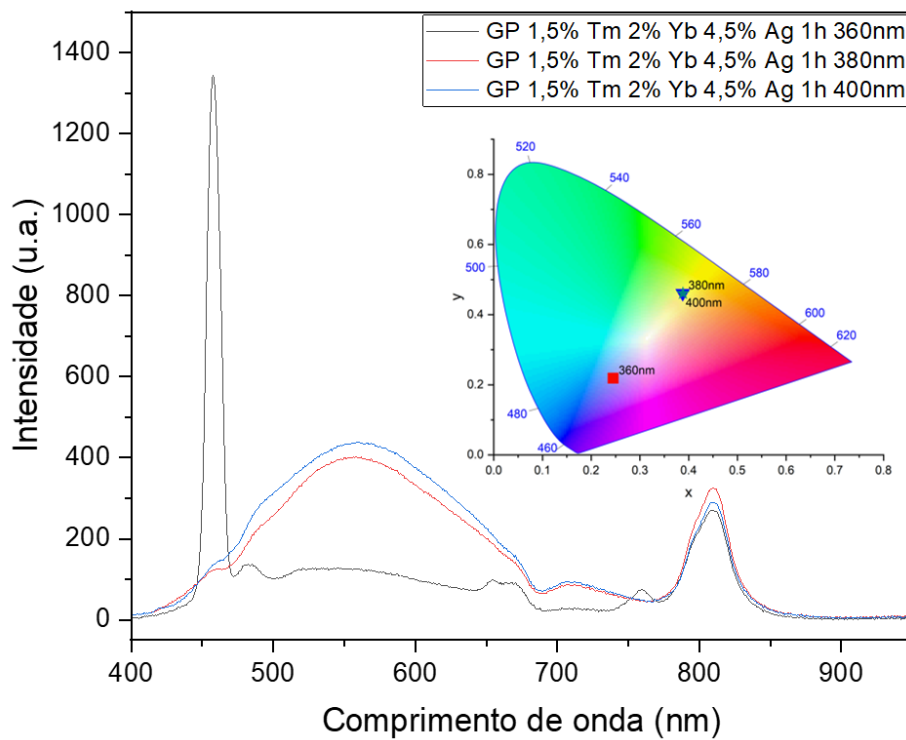
Novamente notamos que a forte emissão de luz azul decorrente da amostra sem MNCs de prata que agora desloca-se para a região do amarelo para as duas concentrações de MNCs; para o caso da amostra sem Yb^{3+} a presença de MNCs de prata deslocou a emissão de luz da região do azul para o laranja sugerindo formação de MNCs de maior dimensão. Isto indica que a presença dos íons de Yb^{3+} altera a formação de MNCs de prata, como já reportado na literatura.

Figura 4.17 – Espectro de emissão da amostra GP dopada com 1,5, 2,0 e 2,25 wt% de Tm_2O_3 , Yb_2O_3 e AgNO_3 , respectivamente, para excitação no fluorímetro, no *inset* o diagrama de cromaticidade.



Fonte: Autor

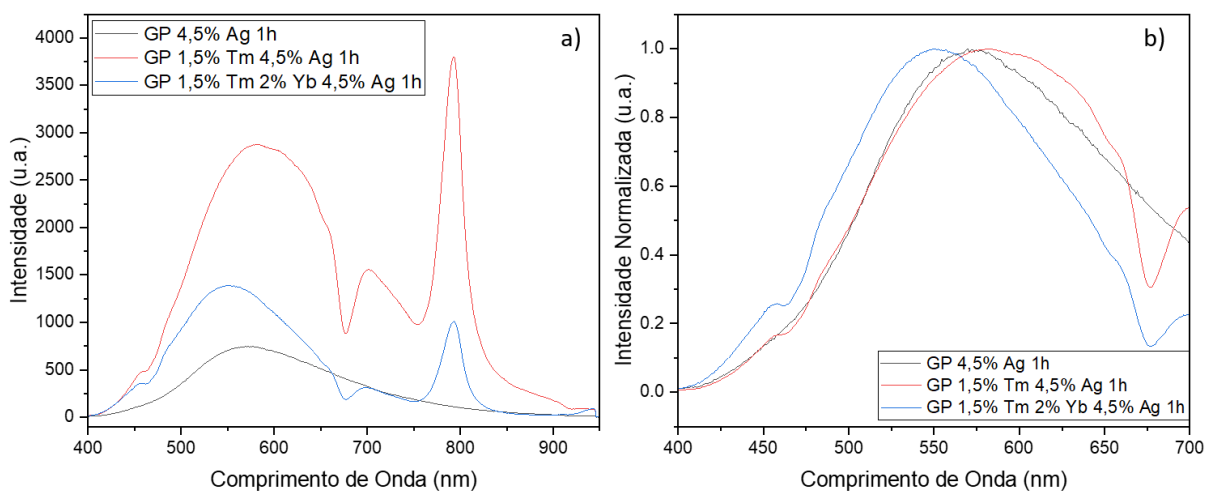
Figura 4.18 – Espectro de emissão da amostra GP dopada com 1,5, 2,0 e 4,5 wt% de Tm_2O_3 , Yb_2O_3 e AgNO_3 , respectivamente, para excitação no fluorímetro, no *inset* o diagrama de cromaticidade.



Fonte: autor

O efeito da presença de íons de Yb^{3+} é ressaltado através da figura 4.19(a), onde podemos observar as intensidades luminescentes para excitação em 380nm, com mesma potência. A amostra dopada com apenas Tm^{3+} apresenta um grande aumento na emissão da banda referente aos MNCs de prata. Acredita-se que este efeito está relacionado com o possível *backtransfer* de íons de Tm^{3+} para os MNCs de prata como visto por Fares et al. [55]. Estes espectros, quando normalizados, conforme a figura 4.19(b), permite visualizar que de fato os íons de Yb^{3+} restringem o tamanho dos MNCs de prata, o que explica o deslocamento do pico para região do azul indicando maior formação de MNCs de menores dimensões. Tal fato justifica então o menor aumento da intensidade da emissão em 800 nm da amostra com Yb^{3+} e Tm^{3+} e MNCs quando comparada com a amostra somente Tm^{3+} e MNCs. Cabe ressaltar que comportamento análogo foi observado para as amostras com Tm^{3+} e Tm^{3+} e Yb^{3+} com 2.5 wt% de AgNO_3 .

Figura 4.19 - Espectro de emissão das amostras GP dopadas somente com 4,5 wt% de AgNO_3 , com 1,5 e 4,5 wt% de Tm_2O_3 e AgNO_3 , respectivamente e com 0 e 2,0 wt% de Yb_2O_3 para a) excitação com fluorímetro em 380nm e b) o espectro normalizado.

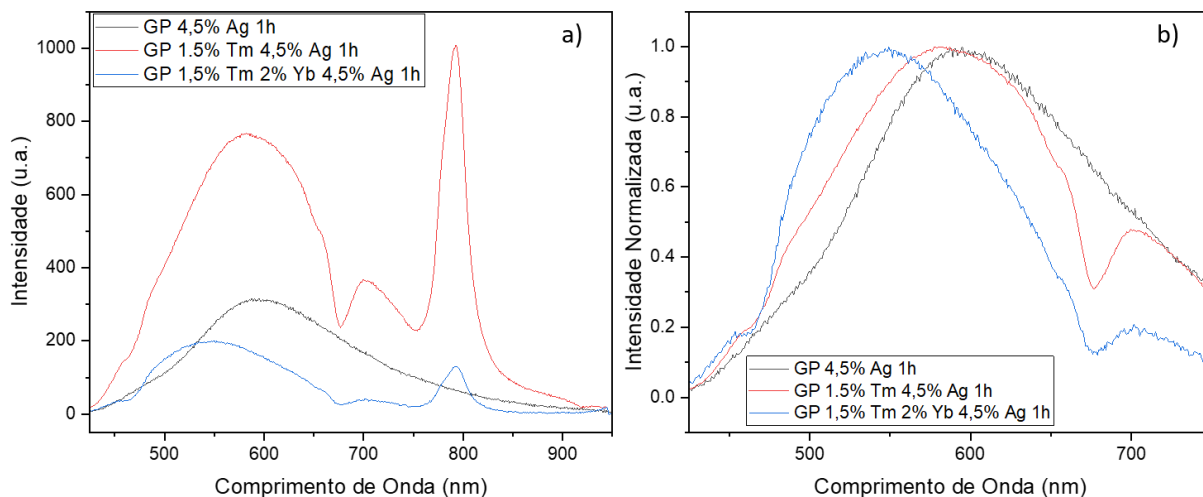


Fonte: Autor

Comparando os resultados para excitação em 400nm, apresentando na figura 4.20(a), com as emissões para excitação em 380 nm notamos que a emissão dos MNCs de prata no visível, com 4,5 wt%, quando acrescentados Tm^{3+} e Yb^{3+} tem comportamento diferente; há decaimento da emissão dos MNCs de prata na presença destas TRs o que pode ser decorrente de transferência de energia aos íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} pois a emissão do Yb^{3+} em 980nm é intensa, como será visto. Cabe acrescentar que os MNCs de prata de maiores tamanhos que são excitados na região de 400nm são os mais adequados para transferirem energia aos íons de Yb^{3+} [49], o que será mostrado mais adiante usando como fonte de excitação o laser de OPO

operando em 410nm. Da mesma forma que no caso anterior a maior emissão em 800 nm ocorre na ausência de ions de Yb^{3+} pelos motivos já explicados para excitação em 380 nm, e novamente corroborados na figura 4.20 b) que mostra a restrição de tamanho dos MNCs na presença de ions de Yb^{3+} .

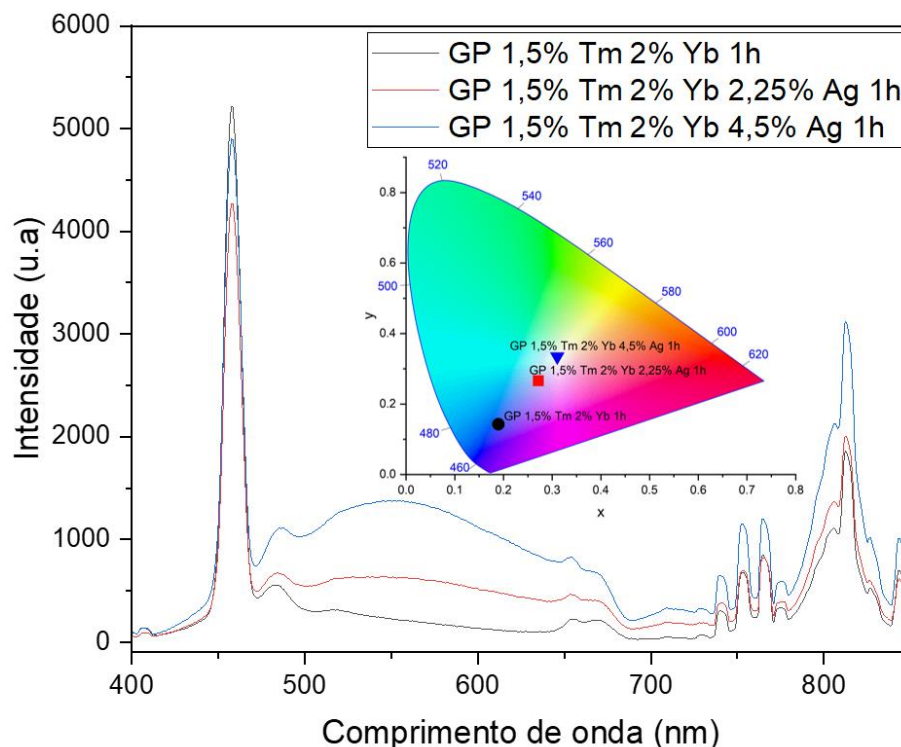
Figura 4.20 - Espectro de emissão das amostras GP dopadas somente com 4,5 wt% de AgNO_3 , com 1,5 e 4,5 wt% de Tm_2O_3 e AgNO_3 , respectivamente e com 0 e 2,0 wt% de Yb_2O_3 para a) excitação com fluorímetro em 400nm e b) o espectro normalizado.



Fonte: Autor

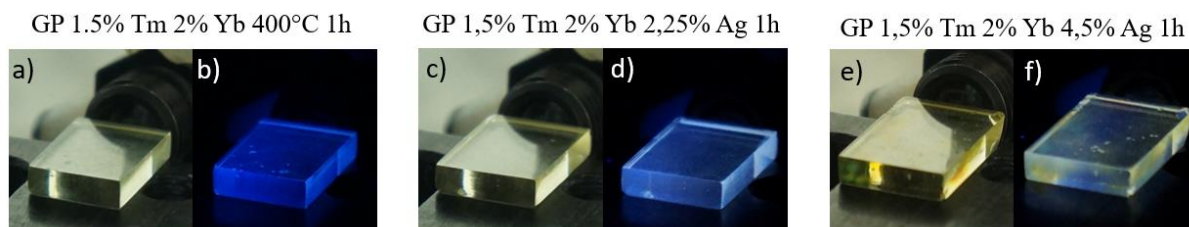
Os espectros para excitação com lâmpada UV são apresentados na figura 4.21. A amostra sem dopagem de AgNO_3 apresenta um espectro similar à da amostra dopada somente com Tm_2O_3 demonstrando que as emissões nestas condições são provenientes primariamente dos decaimentos dos íons de Tm^{3+} . A adição de AgNO_3 nesta condição resultou na formação da banda larga de emissão dos MNCs de prata e possibilitou a sintonização da luz da região do azul para o branco, para a amostra preparada com 2,25 wt% de AgNO_3 , ou seja, “branco frio” enquanto que a amostra preparada com 4,5 wt% de prata apresentou uma coloração mais próxima do branco puro cujas coordenadas são $x=0,33$ e $y=0,33$. Ressalta-se que, a amostra composta por 4,5 wt% de AgNO_3 apresentou inomogeneidade interna na distribuição de AgNO_3 o que pode ser observado nas fotos apresentadas na figura 4.22.

Figura 4.21 – Espectro de emissão das amostras GP dopadas com 1,5 e 2,0 wt% de Tm_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e 0, 2,25 e 4,5 wt% de AgNO_3 quando expostas a lâmpada UV, no inset o CIE.



Fonte: Autor

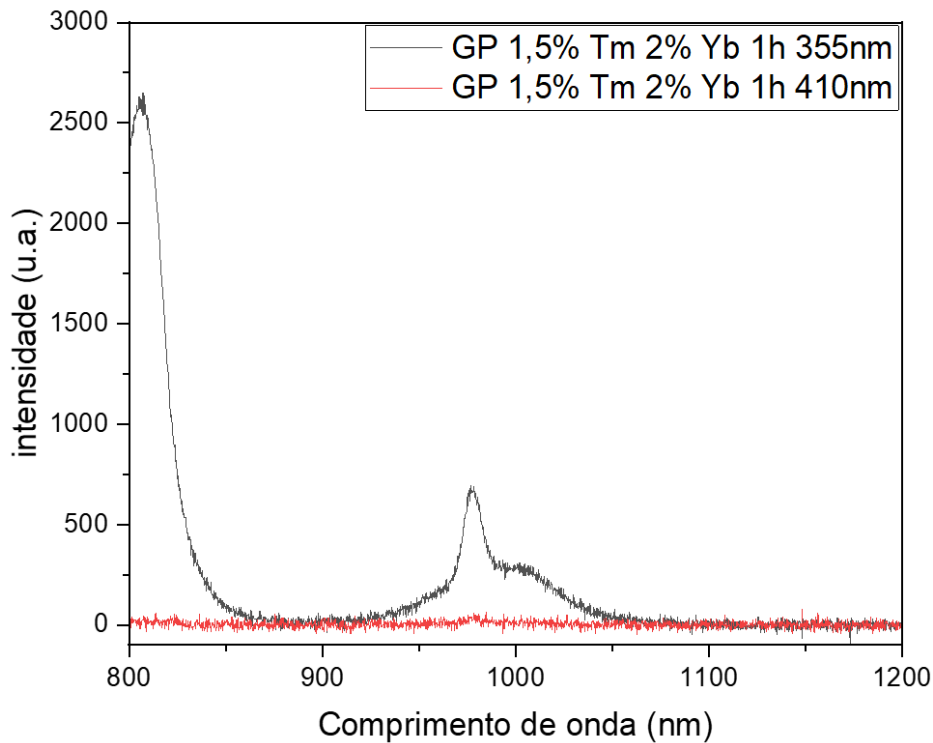
Figura 4.22 – Foto das amostras GP dopadas com 1,5 e 2,0 wt% de Tm_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, com 0, 2,25 e 4,5 wt% de AgNO_3 onde a) e c) e e) à luz natural e b) e d) e f) expostos a luz UV.



Fonte: Autor

Em função da restrição do nosso fluorímetro para medidas no IR como foi mencionado anteriormente, foi utilizado o laser OPO com excitação em 355 e 410nm para verificar o comportamento das emissões dos íons de Yb^{3+} . Para a amostra dopada com Tm^{3+} e Yb^{3+} , apresentada na figura 4.23, foi observada a transferência de energia dos íons de Tm^{3+} para o Yb^{3+} quando excitado em 355nm e/ou uma possível transferência de energia da matriz para os íons de Yb^{3+} como reportado na literatura para vidros de oxifluoreto [49]. A emissão em 800nm para excitação em 355nm refere-se a emissão do Tm^{3+} que inexistente para excitação em 410nm.

Figura 4.23- Espectro de emissão no IR para a amostra GP composta de 1,5 e 2,0 wt% de Tm_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, para excitação com laser de OPO operando em 355 e 410nm.



Fonte: Autor

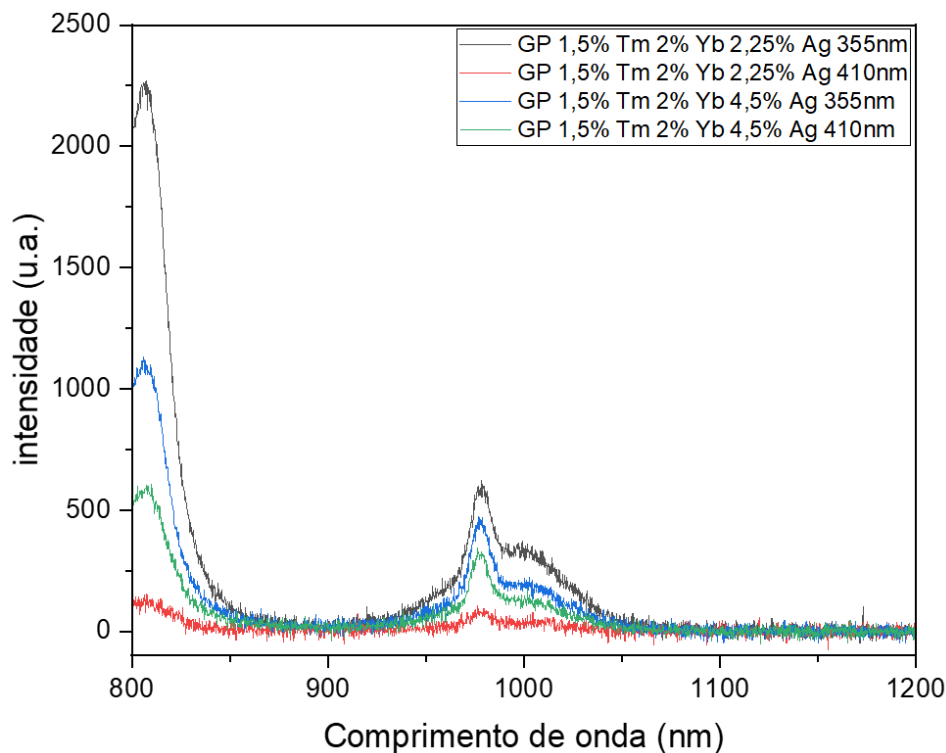
Com adição de AgNO_3 nas amostras foi observada a transferência de energia dos MNCs de prata para os íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} para excitação em 410nm como demonstrado na figura 4.24.

A pequena emissão do Tm^{3+} para a amostra com 2,25 wt% de AgNO_3 em 800nm para excitação em 410nm comprova a transferência de energia dos MNCs de prata. Efeito similar foi observado para excitação em 380nm no fluorímetro. Esta emissão cresce quando aumentamos a concentração de AgNO_3 para 4,5 wt% indicando uma maior transferência de energia dos MNCs para os íons de Tm^{3+} para emissão em 800nm, quando a excitação dá-se em 410nm.

Com relação aos íons de Yb^{3+} , a pequena emissão em torno de ~980nm para a amostra dopada com 2,25 wt% de AgNO_3 indica uma pequena transferência dos MNCs de prata para esta transição quando excitado em 410nm. Tal transferência é acentuada quando aumentamos a concentração de prata, o que pode ser visto para a emissão da amostra com 4,5 wt% de AgNO_3 . Para excitação em 355 nm a emissão em ~980nm parece ser menos influenciada pela adição de AgNO_3 . Isto pode ser explicado pelo fato de que são os MNCs de maior tamanho que transferem energia para os íons de Yb^{3+} e, portanto, os que são excitados em maiores comprimentos de

onda. Muito provavelmente são as transições dos níveis $S_1 \rightarrow T_1$ dos MNCs para o nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} responsáveis por tal transferência de energia.

Figura 4.24 – Espectro de emissão no IR para as amostras GPs compostas de 1,5 e 2,0 wt% de Tm_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e dopadas com 2,25 e 4,5 wt% de $AgNO_3$ para excitação com laser de OPO operando em 355 e 410nm.

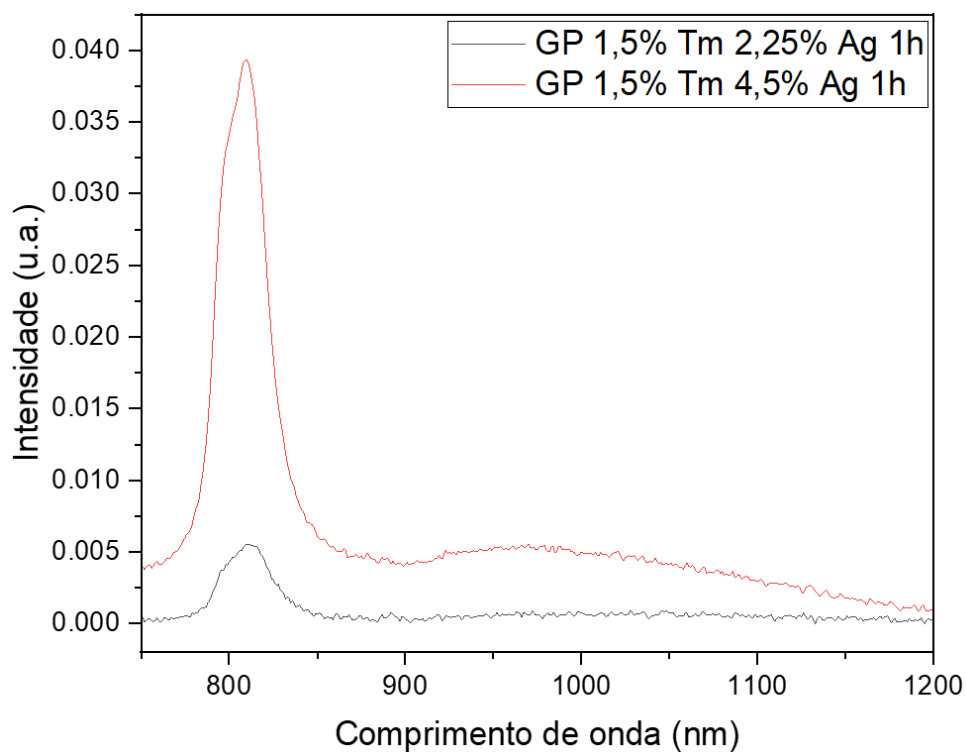


Fonte: Autor

Dadas as limitações do arranjo do fluorímetro, medidas de emissões foram realizadas com laser de diodo operando em 405nm para sobretudo investigar as emissões dos íons de Yb^{3+} . Os espectros de emissão na região do IR são apresentados nas figuras 4.25, 4.26 e 4.27.

Com relação a emissão em 800nm das amostras preparadas com Tm_2O_3 notamos aumento da intensidade quando aumentada a concentração de $AgNO_3$ de 2,25 para 4,5 wt%, como mostrado na figura 4.25, indicando maior transferência de energia dos MNCs de prata para os íons de Tm^{3+} em 800 nm.

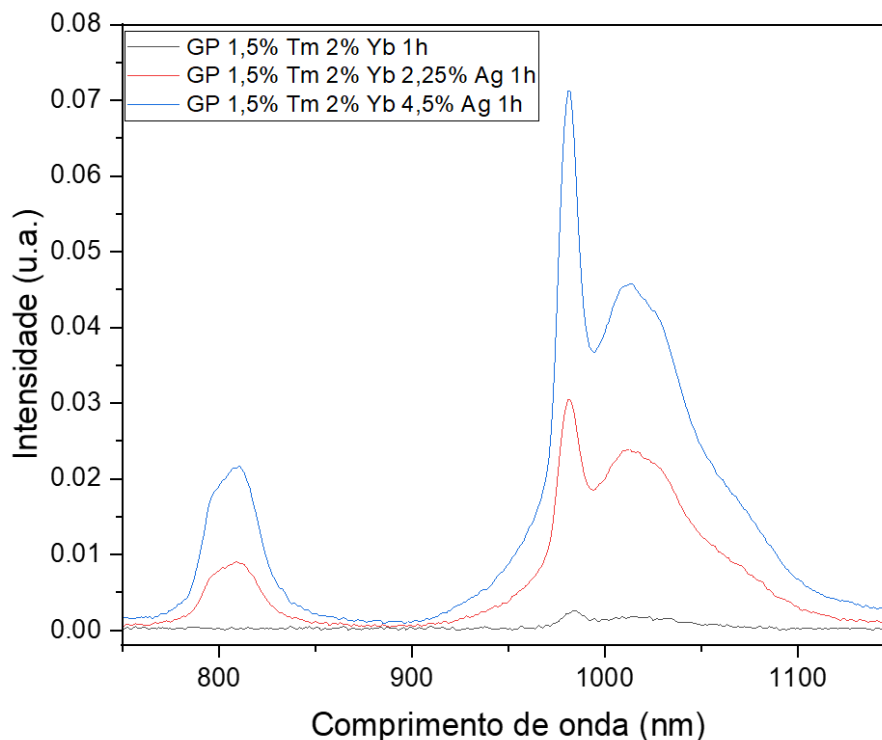
Figura 4.25 – Espectro de emissão no IR para amostras GPs compostas de 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 2,25 e 4,5 de AgNO_3 para excitação com laser de diodo operando em 405nm.



Fonte: Autor

Para as amostras preparadas com Tm^{3+} e Yb^{3+} , apresentadas na figura 4.26, a adição de AgNO_3 resultou em aumentos referentes as emissões em 800nm do Tm^{3+} , como no caso anterior. Com relação a emissão do Yb^{3+} a maior ocorre para a amostra preparada com 4,5 wt% de AgNO_3 indicando que há uma maior transferência de energia dos MNCs de prata para os íons de Yb^{3+} , em ~980 nm, do que para a amostra preparada com 2,5 wt% de AgNO_3 .

Figura 4.26 – Espectro de emissão no IR para as amostras GPs compostas de 1,5 e 2,0 wt% de Tm_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e 0, 2,25 e 4,5 de AgNO_3 para excitação com laser de diodo operando em 405nm.

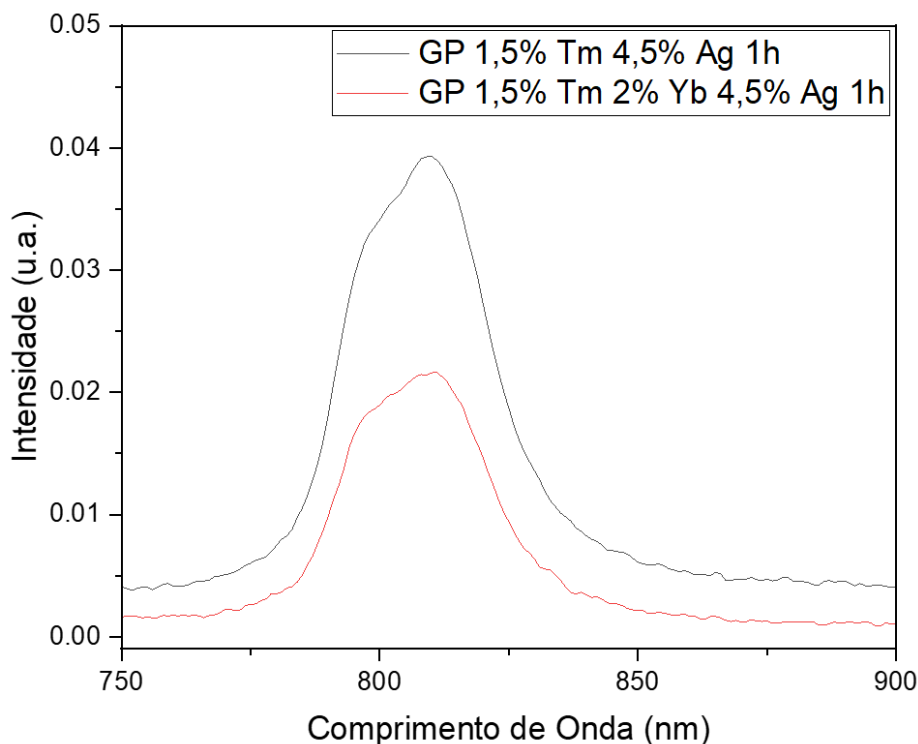


Fonte: Autor

A influência dos íons de Yb^{3+} nas transferências entre MNCs de prata para os íons de Tm^{3+} para excitação em 405nm pode ser observada na figura 4.27, onde para uma amostra com a mesma concentração de AgNO_3 , foi observada uma emissão maior na ausência de Yb^{3+} cujo efeito similar foi observado para excitações no fluorímetro, em 380 e 400nm (figuras 4.19a e 4.20a), previamente demonstrado. Novamente a restrição no tamanho das MNCs devido a presença de íons de Yb^{3+} pôde ser comprovada.

Finalmente cabe acrescentar que o aumento de concentração de AgNO_3 torna o tamanho médio dos MNCs maior o que favorece transferência de energia para as emissões dos íons de Yb^{3+} em ~1000 nm e dos íons de Tm^{3+} em 800nm. As emissões do Tm^{3+} e do Yb^{3+} para excitações em 380 e 400 nm indicam que há MNCs com tamanhos adequados para serem que excitados nestes diferentes comprimentos de onda e ainda transferirem energia para os referidos íons.

Figura 4.27- Espectro de emissão no IR para as amostras GPs compostas de 1,5 e 4,5 wt% de Tm_2O_3 e $AgNO_3$, respectivamente e 0 e 2,0 wt% de Yb_2O_3 para excitação com laser de diodo operando em 405nm.



Fonte: Autor

4.3.4 Tempo de vida

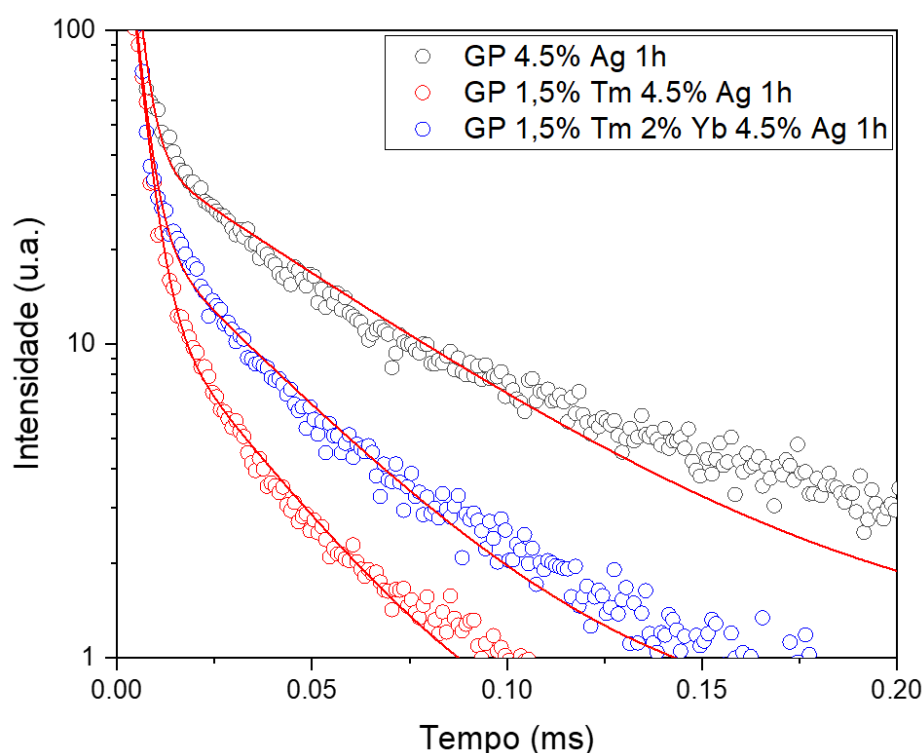
Para a realização das medidas de tempo de vida foram utilizados os arranjos descritos no capítulo 3.2.2.5. para os comprimentos de excitação de 380 e 400nm por meio de fluorímetro, e em 405nm com laser de diodo. Os resultados de transferência de energia anteriormente discutidos podem ser corroborados por medidas de tempo de vida que passamos a apresentar.

Para excitação em 380nm, o comprimento de onda para detecção do sinal foi em 600nm uma vez que a emissão dos MNCs de prata compreende uma região de banda larga que inclui o comprimento de onda de 600nm. A curva de tempo de decaimento foi ajustada pela equação (1) apresentada no capítulo 2.5. Os tempos de decaimento rápido (τ_1) e lento (τ_2) são apresentados na figura 4.28 e tabela 4.1.

Observamos na tabela 4.1 diminuição dos tempos de vida curto e longo quando adicionados os íons de TRs. Notamos ainda que a diminuição do tempo de vida longo (associado as transições de spin proibido $T_2 \rightarrow S_0$, $T_1 \rightarrow S_0$ e $S_1 \rightarrow T_1$) é maior para a amostra com MNC de prata e sem Yb^{3+} ; isto decorre do fato que neste caso são formadas MNCs maiores em

função da ausência do Yb^{3+} que restringe o tamanho delas. Este efeito, já discutido, foi observado nos diagramas de cromaticidade apresentados, onde foi mostrado que para excitação em 380nm, temos emissão do laranja na ausência de Yb^{3+} indicando formação de MNCs maiores; por outro lado as amostras com adição de Yb^{3+} emitem na região do amarelo para excitação em 380nm. Isto indica que há maior transferência de energia dos MNCs de prata para os íons de Tm^{3+} na amostra que não possui íons Yb^{3+} , o que pode ser visto pelas medidas de emissão apresentadas anteriormente na figura 4.19, nas quais as amostras com íons de Tm^{3+} e MNCs de prata têm maior emissão em 800 nm do que as amostras com íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} .

Figura 4.28 – Curvas de decaimento e respectivos ajustes (em vermelho) das amostras GPs preparadas com 4,5 wt% de AgNO_3 com 0 e 1,5 wt% de Tm_2O_3 e com 0 e 2,0 wt% de Yb_2O_3 para excitação em 380nm; detecção do sinal em 600nm



Fonte:Autor

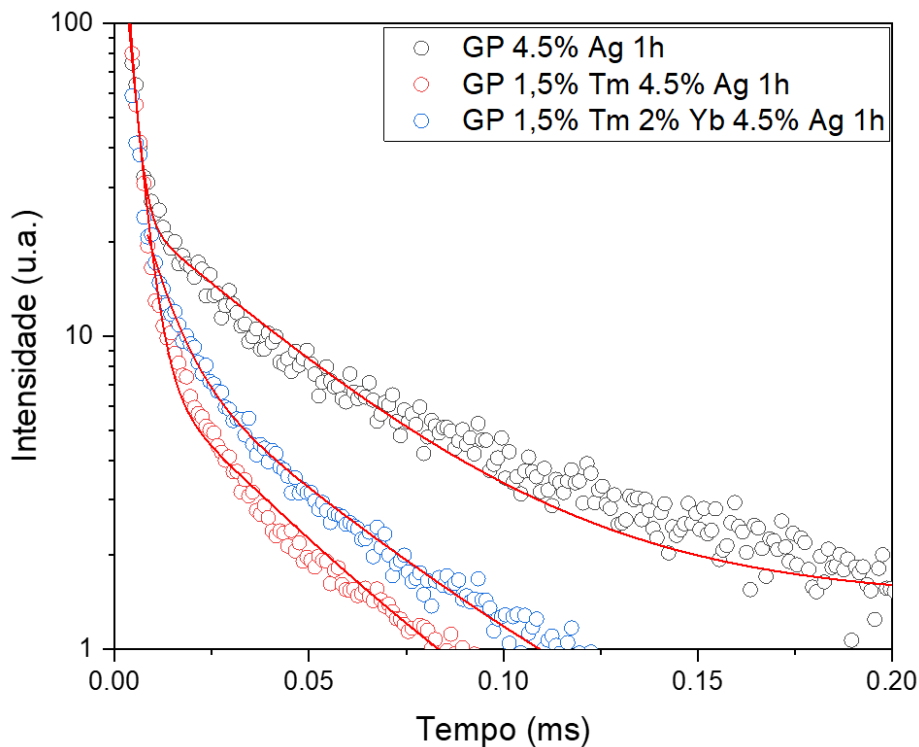
Tabela 4.1 – Tempos de vida (rápido $-\tau_1$ e longo $-\tau_2$) das amostras GP preparadas com 4,5 wt% de AgNO_3 com 0 e 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 0 e 2,0 wt% de Yb_2O_3 para excitação em 380nm e detecção em 600nm.

Amostra	τ_1 (μs)	τ_2 (μs)
GP 4,5% Ag 1h	11.68 \pm 0.30	85 \pm 2
GP 1,5% Tm 4,5% Ag 1h	3.29 \pm 0.08	26.2 \pm 0.3
GP 1,5% Tm 2% Yb 4,5% Ag 1h	2.99 \pm 0.06	32 \pm 3

Fonte:Autor

Para excitação em 400nm e detecção do sinal em 600nm obtivemos os resultados demonstrados na figura 4.29 e tabela 4.2 que mostram a diminuição do tempo de vida dos MNCs de prata para a amostra com Tm^{3+} e com Tm^{3+} e Yb^{3+} , indicando transferência de energia para os respectivos íons de TRs. Notamos uma maior diminuição do tempo de vida longo (associado as transições de spin proibido $\text{T}_2 \rightarrow \text{S}_0$, $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$ e $\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1$) para a amostra sem Yb^{3+} de $72\mu\text{s}$ para $38\mu\text{s}$; ressalta-se que mesmo efeito foi verificado para o tempo de vida medido em 600nm, com excitação em 380nm. Este resultado indica que há maior transferência de energia dos MNCs de prata para os íons de Tm^{3+} na amostra sem íons de Yb^{3+} do que na amostra dopada com íons de Tm^{3+} e de Yb^{3+} ; isto é comprovado pelas medidas mostradas anteriormente onde a emissão em 800nm é maior para as amostras com íons de Tm^{3+} e MNCs de prata que não possuem íons de Yb^{3+} , quando excitadas em 400nm por fluorímetro e, também, por laser de diodo; tais resultados estão nas figuras 4.20 e 4.27.

Figura 4.29 - Curvas de decaimento e respectivos ajustes (curva em vermelho) das amostras GP preparadas com 4,5 wt% de AgNO_3 e com 0 e 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 0 e 2,0 wt% de Yb_2O_3 para excitação em 400nm e detecção em 600nm.



Fonte: Autor

Tabela 4.2 – Tempos de vida (rápido - τ_1 e longo - τ_2) das amostras GP preparadas com 4,5 wt% de AgNO_3 com 0 e 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 0 e 2 wt% de Yb_2O_3 para excitação em 400nm e detecção em 600nm.

Amostra	τ_1 (μs)	τ_2 (μs)
GP 4,5% Ag 1h	3.7 \pm 0.4	72 \pm 8
GP 1,5% Tm 4,5% Ag 1h	5.8 \pm 0.2	38 \pm 2
GP 1,5% Tm 2% Yb 4,5% Ag 1h	6.7 \pm 0.2	44 \pm 1

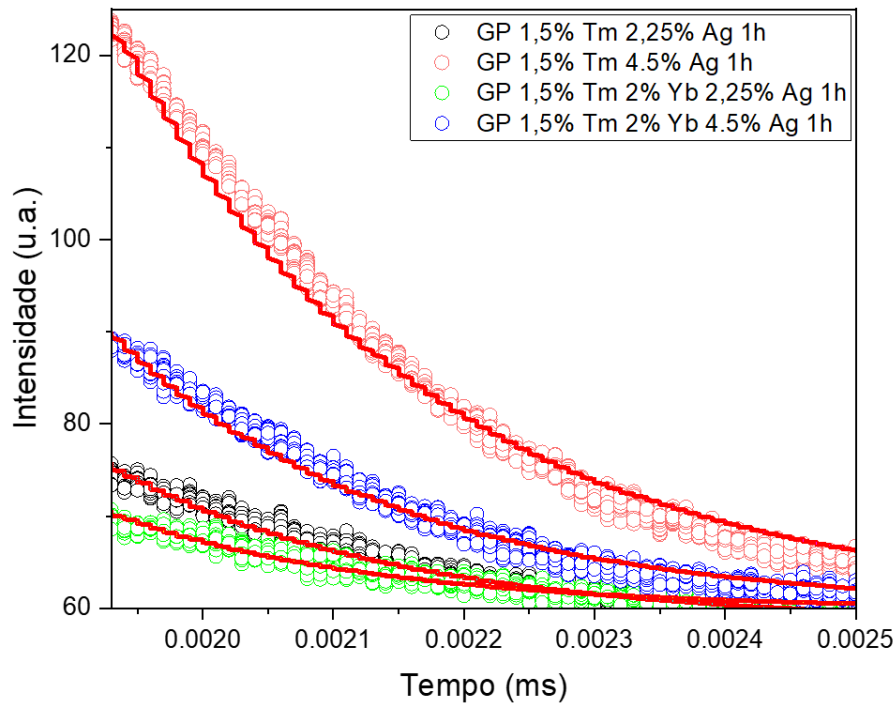
Fonte:Autor

Passamos a apresentar os resultados de tempo de vida quando excitamos as amostras com laser de diodo em 405nm cujos resultados estão nas figuras 4.30 e 4.31 e tabela 4.3.

Com relação a emissão em 800nm da amostra com Tm^{3+} , apresentada previamente na figura 4.25, notamos aumento quando a concentração de AgNO_3 é aumentada de 2,25 para 4,5 wt%, cujo comportamento é corroborado pelo aumento do tempo de vida do Tm^{3+} (de 220 μs para 239 μs) mostrado na tabela 4.3, mostrando assim uma maior transferência de energia de MNCs de prata para a amostra com 4,5 wt% de AgNO_3 . Para as amostras preparadas com Tm^{3+} e Yb^{3+} o mesmo efeito ocorre para emissão em 800nm, o que também pode ser visto pelo aumento do tempo de vida do Tm^{3+} que passa de 202 μs para 218 μs .

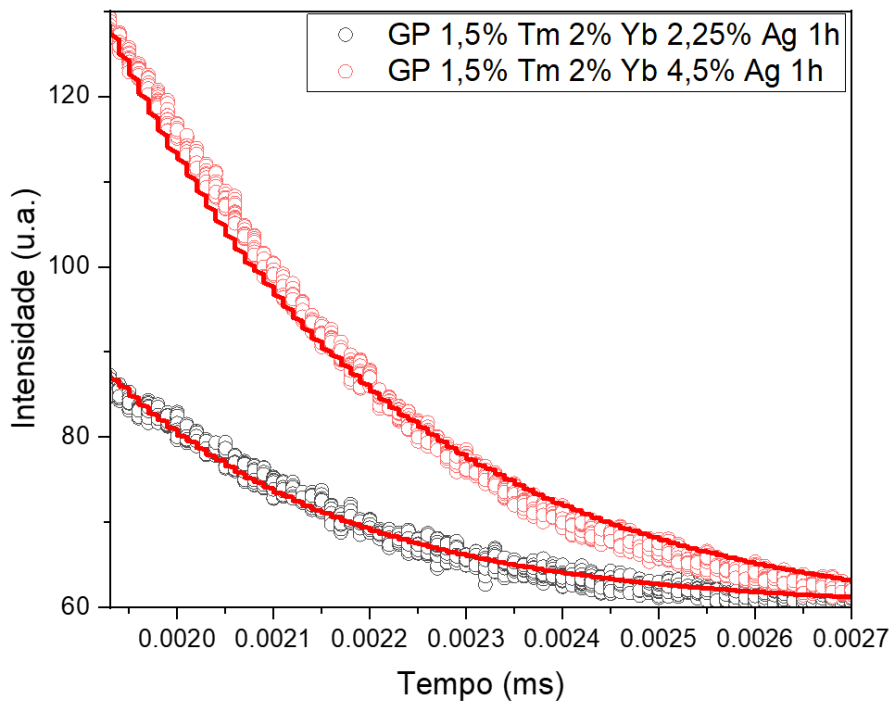
Para a emissão dos íons de Yb^{3+} em 980nm, anteriormente apresentada na figura 4.26, foi observada uma emissão mais intensa para a concentração de 4,5 wt% de AgNO_3 indicando que, neste caso, há maior transferência de energia dos MNCs de prata para os íons de Yb^{3+} do que a amostra dopada com 2,25 wt%. Este efeito é justificado pelo aumento do tempo de vida do Yb^{3+} de 248 μs para 291 μs .

Figura 4.30 – Curvas de decaimento e respectivo ajuste (em vermelho) das amostras GP preparadas com 4,5 wt% de AgNO_3 e com 0 e 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 0 e 2 wt% de Yb_2O_3 para excitação com laser de diodo operando em 405nm e detecção em 800nm.



Fonte:Autor

Figura 4.31 – Curvas de decaimento e respectivo ajuste (em vermelho) de emissão das amostras GP preparadas com 1,5 wt% de Tm_2O_3 e 2 wt% de Yb_2O_3 com 2,25 e 4,5 wt% de AgNO_3 para excitação com laser de diodo operando em 405nm e detecção em 980nm.



Fonte:Autor

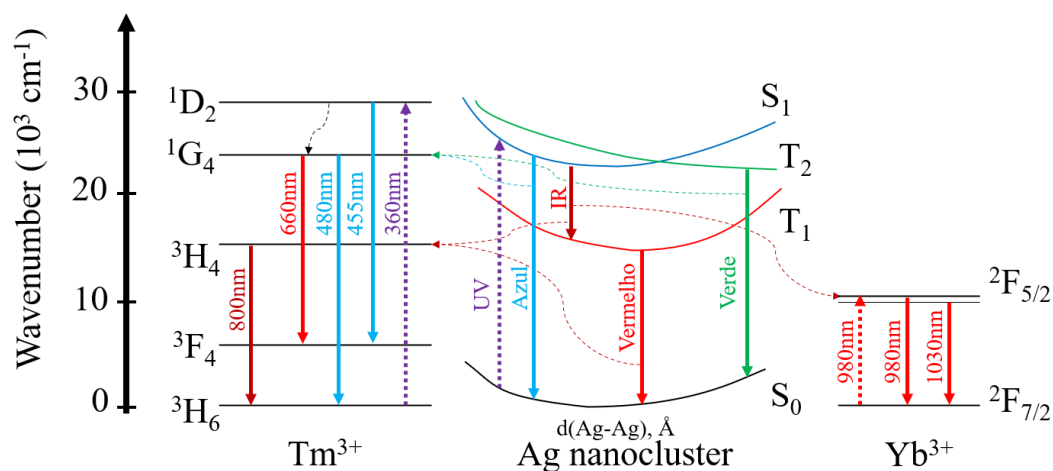
Tabela 4.3 – Tempos de vida das amostras GP preparadas com e 2.25 e 4.5 wt% de AgNO₃ com 1,5 wt% de Tm₂O₃ e 1,5 e 2,0 wt% de Tm₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, para excitação por laser de diodo de 405nm e detecções em 800 e 980nm.

Amostra	Tempo de vida em 800nm do	Tempo de vida em 980nm do
	Tm ³⁺ (³ H ₄ → ³ H ₆)	Yb ³⁺ (² F _{5/2} → ² F _{7/2})
GP 1,5% Tm 2,25% Ag 1h	220±4	-
GP 1,5% Tm 4,5% Ag 1h	239±9	-
GP 1,5% Tm 2% Yb 2,25% Ag 1h	202±6	248±2
GP 1,5% Tm 2% Yb 4,5% Ag 1h	218±1	291±9

Fonte: Autor

Assim apresentamos na figura 4.32 o diagrama de energia simplificado para nosso sistema onde são demonstradas as transições dos íons de Tm³⁺ para excitação em 360nm de acordo com os resultados de emissão apresentados anteriormente para fluorímetro (figura 4.7, 4.8 e 4.9) e para lâmpada UV (figura 4.12). Os níveis de energia dos MNCs de prata apresentados são baseados no modelo de Velázquez [46], onde as transições eletrônicas ocorrem nas regiões do azul (S₁→S₀), do verde-amarelo (T₂→S₀), amarelo-vermelho (T₁→S₀), no IR próximo (S₁→T₁) e IR distante (T₂→T₁, não mostrado). Os níveis de energia das emissões do Yb³⁺ são apresentadas para absorção de 980 e emissões em 980 e 1030nm. Para excitação em 360nm os íons de Tm³⁺ e os MNCs de prata são excitados e emitem luz na região do visível e em 800nm, conforme mostrado nos resultados anteriores para excitação com lâmpada de UV e fluorímetro. Quando excitado em comprimentos de onda diferentes de 360nm, como 380 e 400nm, supomos que as espécies excitadas sejam os MNCs de prata que transferem energia para os íons de Tm³⁺ para transição associada à emissão em 800nm e para os íons de Yb³⁺ para transições referentes às emissões em 980 e 1030nm. Acredita-se que as transições S₁→S₀ e T₂→S₀ dos MNCs de prata são as responsáveis pelas transferências de energia para os íons de Tm³⁺ para as emissões no VIS (480 e 660nm que estão encobertas pela emissão dos MNCs prata e que devem receber energia; isto é mais facilmente observado na figura 4.21), e as transições S₁→T₁ e T₁→S₀ para os íons de Tm³⁺ e S₁→T₁ para os íons de Yb³⁺, para as respectivas emissões na região do IR.

Figura 4.32 – Diagrama de energia simplificado dos MNCs de prata com íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} onde as setas solidas representam os decaimentos, as setas pontilhadas as absorções e as setas curvas tracejadas as transferências de energia.



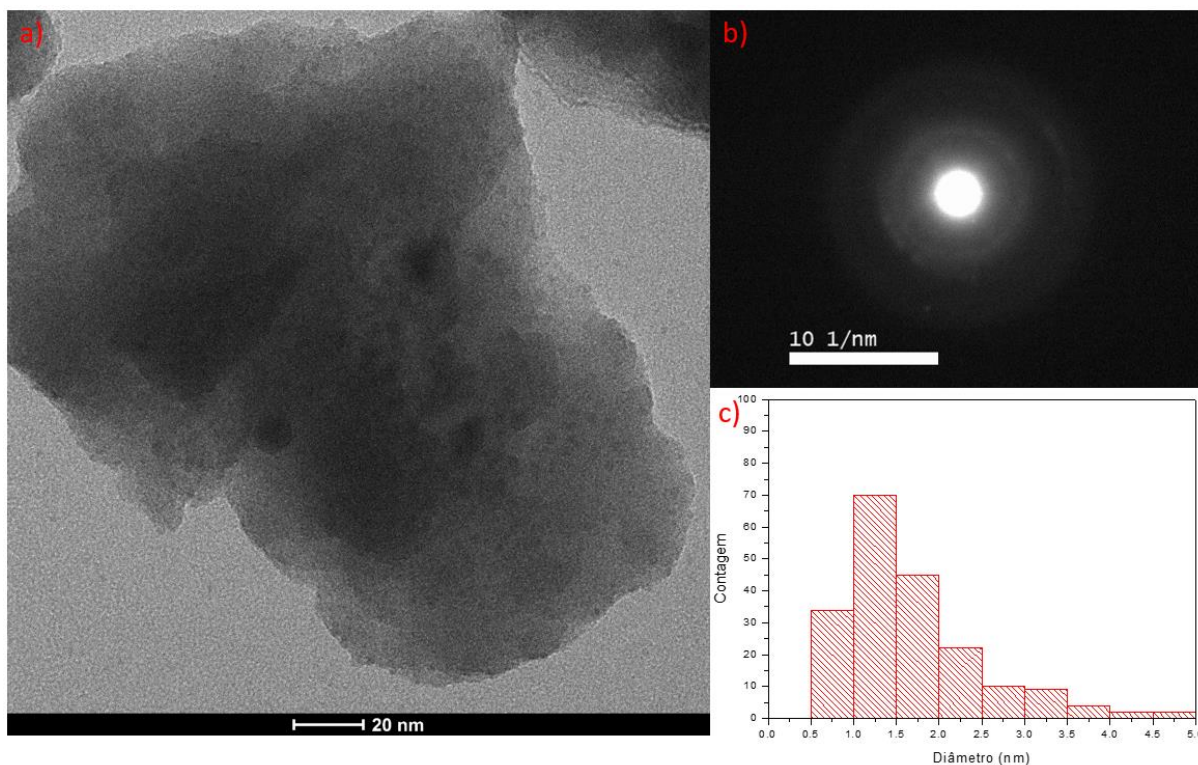
Fonte: Autor

4.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão

Microscopias eletrônicas de transmissão foram realizadas nas amostras GP dopadas com 2,25 e 4,5 wt% de AgNO_3 e para a amostra preparada com 1,5, 2,0 e 4,5 wt% de Tm_2O_3 , Yb_2O_3 e AgNO_3 , respectivamente, apresentadas nas figuras 4.33, 4.34 e 4.36.

Para a amostra preparada com 2,25 wt% de AgNO_3 foram identificados os MNCs de prata amorfos, demonstrados pela difração de elétrons na figura 4.33(b), sendo ~ 85% com dimensão concentrada entre 0,5 e 2,5 nm, como apresentado no histograma em 4.33(c); estes MNCs de prata estão dispersos na matriz vítrea e apresenta diferente contraste quando comparado com os demais particulados da matriz vítrea como pode ser visto na figura 4.33(a),

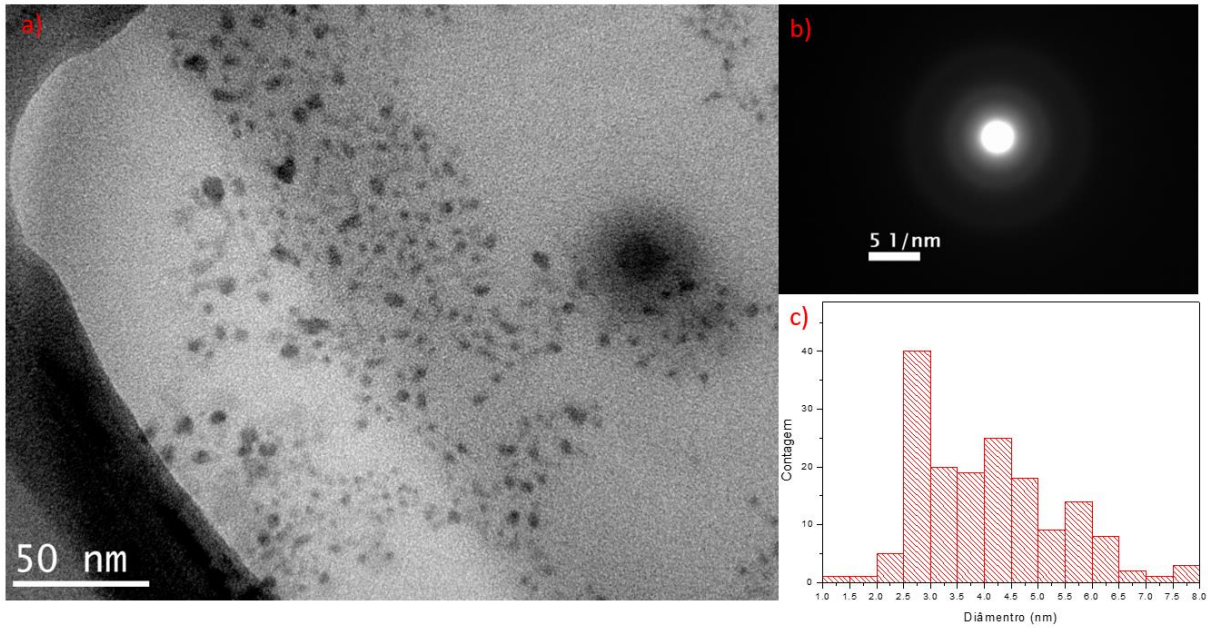
Figura 4.33 – a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra GP preparada com 2,25 wt% de AgNO_3 , b) difração de elétrons e c) histograma da distribuição de tamanho dos *nanoclusters*.



Fonte: Autor

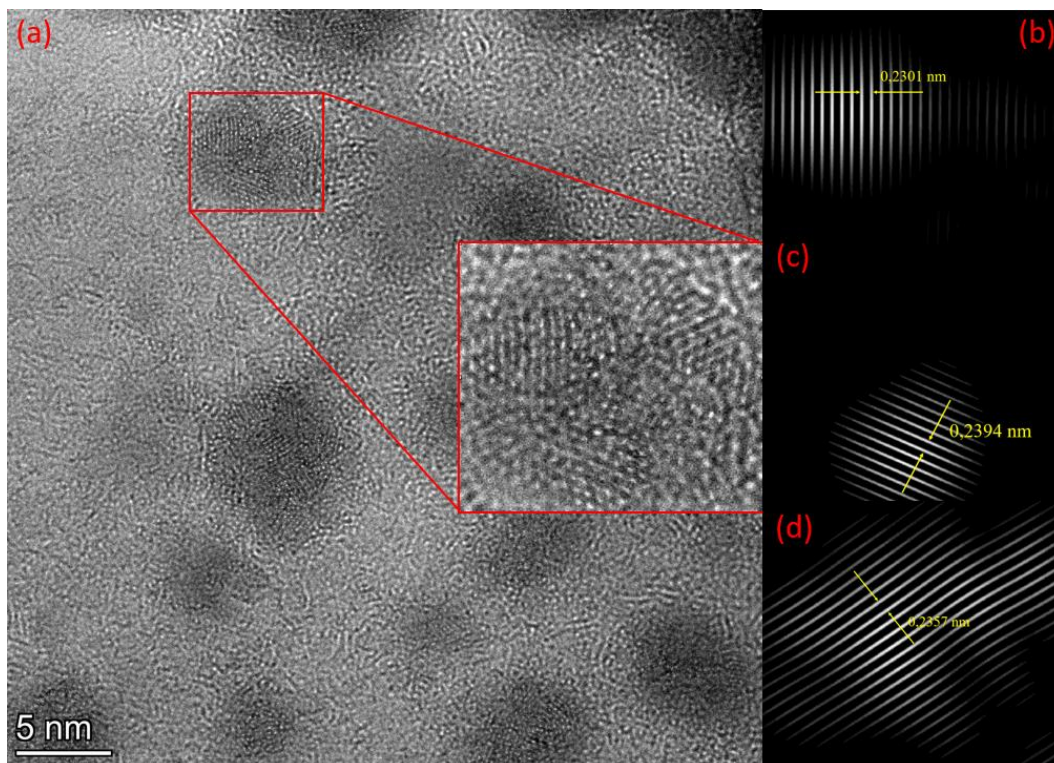
Quando dopado com 4,5 wt% de AgNO_3 foram identificados novamente os MNCs de prata e ausência de padrões de difração como mostra a figura 4.34(b), sendo ~ 70 % com dimensão concentrada entre 2,5 e 5,0 nm chegando até 8,0 nm, como demonstrado no histograma em 4.34(c). Isto é decorrente do aumento da concentração de AgNO_3 usada no preparo como já discutido. Ressalta-se que a presença destes MNCs amorfs não isenta a possibilidade de formação de MNPs de prata na matriz vítrea, cuja existência foi confirmada, como mostra figura 4.35, na qual é possível observar nanocristais de prata, através das distâncias interplanares como segue: [111] (0.2359nm), [200] (0.2043nm) e [220] (0.1445nm) figura 4.35 (b,c e d).

Figura 4.34 – a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra GP preparada com 4,5 wt% de AgNO_3 , b) a difração de elétrons e c) histograma da distribuição de tamanho dos *nanoclusters*.



Fonte:Autor

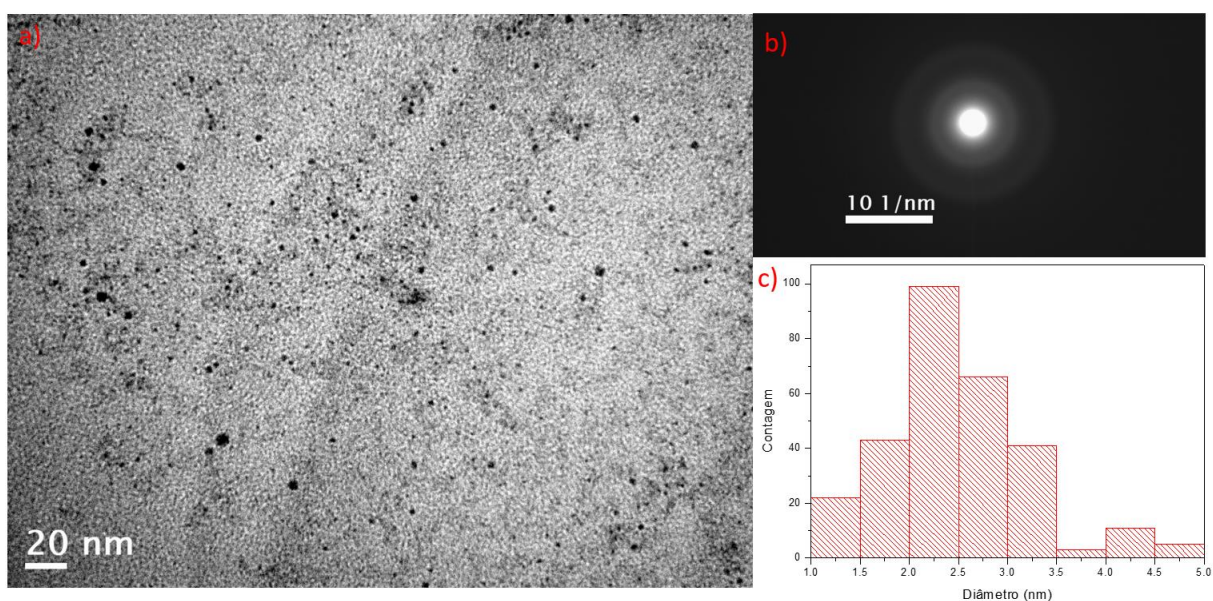
Figura 4.35 – a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra GP preparada com 4,5 wt% de AgNO_3 , b), c) e d) imagens de padrão extraídos do nanocristal em destaque.



Fonte:Autor

Apresentamos a seguir imagens da amostra preparada com MNCs de prata e também com íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} na figura 4.36. Foram observados particulados amorfos como nos casos anteriores, sendo $\sim 85\%$ com dimensão concentrada entre 1,5 nm e 3,5 nm, como apresentado na Figura 4.36(c). Esse comportamento difere do da amostra anterior com 4,5 wt% de AgNO_3 e reforça o entendimento da literatura na qual a presença de Yb^{3+} restringe as dimensões e dispersão de tamanho dos MNCs de prata, como descrito por Tikhomirov [47] e corrobora os resultados de luminescência apresentados anteriormente.

Figura 4.36 – a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra GP preparada com 1,5, 2 e 4,5 wt% de Tm_2O_3 , Yb_2O_3 e AgNO_3 , b) a difração de elétrons e c) histograma de tamanho dos *nanoclusters*.



Fonte: Autor

5. Conclusão

O presente trabalho mostra o desenvolvimento de tecnologia para produção de MNCs de prata em vidros de germanato ($\text{GeO}_2\text{-PbO}$) codopados com íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} . As amostras foram produzidas através do método de fusão seguido de resfriamento rápido usando para o tratamento térmico temperatura inferior à de transição vítrea, de forma a favorecer a formação de MNCs de Ag; as amostras foram caracterizadas por medidas de absorção, luminescência, tempo de vida e microscopia eletrônica de transmissão. Pelas medidas de absorção foi identificada a incorporação dos íons de terras-raras na forma trivalente. A identificação dos referidos MNCs e estrutura amorfa foi feita por análises de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons, respectivamente; pelas medidas de luminescência feitas em diversas condições (diferentes lasers operando em 355 e ~400 nm, lâmpada de UV e fluorímetro) foi estudada a emissão dos MNCs de Ag e correlação com concentração dos mesmos e comprimento de onda de excitação.

As amostras preparadas somente com MNCs de Ag e sem íons de terras-raras apresentaram emissões que variaram em função da concentração de AgNO_3 usada no preparo e do comprimento de onda de excitação. Para excitação realizada com fluorímetro, operando em 380 nm foi observada emissão que variou da região do verde para o laranja, quando aumentada a concentração de AgNO_3 de 2,25 para 4,5% em peso; para excitação em 365 nm com lâmpada de UV a variação da emissão se deu do verde para o amarelo. O aumento da concentração de AgNO_3 favorece a formação de MNCs de Ag maiores que emitem luz em comprimentos de onda maiores. Este fato foi observado pelas medidas de microscopia por transmissão eletrônica que mostrou formação de MNCs maiores para as amostras preparadas com 4,5% em peso de AgNO_3 em relação às preparadas com 2,25% em peso. O caráter amorfo dos MNCs foi comprovado por medidas de difração de elétrons. A amostra com 4,5 % em peso de AgNO_3 emitiu luz em diferentes comprimentos de onda (520- 620 nm) para excitação que variou de 340 a 400 nm, indicando assim que, em uma mesma amostra, temos a formação simultânea de MNCs de diferentes tamanhos. Ressalta-se esta vantagem que amostras com MNCs possuem de terem emissões em diferentes comprimentos de onda ainda que na ausência de íons de terras-raras.

Na presença dos íons de terras Tm^{3+} e Yb^{3+} foi possível observar emissão de luz branca para amostra com 4,5% em peso de AgNO_3 para excitação em 365 nm realizada por lâmpada de UV; tal emissão é decorrente da combinação adequada dos diferentes comprimentos de onda:

luz azul emitida pelos íons de Tm^{3+} ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) e luz emitida pelos MNCs no intervalo 450-670 nm, referentes às transições eletrônicas $\text{T}_2 \rightarrow \text{S}_0$ (correspondente ao verde-amarelo), $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$ (correspondente ao amarelo-vermelho).

Mecanismos de transferência de energia também foram investigados por medidas de luminescência e tempo de vida. A transferência de energia decorre da proximidade entre os níveis de energia dos MNCs e dos íons de terras-raras. Transferência de energia dos MNCs de Ag para íons de Tm^{3+} foram comprovados pelo aumento da emissão em 800 nm, sendo mais significativo na ausência dos íons de Yb^{3+} , para excitações em 380 e 400 nm. A presença dos íons de Yb^{3+} restringe o tamanho dos MNCs; assim amostras somente com íons de Tm^{3+} e MNCs de Ag emitem luz até região do laranja enquanto a amostra codopada com íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} e MNCs de Ag emite até a região do amarelo, para excitações em 380 e 400 nm. A diminuição dos tempos de vida dos MNCs de Ag (rápido e longo) na presença dos íons de terras-raras e o aumento dos tempos de vida dos íons de Tm^{3+} , corroboraram as referidas transferências de energia.

As transferências de energia dos MNCs para emissão dos íons de Yb^{3+} , em 980 nm também foram observadas por meio dos resultados de luminescência e tempo de vida, para excitação em ~ 400 nm, sendo mais significativas para as maiores concentrações de MNCs, fatos também corroborados pelas maiores emissões e maiores tempos de vida medidos para os aludidos íons.

Atribuímos as referidas transferências de energia aos decaimentos de níveis $\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1$ e $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$ dos MNCs de Ag para o nível $^3\text{H}_4$ dos íons de Tm^{3+} e do decaimento $\text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1$ para o nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} .

Não é de nosso conhecimento existência de estudos similares em germanatos que contenham MNCs de Ag e, ainda dopantes como íons de terras-raras; cabe acrescentar que há somente relatos de MNCs de Ag com íons de Tm^{3+} e de Yb^{3+} em fibras de sílica.

Portanto os presentes resultados demonstram pela primeira vez a possibilidade de produção de MNCs de Ag em vidros $\text{GeO}_2\text{-PbO}$, de transferência de energia para os íons de terras-raras, corroboram o potencial destes materiais para fotônica, e abrem perspectivas para estudos com diferentes íons de terras-raras.

Os vidros $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ com MNCs de prata apresentados neste trabalho têm aplicações em coberturas de células solares, dispositivos emissores de luz branca, fontes de luz visível de

banda larga, em dispositivos com emissão de luz ajustável, como lasers CW sintonizáveis na região do visível do espectro eletromagnético.

6. Publicação

ISSA, S.A.M., KASSAB, L.R.P., SUSOY, G. *et al.* Fabrication, optical characteristic, and nuclear radiation shielding properties of newly synthesised PbO–GeO₂ glasses. *Appl. Phys. A* v. 126, p. 748, 2020.

Nishimura, M.V.M., Bordon, C.D.S, da Silva, D.M., Kassab, L.R.P. Tunable visible emission and white light generation by Ag nanoclusters in Tm³⁺/Yb³⁺ doped GeO₂-PbO glasses. IEEE, 2021 35th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), Campinas, Brazil, 2021, pp. 1-4, DOI:10.1109/SBMicro50945.2021.9585770.

Nishimura, M.V.M., Bordon, C.D.S, Miretzcky, L.M., Kassab, L.R.P. Broadband visible light emission by GeO₂-PbO glasses doped with Ag nanoclusters. IEEE, 2021 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC), Fortaleza, Brazil, 2021, 1-3, DOI:10.1109/IMOC53012.2021.9624793.

Nishimura, M.V.M., Bordon, C.D.S., Miretzcky, L. M., Kassab, L.R.P. A review of recent results of white light generation and tunable visible light emission by ag nanoclusters: Undoped and doped Tm³⁺/Yb³⁺ doped GeO₂-PbO glasses. *Smart Systems: Theory and Advances*, Brazil: Amplla, p.57-73, 2022, ISBN 978-65-5381-063-1

7. 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. KOENCHNER, W. *Solid State Engineering*. Berlin: Springer-verlag, 1996. Cap. 2 e 3.
4. 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.
5. PRASAD, P. N. **Nanophotonics**. New Jersey: Wiley, 2004.
6. NARANJO, L. A. E. A. Enhancement of Pr³⁺ luminescence in PbO–GeO₂ glasses containing silver nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 24, p. 241914, 2005.
7. SILVA, D. M. E. A. Frequency upconversion in ER³⁺ doped PbO–GeO₂ glasses containing metallic nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 8, p. 081913, 2007.
8. DE ARAÚJO, C. B.; KASSAB, L. R. P. Enhanced Photoluminescence and Planar Waveguide of Rare-Earth Doped Germanium Oxide Glasses with Metallic Nanoparticles. In: _____ **Glass Nanocomposites: Preparation, Properties, and applications**. [S.l.]: Elsevier, 2016. Cap. 5, p. 132-144.
9. KASSAB, L. R. P.; DE ARAÚJO, C. B. Metal dielectric nanocomposites based on germanate and tellurite glasses. In: _____ **Metal Nanostructures for Photonics**. [S.l.]: Elsevier, 2018. Cap. 1, p. 3-18.
10. CAMILO, M. E. et al. White light generation controlled by changing the concentration of silver nanoparticles hosted by Ho³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ doped GeO₂-PbO glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 644, p. 155-158, 2015.
11. GUNJI, R. M. et al. Germanate glass layer containing Eu³⁺ ions and gold nanoparticles for enhanced silicon solar cell performance. **Journal of Luminescence**, n. 226, p. 117497, 2020.

12. 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.
13. SILVA, D. M. D. et al. Influence of gold nanoparticles on the 153 μm optical gain in Er³⁺/Yb³⁺: PbO-GeO₂ RIB waveguides. **Optics express**, n. 22, p. 16424-16430, 2014.
14. ASSUMPÇÃO, T. A. A. D. et al. Influence of gold nanoparticles on the 805 nm gain in Tm³⁺/Yb³⁺ codoped PbO-GeO₂ pedestal waveguides. **Optical Materials**, n. 72, p. 518-523, 2017.
15. BOMFIM, F. A. et al. A new fabrication process of pedestal waveguides based on metal dielectric composites of Yb³⁺/Er³⁺ codoped PbO-GeO₂ thin films with gold nanoparticles. **Optical Materias**, n. 86, p. 433-440, 2018.
16. 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.
17. 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.
18. ARAÚJO, C. B. D. et al. Nonlinear optical properties of PbO-GeO₂ films containing gold nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 133, p. 180-183, 2013.
19. 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.
20. SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. 2. ed. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2005.
21. YAMANE, M.; ASAHARA, Y. **Glasses for photonics**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2000.
22. 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.

23. GUPTA, P. K. Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, p. 158-164, 1996.
24. HUSBAND, T. The Sweet Science of Candymaking, 2014. Disponível em: <<https://www.acs.org/content/acs/en/education/resources/highschool/chemmatters/past-issues/archive-2014-2015/candymaking.html>>. Acesso em: 20 jan. 2021.
25. VARSHNEYA, A. K. Fundamentals of Inorganic Glassmaking. New York: Harcourt Brace & Company, 1994. p. 507-546.
26. PAUL, A. **Chemistry of Glass Chaoman and Hall**. New York: [s.n.], 1982.
27. AKERMAN, M. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro**. CETEV - Centro Técnico de Elaboração dos vidros. [S.l.], p. 11. 2000.
28. HIGBY, P. L.; AGGARWAL, I. D. Properties of barium gallium germanate glasses. **Journal of Non Crystalline Solids**, North-Holland, n. 163, p. 303-308, 1993.
29. 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. São Paulo. 2010.
30. MARGARYAN, A.; PILIAVIN, M. A. Germanate Glasses: Structure.Spectroscopy and properties. [S.l.]: Artech House Optoelectronics Library, 1993. p. 181.
31. DE ARAÚJO, C. B. et al. Giant third-order non-linearity of lead and germanium based films in the visible and in the infrared. **Appl. Phys. Lett.**, v. 101, p. 066103, 2007.
32. WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite Glass: A New Candidate for Fiber Devices. **Optical Materials**, 1994. 187-203.
33. KRONENBERG, P.; TRAXER, O. The laser of the future: reality and expectations about the new thulium fiber laser - a systematic review. **Translational Andrology and Urology**, v. 8, n. 4, p. 398-417, setembro 2019.
34. NYK, M. et al. High Contrast in Vitro and in Vivo Photoluminescence Bioimaging Using Near Infrared to Near Infrared Up-Conversion in Tm³⁺ and Yb³⁺ Doped Fluoride Nanophosphors. **Nano Letters**, v. 8, n. 11, p. 3834-3838, outubro 2008.

35. VETRONE, F.; MAHALINGAM, V.; CAPOBIANCO, J. A. Near-Infrared-to-Blue Upconversion in Colloidal BaYF₅:Tm³⁺, Yb³⁺ Nanocrystals. **Chem. Mater.**, v. 21, n. 9, p. 1847-1851, 2009.
36. PANDOZZI, F. et al. A Spectroscopic Analysis of Blue and Ultraviolet Upconverted Emissions from Gd₃Ga₅O₁₂:Tm³⁺, Yb³⁺ Nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 37, p. 17400-17405, agosto 2005.
37. MAHALINGAM, V. et al. Bright White Upconversion Emission from Tm³⁺/Yb³⁺/Er³⁺-Doped Lu₃. **Physical Chemistry C**, v. 112, n. 46, p. 17745-17749, outubro 2008.
38. SUYVER, J. F. et al. Upconversion spectroscopy and properties of NaYF₄ doped with Er³⁺, Tm³⁺ and/or Yb³⁺. **Journal of luminescence**, n. 117, p. 1-12, 2006.
39. LIM, K.-S. et al. Optical spectroscopy of thulium-doped oxyfluoroborate glass. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 385, p. 12-18, 2004.
40. HALDER, A. et al. Visible and near infrared up-conversion luminescence in Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped yttria-alumino-silicate glass based optical fibers. **Journal of Luminescence**, v. 143, p. 393-401, 2013.
41. WATEKAR, P. R. et al. Linear and non-linear optical properties of Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped alumino-silicate glass prepared by sol-gel method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, n. 351, p. 1446-2452, 2005.
42. ZHOU, B.; LIN, H.; PUN, E. Y.-B. Tm³⁺-doped tellurite glasses for fiber amplifiers in broadband optical communication at 1.20 μm wavelength region. **Optics Express**, v. 18, n. 18, p. 18805-18810, 2010.
43. EL-AGMY, R. M. et al. Generation of short wavelength in Up-conversion of Tm³⁺ doped fluoride glass and its application in fiber lasers. **Journal of Modern Physics**, n. 5, p. 123-127, 2014.
44. 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.

45. 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.
46. 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.
47. 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.
48. KUZNETSOV, A. S. et al. Quantum yield of luminescence of Ag nanoclusters dispersed within transparent bulk glass vs. glass composition and temperatura. **Appl. Phys. Lett**, n. 101, p. 251106, 2012.
49. 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.
50. SHESTAKOV, M. V. et al. Oxyfluoride glass (SiO₂-PbF₂) co-doped with Ag nanoclusters and Tm³⁺ ions for UV-driven, Hg-free, white light generation with a tuneable tint. **Optical Materials Express**, v. 4, n. 6, p. 1227-1235, Maio 2014.
51. CASTRO, T. et al. Photoluminescence of Ag⁺ and Ag^{m n+} in co-doped Pr³⁺/Yb³⁺ fluorophosphate glasses: tuning visible emission and energy transfer to Pr³⁺/Yb³⁺ ions through excitation in different silver species. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 18, p. 16878-16885, 2019.
52. WEN, H.; TANNER, P. A. Energy transfer and luminescence studies of Pr³⁺, Yb³⁺ co-doped lead borate glass. **Optical Materials**, v. 33, p. 1602-1606, 2011.
53. BORRERO-GONZÁLEZ, L. J. et al. Visible to infrared energy conversion in Pr³⁺ - Yb³⁺ co-doped fluoroindate glasses. **Optical Materials**, v. 35, p. 2085-2089, 2013.
54. BORRERO-GONZÁLEZ, L. J. et al. Spectroscopic studies and downconversion luminescence in OH- free Pr³⁺-Yb³⁺ co-doped low-silica calcium aluminosilicate glasses. **Journal of Luminescence**, n. 145, p. 615-619, 2014.

55. FARES, H. et al. Tuning multicolor emission in AgNCs/Tm³⁺/Mn²⁺ -doped fluorophosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, n. 535, p. 119968, 2020.
56. 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.
57. CAMILO, M. E. Produção e caracterização de amostras vítreas de germanato dopadas com íons de túlio, érbio e itérbio para uso em displays coloridos. **Trabalho de conclusão de curso**, FATECSP. São Paulo, 2011.
58. AMÂNICO, C. T. **Produção e Caracterização de Vidros de Telureto Tridopados com Íons de Terras Raras e Nanopartículas Metálicas para Uso em Displays Coloridos**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. Dissertação de Mestrado. 2011.
59. 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.
60. KASSAB, L. R. E. A. Silver nanoparticles enhanced photoluminescence of Nd³⁺ doped germanate glasses at 1064 nm. **Optical Materials**, v. 60, p. 25-29, 2016.
61. 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.
62. SCHRÖDER, J.; REUPERT, A.; WONDRACZEK, A. L. Non-resonant luminescence enhancement in sol-gel coatings for broadband UV-light conversion on side-emitting optical fibers. **Opt. Mater. Express**, v. 12, p. 2318-2331, 2022.