

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

MAYLON MIRANDA MARTINS

Produção e caracterização de compósitos  
metal-dielétrico, a partir de sistemas  $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  dopados com  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  e nanopartículas  
metálicas, para produção de amplificadores de banda larga para operação na região do  
infravermelho próximo

São Paulo

2022



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

MAYLON MIRANDA MARTINS

VERSÃO CORRIGIDA

Produção e caracterização de compósitos metal-dielétrico, a partir de sistemas  $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  dopados com  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  e nanopartículas metálicas, para produção de amplificadores de banda larga para operação na região do infravermelho próximo

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

Área de concentração: Microeletrônica

Orientador: Prof. 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 corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de 20 de dezembro

Assinatura do autor: Maylon Miranda Martins

Assinatura do orientador: Luciana Regina dos Reis

#### Catálogo-na-publicação

Martins, Maylon

Produção e caracterização de compósitos metal-dielétrico, a partir de sistemas  $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  dopados com  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  e nanopartículas metálicas, para produção de amplificadores de banda larga para operação na região do infravermelho próximo / M. Martins -- versão corr. -- São Paulo, 2022.

132 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. Amplificadores 2. Banda larga 3. Compósitos metal-dielétrico  
4. Nanopartículas metálicas I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

Nome: MARTINS, Maylon Miranda

Título: Produção e caracterização de compósitos metal-dielétrico, a partir de sistemas GeO<sub>2</sub> - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados com Tm<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup> e nanopartículas metálicas, para produção de amplificadores de banda larga para operação na região do infravermelho próximo

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

Aprovado em: 18/11/2022

Banca Examinadora

Profa. Dra. Ana Neilde Rodrigues da Silva

Instituição: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra. Vanessa Duarte Del Cacho

Instituição: Faculdade de Tecnologia de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho

Instituição: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Niklaus Ursus Wetter

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo

Julgamento: Aprovado



## **Agradecimentos**

A toda minha família, pelo incentivo, aprendizado, suporte e paciência a mim oferecidos.

À Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab, pela orientação e apoio ao longo deste trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida.

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

A Camila Dias da Silva Bordon pela colaboração inestimável durante as medidas de caracterização de todas as amostras

Externo também meus agradecimentos ao auxiliar docente José Augusto Martins Garcia que sempre forneceu apoio necessário nos momentos em que foram solicitados sobretudo no preparo de amostras para análise de microscopia eletrônica de transmissão

A Guilherme Rodrigues da Silva Mattos pelo grande auxílio nas análises feitas com diagrama de cromaticidade e com os resultados provenientes do microscópio eletrônico de transmissão

Ao LNNano/CNPq pelo uso do microscópio eletrônico de transmissão

Ao INCT de Fotônica/CNPq pelos recursos para compra de reagentes e equipamentos.

Agradeço de maneira especial aos amigos do LTMFO, Augusto, Camila, Guilherme, Marcos, Daniel, Evellyn e Leonardo pela amizade e estímulo durante a realização da pesquisa

A todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho.





“Existem muitas hipóteses em ciência  
que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável,  
eles são a abertura para achar as que estão certas”.  
(Carl Sagan)



## Resumo

Materiais à base de óxidos de metais pesados são de relevância para diversas aplicações devido aos seus altos índices de refração, baixa energia de fônon ( $500$  até  $700\text{ cm}^{-1}$ ), e ampla janela de transmissão desde a região do visível até a do infravermelho médio ( $400$ - $7000\text{ nm}$ ). Neste trabalho foram produzidos com a técnica *melt quenching* vidros  $\text{GeO}_2$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dopados com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  e codopados com ambos, com e sem nanopartículas metálicas, de forma a determinar os seus potenciais para operarem como amplificadores em  $1470\text{ nm}$  e  $1530\text{ nm}$ ; nestes casos a banda larga proveniente da superposição das emissões associadas aos íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  abrange a região das bandas de telecomunicação E+S+C ( $1300$  -  $1600\text{ nm}$ ). Os mecanismos de transferência de energia entre íons de terras-raras são estudados e são mostrados resultados de absorção, luminescência, tempo de vida e ganho relativo nas amostras somente dopadas com  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  e codopadas com  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . Os efeitos das nanopartículas metálicas são também investigados. Ressalta-se a amostra com  $0,2\%$  de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $0,2\%$  de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  com  $0,5/0,05\%$  de  $\text{AgNO}_3$  para tratamento de  $2\text{ h}$ , com aumento de luminescência significativo na região do visível e emissão de intensa luz verde; na região do infravermelho só houve diminuição da luminescência. Ganho relativo foi determinado no material vítreo, com ausência de guias de onda, seguindo procedimento estabelecido pelo grupo anteriormente. O ganho relativo foi medido em  $1470\text{ nm}$  e  $1530\text{ nm}$  nas amostras codopadas com  $0,2\%$  de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $0,2\%$  de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e  $0,2\%$  de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $1,0\%$  de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Em  $1530\text{ nm}$  os ganhos obtidos encontram-se bem próximos sendo de  $2,35\text{ dB/cm}$  para amostra com  $0,2\%$  de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $1,0\%$  de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e de  $2,46\text{ dB/cm}$  para a amostra com  $0,2\%$  de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $0,2\%$  de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Em  $1470\text{ nm}$  os ganhos foram de  $3,9\text{ dB/cm}$  e  $1,98\text{ dB/cm}$  para as amostras com  $0,2\%$  de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $0,2\%$  de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e  $0,2\%$  de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $1,0\%$  de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , respectivamente. A amostra dopada somente com  $0,2\%$  de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  apresentou ganho de  $5,2\text{ dB/cm}$ , em  $1530\text{ nm}$ , superior às codopadas. Os tempos de vida dos íons de  $\text{Bi}^+$  comprovaram a transferência de energia para íons de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . Os tempos de vida medidos em  $1530\text{ nm}$  e  $1470\text{ nm}$  identificaram transferência de energia entre os íons de  $\text{Er}^{3+}$  e de  $\text{Tm}^{3+}$ . Os resultados apresentados indicam que as amostras codopadas são promissoras para aplicações em amplificadores de banda larga na região do infravermelho próximo, no que se refere as bandas de telecomunicação E+S+C.



## Abstract

Materials based on metal oxides are important due to diverse applications because of their high refractive index, low phonon energy ( $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ), and wide transmission from the visible to medium region ( $400\text{-}7000\text{ nm}$ ). In this work  $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  doped glasses were prepared with the melt quenching technique doped with  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  ions and codoped with both of them, with and without metallic nanoparticles, in order to determine their potential to operate as amplifiers at  $1470\text{ nm}$  and  $1530\text{ nm}$ ; in these cases, the broadband resulting from the superposition of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  emissions cover the region of the E+S+C telecommunication bands. The mechanisms of energy transfer between rare earth ions are studied and results of absorption, luminescence, lifetime and relative gain are shown in samples only doped with  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  and codoped with  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$ . The effects of metallic nanoparticles are investigated. We highlight the sample with  $0.2\%$  of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and  $0.2\%$  of  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  with  $0.5/0.05\%$  of  $\text{AgNO}_3$  annealed for  $2\text{ h}$ , with a significant increase of the luminescence in the visible region and emission of intense green light; in the infrared region there was only a decrease in the luminescence. Relative gain was determined in the vitreous material, in the absence of waveguides, following the procedure previously established by the group. The relative gain was measured at  $1470\text{ nm}$  and  $1530\text{ nm}$  in samples doped with  $0.2\%$  of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and  $0.2\%$  of  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  and  $0.2\%$  of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and  $1.0\%$  of  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . At  $1530\text{ nm}$  the relative gains are very close, being of  $2.35\text{ dB/cm}$  for the sample with  $0.2\%$  of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and  $1.0\%$  of  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  and  $2.46\text{ dB/cm}$  for the one with  $0.2\%$  of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and  $0.2\%$  of  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . At  $1470\text{ nm}$  the gains were  $3.9\text{ dB/cm}$  and  $1.98\text{ dB/cm}$  for samples with  $0.2\%$  of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and  $0.2\%$  of  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  and  $0.2\%$  of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  and  $1.0\%$  of  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , respectively. The sample doped only with  $0.2\%$  of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  presented gain of  $5.2\text{ dB/cm}$ , at  $1530\text{ nm}$ , higher than the ones of the codoped samples.  $\text{Bi}^{3+}$  ion lifetimes proved the energy transfer between  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  ions. The lifetimes measured at  $1530\text{ nm}$  and  $1470\text{ nm}$  identified the energy transfer between  $\text{Er}^{3+}$  ions and  $\text{Tm}^{3+}$  ions. The results presented in this work show that the codoped samples are promising for applications in broadband amplifiers in the infrared region regarding the E+S+C telecommunication bands.



## Lista de figuras

Figura 1.1 - Resultado do ganho relativo em 1470 nm para todas as amostras produzidas (com e sem NPs de prata) com ganho engrandecido de 500 % para a amostra com prata tratada por duas horas. ....	31
Figura 2.1 - Diagrama do nível de energia de $Tm^{3+}$ e $Yb^{3+}$ com todas as transições e processos de transferência de energia envolvidos no modelo [33]. ....	36
Figura 2.2 - Espectros de emissão infravermelho próximo de vidros SALS co-dopados com $Tm^{3+}$ / $Yb^{3+}$ com excitação a laser de 473 nm [36]. ....	38
Figura 2.3 - Espectros normalizados de emissão no infravermelho próximo do de vidros de telurito $(70-x)TeO_2-20ZnO-5Na_2O-4,8Bi_2O_3$ dopados com íons de $Tm^{3+}$ e $Er^{3+}$ sob excitação de 808 nm [37]. ....	40
Figura 2.4 - Diagrama dos níveis de energia dos íons $Er^{3+}$ e $Tm^{3+}$ com as transições e processos de energia relevantes sob a excitação em 808 nm [37]. ....	41
Figura 2.5 - Vidros de germanato $(GeO_2-BaO-Ga_2O_3 -Na_2O-La_2O_3)$ dopados com $Er^{3+}$ e codopados com $Er^{3+}$ e $Tm^{3+}$ [38]. ....	42
Figura 2.6 - Emissão no visível de vidros de telurito $(TeO_2-K_2O- Nb_2O_5 -Gd_2O_3)$ codopados com $Er^{3+}$ e $Tm^{3+}$ excitados com laser diodo de 808 nm [39]. ....	43
Figura 2.7 - Emissão no infravermelho próximo para o vidro $44SiO_2-28Al_2O_3-17NaF-11YF_3$ codopado com diferentes concentrações de $Tm^{3+}$ e concentração fixa de $Er^{3+}$ [40]. ....	44
Figura 2.8 - Espectros de fluorescência infravermelho próximo de vidros fluortelurito $(80Te_2O_3-10BaO- 5BaF_2-5La_2O_3)$ tri-dopados com $Tm^{3+}$ / $Er^{3+}$ / Bi com várias concentrações de íons de Bi, excitadas com laser de 808 nm, respectivamente [41]. ....	45
Figura 2.9 - Espectros de fluorescência infravermelho próximo de vidros fluotelurito $(80Te_2O_3-10BaO- 5BaF_2-5La_2O_3)$ com dopagem única de $Tm^{3+}$ / $Er^{3+}$ e tridopados com $Tm^{3+}$ / $Er^{3+}$ / Bi, com excitação em 808 nm [41]. ....	46
Figura 2.10 - Espectros de fluorescência infravermelho próximo de vidros fluotelurito $(80Te_2O_3-10BaO- 5BaF_2-5La_2O_3)$ com dopagem de íons $Tm^{3+}$ codopagem de íons $Tm^{3+}$ / $Er^{3+}$ e tridopados com $Tm^{3+}$ / $Er^{3+}$ / Bi, com excitação em 808 nm [41]. ....	47
Figura 2.11 - Possíveis transferências de energia entre íons $Tm^{3+}$ / $Er^{3+}$ / Bi com excitação em 808 nm [41]. ....	48
Figura 2.12 - Os espectros normalizados de emissão no infravermelho próximo de vidros telurito $(89,91TeO_2 -5,73Na_2O - 4,36ZnO)$ codopados com íons de $Tm^{3+}$ e $Er^{3+}$ com excitação de um laser de 800 nm [42]. ....	49

Figura 2.13 - Os espectros normalizados de emissão no visível de vidros telurito (89,91TeO <sub>2</sub> - 5,73Na <sub>2</sub> O - 4,36ZnO) codopados com íons de Tm <sup>3+</sup> e Er <sup>3+</sup> com excitação de um laser de 800 nm [42].	49
Figura 2.14 - Emissões normalizadas de amostras 74,6TeO <sub>2</sub> - 8,8ZnO - 16,6ZnF <sub>2</sub> codopadas com íons de Tm <sup>3+</sup> e Er <sup>3+</sup> excitadas com laser 792 nm [43].	50
Figura 2.15 - Emissões de amostras 74,6TeO <sub>2</sub> - 8,8ZnO - 16,6ZnF <sub>2</sub> (a) amostras dopadas com íons de Er <sup>3+</sup> e codopadas com íons de Tm <sup>3+</sup> / Er <sup>3+</sup> excitadas a 792 nm e (b) amostras codopadas com íons de Tm <sup>3+</sup> / Er <sup>3+</sup> excitadas a 775 nm [43].	51
Figura 2.16 - Diagrama de níveis de energia de íons Tm <sup>3+</sup> / Er <sup>3+</sup> . Linhas sólidas representam absorção e emissão no infravermelho próximo e as linhas tracejadas representam as possíveis relaxações cruzadas [43].	52
Figura 2.17 - Espectros de fluorescência no infravermelho próximo na faixa espectral de 1350-1650 nm de vidros de telurito (TeO <sub>2</sub> - ZnO - NaCO <sub>3</sub> - Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) dopados com íons de Tm <sup>3+</sup> e Er <sup>3+</sup> e excitados com laser 808 nm [44].	53
Figura 2.18 - Diagrama de níveis de energia de íons Er <sup>3+</sup> e Tm <sup>3+</sup> e campo local devido as NPs de prata, sob excitação de laser 808 nm [45].	54
Figura 2.19 - Espectros de emissão no infravermelho próximo de vidros de germanato (65GeO <sub>2</sub> - 12BaO - 10Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 7Na <sub>2</sub> O - 6La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) codopados com íons de Tm <sup>3+</sup> e Er <sup>3+</sup> juntamente com o espectro de emissão de vidro germanato dopado somente com Er <sup>3+</sup> . O inset mostra os espectros de emissão na faixa de 1300 a 2200 nm [38].	56
Figura 2.20 - Espectros de fluorescência de vidros dopados com Er <sup>3+</sup> e codopados com Tm <sup>3+</sup> e Er <sup>3+</sup> com excitação de 808 nm [39].	57
Figura 2.21 - Espectro de emissão no visível. A linha tracejada corresponde a amostra de dopagem única 1 % em peso de Er <sup>3+</sup> , as linhas sólidas correspondem as amostras codopadas contendo 0,5 % em peso de Tm <sup>3+</sup> e 1% em peso de Er <sup>3+</sup> com excitações de (a) 975 nm, (b) 800 nm [45].	58
Figura 2.22 - Mecanismos de conversão ascendente do sistema codopado Er <sup>3+</sup> e Tm <sup>3+</sup> sob excitação de 800 nm [45].	59
Figura 2.23 - Mecanismos de conversão ascendente do sistema codopado Er <sup>3+</sup> e Tm <sup>3+</sup> sob excitação de 975 nm [45].	59
Figura 2.24 - Espectros de absorção dos vidros de germânio-telurito codopados com Er <sup>3+</sup> -Tm <sup>3+</sup> em função da concentração de Tm <sup>3+</sup> ; a notação em itálico corresponde às transições de Er <sup>3+</sup> [46].	62



Figura 2.25 - (a) Espectros de emissão de conversão ascendente em função da concentração de Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sob excitação de diodo laser a 976 nm (30 mW) à temperatura ambiente. Inset: ampliação dos espectros de emissão na faixa de comprimento de onda de 760 - 840 nm. (b) Coordenadas de amostra correspondentes no diagrama de cromaticidade da Commission Internationale de l'Eclairage (CIE-1931) [46].	63
Figura 2.26 - (a) Diagramas de nível de energia simplificados mostrando mecanismos de conversão ascendente e processos de transferência de energia (b) Fotografias de luminescência de (b) Tm <sup>000</sup> (cor verde), (c) Tm <sup>100</sup> (cor amarela) e (d) Tm <sup>1.0</sup> (cor vermelha), sob excitação do laser a 976 nm (67 mW) à temperatura ambiente [46].	64
Figura 2.27 - Espectros de emissão de UC para amostras (a) Tm <sup>100</sup> e (b) Tm <sup>1.0</sup> em função da potência de bombeio de um diodo laser a 976 nm. (c) Intensidade da emissão nas regiões do visível/ infravermelho próximo em função da potência de bombeio de laser centradas (em escala logarítmica) obtido de (a) e (b) [46].	65
Figura 2.28 - Ilustração da influência de NPs de prata na luminescência de íons de terras-raras: aumento do campo local e/ou transferência de energia entre elas e íons de terras-raras. As distâncias mais adequadas entres os íons de terras-raras e as NPs de prata para aumento da luminescência são mostradas.	66
Figura 2.29 - Processo de absorção	67
Figura 2.30 - (a) Emissão espontânea e (b) Emissão estimulada.	68
Figura 3.1 - Etapas correspondentes aos processos de confecção das amostras vítreas.	72
Figura 3.2 - Processo de tratamento térmico para nucleação das NPs metálicas.	75
Figura 3.3 - Nucleação das NPs metálicas no caso do AgNO <sub>3</sub> .	75
Figura 3.4 - Diagrama experimental para medidas de emissão no IR.	77
Figura 3.5 - Diagrama experimental utilizado nas medidas de absorção óptica.	77
Figura 3.6 - Foto do equipamento TEM JEM 2100 para medidas de Microscopia eletrônica de transmissão.	78
Figura 3.7 - Arranjo usado para determinação do ganho em amostras com íons de Tm <sup>3+</sup> e Yb <sup>3+</sup> laser de sinal em 1470 nm e laser de bombeio em 980 nm.	79
Figura 3.8 - Fluxograma usado para determinação do ganho em amostras com íons de Tm <sup>3+</sup> e Yb <sup>3+</sup> com laser de sinal em 1470 nm e laser de bombeio em 980 nm.	79
Figura 3.9 - Arranjo usado para determinação do ganho em amostras com íons de Tm <sup>3+</sup> e Er <sup>3+</sup> laser de sinal em 1470 nm/1530 nm e laser de bombeio em 808 nm. (a) Arranjo completo com laser de bombeio , lentes e espelhos, fibra IR conectada ao espectrômetro e fibra de sinal conectada ao modulo regulável (b) Caminho do bombeio e sinal até a amostra (c)Modulo regulável: Canal 1 ajustado em ~1530nm e canal 3 ajustado em ~1470nm.	80

Figura 3.10 - Fluxograma usado para determinação do ganho em amostras com íons de $Tm^{3+}$ e $Er^{3+}$ com laser de sinal em 1470 nm e laser de bombeio em 808 nm. ....	81
Figura 3.11 - Arranjo experimental usado para medidas de tempo de vida.....	82
Figura 3.12 - Fluxograma do arranjo experimental usado para medidas de tempo de vida. ...	82
Figura 4.1 - Resultados de emissão da amostra GB dopada com 2% $Tm_2O_3$ , 4% $Yb_2O_3$ e 6% $Yb_2O_3$ e laser de bombeio em 980 nm .....	84
Figura 4.2 - Resultados de emissão da amostra GB dopada com 2% $Tm_2O_3$ e 4% $Yb_2O_3$ : laser de bombeio em 980 nm com laser de sinal em 1470 nm e potência de 10mW.....	84
Figura 4.3 - Resultados de emissão da amostra GB dopada com 2% $Tm_2O_3$ e 6% $Yb_2O_3$ : laser de bombeio em 980 nm com laser de sinal em 1470 nm e potência de 10mW.....	85
Figura 4.4 - Resultados de absorção na região do visível (a) e IR (b) das amostras GB dopadas com 0,2% $Er_2O_3$ , e 1% $Tm_2O_3$ e codopadas com 0,2% $Er_2O_3$ e (0,2 / 1) % $Tm_2O_3$ (em temperatura ambiente).....	86
Figura 4.5 - Resultados de absorção na região do visível (a) e IR (b) da amostra GB codopada com 0,2% $Er_2O_3$ e 1% $Tm_2O_3$ com e sem 0,5% de $AgNO_3$ (em temperatura ambiente) para tratamento de 2h. Inset mostra as fotos das amostras com e se $AgNO_3$ (amostra mais escura com $AgNO_3$ ). ....	87
Figura 4.6 - Resultados de absorção na região do visível (a) e IR (b) da amostra GB codopada com 0,2% $Er_2O_3$ e 0,2% $Tm_2O_3$ com e sem 0,5% de $AgNO_3$ (em temperatura ambiente) para tratamento de 2h.....	88
Figura 4.7 - Resultados de absorção na região do visível (a) e IR (b) da amostra GB codopada com 0,2% $Er_2O_3$ e 1% $Tm_2O_3$ com e sem 0,5% de $AgNO_3$ (em temperatura ambiente) para tratamento de 6h.....	89
Figura 4.8 - Resultados de absorção na região do visível (a) e IR (b) da amostra GB codopada com 0,2% $Er_2O_3$ e 0,2% $Tm_2O_3$ com e sem 0,5% de $AgNO_3$ (em temperatura ambiente) para tratamento de 6h.....	90
Figura 4.9 - Resultados de emissão na região do visível da amostra GB dopada com 0,2% $Er_2O_3$ e codopadas com 0,2% $Er_2O_3$ e (0,2 / 1) % $Tm_2O_3$ (excitação em 808 nm).....	91
Figura 4.10 - Diagrama de cromaticidade da amostra GB dopada com 0,2% $Er_2O_3$ e codopadas com 0,2% $Er_2O_3$ e (0,2 / 1) % $Tm_2O_3$ (excitação em 808 nm). ....	92
Figura 4.11 - Resultados de emissão na região do visível da amostra GB dopada com 0,2% $Er_2O_3$ e codopadas com 0,2% $Er_2O_3$ e (0,2 / 1) % $Tm_2O_3$ (excitação em 980nm).....	92
Figura 4.12 - Diagrama de cromaticidade da amostra GB dopada com 0,2% $Er_2O_3$ e codopadas com 0,2% $Er_2O_3$ e (0,2 / 1) % $Tm_2O_3$ (excitação em 980 nm). ....	93

Figura 4.13 - Resultados de emissão na região do infravermelho da amostra GB dopada com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , codopadas com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (0,2 / 1) % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com excitação em 808nm a) normalizada e b) não normalizada.....	95
Figura 4.14 - Resultados de tempo de vida em 1530 nm da amostra em GB dopada com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e codopadas com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (0,2 / 1) % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (excitação em 808nm).....	97
Figura 4.15 - Resultados de tempo de vida em 1470 nm da amostra GB dopada com 1% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e codopadas com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (0,2 / 1) % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (excitação em 808 nm). ....	98
Figura 4.16 - Resultados de tempo de vida em 1275 nm da amostra GB Matriz; dopada com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e codopadas com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (0,2 / 1) % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (excitação em 808nm).....	98
Figura 4.17 - Resultados de emissão na região do infravermelho da amostra GB dopada com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sem e com 0,5% AgNO <sub>3</sub> (2h de tratamento).....	100
Figura 4.18 - Resultados de emissão na região do infravermelho da amostra GB com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,2% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sem e com 0,5% de AgNO <sub>3</sub> (2h de tratamento). ....	100
Figura 4.19 - Resultados de tempo de vida em 1470 nm da amostra GB codopada com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (0,2 / 1) % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sem e com 0,5% de AgNO <sub>3</sub> (tratamento de 2h); excitação em 808nm. ....	101
Figura 4.20 - Resultados de tempo de vida em 1530 nm da amostra GB codopada com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (0,2 / 1) % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sem e com 0,5% de AgNO <sub>3</sub> (tratamento de 2h); excitação em 808nm. ....	102
Figura 4.21 - Resultados de emissão na região do visível da amostra GB com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sem e com 0,5% e 0,05% de AgNO <sub>3</sub> , para 2h de tratamento. ....	103
Figura 4.22 - Diagrama de cromaticidade da amostra GB com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sem e com 0,5% e 0,05% de AgNO <sub>3</sub> , para 2h de tratamento. ....	104
Figura 4.23 - Resultados de emissão na região do visível da amostra de GB com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,2 % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sem e com 0,5% e 0,05% de AgNO <sub>3</sub> , para 2h de tratamento.....	104
Figura 4.24 - Diagrama de cromaticidade da amostra GB com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,2% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sem e com 0,5% e 0,05% de AgNO <sub>3</sub> , para 2h de tratamento.....	105
Figura 4.25 - Resultados de emissão na região do visível da amostra de GB com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sem e com 0,5% e 0,05% de AgNO <sub>3</sub> , para 6h de tratamento.....	106
Figura 4.26 - Diagrama de cromaticidade da amostra GB com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sem e com 0,5% e 0,05% de AgNO <sub>3</sub> , para 6h de tratamento. ....	106
Figura 4.27 - Resultados de emissão na região do visível da amostra de GB com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,2 % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sem e com 0,5% e 0,05% de AgNO <sub>3</sub> , para 6h de tratamento.....	107

Figura 4.28 - Diagrama de cromaticidade da amostra GB com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,2% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sem e com 0,5% e 0,05% de AgNO <sub>3</sub> , para 6h de tratamento.....	107
Figura 4.29 - Sinal na região do verde 545 nm absorvido pela amostra 62% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 38% GeO <sub>2</sub> - 0,2%Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,2% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com 0,05 % de AgNO <sub>3</sub> tratada por 2h.....	108
Figura 4.30 - Variação do ganho relativo em 1470 nm em função da potência de bombeio (808 nm) da amostra de GB dopada com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1 % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (potência do laser de sinal mantida em 28,9nW).....	109
Figura 4.31 - Espectros resultantes: laser de sinal (curva preta), laser de bombeamento ligado (emissão espontânea representada pela curva vermelha), lasers de bombeamento e de sinal ligados (curva azul); a emissão estimulada (curva verde e região hachurada) da amostra de GB dopada com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1 % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em 1470 nm. ....	109
Figura 4.32 - Variação do ganho relativo em 1530 nm em função da potência de bombeio (808 nm) da amostra de GB dopada com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (potência do laser de sinal mantida em 28,9nW).....	110
Figura 4.33 - Espectros resultantes: laser de sinal (curva preta), laser de bombeio ligado (emissão espontânea representada pela curva vermelha), bombeio e emissão estimulada (curva azul) e emissão estimulada (curva verde) da amostra de GB dopada com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1 % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em 1530 nm. ....	110
Figura 4.34 - Variação do ganho relativo em 1470 nm em função da potência de bombeio (808 nm) da amostra de GB dopada com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,2 % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (potência do laser de sinal mantida em 28,9nW).....	111
Figura 4.35 - Espectros resultantes: laser de sinal (curva preta), laser de bombeio ligado (emissão espontânea representada pela curva vermelha), bombeio e emissão estimulada (curva azul) e emissão estimulada (curva verde) da amostra de GB dopada com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,2% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em 1470 nm. ....	111
Figura 4.36 - Variação do ganho relativo em 1530 nm em função da potência de bombeio (808 nm) da amostra de GB dopada com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,2 % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (potência do laser de sinal mantida em 28,9nW).....	112
Figura 4.37 - Espectros resultantes: laser de sinal (curva preta), laser de bombeio ligado (emissão espontânea representada pela curva vermelha), bombeio e emissão estimulada (curva azul) e emissão estimulada (curva verde) da amostra de GB dopada com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,2% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em 1530 nm. ....	112

Figura 4.38 - Variação do ganho relativo em 1530 nm em função da potência de bombeio (808 nm) da amostra de GB dopada com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (potência do laser de sinal mantida em 28,9nW).....	113
Figura 4.39 - Espectros resultantes: laser de sinal (curva preta), laser de bombeio ligado (emissão espontânea representada pela curva vermelha), bombeio e emissão estimulada (curva azul) e emissão estimulada (curva verde) da amostra de GB dopada com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em 1530 nm.....	113
Figura 4.40 - Variação do ganho relativo em 1470 nm em função da potência de bombeio (808 nm) da amostra de GB dopada com 1 % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (potência do laser de sinal mantida em 28,9nW).....	114
Figura 4.41 - Espectros resultantes: laser de sinal (curva preta), laser de bombeio ligado (emissão espontânea representada pela curva vermelha), bombeio e emissão estimulada (curva azul) e emissão estimulada (curva verde) da amostra de GB dopada com 1 % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em 1470 nm.....	114
Figura 4.42 - Diagrama de possíveis transferências de energia entre os íons Tm <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> e Bi <sup>+</sup> (excitação em 808 nm): setas cheias representam transições radiativas, as curvas relaxação não radiativa e a tracejada conversão ascendente.....	118
Figura 4.43 - Resultados normalizados da emissão espontânea (somente laser de bombeio ligado) e estimulada para amostra GB dopada com 0,2 % Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,2 % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em 1470nm.....	119
Figura 4.44 - Resultados normalizados da emissão espontânea (somente laser de bombeio ligado) e estimulada para amostra GB dopada com 0,2 % Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,2 % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em 1530 nm.....	119
Figura 4.45 - Resultados normalizados da emissão espontânea (somente laser de bombeio ligado) e estimulada para amostra GB dopada com 1 % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em 1470 nm.....	120
Figura 4.46 - Resultados normalizados da emissão espontânea (somente laser de bombeio ligado) e estimulada para amostra GB dopada com 0,2 % Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em 1530 nm.....	120
Figura 4.47 - NPs de prata com plano 0,236 nm de maior intensidade e suas respectivas ampliações. GB com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,2 % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , com 0,5% AgNO <sub>3</sub> .....	122
Figura 4.48 - NPs de prata com plano 0,236 nm de maior intensidade e suas respectivas ampliações. GB com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,2 % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , com 0,5% AgNO <sub>3</sub> .....	122
Figura 4.49 - Inverso da transformada de Fourier associada a figura 4.47 para melhor visualização dos planos 0,236 nm da prata.....	123

Figura 4.50 - Inverso da transformada de Fourier associada a figura 4.48 para melhor visualização dos planos 0,236 nm da prata.....	123
Figura 4.51 – Imagens de MET da amostra GB com 0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,2 % Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , com 0,5% AgNO <sub>3</sub> com destaque para as NPs de prata que foram usadas para construir o histograma de distribuição de tamanho. ....	124
Figura 4.52 - Histograma de distribuição das NPs de prata com média de tamanho de partículas de 5,35 nm.....	124

## Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Parâmetros de dopagem das fibras C05, C08 e C17 testadas [33]. .....	36
Tabela 2.2-Tempo de vida da fluorescência do túlio para os níveis $^3H_4$ ; $^3F_4$ ; $^1G_4$ em três diferentes hospedeiros [34]......	37
Tabela 2.3 - Transições e tempo de vida para matriz GeGaSbS dopada com $Tm^{3+}$ [35]......	37
Tabela 2.4 - Transições e tempo de vida para matriz SALSTm1.0 [36]. .....	39
Tabela 3.1 Amostras produzidas e suas respectivas composições e dopantes. ....	71
Tabela 4.1 - Tempo de vida em 1470 nm da amostra GB codopada com 0,2% $Er_2O_3$ e (0,2 / 1) % $Tm_2O_3$ , sem e com 0,5% de $AgNO_3$ (tratamento de 2h); excitação em 808nm.....	101
Tabela 4.2 - Tempo de vida em 1530 nm da amostra GB codopada com 0,2% $Er_2O_3$ e (0,2 / 1) % $Tm_2O_3$ , sem e com 0,5% de $AgNO_3$ (tratamento de 2h); excitação em 808nm. ....	102
Tabela 4.3 - Resumo dos resultados de ganho relativo de todas as amostras produzidas sem NPs de prata. ....	118





## Lista de abreviaturas

GB	Matriz bismuto – germânio de composição 62% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 38% GeO <sub>2</sub>
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> (Largura à meia altura)
NP / NPs	Nanopartícula / Nanopartículas
NE/NEs	Nanoestruturado/Nanoestruturados
IR	Infravermelho
LTMFO	Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos
LNNano/CNPEM	Laboratório Nacional de Nanotecnologia/Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
FATEC - SP	Faculdade de Tecnologia de São Paulo
USP	Universidade de São Paulo
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão / Microscópio Eletrônico de Transmissão



## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>29</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>33</b>
<b>2.1</b>	<b>OS VIDROS <math>\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3</math> E AS PROPRIEDADES DOS ÍONS DE BISMUTO EM MATRIZES VÍTREAS.....</b>	<b>33</b>
<b>2.2</b>	<b>MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA ENTRE ÍONS TÚLIO/ ÉRPIO E TÚLIO/ITÉRBIO EM DIFERENTES MATRIZES .....</b>	<b>35</b>
2.2.1	Resultados de várias composições publicadas na literatura de matrizes dopadas com Túlio e Itérbio .....	35
2.2.2	Resultados de várias composições publicadas na literatura de matrizes dopadas com Túlio e Érbio .....	39
2.2.3	Resultado da influência de nanopartículas de prata em vidros de telurito codopados com íons de $\text{Tm}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}$ .....	52
2.2.4	Matrizes dopadas com Túlio e Érbio com emissão no visível .....	57
<b>2.3</b>	<b>EFEITO PLASMÔNICO .....</b>	<b>65</b>
<b>2.4</b>	<b>PRINCÍPIOS DA INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA: EMISSÕES ESPONTÂNEA E ESTIMULADA E OS AMPLIFICADORES ÓPTICOS .....</b>	<b>67</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>71</b>
<b>3.1</b>	<b>PRODUÇÃO DOS VIDROS .....</b>	<b>71</b>
3.1.1	Mistura dos Reagentes e polimento.....	72
3.1.2	Nucleação das nanopartículas.....	74
3.1.3	Processo de produção dos vidros dopados com Itérbio e Túlio e Itérbio e Érbio.....	75
3.1.4	Processo de produção dos vidros dopados com Érbio e Túlio sem nanopartículas de prata .....	76
<b>3.2</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....</b>	<b>76</b>
3.2.1	Medidas de Emissão - Procedimento e arranjo .....	76
3.2.2	Medidas de Absorção - Procedimento e arranjo.....	77
3.2.3	Microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons - Procedimento e arranjo .....	78
3.2.4	Determinação do ganho relativo e do tempo de vida .....	79

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>83</b>
4.1	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$ DOPADOS COM ÍONS DE TÚLIO E ITÉRBIO .....	83
4.2	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$ DOPADOS COM ÍONS DE TÚLIO E ÉRBIO .....	85
4.2.1	Resultados das medidas de absorção nas regiões do visível e do IR .....	85
4.2.2	Resultados de emissão nas regiões do visível e do infravermelho de amostras sem nanopartículas metálicas.....	91
4.2.3	Resultados de emissão das amostras com nanopartículas metálicas com relação aos respectivos tratamentos térmicos .....	99
4.2.4	Resultados do ganho relativo no IR (1470 nm e 1530 nm) e no visível (545 nm).....	108
4.2.5	Resultados de Microscopia Eletrônica de transmissão .....	121
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>125</b>
<b>6</b>	<b>PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES .....</b>	<b>127</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>129</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais à base de óxidos de metais pesados [1,2] são de relevância para diversas aplicações devido aos seus altos índices de refração (maior ou igual 2 com propriedades de óptica não linear importantes para aplicações com laser de pulsos ultracurtos) [3], baixa energia de fônon ( $500$  até  $700\text{ cm}^{-1}$ ), quando comparados com os silicatos e boratos, alta densidade e ampla janela de transmissão desde a região do visível até a do infravermelho médio ( $400\text{ nm}$  até aproximadamente  $7000\text{ nm}$ ). Essas características tornam esses materiais promissores para diversas aplicações com dispositivos fotônicos. O Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da FATEC-SP tem sido pioneiro no preparo de materiais vítreos à base de óxido de metal pesado, germanatos e teluritos, nas formas de “*bulk*” e de filmes finos, dopados com íons de terras-raras e NPs (nanopartículas) metálicas. Os resultados obtidos com estes materiais vítreos marcaram o pioneirismo do grupo nesta área e motivam o desenvolvimento da pesquisa com este enfoque [4,5,6,7,8,9].

Particularmente vidros contendo NPs metálicas têm atraído muito interesse, pois as propriedades podem ser controladas através de tratamento térmico adequado e da mudança da concentração das NPs metálicas. Nestes vidros as propriedades ópticas lineares e não lineares podem ser otimizadas, sobretudo devido aos efeitos de campo local em função da presença de NPs metálicas [10]. Em trabalho anterior de mestrado foi mostrado pela primeira vez dois mecanismos: transferência de energia dos íons de  $\text{Bi}^+$  para íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e ainda o efeito plasmônico das NPs de prata que aumentaram a emissão do  $\text{Tm}^{3+}$  em  $1470\text{ nm}$  em até  $50\%$  (Figura 1.1). Obteve-se ganho engrandecido em  $500\%$  em decorrência das NPs de prata; assim o ganho relativo em  $1,47\text{ }\mu\text{m}$  passou de  $0,5\text{ dB/cm}$  para  $4,5\text{ dB/cm}$ . Este trabalho resultou em publicações internacionais nas revistas “*Journal of Alloys and Compounds*” [11] e “*Journal of Materials Science: Materials in Electronics*” [12] e artigo publicado na SBMicro 2017: “*Influence of the melting conditions and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  concentration on  $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  glasses for near-infrared broadband devices applications*” [13]. O potencial do material para atuar como amplificador óptico em  $1470\text{ nm}$  foi demonstrado na ausência de guias de onda, com procedimento experimental simples especialmente desenvolvido para testar de forma mais rápida a referida aplicação. Este procedimento não utiliza técnicas mais complexas para produção dos guias de onda como a tecnologia de Si em sala limpa, escrita com laser de femtosegundos, dentre outros.

Portanto, a aplicação do material em questão, bem como o entendimento de suas propriedades ópticas é de grande interesse para o desenvolvimento de novos dispositivos

fotônicos a serem utilizados como amplificadores de banda larga, aspecto de muita relevância para o desenvolvimento futuro das indústrias de microeletrônica e fotônica, motivando o presente estudo. Esta pesquisa tem como objetivo produzir materiais com composição  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$  para construção de amplificadores ópticos que operem na região do infravermelho próximo. Tem como objetivo a produção de vidros  $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  dopados com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  e NPs metálicas de forma a determinar o ganho relativo em 1470 nm e 1530 nm. O ganho é determinado por meio de procedimento anteriormente mencionado que foi implementado no Mestrado no qual foi usada uma metodologia mais simples e menos custosa que não faz uso de tecnologias mais complexas (como laser de femtosegundos, sala limpa dentre outros) . Os resultados obtidos representam provas de conceito a serem utilizados no futuro em dispositivos para amplificação óptica na região do infravermelho próximo. O procedimento usado para determinação do ganho é inovador podendo ser usado em outros hospedeiros vítreos dopados com diferentes íons de terras-raras para aplicações em diversos comprimentos de onda.

A matriz do presente trabalho também foi estudada anteriormente pelo grupo e demonstrou possibilidade de nucleação de NPs de ouro na presença de íons  $\text{Eu}^{3+}$  ; na mesma matriz foi verificada a nucleação de NPs de Si que aumentaram consideravelmente a emissão de íons de  $\text{Er}^{3+}$  em 1532 nm. Também foi mostrado na literatura que esta matriz tem aplicações como limitares ópticos nos regimes de nanosegundos e picosegundos. O índice de refração não linear foi investigado com esta matriz no intervalo de 480 – 1500 nm no regime de femtosegundos [11].

Os mecanismos de transferência de energia entre íons de terras-raras são estudados e são mostrados resultados de absorção, luminescência, tempo de vida e ganho relativo nas amostras somente dopadas com  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  e codopadas com  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . Os efeitos das NPs metálicas são também investigados nas emissões das regiões do visível e do infravermelho próximo. Os resultados obtidos também mostram que a banda larga proveniente da superposição das emissões associadas aos íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  permitiu identificar o potencial dos materiais para amplificação óptica na região que abrange as bandas de telecomunicação E+S+C.

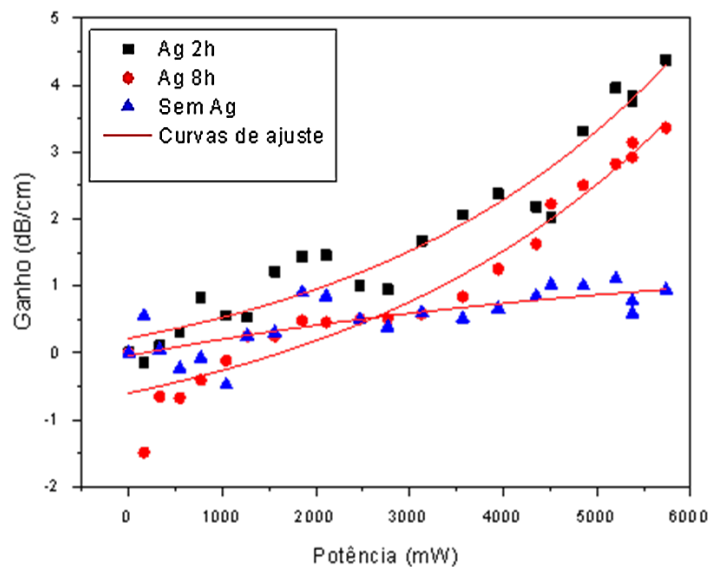
Inicialmente pretendíamos estudar amostras codopadas com íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  . Entretanto, os resultado obtidos nos levaram a alterar a proposta pois a banda de interesse para qual prevíamos realizar a amplificação (em 1470 nm ) não foi medida quando a amostra foi excitada em 980 nm. Neste caso notamos emissão em 1600 nm com intensidade considerável que crescia com o aumento do dopante  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Tal comprimento de onda não pôde ser estudado pelo fato de não termos laser que opere neste comprimento de onda.

O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica de amostras da literatura com diferentes composições dopadas com as terras raras de interesse da pesquisa: Túlio/Itérbio, Túlio/Érbio. São mostrados com detalhe os mecanismos de transferência de energia e emissões referentes às amostras com íons de  $E^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  que proporcionam condições adequadas para materiais que possam ser usados para produção de filmes finos e produção de amplificadores de banda larga para operação na região do infravermelho, cobrindo a janela de telecomunicação O, E, S, e C. No capítulo 3 serão expostos os materiais e métodos utilizados para produção das amostras bem como os métodos para caracterizá-las com seus respectivos arranjos.

Apresentaremos no capítulo 4 os resultados obtidos juntamente com a discussão de cada uma das caracterizações que foram feitas. No capítulo 5 apresentaremos as conclusões sobre os resultados.

O capítulo 6 apresenta os trabalhos publicados e o capítulo 7 as referências.

Figura 1.1 - Resultado do ganho relativo em 1470 nm para todas as amostras produzidas (com e sem NPs de prata) com ganho engrandecido de 500 % para a amostra com prata tratada por duas horas.



Fonte: MARTINS, M. M. Journal of Alloys and Compounds, v. 772, p. 58-63, 2019.





## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Os vidros $\text{GeO}_2$ – $\text{Bi}_2\text{O}_3$ e as propriedades dos íons de bismuto em matrizes vítreas

Inicialmente exporemos os resultados obtidos pelo grupo que motivam a presente pesquisa com a matriz  $\text{GeO}_2$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Aumento de ~1000% na luminescência foi observado para vidros  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{GeO}_2$  dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  com NPs de ouro [14]. A nucleação de NPs de Si em vidros  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{GeO}_2$  dopados com  $\text{Er}^{3+}$  também foi reportada. Neste caso, um amplo aumento (~100%) na luminescência na região do visível e na do infravermelho (IR), devido a eficiente transferência de energia de nanocristais de Si para o  $\text{Er}^{3+}$  foi observado [15]. Propriedades ópticas não lineares foram reportadas para vidros  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{GeO}_2$ , não dopados e com diferentes composições. A absorção não linear de dois fótons em vidros  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ –  $\text{GeO}_2$ , em 532 nm foi estudada e mostrou que tais vidros podem ser usados como limitadores ópticos nos regimes de picosegundos e nanosegundos [16]. O índice de refração não linear foi investigado no intervalo de 480 - 1500 nm, no regime de femtosegundos. Neste caso, foi obtido maior índice de refração não linear ( $\sim 1.8 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ ), uma ordem de magnitude maior do que o da sílica fundida, para amostras com e sem NPs de ouro [17].

Para a mesma composição ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{GeO}_2$ ) foi observada uma grande fotoluminescência de banda larga na região compreendida entre 1000 e 1600 nm, centrada em 1300 nm, em decorrência da presença de íons de bismuto (Bi), cujo aumento de intensidade de cerca de 100%, na presença de NPs de prata foi relatado [18]. Assim, como os vidros dopados com íons de terras-raras são limitados pela largura de banda relativamente estreita que normalmente não cobrem esse intervalo de comprimento de onda, os materiais com bismuto representam uma alternativa para aplicações de comunicações ópticas [19,20,21]. Recentemente foi mostrado o aumento da luminescência no visível em vidros  $\text{GeO}$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  codopados com íons de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  e NPs de prata [22].

Além disso, a transferência de energia entre os íons  $\text{Bi}^+$  e  $\text{Tm}^{3+}$  em vidros com diferentes composições foi relatada para aplicações como fontes de luminescência de banda larga e amplificadores de guia de onda óptica nas regiões do infravermelho próximo e médio. Passaremos a discorrer sobre alguns resultados já reportados sobre a influência de íons de Bi nas propriedades ópticas de matrizes vítreas.

Ruan et al. reportaram que a dopagem de  $\text{Tm}^{3+}$  em vidros de germanato juntamente com íons Bi pode gerar uma emissão de banda larga no infravermelho próximo com uma FWHM (Largura à meia altura) de 300 nm (1270-1570 nm) devido à transferência de energia de íons

$\text{Bi}^+$  para  $\text{Tm}^{3+}$  [23,24]. A transferência de energia eficiente (a maior eficiência de transferência de energia foi estimada em 50%) foi confirmada pela alteração da intensidade de emissão  $\text{Tm}^{3+}$ . Um sistema vítreo promissor com fontes de luminescentes para amplificadores de guia de ondas ópticas e lasers ajustáveis foi relatado com base em um vidro de galato de sódio-germanato dopado com íons de  $\text{Bi}^+$  e de  $\text{Tm}^{3+}$  que exibiu uma emissão de banda larga no infravermelho próximo (1- 1.7  $\mu\text{m}$ ) [25]; mostrou-se que o sistema de vidro é um candidato potencial para operar em toda a janela de transmissão de telecomunicações como fontes de luminescência de banda larga e amplificadores de guia de onda óptica. O mecanismo de transferência de energia estudado em vidros de calcohaletos codopados com íons de  $\text{Bi}^+$  e  $\text{Tm}^{3+}$  mostrou o alto potencial para aplicações com lasers e amplificadores de fibra devido à emissão em 1470 nm [26]. Emissão de banda larga aumentada em 1,8  $\mu\text{m}$  nos vidros de fluorogermanato codopados com íons de  $\text{Bi}^+$  e de  $\text{Tm}^{3+}$  demonstrou que o processo eficiente de transferência de energia entre  $\text{Bi}^+$  e  $\text{Tm}^{3+}$  pode fornecer aplicações em amplificadores que atuem na região do infravermelho médio [27].

Foi relatada a emissão de banda larga infravermelha em vidros de lantânio-alumínio-sílica codopados com íons de  $\text{Bi}^+$  e de  $\text{Tm}^{3+}$  [28]; observou-se uma luminescência de banda larga no infravermelho próximo no intervalo de 1000 a 2100 nm, sob excitação de 808 nm, com FWHM de 400 nm.

O papel importante dos íons  $\text{Bi}^+$  como sensibilizadores para diferentes íons de terras raras também foi relatado na literatura. Foram realizadas investigações de  $\text{Ho}^{3+}$  em filmes finos de oxifluoreto codopados com íons de  $\text{Bi}^+$  e de  $\text{Tm}^{3+}$  e em vidros de borofosfato. Em ambos os casos, a emissão de banda larga em 2000 nm, atribuída à alta transferência de energia entre  $\text{Bi}^+$  e  $\text{Ho}^{3+}$ , mostrou aplicações em guias de ondas planares e materiais para serem usados em laser na região do infravermelho próximo, respectivamente [29,30].

Foram estudados vidros codopados de lantânio alumino-silicato para luminescência de banda larga na região do infravermelho que se estende de 950 a 2100 nm devido à possível transferência de energia entre os centros  $\text{Bi}^+$  e os íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  [31].

A transferência de energia entre os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Bi}^+$  nos vidros de alumino-germanato foi relatada como uma maneira eficaz de fornecer uma emissão melhor em torno de 1500 nm, suprimindo as típicas emissões do  $\text{Er}^{3+}$  na região do visível associadas ao processo de conversão ascendente. Este estudo indicou um novo procedimento para melhorar o desempenho dos dispositivos ópticos baseados em érbio [32].

No entanto, em todos estes trabalhos, a nucleação de NPs metálicas não foi estudada. Assim, motivada por essa lacuna na literatura, a influência simultânea do processo de

transferência de energia entre íons de  $\text{Bi}^+$  e íons  $\text{Tm}^{3+}$  e o campo local intensificado devido as NPs metálicas foi estudado anteriormente [11]. Os resultados de fotoluminescência e ganho relativo foram apresentados para as amostras dopadas com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e preparadas com e sem NPs de prata. Esta foi a primeira vez que a contribuição simultânea da influência do campo local aumentado na proximidade das NPs de prata e do processo de transferência de energia entre íons  $\text{Bi}^+$  e íons  $\text{Tm}^{3+}$  foram investigados em um nanocompósito à base de um vidro formado por  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{GeO}_2$  dopado com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e contendo NPs de prata para fabricação de amplificadores que operem na região do infravermelho.

Motivados por estes resultados, a presente proposta é continuidade de trabalho de mestrado e tem como objetivo a produção de vidros  $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , com e sem NPs metálicas de forma a determinar o ganho relativo em dois comprimentos de onda diferentes, 1470 nm e 1530 nm, em função da banda larga formada que cobre grande parte das janelas de telecomunicação. Os mecanismos de transferência de energia entre íons de terras-raras são estudados e são mostrados resultados de luminescência, absorção óptica, tempo de vida e ganho relativo nas amostras somente dopadas com  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  e codopadas com  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . Os efeitos das NPs metálicas é também investigado e mostra aumento das emissões na região do visível para algumas amostras e redução na região do infravermelho.

## **2.2 Mecanismos de Transferência de energia entre íons Túlio/Érbio e Túlio/Itérbio em diferentes matrizes**

### **2.2.1 Resultados de várias composições publicadas na literatura de matrizes dopadas com Túlio e Itérbio**

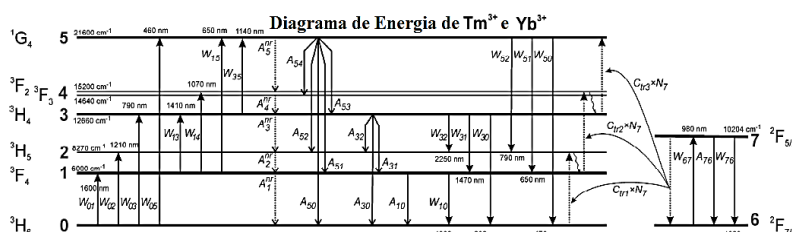
Com o intuito de estudar as transições dos níveis de energia dos íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  em diferentes matrizes com os respectivos tempos de vida associados a cada nível, bem como os processos de transferência de energia foram estudadas as matrizes dopadas com  $\text{Tm}^{3+}$  e codopadas com  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  mostradas a seguir.

Três fibras dopadas com túlio e itérbio foram investigadas. As fibras foram fabricadas usando a técnica MCVD (“*Modified Chemical Vapour Deposition*”). Alumina foi usada como um dopante para aumentar os tempos de vida de fluorescência do nível de energia do túlio  $^3\text{H}_4$  [33]. Mais informações sobre as concentrações podem ser encontradas na Tabela 2.1.

Apresentamos inicialmente resultados de fibras de sílica com as composições: 3,8 mol% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para as amostras C05 e C08 e 3,2 mol% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para a amostra C17.

O diagrama sobre a transferência de energia entre os íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  pode ser visto na Figura 2.1 [33].

Figura 2.1 - Diagrama do nível de energia de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  com todas as transições e processos de transferência de energia envolvidos no modelo [33].



Fonte: PETERKA, Pavel et al. International Society for Optics and Photonics, p. 71381K (2008).

Para matrizes em fibras de sílica [33], foram estudados os tempos de vida do túlio em três amostras dopadas com túlio e itérbio (amostras C05, C08, C17).

As respectivas concentrações e tempos de vida podem ser vistos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Parâmetros de dopagem das fibras C05, C08 e C17 testadas [33].

Designação da amostra	C05	C08	C17
Concentração de $\text{Tm}_2\text{O}_3$ [ppm]	100	100	120
Concentração de $\text{Tm}^{3+}$ [ions/m <sup>3</sup> ]	$0,43 \times 10^{25}$	$0,43 \times 10^{25}$	$0,51 \times 10^{25}$
Concentração de $\text{Yb}_2\text{O}_3$ [ppm]	430	940	1400
Concentração de $\text{Yb}^{3+}$ [ions/m <sup>3</sup> ]	$1,83 \times 10^{25}$	$4,00 \times 10^{25}$	$5,95 \times 10^{25}$
Tempo de vida $\text{Tm}^{3+}$			
$^3\text{F}_4$ [ $\mu\text{s}$ ]	424	423	377
$^3\text{H}_4$ [ $\mu\text{s}$ ]	20,0	20,1	18,7
$^1\text{G}_4$ [ $\mu\text{s}$ ]	302,4	304,3	298,2

As transições  $^3\text{F}_4$ ,  $^3\text{H}_4$  e  $^1\text{G}_4$  têm picos em 1600 nm, 1550 nm e 1470 nm.

Notamos que para todos os casos o maior tempo se dá para a transição  $^3F_4$  seguida da transição  $^1G_4$ .

Também foram estudados os tempos de vida do Túlio para outras duas matrizes da literatura em vidros e fibras de sílica cujos resultados estão na Tabela 2.2 [34]. Neste caso o maior tempo de vida ocorre para o nível  $^1G_4$  (sílica modificada e sílica padrão); cabe ressaltar que, ao contrário do caso anterior, o maior tempo não ocorre para a transição  $^3F_4$  como na Tabela 2.1, pois não há a transferência de energia entre os íons já que as amostras foram preparadas somente com Túlio, o que explica a diferença entre os resultados das tabelas 1 e 2.

Tabela 2.2-Tempo de vida da fluorescência do túlio para os níveis  $^3H_4$ ;  $^3F_4$ ;  $^1G_4$  em três diferentes hospedeiros [34].

Níveis de energia do Túlio	$^3H_4$ [ $\mu$ s]	$^3F_4$ [ $\mu$ s]	$^1G_4$ [ $\mu$ s]
Sílica modificada (com alta concentração de alumina)	430	58	540
Sílica padrão	334,7	14,2	783,9

Para a matriz vítrea de composição 20Ge–5Ga–10Sb–65S (GeGaSbS) mol% dopada com  $Tm^{3+}$  [35], foram verificados os tempos de vida associados às transições de energia que estão na Tabela 3.

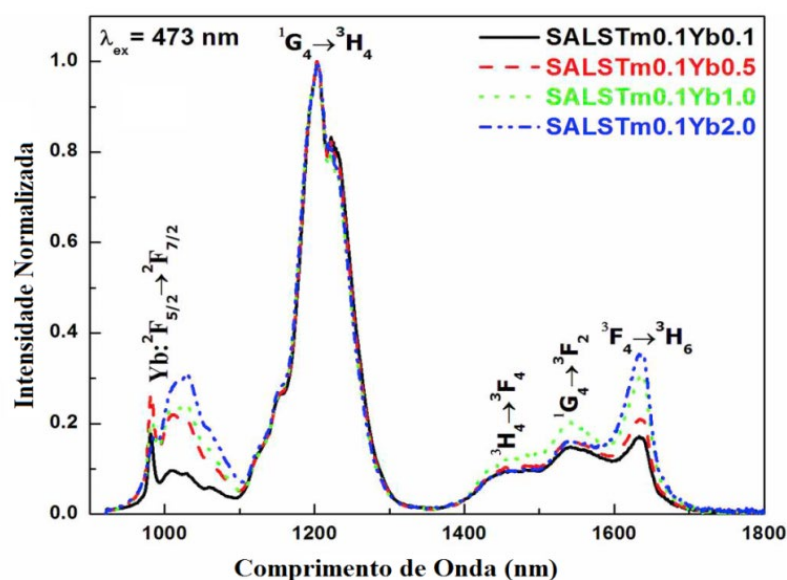
Tabela 2.3 - Transições e tempo de vida para matriz GeGaSbS dopada com  $Tm^{3+}$  [35].

Transições	Tempo de vida ( $\mu$ s)
$^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	855
$^3H_5 \rightarrow ^3H_6$	650
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	120
$^3F_{3,2} \rightarrow ^3H_4$	65

Assim como para o caso das fibras C05, C08 e C17 o maior tempo de se dá para a transição  $^3F_4$ .

Outro resultado da literatura que merece destaque refere-se a matriz vítrea de composição  $41\text{SiO}_2 + 10\text{Al}_2\text{O}_3 + (25.9-x)\text{LiF} + 23\text{SrF}_2 + 0.1\text{Tm}_2\text{O}_3 + x\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $x = 0,1 ; 0,5; 1,0$  e  $2,0$  denominada SALSTm0.1Ybx) em mol% [36]; neste caso foram caracterizadas as emissões para amostras em que houve variação da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  e manutenção da concentração de  $\text{Tm}^{3+}$ . Os resultados estão na figura 2.2 onde notamos que aumentando a concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  a emissão mais influenciada é a referente a transição  $^3\text{F}_4$ ; para as emissões em  $^1\text{G}_4$  e  $^3\text{H}_4$  há pequena diminuição da luminescência para concentração de 2 mol% de Yb. Tal fato é decorrente do processo de transferência de energia entre ions de  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ .

Figura 2.2 - Espectros de emissão infravermelho próximo de vidros SALS co-dopados com  $\text{Tm}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$  com excitação a laser de 473 nm [36].



Fonte: VISWANATH, CS Dwaraka et al. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 507, p. 1-10, (2019).

Os tempos de vida das transições do vidro de composição SALSTm1.0 (Matriz SALST com 1% mol de  $\text{Tm}^{3+}$ ) também foram estudados e estão na Tabela 2.4 [36].

Notamos que o maior tempo de vida ocorre para  $^3\text{F}_4$  como no caso das fibras C05, C08 e C17 e do vidro (GeGaSbS).

Tabela 2.4 - Transições e tempo de vida para matriz SALSTm1.0 [36].

Transições	Tempo de vida ( $\mu\text{s}$ )
$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$	501
$^3\text{F}_3$	
$^3\text{H}_4$	
$^3\text{H}_5$	
$^3\text{F}_4$	
$^3\text{H}_6$	
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$	885
$^3\text{F}_4$	
$^3\text{H}_6$	
$^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	4814

## 2.2.2 Resultados de várias composições publicadas na literatura de matrizes dopadas com Túlio e Érbio

Com o intuito de estudar as transições dos níveis de energia dos íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  em diferentes matrizes reportadas na literatura, bem como os processos de transferência de energia, foi feita pesquisa em diversas composições que passamos a expor.

Para vidros de telúrio estudados por Y. Zhu [37] com composição dada por  $(70-x)\text{TeO}_2 - 20\text{ZnO} - 5\text{Na}_2\text{O} - 4,8\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,2\text{Er}_2\text{O}_3 - x\text{Tm}_2\text{O}_3$  ( $x = 0 / 0,2 / 0,4 / 0,6$  e  $0,8$  mol%) usando o dopante  $\text{Er}^{3+}$  com concentração fixa e  $\text{Tm}^{3+}$  variável, sob excitação de laser diodo de 808 nm, obteve-se banda larga no infravermelho próximo, na região de 1350 nm a 1650 nm.

As amostras foram nomeadas de acordo com a variação da concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  T-ErTmx,  $x=0, 2, 4, 6$  e  $8$  e os resultados estão na Figura 2.3.

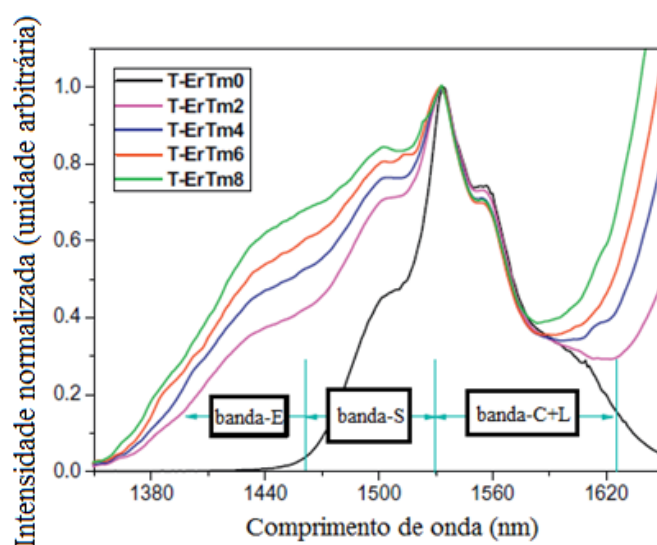
Enquanto para a transição  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (em 1530 nm) da amostra T-ErTm0 foi medido o tempo de vida 2,72 ms referente ao íon de  $\text{Er}^{3+}$ , para a transição  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  (em 1470 nm) da amostra T-ErTm6 foi medido tempo de vida de 0,35 ms referente ao íon  $\text{Tm}^{3+}$ , mostrando a alta probabilidade de ocorrência destas emissões [37].

Na Figura 2.3 podemos ver a emissão normalizada de todas as amostras no infravermelho próximo quando excitadas por laser diodo de 808 nm.

A banda larga formada se deve a sobreposição da banda em 1470 nm para a transição  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$  dos íons  $Tm^{3+}$  com a da banda em 1530 nm para a transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  referente aos íons  $Er^{3+}$ .

Com o aumento da concentração de  $Tm_2O_3$ , verificamos aumento significativo devido ao crescimento banda de emissão em 1470 nm associada aos íons de  $Tm^{3+}$ . Os referidos aumentos são decorrentes dos mecanismos que passamos a explicar.

Figura 2.3 - Espectros normalizados de emissão no infravermelho próximo do de vidros de telurito  $(70-x)TeO_2-20ZnO-5Na_2O-4,8Bi_2O_3$  dopados com íons de  $Tm^{3+}$  e  $Er^{3+}$  sob excitação de 808 nm [37].



Fonte: Zhu, Y. et al. Journal of Non-Crystalline Solids, 507, 19-29 (2019).

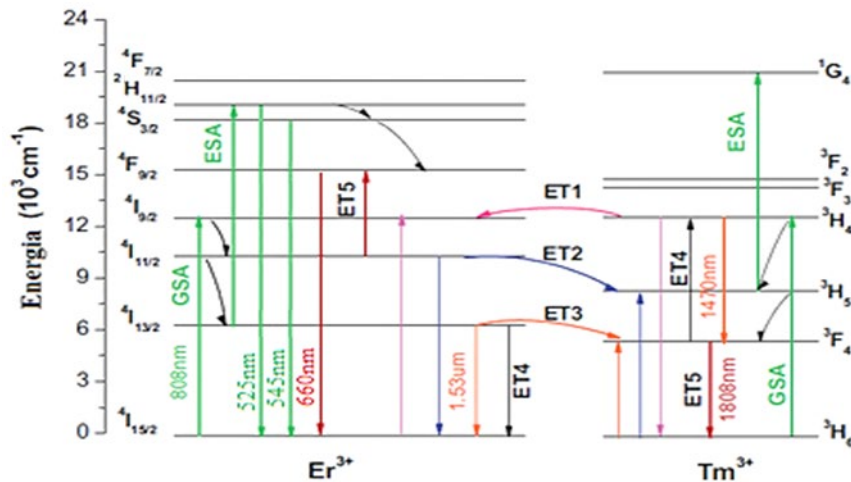
Para transferência de energia no infravermelho próximo dos íons  $Er^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  quando excitados com laser diodo de 808 nm, foram estudados os seguintes processos por Y. Zhu [37].

Sob a excitação de um laser diodo de 808 nm, o mecanismo de luminescência do vidro de telurito codopado com  $Er^{3+}/Tm^{3+}$  pode ser explicado pelo diagrama de energia simplificado da Figura 2.4. Primeiramente, a excitação em 808 nm popula os níveis  $Er^{3+}:{}^4I_{9/2}$  e  $Tm^{3+}:{}^3H_4$  a partir dos seus estados fundamentais que são  $Er^{3+}:{}^4I_{15/2}$  e  $Tm^{3+}:{}^3H_6$ , respectivamente. Os íons  $Er^{3+}$  do nível  ${}^4I_{9/2}$  relaxam de forma não radiativa para os níveis inferiores  ${}^4I_{11/2}$  e  ${}^4I_{13/2}$  que depois decaem para o nível fundamental  ${}^4I_{15/2}$  gerando uma emissão em 1530 nm. Enquanto parte dos íons  $Tm^{3+}$  do nível  ${}^3H_4$  irradia diretamente para o nível  ${}^3F_4$  gerando a emissão de banda em 1470 nm a outra parte relaxa de forma não radiativa para o nível  ${}^3F_4$ , e a transição radiativa  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  produz a emissão em 1850 nm. A absorção do estado excitado (ESA) de  $Er^{3+} : {}^4I_{13/2}$  para  ${}^2H_{11/2}$  pode ocorrer e a relaxação não radiativa dos níveis  ${}^2H_{11/2}$  e  ${}^4S_{3/2}$  para o estado fundamental gera emissão de luz verde. A despopulação não radiativa de  ${}^2H_{11/2}$  e  ${}^4S_{3/2}$  para o



nível  $^4F_{9/2}$  também pode ocorrer e temos a emissão de luz vermelha [38]. Devido às pequenas distâncias entre os íons de  $Er^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  concentrados na matriz de telurito, várias transferências de energia (ETs) entre íons de  $Er^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  podem ocorrer facilmente.

Figura 2.4 - Diagrama dos níveis de energia dos íons  $Er^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  com as transições e processos de energia relevantes sob a excitação em 808 nm [37].



Fonte: Zhu, Y. et al. Journal of Non-Crystalline Solids, 507, 19-29 (2019).

Entre elas, a transferência ET1, que é um processo de transferência de energia ressonante por causa da altura de nível praticamente igual dos estados excitados  $Tm^{3+}:^3H_4$  e  $Er^{3+}:^4I_{9/2}$ , despopulando o nível  $Tm^{3+}:^3H_4$  e populando o nível  $Er^{3+}:^4I_{9/2}$ , resultando na diminuição de intensidade das bandas de emissão do  $Tm^{3+}$  em 1470 nm e em 1850 nm e aumento de intensidade de emissão do  $Er^{3+}$  em 1530 nm.

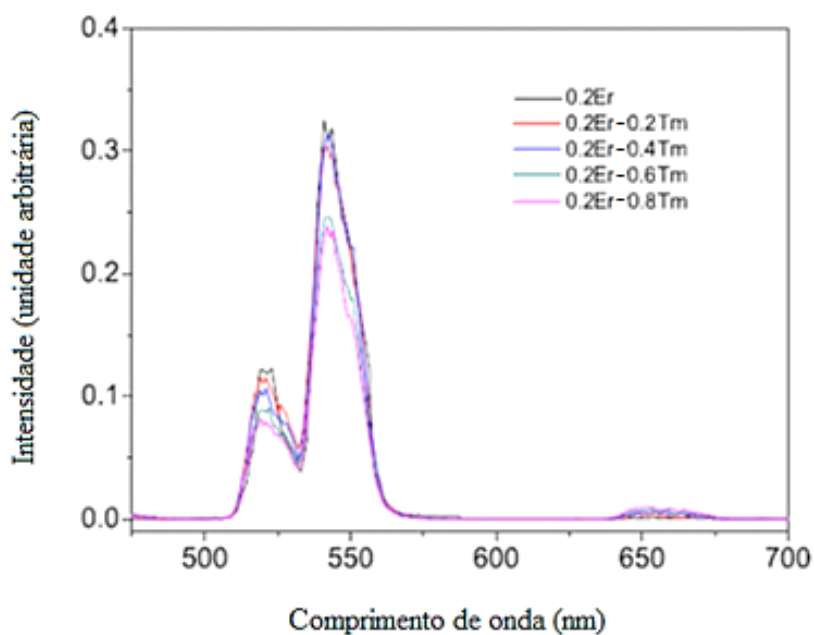
Os processos ET2 e ET3, são ambos processos de transferência de energia não ressonantes devido as diferenças de energia existentes entre os níveis relevantes que despopulam os níveis  $Er^{3+}:^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$  e populam os níveis  $Tm^{3+}:^3H_5$ ,  $^3F_4$  respectivamente, resultando na redução de intensidade na banda de emissão do  $Er^{3+}$  em 1530 nm e no aumento da banda de emissão do  $Tm^{3+}$  em 1850 nm. O processo ET3 que despopula o nível  $^4I_{13/2}$  induz a redução das emissões referentes aos processos de conversão ascendente dada por 525, 545 e 660 nm, que ocorrem por absorção do estado excitado. O processo ET4 chamado de relaxação cruzada despopula o nível  $Er^{3+}:^4I_{13/2}$  e popula o nível  $Tm^{3+}:^3H_4$  reduzindo a emissão em 1530 nm e aumentando a emissão em 1470 nm. O outro processo ET5 também de relaxação cruzada despopula o nível  $Tm^{3+}:^3F_4$  e popula o nível  $Er^{3+}:^4F_{9/2}$  diminuindo a emissão de 1800 nm e favorecendo a emissão 660 nm que se dá na região do vermelho.

O comportamento do decaimento de fluorescência dos níveis relevantes foi analisado para demonstrar as transferências de energia existentes entre os íons  $Er^{3+}$  e  $Tm^{3+}$ .

Por exemplo, o tempo de vida do nível  $\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{13/2}$  decai de 2,35 ms no vidro de telurito dopado apenas com íons de  $\text{Er}^{3+}$  (T-ErTm0) para 1,20 ms no vidro de telurito codopado com  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  (T-ErTm8). Obviamente, a diminuição do tempo de vida do nível  $\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{13/2}$  é atribuída a transferência de energia dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  para os íons de  $\text{Tm}^{3+}$ . Dentre todos os processos é o de transferência de energia do nível  $\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{13/2}$  para o nível  $\text{Tm}^{3+}:^3\text{F}_4$  (ET3) que tem papel dominante [37].

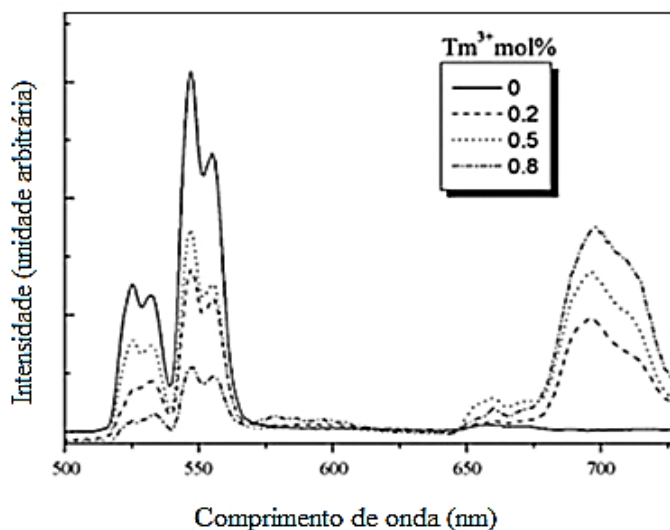
Estes efeitos anteriormente citados para as regiões do visível, de aumento da emissão no vermelho e diminuição no verde foram demonstrados para vidros teluritos e germanatos quando foram mantidas a concentrações de íons de  $\text{Er}^{3+}$  e aumentada a concentração de ions de  $\text{Tm}^{3+}$  [38,39], como mostram as figura 2.5 e 2.6, respectivamente.

Figura 2.5 - Vidros de germanato ( $\text{GeO}_2\text{-BaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ ) dopados com  $\text{Er}^{3+}$  e codopados com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  [38].



Fonte: Rongrong Xu et al. Optical materials 33, 299-302 (2011).

Figura 2.6 - Emissão no visível de vidros de telurito ( $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ) codopados com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  excitados com laser diodo de 808 nm [39].



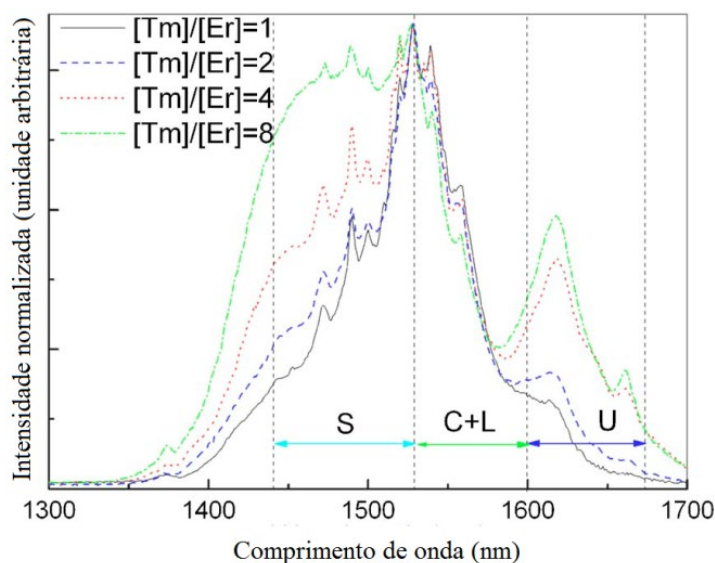
Dacheng Zhou et al. Journal of Alloys and Compounds 481, 881–884 (2009).

Vidros de composição  $44\text{SiO}_2\text{-}28\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}17\text{NaF}\text{-}11\text{YF}_3$  (mol%) foram estudados por D. Chen [40] por meio de amostras codopadas com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  sendo a concentração de  $\text{Er}^{3+}$  fixada em 0,1 mol% enquanto a de  $\text{Tm}^{3+}$  variou (0,1; 0,2; 0,4; 0,8 mol%). Foi observada uma banda na região do infravermelho próximo no intervalo de 1300 a 1700 nm com as emissões relacionadas ao íon  $\text{Tm}^{3+}$  em 1472 nm (transição  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ) e em 1626 nm (transição  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ) e ao íon de  $\text{Er}^{3+}$  em 1543 nm (transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) para excitação com laser de diodo em 792 nm.

A emissão em 1472 nm (transição  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ) se sobrepõe parcialmente com a emissão em 1543 nm (transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) se tornando mais intensa com o aumento da concentração de  $\text{Tm}^{3+}$ , como mostra a figura 2.7. Na mesma figura observa-se aumento da emissão do  $\text{Tm}^{3+}$  em 1626 nm. As emissões de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  exibem uma banda que cobre completamente a janela de telecomunicação: banda S de 1440 a 1530 nm, e a banda C+L em 1530 a 1600 nm e a banda U de 1600 a 1675 nm. A intensidade da emissão aumenta com a concentração de  $\text{Tm}^{3+}$  e atinge o seu valor máximo para  $\text{Tm}/\text{Er} = 8$  [40].

Nota-se também aumento da largura da banda que atinge 175 nm; estes aumentos são decorrentes do aumento da concentração de íons de  $\text{Tm}^{3+}$  para concentração constante dos íons  $\text{Er}^{3+}$  e devem-se também de um processo de transferência de energia explicado anteriormente (figura 2.4) ressonante por causa da altura de nível praticamente igual dos estados excitados  $\text{Tm}^{3+}$ :  ${}^3\text{H}_4$  e  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4\text{I}_{9/2}$ .

Figura 2.7 - Emissão no infravermelho próximo para o vidro  $44\text{SiO}_2\text{-}28\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}17\text{NaF-}11\text{YF}_3$  codopado com diferentes concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$  e concentração fixa de  $\text{Er}^{3+}$  [40].



Fonte: Chen, D. et al. *Journal of applied physics*, 101(11), 113511 (2007).

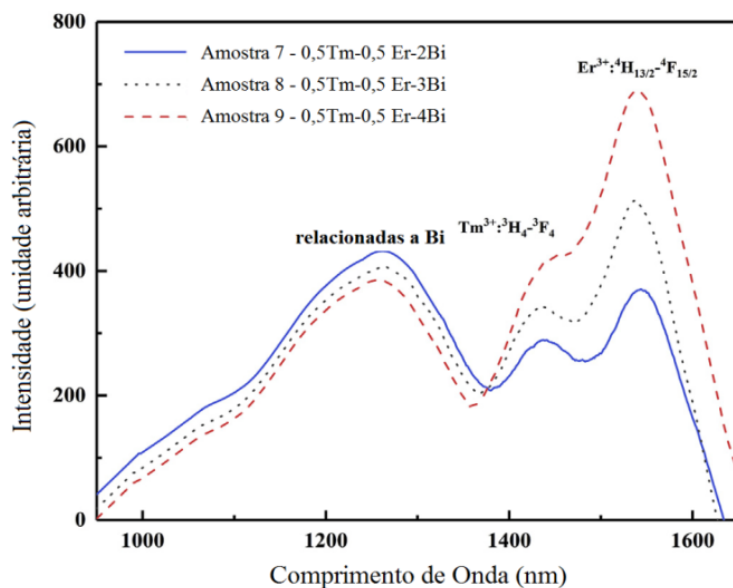
Vidros de fluortelurito tridopados com íons de  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e Bi foram estudados por W. Fu [41]. O estudo mostrou uma banda larga com largura de 560 nm cobrindo as bandas de telecomunicação O, E, S, C, L e U.

As amostras foram feitas com composição de  $80\text{Te}_2\text{O}_3\text{-}10\text{BaO-}5\text{BaF}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}y\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-}z\text{Er}_2\text{O}_3$  ( $x=0,1,2,3,4$ ;  $y=0$  a  $0,5$ ;  $z=0$  a  $0,5$ ; em mol %) e excitadas com laser diodo de 808 nm.

Dentre as amostras produzidas vale ressaltar o grupo de amostras tridopadas da figura 2.8 [41].

Podemos ver as emissões relacionadas aos íons de Bi com pico em 1270 nm, as relacionadas ao íon de  $\text{Tm}^{3+}$  em 1450 nm (transição  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ) e emissões relacionadas ao íon de  $\text{Er}^{3+}$  em 1540 nm (transição  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) segundo o autor [41].

Figura 2.8 - Espectros de fluorescência infravermelho próximo de vidros fluortelurito ( $80\text{Te}_2\text{O}_3-10\text{BaO}-5\text{BaF}_2-5\text{La}_2\text{O}_3$ ) tri-dopados com  $\text{Tm}^{3+}$  /  $\text{Er}^{3+}$  / Bi com várias concentrações de íons de Bi, excitadas com laser de 808 nm, respectivamente [41].



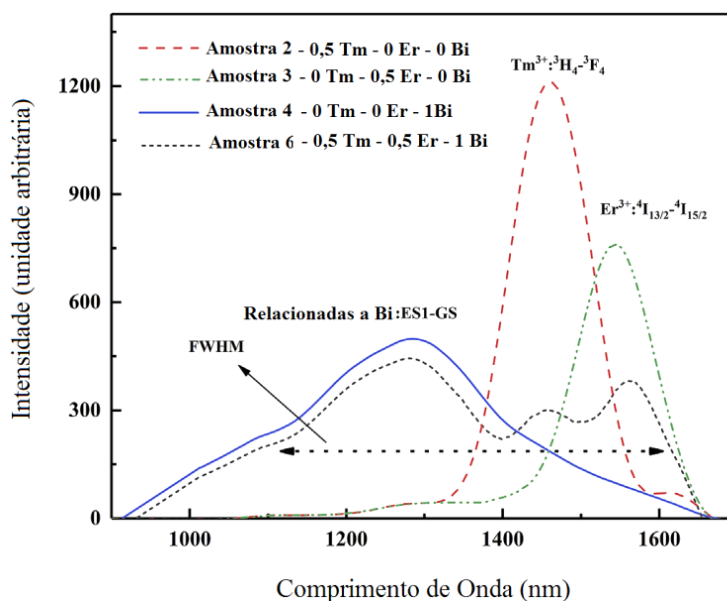
Fonte: Fu, W.et al. *Ceramics International*, 45(12), 14691-14696.

Também pode se notar a partir da figura 2.8 que, com o aumento da concentração de íons Bi a intensidade em 1270 nm diminui enquanto a intensidade das emissões em 1450 e 1540 nm aumenta gradualmente. Quando a concentração molar de íons Bi é aumentada para 4 mol%, temos a emissão atingindo seu valor máximo. A intensidade de emissão de 1270 nm cresce pouco com aumento da concentração de Bi indicando a transferência de energia dos íons de Bi para os íons  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ . Observa-se ainda que a segunda e terceira telecomunicações janelas são completamente cobertas pela banda larga formada no infravermelho próximo no intervalo de 950 a 1670 nm [41].

Pode ser visto a partir da figura 2.9 o espectro de fluorescência infravermelho próximo de vidros codopados, dopados com  $\text{Tm}^{3+}$ , dopados com  $\text{Er}^{3+}$  e tri-dopados com  $\text{Tm}^{3+}$  /  $\text{Er}^{3+}$  / Bi excitados com laser 808 nm, respectivamente. Para a amostra dopada com íons de  $\text{Tm}^{3+}$ , o pico de emissão em 1450 nm pode ser atribuído à transição  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ . Para a amostra dopada com íons de  $\text{Er}^{3+}$ , há um pico de emissão em 1540 nm ( ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ). Para o vidro codopado, o estado de valência dos íons Bi permanece um tópico controverso para a emissão no infravermelho próximo em sistemas vítreos. Neste trabalho, atribuímos à origem da fluorescência como “Relacionada a Bi”, e o pico de emissão em 1270 nm pode ser atribuído à transição  $\text{ES1} \rightarrow \text{GS}$  de íons Bi. Na amostra tri-dopada  $\text{Tm}^{3+}$  /  $\text{Er}^{3+}$  / Bi, há três picos de emissão em 1270, 1450 e 1540 nm, que correspondem à transição  $\text{ES1} \rightarrow \text{GS}$  de íons Bi, transição  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  de  $\text{Tm}^{3+}$  e à transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  de  $\text{Er}^{3+}$ , respectivamente.

Simultaneamente para a amostra tridopada uma banda muito larga na região de 950 - 1670 nm com FWHM de 560 nm pode ser observada. Estes resultados sugerem ocorrência de processos de transferência de energia entre íons  $\text{Tm}^{3+}$  /  $\text{Er}^{3+}$  / Bi [41].

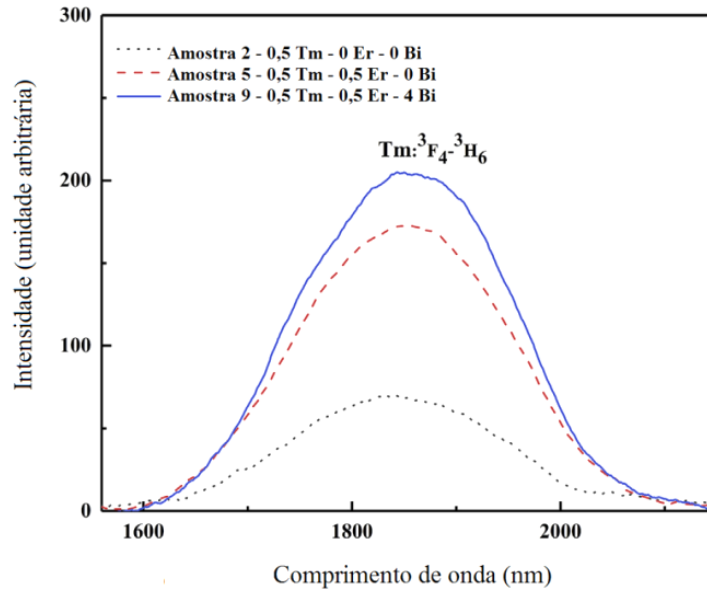
Figura 2.9 - Espectros de fluorescência infravermelho próximo de vidros fluotelurito ( $80\text{Te}_2\text{O}_3$ - $10\text{BaO}$ - $5\text{BaF}_2$ - $5\text{La}_2\text{O}_3$ ) com dopagem única de  $\text{Tm}^{3+}$  /  $\text{Er}^{3+}$  e tridopados com  $\text{Tm}^{3+}$  /  $\text{Er}^{3+}$  / Bi, com excitação em 808 nm [41].



Fonte: Fu, W. et al. *Ceramics International*, 45(12), 14691-14696.

Pode ser visto a partir da Figura 2.10 que as três amostras vítreas possuem picos de emissão em 1800 devido aos íons  $\text{Tm}^{3+}$  com transição  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ . A intensidade de emissão da amostra tridopada é maior do que as amostras vítreas com um único dopante e as codopadas, o que indica que a introdução de íons  $\text{Er}^{3+}$  e íons Bi aumenta a emissão em 1800 nm [41].

Figura 2.10 - Espectros de fluorescência infravermelho próximo de vidros fluotelurito ( $80\text{Te}_2\text{O}_3\text{-}10\text{BaO-}5\text{BaF}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$ ) com dopagem de íons  $\text{Tm}^{3+}$  codopagem de íons  $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  e tridopados com  $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Bi}$ , com excitação em 808 nm [41].



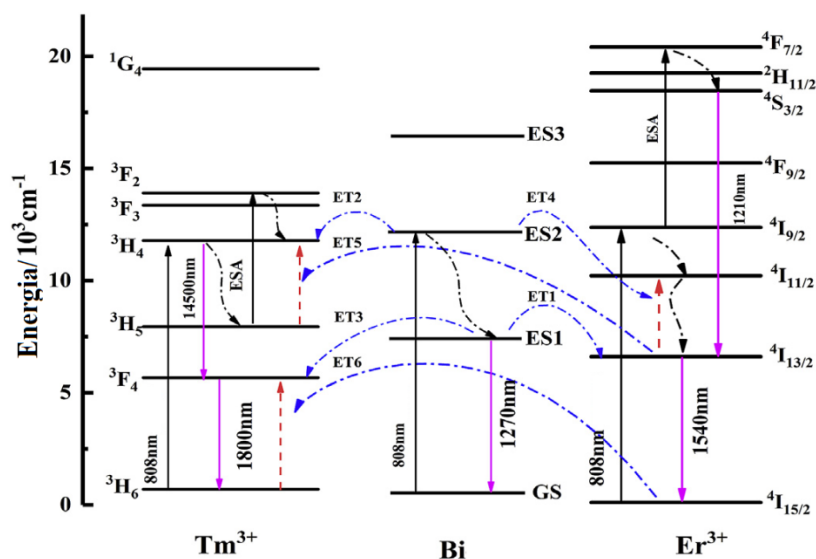
Fonte: Fu, W. et al. *Ceramics International*, 45(12), 14691-14696.

Pode ser visto a partir da figura 2.11 que sob excitação de laser diodo de 808 nm íons  $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Bi}$  são excitados para os níveis  $^3\text{H}_4$ ,  $\text{ES1}$  e  $^4\text{I}_9$  respectivamente.

Então, para os íons  $\text{Er}^{3+}$ , algumas partículas relaxam até o estado fundamental emitindo em 1540 nm, enquanto outra parte dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  no nível  $^4\text{I}_{9/2}$  é excitada até o nível  $^4\text{F}_{7/2}$  e então relaxam para o nível  $^4\text{I}_{13/2}$  para então emitir em 1230 nm. Para os íons Bi as partículas excitadas relaxam para  $\text{ES1}$  para depois, por meio de relaxação não radiativa para o estado fundamental e emitirem radiação em 1270 nm. Para  $\text{Tm}^{3+}$ , as partículas relaxam para o nível  $^3\text{F}_4$  produzindo a emissão em 1450 nm e então relaxam mais uma vez ao estado fundamental emitindo em 1800 nm.

Dentre os processos de transferência de energia mencionados,  $\text{ET1}$  e  $\text{ET4}$  podem aumentar a emissão em 1540 nm dos íons  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{ET2}$  e  $\text{ET5}$  podem aumentar a emissão em 1450 nm dos íons  $\text{Tm}^{3+}$  e os processos  $\text{ET3}$  e  $\text{ET6}$  podem aumentar a emissão em 1800 nm dos íons  $\text{Tm}^{3+}$  [41].

Figura 2.11 - Possíveis transferências de energia entre íons  $\text{Tm}^{3+}$  /  $\text{Er}^{3+}$  / Bi com excitação em 808 nm [41].



Fonte: Fu, W.et al. *Ceramics International*, 45(12), 14691-14696.

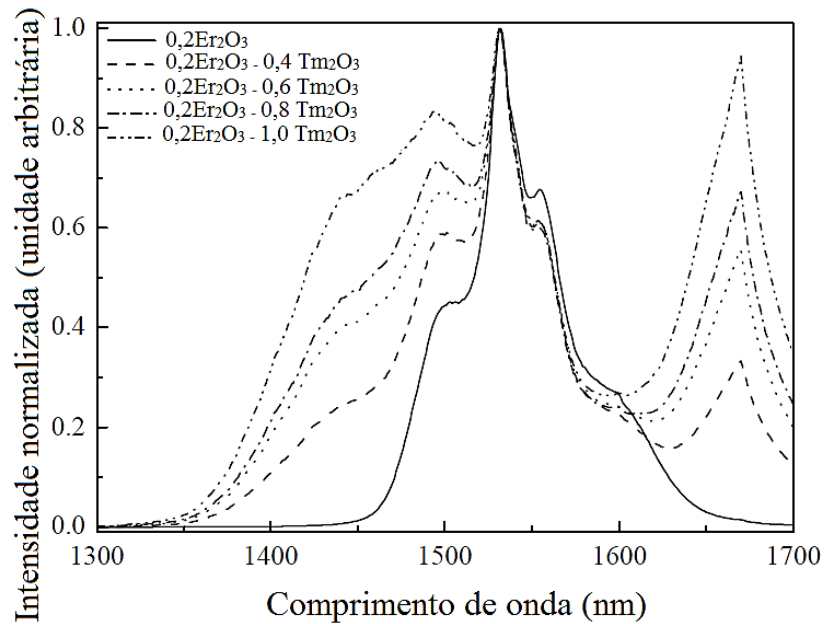
Para vidros de telurito estudados por L. Huang [42] uma emissão de banda larga cobrindo o intervalo de 1350 nm a 1600 nm foi medida para amostra preparada com 0,2  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,1  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (em peso %). As referidas amostras foram produzidas com composição dada por 89.91 $\text{TeO}_2$ -5.73 $\text{Na}_2\text{O}$ -4.36 $\text{ZnO}$  (em peso %) fixando a concentração dos íons de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  em 0,2 % em peso, e variando a de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ : 0,2 ; 0,4 ; 0,6; 0,8 e 1,0 em peso %.

Na figura 2.12 podemos observar que emissões relacionadas ao íon de  $\text{Tm}^{3+}$  em 1465 nm (transição  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ) ficam mais intensas com o aumento da concentração de íons  $\text{Tm}^{3+}$  e ainda se sobrepõem significativamente com a emissão em 1532 nm associada aos íons  $\text{Er}^{3+}$ . Além disso, também observamos parte da emissão de íons  $\text{Tm}^{3+}$  em 1650 nm, também influenciada, devido à transição  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  [42].

Os aumentos das emissões são decorrentes do aumento da concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e também a um processo de transferência de energia, que é uma transferência de energia ressonante, devido a uma lacuna muito pequena entre os níveis  $\text{Er}^{3+}$ :  ${}^4\text{I}_{9/2}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ :  ${}^3\text{H}_4$  ocorrendo a despopulação do nível  $\text{Tm}^{3+}$ :  ${}^3\text{H}_4$ , que resulta na redução das intensidades das emissões em 1465 nm e 1800 nm de íons  $\text{Tm}^{3+}$ , e o aumento da intensidade de emissão em 1532 nm de íons  $\text{Er}^{3+}$  [42].



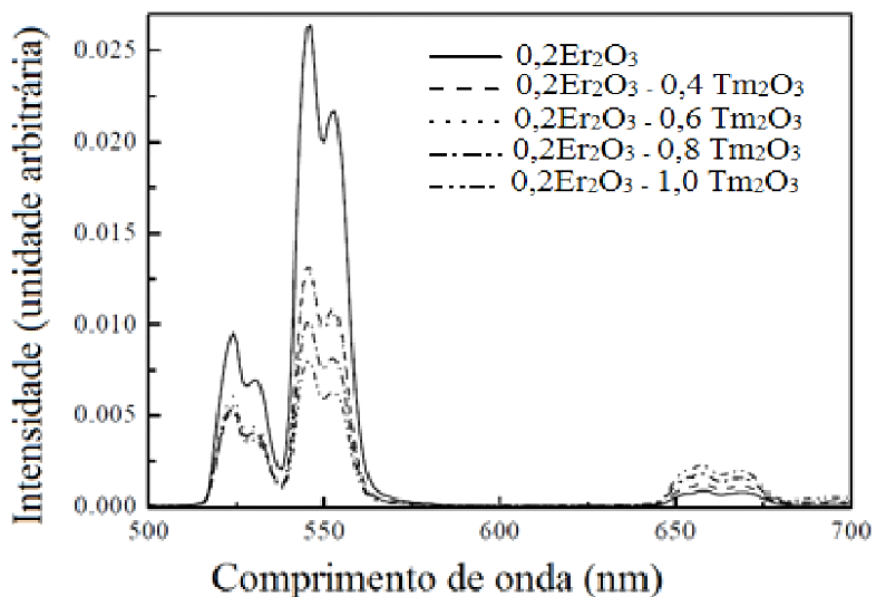
Figura 2.12 - Os espectros normalizados de emissão no infravermelho próximo de vidros telurito ( $89,91\text{TeO}_2 - 5,73\text{Na}_2\text{O} - 4,36\text{ZnO}$ ) codopados com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  com excitação de um laser de 800 nm [42].



Fonte: Huang, L. et al. Optics Express, 12(11), 2429-2434 (2004).

Pode ser visto na figura 2.13 que com o aumento de das concentrações de íons  $\text{Tm}^{3+}$  as intensidades de emissão no verde em 525 e 545 nm diminuem drasticamente, enquanto a intensidade de emissão no vermelho em 660 nm aumenta moderadamente.

Figura 2.13 - Os espectros normalizados de emissão no visível de vidros telurito ( $89,91\text{TeO}_2 - 5,73\text{Na}_2\text{O} - 4,36\text{ZnO}$ ) codopados com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  com excitação de um laser de 800 nm [42].



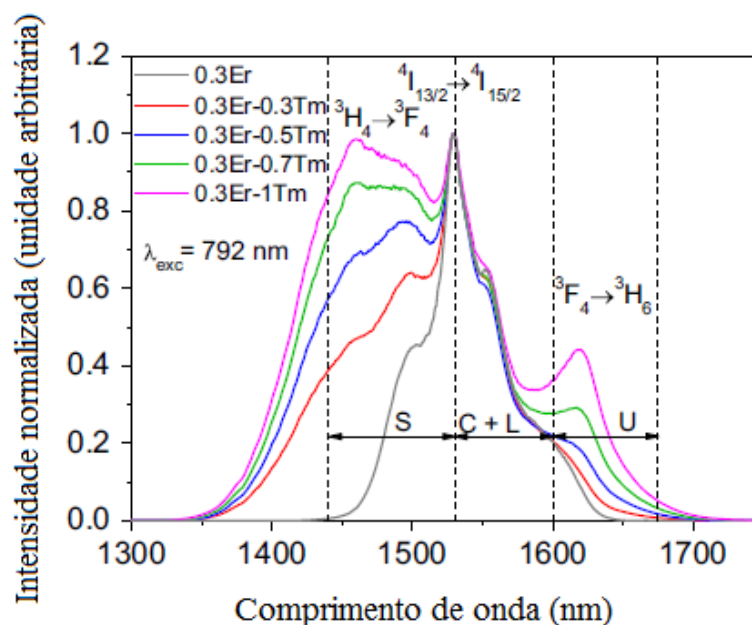
Fonte: Huang, L. et al. Optics Express, 12(11), 2429-2434 (2004).

Para vidros de fluotelurito codopados com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  estudados por A. Miguel [43] foi usada composição que segue  $74,6\text{TeO}_2 - 8,8\text{ZnO} - 16,6\text{ZnF}_2$  mol% (TZF), codopada com 0,3% de  $\text{ErF}_3$  e 0,3; 0,7 e 1% de  $\text{TmF}_3$ .

Uma emissão de banda larga entre 1350 e 1700 nm foi observada, que sugere que esses vidros são materiais promissores para amplificadores de banda larga [4] como pode ser visto na Figura 2.14 que mostra o espectro de emissão para excitação em 792 nm para as transições associada aos níveis  $^3\text{H}_4$  (do íon  $\text{Tm}^{3+}$ ) e  $^4\text{I}_{15/2}$  (do íon  $\text{Er}^{3+}$ ); a emissão referente à transição  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  não pôde ser completamente observada por limitação em 1700 nm do detector [43].

Notamos novamente aumento das emissões com aumento da concentração de íons de  $\text{Tm}^{3+}$  provenientes das dopagens de 0,3; 0,7 e 1% de  $\text{TmF}_3$  e a eficiência de transferência  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$  que atinge 60% para a mais alta concentração de  $\text{Tm}^{3+}$ . A emissão de íons  $\text{Er}^{3+}$  nas amostras codopadas também evidencia a presença de transferência de energia entre íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . A adição de  $\text{Tm}^{3+}$  reduz a emissão verde devido à transferência de energia entre  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ , enquanto a emissão vermelha é aumentada devido ao processo de relaxamento cruzado  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  ( $\text{Tm}^{3+}$ ):  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) [43].

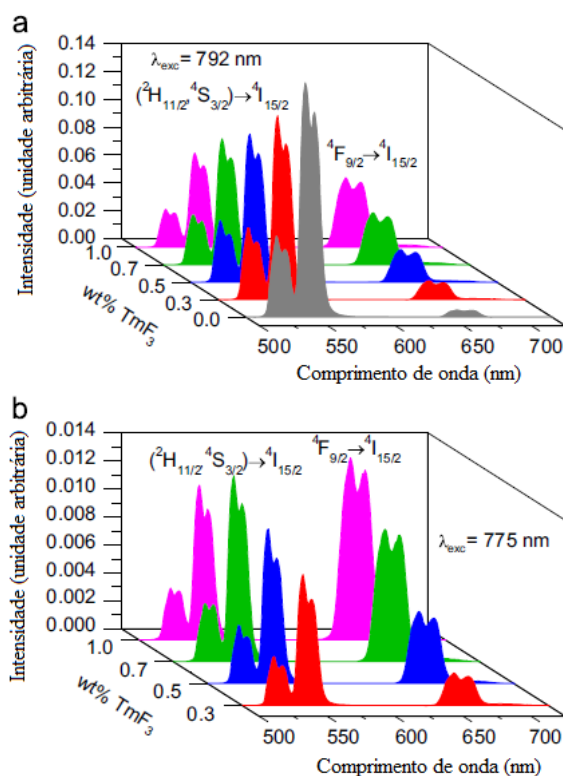
Figura 2.14 - Emissões normalizadas de amostras  $74,6\text{TeO}_2 - 8,8\text{ZnO} - 16,6\text{ZnF}_2$  codopadas com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  excitadas com laser 792 nm [43].



Fonte: Miguel, A. et al: Journal of luminescence, 154, 136-141 (2014).

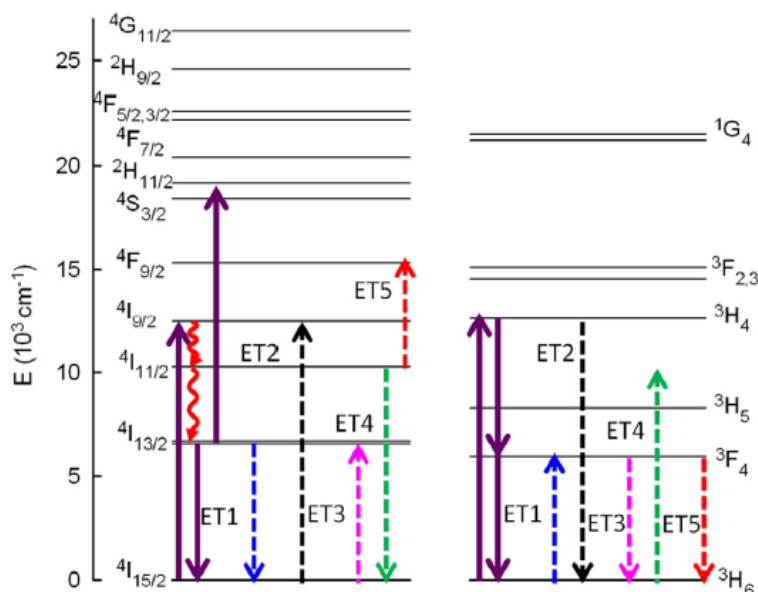
Na figura 2.15 para as amostras dopadas com íons de  $\text{Er}^{3+}$  os níveis  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$  podem ser populados por absorção do estado excitado ou transferência de energia. Nas amostras codopadas com íons de  $\text{Tm}^{3+} / \text{Er}^{3+}$  a adição de íons  $\text{Tm}^{3+}$  reduz a emissão no verde devido à transferência de energia entre  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ , enquanto a emissão no vermelho é aumentada (figura 2.15a). A razão entre as intensidades de emissão no verde e no vermelho varia de 0,04 para a amostra dopada e 0,82 para amostra codopada com 1% de  $\text{TmF}_3$ . Os processos de transferência de energia entre  $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  são respectivamente  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+})$ :  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4(\text{Tm}^{3+})$  (ET1) e  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+})$ :  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5(\text{Tm}^{3+})$  (ET4) que despopulam os níveis  $^4\text{I}_{11/2}$  e  $^4\text{I}_{13/2}$  dos íons  $\text{Er}^{3+}$  e conseqüentemente produzem redução da emissão da emissão no verde devido ao processo de absorção do estado excitado. O processo ET2 despopula o nível  $^3\text{H}_4$  e popula o nível  $^4\text{I}_{9/2}$  enquanto o processo ET3 promove os íons  $\text{Er}^{3+}$  para o primeiro estado excitado em  $^4\text{I}_{13/2}$ . No processo ET5 ocorre relaxação cruzada que aumenta a população do nível  $^4\text{F}_{9/2}$  e é responsável pelo aumento da emissão no vermelho. Para excitação em 775 nm com adição de  $\text{Tm}^{3+}$  temos o aumento das emissões nas regiões do verde e do vermelho. Todos os processos citados podem ser vistos na Figura 2.16 [43].

Figura 2.15 - Emissões de amostras  $74,6\text{TeO}_2 - 8,8\text{ZnO} - 16,6\text{ZnF}_2$  (a) amostras dopadas com íons de  $\text{Er}^{3+}$  e codopadas com íons de  $\text{Tm}^{3+} / \text{Er}^{3+}$  excitadas a 792 nm e (b) amostras codopadas com íons de  $\text{Tm}^{3+} / \text{Er}^{3+}$  excitadas a 775 nm [43].



Fonte: Miguel, A. et al: Journal of luminescence, 154, 136-141 (2014).

Figura 2.16 - Diagrama de níveis de energia de íons  $Tm^{3+}$  /  $Er^{3+}$ . Linhas sólidas representam absorção e emissão no infravermelho próximo e as linhas tracejadas representam as possíveis relaxações cruzadas [43].



Fonte: Miguel, A. et al: Journal of luminescence, 154, 136-141 (2014).

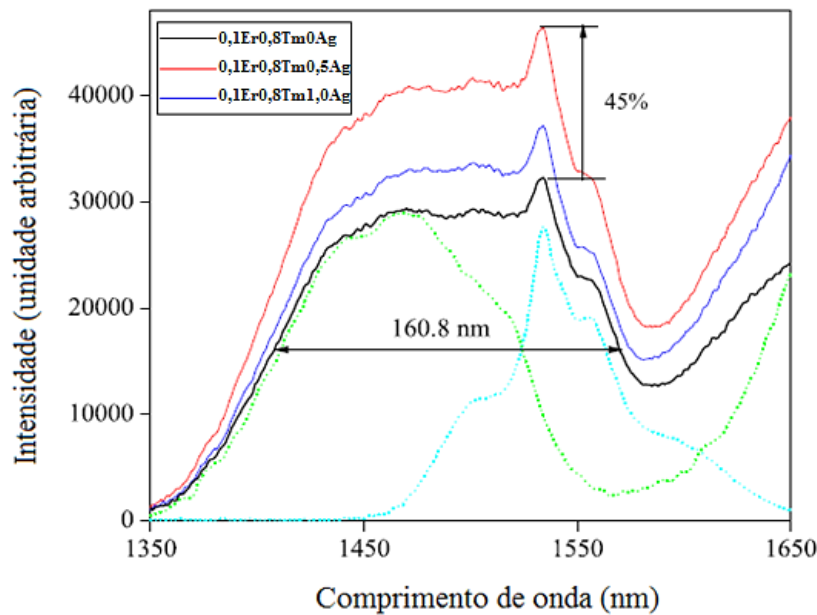
### 2.2.3 Resultado da influência de nanopartículas de prata em vidros de telurito codopados com íons de $Tm^{3+}$ e $Er^{3+}$

Para vidros de telurito codopados com íons de  $Tm^{3+}$  e  $Er^{3+}$  e nanopartículas metálicas estudados por X. Shen [44] foi utilizada a composição  $TeO_2 - ZnO - NaCO_3 - Bi_2O_3$ . Para excitação com laser diodo de 808 nm, foi obtida uma intensa banda larga no infravermelho próximo com amplitude de 1350 a 1650 nm cobrindo as bandas de telecomunicação E, S, C, L simultaneamente.

A concentração de dopantes manteve-se fixa e variou-se a da prata conforme segue:  $10NaCO_3 - 5Bi_2O_3 - 0,1Er_2O_3 - 0,8Tm_2O_3 - xAgCl$  ( $x = 0; 0,5$  e  $1,0$ ; em mol%) e as variações de prata geraram as amostras T-ETAg0, T-ETA0.5 e T-ETA1.0 respectivamente [44].

Na figura 2.17 são mostrados os resultados onde notamos que a introdução de NPs metálicas de Ag aumenta a intensidade luminescente da emissão associada à referida banda larga em cerca de 45% para concentração de 0,5 mol% de AgCl. Este aumento pode ser atribuído ao aumento do campo local das vizinhanças das NPs de prata que aumenta a densidade de íons excitados.

Figura 2.17 - Espectros de fluorescência no infravermelho próximo na faixa espectral de 1350-1650 nm de vidros de telurito ( $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{NaCO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ ) dopados com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  e excitados com laser 808 nm [44].



Fonte: Shen, X.et al. Optics & Laser Technology, 129, 106264 (2020).

Na figura 2.18 Podemos visualizar os processos de transferência de energia:

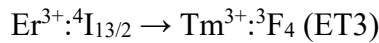
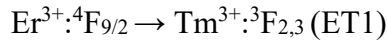
(I) O LD (laser diodo) de 808 nm excita os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  dos seus níveis fundamentais até os níveis  $^4\text{I}_{9/2}$  e  $^3\text{H}_4$  por absorção do estado fundamental (GSA).

(II) Consequentemente, os íons  $\text{Er}^{3+}$  no nível  $^4\text{I}_{9/2}$  relaxam rapidamente para os níveis inferiores  $^4\text{I}_{11/2}$  e  $^4\text{I}_{13/2}$  por decaimento de multifonon (MPR). Após este processo, alguns íons  $\text{Er}^{3+}$  no nível  $^4\text{I}_{13/2}$  liberam energia para o nível fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$  produzindo a banda de emissão com pico em 1530 nm no infravermelho próximo, enquanto os íons  $\text{Tm}^{3+}$  no nível  $^3\text{H}_4$  retornam para os níveis  $^3\text{H}_5$  e  $^3\text{F}_4$  de duas maneiras, uma por decaimento de multifonon (MPR) e outra por transição radiativa  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ , gerando emissão em 1470 nm. Os íons  $\text{Tm}^{3+}$  no nível  $^3\text{F}_4$  continuam a decair para o estado  $^3\text{H}_6$  e uma forte emissão em 1850 nm aparece.

(III) Seguindo as emissões no infravermelho próximo, parte dos íons  $\text{Er}^{3+}$  no nível  $^4\text{I}_{13/2}$  é excitada para o nível superior  $^2\text{H}_{11/2}$  por absorção de outros fótons por absorção de estado excitado (ESA). Subsequentemente, são populados rapidamente os níveis  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$  por decaimento MPR, que produz emissões no verde em 528 nm ( $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) e 550 nm ( $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) seguidas pela emissão no vermelho em 660 nm devido a transição  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Enquanto, a transferência de energia  $\text{Er}^{3+}:^4\text{F}_{9/2} \rightarrow \text{Tm}^{3+}:^3\text{F}_{2,3}$  e relaxação cruzada  $\text{Er}^{3+}:^2\text{H}_{11/2} + \text{Tm}^{3+}:^3\text{H}_5 \rightarrow \text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{9/2} + \text{Tm}^{3+}:^3\text{F}_{2,3}$  podem popular os níveis  $^3\text{F}_{2,3}$  dos íons  $\text{Tm}^{3+}$ ,

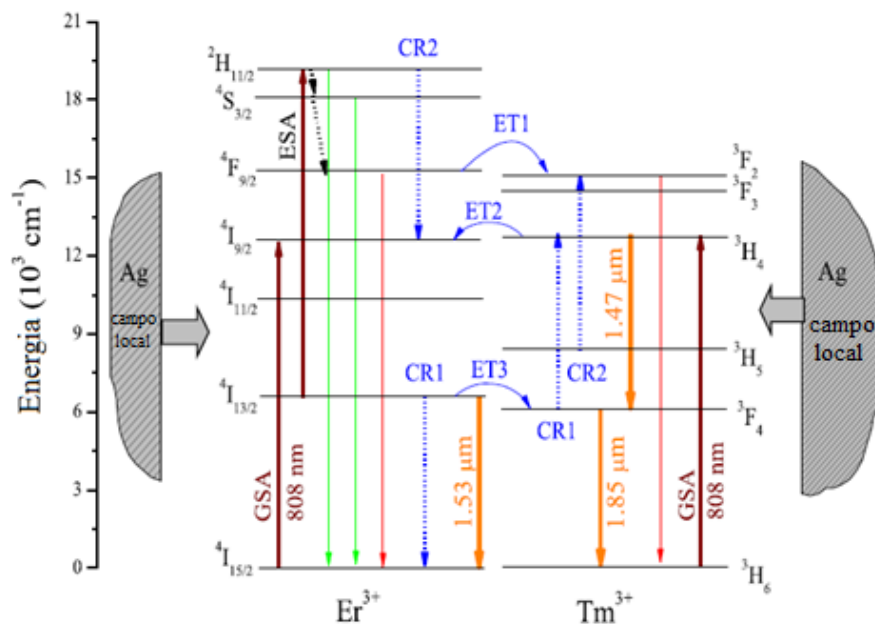
produzindo emissão forte no vermelho em 700 nm quando parte é radiada ao nível fundamental  $^3H_6$  [44].

As possíveis transferências de energia entre íons  $Er^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  assim como o aumento do campo local devido as NPs de prata podem vir a favorecer as emissões no infravermelho próximo em 1470 nm, 1530 nm e 1850 nm por estarem em níveis de energia próximos.



Desta forma conclui-se que o processo ET2 (do nível  $Tm^{3+}:^3H_4$  para o nível  $Er^{3+}:^4I_{9/2}$ ) é um processo de transferência de energia ressonante, no qual nenhuma assistência de fônon foi necessária porque a diferença de energia entre os níveis  $Tm^{3+}:^3H_4$  e  $Er^{3+}:^4I_{9/2}$  era próxima de zero. Entretanto, ambos os processos ET1 (do nível  $Er^{3+}:^4F_{9/2}$  para o nível  $Tm^{3+}:^3F_{2,3}$ ) e ET3 (do nível  $Er^{3+}:^4I_{13/2}$  para o nível  $Tm^{3+}:^3F_4$ ) pertencem ao processo de transferência de energia assistida por fônon e a assistência de um fônon foi predominantemente requerida para a conclusão dessas duas transferências de energia [44].

Figura 2.18 - Diagrama de níveis de energia de íons  $Er^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  e campo local devido as NPs de prata, sob excitação de laser 808 nm [45].



Fonte: Shen, X. et al. Optics & Laser Technology, 129, 106264 (2020).

A transferência de energia entre íons  $Er^{3+}$  e  $Tm^{3+}$  tem importante papel no mecanismo de emissão e eficiência da transferência de energia dos íons de  $Er^{3+}$  para  $Tm^{3+}$  atingindo 76% de eficiência para a maior concentração de  $Tm^{3+}$  de 0,8%.

A emissão no visível também evidencia a presença da transferência de energia entre íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  pois a emissão no verde é reduzida enquanto a emissão no vermelho é aumentada sutilmente quando ocorre a adição de  $\text{Tm}^{3+}$ , como verificado para outros vidros de germanato.

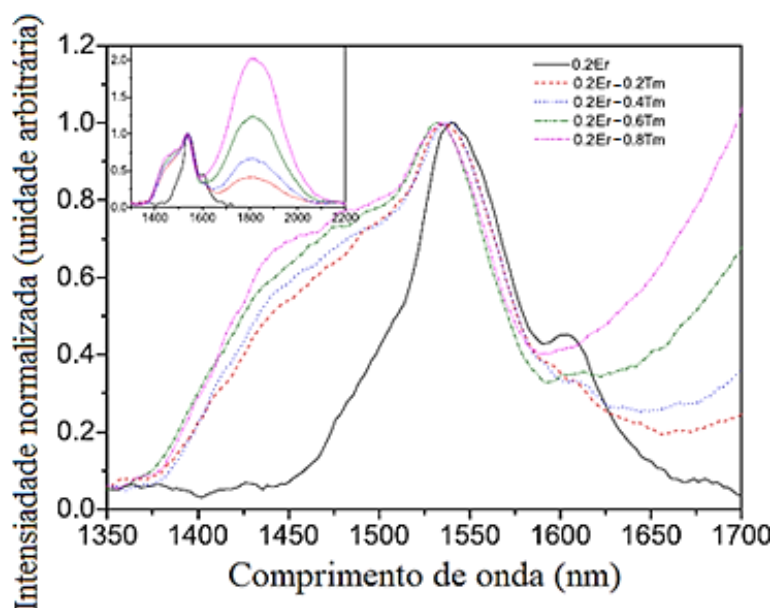
Vidros de germanato codopados com íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  e emissões no infravermelho próximo tem potencial para aplicação em fontes de laser sintonizáveis e amplificação óptica de banda larga para janelas de telecomunicação. O vidro ( $65\text{GeO}_2\text{-}12\text{BaO-}10\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O-}6\text{La}_2\text{O}_3$ ) pode ser um hospedeiro promissor para amplificação entre 1400 e 1600 nm capaz de prover uma banda de ganho contínua para amplificador de fibra de germanato codopado com íons de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  [38].

Para vidros de germanato estudados por R. Xu [38] com composição  $65\text{GeO}_2\text{-}12\text{BaO-}10\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}7\text{Na}_2\text{O-}6\text{La}_2\text{O}_3$  (mol%) dopados com 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,8% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  observou-se uma banda larga no infravermelho próximo na região de 1350 a 1675 nm. O espectro de emissão no infravermelho próximo na região entre 1300-2200 nm para todas as amostras foi obtido em temperatura ambiente com bombeio em 794 nm [38] e é mostrado na figura 2.19.

Com o aumento da concentração de  $\text{Tm}^{3+}$  a banda em 1470 nm cresce e a sobreposição das duas bandas forma uma banda larga que cobre a janela de telecomunicação em E, S, C, e L. O aumento das emissões é decorrente dos processos de transferência anteriormente explicados.

As emissões de íons  $\text{Tm}^{3+}$  devido as transições  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  e  $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  e emissões dos íons  $\text{Er}^{3+}$  devido a transição  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  contribuíram para a formação da banda larga na região de 1350 a 1675 nm com FWHM de 138 nm para o vidro de germanato codopado com 0,2 % de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,8 % de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , o que indica que estes vidros podem ser materiais promissores para fontes de energia de banda larga e amplificadores de banda larga.

Figura 2.19 - Espectros de emissão no infravermelho próximo de vidros de germanato ( $65\text{GeO}_2 - 12\text{BaO} - 10\text{Ga}_2\text{O}_3 - 7\text{Na}_2\text{O} - 6\text{La}_2\text{O}_3$ ) codopados com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  juntamente com o espectro de emissão de vidro germanato dopado somente com  $\text{Er}^{3+}$ . O inset mostra os espectros de emissão na faixa de 1300 a 2200 nm [38].



Fonte: Rongrong Xu et al. Optical materials 33, 299-302 (2011).

Para vidros de telurito estudados por D.Zhou [39] com composição  $70\text{TeO}_2 - 15\text{K}_2\text{O} - 15\text{Nb}_2\text{O}_5 - (1.8-x)\text{Gd}_2\text{O}_3 - 0.2\text{Er}_2\text{O}_3 - x\text{Tm}_2\text{O}_3$ , onde  $x = (0, 0.2, 0.5, 0.8)$  em mol% foi também verificada a emissão de banda larga.

Neste trabalho, foi observada uma ampla luminescência que se estende de 1300 nm a 1850 nm usando a excitação a 808 nm.

A figura 2.20 mostra a luminescência de banda larga normalizada no infravermelho próximo: são mostrados os espectros de amostras dopadas somente com íons de  $\text{Er}^{3+}$  e codopados com íons de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ .

A luminescência em 1435 nm devido à transição  $\text{Tm}^{3+}: {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ , torna-se mais intensa com o aumento da concentração de íons  $\text{Tm}^{3+}$  e sobrepõe-se significativamente à luminescência de 1535 nm de  $\text{Er}^{3+}$  [39] dando origem, como nos casos anteriores a uma banda larga; também notamos aumento da emissão associada à outra transição do  $\text{Tm}^{3+}$  ( ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ).

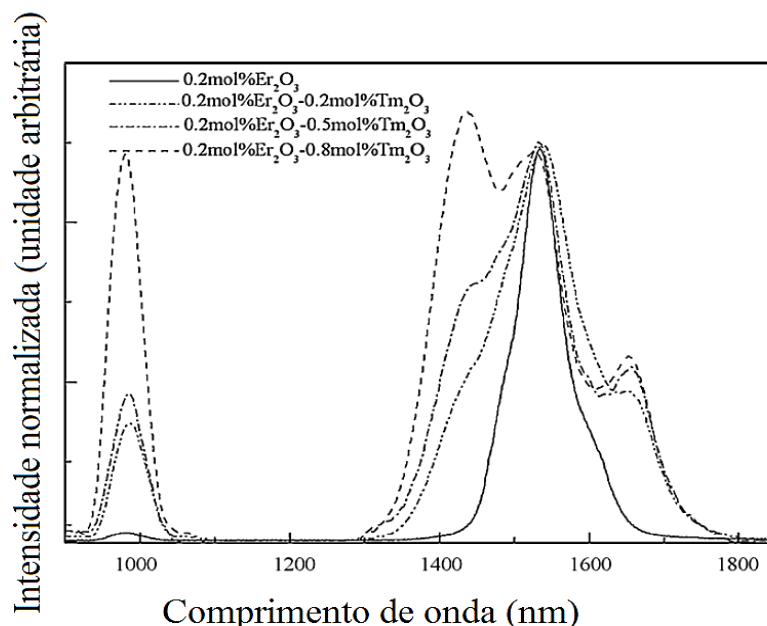
Cabe ressaltar que para transmissão de dados e dispositivos multiplexadores, tanto o  $\text{Er}^{3+}$  quanto o  $\text{Tm}^{3+}$  são de grande interesse, porque a luminescência centrada em 1530 nm para o érbio (transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) e centrada em 1470 nm para o túlio (transição  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ) pode permitir a produção de um amplificador óptico para telecomunicações tanto nas bandas S quanto C.



Um valor de FWHM de aproximadamente 185 nm foi observada para vidros de telurito ( $70\text{TeO}_2-15\text{K}_2\text{O}-15\text{Nb}_2\text{O}_5-(1.8-x)\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) codopados com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  com temperatura ambiente excitados por laser 808 nm.

A luminescência no verde entre 525 e 550 nm corresponde a transição dos íons  $\text{Er}^{3+}$ :  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  decaem com a introdução de íons  $\text{Tm}^{3+}$ , enquanto a emissão no vermelho em 700 nm dos íons  $\text{Tm}^{3+}$  devido a transição  $\text{Tm}^{3+}: ^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$  aumenta. Além disso, quando íons  $\text{Tm}^{3+}$  são introduzidos em uma matriz dopada com íons  $\text{Er}^{3+}$ , a emissão em 980 nm dos íons  $\text{Er}^{3+}$  aumenta. Estes resultados indicam a transferência de energia entre íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  [39].

Figura 2.20 - Espectros de fluorescência de vidros dopados com  $\text{Er}^{3+}$  e codopados com  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  com excitação de 808 nm [39].



Fonte: Dacheng Zhou et al. Journal of Alloys and Compounds 481, 881–884 (2009).

#### 2.2.4 Matrizes dopadas com Túlio e Érbio com emissão no visível

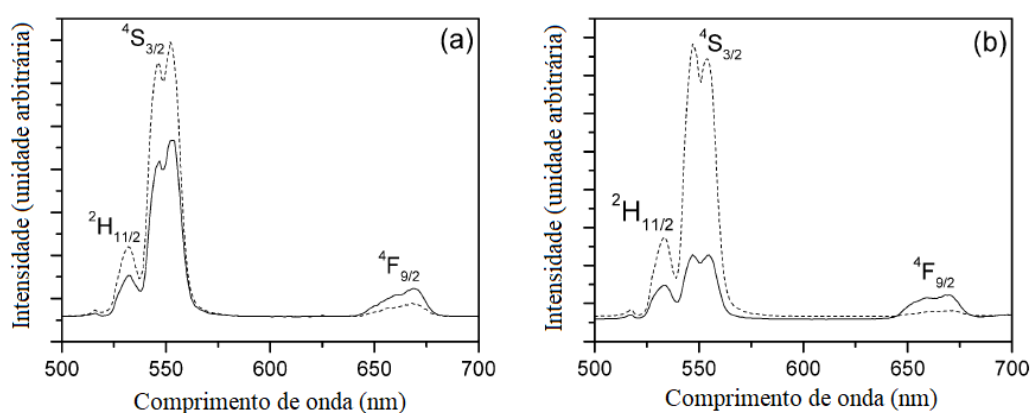
Com o intuito de estudar a emissão no visível de matrizes da literatura dopadas com túlio e érbio e seus respectivos mecanismos de transferência de energia serão apresentados a seguir resultados da literatura.

Foram estudadas as amostras de telurito por X, Shen [45] com composição de  $70\text{TeO}_2 - 15\text{ZnO} - 15\text{Na}_2\text{O}$  em mol%, codopadas com concentrações de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  variando de 0,1 para 2 % em peso, e concentração fixa de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  de 1 % em peso. Amostras com dopagem única de 1% em peso de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  foram produzidas para comparação.

A intensidade de luminescência no vermelho dos íons  $\text{Er}^{3+}$  torna-se de 1,5 a 5 vezes maior na presença de  $\text{Tm}^{3+}$  quando excitado com LD de 975 e 800 nm, respectivamente.

Como pode ser observado na figura 2.21 (a) e (b), a introdução de íons  $\text{Tm}^{3+}$  na matriz dopada com íons  $\text{Er}^{3+}$  muda significativamente a intensidade de emissão no verde e no vermelho, o que indica a presença de uma intensa transferência de energia entre os íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  nesse sistema [45].

Figura 2.21 - Espectro de emissão no visível. A linha tracejada corresponde a amostra de dopagem única 1 % em peso de  $\text{Er}^{3+}$ , as linhas sólidas correspondem as amostras codopadas contendo 0,5 % em peso de  $\text{Tm}^{3+}$  e 1% em peso de  $\text{Er}^{3+}$  com excitações de (a) 975 nm, (b) 800 nm [45].

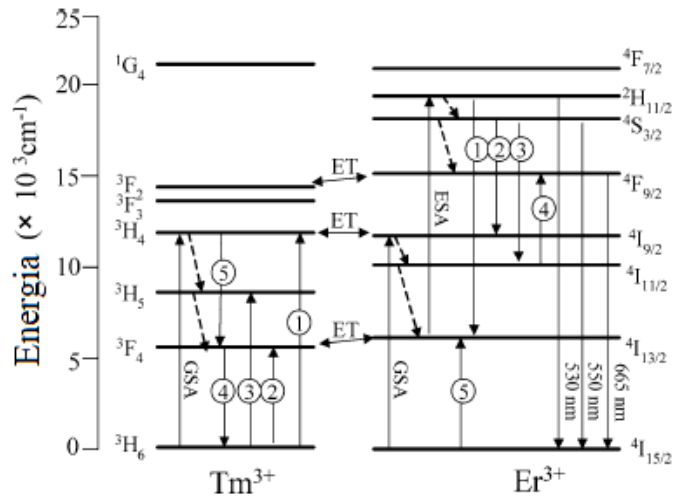


Fonte: SHEN, Xiang et al. Physics Letters A, v. 332, n. 1-2, p. 101-106, 2004.

Os resultados mostraram que  $\text{Tm}^{3+}$  se comporta como um centro de diminuição da emissão no verde, mas também se comporta como um sensibilizador da emissão no vermelho para ambas as excitações em 975 e 800 nm. No caso de 800 nm, a diminuição de emissão no verde é atribuída ao processo de transferência de energia  ${}^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^3\text{F}_4(\text{Tm}^{3+})$ , o que reduz significativamente a eficiência de conversão ascendente do nível  ${}^4\text{I}_{13/2}$  para nível de emissão  ${}^2\text{H}_{11/2}$ .

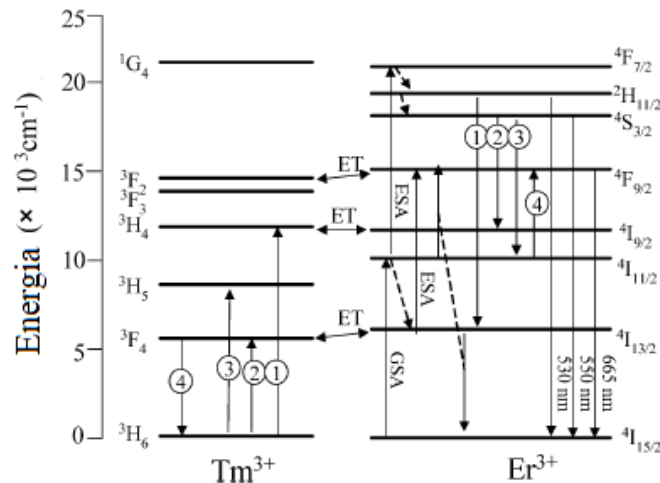
Por um outro lado a diminuição de emissão no verde em 975 nm é menos significativa. Isso pode ser explicado pelo decaimento de população nos níveis de emissão como  ${}^2\text{H}_{11/2}$  e  ${}^4\text{S}_{3/2}$ . Um aumento na fluorescência para conversão ascendente no vermelho do nível  ${}^4\text{F}_{9/2}$  é devido ao relaxamento cruzado de  ${}^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^3\text{F}_4(\text{Tm}^{3+}) \rightarrow {}^3\text{H}_6(\text{Tm}^{3+}) + {}^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+})$ . Onde a razão da concentração de Er-Tm é dois e sua luminescência torna-se 1,5 e 5 vezes maior na presença de  $\text{Tm}^{3+}$  para excitação de 975 e 800 nm, respectivamente [45]. A seguir apresentamos os processos de transferência de energia presentes nas figura 2.22 e 2.23.

Figura 2.22 - Mecanismos de conversão ascendente do sistema codopado  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  sob excitação de 800 nm [45].



Fonte: SHEN, Xiang et al. Physics Letters A, v. 332, n. 1-2, p. 101-106, 2004.

Figura 2.23 - Mecanismos de conversão ascendente do sistema codopado  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  sob excitação de 975 nm [45].



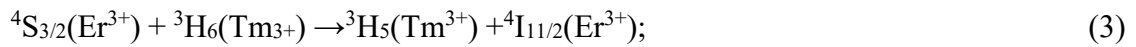
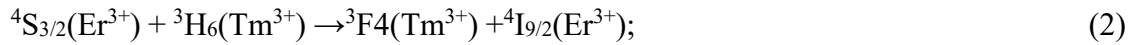
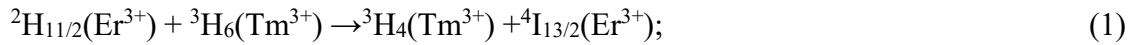
Fonte: SHEN, Xiang et al. Physics Letters A, v. 332, n. 1-2, p. 101-106, 2004.

No caso de excitação de 800 nm, o nível  ${}^3\text{H}_4$  de  $\text{Tm}^{3+}$  e o nível  ${}^4\text{I}_{9/2}$  de  $\text{Er}^{3+}$  são populados primeiro, depois através do relaxamento cruzado de  ${}^4\text{I}_{15/2} (\text{Er}^{3+}) + {}^3\text{H}_4 (\text{Tm}^{3+}) \rightarrow {}^3\text{F}_4 (\text{Tm}^{3+}) + {}^4\text{I}_{13/2} (\text{Er}^{3+})$  e relaxamentos não radiativos de  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ , o nível  ${}^4\text{I}_{13/2}$  de  $\text{Er}^{3+}$  é populado em segundo lugar. A partir do estado  ${}^4\text{I}_{13/2}$ , pode ocorrer uma absorção de estado excitado  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$ . As bandas verdes em  $\approx 550$  e  $\approx 530$  nm correspondem às transições  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  e  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , respectivamente. A emissão  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  é observada sempre que o nível  ${}^2\text{H}_{11/2}$  é excitado devido a um rápido equilíbrio térmico entre esses dois níveis.

No caso de excitação de 975 nm, a excitação de laser produz população para o nível  ${}^4\text{I}_{11/2}$  de  $\text{Er}^{3+}$ . Os íons  $\text{Er}^{3+}$  no nível  ${}^4\text{I}_{11/2}$  absorvem sequencialmente fótons de 975 nm e são excitados no nível  ${}^4\text{F}_{7/2}$ . Além disso, o relaxamento cruzado de  ${}^4\text{I}_{11/2} + {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{I}_{15/2}$

contribui para um aumento na população do nível  ${}^4F_{7/2}$ . O nível  ${}^4F_{7/2}$  populado de  $Er^{3+}$  então relaxa rapidamente e não radiativamente para os próximos níveis mais baixos  ${}^2H_{11/2}$  e  ${}^4S_{3/2}$  resultantes da pequena lacuna de energia entre eles.

No entanto, quando o  $Tm^{3+}$  é introduzido na matriz dopada com  $Er^{3+}$ , a emissão verde é extinta para a excitação de 975 e 800 nm. Este comportamento pode ser atribuído às transferências de energia de  $Er^{3+}$  para  $Tm^{3+}$ , ou seja, relaxamentos cruzados:



Como resultado, esses relaxamentos cruzados reduzem a população nos níveis  ${}^2S_{11/2}$  e  ${}^4S_{3/2}$  de  $Er^{3+}$ , resultando na diminuição da emissão verde. Sob excitação de 800 nm, no entanto, espera-se que esses relaxamentos cruzados sejam bastante insignificantes em comparação com o processo de transferência de energia  ${}^4I_{13/2}(Er^{3+}) \rightarrow {}^3F_4(Tm^{3+})$ . Como mencionado acima, o  ${}^4I_{13/2}$  é um nível intermediário, a partir do qual os íons  $Er^{3+}$  subsequentemente absorvem fônons de 800 nm e são excitados ao nível  ${}^2H_{11/2}$ . Portanto, a luminescência de conversão ascendente proveniente dos níveis  ${}^4S_{3/2}$  e  ${}^2H_{11/2}$  é fortemente influenciada pela população do nível  ${}^4I_{13/2}$  de íons  $Er^{3+}$  para a excitação de 800 nm. É também a razão pela qual a extinção da luminescência verde é mais marcada sob a excitação de 800 nm do que sob a excitação de 975 nm.

Sob excitação de 975 nm, a população do nível  ${}^4F_{9/2}$  é baseada nos seguintes processos:  ${}^4I_{13/2} + \text{um fóton} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ , relaxação cruzada entre íons  $Er^{3+}$ :  ${}^4I_{11/2} + {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2} + {}^4I_{15/2}$ . O preenchimento do nível  ${}^4I_{13/2}$  é atribuído a relaxação não radiativa do nível  ${}^4I_{11/2}$  superior. Além disso, a relaxação não radiativa do nível de energia  ${}^4S_{3/2}$  mais alto também pode contribuir para a população do nível  ${}^4F_{9/2}$ . Finalmente, a transição  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  gera a luminescência vermelha a  $\approx 665$  nm.

A emissão vermelha aumenta quando a concentração de  $Tm_2O_3$  é inferior a 0,5% em peso. O relaxamento cruzado de  ${}^4I_{11/2}(Er^{3+}) + {}^3F_4(Tm^{3+}) \rightarrow {}^3H_6(Tm^{3+}) + {}^4F_{9/2}(Er^{3+})$  contribui para o aumento da população do nível  ${}^4F_{9/2}$ . Este processo já foi identificado como a origem do aumento da emissão do vermelho sob excitação de 800 nm.

Conforme mostrado anteriormente na figura 2.21(b), a emissão de vermelho é muito fraca e quase incapaz de ser observada em vidro telurito dopado com  $Er^{3+}$ . A introdução de 0,5% em peso de  $Tm^{3+}$  aumenta significativamente a emissão de vermelho, indicando que este relaxamento cruzado é dominante para aumentar a população do nível  ${}^4F_{9/2}$  sob excitação de

800 nm. Além disso, esta relaxação cruzada também ocorre sob excitação de 975 nm por causa da emissão de vermelho crescente no vidro codopado  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  como representado anteriormente na Figura 2.21(a). O nível  ${}^3\text{F}_4$  é populado devido à transferência de energia  ${}^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^3\text{F}_4(\text{Tm}^{3+})$ . A emissão vermelha é extinta para grandes concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$ . Isto pode ser atribuído à transferência de energia  ${}^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow {}^3\text{F}_{2,3}(\text{Tm}^{3+})$  [45].

As amostras vítreas de germânio-telurito estudadas por V.A.G. Rivera [46] foram preparadas de acordo com a composição  $74\text{TeO}_2\text{--}10\text{ZnO} - 10\text{Na}_2\text{O} - 5\text{GeO}_2\text{--}1\text{Er}_2\text{O}_3$  (mol%) da matriz hospedeira; a concentração de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  manteve-se fixa em 1 mol % e a concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  variou de 0; 0,025; 0,05; 0,1; 1; 1,5 até 2 mol%.

Dois mecanismos estão envolvidos para obter essa emissão de conversão ascendente e sua sintonização do verde para o vermelho: (I) a absorção de estado excitado de íons de érbio  $\text{Er}^{3+}$  :( ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ ); (II) as transferências de energia entre os íons de érbio  $\text{Er}^{3+}$  e túlio  $\text{Tm}^{3+}$ . Tais processos foram estudados por meio da eficiência quântica e probabilidade de transferência de energia. Verificou-se que ambos dependem da concentração do íon  $\text{Tm}^{3+}$ . A intensidade relativa da emissão vermelha foi aumentada em até 2,6 vezes para os vidros contendo 0,1 mol% e 1,0 mol% de óxido de túlio  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  se comparado com o vidro dopado somente com íons de érbio  $\text{Er}^{3+}$ .

Materiais de conversão ascendente podem ser usados para uma detecção visível de radiação infravermelha ou displays de imagens infravermelhas. Por exemplo, uma emissão de conversão ascendente verde sob excitação de 980 nm de íon  $\text{Er}^{3+}$  mostra uma grande importância tecnológica e atrai interesse científico para a exploração e desenvolvimento de monitores luminescentes 2D que usam o laser de infravermelho próximo para gerar uma imagem 2D. Nesse sentido, a emissão de conversão ascendente visível em vidros de telurito pode ser ajustada por codopagem desses vidros com outros íons terras-raras por meio de processos de transferência de energia, ressonante ou não ressonante.

Vidros de telurito dopados com íons  $\text{Er}^{3+}$  têm sido amplamente estudados devido à sua largura de banda de emissão no infravermelho próximo com aplicações para amplificação óptica na janela de telecomunicações.

Além disso, as transições de absorção de estado excitado e os processos de transferência de energia são favorecidos pelas propriedades ópticas não lineares mais elevadas específicas dos vidros de telurito.

No entanto, esses mecanismos e a intensidade de emissão resultante do visível ou conversão ascendente no infravermelho próximo dependem da composição do vidro de telurito.

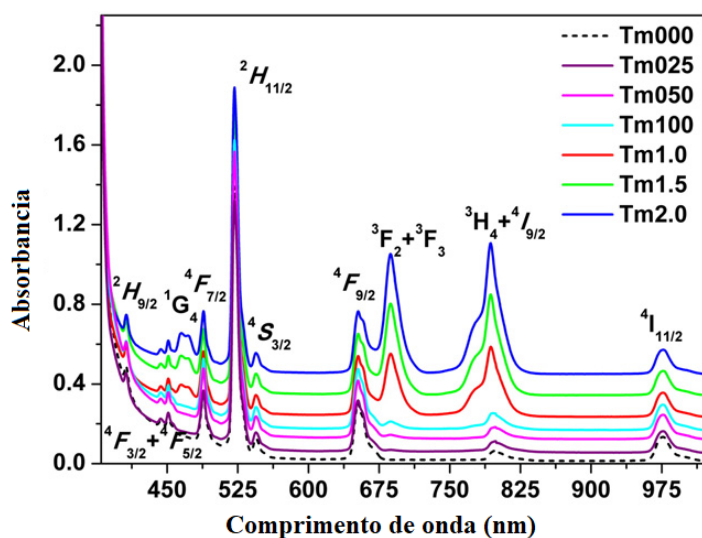
Os íons  $\text{Er}^{3+}$  podem ser utilizados como sensibilizadores, que tornam esta terra-rara um conversor eficiente da radiação infravermelha para a luz visível em vidros de germânio-telurito. Neste cenário, a codopagem de  $\text{Er}^{3+}$  (como um íon doador) e  $\text{Tm}^{3+}$  (como um íon aceitador) pode produzir mudanças substanciais na emissão de conversão ascendente no visível, uma vez que as interações dos níveis de energia de ambos os íons doador-aceitador dependem da distância de separação de os íons e a eficiência quântica de transferência de energia entre eles.

O presente trabalho estudado relata a dependência da emissão de conversão sobre a concentração de íons  $\text{Tm}^{3+}$  em vidros codopados  $\text{Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  com matriz germânio-telurito.

A figura 2.24 mostra os espectros de absorção das amostras de vidro com as correspondentes transições dos íons terras-raras do estado fundamental para os diferentes estados excitados.

Os espectros de absorção revelaram que as intensidades relativas dos picos de absorção do íon  $\text{Tm}^{3+}$  aumentam com o incremento na concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  [46].

Figura 2.24 - Espectros de absorção dos vidros de germânio-telurito codopados com  $\text{Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  em função da concentração de  $\text{Tm}^{3+}$ ; a notação em itálico corresponde às transições de  $\text{Er}^{3+}$  [46].x



Fonte: RIVERA, V. A. G. et al. Journal of non-crystalline solids, v. 392, p. 45-50, 2014.

A Figura 2.25(a) mostra os espectros de emissão de conversão ascendente de amostras codopadas com  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  em função da concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  para excitação com laser de diodo a 976 nm e 30 mW de potência.

Uma diminuição significativa da conversão ascendente no vermelho é observada para maiores concentrações de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , o que pode estar associado a efeitos de “concentration quenching”. Este “quenching” é atribuído ao relaxamento cruzado entre dois íons  $\text{Tm}^{3+}$  próximos (concentração de íons  $\text{Tm}^{3+}$  mais alta e redução da distância entre eles). Além disso,

ET1 e ET2 permitem um acúmulo da população de estado excitado  $Tm^{3+} :(^3H_4)$  por meio de um decaimento não radiativo  $Tm^{3+} :(^2F_3 \rightarrow ^3H_4)$ , que também é favorecido por ET3 ( $Er^{3+} :(^4I_{9/2}) \leftrightarrow Tm^{3+} :(^3H_4)$ ), resultando em aumento de intensidade e alargamento espectral da banda no infravermelho próximo em 760-840 nm para o Tm025, Amostras Tm050 e Tm100, conforme observado no inset da figura 2.25(a) [46].

A figura 2.25(b) mostra as coordenadas de cromaticidade de cada amostra no diagrama de cromaticidade (CIE-1931). Esses pontos foram obtidos a partir de seus espectros de emissão na região de 480 a 720 nm (figura 2.25(a)) usando o software Spectra Lux. Este diagrama de cromaticidade bidimensional representa as luzes emitidas em verde, amarelo, laranja e vermelho vistas a olho nu para as amostras Tm000, Tm100, Tm1.0 e Tm1.5, respectivamente. Essa mudança de cor depende apenas da concentração de  $Tm_2O_3$ , uma vez que tanto o bombeamento da amostra quanto a concentração de  $Er_2O_3$  foram mantidas constantes. Além disso, o efeito da redução da emissão descrito acima também pode ser observado na figura 2.25(b), devido a um desvio para o azul das coordenadas de cromaticidade para a amostra Tm2.0 [46].

O diagrama simplificado das transferências de energia pode ser visto na figura 2.26.

Figura 2.25 - (a) Espectros de emissão de conversão ascendente em função da concentração de  $Tm_2O_3$  sob excitação de diodo laser a 976 nm (30 mW) à temperatura ambiente. Inset: ampliação dos espectros de emissão na faixa de comprimento de onda de 760 - 840 nm. (b) Coordenadas de amostra correspondentes no diagrama de cromaticidade da Commission Internationale de l'Eclairage (CIE-1931) [46].

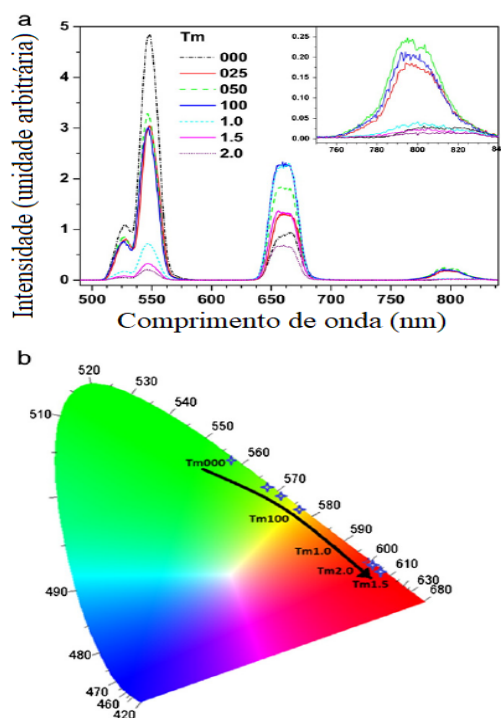
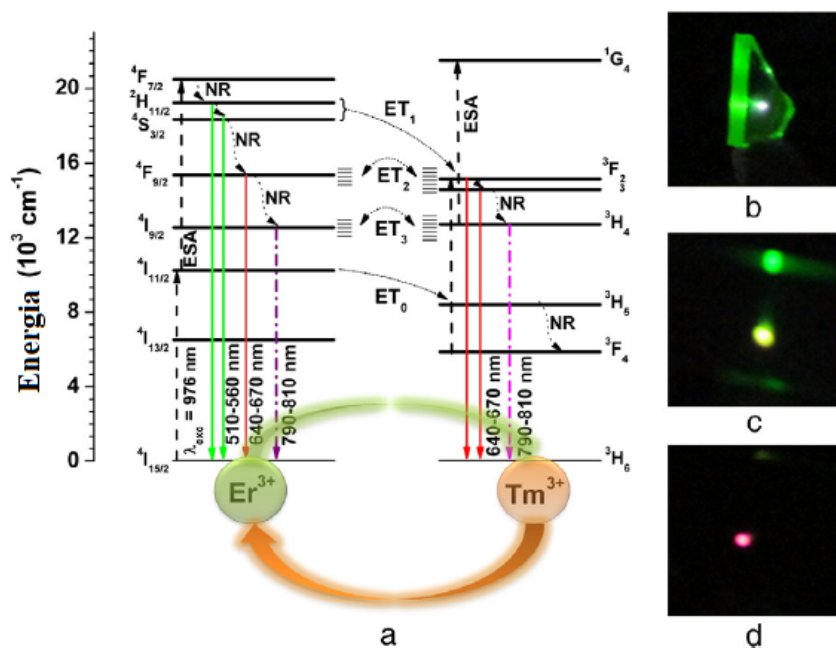


Figura 2.26 - (a) Diagramas de nível de energia simplificados mostrando mecanismos de conversão ascendente e processos de transferência de energia (b) Fotografias de luminescência de (b) Tm000 (cor verde), (c) Tm100 (cor amarela) e (d) Tm1.0 (cor vermelha), sob excitação do laser a 976 nm (67 mW) à temperatura ambiente [46].



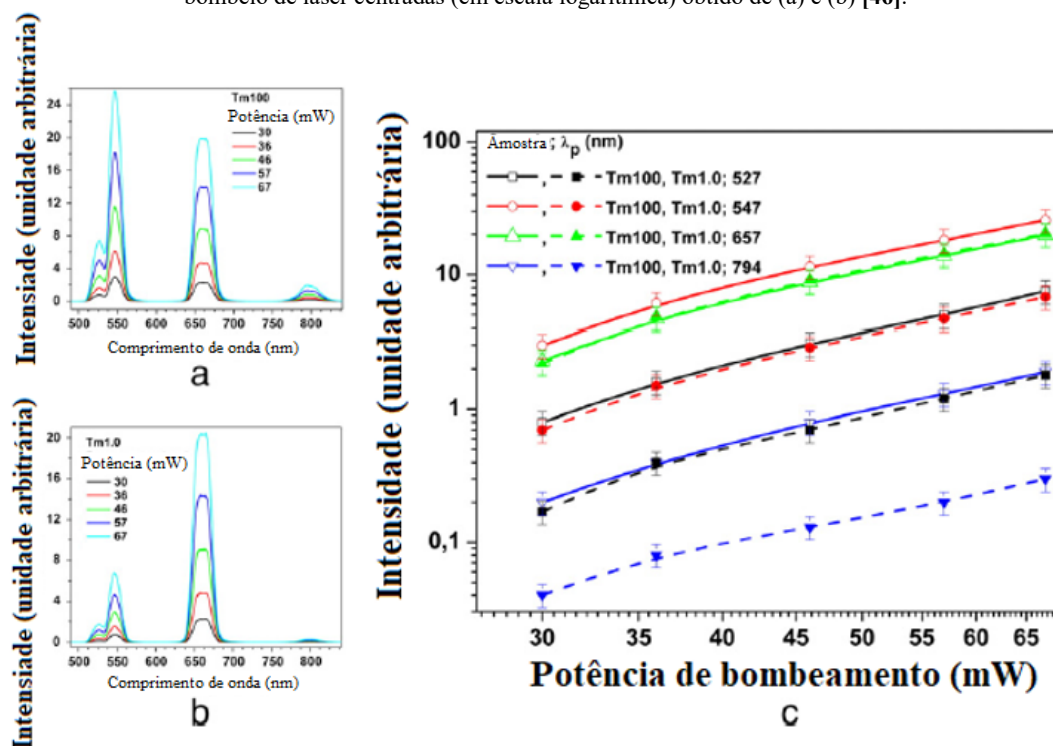
Fonte: RIVERA, V. A. G. et al. Journal of non-crystalline solids, v. 392, p. 45-50, 2014.

Para compreender os mecanismos envolvidos no processo de conversão ascendente, foram medidas a intensidade de emissão de conversão ascendente em função da potência de bombeamento para as amostras Tm000, Tm100 e Tm1.0 Figura 2.27.

Figura 2.27 (c) mostra a dependência da potência da intensidade de emissão da conversão ascendente para bandas centradas em  $\lambda_p = 527, 547, 657$  e  $794$  nm extraídas da Figura 2.27 (a)-(b). Após um ajuste cuidadoso, a intensidade de emissão do infravermelho próximo e visível exibe uma dependência cúbica com a potência de excitação, indicando que três fótons estão envolvidos no processo. A absorção desses três fótons é devida à alta concentração de íons  $\text{Er}^{3+}$  nas amostras em comparação com outros sistemas vítreos para os quais ocorre absorção de dois fótons. Desse modo, este processo de três fótons para a banda vermelha está de acordo com o número de fótons necessários para preencher  $\text{Tm}^{3+}:(^1\text{G}_4)$ , e é consistente para tal emissão visível [46].



Figura 2.27 - Espectros de emissão de UC para amostras (a) Tm100 e (b) Tm1.0 em função da potência de bombeio de um diodo laser a 976 nm. (c) Intensidade da emissão nas regiões do visível/ infravermelho próximo em função da potência de bombeio de laser centradas (em escala logarítmica) obtido de (a) e (b) [46].



Fonte: RIVERA, V. A. G. et al. Journal of non-crystalline solids, v. 392, p. 45-50, 2014.

### 2.3 Efeito plasmônico

Existem três efeitos principais que fazem as NPs metálicas interferirem na luminescência dos íons de terras-raras. A seguir descrevemos os três principais efeitos.

**Aumento do campo local** – Plasmons superficiais são as oscilações coletivas dos elétrons livres das camadas superficiais das partículas metálicas decorrentes da interação delas com o campo eletromagnético e cujas frequências de oscilação (frequência de ressonância) dependem do metal, tamanho, forma e hospedeiro.

Além disto na presença do campo elétrico associado à radiação incidente surge separação de cargas (dipolo) e campo elétrico local (campo local em torno das NPs).

Quando os íons de terras raras aproximam-se deste campo local a luminescência pode ser aumentada, o que depende de vários fatores tais como: distância entre íons de terras raras e NPs, hospedeiro, concentração das NPs e tamanho e forma das NPs. O efeito do aumento do campo local é significativo para distâncias compreendidas entre 5 e 20 nm da NP metálica [47,48].

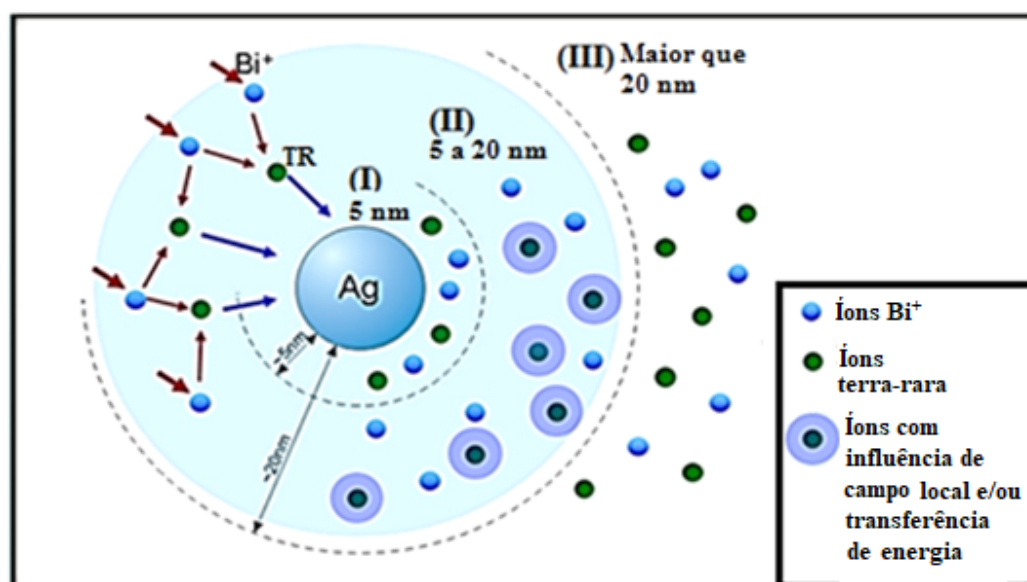
Assim as NPs de prata podem então favorecer a luminescência final, aumentando a densidade de íons de  $Tm^{3+}$  excitados como vimos em trabalho anterior [11,12]. Há ainda a questão do aumento das taxas radiativas que fazem com que o tempo de vida seja diminuído na presença das NPs metálicas.

**Transferência de energia entre os íons de terras-raras e as NPs** – Pode ocorrer transferência de energia não radiativa dos íons de terras-raras para as NPs e consequente diminuição da luminescência, para distâncias entre íons de terras-raras e NPs inferiores a 5 nm.

Cabe acrescentar que o maior aumento da luminescência ocorre quando a frequência de excitação e a referente às emissões do íon de terra-rara estiverem próximas à frequência de ressonância dos plasmons. Quando a frequência de excitação estiver distante da frequência de ressonância dos plasmons é possível haver aumento da luminescência pelo efeito do aumento do campo local desde que a distância entre as NPs e os íons de terras-raras esteja compreendida entre 5 e 20 nm.

Com relação ao presente trabalho, há ainda a se considerar os íons de  $Bi^{3+}$  que podem transferir energia para os íons de  $Tm^{3+}$ , como já estudado anteriormente [11,12] e discutido na seção 2.2. A figura 2.28 ilustra estas discussões.

Figura 2.28 - Ilustração da influência de NPs de prata na luminescência de íons de terras-raras: aumento do campo local e/ou transferência de energia entre elas e íons de terras-raras. As distâncias mais adequadas entre os íons de terras-raras e as NPs de prata para aumento da luminescência são mostradas.

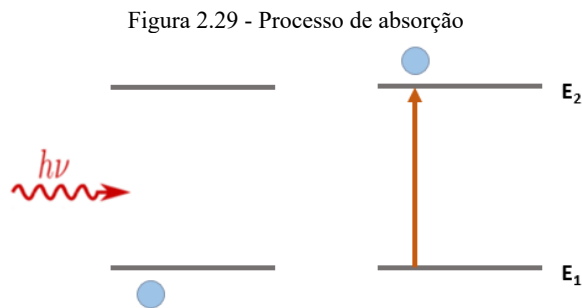


Fonte: Autor.

O procedimento a ser usado para nucleação de NPs foi desenvolvido pelo grupo e está baseado em tratamento térmico, conforme explicado anteriormente.

## 2.4 Princípios da Interação da Radiação com a Matéria: Emissões Espontânea e Estimulada e os amplificadores ópticos

Átomos, íons ou moléculas podem assumir valores discretos de energia. Ao fornecer energia igual à diferença de energia entre dois níveis de energia, ocorre a absorção dessa energia e o átomo passa a ocupar um nível de maior energia como mostra a figura 2.29 [49].



Fonte: EINSTEIN, A. The photoelectric effect. Ann. Phys, v. 17, p. 4, 1905.

O comprimento de onda da luz absorvida neste processo é dado pela relação:

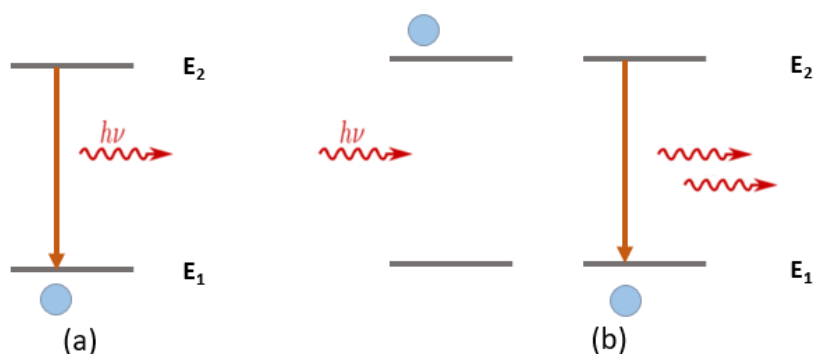
$$E_2 - E_1 = h\nu_{21}$$

onde  $E_1$  e  $E_2$  correspondem, respectivamente, aos estados de energia inicial e final,  $\nu_{21}$  é a frequência e  $h$  é a constante de Planck.

Após um determinado tempo, o átomo libera energia em forma radiativa ou não radiativa, voltando ao seu estado inicial. Este é o processo de emissão espontânea (figura 2.30a). Se o elétron estiver em um nível excitado e outro fóton com a mesma energia incidir sobre o átomo, o primeiro elétron é induzido a voltar ao seu estado inicial, liberando um fóton igual ao fóton incidente. Este é o processo de emissão estimulada (figura 2.30b). No primeiro caso somente um fóton é emitido e no segundo temos 2 fótons idênticos, isto é, coerentes.

Podemos então induzir a geração de luz coerente (luz monocromática, polarizada e em fase) por meio da emissão estimulada da luz. Tal fenômeno tem papel importante no princípio da amplificação da luz como será visto a seguir [49].

Figura 2.30 - (a) Emissão espontânea e (b) Emissão estimulada.



Fonte: EINSTEIN, A. The photoelectric effect. Ann. Phys, v. 17, p. 4, 1905.

Cabe acrescentar que à temperatura ambiente, praticamente todo o sistema atômico encontra-se no estado fundamental – estado de menor energia. Dizemos, portanto, que o estado fundamental se encontra mais “povoado” por elétrons que os níveis excitados. Sob determinadas condições, ao “bombear” o sistema continuamente, conforme exposto anteriormente, com energia correspondente à diferença entre os estados de menor e maior energia, podemos causar uma mudança no equilíbrio do sistema. Assim pode ocorrer uma inversão de população no sistema, isto é, o nível excitado passa a ficar mais povoado que o nível fundamental.

Para que ocorra essa inversão de população, é necessário que o tempo de vida do nível de maior energia seja alto.

Assim, quando fótons, emitidos de forma estimulada, estimulam o decaimento de átomos que estão no estado excitado, aumentando cada vez mais a emissão na forma estimulada, a produção de fótons coerentes é aumentada. Este é o princípio da amplificação de luz, utilizada em dispositivos como amplificadores ópticos e lasers.

O princípio da amplificação de luz, utilizada em dispositivos como amplificadores ópticos e lasers depende das emissões espontânea e estimulada, anteriormente discutidas e o ganho do amplificador depende do grau da inversão de população. Os íons ativos da região amplificadora absorvem os fótons de bombeio (de um laser de diodo, por exemplo), o sinal caminha pelo guia e ocorre a emissão estimulada dos íons que se encontram no estado excitado. E desta forma o sinal é, portanto, amplificado.

Os amplificadores ópticos são largamente usados em sistemas de comunicações ópticas, exercendo funções de amplificador de potência, usado logo após o multiplexador,

amplificador de linha, colocado no meio de um enlace e também como pré-amplificador, logo antes do de um multiplexador.

Estes dispositivos são também chamados fotônicos e vêm causando uma mudança na arquitetura dos sistemas ópticos, substituindo muitos deles com muitas vantagens [5,6,7,8]



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Produção dos vidros

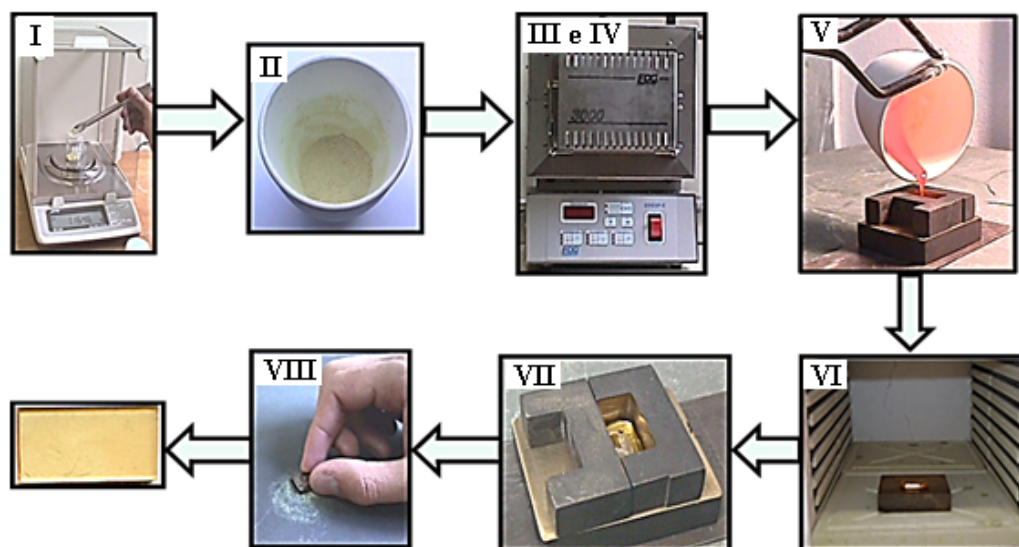
Apresentaremos a seguir a relação das amostras produzidas durante o trabalho, contendo amostras de matriz germânio-bismuto de mesma composição com os dopantes túlio-itérbio e túlio-érbio; as amostras túlio-érbio foram também preparadas adicionando  $\text{AgNO}_3$  e diferentes intervalos de tempo para o tratamento térmico, como mostra a Tabela 3.1. Todos os reagentes usados têm pureza de 99,999 %. As amostras foram produzidas no Laboratório de Materiais Fotônicos e Optoeletrônico da Fatec-SP. As concentrações usadas para os íons de terras-raras foram apoiadas em resultados da literatura [40].

Tabela 3.1 Amostras produzidas e suas respectivas composições e dopantes.

Sistema	Concentração de dopantes (% de peso)				Tratamento (horas)	
	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	$\text{Tm}_2\text{O}_3$	$\text{Er}_2\text{O}_3$	$\text{AgNO}_3$		
$62\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $38\text{GeO}_2$ (GB)	-	-	-	-	-	
	6	2	-	-	-	
	4	2	-	-	-	
	-	-	0,2	-	-	
	-	1	0,2	-	-	
	-	0,2	0,2	-	-	
	-	1	0,2	0,5	2	6
	-	1	0,2	0,05	2	6
	-	0,2	0,2	0,5	2	6
	-	0,2	0,2	0,05	2	6

Apresentamos na figura 3.1 as etapas para produção dos vidros preparados com íons de terras-raras com e sem NPs metálicas.

Figura 3.1 - Etapas correspondentes aos processos de confecção das amostras vítreas.



Fonte: Autor

### 3.1.1 Mistura dos Reagentes e polimento

#### I. Pesagem dos reagentes

Os reagentes foram pesados em béqueres, limpos com álcool etílico, em uma balança digital com precisão de  $\pm 0,0001\text{g}$ . Deve-se tomar cuidado ao passar os reagentes dos béqueres para o cadinho para evitar perdas ou sobras no béquer. É necessária a utilização de luvas e máscaras descartáveis no manuseio dos reagentes.

#### II. Mistura dos reagentes

A mistura dos reagentes foi feita em cadinho de alumina (99,99%) para então ser levada ao forno. Esse processo deve ser feito com cuidado para que não haja perda.



### III. Fusão dos reagentes

O cadinho que contém a mistura dos reagentes foi levado ao forno de atmosfera não controlada, previamente aquecida à temperatura de fusão. O tempo de fusão foi de 1 hora e foram usadas temperaturas no intervalo de 1100°C a 1200°C.

### IV. Agitação mecânica

Para evitar que se formem bolhas e estrias na amostra, e que seja garantida a homogeneidade, elas foram agitadas utilizando uma vareta de quartzo. Após passados 10 minutos de fusão, a vareta, presa a um motor, é acionada a fim de que a amostra seja agitada por 40 minutos, em velocidade mais alta e, nos 10 minutos finais com velocidade menor para evitar a formação de bolhas.

### V. Solidificação rápida

A amostra fundida é vertida em molde de latão pré-aquecido à 420°C para ser levada a outro forno para tratamento térmico. O molde foi previamente lixado e lavado para retirar os possíveis resíduos. O pré-aquecimento do molde foi necessário para a amostra não sofrer choque térmico e trincar.

### VI. Tratamento térmico

Após vertida, a amostra foi levada a outro forno tipo mufla a uma temperatura próxima à de transição vítrea ( $T_g = 440^\circ\text{C}$ ); optou-se por usar a temperatura de 420 °C durante 2 horas, de forma a seguir procedimentos anteriores do grupo. O tratamento térmico é importante a fim de reduzir as tensões internas do vidro, que criam gradientes de temperatura tornando-o mais frágil, quando submetido a solicitações externas como, por exemplo, o polimento, que pode fazer surgir trincas. Tratamento adicional é feito para promover a nucleação das NPs conforme será explicado a seguir.

## VII. Resfriamento lento

Após o período de tratamento térmico, o forno é desligado, a amostra nele permanece até ser atingida a temperatura ambiente.

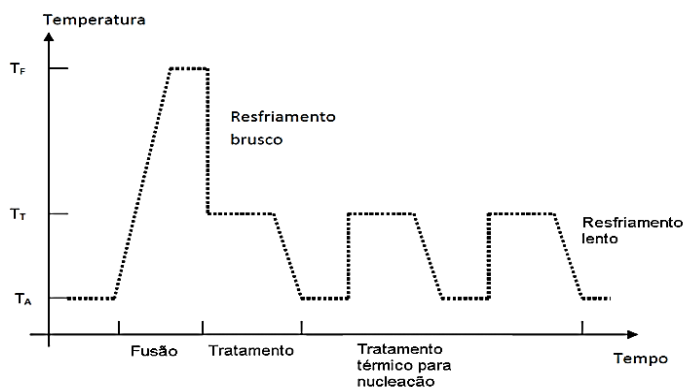
## VIII. Corte e polimento

A amostra retirada do forno foi submetida a um processo de polimento, que é feito com lixas d'água de diferentes granulações (120, 180, 220, 320, 400, 500, 600, 1000 e 2000) até que atinja uma espessura de 2 mm. O polimento final foi feito com politriz com feltro e abrasivo. O polimento foi feito para minimizar os defeitos que geram o espalhamento da luz de forma a preparar para as caracterizações ópticas. As amostras produzidas têm dimensões de 2 mm de espessura, 5 mm de altura e 4 mm de largura. Na sequência são cortadas em dois pedaços para que um deles seja submetido ao tratamento adicional para nucleação, como será explicado a seguir.

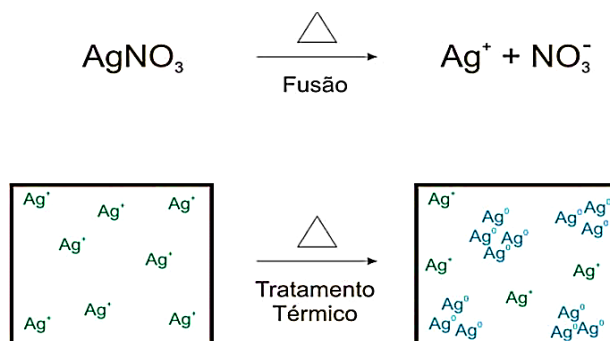
### 3.1.2 Nucleação das nanopartículas

Para a nucleação das NPs é feita uma etapa que sucede aquela referente ao alívio de tensões para a ocorrência da redução térmica dos íons metálicos ( $\text{Ag}^+$ ) em átomos metálicos ( $\text{Ag}^0$ ) e, conseqüentemente, nucleação das NPs. Este tratamento é realizado usando a mesma temperatura daquela para alívio de tensões internas, em sucessivos intervalos de tempo, mostrados no diagrama abaixo (figura 3.2). O tratamento térmico e, sobretudo a matriz utilizada são responsáveis pelo tamanho das NPs e podem facilitar ou dificultar a difusão dos íons metálicos e conseqüentemente a formação das NPs. Ressalta-se que a mobilidade dos íons depende da matriz utilizada, assim como de sua viscosidade. A ilustração do processo de nucleação é mostrada na figura 3.3 para o caso de nucleação de NPs de prata a partir do uso do reagente  $\text{AgNO}_3$ .

Figura 3.2 - Processo de tratamento térmico para nucleação das NPs metálicas.



Fonte: D.M. SILVA, Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo (2007).

Figura 3.3 - Nucleação das NPs metálicas no caso do  $\text{AgNO}_3$ .

Fonte: D.M. SILVA, Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo (2007).

### 3.1.3 Processo de produção dos vidros dopados com Itérbio e Túlio e Itérbio e Érbio

Foram produzidas amostras com a matriz  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e concentração fixa de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  com a intenção de gerar um mecanismo de transferência de energia para os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  para  $\text{Tm}^{3+}$  de forma a estudar a influência nas emissões em 1470 nm.

Foi mantida a concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  em 2% em peso e usado inicialmente para concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  os valores de 4% e 6% em peso de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , com base na literatura [36].

A matriz usada foi preparada com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (62% em peso) e  $\text{GeO}_2$  (38% em peso); cabe acrescentar que os bons resultados conseguidos com esta matriz motivaram seu uso no presente trabalho [11]. Além disso foi observado nesta matriz a transferência de energia de íons de  $\text{Bi}^+$  para  $\text{Tm}^{3+}$  o que causou aumento da emissão em 1470 nm ( ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ).

### 3.1.4 Processo de produção dos vidros dopados com Érbio e Túlio sem nanopartículas de prata

Os resultados obtidos com íons de  $Tm^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , que serão mostrados, nos levaram a trocar para íons de  $Tm^{3+}$  e  $Er^{3+}$ .

Para estas amostras pretendemos utilizar a mesma matriz e manter a concentração de  $Er_2O_3$  fixa em 0,2% em peso e variar a concentração de  $Tm_2O_3$  de 0,2 até 1,0 % em peso de forma que seja até aproximadamente quatro vezes maior do que a de  $Er_2O_3$ , conforme o que foi estudado na literatura [40]. Somente amostras com túlio e érbio foram preparadas com  $AgNO_3$  pois foram as únicas as quais demos continuidade, pelos motivos já expostos anteriormente.

## 3.2 Técnicas de caracterização

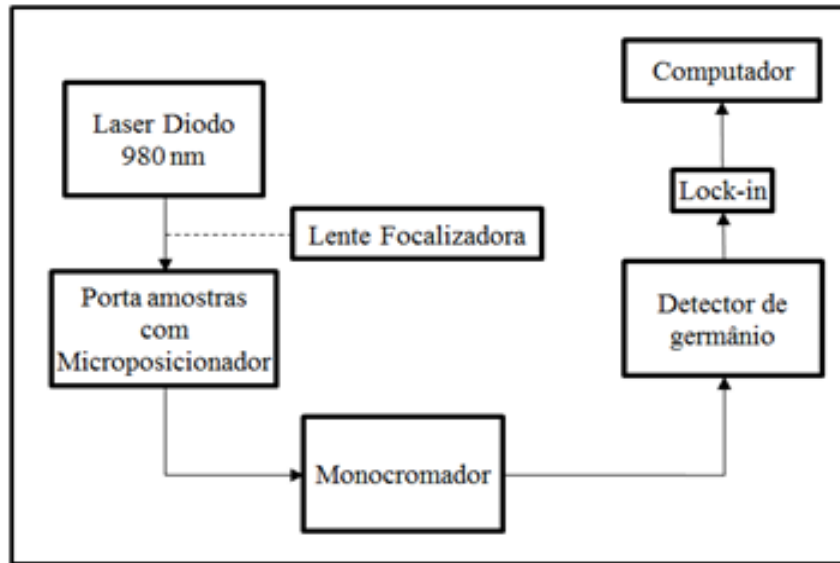
As técnicas de caracterização têm como objetivo comprovar se os íons de terras-raras foram incorporados na matriz vítrea, se houve formação de íons de bismuto, e ainda localizar as bandas associadas ao plasmons das NPs metálicas. As técnicas de emissão são usadas para investigar a luminescência dos íons de terras-raras, dos íons de bismuto e ainda verificar a influência das NPs de prata nos processos de luminescência.

### 3.2.1 Medidas de Emissão - Procedimento e arranjo

Para realizarmos as medidas de emissão na região do infravermelho foi usado o arranjo da Figura 3.4. A fonte de excitação é um laser de diodo contínuo que opera em aproximadamente 980nm. 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, em seguida, filtrada por um monocromador e detector de germânio que envia o sinal para o lock-in, fazendo a conversão do sinal. Assim os dados são enviados para o computador. Essas medidas foram feitas no Laboratório de Materiais Fotônicos e Optoeletrônico da Fatec-SP.

A Figura 3.4 a seguir retrata um esquema para melhor compreensão do arranjo experimental que será usado.

Figura 3.4 - Diagrama experimental para medidas de emissão no IR.

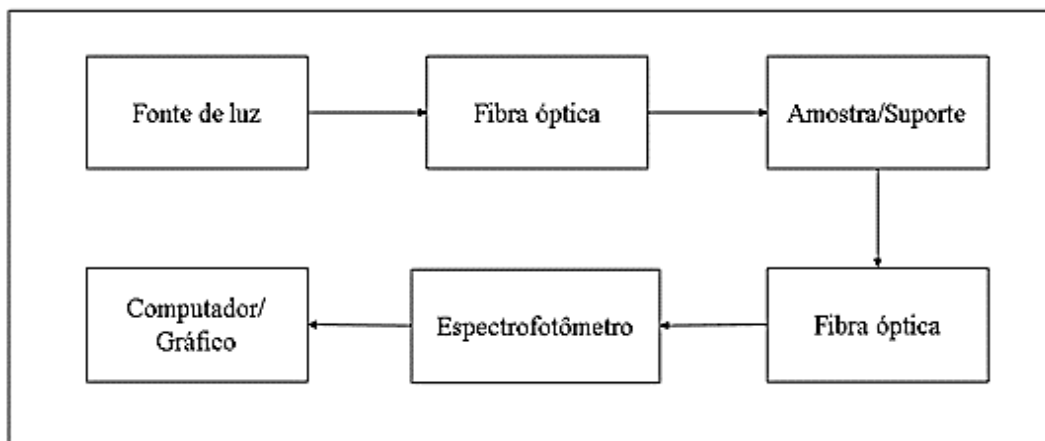


Fonte: Autor

### 3.2.2 Medidas de Absorção - Procedimento e arranjo

Através dos espectros de absorção verificam-se as bandas associadas aos íons de terras-raras, aos íons de bismuto e às NPs, conforme mencionado anteriormente. Para a realização destas medidas, as amostras devem ter as faces paralelas e polidas a fim de minimizar as perdas relativas à refração. O diagrama referente ao procedimento experimental é mostrado na figura 3.5. Essas medidas foram feitas no Laboratório de Materiais Fotônicos e Optoeletrônico da Fatec-SP.

Figura 3.5 - Diagrama experimental utilizado nas medidas de absorção óptica.



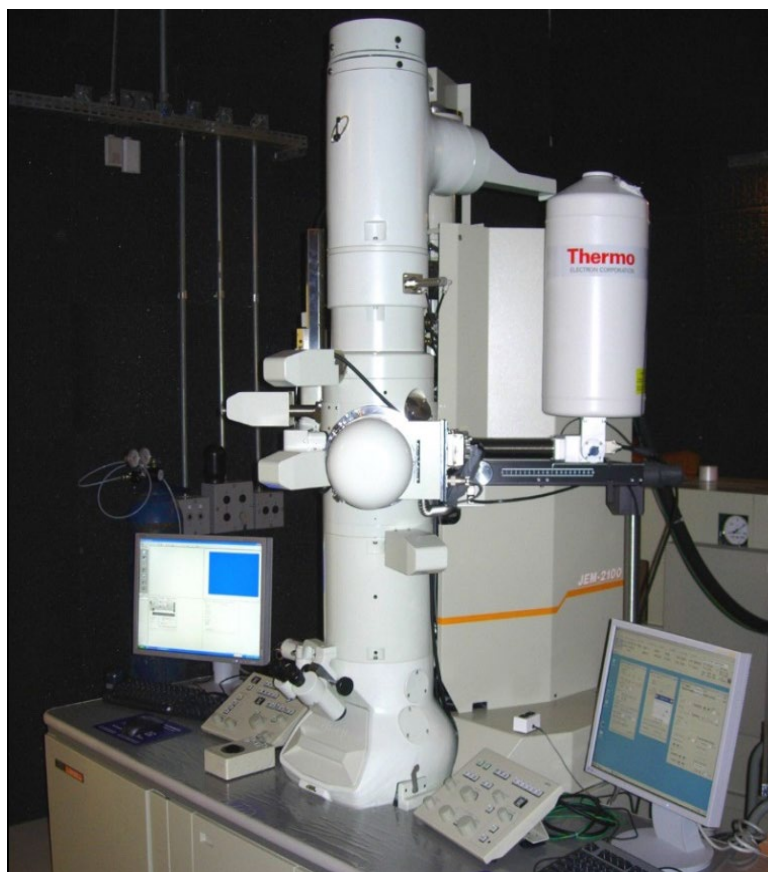
Fonte: Autor

O feixe de luz ao passar por uma fibra óptica é direcionado para a porta amostra, que absorve determinados comprimentos de onda que variam de acordo com os dopantes que a amostra contém. A luz que atravessa a amostra segue por outra fibra óptica e é direcionada até uma câmera CCD que converte o espectro para o computador onde é possível fazer o tratamento dos dados. Essas medidas foram feitas no equipamento Ocean Optics QE65.

### 3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons - Procedimento e arranjo

Para a obtenção das imagens das NPs de prata das amostras foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão (MET) operado a 200 kV, do laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) de Campinas. Através desta técnica é possível determinar a forma, tamanho e distribuição das NPs. A figura 3.6 mostra uma foto do microscópio. As amostras foram preparadas através da moagem para ser em seguida colocadas em água destilada e decantadas. Em seguida a parte flutuante é coletada e levada a grade de cobre coberta por um filme fino de carbono.

Figura 3.6 - Foto do equipamento TEM JEM 2100 para medidas de Microscopia eletrônica de transmissão.



Fonte: L. H. Galvão Tizei, D. M. Ugarte, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

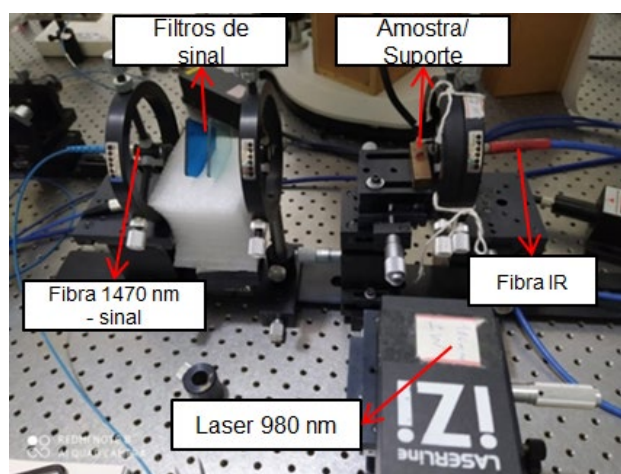
### 3.2.4 Determinação do ganho relativo e do tempo de vida

Para medidas relacionadas ao ganho relativo das amostras de composição  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$  dopadas com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  foi usado o arranjo experimental da figura 3.7.

O arranjo é formado por laser de sinal operando em 1470 nm, filtros para diminuição da potência do sinal, laser de bombeio de 1W e 980 nm (para excitação da amostra) e espectrômetro para detecção dos sinais conforme mostrado na fluxograma da figura 3.8. O laser de sinal opera com potência de 10 mW para evitar saturação do ganho.

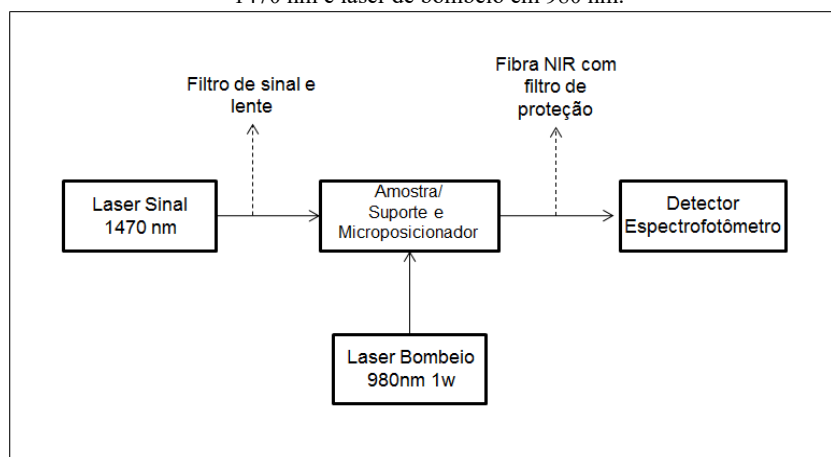
A melhor forma de medir é colimando os lasers de sinal e bombeio para que atinjamos mesmo ponto na amostra de forma que possa ser identificada a amplificação do sinal conforme variamos a intensidade do laser de bombeio.

Figura 3.7 - Arranjo usado para determinação do ganho em amostras com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  laser de sinal em 1470 nm e laser de bombeio em 980 nm.



Fonte: Autor

Figura 3.8 - Fluxograma usado para determinação do ganho em amostras com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  com laser de sinal em 1470 nm e laser de bombeio em 980 nm.

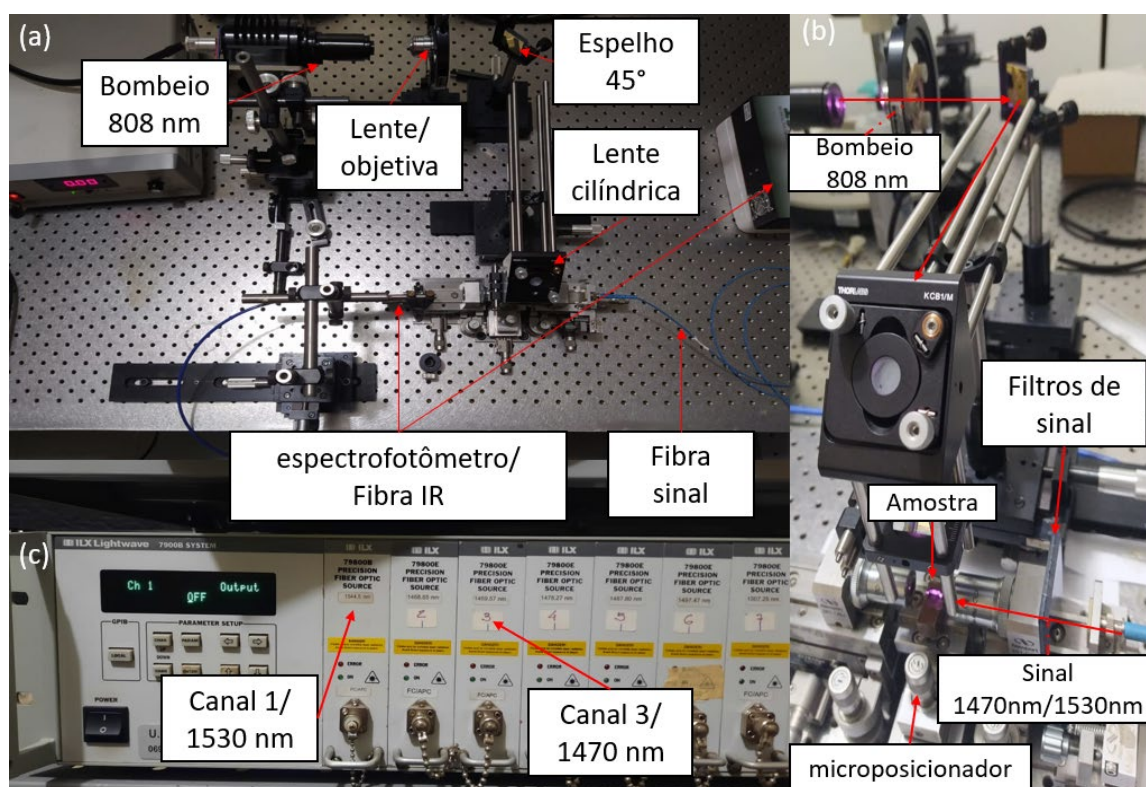


Fonte: Autor

Para medidas relacionadas ao ganho relativo das amostras de composição  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$  dopadas com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  foi usado o arranjo experimental da figura 3.9.

O arranjo é formado por laser de sinal com módulo regulável operando em 1470 nm/1530 nm, filtros para diminuição da potência do sinal, laser de bombeio de 808 nm (100 - 650 mW) e espectrofotometro para detecção dos sinais conforme mostrado na fluxograma da figura 3.10. O laser de sinal opera com potência de 25,8 - 28,9 nW para evitar saturação do ganho.

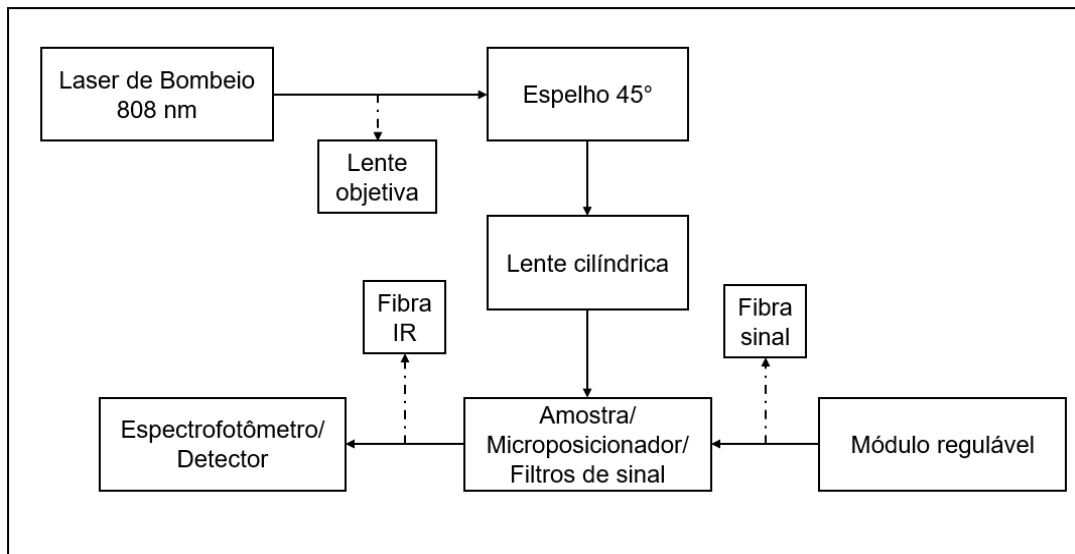
Figura 3.9 - Arranjo usado para determinação do ganho em amostras com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  laser de sinal em 1470 nm/1530 nm e laser de bombeio em 808 nm. (a) Arranjo completo com laser de bombeio, lentes e espelhos, fibra IR conectada ao espectrômetro e fibra de sinal conectada ao modulo regulável (b) Caminho do bombeio e sinal até a amostra (c) Modulo regulável: Canal 1 ajustado em ~1530nm e canal 3 ajustado em ~1470nm.



Fonte: Autor



Figura 3.10 - Fluxograma usado para determinação do ganho em amostras com íons de  $Tm^{3+}$  e  $Er^{3+}$  com laser de sinal em 1470 nm e laser de bombeio em 808 nm.



Fonte: Autor

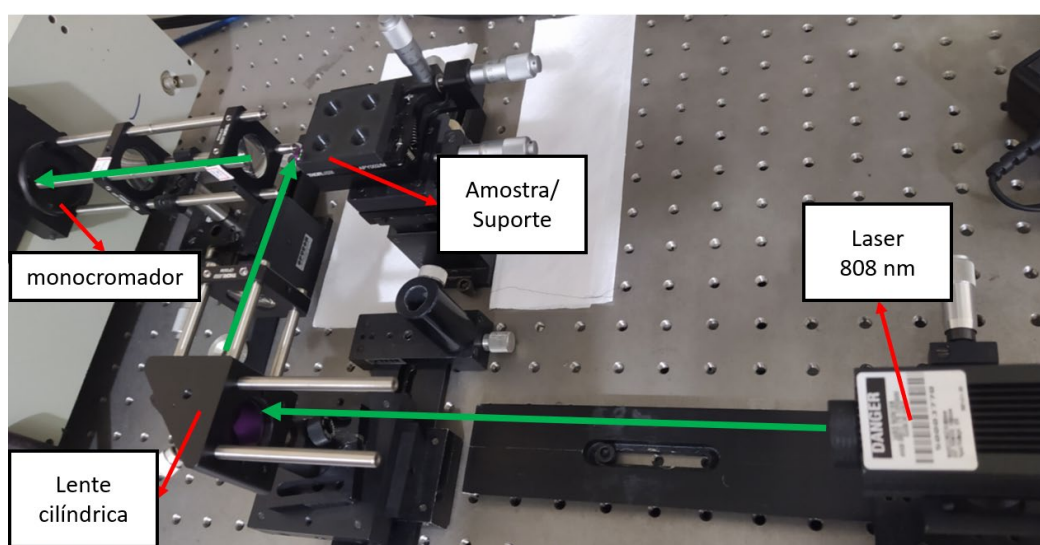
As intensidades da emissão espontânea e emissão estimulada, em 1470 nm e 1530 nm, foram medidas e o ganho foi determinado usando o arranjo experimental da figura 3.9. As medidas de ganho foram conduzidas da seguinte forma: primeiramente com o laser de sinal ligado, foi medida a intensidade de saída, depois da propagação do laser de sinal pela amostra sem bombeio ( $P_{\text{sinal}}$ ). A potência de sinal foi mantida constante e com baixa intensidade para evitar saturação do ganho ( $\sim 30$  nW). Então a medida foi repetida com ambos os lasers ligados (sinal e bombeio,  $P_{\text{sinal+bombeio}}$ ) e foram medidas a emissão estimulada e emissão espontânea em 1470 nm /1530 nm. Finalmente, foi medida a emissão espontânea ( $P_{\text{bombeio}}$ ) desligando o sinal e deixando o bombeio ligado (808 nm). Então o ganho relativo foi determinado pela equação a seguir onde “d” representa o comprimento da amostra. Cabe ressaltar que para cada amostra medida deve ser feito alinhamento com os microposicionadores para colimar os lasers de sinal e bombeio e também é necessário trocar o conjunto de filtros para manter a potência do sinal sempre estável em  $(30 \pm 1$  nW); tal procedimento é repetido para cada amostra e para cada comprimento de onda do sinal (1470 nm e 1530 nm), usando sempre excitação em 808 nm, o que demandou tempo considerável [50,51].

$$G[\text{db/cm}] = (10 \times \log ((P_{\text{sinal+bombeio}} - P_{\text{bombeio}}) / P_{\text{sinal}})) / d$$

A figura 3.11 a seguir mostra o arranjo experimental usado para as medidas do tempo de vida realizadas nos comprimentos de onda de 1275 nm, 1470 nm e 1530 nm, referentes aos picos das bandas associadas aos íons de  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ ; essas medidas foram realizadas para amostras sem  $\text{AgNO}_3$  e para as que foram preparadas com 0,5% de  $\text{AgNO}_3$  tratadas somente por 2h. Essas medidas foram feitas no Laboratório de Materiais Fotônicos e Optoeletrônico da Fatec-SP.

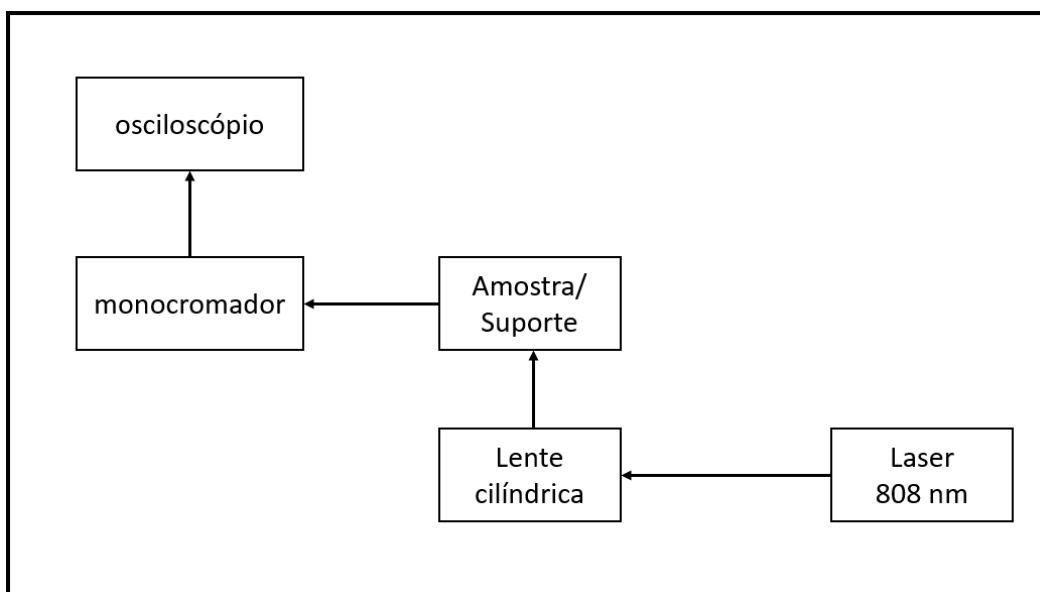
A figura 3.12 apresenta o fluxograma referente ao referido arranjo experimental.

Figura 3.11 - Arranjo experimental usado para medidas de tempo de vida.



Fonte: Autor

Figura 3.12 - Fluxograma do arranjo experimental usado para medidas de tempo de vida.



Fonte: Autor

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Resultados da caracterização de vidros $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$ dopados com íons de Túlio e Itérbio

A figura 4.1 mostra os resultados de emissão realizados com o arranjo da figura 3.7 onde podemos notar a emissão em 1470 nm, referente a transição  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  dos íons  $\text{Tm}^{3+}$  para as duas amostras produzidas.

Notamos ainda que o aumento da concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  conduz a redução da luminescência, em função do efeito de “concentration quenching”; neste caso a alta concentração de itérbio favorece a transferência de energia entre os íons de itérbio e não para os íons de túlio causando redução da emissão em 1470 nm.

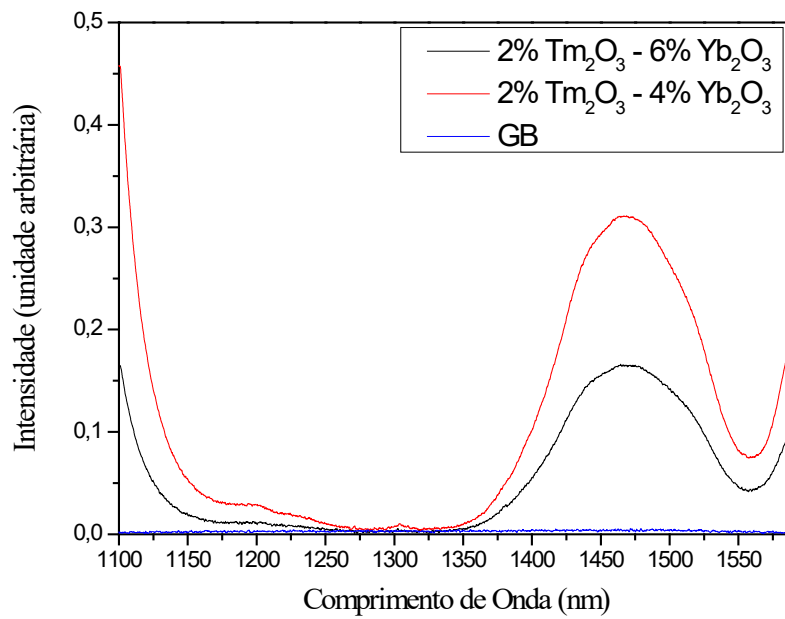
A figura 4.2 mostra os resultados de emissão medidas feitas com o arranjo da figura 4.3 para determinar o ganho relativo referente a emissão em 1470 nm (que não foi possível ser medido). A medida foi feita usando 2 lasers: bombeio em 980 nm e sinal em 1470 nm.

Tais resultados nos levaram a alterar a terra-rara  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  para  $\text{Er}_2\text{O}_3$  pelos motivos expostos a seguir. Conforme pode ser visto o pico centrado em 1470 nm refere-se ao sinal; além disto, notamos emissão em 1600 nm com intensidade considerável que cresce com o aumento do dopante  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , conforme pode ser visto na figura 4.2.

A banda de interesse para a qual prevíamos realizar a amplificação do sinal em 1470 nm não foi medida quando o bombeio foi ligado em 980 nm. Assim não foi possível operar neste comprimento de onda; além disto, não seria possível estudar a amplificação em 1600 nm pelo fato de não haver laser no laboratório que opere neste comprimento de onda o que nos fez alterar os dopantes trocando  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  por  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

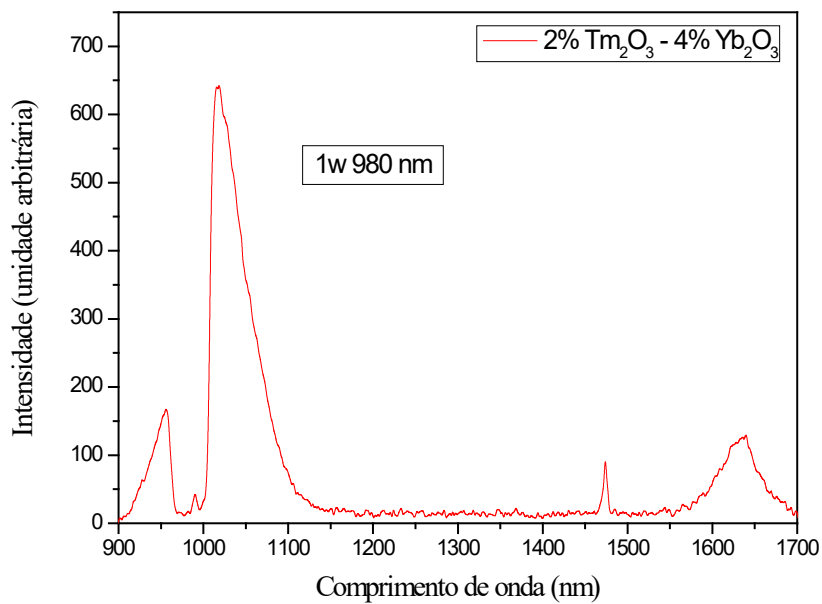
Com a troca de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  para  $\text{Er}_2\text{O}_3$  foi possível realizar as medidas para calcular o ganho relativo em 1530 nm usando laser de 1530 nm para sinal e 808 nm para bombeio; as transições eletrônicas dos íons de  $\text{Tm}^{3+}$  ( $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ) e  $\text{Er}^{3+}$  ( $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ) absorvem em 808 nm motivo pelo qual foi usado para excitação.

Figura 4.1 - Resultados de emissão da amostra GB dopada com 2%  $Tm_2O_3$ , 4%  $Yb_2O_3$  e 6%  $Yb_2O_3$  e laser de bombeio em 980 nm



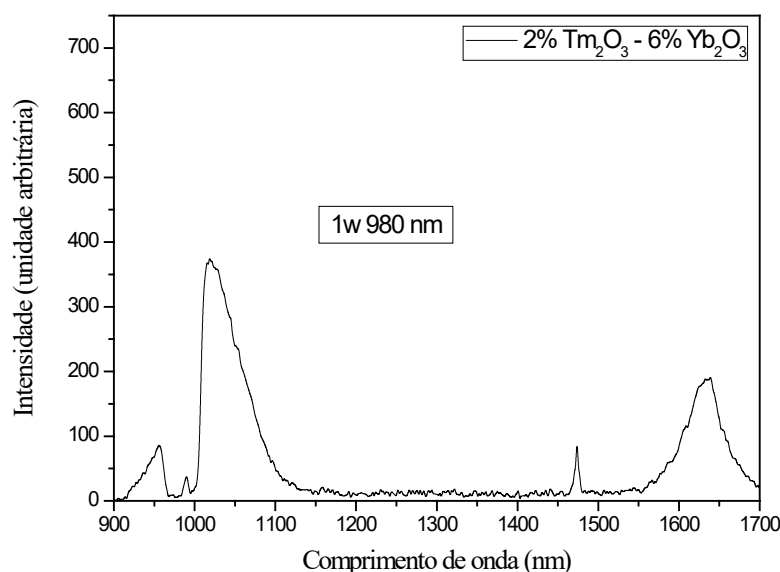
Fonte: Autor

Figura 4.2 - Resultados de emissão da amostra GB dopada com 2%  $Tm_2O_3$  e 4%  $Yb_2O_3$ : laser de bombeio em 980 nm com laser de sinal em 1470 nm e potência de 10mW.



Fonte: Autor

Figura 4.3 - Resultados de emissão da amostra GB dopada com 2% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 6% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: laser de bombeio em 980 nm com laser de sinal em 1470 nm e potência de 10mW.



Fonte: Autor

## 4.2 Resultados da caracterização de vidros Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - GeO<sub>2</sub> dopados com íons de Túlio e Érbio

### 4.2.1 Resultados das medidas de absorção nas regiões do visível e do IR

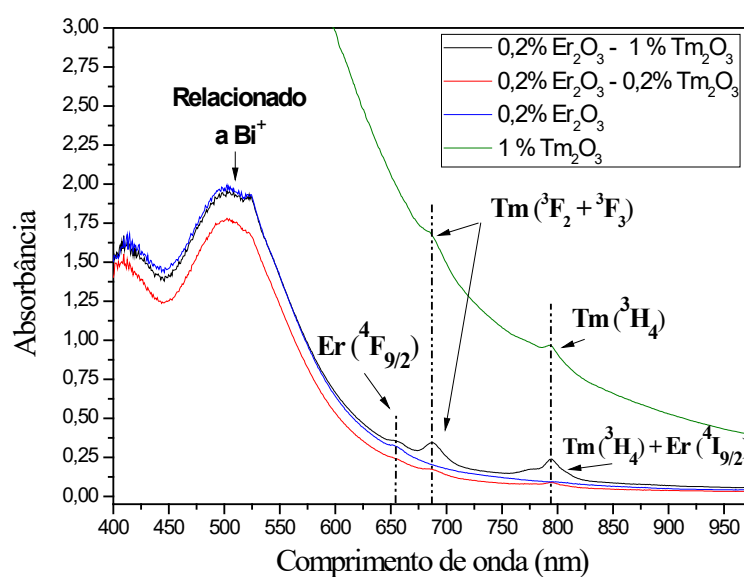
A seguir mostramos os resultados de absorção que apresentam as bandas associadas às transições dos íons de Tm<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup>. Ressaltamos na figura 4.4 as maiores absorções, em 688 nm e 794 nm, referentes às transições dos íons de Tm<sup>3+</sup> (<sup>3</sup>F<sub>2</sub> + <sup>3</sup>F<sub>3</sub>) e sobreposição das transições dos íons de Tm<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup> (<sup>3</sup>H<sub>4</sub> + <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>), respectivamente, para a amostra preparada com 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1,0% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; também notamos bandas associadas às transições relacionadas aos íons de Er<sup>3+</sup> em ~657 nm (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>), com pequena absorbância em decorrência da menor concentração usada no preparo, no caso de 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( figuras 4.4a, 4.5a, 4.6a, 4.7a e 4.8a ) Notamos também na região do visível larga banda associada aos íons de Bi<sup>3+</sup>(~500 nm) com alta absorbância devido a concentração da matriz preparada com 62% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para a região do IR temos nas figura 4.4b, 4.5b e 4.6b transições relacionadas aos íons Tm<sup>3+</sup>: <sup>3</sup>H<sub>5</sub>(~1219nm) e <sup>3</sup>F<sub>4</sub> (~1700nm), bem como as relacionadas aos íons de Er<sup>3+</sup>: <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>(~979nm) e <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>(~1534 nm).

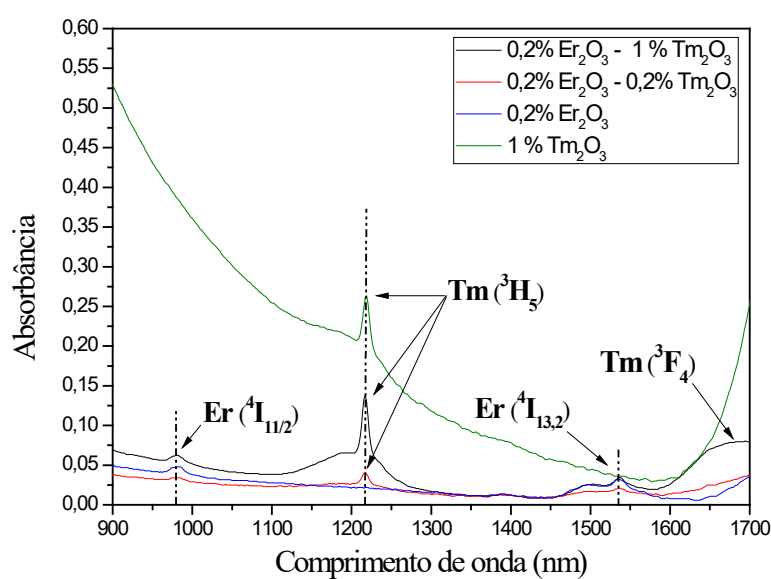
Quando adicionado  $\text{AgNO}_3$  nas amostras (figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8) também é notado aumento da absorbância (nas regiões do visível e infravermelho) em todas as amostras que provavelmente pode ser estar associado a banda de plasmon da prata ( $\sim 470$  nm) o escurecimento da amostra também justifica esta grande absorção.

Figura 4.4 - Resultados de absorção na região do visível (a) e IR (b) das amostras GB dopadas com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , e 1%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e codopadas com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e (0,2 / 1) %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (em temperatura ambiente).

(a)



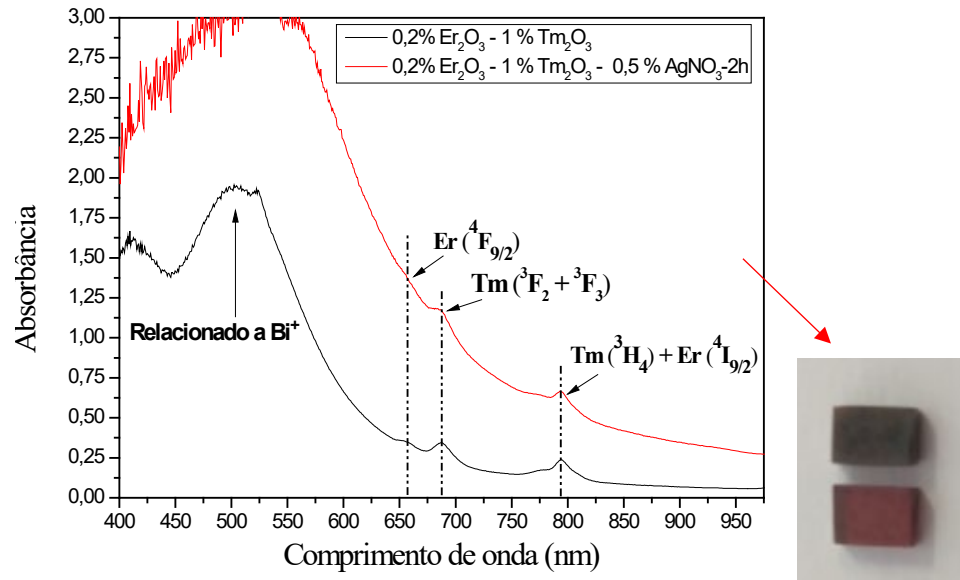
(b)



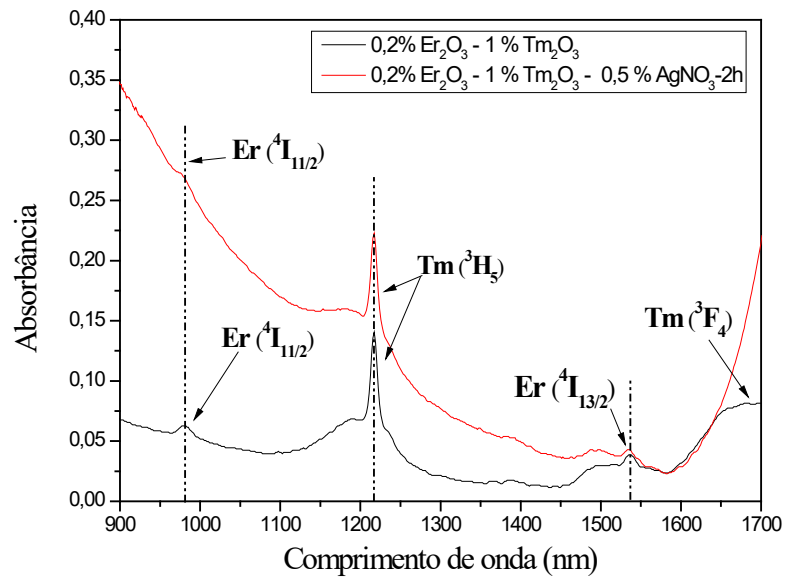
Fonte: Autor

Figura 4.5 - Resultados de absorção na região do visível (a) e IR (b) da amostra GB codopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  com e sem 0,5% de  $\text{AgNO}_3$  (em temperatura ambiente) para tratamento de 2h. Inset mostra as fotos das amostras com e sem  $\text{AgNO}_3$  (amostra mais escura com  $\text{AgNO}_3$ ).

(a)



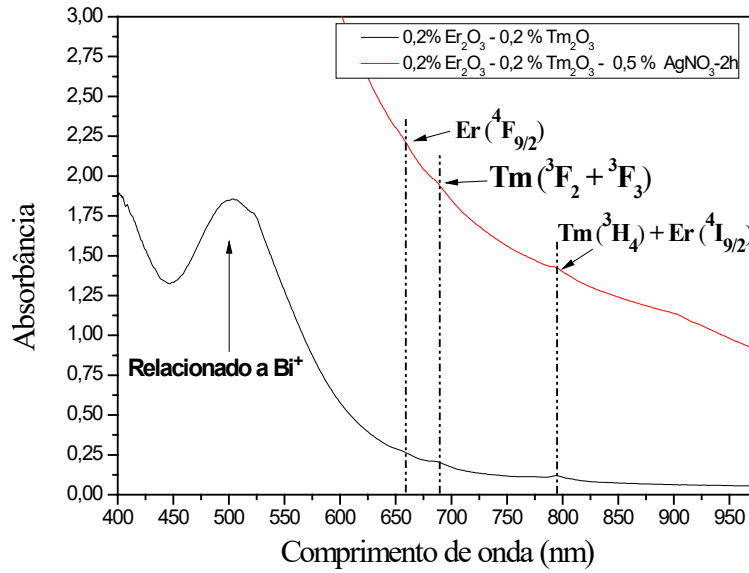
(b)



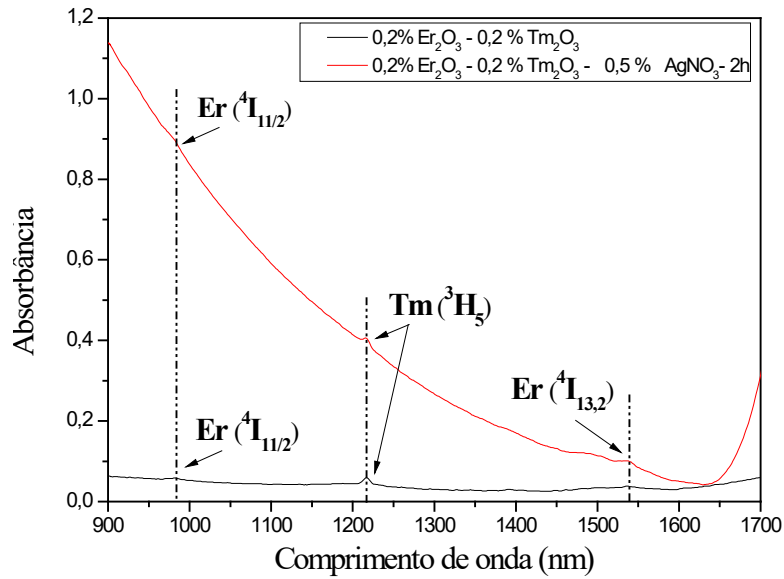
Fonte: Autor

Figura 4.6 - Resultados de absorção na região do visível (a) e IR (b) da amostra GB codopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  com e sem 0,5% de  $\text{AgNO}_3$  (em temperatura ambiente) para tratamento de 2h.

(a)



(b)

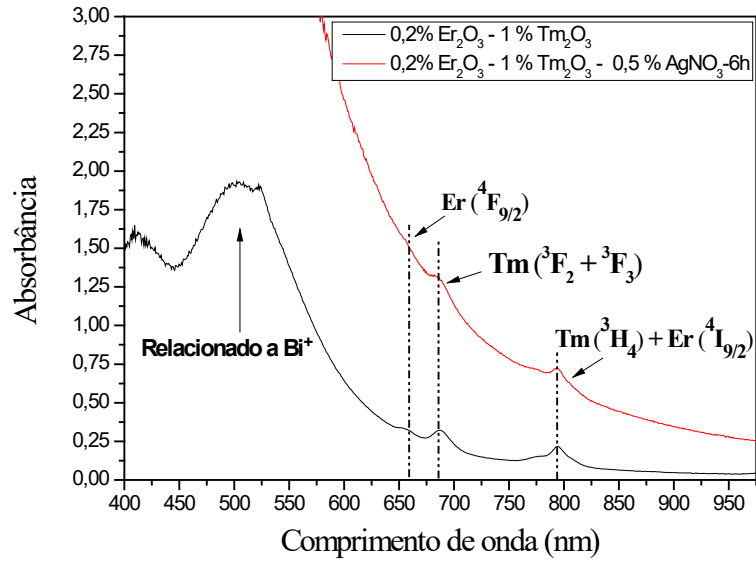


Fonte: Autor

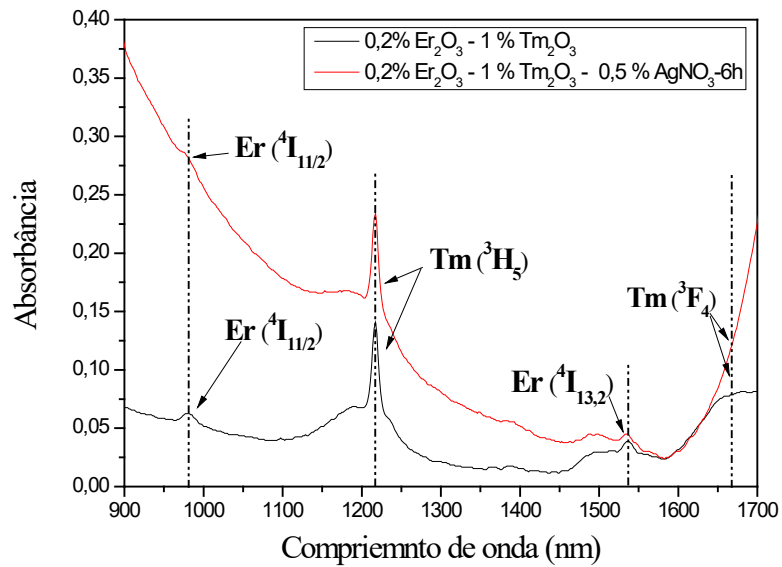


Figura 4.7 - Resultados de absorção na região do visível (a) e IR (b) da amostra GB codopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  com e sem 0,5% de  $\text{AgNO}_3$  (em temperatura ambiente) para tratamento de 6h.

(a)



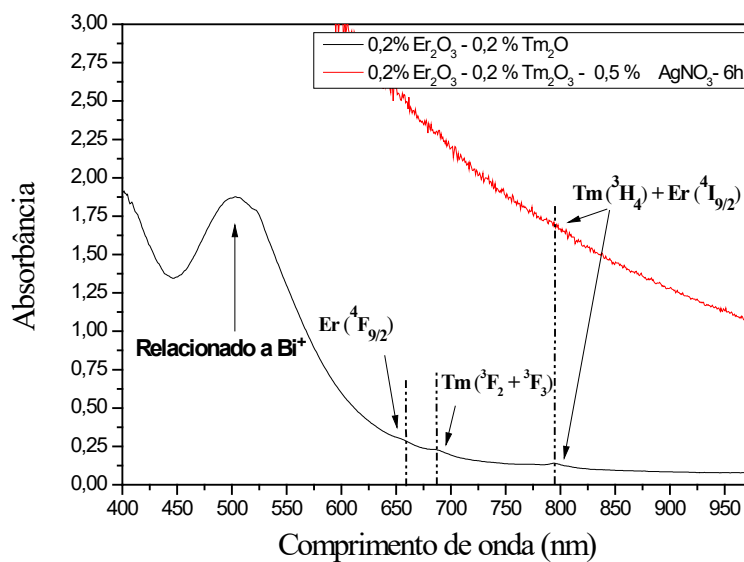
(b)



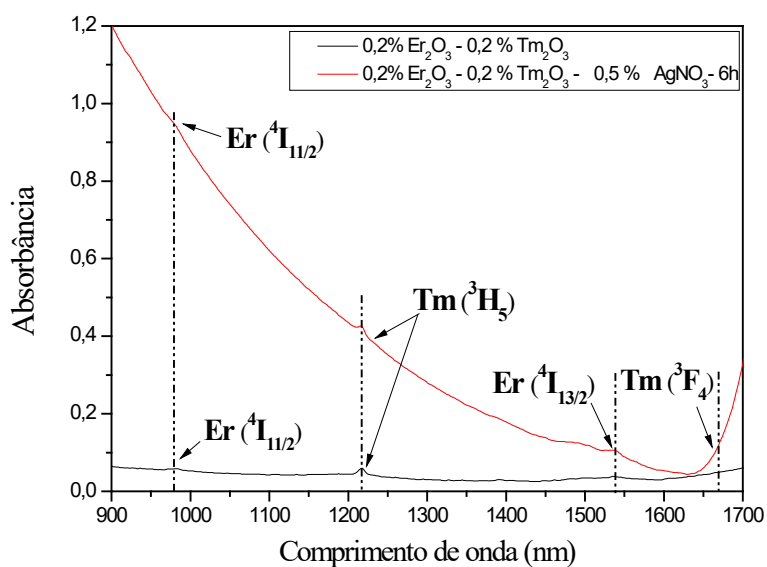
Fonte: Autor

Figura 4.8 - Resultados de absorção na região do visível (a) e IR (b) da amostra GB codopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  com e sem 0,5% de  $\text{AgNO}_3$  (em temperatura ambiente) para tratamento de 6h.

(a)



(b)



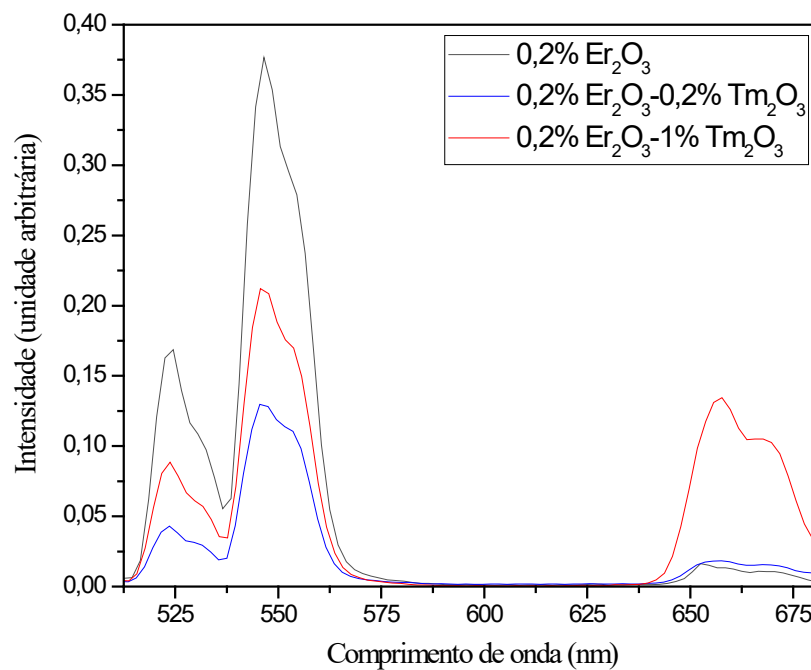
Fonte: Autor

São apresentados resultados somente com 0,5% de  $\text{AgNO}_3$ ; para 0,05% de  $\text{AgNO}_3$  foram observadas as mesmas transições eletrônicas e menor absorção na região do visível.

#### 4.2.2 Resultados de emissão nas regiões do visível e do infravermelho de amostras sem nanopartículas metálicas

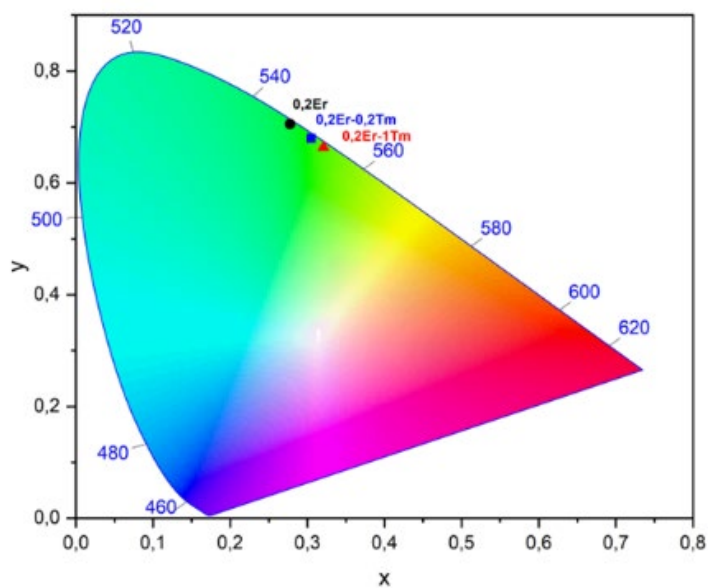
São apresentados resultados de amostras preparadas com íons de  $\text{Er}^{3+}$  e codopadas com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . Inicialmente são mostrados resultados da emissão na região do visível com o diagrama de cromaticidade para excitação em 808 nm nas Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente. Também são mostrados resultados da emissão na região do visível com respectivo diagrama de cromaticidade para excitação em 980 nm nas Figura 4.11 e 4.12, respectivamente. O diagrama de cromaticidade é calculado com base nos resultados de emissão através do programa Origin 2022.

Figura 4.9 - Resultados de emissão na região do visível da amostra GB dopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e codopadas com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e (0,2 / 1) %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (excitação em 808 nm).



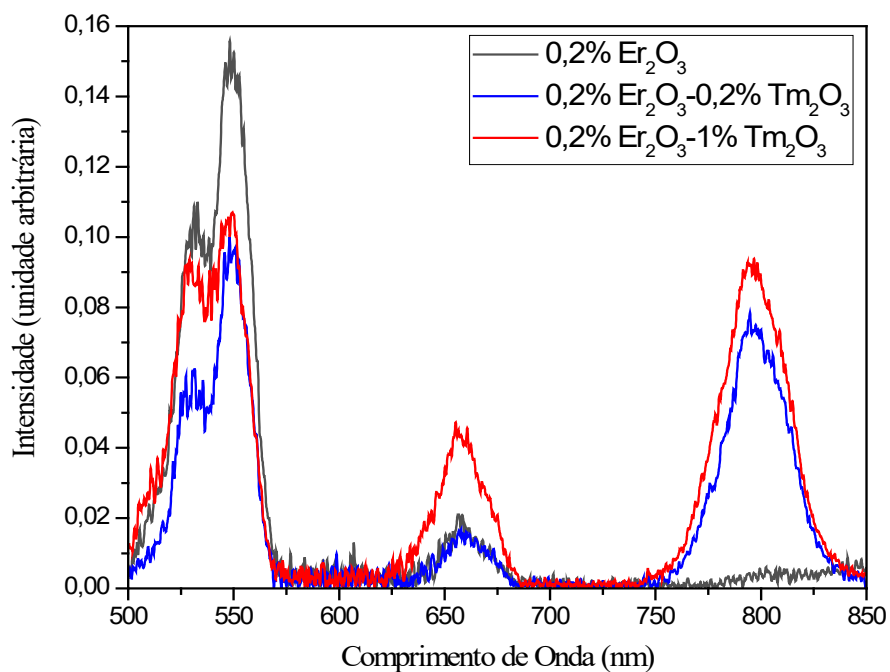
Fonte: Autor

Figura 4.10 - Diagrama de cromaticidade da amostra GB dopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e codopadas com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e (0,2 / 1) %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (excitação em 808 nm).



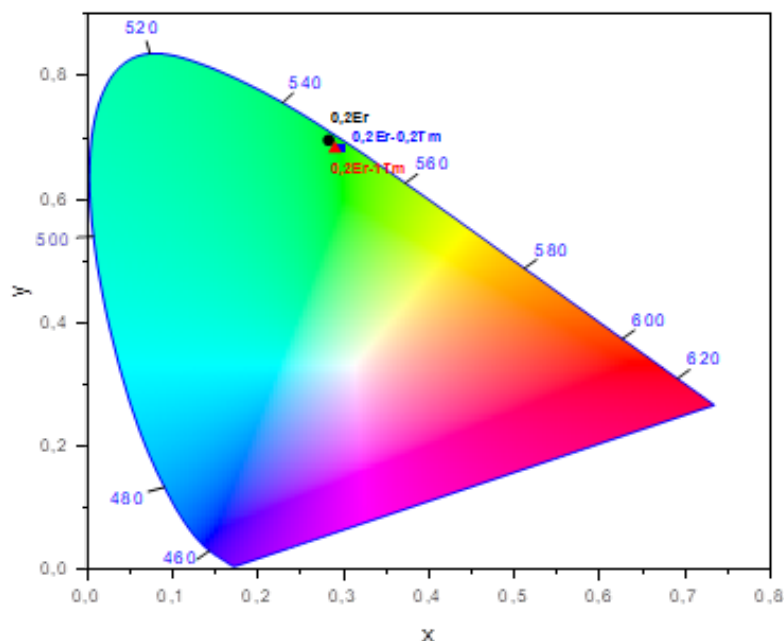
Fonte: Autor

Figura 4.11 - Resultados de emissão na região do visível da amostra GB dopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e codopadas com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e (0,2 / 1) %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (excitação em 980nm).



Fonte: Autor

Figura 4.12 - Diagrama de cromaticidade da amostra GB dopada com 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e codopadas com 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (0,2 / 1) % Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (excitação em 980 nm).



Fonte: Autor

Cabe acrescentar que na região do visível os íons de Er<sup>3+</sup> atuam como doadores de energia aos íons de Tm<sup>3+</sup> [45,46]. Neste processo de transferência de energia as diferentes concentrações do doador Tm<sup>3+</sup> permitem a obtenção de luz em comprimentos de onda desde o verde até a região do vermelho. Pela figura 4.9 podemos notar que com aumento da concentração de íons de Tm<sup>3+</sup> a emissão do verde diminui enquanto a do vermelho cresce, como observado na literatura. Este efeito pode ser notado no Diagrama de cromaticidade referente as amostras excitadas em 808 nm como mostra a figura 4.10, onde ocorre deslocamento do verde mais forte para verde mais fraco, com adição de túlio. A banda em 800 nm não pôde ser medida pelo fato de coincidir com a excitação em 808nm. Isto só pôde ser feito excitando em 980 nm cujos resultados estão na figura 4.11 onde notamos diferenças em relação à excitação em 808 nm, como previsto na literatura em função dos diferentes processos de transferência de energia (conforme item 2.2.3). A emissão do verde diminui mais com adição de Tm<sup>3+</sup> para excitação em 808 nm quando comparada com excitação em 980 nm.

Podemos observar também no diagrama de cromaticidade referente as amostras excitadas em 980 nm (figura 4.12) que ocorre menor deslocamento na região do verde com a adição do túlio, quando comparado com o diagrama da amostra excitada em 808 nm. Para excitação em 808 nm a emissão do verde diminuí em 66% quando adicionado Tm<sup>3+</sup> e a do vermelho, em ~650 nm, aumenta aproximadamente 7 vezes; para excitação em 980 nm a

emissão no vermelho aumenta 2,5 vezes, quando aumenta-se a concentração de  $\text{Tm}^{3+}$  e a do verde diminui em 30%. A emissão em 800nm que só pôde ser medida com excitação de 980 nm cresce consideravelmente (em uma ordem de grandeza) com adição de  $\text{Tm}^{3+}$ , como reportado para vidros com composição  $\text{TeO}_2\text{-10ZnO-Na}_2\text{O-GeO}_2$  [46]. Resultados similares foram obtidos para vidros teluritos excitados em 808 e 980 nm [45].

Podemos concluir que, para ambas as excitações,  $\text{Tm}^{3+}$  atua como sensibilizante para emissões do vermelho.

Foram também conduzidas medidas no infravermelho apresentadas nas figuras 4.13a e 4.13b.

A figura 4.13a mostra os resultados na região do infravermelho próximo quando as curvas são normalizadas para melhor análise da amplitude; notamos para a amostra somente com  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a banda que cobre a região desde 1450 a 1600 nm e que cresce com o adição e aumento da concentração de íons de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , passando agora a estender-se até 1350 nm cobrindo então as bandas E, S, C+L.

A figura 4.13b mostra os resultados na região do infravermelho próximo sem a normalização das curvas, onde podemos notar que a amostra com érbio sem a adição de túlio possui maior intensidade. Entretanto as amostras com túlio e érbio são as que apresentam a melhor condição para abranger as bandas E, S, C+L. Cabe ainda acrescentar que a diminuição da emissão em 1530nm (transição  $^3\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) é decorrente da transferência de energia dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  para os íons de  $\text{Tm}^{3+}$ . Inclusive a maior diminuição se dá para a amostra com maior concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ .

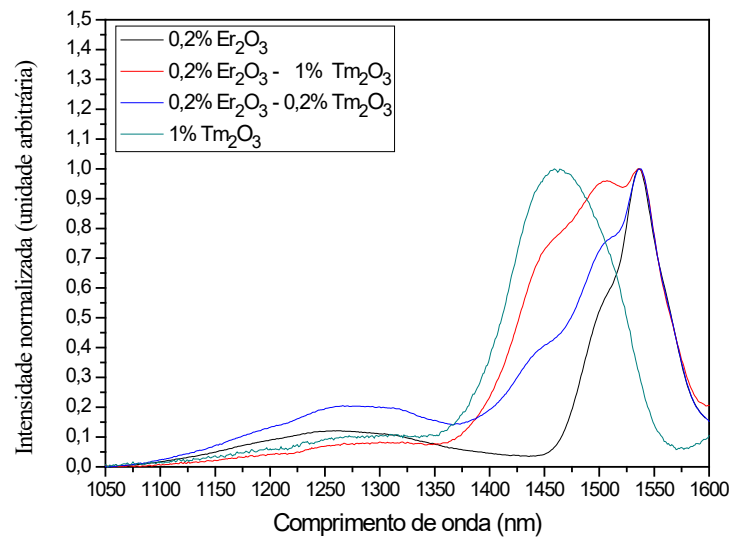
Tal fato é corroborado pelas medidas de tempo de vida de  $\text{Er}^{3+}$  (em 1530 nm) que estão na figura 4.14. A diminuição do tempo de vida indica transferência de energia dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  para os íons de  $\text{Tm}^{3+}$ . Assim para a amostra somente com  $\text{Er}_2\text{O}_3$  temos tempo de 3,68 ms que diminui para 2,26 ms para a amostra com 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e diminuindo ainda mais para 0,74 ms para a amostra com 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ .

Tal fato foi observado na literatura para vidros teluritos [37] e germanatos [38] abordado na figura 2.4 da seção 2.2.2; há vários processos de transferência de energia que podem contribuir simultaneamente como mostrado na seção 2.2.2, figura 2.4: o processo de transferência de energia não ressonante (ET2) que despovoa o nível  $^4\text{I}_{11/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  e popula o nível  $^3\text{H}_5$  do  $\text{Tm}^{3+}$ , resultando na redução de intensidade na banda de emissão do  $\text{Er}^{3+}$  em 1530 nm, processo de transferência de energia não ressonante (ET3) que despovoa o nível  $^4\text{I}_{13/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  e popula o nível  $^3\text{F}_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$ , favorecendo a emissão em ~1800 nm do  $\text{Tm}^{3+}$ , e o processo de relaxação cruzada (ET4) que despovoa o nível  $^4\text{I}_{13/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  e popula o nível  $^3\text{H}_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$ .

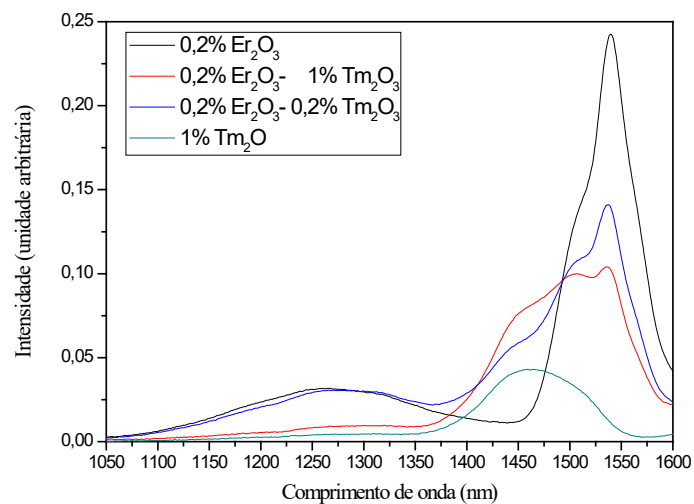
reduzindo a emissão em 1530 nm e aumentando a emissão em 1470 nm. Dentre todos este muito provavelmente é a relaxação cruzada (ET4) que predomina, pois, conforme a figura 4.13 b temos diminuição da emissão em 1530 nm e aumento da emissão em 1470 nm à medida que a concentração de  $Tm_2O_3$  é aumentada. Tempos de vida extraídos com arranjo da Figura 3.11.

Figura 4.13 - Resultados de emissão na região do infravermelho da amostra GB dopada com 0,2%  $Er_2O_3$  e 1%  $Tm_2O_3$ , codopadas com 0,2%  $Er_2O_3$  e (0,2 / 1) %  $Tm_2O_3$  com excitação em 808nm a) normalizada e b) não normalizada.

a)



b)



Fonte: Autor

Passamos a discorrer sobre o comportamento da emissão em 1470 nm.

Quando comparamos a amostra somente com  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  com as codopadas com  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , notamos que ocorre inicialmente aumento significativo da emissão em 1470 nm (transição  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ) para a codopada 0,2% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Tal efeito é muito provavelmente decorrente do processo de relaxação cruzada ET4 [37] que despopula o nível  $^4\text{I}_{13/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  e popula o nível  $^3\text{H}_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$  reduzindo bastante a emissão em 1530 nm e aumentando a emissão em 1470 nm, explicando assim o grande aumento do tempo de vida, maior do que 100% (de 177,5  $\mu\text{s}$  para 380,1  $\mu\text{s}$ ) figura 4.15. Entretanto, o aumento da luminescência em 1470 nm é pouco menor para o caso da amostra codopada com 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  que deve ser decorrente da contribuição da relaxação cruzada entre os íons de  $\text{Tm}^{3+}$  (que depende da distância entre os íons e refere-se a transferência de parte da energia de um íon no nível  $^3\text{H}_4$  para outro íon no estado fundamental  $^3\text{H}_6$  para subsequente população do nível  $^3\text{F}_4$ ) que compete com a outra relaxação cruzada mencionada (ET4) justificando menor aumento do tempo de vida de  $\text{Tm}^{3+}$  (em 1470 nm) de 177,5  $\mu\text{s}$  para 206,3  $\mu\text{s}$  (em ~20%) quando comparada com a amostra dopada com 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e de 0,2% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , como mostrado na figura 4.15.

Resultados reportados na literatura mostraram redução do tempo de vida e da eficiência da luminescência dos íons de  $\text{Tm}^{3+}$  resultante da relaxação cruzada entre íons  $\text{Tm}^{3+}$ , quando aumentada a concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  em vidros germanato, dopados somente com  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  [52] e vidros teluritos codopados com  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e  $\text{Er}_2\text{O}_3$  [53]. Também não podemos descartar a transferência ET1 que despopula o nível  $^3\text{H}_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$  e popula o nível  $^4\text{I}_{9/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  que pode contribuir juntamente com os processos anteriormente citados (ET4 e relaxação entre íons  $\text{Tm}^{3+}$ ) para que o aumento da luminescência, em 1470 nm, da amostra com 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  seja pouco maior do que o da amostra com 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , quando comparado com a emissão da amostra somente com  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . O tempo de vida do nível  $^3\text{H}_4$  depende de vários fatores que competem entre si: decaimento radiativo, decaimentos não radiativos por relaxação de multifônon e de transferência de energia entre íons de  $\text{Tm}^{3+}$  [52].

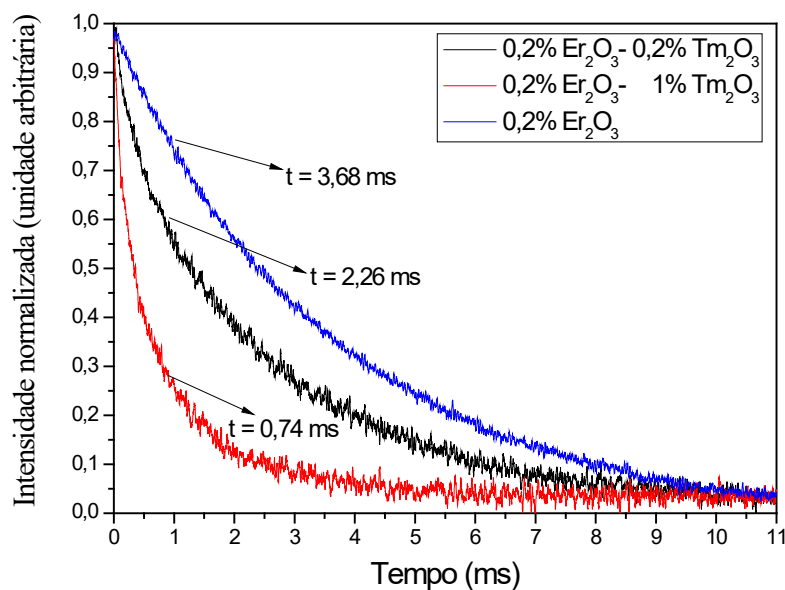
Há ainda a se considerar a transferência de energia dos íons de  $\text{Bi}^+$  para íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ ; para tanto foram medidos o tempo de  $\text{Bi}^+$  (referente à emissão em 1275 nm, conforme mostrado na Figura 4.13) cujos resultados estão na Figura 4.16. Notamos que o tempo da amostra sem dopante (337,3  $\mu\text{s}$ ) diminui pouco quando introduzido  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (330,7  $\mu\text{s}$ ); entretanto ao adicionar o  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  o tempo de vida dos íons de  $\text{Bi}^+$  diminui de forma mais significativa e cresce à medida que aumentamos a concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ; assim o menor tempo de vida de  $\text{Bi}^+$  se dá para a amostra com maior concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (315,5  $\mu\text{s}$ ). Tal fato indica transferência de energia dos íons de  $\text{Bi}^+$  para íons de  $\text{Tm}^{3+}$  a qual cresce com aumento da concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Isto pode ser corroborado pelas medidas de emissão que



mostram que a intensidade da banda de  $\text{Bi}^{3+}$  em 1275 nm é mais intensa para a amostra com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  do que para a amostra com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  mostrando assim que ocorre transferência de energia menor dos íons de  $\text{Bi}^{3+}$  para os íons de  $\text{Tm}^{3+}$  para a amostra com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  que tem menor concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . O tempo de vida de  $\text{Bi}^{3+}$  não pôde ser medido para a amostra somente com 1% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , o que é justificado pela pequena emissão como mostrado na figura 4.13b.

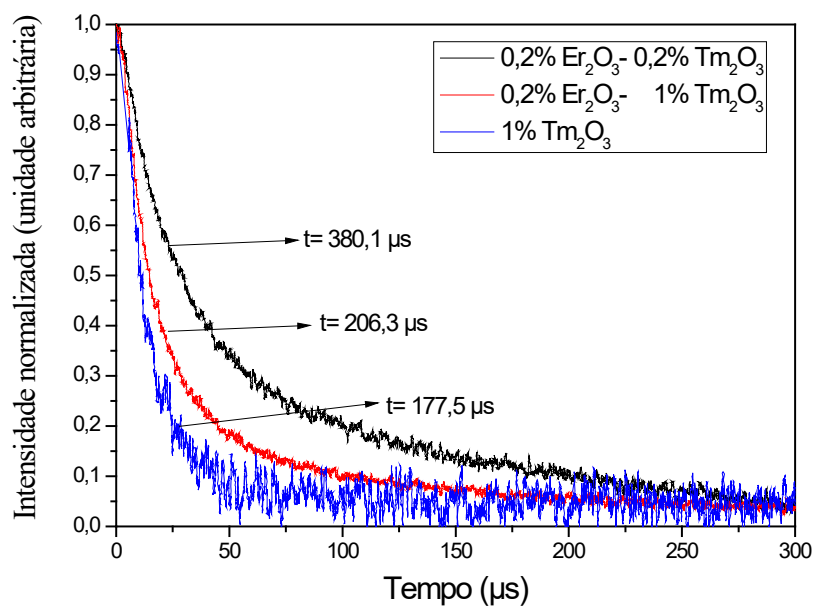
Cabe acrescentar, a literatura mostrou que é mais eficiente a transferência de energia dos íons de  $\text{Bi}^{3+}$  para íons de  $\text{Tm}^{3+}$  do que dos íons de  $\text{Bi}^{3+}$  para íons de  $\text{Er}^{3+}$  o que foi verificado para vidros de fluortelurito dopados com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  e reportados por W. Fu [41]. No mesmo trabalho foi mostrado que o aumento da emissão em 1530 nm é muito maior do que em 1470 nm, à medida que a concentração de  $\text{Bi}^{3+}$  cresce, conforme mostra a figura 2.8.

Figura 4.14 - Resultados de tempo de vida em 1530 nm da amostra em GB dopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e codopadas com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e (0,2 / 1) %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (excitação em 808nm).



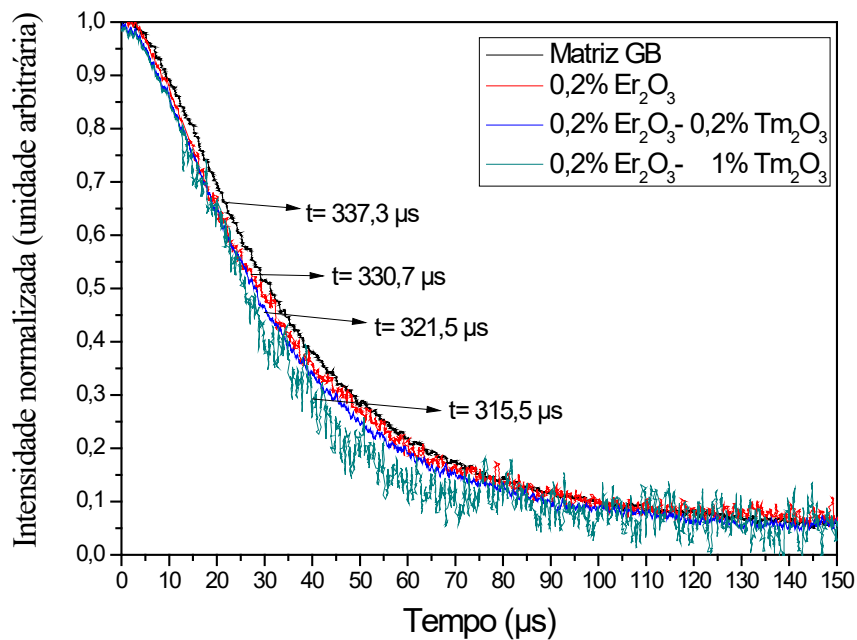
Fonte: Autor

Figura 4.15 - Resultados de tempo de vida em 1470 nm da amostra GB dopada com 1%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e codopadas com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e (0,2 / 1) %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (excitação em 808 nm).



Fonte: Autor

Figura 4.16 - Resultados de tempo de vida em 1275 nm da amostra GB Matriz; dopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e codopadas com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e (0,2 / 1) %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (excitação em 808nm).



Fonte: Autor

#### 4.2.3 Resultados de emissão das amostras com nanopartículas metálicas com relação aos respectivos tratamentos térmicos

Apresentamos a seguir resultados de emissão na região do visível e infravermelho próximo (excitadas em 808 nm) das amostras com as composições (em % de peso) 62% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 38% GeO<sub>2</sub> - 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 62% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 38% GeO<sub>2</sub> - 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,2% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparadas com adição de nitrato de prata AgNO<sub>3</sub> com as concentrações de 0,5% e 0,05% (em % de peso). Também foram realizados tratamentos térmicos de duas horas (para alívio das tensões internas que deixam a amostra frágil podendo até trincar durante o polimento), e seis horas com a intenção de crescer as NPs de prata e assim obter valores adequados entre a distância da nanopartícula e os íons de terras-raras, normalmente situados entre 5 e 20 nm, para garantir aumento da emissão, segundo o que foi visto anteriormente na Figura 2.28.

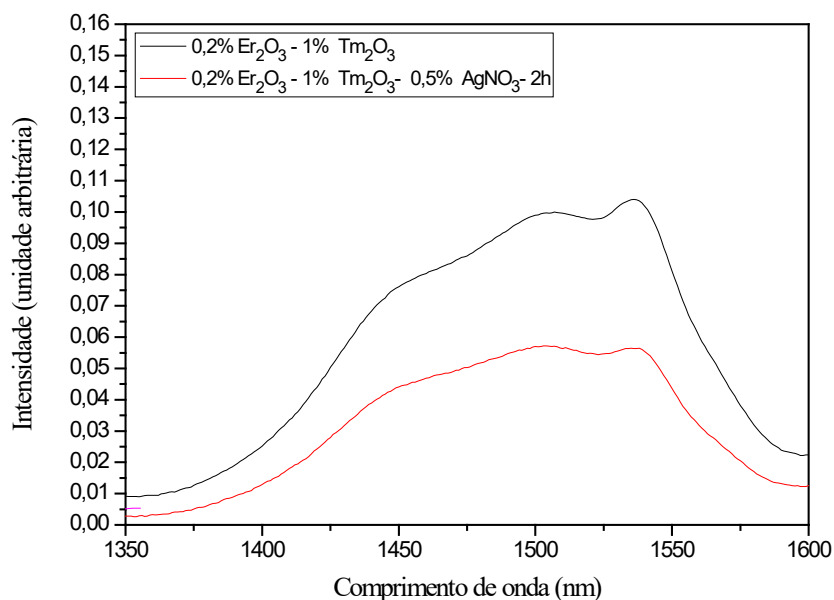
Para a região do infravermelho houve queda da emissão na região do infravermelho para amostras com diferentes concentrações de AgNO<sub>3</sub> tratadas em diferentes tempos (2 e 6 h) ; assim as figuras figura 4.17 e 4.18 apresentam resultados das amostras preparadas com 0,5% de AgNO<sub>3</sub>, tratadas por 2 h. Nestes casos não são mostrados os resultados para 6 h para os quais também ocorreram quedas ainda maiores de emissão. Como em todos os casos houve diminuição da luminescência muito provavelmente a concentração de NPs de Ag favoreceu distâncias muito próximas entre elas e os íons de terra-raras causando transferência de energias dos íons de terras-raras para as NPs de Ag. Quando ocorre aumento da luminescência em função das NPs de Ag temos normalmente aumento das taxas radiativas e diminuição do tempo de vida. A diminuição da luminescência pode ser causada por maior proximidade entre íons de terras-raras e NPs metálicas com transferência de energia das primeiras para as NPs [54]. Além disto a grande diferença entre os comprimentos de onda da excitação, da emissão e da absorção dos plasmons contribuíram para não favorecer o aumento da luminescência. Resultados reportados na literatura para o tempo de vida do nível <sup>3</sup>H<sub>4</sub> do Tm<sup>3+</sup> em vidros silicato mostraram a ocorrência dos efeitos de aumento e diminuição do tempo de vida e concorrência entre as contribuições das taxas de transição radiativas e não radiativas para diferentes concentrações de NPs de Ag [55].

Os resultados dos tempos de vida para os níveis <sup>3</sup>H<sub>4</sub> do Tm<sup>3+</sup> e <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> do Er<sup>3+</sup>, para as amostras codopadas produzidas com 0,5% AgNO<sub>3</sub> e tratadas por 2 h estão nas figuras 4.19 e 4.20 e tabelas 4.1 e 4.2.

Podemos notar aumento do tempo de vida com a adição das NPs de Ag o que indica diminuição de taxas radiativas e pode ser justificado pela diminuição da luminescência medida,

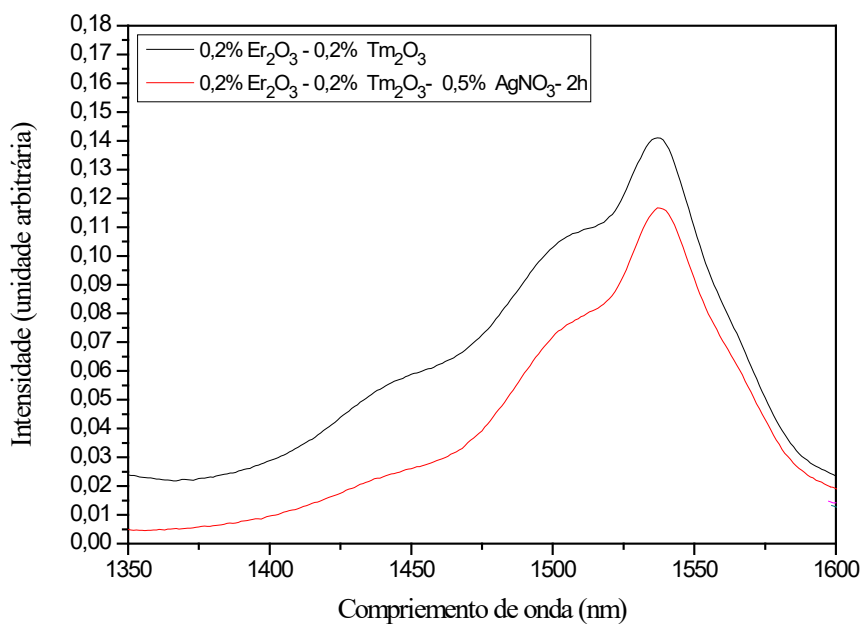
anteriormente citada, para todos os casos. De forma a facilitar a compreensão as tabelas 4.1 e 4.2 incluem os tempos de vida das amostras sem NPs de Ag, já mostrados anteriormente.

Figura 4.17 - Resultados de emissão na região do infravermelho da amostra GB dopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , sem e com 0,5%  $\text{AgNO}_3$  (2h de tratamento).



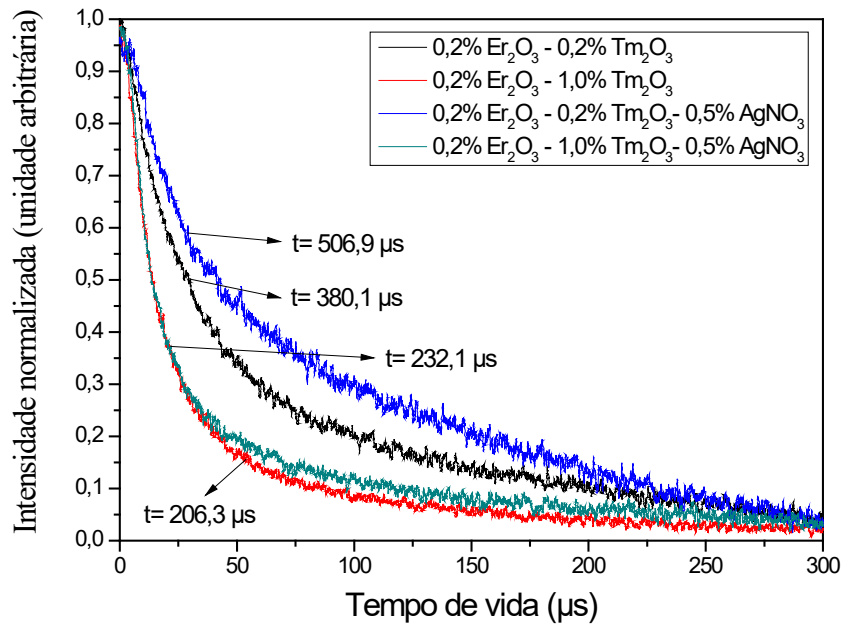
Fonte: Autor

Figura 4.18 - Resultados de emissão na região do infravermelho da amostra GB com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , sem e com 0,5% de  $\text{AgNO}_3$  (2h de tratamento).



Fonte: Autor

Figura 4.19 - Resultados de tempo de vida em 1470 nm da amostra GB codopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e (0,2 / 1) %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , sem e com 0,5% de  $\text{AgNO}_3$  (tratamento de 2h); excitação em 808nm.

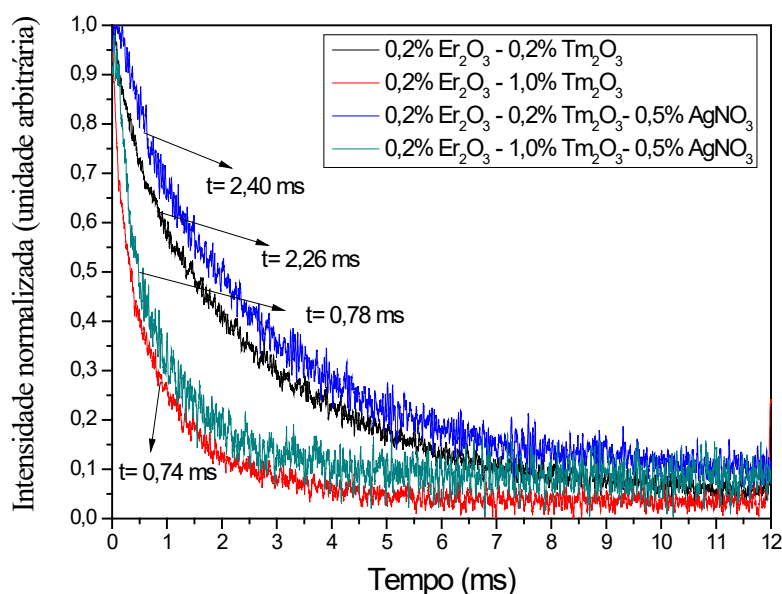


Fonte: Autor

Tabela 4.1 - Tempo de vida em 1470 nm da amostra GB codopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e (0,2 / 1) %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , sem e com 0,5% de  $\text{AgNO}_3$  (tratamento de 2h); excitação em 808nm

Amostra	Tempo de vida 1470 nm ( $\mu\text{s}$ )
0,2Er-0,2Tm	380,1
0,2Er-1,0Tm	206,3
0,2Er-0,2Tm-0,5Ag	506,9
0,2Er-1,0Tm-0,5Ag	232,1

Figura 4.20 - Resultados de tempo de vida em 1530 nm da amostra GB codopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e (0,2 / 1) %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , sem e com 0,5% de  $\text{AgNO}_3$  (tratamento de 2h); excitação em 808nm.



Fonte: Autor

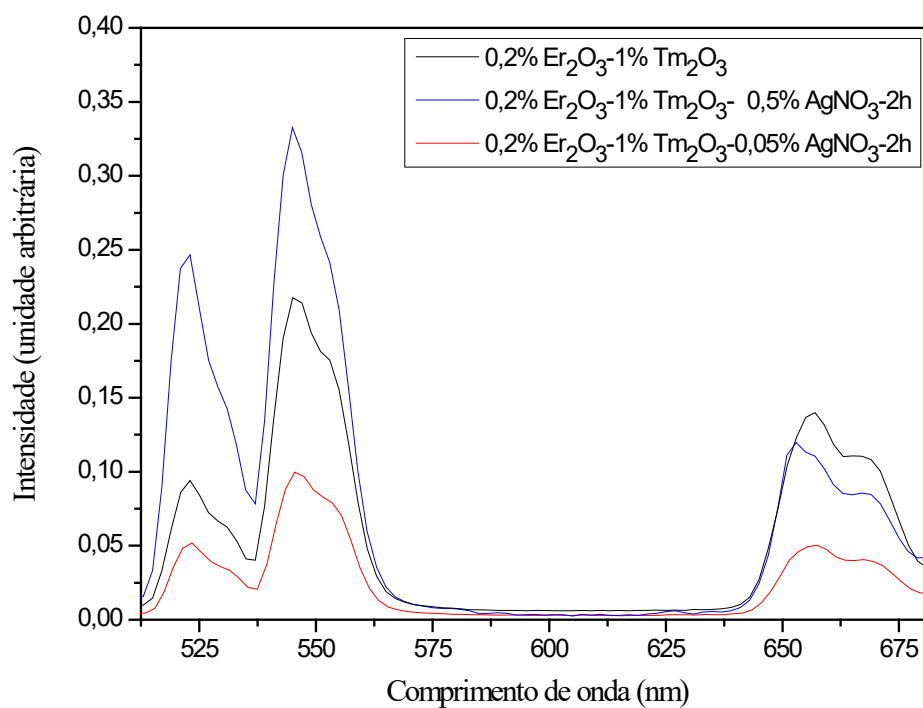
Tabela 4.2 - Tempo de vida em 1530 nm da amostra GB codopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e (0,2 / 1) %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , sem e com 0,5% de  $\text{AgNO}_3$  (tratamento de 2h); excitação em 808nm.

Amostra	Tempo de vida (ms)
0,2Er-0,2Tm	2,26
0,2Er-1,0Tm	0,74
0,2Er-0,2Tm-0,5Ag	2,40
0,2Er-1,0Tm-0,5Ag	0,78

Os resultados de emissão na região do visível para duas horas de tratamento podem ser analisados para concentrações de 62%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - 38%  $\text{GeO}_2$  - 0,2% $\text{Er}_2\text{O}_3$  - 1%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (figura 4.21) com sua respectiva cromaticidade (figura 4.22) e para concentrações de 62%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - 38%  $\text{GeO}_2$  - 0,2% $\text{Er}_2\text{O}_3$  - 0,2%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (figura 4.23) com sua respectiva cromaticidade (Figura 4.24), variando a concentração de  $\text{AgNO}_3$  entre 0,5 e 0,05%. Para o conjunto 62%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - 38%  $\text{GeO}_2$  - 0,2% $\text{Er}_2\text{O}_3$  - 1%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  obteve-se aumento na luminescência na região do verde somente para a concentração 0,5% de  $\text{AgNO}_3$  com tratamento de 2 h (figura 4.21) sendo de ~150% para emissão em 525 nm e de 45% para emissão em 545 nm. Por outro lado, obteve-se aumento considerável da luminescência na região do verde para o conjunto 62%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - 38%  $\text{GeO}_2$  - 0,2% $\text{Er}_2\text{O}_3$  - 0,2%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  para as concentrações de 0,5 e 0,05% de  $\text{AgNO}_3$  (figura 4.23). Para emissão em 525 nm houve aumento de ~500% e para 545 nm de ~150% para ambas as

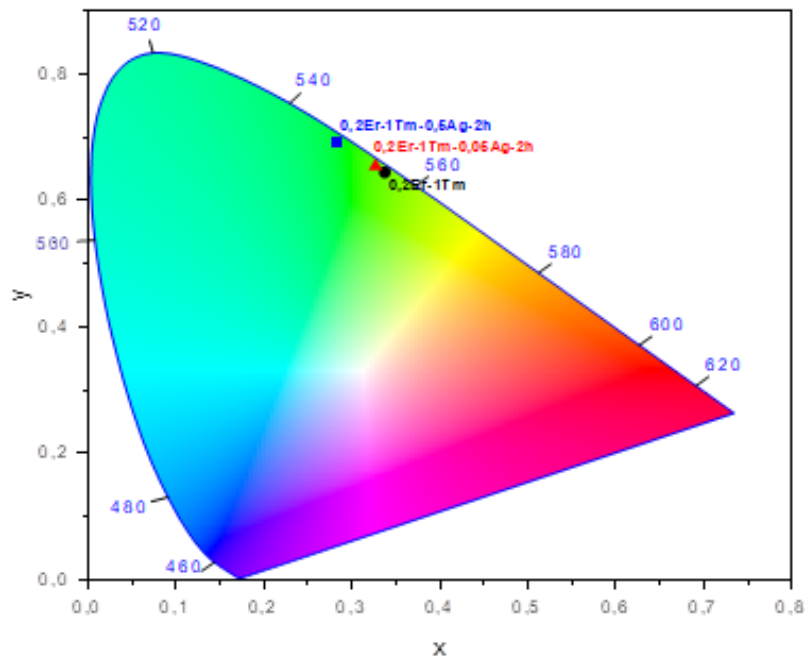
concentrações de  $\text{AgNO}_3$ . Cabe acrescentar que também houve aumento na região do vermelho ( $\sim 650$  nm) de  $\sim 100\%$  para a amostra com  $0,5\%$  de  $\text{AgNO}_3$ . As figuras 4.22 e 4.24 mostram diagrama de cromaticidade para as amostras, onde podemos ver sintonização da luz na região do verde, quando alteramos a concentração de  $\text{AgNO}_3$ , para tratamento de 2 horas em amostras com concentração de  $0,2\%$  e  $1\%$  de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e concentração fixa de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Tal comportamento é corroborado pelos espectros de emissão que mostram predominância da emissão de luz verde (figura 4.21 e 4.23). Isto nos mostra a possibilidade de controlar a emissão de luz dos dispositivos fotônicos através da concentração de NPs de Ag e tratamento térmico.

Figura 4.21 - Resultados de emissão na região do visível da amostra GB com  $0,2\%$   $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $1\%$   $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , sem e com  $0,5\%$  e  $0,05\%$  de  $\text{AgNO}_3$ , para 2h de tratamento.



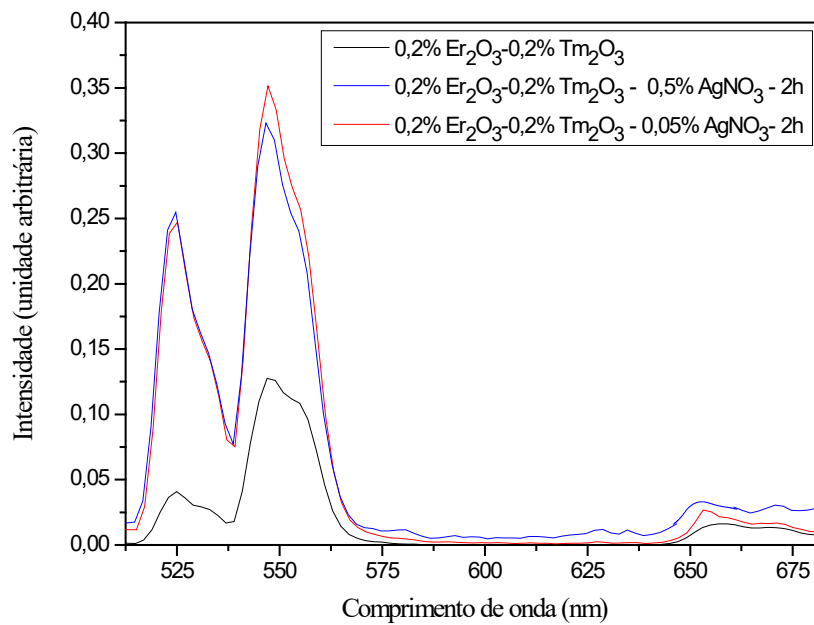
Fonte: Autor

Figura 4.22 - Diagrama de cromaticidade da amostra GB com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , sem e com 0,5% e 0,05% de  $\text{AgNO}_3$ , para 2h de tratamento.



Fonte: Autor

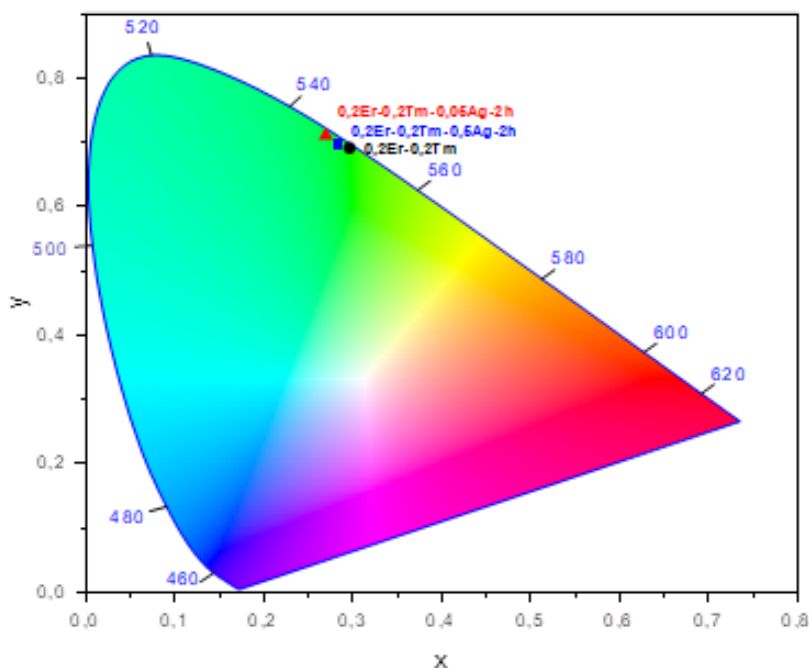
Figura 4.23 - Resultados de emissão na região do visível da amostra de GB com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2 %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , sem e com 0,5% e 0,05% de  $\text{AgNO}_3$ , para 2h de tratamento.



Fonte: Autor



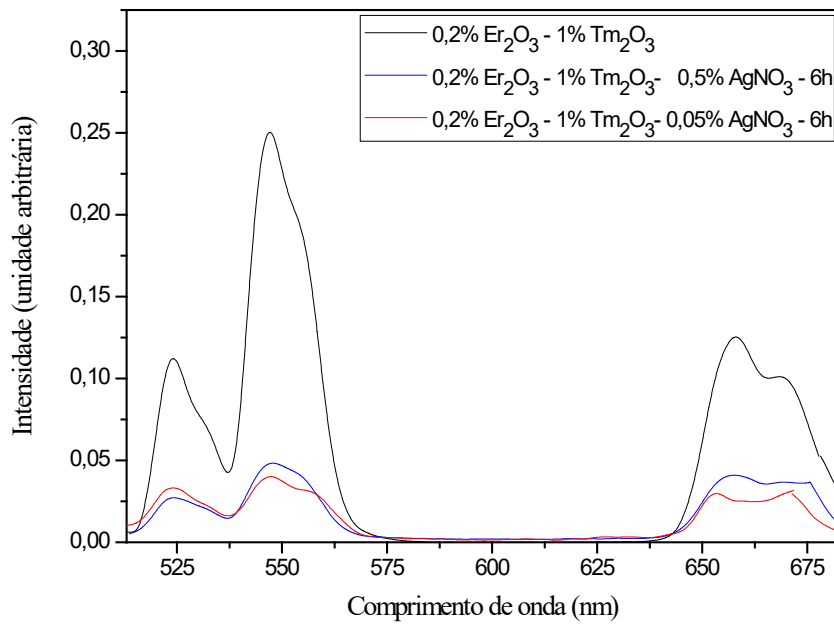
Figura 4.24 - Diagrama de cromaticidade da amostra GB com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , sem e com 0,5% e 0,05% de  $\text{AgNO}_3$ , para 2h de tratamento.



Fonte: Autor

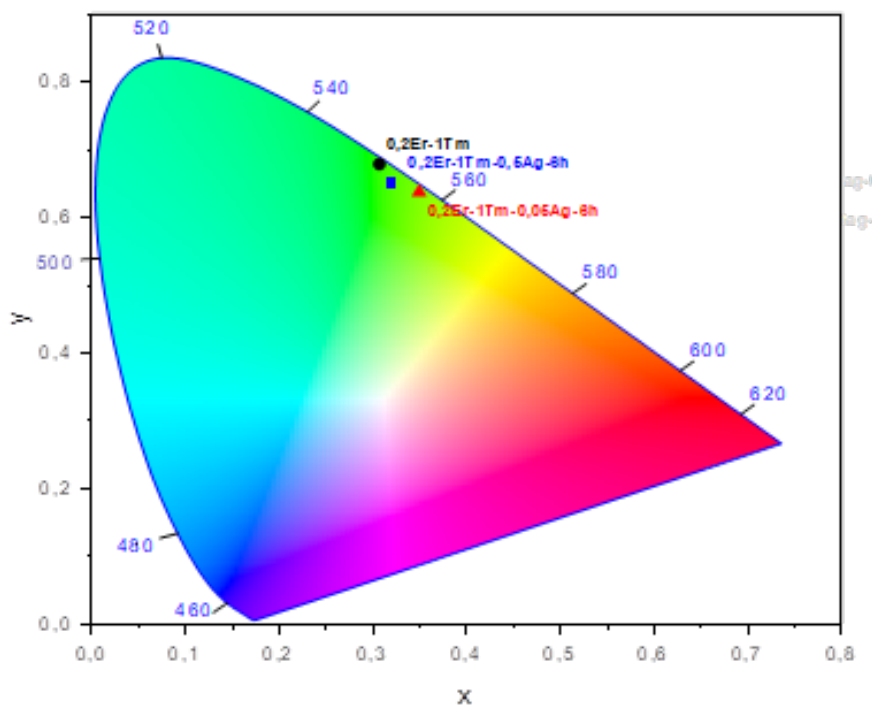
Também foram obtidos resultados de emissão no visível de amostras com seis horas de tratamento para concentrações de 62%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - 38%  $\text{GeO}_2$  - 0,2% $\text{Er}_2\text{O}_3$  - 1%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (figura 4.25) e sua respectiva cromaticidade (figura 4.26) e para concentrações de 62%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - 38%  $\text{GeO}_2$  - 0,2% $\text{Er}_2\text{O}_3$  - 0,2%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (figura 4.27) com sua respectiva cromaticidade (figura 4.28), com adição de  $\text{AgNO}_3$  variando de 0,5 a 0,05%. Para composição 62%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - 38%  $\text{GeO}_2$  - 0,2% $\text{Er}_2\text{O}_3$  - 1%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  há diminuição da luminescência quando adicionadas as duas concentrações de  $\text{AgNO}_3$  (figura 4.25). Para composição 62%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - 38%  $\text{GeO}_2$  - 0,2% $\text{Er}_2\text{O}_3$  - 0,2%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  a luminescência também é inferior a da referência, sem  $\text{AgNO}_3$ , para as concentrações de 0,5 e 0,05%, (figura 4.27), com exceção da emissão em 525 nm que aumentou em ~50% para a amostra preparada com 0,05% de  $\text{AgNO}_3$ , tratada por 6 h. As figura 4.26 e 4.28 mostram diagrama de cromaticidade para as aludidas amostras, onde podemos ver sintonização da luz na região do verde quando alteramos a concentração de  $\text{AgNO}_3$ . Isto nos mostra novamente a possibilidade de controlar a emissão de luz dos dispositivos fotônicos através da concentração de NPs de Ag e tratamento térmico.

Figura 4.25 - Resultados de emissão na região do visível da amostra de GB com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , sem e com 0,5% e 0,05% de  $\text{AgNO}_3$ , para 6h de tratamento.



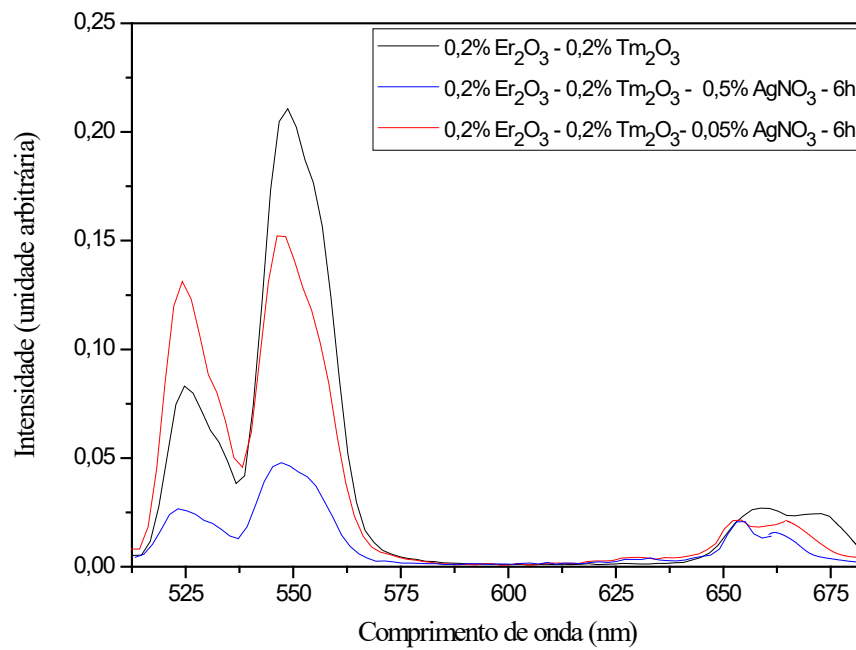
Fonte: Autor

Figura 4.26 - Diagrama de cromaticidade da amostra GB com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , sem e com 0,5% e 0,05% de  $\text{AgNO}_3$ , para 6h de tratamento.



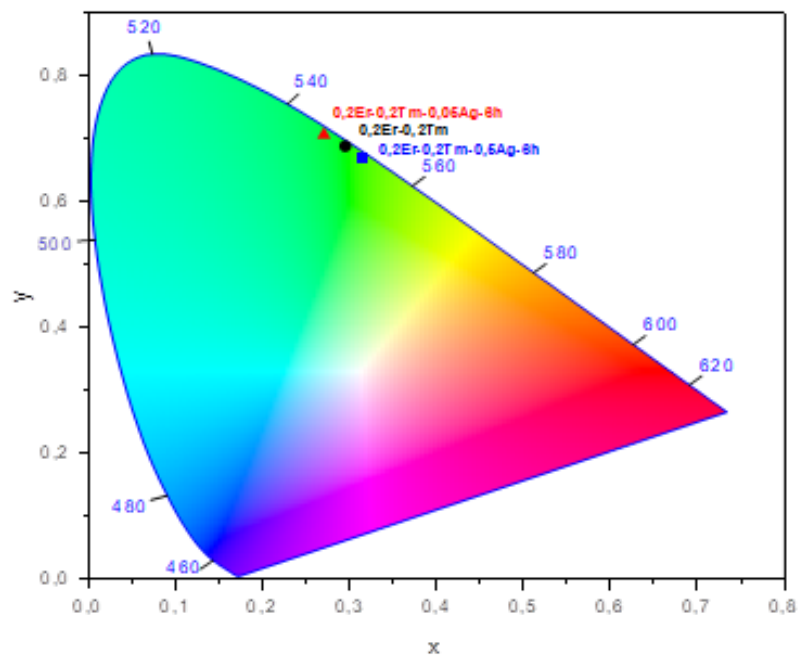
Fonte: Autor

Figura 4.27 - Resultados de emissão na região do visível da amostra de GB com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2 %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , sem e com 0,5% e 0,05% de  $\text{AgNO}_3$ , para 6h de tratamento.



Fonte: Autor

Figura 4.28 - Diagrama de cromaticidade da amostra GB com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , sem e com 0,5% e 0,05% de  $\text{AgNO}_3$ , para 6h de tratamento.



Fonte: Autor

De qualquer forma, para todos os casos anteriormente mostrados a influência das diferentes concentrações de NPs de prata e respectivos tratamentos térmicos causa sintonização da luz na região do verde do espectro eletromagnético.

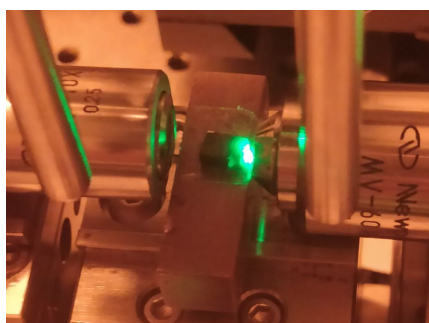
Cabe acrescentar que, nos casos de diminuição da luminescência, o aumento do tratamento provavelmente aumentou a concentração de NPs de prata tornando a distância entre elas e as terras-raras muito pequena, favorecendo a transferência de energia dos íons de terras-raras para as NPs, e, conseqüentemente a diminuição da luminescência como já visto em trabalhos anteriores do grupo. Cabe ressaltar que os aumentos da luminescência ocorreram predominantemente na região do verde pelo fato já reportado pela literatura: as emissões dos íons de terras-raras mais afetadas são as que estão mais próximas do plasmon da prata que se situa em  $\sim 470$  nm [56].

Os resultados apresentados nos permitem concluir que o tratamento mais adequado é de 2h para nucleação de NPs de prata pois tendem a impactar positivamente na luminescência da região do visível.

#### 4.2.4 Resultados do ganho relativo no IR (1470 nm e 1530 nm) e no visível (545 nm)

Para ganho relativo no visível 545 nm não foi possível obter resultados devido à alta absorbância das amostras (conforme item 4.2.1). O sinal na região do verde (545 nm) foi totalmente absorvido como mostrado na figura 4.29. Desta forma só serão mostrados resultados do ganho na região do infravermelho. Com a medida do ganho na região de 545 nm seria possível mostrar a aplicação em amplificadores na região do visível no comprimento de onda do verde.

Figura 4.29 - Sinal na região do verde 545 nm absorvido pela amostra 62% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 38% GeO<sub>2</sub> - 0,2%Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,2% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 0,05 % de AgNO<sub>3</sub> tratada por 2h.



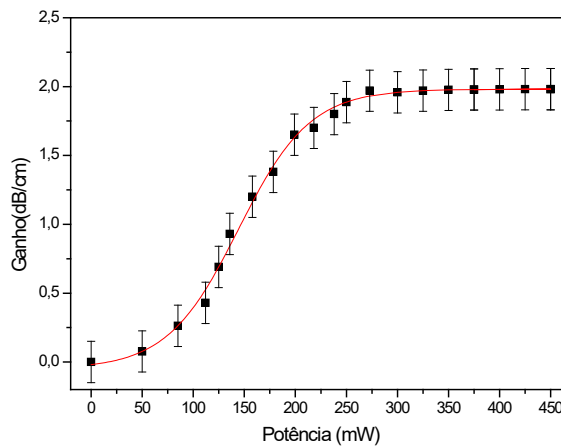
Fonte: Autor

A seguir apresentamos os resultados de ganho relativo no IR (1470 nm e 1530 nm) para as amostras sem  $\text{AgNO}_3$ .

A figura 4.30 mostra resultados do ganho relativo (em 1470 nm), em função da potência de bombeio (excitação em 808 nm) para a amostra GB dopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1 %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Podemos observar que é obtido ganho máximo de  $\sim 1,98$  dB/cm para potência de bombeio de 450 mW

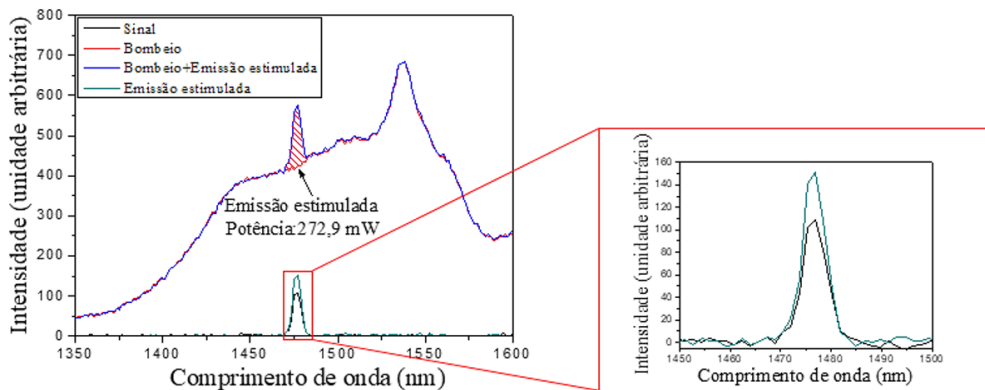
A figura 4.31 mostra os espectros resultantes: laser de sinal (curva preta), laser de bombeio ligado (emissão espontânea representada pela curva vermelha), laser de bombeio e sinal ligados (curva azul) e ganho (região hachurada) da amostra de GB dopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1 %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  em 1470 nm.

Figura 4.30 - Variação do ganho relativo em 1470 nm em função da potência de bombeio (808 nm) da amostra de GB dopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1 %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (potência do laser de sinal mantida em 28,9mW).



Fonte: Autor

Figura 4.31 - Espectros resultantes: laser de sinal (curva preta), laser de bombeamento ligado (emissão espontânea representada pela curva vermelha), lasers de bombeamento e de sinal ligados (curva azul); a emissão estimulada (curva verde e região hachurada) da amostra de GB dopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1 %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  em 1470 nm.

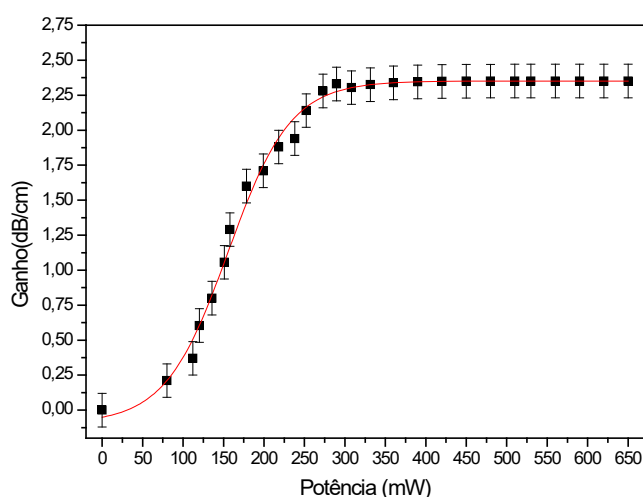


Fonte: Autor

A figura 4.32 mostra resultados do ganho relativo (em 1530 nm), em função da potência de bombeio (excitação em 808 nm) para a amostra GB dopada com 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Podemos observar que é obtido ganho máximo de ~2,35 dB/cm para potência de bombeio de 650 mW

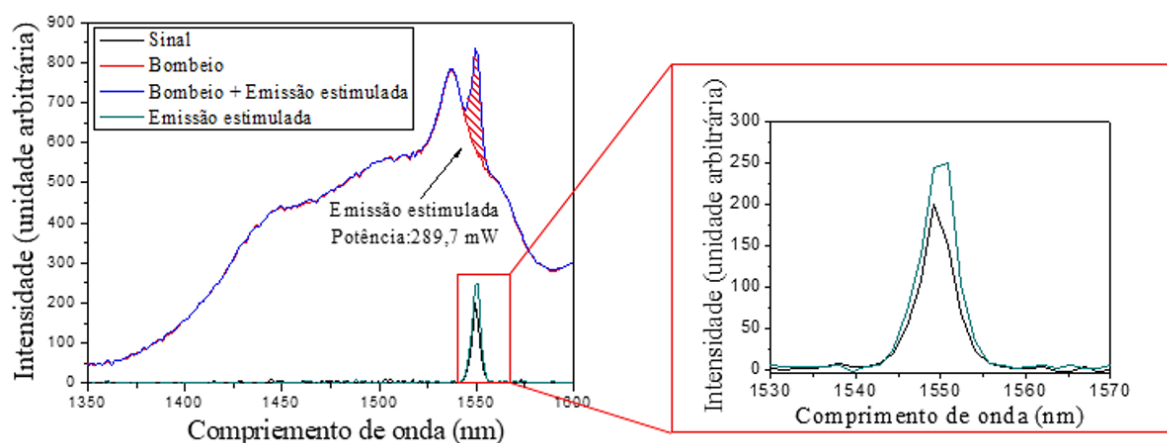
A figura 4.33 mostra os espectros resultantes: laser de sinal (curva preta), laser de bombeio ligado (emissão espontânea representada pela curva vermelha), laser de bombeio e sinal ligados (curva azul) e ganho (região hachurada) da amostra de GB dopada com 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1 % Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 1530 nm.

Figura 4.32 - Variação do ganho relativo em 1530 nm em função da potência de bombeio (808 nm) da amostra de GB dopada com 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (potência do laser de sinal mantida em 28,9nW).



Fonte: Autor

Figura 4.33 - Espectros resultantes: laser de sinal (curva preta), laser de bombeio ligado (emissão espontânea representada pela curva vermelha), bombeio e emissão estimulada (curva azul) e emissão estimulada (curva verde) da amostra de GB dopada com 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1 % Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 1530 nm.

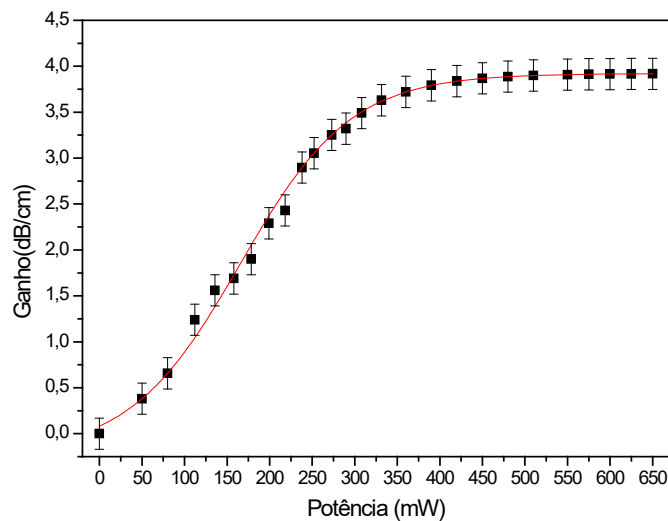


Fonte: Autor

A figura 4.34 mostra resultados do ganho relativo (em 1470 nm), em função da potência de bombeio (excitação em 808 nm) para a amostra GB dopada com 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,2% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Podemos observar que é obtido ganho máximo de ~3,9 dB/cm para potência de bombeio de 650 mW

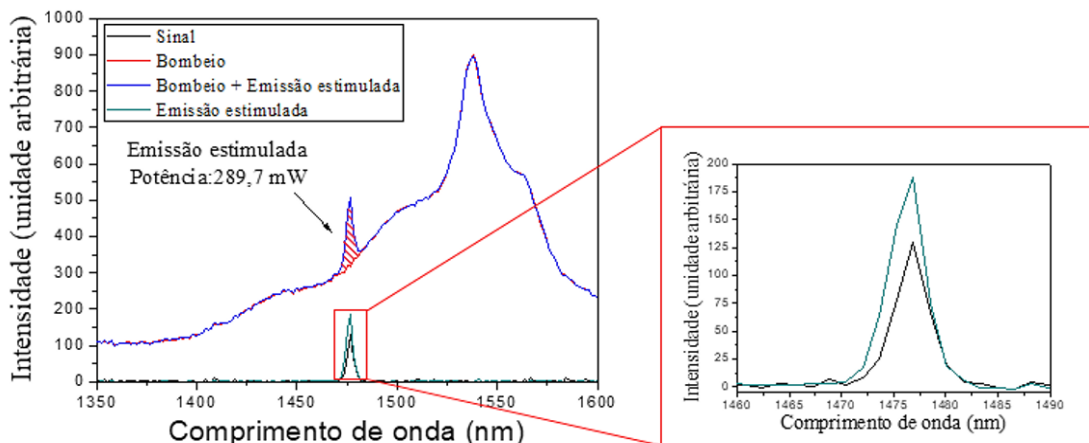
A figura 4.35 mostra os espectros resultantes: laser de sinal (curva preta), laser de bombeio ligado (emissão espontânea representada pela curva vermelha), laser de bombeio e sinal ligados (curva azul) e ganho (região hachurada) da amostra de GB dopada com 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,2 % Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 1470 nm.

Figura 4.34 - Variação do ganho relativo em 1470 nm em função da potência de bombeio (808 nm) da amostra de GB dopada com 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,2 % Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (potência do laser de sinal mantida em 28,9nW).



Fonte: Autor

Figura 4.35 - Espectros resultantes: laser de sinal (curva preta), laser de bombeio ligado (emissão espontânea representada pela curva vermelha), bombeio e emissão estimulada (curva azul) e emissão estimulada (curva verde) da amostra de GB dopada com 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,2% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 1470 nm.

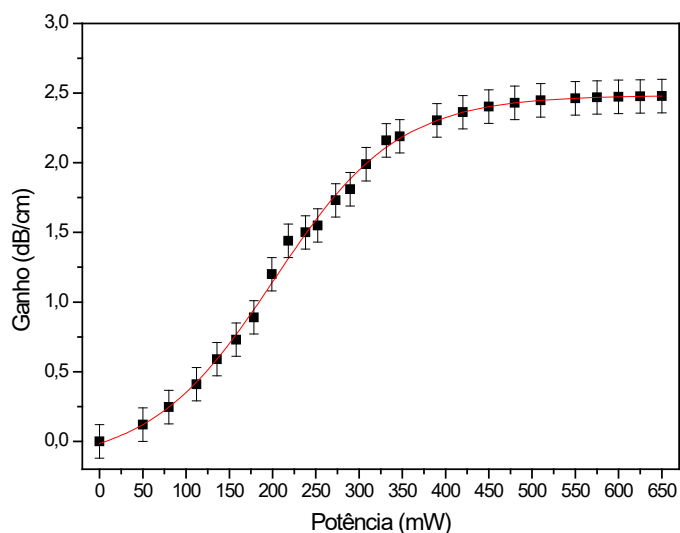


Fonte: Autor

A figura 4.36 mostra resultados do ganho relativo (em 1530 nm), em função da potência de bombeio (excitação em 808 nm) para a amostra GB dopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Podemos observar que é obtido ganho máximo de  $\sim 2,46$  dB/cm para potência de bombeio de 650 mW

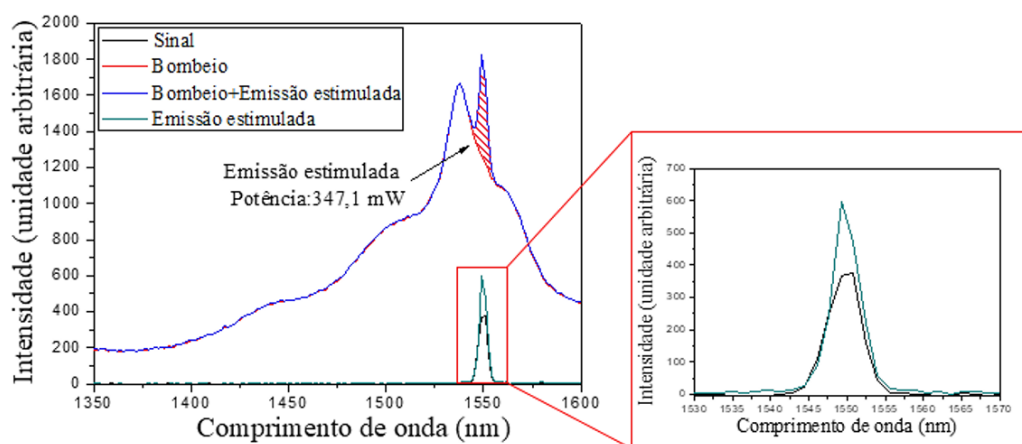
A figura 4.37 mostra os espectros resultantes: laser de sinal (curva preta), laser de bombeio ligado (emissão espontânea representada pela curva vermelha), laser de bombeio e sinal ligados (curva azul) e ganho (região hachurada) da amostra de GB dopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2 %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  em 1530 nm.

Figura 4.36 - Variação do ganho relativo em 1530 nm em função da potência de bombeio (808 nm) da amostra de GB dopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2 %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (potência do laser de sinal mantida em 28,9nW).



Fonte: Autor

Figura 4.37 - Espectros resultantes: laser de sinal (curva preta), laser de bombeio ligado (emissão espontânea representada pela curva vermelha), bombeio e emissão estimulada (curva azul) e emissão estimulada (curva verde) da amostra de GB dopada com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2%  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  em 1530 nm.



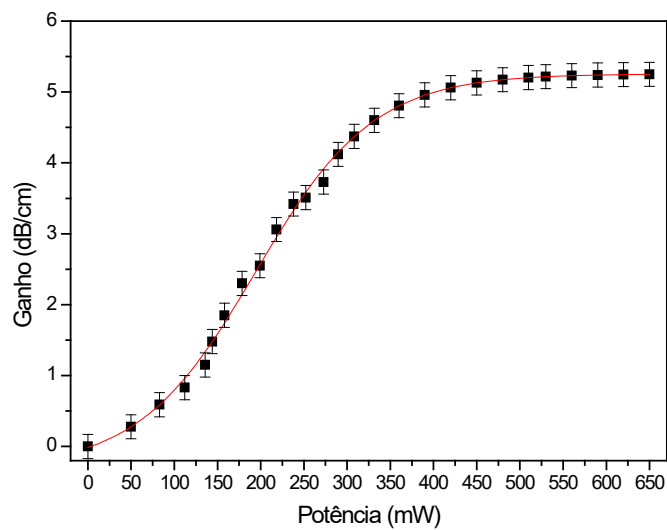
Fonte: Autor



A figura 4.38 mostra resultados do ganho relativo (em 1530 nm), em função da potência de bombeio (excitação em 808 nm) para a amostra GB dopada com 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Podemos observar que é obtido ganho máximo de ~5,2 dB/cm para potência de bombeio de 650 mW.

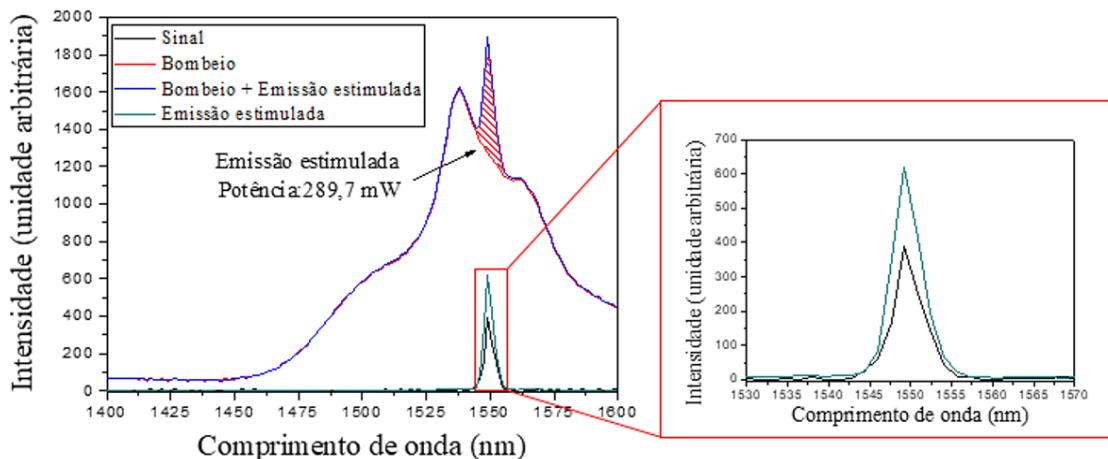
A figura 4.39 mostra os espectros resultantes: laser de sinal (curva preta), laser de bombeio ligado (emissão espontânea representada pela curva vermelha), laser de bombeio e sinal ligados (curva azul) e ganho (região hachurada) da amostra de GB dopada com 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 1530 nm.

Figura 4.38 - Variação do ganho relativo em 1530 nm em função da potência de bombeio (808 nm) da amostra de GB dopada com 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (potência do laser de sinal mantida em 28,9mW).



Fonte: Autor

Figura 4.39 - Espectros resultantes: laser de sinal (curva preta), laser de bombeio ligado (emissão espontânea representada pela curva vermelha), bombeio e emissão estimulada (curva azul) e emissão estimulada (curva verde) da amostra de GB dopada com 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 1530 nm.

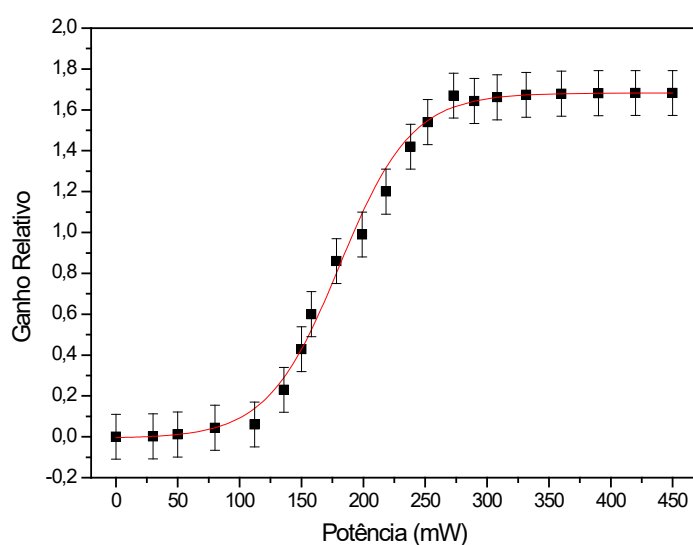


Fonte: Autor

A figura 4.40 mostra resultados de ganho relativo (em 1470 nm), em função da potência de bombeio (excitação em 808 nm) para a amostra GB dopada com 1 %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Podemos observar que é obtido ganho máximo de  $\sim 1,7$  dB/cm para potência de bombeio de 650 mW.

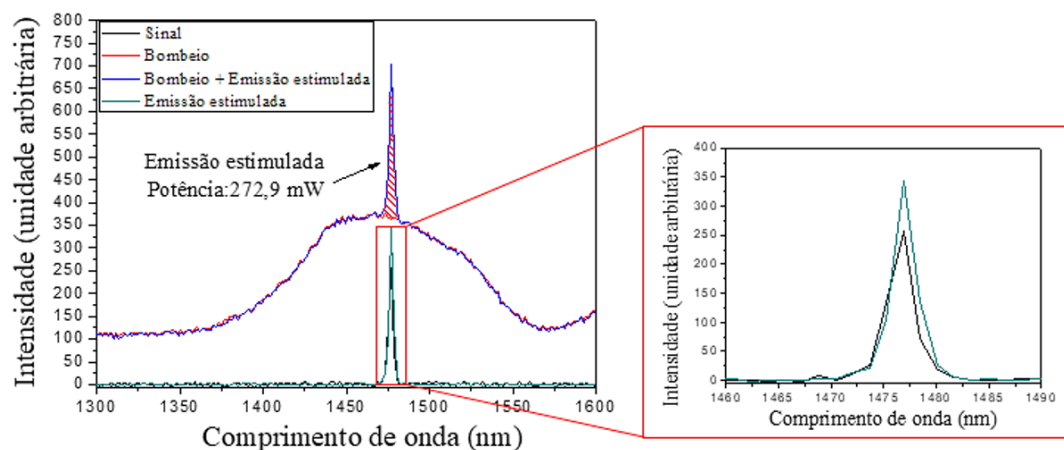
A Figura 4.41 mostra os espectros resultantes: laser de sinal (curva preta), laser de bombeio ligado (emissão espontânea representada pela curva vermelha), laser de bombeio e sinal ligados (curva azul) e ganho (região hachurada) da amostra de GB dopada com 1 %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  em 1470 nm.

Figura 4.40 - Variação do ganho relativo em 1470 nm em função da potência de bombeio (808 nm) da amostra de GB dopada com 1 %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (potência do laser de sinal mantida em 28,9mW).



Fonte: Autor

Figura 4.41 - Espectros resultantes: laser de sinal (curva preta), laser de bombeio ligado (emissão espontânea representada pela curva vermelha), bombeio e emissão estimulada (curva azul) e emissão estimulada (curva verde) da amostra de GB dopada com 1 %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  em 1470 nm.



Fonte: Autor

Apresentamos a seguir na tabela 4.3 um resumo dos resultados do ganho relativo em 1470 e 1530 nm, para as amostras produzidas, sem NPs de prata.

O ganho relativo em 1470 nm é maior para as amostras codopadas quando comparada com a amostra somente com  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , pelos motivos que passamos a expor. As pequenas distâncias entre os íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  facilitam a ocorrência de vários processos de transferência de energia entre eles, que podem ocorrer simultaneamente, conforme explicado no item 2.2.2, influenciando assim os resultados de ganho relativo. Para as amostras codopadas há de se considerar a contribuição do processo de relaxação cruzada (ET4), discutida no item 2.2.2 (Figura 2.4) [37] que despopula o nível  $^4\text{I}_{13/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  e popula o nível  $^3\text{H}_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$ . Entretanto embora a amostra com 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1,0% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  tenha mais níveis  $^3\text{H}_4$  para serem populados pelo processo ET4 pois tem maior concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  do que a amostra com 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , apresenta menor ganho em 1470 nm (1,98 dB/cm) do que a amostra com 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2 % de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (3,90 dB/cm). Isto pode ser explicado pelos processos que ocorrem simultaneamente à transferência de energia ET4, que são a relaxação cruzada entre os íons de  $\text{Tm}^{3+}$  (que transfere parte da energia de  $^3\text{H}_4$  para outro ion  $\text{Tm}^{3+}$  como já explicado) e a transferência de energia ET1 (despopula o nível  $^3\text{H}_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$  e popula o nível  $^4\text{I}_{9/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ ) que diminuem a eficiência de população do nível  $^3\text{H}_4$ .

Assim, a menor população do nível  $^3\text{H}_4$  pela contribuição dos processos de relaxação cruzada entre íons  $\text{Tm}^{3+}$  e ET1 se dará para a amostra com mais íons de  $\text{Tm}^{3+}$ , no caso a que possui 0,2 % de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1,0% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  o que contribui para redução do seu ganho em 1470 nm, com relação a amostra com 0,2 % de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ .

O comportamento do ganho em 1530 nm para amostras codopadas com  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e simplesmente dopada com  $\text{Er}_2\text{O}_3$  pode ser explicado pelos mecanismos que acontecem simultaneamente: processo de transferência de energia não ressonante (ET2) que despopula o nível  $^4\text{I}_{11/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  e popula o nível  $^3\text{H}_5$  do  $\text{Tm}^{3+}$ , resultando na redução de intensidade na banda de emissão do  $\text{Er}^{3+}$  em 1530 nm, processo de transferência de energia não ressonante (ET3) que despopula o nível  $^4\text{I}_{13/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  e popula o nível  $^3\text{F}_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$ , favorecendo a emissão em ~1800 nm do  $\text{Tm}^{3+}$ , e o processo de relaxação cruzada (ET4) que despopula o nível  $^4\text{I}_{13/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  e popula o nível  $^3\text{H}_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$  reduzindo a emissão em 1530 nm e aumentando a emissão em 1470 nm. Dentre todos este muito provavelmente é a relaxação cruzada (ET4) que predomina, pois, conforme a figura 4.13b temos diminuição da emissão em 1530 nm e aumento da emissão em 1470 nm.

Os mecanismos anteriormente discutidos justificam os menores ganhos de 2,35 dB/cm e 2,46 dB/cm, em 1530 nm, para as amostras com 0,2% de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1,0% de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 0,2 % de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,2% de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente, quando comparados com o ganho de 5,2 dB/cm para a amostra somente com 0,2 % de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ressalta-se ainda que o ganho em 1530 nm da amostra com 0,2% de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1,0% de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tende a ser menor do que o da amostra com 0,2 % de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,2% de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muito provavelmente pelo fato de a primeira ter mais níveis de energia do Tm<sup>3+</sup> em <sup>3</sup>H<sub>4</sub> e <sup>3</sup>H<sub>5</sub> para serem populados pelos processos ET4 e ET2 e diminuïrem a emissão em 1530 nm; como a absorção em 800 nm da amostra com 0,2% de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1,0% de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é maior do que a da amostra com 0,2% de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,2% de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, isto pode favorecer a sua emissão estimulada e conseqüentemente o ganho relativo, levando ambas as amostras a terem ganhos próximos. Assim todos os processos mencionados impactam no ganho relativo mostrado na tabela 4.3.

Com relação a amostra preparada somente com 0,2% de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observamos maior ganho em 1530 nm (5,2 dB/cm) quando comparado com o ganho no mesmo comprimento de onda das codopadas; neste caso a ausência de íons Tm<sup>3+</sup> e da população do nível <sup>3</sup>H<sub>4</sub> decorrente da despopulação do nível <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> dos íons de Er<sup>3+</sup>, que ocorre por relaxação cruzada (ET4), mecanismo não presente neste caso, favorece a emissão em 1530 nm. Assim quando a amostra é excitada em 808 nm ocorre transição radiativa do nível <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> para o nível <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> e não radiativa de <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> para <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> (que neste caso não é despopulado) seguida de transição radiativa para <sup>4</sup>I<sub>15/3</sub>, com emissão em 1530 nm.

A amostra dopada somente com 1% de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tem menor ganho em 1470 nm (1,7 dB/cm) do que as codopadas, pois, neste caso, temos ausência de íons de Er<sup>3+</sup> e portanto do nível <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> para popular o nível <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, pelo processo ET4 e aumentar a emissão em 1470 nm; assim quando a amostra é excitada em 808 nm ocorre a transição do nível <sup>3</sup>H<sub>6</sub> para o nível <sup>3</sup>H<sub>4</sub> seguida de transição radiativa deste nível para <sup>3</sup>F<sub>4</sub> com emissão em 1470 nm e nenhuma contribuição de ET4 que possa favorecer a emissão em 1470nm, como ocorre para as amostras codopadas.

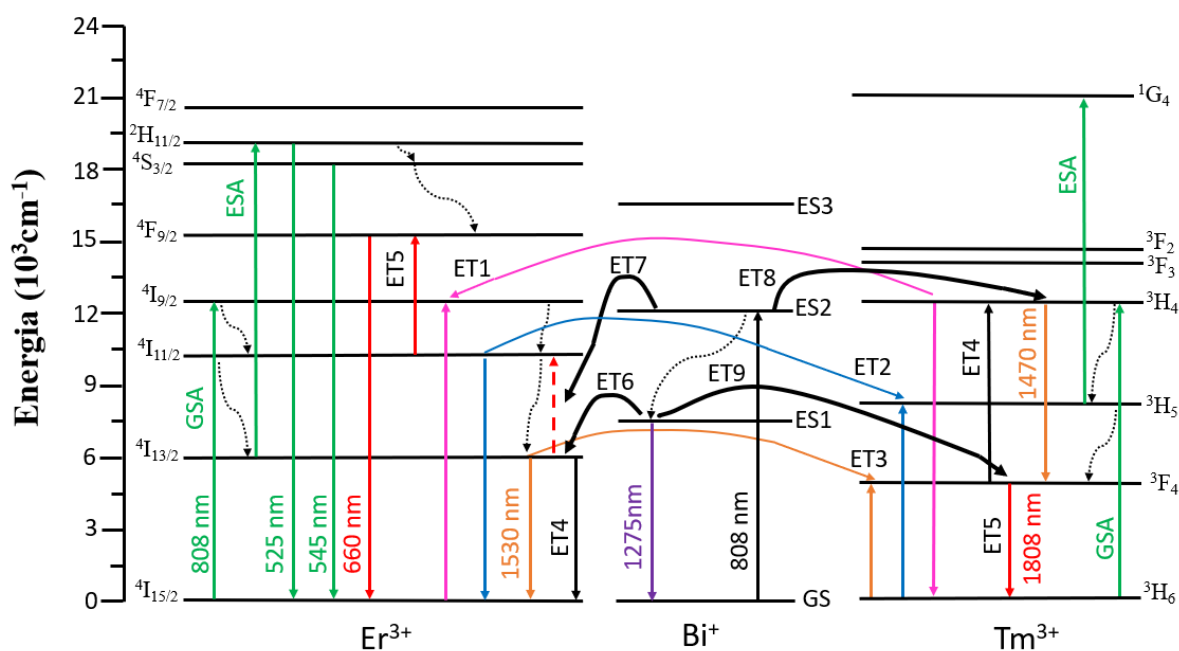
Devemos ainda considerar a transferência de energia dos íons de  $\text{Bi}^+$  para íons de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  [41] que ocorre em todas as amostras que foram inclusive preparadas com mesma concentração de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . A figura 4.42 ilustra os processos de transferência acima discutidos e ainda considera a transferência de energia íons de  $\text{Bi}^+$  para íons de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ : ET6 e ET7 podem aumentar a emissão em 1530 nm, ET8 em 1470 nm e ET9 favorece a emissão em 1800 nm, com a transferência de energia do primeiro estado excitado do  $\text{Bi}^+$  para o nível  $^3\text{F}_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$ , que está fora do escopo deste trabalho.

O ganho relativo depende da emissão espontânea e da emissão estimulada (seções 3.2.3 e 2.4) que se relacionam com o processo de povoação do estado excitado dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  que fazem parte do nosso sistema vítreo estudado. Por este motivo fundamentamos as diferenças entre os ganhos relativos obtidos para as diferentes amostras, por meio dos processos de população dos níveis de energia dos referidos íons, e respectivos mecanismos de transferência de energia. A maior eficiência da população dos níveis de energia excitados poderá promover maiores emissões estimuladas impactando positivamente o ganho relativo. Há de se ainda destacar que o ganho de um amplificador depende do grau de inversão da população, conforme já explicado (seção 2.4), que também depende do tempo de vida. Isto explica o fato de termos ganhos relativos maiores para amostras com maiores tempos de vida, tanto em 1470 nm quanto em 1530 nm.

A vantagem do sistema vítreo estudado reside no fato de podermos realizar a ampliações em vários comprimentos de onda, além dos estudados no presente trabalho, em função da larga banda que cobre as janelas de telecomunicação em O, E S, C, e L. Tais fatos viabilizam aplicações em fontes de laser sintonizáveis e amplificação óptica de banda larga para janelas de telecomunicação (1350 nm e 1600 nm).

Tabela 4.3 - Resumo dos resultados de ganho relativo de todas as amostras produzidas sem NPs de prata.

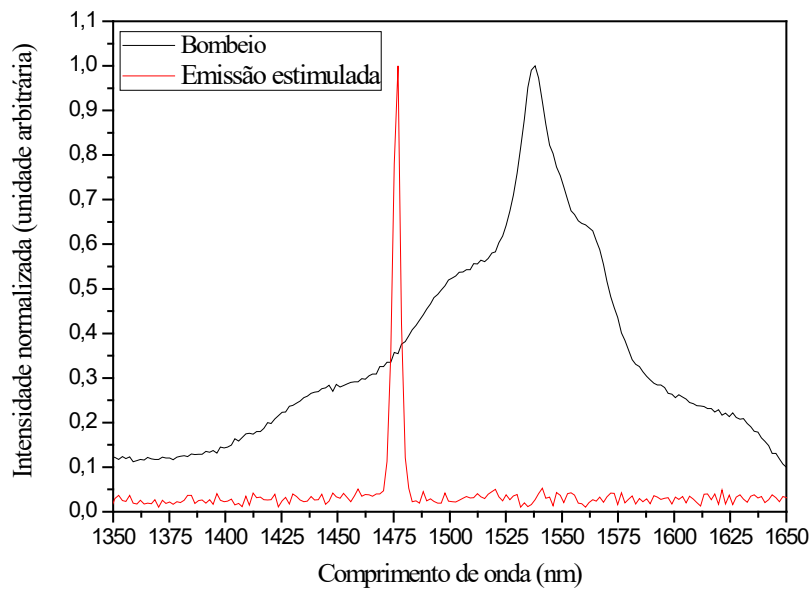
Amostra GB	Ganho relativo em 1470 nm (dB/cm)	Ganho relativo em 1530 nm (dB/cm)
0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,98	2,35
0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,2% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9	2,46
0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	5,2
0,2% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,2% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7	-

Figura 4.42 - Diagrama de possíveis transferências de energia entre os íons Tm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> e Bi<sup>3+</sup> (excitação em 808 nm): setas cheias representam transições radiativas, as curvas relaxação não radiativa e a tracejada conversão ascendente.

Fonte: Autor

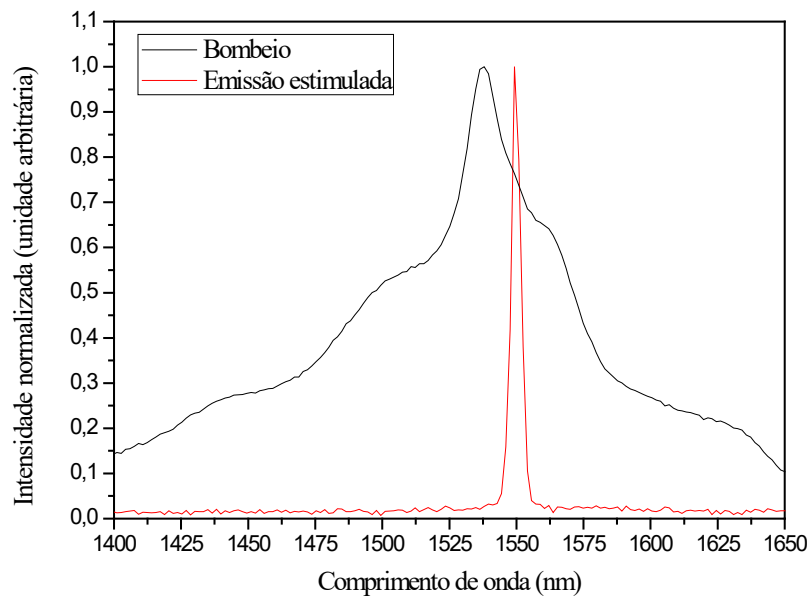
Com base nos resultados anteriores, de forma a ilustrar o procedimento usado, apresentamos as curvas normalizadas para a emissão espontânea (quando somente o laser de bombeio está ligado) e para a emissão estimulada para alguns dos casos anteriormente mostrados respectivamente nas figura 4.43, 4.44, 4.45 e 4.46.

Figura 4.43 - Resultados normalizados da emissão espontânea (somente laser de bombeio ligado) e estimulada para amostra GB dopada com 0,2 %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2 %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  em 1470nm.



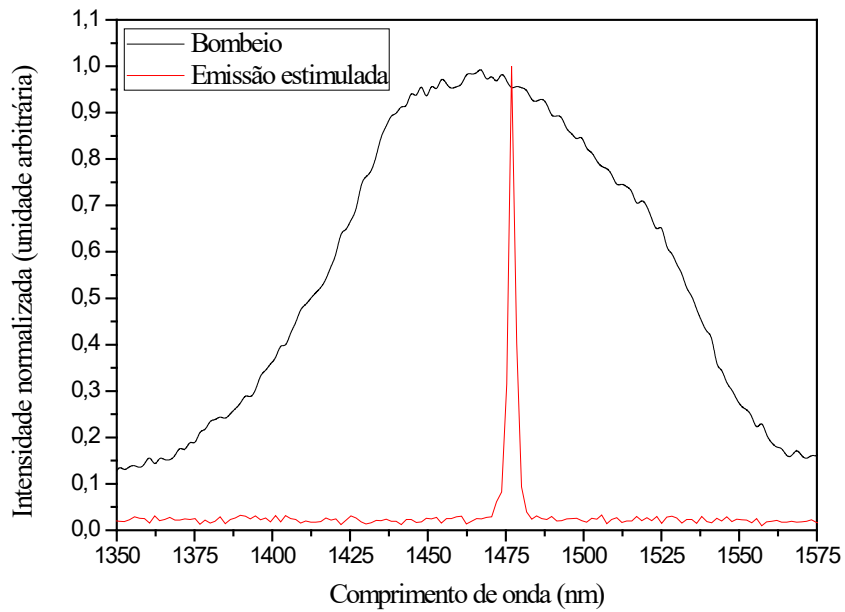
Fonte: Autor

Figura 4.44 - Resultados normalizados da emissão espontânea (somente laser de bombeio ligado) e estimulada para amostra GB dopada com 0,2 %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2 %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  em 1530 nm.



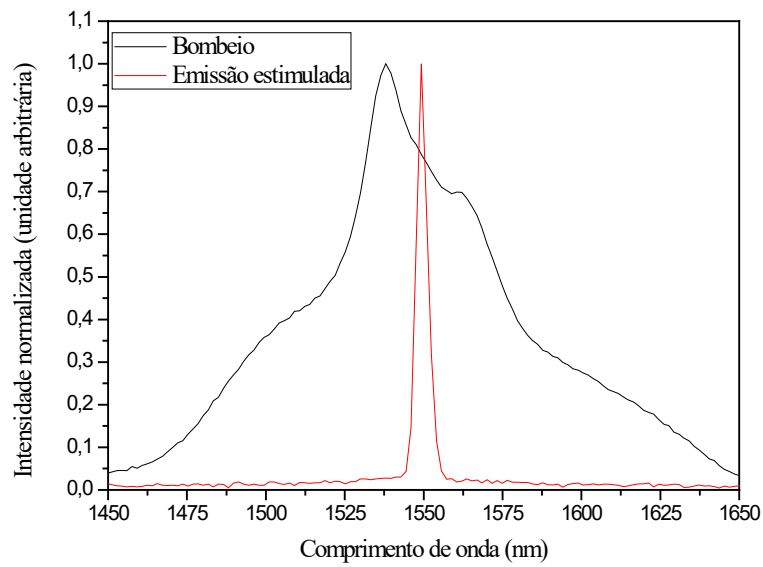
Fonte: Autor

Figura 4.45 - Resultados normalizados da emissão espontânea (somente laser de bombeio ligado) e estimulada para amostra GB dopada com 1 %  $Tm_2O_3$  em 1470 nm.



Fonte: Autor

Figura 4.46 - Resultados normalizados da emissão espontânea (somente laser de bombeio ligado) e estimulada para amostra GB dopada com 0,2 %  $Er_2O_3$  em 1530 nm.



Fonte: Autor



Com relação aos ganhos relativos das amostras preparadas com  $\text{AgNO}_3$  não serão apresentados os resultados em decorrência da diminuição da luminescência que comprometeu os resultados de ganho relativo.

#### 4.2.5 Resultados de Microscopia Eletrônica de transmissão

Para a análise da presença de prata nas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), as imagens foram analisadas usando o software livre ImageJ.

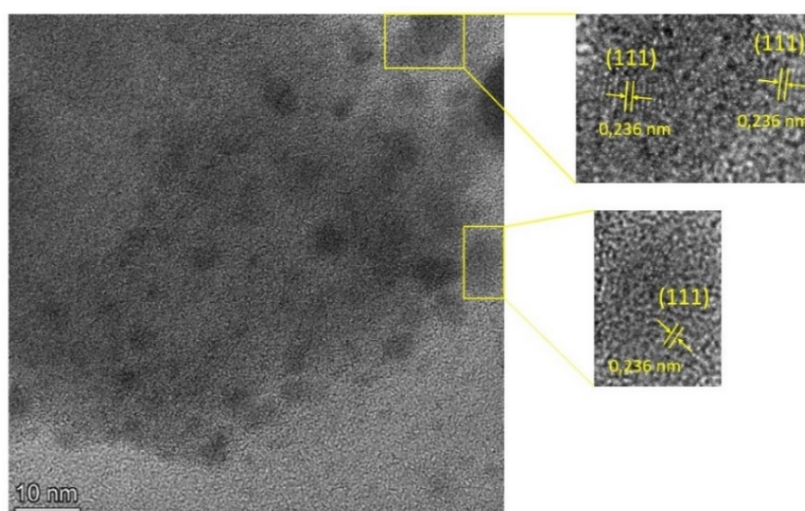
ImageJ incorpora uma série de ferramentas úteis para processamento de imagens. Por exemplo, ImageJ tem uma rotina simples de subtração de fundo que pode reconciliar imagens de fundo irregulares e pode calcular facilmente a área, estatísticas de valor de pixel, distâncias e ângulos de seleções definidas pelo usuário. Ele também pode criar histogramas de densidade e plotagens de perfil de linha. Tem funções de processamento de imagem padrão, como aumento de contraste, nitidez, suporta suavização, detecção de bordas e filtragem de mediana. Pode também realizar transformações geométricas como dimensionamento, rotação e inversão [57].

Para a aplicação em questão, primeiramente, definimos a escala em nanômetros traçando uma reta na barra de escala e então usamos a função “*Analyse*” seguida de “*Set Scale*” e digitamos o valor da escala original conhecida em “*Known distance*” e sua unidade em “*Unit of length*”, definida nas especificações do ImageJ [57].

Usamos a função de análise da transformada de Fourier “*FFT*” (*Fast Fourier Transform*) na aba “*Process*”. Essa função foi utilizada em regiões definidas das imagens de MET onde os planos estavam mais visíveis e, assim, partículas puderam ser isoladas e analisadas, conforme mostrado nas ampliações das figura 4.47 e 4.48. Isto nos forneceu uma imagem da transformada de Fourier, para cada região, onde foi possível aplicar uma “máscara” nos pontos de maior intensidade utilizando a ferramenta “*Oval selections*” para circular os pontos e a aplicação da função “*Fill*” da aba “*Edit*” para preenchê-los. Com esta área (máscara) definida, utilizamos a função do inverso da transformada de Fourier “*Inverse FFT*”, constante na aba “*Process*”. Foram obtidas imagens formadas pelos planos de átomos da rede cristalina do material analisado (planos com índice de Miller (hkl), conforme mostram as figura 4.49 e 4.60, tendo sido necessário realizar o ajuste do brilho e contraste através da aplicação “*Image*→*Adjust*→*Brightness/ Contrast*→*Auto*”, para facilitar a visualização. Com os planos das regiões ampliadas das figura 4.47 e 4.48 pudemos calcular as distâncias entre eles usando a função “*Analyse*” seguida por “*Plot Profile*”. Essa última função nos fornece a distância

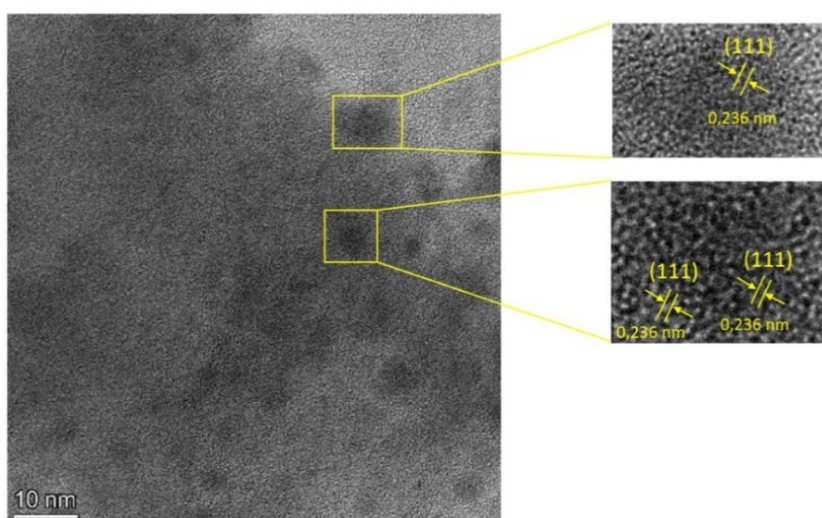
máxima e mínima entre os planos que selecionamos assim como seus intervalos, de forma que subtraindo a distância máxima pela mínima e dividindo-a pelo número de intervalos entre os planos, obtivemos a distância entre as “franjas da rede” (*lattice fringes*), também denominada como *d-spacing*, medida em 0,236 nm relacionada ao plano (111) da prata CFC (cúbica de face centrada). Tal comprovação foi fundamentada através das informações obtidas pelo software Pearson's Crystal Data que reúne o banco de dados da literatura a respeito de planos cristalográficos [58].

Figura 4.47 - NPs de prata com plano 0,236 nm de maior intensidade e suas respectivas ampliações. GB com 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,2 % Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com 0,5% AgNO<sub>3</sub>.



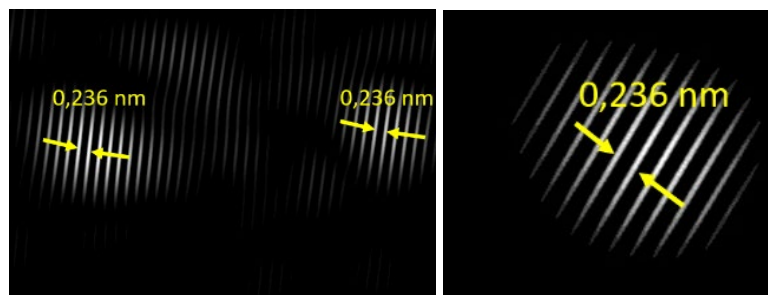
Fonte: Autor

Figura 4.48 - NPs de prata com plano 0,236 nm de maior intensidade e suas respectivas ampliações. GB com 0,2% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,2 % Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com 0,5% AgNO<sub>3</sub>.



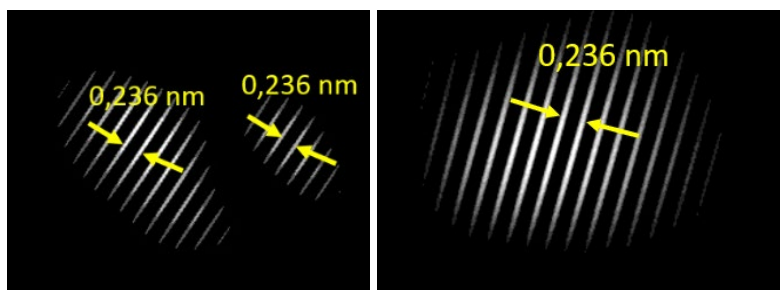
Fonte:Autor

Figura 4.49 - Inverso da transformada de Fourier associada a figura 4.47 para melhor visualização dos planos 0,236 nm da prata.



Fonte:Autor

Figura 4.50 - Inverso da transformada de Fourier associada a figura 4.48 para melhor visualização dos planos 0,236 nm da prata.



Fonte:Autor

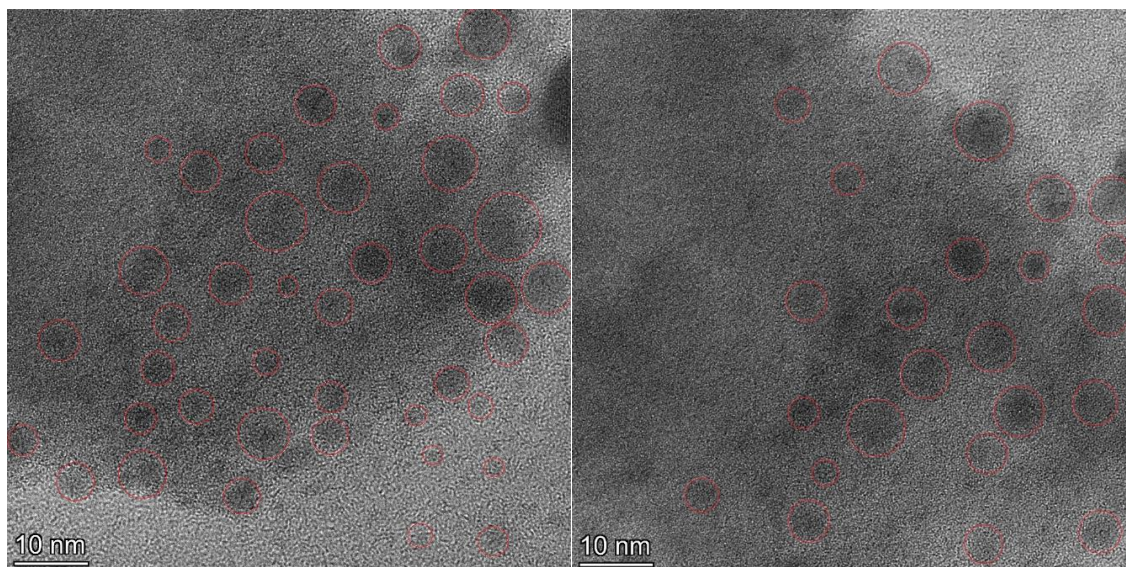
A distribuição de NPs da amostra também foi feita a partir do software ImageJ [57].

Para esta aplicação, primeiro definimos a escala em nanômetros realizando o mesmo processo de ajuste de escala da etapa anterior, onde foi mensurada a distância entre os planos cristalográficos das NPs de prata.

O software ImageJ permitiu traçar círculos, usando a ferramenta “*Oval selections*”, ao redor das partículas para definirmos os seus diâmetros através da aplicação “*Analyse*” seguida por “*Measure*”, como mostra a figura 4.51. Através da função “*Measure*”, o diâmetro de cada círculo foi calculado em nanômetros segundo a escala definida anteriormente, assim como também foi calculada a frequência de partículas contadas. Com a frequência e os diâmetros calculados pudemos transferir os dados para o software OriginPro8 para construção do histograma da figura 4.52, no qual a média do tamanho das NPs também foi estimada através do ponto máximo da curva normal traçada no histograma com valor aproximado de 5,35 nm. Este tamanho de NP cuja banda de absorção tem sua máxima intensidade situada em aproximadamente 470 nm justifica os aumento das emissões na região do visível, sobretudo na

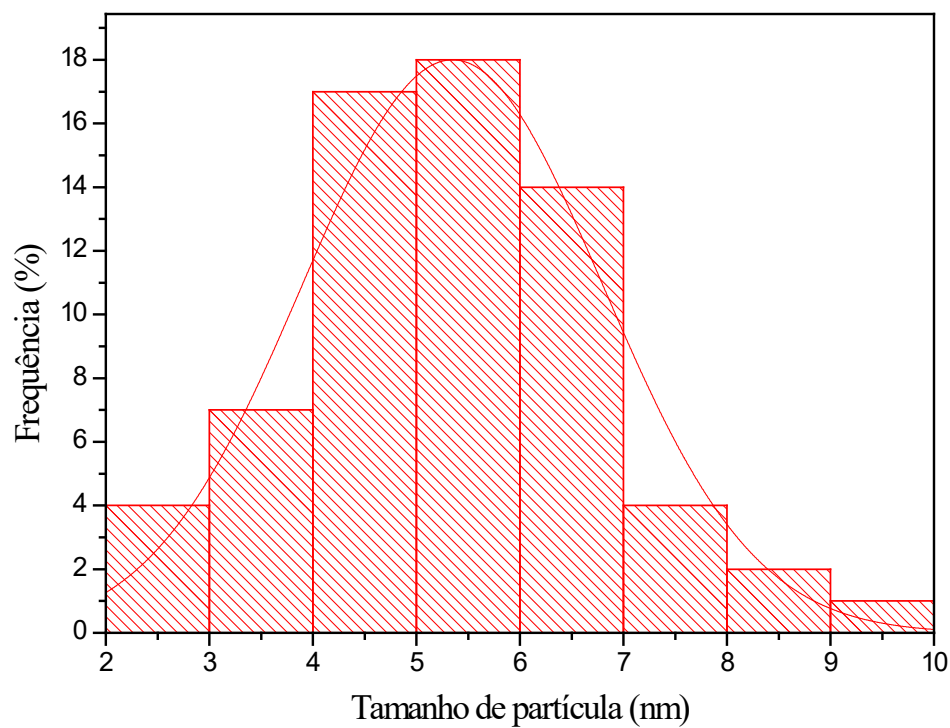
região do verde entre (510 - 575 nm). Cabe ressaltar que são sempre as emissões mais próximas das frequências dos plasmons associados as NPs de prata que são as mais favorecidas.

Figura 4.51 – Imagens de MET da amostra GB com 0,2%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2 %  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , com 0,5%  $\text{AgNO}_3$  com destaque para as NPs de prata que foram usadas para construir o histograma de distribuição de tamanho.



Fonte:Autor

Figura 4.52 - Histograma de distribuição das NPs de prata com média de tamanho de partículas de 5,35 nm.



Fonte:Autor

## 5 CONCLUSÕES

Materiais à base óxidos de metais pesados são de relevância para diversas aplicações devido aos seus altos índices de refração (maior ou igual 2 com propriedades de óptica não linear importantes para aplicações com laser de pulsos ultracurtos), baixa energia de fônon (500 até  $700 \text{ cm}^{-1}$ ), quando comparados com os silicatos e boratos, alta densidade e ampla janela de transmissão desde a região do visível até a do infravermelho médio (400 nm - 7000 nm). Essas características tornam esses materiais promissores para diversas aplicações com dispositivos fotônicos. Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de novos materiais para dispositivos fotônicos a serem utilizados como amplificadores de banda larga que operem na região do infravermelho cobrindo assim simultaneamente as bandas E + S + C. Foram incluídas as NPs metálicas a fim de investigar a possibilidade de otimizar o desempenho dos amplificadores.

Foram produzidos vidros  $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  dopados com íons de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  e codopados com ambos, com e sem NPs metálicas, de forma a determinar o potencial do material para operar como amplificador em 1470 nm e 1530 nm. Os mecanismos de transferência de energia entre íons de terras-raras foram estudados e foram mostrados resultados de absorção, luminescência, tempo de vida e ganho relativo nas amostras somente dopadas com  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  e codopadas com  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . Os efeitos das NPs metálicas foram também investigados e mostraram aumento das emissões na região do visível para algumas amostras e diminuição da emissão na região do infravermelho em todos os casos. Ressalta-se a amostra com 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  com 0,5/0,05 % de  $\text{AgNO}_3$  para tratamento de 2h, com aumento significativo na região do visível e emissão de intensa luz verde.

O ganho relativo foi determinado no material vítreo na ausência de guias de onda, seguindo procedimento estabelecido pelo grupo anteriormente que, de maneira mais simples, sem uso de técnicas mais complexas normalmente requeridas para fabricação de guias de onda, permite identificar o potencial dos materiais para amplificação óptica. O ganho relativo foi medido em 1470 e 1530 nm nas amostras codopadas com 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1,0 % de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Isto foi possível em função da banda largada formada na região do infravermelho (1350 -1600 nm) abrangendo as bandas de telecomunicação E, S, C+L. Em 1530 nm os ganhos obtidos encontraram-se bem próximos sendo de 2,35 dB/cm para amostra com 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1,0 % de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e de 2,46 dB/cm para a amostra 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2 % de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Em 1470 nm os ganhos foram de 3,9 dB/cm e 1,98 dB/cm para as amostras com 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 1,0 % de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , respectivamente.

Ressalta-se a amostra somente com 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  com ganho de 5,2 dB/cm em 1530 nm, superior às codopadas. Neste caso observamos uma abrangência na região do espectro eletromagnético (1050 -1600 nm) em função da presença da banda do  $\text{Bi}^+$  centrada em 1275 nm, de pequena intensidade quando comparada com as emissões em 1470 nm e em 1530 nm das amostras codopadas. Muito provavelmente teríamos um ganho bem pequeno em 1275 nm e inferior aos ganhos em 1470 nm das amostras codopadas. Embora a amostra somente com 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  tenha maior ganho em relação as codopadas, estas últimas apresentam uma banda larga que cobre a região das bandas de telecomunicação E + S + C permitindo amplificação em qualquer comprimento de onda situado neste intervalo. Este comportamento não é observado para a amostra preparada com 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Cabe ressaltar que o procedimento usado para determinação do ganho é inovador podendo ser usado em outros hospedeiros vítreos dopados com diferentes íons de terras-raras para aplicações em diversos comprimentos de onda.

A introdução de  $\text{AgNO}_3$  diminuiu a emissão na região do infravermelho; apesar de a emissão no infravermelho ter sido reduzida não observamos diminuição na largura da banda. Entretanto, na região do visível houve aumento considerável para a amostra 0,2% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2% de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , com 0,5/0,05  $\text{AgNO}_3$ , tratada por 2 h, com forte emissão de luz verde. Os mecanismos de transferência de energia foram estudados. Tempo de vida dos íons de  $\text{Bi}^+$  comprovaram a transferência de energia para íons de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . Os tempos de vida medidos em 1530 nm e 1470 nm identificaram transferência dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  para os de  $\text{Tm}^{3+}$ . Para o caso das amostras codopadas preparadas com  $\text{AgNO}_3$  identificamos aumento do tempo de vida indicando diminuição de taxas radiativas, justificado pela diminuição da luminescência medida.

Os resultados apresentados indicam que as amostras codopadas são promissoras para aplicações em amplificadores de banda larga na região do infravermelho próximo abrangendo as bandas E + S + C que atuem como multiplexadores de comprimento de onda. Trabalhos futuros podem investigar melhores concentrações de  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  e  $\text{Er}_2\text{O}_3$  que conduzam a aumento da luminescência e tenham impacto positivo no ganho; também propomos como trabalho futuro a produção de guias de onda com as amostras estudadas visando aplicações em amplificadores que operem no infravermelho próximo cobrindo as bandas E + S + C. Esses guias de onda podem ser fabricados por meio de técnicas diversas como escrita com laser de femtosegundos ou ainda por meio de filmes finos que façam uso da tecnologia de Si em sala limpa.

## 6 PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES

1. Kassab, L. R. P., Miranda, M. M., Kumada, D. K., Bontempo, L., da Silva, D. M., & de Araújo, C. B.; Germanium oxide glass-based metal-dielectric nanocomposites: fabrication and optical characterization: a review of new developments. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v.30 (18), p.16781-16788, 2019.
2. Bordon, C. D. S., Gunji, R. M., da Silva, D. M., Martins, M. M., & Kassab, L. R. P.; Effect of silver nanoparticles on the optical amplification of lead germanium oxide glasses doped with  $\text{Nd}^{3+}$ . In 2019 34th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro) (pp. 1- 4). IEEE, 2019.
3. M. M. Martins, L. R. P. Kassab, Davinson M.da Silva, Cid B.de Araújo, *Journal of Alloys and Compounds*, v.772, p.58-63, 2019.





## 7 REFERÊNCIAS

1. DUMBAUGH, W. R. *Physics and Chemistry of Glass*. v. 19, 1978. p. 121.
2. DE ARAÚJO, C. B.; KASSAB, L. R. P. *Glass Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications*. v. 5, 2016. p. 132-144.
3. KOECHNER, W. **Solid-state laser engineering**. Verlag, Berlin: Springer, 1996.
4. DE ARAUJO, C. B. et al. Enhanced optical properties of germanate and tellurite glasses containing metal or semiconductor nanoparticles. **The Scientific World Journal**, v. 2013, 2013.
5. KASSAB, L. R. P.; GÓMEZ-MALAGÓN, L. A.; BELL, M. J. V. Tellurite glass smart materials: applications in optics and beyond. **Springer**, v. 10, n. EL-MALLAWANY, Raouf, p. 225-248, 2018.
6. KASSAB, L. R. P.; BELL, M. J. Rare-earth-doped germanate and tellurite glasses: laser, waveguide, and ultrafast device applications. In *Lanthanide-Based Multifunctional Materials*. **Elsevier**., v. 8, n. Pablo Martin-Ramos e Manuela Ramos Silva, p. 263-289, 2018.
7. KASSAB, L. R. P.; DE ARAUJO, C. B. Metal nanostructures for photonics. **Elsevier**, v. 1, n. Kassab, L. R. P. e De Araujo, C. B., p. 225-248, 2018.
8. DE ASSUMPCÃO, T. A. A. et al. Influence of gold nanoparticles on the 805 nm gain in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{PbO-GeO}_2$  pedestal waveguides. **Optical Materials**, v. 72, p. 518-523, 2017.
9. DA SILVA, D. S. et al. Influence of silicon nanocrystals on the performance of  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}:\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  pedestal waveguides for amplification at 1542 nm. **Synthesis and Photonics of Nanoscale Materials XV, SPIE**, v. 10521, p. 105210M, 2018.
10. PRASAD, P. N. *Nanophotonics*, New jersey, n. John Wiley & Sons, 2004.
11. MARTINS, M. M. et al.  $\text{Tm}^{3+}$  doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  glasses with silver nanoparticles for optical amplifiers in the short-wave-infrared-region. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 772, p. 58-63, 2019.
12. KASSAB, L. R. P. et al. Germanium oxide glass based metal-dielectric nanocomposites: fabrication and optical characterization: a review of new developments. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30 (18), p. 16781-16788, 2019.
13. MARTINS, M. M.; KASSAB, L. R. P.; CACHO, V. D. D. Influence of the melting conditions and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  concentration on  $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  glasses for near-infrared broadband devices applications. **2017 32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)**, p. 1-3, 2017.
14. KASSAB, L. R. P. et al. Photoluminescence enhancement by gold nanoparticles in  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  glasses. **Applied Physics Letters**, v. 94(10), p. 101912, 2009.
15. DA SILVA, D. S. et al. Photoluminescence from germanate glasses containing silicon nanocrystals and erbium ions. **Applied Physics B**, v. 106 (4), p. 1015-1018, 2012.
16. OLIVEIRA, T. R. et al. Nonlinear optical properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  glass at 800 and 532 nm. **Journal of Applied Physics**, v. 114 (7), p. 073503, 2013.
17. ALMEIDA, J. M. et al. Ultrafast third-order optical nonlinearities of heavy metal oxide glasses containing gold nanoparticles. **Optical Materials**, v. 36(4), p. 829-832, 2014.
18. MARTINS, M. M. et al. Enhancement of Optical Absorption, Photoluminescence and Raman Transitions in  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$  Glasses with Embedded Silver Nanoparticles. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 2520-2524, 2015.

19. HUGHES, M. A. et al. Ultrabroad emission from a bismuth doped chalcogenide glass. **Optics Express**, v. 17(22), p. 19345-19355, 2009.
20. HUGHES, M.; SUZUKI, T.; OHISHI, Y. Advanced bismuth-doped lead-germanate glass for broadband optical gain devices. **JOSA B**, v. 25(8), p. 1380-1386, 2008.
21. MENG, X. G. et al. Near infrared broadband emission of bismuth-doped aluminophosphate glass. **Optics Express**, v. 13(5), p. 1628-1634, 2005.
22. KASSAB, L. R. P. et al. Enhanced infrared-to-visible frequency upconversion in Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> codoped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – GeO<sub>2</sub> glasses with embedded silver nanoparticles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 498, p. 395-400, 2018.
23. SUN, H. T.; ZHOU, J.; QIU, J. Recent advances in bismuth activated photonic materials. **Progress in Materials Science**, v. 64, p. 1-72, 2014.
24. RUAN, J. et al. Enhanced broadband near-infrared emission and energy transfer in Bi-Tm-codoped germanate glasses for broadband optical amplification. **Optics letters**, v. 34(16), p. 2486-2488, 2009.
25. ZHOU, B. et al. Superbroadband near-infrared emission in Tm-Bi codoped sodium-germanium-gallate glasses. **Optics express**, v. 19(7), p. 6514-6523, 2011.
26. YAN, Q. et al. Near Infrared Emission and Energy Transfer of Bismuth–Thulium Co-doped Chalcohalide Glasse. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93(11), 2010.
27. WANG, W. C. et al. Enhanced broadband 1.8 μm emission in Bi/Tm<sup>3+</sup> co-doped fluorogermanate glasses. **Optical Materials Express**, v. 5(6), p. 1250-1258, 2015.
28. HAU, T. M. et al. Infrared broadband emission of bismuth–thulium co-doped lanthanum–aluminum–silica glasses. **Journal of luminescence**, v. 132(6), p. 1353-1356.
29. SHENG, Q.; WANG, X.; CHEN, D. Enhanced Broadband 2.0 μm Emission and Energy Transfer Mechanism in Ho–Bi Co-Doped Borophosphate Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95(10), p. 3019-3021, 2012.
30. XU, B. et al. Ultrabroadband near-infrared luminescence and efficient energy transfer in Bi and Bi/Ho co-doped thin films. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2(14), p. 2482-2487, 2014.
31. HAU, T. M. et al. Near-infrared broadband luminescence and energy transfer in Bi–Tm–Er co-doped lanthanum aluminosilicate glasses. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73(9), p. 1182-1186, 2012.
32. PENG, M. et al. Ultrabroad NIR luminescence and energy transfer in Bi and Er/Bi co-doped germanate glasses. **Optics express**, v. 19(21), p. 20799-20807, 2011.
33. PETERKA, P. et al. Estimation of energy transfer parameters in thulium-and ytterbium-doped silica fibers. **Photonics, Devices, and Systems IV. Spie**, v. 7138, p. 380-385, 2008.
34. PETERKA, P. et al. Theoretical modeling of fiber laser at 810 nm based on thulium-doped silica fibers with enhanced <sup>3</sup>H<sub>4</sub> level lifetime. **Optics express**, v. 19(3), p. 2773-2781, 2011.
35. TRUONG, V. G. et al. Optical properties of thulium-doped chalcogenide glasses and the uncertainty of the calculated radiative lifetimes using the Judd-Ofelt approach. **JOSA B**, v. 23(12), p. 2588-2596, 2006.
36. VISWANATH, C. D. et al. Near-infrared and upconversion luminescence of Tm<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-doped oxyfluorosilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 507, p. 1-10, 2019.

37. ZHU, Y. et al. Concentration dependent structural, thermal and luminescence properties in  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  doped tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 507, p. 19-29, 2019.
38. XU, R. et al. Investigation on broadband near-infrared emission and energy transfer in  $\text{Er}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$  codoped germanate glasses. **Optical Materials**, v. 33(3), p. 299-302, 2011.
39. ZHOU, D. et al. NIR broadband luminescence and energy transfer in  $\text{Er}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ -co-doped tellurite glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 481(1-2), p. 881-884, 2009.
40. CHEN, D. et al. Broadband near-infrared emission from  $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  co-doped nanostructured glass ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 101(11), p. 113511, 2007.
41. FU, W. et al. Enhancing 1.8  $\mu\text{m}$  emission from ultra-broadband Tm-Bi-Er tri-doped fluorotellurite glasses for fiber amplifiers and near-infrared lasers. **Ceramics International**, v. 45(12), p. 14691-14696.
42. HUANG, L. et al. Broadband emission in  $\text{Er}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$  codoped tellurite fibre. **Optics Express**, v. 12(11), p. 2429-2434, 2004.
43. MIGUEL, A. et al. Effect of  $\text{Tm}^{3+}$  codoping on the near-infrared and upconversion emissions of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{TeO}_2-\text{ZnO}-\text{ZnF}_2$  glasses. **Journal of luminescence**, v. 154, p. 136-141, 2014.
44. SHEN, X. et al. Broadband flat near-infrared emission from tellurite glass doped with  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and Ag NPs. **Optics & Laser Technology**, v. 129, p. 106264, 2020.
45. SHEN, X. et al. Green and red upconversion emission and energy-transfer between  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  ions in tellurite glasses. **Physics Letters A**, v. 332(1-2), p. 101-106, 2004.
46. RIVERA, V. A. G. et al. Green-to-red light tuning by up-conversion emission via energy transfer in  $\text{Er}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ -codoped germanium-tellurite glasses. **Journal of non-crystalline solids**, v. 392, p. 45-50, 2014.
47. KÜMMERLEN, J. et al. Enhanced dye fluorescence over silver island films: analysis of the distance dependence. **Molecular Physics**, v. 80(5), p. 1031-1046, 1993.
48. PILLONNET, A. et al. Coupling distance between  $\text{Eu}^{3+}$  emitters and Ag nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 100(15), p. 153115, 2012.
49. EINSTEIN, A. The photoelectric effect. **Ann. Phys**, v. 17, p. 4, 1905.
50. YANG, D. et al.  $\text{K}^+ - \text{Na}^+$  ion-exchanged sodium magnesium aluminum germanate glass waveguide amplifier operating in the first telecommunications window. **Journal of Applied Physics**, v. 108, p. 116101, 2010.
51. YANG, D. L. et al. Radiative transitions and optical gains in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped acid-resistant ion exchanged germanate glass channel waveguides. **JOSA B**, v. 26(2), p. 357-363.
52. BALDA, R. et al. Effect of concentration on the infrared emissions of  $\text{Tm}^{3+}$  ions in lead niobium germanate glasses. **Optical Materials**, v. 28(11), p. 1253-1257, 2006.
53. OHISHI, Y. et al. Optical properties of erbium and thulium co-doped in tellurite glasses for the S + C band optical amplification. **Active and Passive Optical Components for WDM Communications V. SPIE**, v. 6014, p. 356-364, 2005.
54. SWETHA, B. N. et al. Silver nanoparticles enhanced photoluminescence and the spectroscopic performances of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in sodium lanthanum borate glass host: Effect of heat treatment. **Ceramics International**, v. 47(15), p. 21212-21220, 2021.
55. MENG, S. et al. High performance of near-infrared emission for S-band amplifier from  $\text{Tm}^{3+}$ -doped bismuth glass incorporated with Ag nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 224, p. 117313, 2020.

56. DA SILVA, D. M. Produção e caracterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de érbio para aplicações em fotônica, 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
57. HARTIG, S. M. Basic image analysis and manipulation in ImageJ. *Current protocols in molecular biology*. **Current protocols in molecular biology**, v. 102(1), p. 14-15, 2013.
58. DAI, X. D. et al. Extended Finnis–Sinclair potential for bcc and fcc metals and alloys. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18(19), p. 4527, 2006.
59. KASSAB, L. R. P.; DA SILVA, D. M. Metal nanostructures for photonics. **Elsevier**, v. 12, n. Kassab, L. R. P. e De Araujo, C. B., p. 225-248, 2018.