

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola Politécnica

RENATO MITIO GUNJI

SÃO PAULO

2022

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola Politécnica

RENATO MITIO GUNJI

Síntese e caracterização de compósitos metal-dielétrico com vidros TeO<sub>2</sub>-ZnO dopados com íons de Ho<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> e nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e Ag para dispositivos de luz sintonizáveis no visível e geração de luz branca

VERSÃO CORRIGIDA

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

Área de concentração: Microeletrônica

Orientador (a): Profa. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

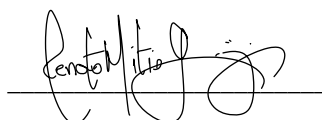
SÃO PAULO  
2022

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

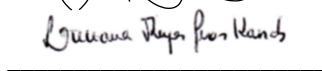
Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 20 de dezembro de 2022

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



#### Catálogo-na-publicação

Gunji, Renato Mitio

Síntese e caracterização de compósitos metal-dielétrico com vidros TeO<sub>2</sub>-ZnO dopados com íons de Ho<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> e nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e Ag para dispositivos de luz sintonizáveis no visível e geração de luz branca / R. . M. Gunji -- versão corr. -- São Paulo, 2022.  
90 p.

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

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

Nome: Gunji, Renato Mitio

Título: Síntese e caracterização de compósitos metal-dielétrico com vidros TeO<sub>2</sub>-ZnO dopados com íons de Ho<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> e nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e Ag para dispositivos de luz sintonizáveis no visível e geração de luz branca.

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

Aprovado em: 25/11/2022

Banca Examinadora

Profa. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

Instituição: Faculdade de Tecnologia de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra. Ana Neilde Rodrigues da Silva

Instituição: Escola Politécnica de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Vanessa Duarte Del Cacho

Instituição: Faculdade de Tecnologia de São Paulo

Julgamento: Aprovado



## **Agradecimentos**

À ilustríssima Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab pela paciência, dedicação, atenção e apoio dado ao longo deste trabalho.

Ao Me José Augusto Martins Garcia, auxiliar docente do Laboratório de Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO), pela ajuda e paciência. Agradeço pelos momentos de aula e filosofia que tivemos nesse último ano.

À Me Camila Dias da Silva Bordon pelo auxílio em todas as caracterizações ópticas realizadas e pelos momentos de risadas.

Ao Me. Daniel K. Kumada pela colaboração nas medidas de luminescência e momentos de risadas.

Ao Mestre Marcos Nishimura, pelos momentos de descontração, auxílio e amizade.

Ao Guilherme Mattos, pela parceria e apoio contínuo. Foi uma honra poder realizar o mestrado na mesma época.

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

Aos colegas Augusto Amaro, Evellyn Santos Magalhães, Filipe de Oliveira Pereira Delboni, Maylon Miranda Martins e Murilo. Agradeço a todos vocês pela amizade, apoio, incentivo e paciência comigo durante a pesquisa.

Especialmente para a minha parceira da vida, Lika Nakahara, por TUDO, não tenho palavras para descrever.

À minha família, pelo apoio constante, apesar da distância.

Ao LNNano/CNPEM pelo uso do microscópio eletrônico de transmissão

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

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

“逸材の花より  
挑み続け咲いた一輪が美しい  
乱暴に敷き詰められた  
トゲだらけの道も  
本気の僕だけに現れるから  
乗り越えてみせるよ”

(紅蓮華 - Lisa)

## Resumo

Este trabalho possui interesse em dar continuidade a uma linha de pesquisa de bastante peso no âmbito da ciência e fotônica. Tem como objetivo principal estudar a produção e a caracterização de amostras vítreas de telurito dopadas com íons de hólmio, túlio e itérbio, nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e de prata (Ag) para aplicações com dispositivos de luz branca e sintonizáveis na região do visível. As amostras foram produzidas pela técnica de fusão seguida de resfriamento rápido e caracterizadas por medidas de absorção, luminescência com excitação em 980 nm para diversas potências de excitação e microscopia eletrônica de transmissão. Pelas medidas de absorção foi possível identificar a incorporação dos íons de terras-raras na forma trivalente; pelas medidas de luminescência foi estudada a influência das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e de na obtenção da luz branca e na sintonização de luz na região do visível. A identificação das referidas nanopartículas e estrutura cristalina foi feita por análises de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons, respectivamente. Embora todas tenham apresentado emissão na região próxima à do branco, para uma dada potência de excitação, destaca-se a amostra com Ag, com tratamento adicional de 12 horas. Observa-se ainda para todas as amostras, sintonização de luz na região do visível do espectro eletromagnético compreendida entre o azul e o laranja. Cabe ainda acrescentar que, dentre todas as amostras, a que apresenta maior sintonização foi a amostra com  $\text{TiO}_2$ . Foi corroborada a participação de 2 fótons associadas às transições ( $^5\text{F}_4; ^5\text{S}_2$ )  $\rightarrow$   $^5\text{I}_8$  e  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  dos íons de  $\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  e  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$  dos íons de  $\text{Tm}^{3+}$ , respectivamente; a participação de 3 fótons associada à transição do  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  dos íons de  $\text{Tm}^{3+}$  também pôde ser comprovada. Os resultados obtidos mostram que as presentes amostras têm diversas aplicações para fotônica, como lasers, displays e dispositivos para luz branca.

Palavras-chaves: fotônica, érbio, itérbio, germanato, titânia ( $\text{TiO}_2$ ).



## Abstract

This work is interested in continuing a line of research of considerable weight in the field of science and photonics. Its main objective is to study the production and characterization of glassy tellurite samples doped with holmium, thulium and ytterbium ions, TiO<sub>2</sub> and silver (Ag) nanoparticles for applications with white light and tunable devices in the visible region. The samples were produced by the melting technique followed by rapid cooling and characterized by measurements of absorption, luminescence with excitation at 980 nm for different excitation powers and transmission electron microscopy. Through the absorption measurements, it was possible to identify the incorporation of rare-earth ions in the trivalent form; through luminescence measurements, the influence of TiO<sub>2</sub> and Ag nanoparticles on obtaining white light and on light tuning in the visible region was studied. The identification of the aforementioned nanoparticles and crystalline structure was performed by transmission electron microscopy and electron diffraction analysis, respectively. Although all of them showed emission in the region close to the white, for a given excitation power, the sample with Ag, and with additional treatment of 12 hours showed the best performance for that purpose. It is also observed for all samples, light tuning in the visible region of the electromagnetic spectrum between blue and orange; it should also be added that, among all the samples, the one with the greatest tuning is the sample with TiO<sub>2</sub>. It was corroborated the participation of 2 photons associated with the transitions (<sup>5</sup>F<sub>4</sub>; <sup>5</sup>S<sub>2</sub>) → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> and <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub> of Ho<sup>3+</sup> and of Tm<sup>3+</sup> ions and <sup>5</sup>F<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> of Tm<sup>3+</sup> ions, respectively; the participation of 3 photons associated with the <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> transition of Tm<sup>3+</sup> ions could also be proven. The results obtained show that the present samples have several applications for photonics, such as lasers, displays and white light devices.

Keywords: photonics, erbium, ytterbium, germanate, titania (TiO<sub>2</sub>).

## SUMÁRIO

1	Introdução .....	22
2	Objetivos .....	23
3	Revisão bibliográfica .....	23
3.1	Vidro e sua definição.....	23
3.1.1	Formação de Vidros .....	24
3.1.2	Vidros de Telurito .....	25
3.2	Terras-raras.....	27
3.2.1	Processo de conversão Ascendente (Up Conversion).....	28
3.2.2	Transferência de energia entre íons de $\text{Yb}^{+3}$ , $\text{Tm}^{+3}$ $\text{Ho}^{+3}$ .....	28
3.3	Nanopartículas metálicas e a plasmônica.....	30
3.4	Nanopartícula de Titânia .....	32
3.5	Resultados do Grupo e da Literatura.....	34
3.5.1	Vidros de Germanato de alumínio .....	34
3.5.2	Vidros de Germanato de antimônio .....	35
3.5.3	Vidros de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ .....	36
3.5.4	Vidros de Telurito: $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ .....	39
3.5.5	Vidros de Telurito: $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ .....	42
3.5.6	Vidros Telurito: TBZLN.....	43
3.5.7	Vidros Telurito: $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ .....	44
3.5.8	Vidros Telurito Bismuto .....	46
4	Metodologia .....	47
4.1	Produção de Amostras.....	47
4.1.1	Pesagem dos Reagentes .....	48
4.1.2	Fusão .....	49
4.1.3	Derramamento.....	50
4.1.4	Recozimento.....	51
4.1.5	Polimento e corte .....	51
4.2	Caracterização por Absorção.....	55
4.3	Caracterização de Emissão .....	56
4.3.1	Diagrama de Cromaticidade.....	57
4.4	Microscopia eletrônica de Transmissão (TEM) .....	60
5	Resultados e Discussões.....	61
5.1	Resultados das amostras com $\text{AgNO}_3$ .....	62
5.1.1	Medidas de Absorção.....	62

5.1.2	Emissão.....	62
5.1.3	Resultados de microscopia eletrônica de transmissão das amostras com TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho e 0,5% AgNO <sub>3</sub> .....	70
5.1.4	Determinação de número de fótons nos processos de transferência de energia.....	71
5.2	Resultados das amostras com TiO <sub>2</sub> .....	73
5.2.1	Absorção.....	73
5.2.2	Emissão.....	73
5.2.3	Resultados de microscopia eletrônica de transmissão para amostras de TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho e 0,5% TiO <sub>2</sub> .....	84
5.2.4	Determinação de número de fótons nos processos de transferência de energia.....	84
6	Conclusão .....	86
7	Publicações .....	87
8	Referências .....	87

## LISTA DE FIGURAS

Figura - 3.1 Arranjo atômico cristalino e amorfo .....	24
Figura - 3.2 Esquema gráfico de temperatura para uma substância formadora de vidro mostrando quatro estados distintos: líquido (L), líquido super resfriado, vidro, e cristal. ....	25
Figura - 3.3 Célula unitária do poliedro $\alpha$ -TeO <sub>2</sub> [23] .....	26
Figura - 3.4 Estruturas do óxido de telúrio em sistemas vítreos: (a) TeO <sub>4</sub> bi pirâmide trigonal; (b) TeO <sub>3</sub> <sup>+1</sup> ; (c) TeO <sub>3</sub> pirâmide trigonal [22]. .....	27
Figura - 3.5 Níveis de energia entre íons de Yb <sup>+3</sup> , Tm <sup>+3</sup> Ho <sup>+3</sup> [34]. .....	29
Figura - 3.6 Ilustração do efeito do campo local.....	31
Figura - 3.7 Estruturas cristalinas das fases rutilo e anatase de TiO <sub>2</sub> [41]. .....	32
Figura - 3.8 Espectros de fotoluminescência normalizados de anatase e rutilo TiO <sub>2</sub> . Os comprimentos de onda de excitação foram de 340 e 390 nm para anatase de TiO <sub>2</sub> rutilo, respectivamente. [46] .....	33
Figura 3.9 Diagrama de cromaticidade indicando as coordenadas de cores da amostra GeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Na <sub>2</sub> O dopada com íons de Tm <sup>3+</sup> , Ho <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> [3]. .....	34
Figura 3.10 Diagrama de cromaticidade das amostras A, B, C e D [6]. .....	35
Figura 3.11 Sintonização da luz visível da amostra D [6]. .....	36
Figura 3.12 Espectro de luminescência de vidros PbO-GeO <sub>2</sub> dopados com íons de terras raras (em porcentagem de peso) :0,9% Ho <sup>3+</sup> / 0,6% Tm <sup>3+</sup> / 3,2% Yb <sup>3+</sup> com 1% em peso de AgNO <sub>3</sub> [52]. .....	37
Figura 3.13 Espectro de luminescência de vidros PbO-GeO <sub>2</sub> dopados com íons de terras-raras (em porcentagem de peso) :0,65% Ho <sup>3+</sup> / 0,6% Tm <sup>3+</sup> / 3,2% Yb <sup>3+</sup> com 2.5% em peso de AgNO <sub>3</sub> [52]. .....	37
Figura 3.14 Diagrama de cromaticidade das amostras constituídas de 1% em peso de AgNO <sub>3</sub> . A amostra sem AgNO <sub>3</sub> também é representada para melhor comparação [52]. .....	38
Figura 3.15 Diagrama de cromaticidade das amostras constituídas de 2.5% em peso de AgNO <sub>3</sub> . A amostra sem AgNO <sub>3</sub> também é representada para melhor comparação [52]. .....	38
Figura 3.16 Coordenadas de cromaticidade (CIE) de vidros de telurito dopados com diferentes concentrações de íons Ho <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> [53]. .....	41
Figura 3.17 Sintonização de cor com potência de bombeamento variável para a amostra H005T025Y2 [53]. .....	42
Figura 3.18 Espectros de conversão ascendente de vidro telurito codopado Ho <sup>3+</sup> , Tm <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> em excitação de 798 nm [54]. .....	43
Figura 3.19 Diagrama de cromaticidade das amostras produzidas. [55] .....	44
Figura 3.20 Emissão das amostras produzidas [56]. .....	45
Figura 3.21 Diagrama de cromaticidade das amostras produzidas [56]. .....	46
Figura 3.22 Diagrama de cromaticidade para diferentes potências de excitação (da direita para a esquerda): 236, 367, 504, 641, 778 e 913 [2]. .....	47
Figura 4.1 Processo de produção do vidro e foto da primeira amostra produzida. ....	48
Figura 4.2 Imagens dos béqueres utilizados .....	49
Figura 4.3 Imagem da balança utilizada .....	49
Figura 4.4 Ilustração de um cadinho de alumina com reagente sendo colocado no forno para fusão. ....	50
Figura 4.5 Derramamento do vidro fundido .....	51
Figura 4.6 Molde de latão polido .....	51
Figura 4.7 Politriz utilizada no polimento .....	52
Figura 4.8 (A) Lixas d'água e (B) granulometria (320, 400, 1200, 2000). .....	53
Figura 4.9 (a) Paquímetro digital; (b) Ferramenta de corte .....	54
Figura 4.10 Dimensão da amostra. ....	54

Figura 4.11 (A) Suspensão de óxido de alumínio de 1 $\mu\text{m}$ ; (B) Feltro utilizado no polimento final.....	55
Figura 4.12 Detector de absorção .....	56
Figura 4.13 Esquema do arranjo experimental utilizado para medidas de emissão .....	57
Figura 4.14 Diagrama de cromaticidade [57].....	58
Figura 4.15 CIE funções cromáticas [58].....	59
Figura 4.16 Triângulo do diagrama CIE.....	59
Figura 4.17 Aplicações diversas e respectivos comprimentos de onda [59]. .....	60
Figura 4.18 Foto do equipamento TEM JEM2100.....	61
Figura 5.1 Resultados da absorção da amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho com e sem 0,5% $\text{AgNO}_3$ .....	62
Figura 5.2 Emissão das amostras TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho com e sem 0,5% $\text{AgNO}_3$ (para diferentes tratamentos) para potência de 79,02mW. ....	63
Figura 5.3 Diagrama de cromaticidade e respectivas coordenadas da matriz referência TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho.....	64
Figura 5.4 Emissão das amostras TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho com 0,5% $\text{AgNO}_3$ (sem tratamento adicional), variando a potência do laser de excitação. ....	65
Figura 5.5 Emissão das amostras TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho com 0,5% $\text{AgNO}_3$ (sem tratamento adicional), variando a potência do laser de excitação; o inset mostra o espectro para as menores potencias (1,95-10,86 mW) .....	66
Figura 5.6 Diagrama de cromaticidade e respectivas coordenadas da amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho com 0,5% $\text{AgNO}_3$ , sem tratamento de 12h, variando a potência do laser de excitação; Foto da amostra .....	67
Figura 5.7 Sequência de imagens da amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho com 0,5% $\text{AgNO}_3$ 0h, variando a potência.....	67
Figura 5.8 Emissão da amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho e 0,5% $\text{AgNO}_3$ , tratada por 12h, variando a potência do laser de excitação. ....	68
Figura 5.9 Emissão das amostras TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho com 0,5% $\text{AgNO}_3$ , tratada por 12h, variando a potência do laser de excitação; o inset mostra o espectro para as menores potencias (1,95-12,91 mW). ....	69
Figura 5.10 Diagrama de cromaticidade e respectivas coordenadas da amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho e 0,5% $\text{AgNO}_3$ , tratada por 12h variando a potência do laser de excitação. ....	70
Figura 5.11 Imagem de TEM obtida a partir das amostras contendo Ag.....	70
Figura 5.12 Intensidade da luminescência em função da potência do laser para a matriz referência TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho .....	71
Figura 5.13 Intensidade de luminescência em função da potência do laser para a amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho e 0,5% $\text{AgNO}_3$ , sem tratamento de 12h. ....	72
Figura 5.14 Intensidade da luminescência em função da potência do laser para a amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho e 0,5% $\text{AgNO}_3$ , tratada por 12h.....	72
Figura 5.15 Resultados de absorção da amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho com e sem 0,5% $\text{TiO}_2$ .....	73
Figura 5.16 Emissão da amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho com e sem 0,5% $\text{TiO}_2$ (para diferentes tratamentos) para potência de 79,02mW .....	74
Figura 5.17 Emissão da amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho e 0,5% $\text{TiO}_2$ , sem tratamento de 12h, variando a potência do laser. ....	75
Figura 5.18 Emissão da amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho com 0,5% $\text{TiO}_2$ , sem tratamento de 12h, variando a potência do laser de excitação; o inset mostra o espectro para as menores potencias (1,95 – 10,86 mW).....	76

Figura 5.19 Diagrama de cromaticidade da amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho e 0,5% TiO <sub>2</sub> , sem tratamento de 12h, variando a potência do laser. ....	77
Figura 5.20 Emissão da amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho e 0,5% TiO <sub>2</sub> , tratada por 12h, variando a potência do laser. ....	78
Figura 5.21 Emissão das amostras TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho com 0,5% TiO <sub>2</sub> , tratada por 12h, variando a potência do laser de excitação; o inset mostra o espectro para as menores potências (1,95-10,86 mW). ....	79
Figura 5.22 Coordenada de cromaticidade da amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho e 0,5% TiO <sub>2</sub> , tratada por 12h. ....	80
Figura 5.23 Coordenadas de cromaticidades com os melhores resultados. ....	82
Figura 5.24 Emissão dos pontos mais próximos do branco. ....	83
Figura 5.25 Gráfico de emissão por potência ....	83
Figura 5.26 Resultados da análise de TEM da amostra TZ 2% Yb 0,75 % Tm 0,1% Ho e 0,5% TiO <sub>2</sub> . ....	84
Figura 5.27 Intensidade da luminescência em função da potência do laser para a amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho e 0,5% preparada com 0,5% de TiO <sub>2</sub> , sem tratamento de 12h. ....	85
Figura 5.28 Intensidade da luminescência em função da potência do laser para a amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho preparada com 0,5% de TiO <sub>2</sub> , tratada por 12h. ....	85

## LISTA DE TABELA

Tabela 1 Íons de terras-raras.....	27
Tabela 2 Resultado das coordenadas do diagrama de cromaticidade CIE (x, y) para diferentes potências de excitação [3].....	34
Tabela 3 Concentração molar de cada amostra [6].....	35
Tabela 4 Composições nominais de vidros de telurito dopados com íons terras-raras [53]. ...	39
Tabela 5 Resultado das coordenadas do diagrama de cromaticidade de vidros de telurito TeO <sub>2</sub> – WO <sub>3</sub> –Li <sub>2</sub> O dopados com íons de terras-raras juntamente com alguns outros dados relatados para vidros dopados com Ho <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> [49]. ....	40
Tabela 6 Coordenadas do diagrama de cromaticidade para diferentes potências de excitação [2]. .....	46
Tabela 7 Amostras produzidas e suas concentrações .....	47
Tabela 8 Coordenadas de cromaticidade (x, y) dos melhores resultados e distância de cada uma delas em relação ao branco puro.....	82

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AEE	Absorção do Estado Excitado
Ag	Prata
Au	Ouro
Cfc	Cúbica de face centrada
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
cm	Centímetro
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico
DNR	Decaimento não-radiativo
FATEC-SP	Faculdade de Tecnologia de São Paulo
Fs	Femtosegundos
g	Grama
GP	PbO-GeO <sub>2</sub>
Ho / Ho <sup>3+</sup>	Hólmio
INCT	Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia
IR	<i>Infrared</i> (infravermelho)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
kV	quilovolts
LC	Luminescência Cooperativa
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
LTMFO	Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos
mm	Milímetro
mol%	<i>Mole percent</i> (mol por cento)
mW	Miliwatts
Nd / Nd <sup>3+</sup>	Neodímio
nm	Nanômetro
ns	Nanosegundo
NP	Nanopartícula metálica
SC	Sensibilização Cooperativa
Si	Silício
TE	Transferência de Energia



TEM / MET transmissão)	<i>Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopia eletrônica de
Ti	Titânio
Tm / Tm <sup>3+</sup>	Túlio
TR/TRs	Terra-rara / Terras-raras
TZ	TeO <sub>2</sub> -ZnO
u.a.	Unidade Arbitrária
UC	<i>Up conversion</i> (Conversão ascendente)
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
VIS	Visível
Yb / Yb <sup>3+</sup>	Itérbio
wt%	<i>Weight percent</i> (peso por cento)
µm	Micrômetro

## 1 INTRODUÇÃO

O trabalho em questão tem como objetivo a produção e a caracterização de amostras vítreas com composição  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  dopadas com íons de túlio, hólmio e itérbio e nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{AgNO}_3$  para geração de luz branca.

O amplo interesse em dispositivos com emissões no infravermelho e no visível deve-se a aplicações em metrologia, telecomunicações, sensoriamento remoto, entre outros. Dentre os diversos materiais estudados com o objetivo de desenvolver tais dispositivos encontram-se matrizes vítreas e cristalinas dopadas com íons de terras-raras. No Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da FATEC-SP têm sido produzidas e caracterizadas inúmeras composições de vidros germanatos e teluritos com íons de terras-raras.

No que diz respeito aos íons de terras-raras propostos, são muitas as aplicações tecnológicas possíveis que motivam a pesquisa em questão em função das emissões de luz com comprimentos de onda nas regiões do azul, verde e vermelho do espectro eletromagnético para dispositivos RGB além da possibilidade de geração de luz branca.

O grupo mostrou com êxito a geração de luz branca em vidros germanato dopados com íons de  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  [1].

Cabe acrescentar algumas composições da literatura que geraram luz branca em vidros dopados com  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  (% peso): Telurito Bismuto (7,5% $\text{Li}_2\text{O}$ , 7,5% $\text{K}_2\text{O}$ , 5% $\text{BaO}$ , 5% $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e 75% $\text{TeO}_2$ ) [2], Alumino Germanato (23% $\text{Na}_2\text{O}$ , 3% $\text{MgO}$ , 22% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 52% $\text{GeO}_2$ ) [3], Oxifluoreto (30% $\text{SiO}_2$ , 15% $\text{GeO}_2$ , 15% $\text{AlO}_{1.5}$ , 3% $\text{TiO}_2$ , 5% $\text{YF}_3$ , 32% $\text{PbF}_2$ ) [4], Telurito Bismuto (70% $\text{TeO}_2$ , 15% $\text{GeO}_2$ , 10% $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 5% $\text{K}_2\text{O}$ ) [5], Germanato de Antimônio (30% $\text{GeO}_2$ , 15% $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 55% [ $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ]) [6].

Passamos a descrever a motivação do uso da presente matriz. Efeitos de memória foram observados em filmes finos de  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  com nanopartículas de Au [7]. Ação laser na mesma composição dopada com diferentes concentrações de  $\text{Nd}^{3+}$  foi também reportada [8]. Mais recentemente foi mostrada aplicação com laser randômico, um dos primeiros trabalhos da literatura que apresentou vidros dopados para o referido fim [9]. Guias de onda foram produzidos usando a técnica da escrita com laser de femtosegundo (fs) nesta matriz e demonstraram aplicação para amplificadores em 1064 nm [10]. O uso desta matriz dopada com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e nanopartículas de prata foi reportado para cobertura de células solares de Si e aumento de suas eficiências [11]. Aumento considerável da emissão de íons de  $\text{Tm}^{3+}$  com

nanopartículas de prata também comprovaram a eficácia do hospedeiro para nucleação de nanopartículas metálicas [12].

O trabalho está organizado da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentado os objetivos desta pesquisa; no capítulo 3 é apresentado a revisão bibliográfica, a qual contém os principais conceitos que dão embasamento teórico para o presente estudo; o capítulo 4 apresenta os materiais e métodos utilizados no decorrer da pesquisa para o preparo e caracterização das amostras vítreas; o capítulo 5 é apresentado os resultados e discussões obtidos; e por fim, no capítulo 6 é exposto as conclusões finais.

## **2 OBJETIVOS**

Este trabalho tem como objetivo a produção e caracterização de amostras vítreas com composição de  $\text{TeO}_2$ -ZnO dopadas com íons de túlio, hólmio e itérbio e nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e/ou  $\text{AgNO}_3$  para aplicações com dispositivos de luz branca e sintonizáveis na região do visível. As amostras são produzidas pela técnica de fusão seguida de resfriamento rápido e caracterizadas por medidas de absorção, luminescência, com excitação em 980 nm, para diversas potências de excitação e microscopia eletrônica de transmissão. Pelas medidas de absorção identifica-se a incorporação das terras-raras na forma trivalente e, pelas de luminescência, a influência das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e de Ag na obtenção da luz branca e na sintonização de luz na região do visível. A identificação das referidas nanopartículas (tamanho e forma) e estrutura cristalina é feita por análises de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons, respectivamente.

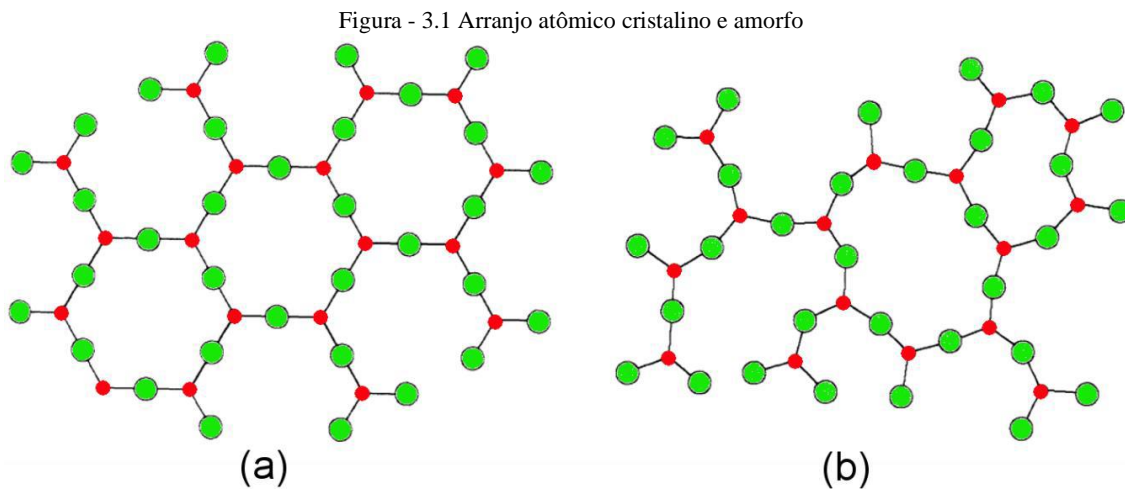
## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 Vidro e sua definição**

Estudos comprovam que peças de vidro foram encontradas por volta de 3000 a.C. no antigo Egito, tendo indícios que a descoberta e manufatura datam aproximadamente no ano 4500 a.C. na província da Mesopotâmia. Vidros que eram compostos basicamente de  $\text{Na}_2\text{CaO}$  -  $\text{SiO}_2$ , sendo utilizados até os dias de hoje em vidros comuns [13]. Vidros naturais, tais como obsidiana e âmbar, existem há muito tempo antes da emergência da vida na terra [14].

Vidros ou materiais vítreos estão compreendidos em uma ampla variedade de substâncias que, geralmente associados a substâncias inorgânicas, em temperatura ambiente parecem estar no estado sólido proporcionado por sua rigidez mecânica [15].

Outros consideram o vidro como um sólido não cristalino ou sólido amorfo, que não apresenta periodicidade ou ordenamento tridimensional de longo alcance. A Figura - 3.1 mostra a diferença entre arranjos atômicos cristalino (a) e amorfo (b) [15].



Fonte: Autor

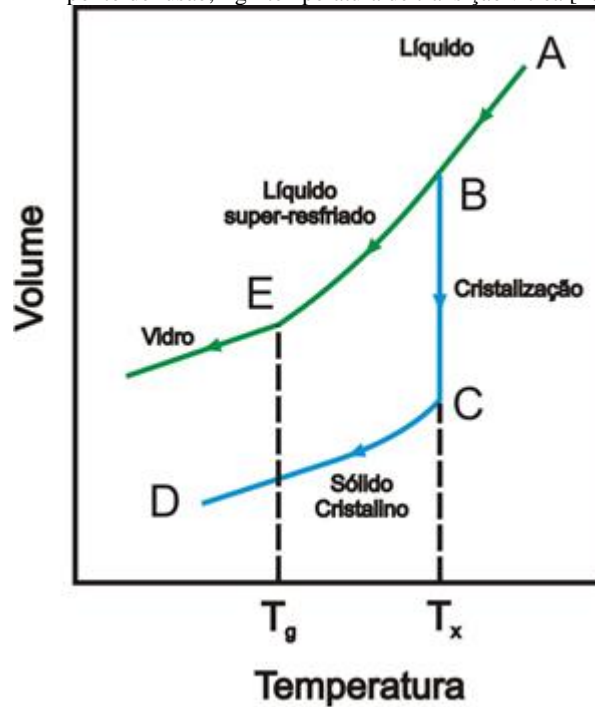
Porém, há uma descrição alternativa, mais recente e elaborada que explica melhor as propriedades gerais de um vidro: "Vidro se trata de estado condensado da matéria, de não equilíbrio e não cristalino, que exibe a transição vítrea. A estrutura do vidro é similar à estrutura de seu líquido super-resfriado precursor, e relaxa espontaneamente em direção ao estado de super-resfriado. Apresentando uma tendência a sofrer cristalização num tempo suficientemente longo". [16].

### 3.1.1 Formação de Vidros

Para a formação do vidro ocorre o fenômeno de transição vítrea ( $T_g$ ) que corresponde a uma faixa de temperatura em que o material está entre o estado sólido e líquido (Figura - 3.2). Considerando a técnica melt quenching na qual a massa é fundida completamente e depois rapidamente resfriada, é possível observar a ocorrência da transição vítrea analisando a variação do volume do material em relação a diminuição de temperatura, bem como o efeito de cristalização. Para que seja formado o vidro, a cristalização deve ser evitada [17,18,19].

Figura - 3.2 Esquema gráfico de temperatura para uma substância formadora de vidro mostrando quatro estados distintos: líquido (L), líquido super resfriado, vidro, e cristal.

$T_m$  = ponto de fusão,  $T_g$  = temperatura de transição vítrea [16].

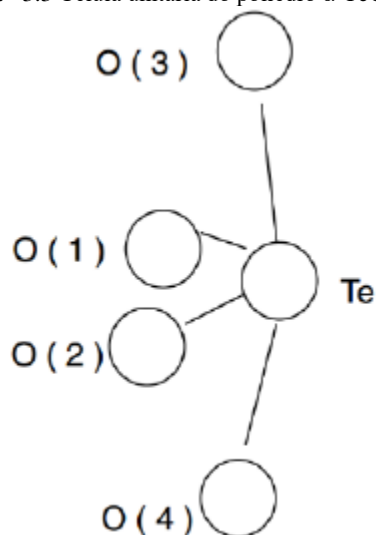


Fonte: ZANOTTO, Edgar D.; MAURO, John C. (Adaptado).

### 3.1.2 Vidros de Telurito

Teluritos são vidros produzidos com dióxido de telúrio ( $\text{TeO}_2$ ) como formador de rede, mas o  $\text{TeO}_2$  não é um típico formador de vidro podendo cristalizar facilmente, e por isso para a formação de vidro exige a presença de outros elementos químicos que impeçam a cristalização [20,21].

Os vidros de telurito começaram a ser melhor estudados inicialmente por Barandy em 1957, que relacionou sua estrutura com a estrutura dos poliedros do cristal do óxido de telúrio e observou a predominância da estrutura do paratelurito ( $\alpha\text{-TeO}_2$ ) piramidal nos vidros teluritos [22,23,24], conforme a Figura - 3.3.

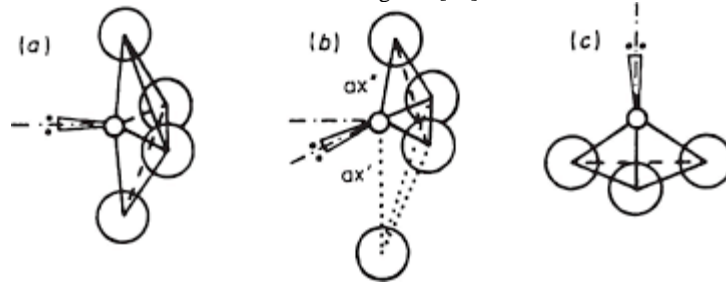
Figura - 3.3 Célula unitária do poliedro  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> [23]

Fonte: El-Mallawany, R. A. [23].

Dessa forma, desde os anos 50 até os dias de hoje diversos grupos têm estudado as propriedades estruturais, elétricas e ópticas destes vidros, com o objetivo de se obter novas aplicações tecnológicas [23,25,26]. Os teluritos possuem: baixa energia de fônon ( $\sim 600$  a  $850 \text{ cm}^{-1}$ ) e uma larga janela de transmissão ( $0,35 \sim 0,5 \text{ }\mu\text{m}$ ), alto índice de refração ( $1,8 \sim 2,3$ ) associado a elevada massa atômica dos elementos e a alta polarizabilidade [20], boa estabilidade química, térmica e mecânica, baixo ponto de fusão ( $\sim 800^\circ\text{C}$ ) [27], baixa temperatura de transição vítrea ( $300$  a  $360^\circ\text{C}$ ) e excelente solubilidade de íons de terras-raras [27]. Devido a estas propriedades, os vidros de telurito possuem aplicações em dispositivos ópticos, tais como, lasers [28], fibras ópticas [25], dispositivos fotônicos, eletroquímicos e optoeletrônicos [20,23,25,26,29].

A formação da estrutura vítrea do telurito é mais facilmente obtida com a adição de elementos óxidos formadores de vidros, como o óxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_3$ ) e o óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), ou com elementos modificadores de rede [21]. Com relação à estrutura da rede de sistema vítreo contendo  $\text{TeO}_2$ , é sabido que a adição de outros elementos é feita a partir da região quimicamente mais ativa da rede e rompe as ligações das bipirâmides trigonais, fazendo com que o óxido de telúrio passe de  $\text{TeO}_4$  para  $\text{TeO}_3^+$  e depois para  $\text{TeO}_3$ , na forma de pirâmide trigonal, como mostra Figura - 3.4. Com isto, a densidade e o índice de refração diminuem, mas esta diminuição pode ser menor ou maior, dependendo do peso atômico, estrutura ou polarização do elemento químico que está sendo adicionado [30,31].

Figura - 3.4 Estruturas do óxido de telúrio em sistemas vítreos: (a)  $\text{TeO}_4$  bi pirâmide trigonal; (b)  $\text{TeO}_3^{+1}$ ; (c)  $\text{TeO}_3$  pirâmide trigonal [22].



Fonte: Kozhukharov, V.; Bürger, H.; Neov, S.; Sidzhimov, B. (1986) [22].

### 3.2 Terras-raras

A classificação dos íons terras-raras é utilizada para um grupo de 14 elementos encontrados na natureza. Seus íons são de grande interesse devido a propriedades óticas que eles agregam quando utilizados. A raridade destes íons se deve não a sua abundância, mas sim a dificuldade de sua separação nos minerais onde se encontram presentes. Seu estado mais estável é na forma de íons trivalentes (3+), o que acaba sendo também a sua forma mais adotada nos dispositivos em que seu uso é interessante.

Na tabela periódica, encontram-se na família dos lantanídeos, indo do Cério (de número atômico 58) até o Lutécio (número atômico de 71).

A Tabela 1 de terras-raras apresenta a distribuição eletrônica das terras-raras que constituem esta família e seus estados fundamentais.

Tabela 1 Íons de terras-raras

Número Atômico	Íons terra-rara	Configuração eletrônica nas camadas mais externas	Estado Fundamental
58	Cério, $\text{Ce}^{3+}$	$4d^{10}4f^15s^2[\text{Xe}]5p^66s^2$	$^2F_{5/2}$
59	Praseodímio, $\text{Pr}^{3+}$	$4d^{10}4f^35s^2[\text{Xe}]5p^66s^2$	$^3H_4$
60	Neodímio, $\text{Nd}^{3+}$	$4d^{10}4f^45s^2[\text{Xe}]5p^66s^2$	$^4I_{9/2}$
61	Promécio, $\text{Pm}^{3+}$	$4d^{10}4f^55s^2[\text{Xe}]5p^66s^2$	$^5I_4$
62	Samário, $\text{Sm}^{3+}$	$4d^{10}4f^65s^2[\text{Xe}]5p^66s^2$	$^6H_{5/2}$
63	Európio, $\text{Eu}^{3+}$	$4d^{10}4f^75s^2[\text{Xe}]5p^66s^2$	$^7F_0$
64	Gadolínio, $\text{Gd}^{3+}$	$4d^{10}4f^85s^2[\text{Xe}]5p^66s^2$	$^8S_{7/2}$
65	Térbio, $\text{Tb}^{3+}$	$4d^{10}4f^95s^2[\text{Xe}]5p^66s^2$	$^7F_6$
66	Disprósio, $\text{Dy}^{3+}$	$4d^{10}4f^{10}5s^2[\text{Xe}]5p^66s^2$	$^6H_{15/2}$
67	Hólmio, $\text{Ho}^{3+}$	$4d^{10}4f^{11}5s^2[\text{Xe}]5p^66s^2$	$^5I_8$
68	Érbio, $\text{Er}^{3+}$	$4d^{10}4f^{12}5s^2[\text{Xe}]5p^66s^2$	$^4I_{15/2}$
69	Túlio, $\text{Tm}^{3+}$	$4d^{10}4f^{13}5s^2[\text{Xe}]5p^66s^2$	$^3H_6$
70	Itérbio, $\text{Yb}^{3+}$	$4d^{10}4f^{14}5s^2[\text{Xe}]5p^66s^2$	$^2F_{7/2}$
71	Lutécio, $\text{Lu}^{3+}$	$4d^{10}4f^{14}5s^2[\text{Xe}]5p^66s^2$	$^1S_0$

As camadas 4f das terras-raras são incompletas. Suas transições eletrônicas para essas camadas têm muitas aplicações, desde que estejam na forma trivalente. Nota-se que uma camada chamada xênon (Xe) que é opticamente inativa é formada pelos elétrons mais externos dos íons de TR's.

A camada 4f interna do xênon não é preenchida com 14 elétrons. Então esses elétrons são levados por absorção da radiação eletromagnética para níveis vazios e estas transições de elétrons originam os espectros de emissão e absorção das TRs.

A camada 4f é blindada pelos elétrons e pelas camadas 5p e 6s, que conseqüentemente apresentam interação fraca com o campo ligante e suas bandas de emissão e absorção são estreitas [32].

### 3.2.1 Processo de conversão Ascendente (Up Conversion)

Este processo ocorre quando a energia de excitação é menor do que a de emissão. Há vários tipos de conversão ascendente para a emissão visível. Dentre eles os mais usados são: absorção do estado excitado, conversão ascendente por transferência de energia, sensibilização cooperativa e luminescência cooperativa.

- Absorção do estado excitado - ocorre quando um íon ao absorver um fóton passa a ocupar um nível intermediário; em seguida absorve outro fóton ocupando um nível maior. Ao decair ele emite um fóton com maior energia e menor comprimento de onda [33].

- Conversão ascendente por transferência de energia- ocorre quando um íon excitado por um fóton é levado para o nível intermediário, e a partir desse nível interage com um segundo íon que já esteja no nível intermediário. Se um deles decair, transfere a energia para o outro levando-o para o nível maior e este por sua vez ao decair emite um fóton com energia maior que a usada na excitação [34].

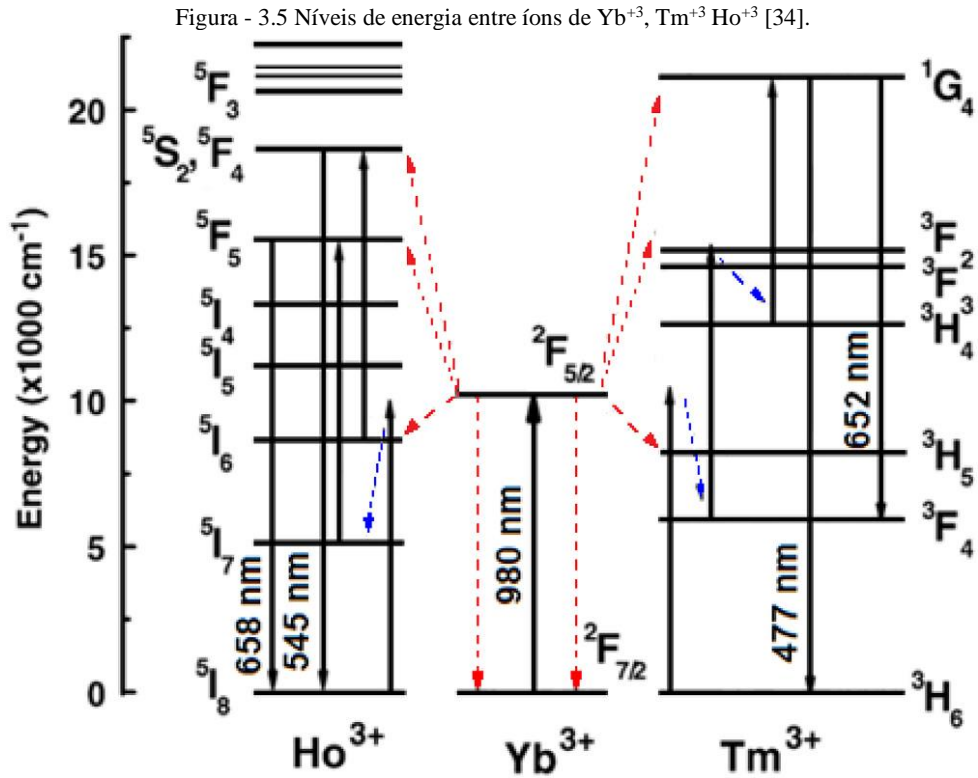
- Sensibilização cooperativa- dois íons que decaem do nível intermediário excitam outro íon, que por sua vez é levado ao nível de energia maior.

- Luminescência cooperativa- dois íons que interagem entre si decaem simultaneamente e emitem um fóton com o dobro de energia da transição realizada.

### 3.2.2 Transferência de energia entre íons de $\text{Yb}^{+3}$ , $\text{Tm}^{+3}$ $\text{Ho}^{+3}$

A seguir apresentamos o processo de transferência de energia entre íons de  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .





Fonte: Produção e caracterização de vidros de óxidos de metais pesados dopados com terras-raras e nanopartículas metálicas [34].

O processo de conversão ascendente está ilustrado na Figura - 3.5. Sabe-se que a transição energética do  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $^2F_{7/2}$  para  $^2F_{5/2}$ , tem seção de choque maior do que as transições do  $\text{Tm}^{3+}$  e do  $\text{Ho}^{3+}$ . Assim quando a amostra é excitada com o laser de 980 nm, os íons de  $\text{Yb}^{3+}$  absorvem eficientemente a radiação infravermelha. Devida à grande concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ , a transferência de energia (TE) dos íons do estado excitado de  $\text{Yb}^{3+}$  para os íons de  $\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  torna-se um processo predominante que contribui para a luminescência da conversão ascendente.

O não casamento de energia dos eventos de transferência de energia são compensados pela emissão de fótons. No caso dos íons  $\text{Ho}^{3+}$ , a emissão do verde é decorrente de dois eventos consecutivos de TE do estado excitado do itérbio:  $\text{Yb}^{3+}$  em seu estado excitado de  $^2F_{5/2}$   $\xrightarrow{TE} \text{Ho}^{3+}(^5I_6) \xrightarrow{TE \text{ do } \text{Yb}^{3+}} \text{Ho}^{3+}(^5F_4) \xrightarrow{\text{Emissão de Luz}} \text{Ho}^{3+}(^5I_8)$ , voltando ao seu estado fundamental, com a emissão em torno de 545 nm.

Os íons  $\text{Ho}^{3+}$  podem contribuir para a emissão centrada em torno de 658 nm, de acordo com as seguintes etapas que incluem o decaimento não-radiativo (DNR) entre vizinhos níveis:  $\text{Ho}^{3+}(^5I_6) \xrightarrow{DNR} \text{Ho}^{3+}(^5I_7) \xrightarrow{TE \text{ do } \text{Yb}^{3+}} \text{Ho}^{3+}(^5F_5) \xrightarrow{\text{Emissão de Luz}} \text{Ho}^{3+}(^5I_8)$ .

No caso dos íons de  $\text{Tm}^{3+}$ , a luminescência ocorre em torno de 475 nm e 652 nm e são associadas a  ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  e  ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ , respectivamente.

O estado  ${}^1\text{G}_4$  é populado através do seguinte caminho:  $\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{5/2}) \xrightarrow{TE} \text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_5) \xrightarrow{DNR} \text{Tm}^{3+}({}^3\text{F}_4) \xrightarrow{TE \text{ do } \text{Yb}^{3+}} \text{Tm}^{3+}({}^3\text{F}_2) \xrightarrow{DNR} \text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_4) \xrightarrow{TE \text{ do } \text{Yb}^{3+}} \text{Tm}^{3+}({}^1\text{G}_4)$ .

A emissão a 658 nm é atribuída aos íons  $\text{Ho}^{3+}$  (transição  ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_6$ ).

Para um mecanismo de conversão ascendente de frequências que ainda não atingiu a saturação, o sinal de fluorescência  $I_{UC}$ , é proporcional a uma  $P^n$ .

$$I_{UC} \propto P_{exc}^n$$

onde  $n = 2, 3, 4, \dots$  é o número de fótons que participam do processo de conversão ascendente de frequências [35,36,37,38] e  $P$  é a potência de excitação do laser de excitação.

Experimentalmente, mede-se a intensidade da emissão referente à conversão ascendente de frequências para diferentes potências de excitação. Os dados são colocados em um gráfico com escala logarítmica. Os resultados experimentais são, em seguida, ajustados por uma reta cuja inclinação corresponde ao número de fótons que participam do processo de conversão ascendente ( $n$ ). Os valores podem sofrer desvios dos exatos valores de  $n$  devido a processos de decaimento não-radiativos e aos efeitos de saturação.

O fenômeno da conversão ascendente de frequências atrai bastante a atenção, devido às suas diversas aplicações, como conversores de luz infravermelho para o visível, armazenamento óptico de dados, displays coloridos, dispositivos fotônicos e diagnóstico médico, entre outros [39].

### 3.3 Nanopartículas metálicas e a plasmônica

Plasmônica é a ciência nova que estuda a interação da radiação com as nanopartículas metálicas.

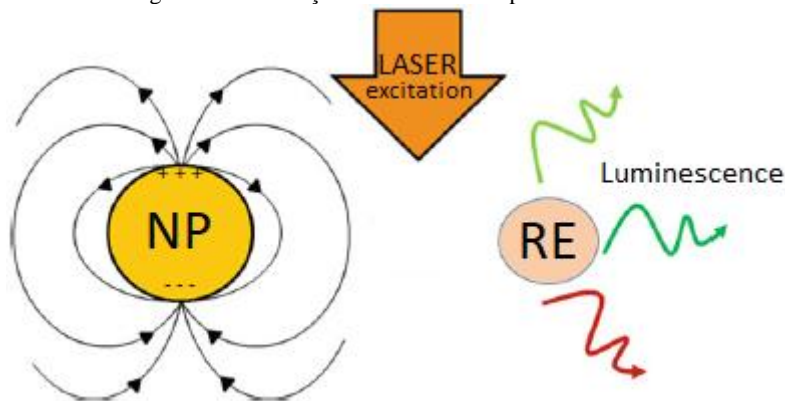
Plasmons superficiais são as oscilações coletivas dos elétrons livres das camadas superficiais das partículas metálicas decorrentes da interação delas com o campo eletromagnético e cujas frequências de oscilação (frequência de ressonância) dependem do metal, tamanho, forma e hospedeiro.

Passamos a discorrer sobre os efeitos das nanopartículas metálicas na luminescência dos íons de terras-raras. [38]

- Aumento do campo local

Na presença do campo elétrico associado à radiação incidente surge separação de cargas (dipolo) e campo elétrico local intenso (campo local em torno das nanopartículas). Quando os íons das terras-raras se aproximam deste campo local a luminescência pode ser aumentada, o que depende de vários fatores tais como: distância entre íons de terras-raras e nanopartículas, hospedeiro, concentração das nanopartículas e tamanho e forma das nanopartículas. O efeito do aumento do campo local é significativo para distâncias compreendidas entre 5 e 20 nm entre os íons de terras-raras e as NPs metálicas.

Figura - 3.6 Ilustração do efeito do campo local



Fonte: Adaptado PRASSAD, P. N. (2004) [40].

Assim as nanopartículas de prata podem então favorecer a luminescência final, aumentando a densidade de íons de terras-raras excitados como vimos em trabalhos anteriores [11,32,38] nos quais foi demonstrado aumento de luminescência de diversos íons de terras-raras.

- Transferência de energia entre os íons de terras-raras e as nanopartículas metálicas

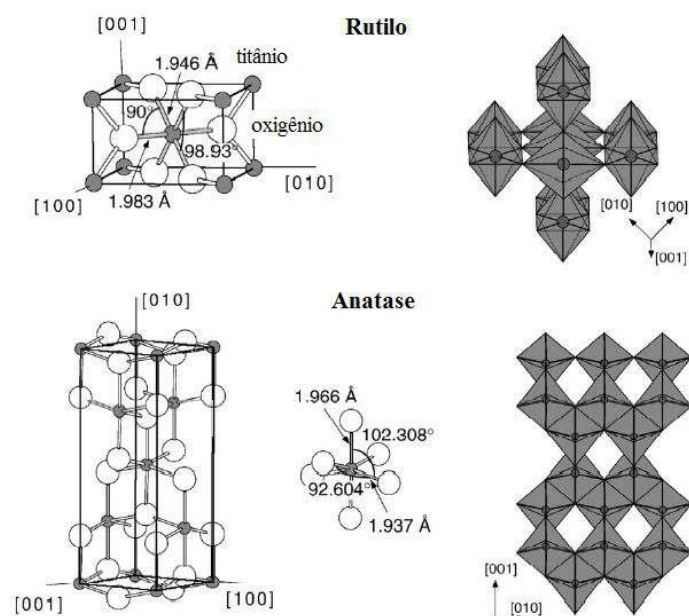
– Pode ocorrer transferência de energia não radiativa dos íons de terras-raras para as nanopartículas metálicas e conseqüente diminuição da luminescência, para distâncias entre íons de terras-raras e nanopartículas inferiores a 5 nm. Para distâncias maiores do que 5 nm pode ocorrer transferência de energia radiativa das nanopartículas metálicas para os íons de terras-raras desde que a frequência de excitação esteja próxima à frequência de ressonância dos plasmons.

Cabe acrescentar que o maior aumento da luminescência ocorre quando as frequências de excitação e os referentes aos íons de terras-raras estiverem próximas à frequência de ressonância dos plasmons.

### 3.4 Nanopartícula de Titânia

Nanopartículas cristalinas de  $\text{TiO}_2$  podem ser encontradas em 2 fases: anatase e rutilo. No presente trabalho, como será visto, foram observadas na fase anatase.

Figura - 3.7 Estruturas cristalinas das fases rutilo e anatase de  $\text{TiO}_2$  [41]



Fonte: The surface science of titanium dioxide [40].

Assim, o efeito do aumento da luminescência visto neste estudo, não pode ser atribuído a plasmon do Ti, que se encontra em 700 nm e que foi observado na literatura em vidro de silicato [42], que pode ser fundido a 1600°C, temperatura necessária para quebrar da ligação com oxigênio. No nosso vidro isto não ocorre pois o vidro é fundido a temperatura inferior (~1000°C) e por isto não há formação de NPs de Ti, o que já foi inclusive comprovado pelas medidas de TEM, em vidros germanato com íons de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  [43]. Neste caso, o aumento da luminescência foi atribuído a colocação de íons de  $\text{Er}^{3+}$  em sítios de baixa simetria dos nanocristais de  $\text{TiO}_2$ ; o aumento da temperatura favoreceu esta situação pois maior concentração de NPs de  $\text{TiO}_2$  foram criadas. Tal efeito foi também reportado para íons de  $\text{Eu}^{3+}$  [44].

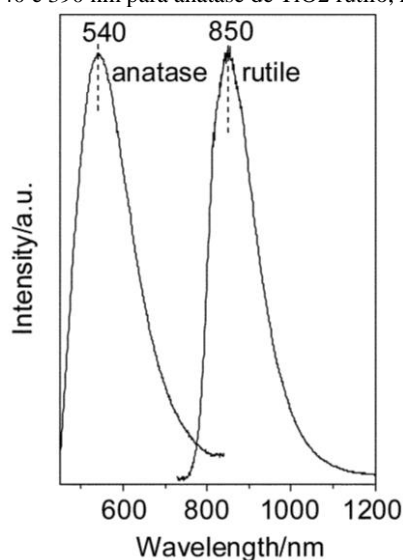
Os íons de terras-raras do presente trabalho estão em sítios de baixa simetria devido a presença de nanocristais de  $\text{TiO}_2$  que provavelmente estão na fase anatase, pois o tratamento se deu em temperaturas inferiores a 500°C (o rutilo é formado em temperaturas superiores). Vários trabalhos da literatura já discutiram estes efeitos [45].

O  $\text{TiO}_2$  anatase pode luminescer no visível em ~540 nm; isto ocorre em função de vacâncias de oxigênio e neste caso há a possibilidade de transferência de energia do  $\text{TiO}_2$  para

terras-raras [46]. Estes defeitos podem desaparecer com o tratamento térmico. Isto ocorre no nosso trabalho, ou seja, a anatase sem armadilhas, e, portanto, sem emissão de luz, e sem possibilidade de transferir energia para íons de  $\text{Er}^{3+}$ . Cabe ressaltar ainda que na fase rutilo a emissão se dá em 850 nm, como mostra a Figura - 3.8 [47]. A presença do rutilo pode causar a diminuição da luminescência de íons de terras-raras como visto na literatura [48], o que também não ocorreu no estudo em questão.

Outra questão a ser discutida refere-se a presença dos íons de terras-raras nas nanopartículas cristalinas de  $\text{TiO}_2$ ; quando isto ocorre temos bandas muito estreitas [49] associadas às luminescências dos íons de terras-raras pelo fato de estarem em hospedeiro cristalino. Conforme será visto a inclusão das referidas nanopartículas não alterou a largura das bandas associadas às emissões dos íons de terras-raras que se mantiveram idênticas às amostras sem  $\text{TiO}_2$ . Só houve aumento da intensidade da luminescência, provavelmente decorrente do posicionamento dos íons de terras-raras nos sítios de baixa simetria dos nanocristais, visto que as bandas de emissão continuaram com a mesma largura. Isto nos levou a concluir, como será visto, que a maior parte dos íons de terras-raras não está incluída em hospedeiro cristalino  $\text{TiO}_2$ , mas na região amorfa situada nas vizinhanças das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  [50,51].

Figura - 3.8 Espectros de fotoluminescência normalizados de anatase e rutilo  $\text{TiO}_2$ . Os comprimentos de onda de excitação foram de 340 e 390 nm para anatase de  $\text{TiO}_2$  rutilo, respectivamente. [46]



Fonte: Trap states and carrier dynamics of  $\text{TiO}_2$  studied by photoluminescence spectroscopy under weak excitation condition [46].

### 3.5 Resultados do Grupo e da Literatura

Passamos a discorrer sobre resultados da literatura nos quais houve geração de luz branca em vidros.

#### 3.5.1 Vidros de Germanato de alumínio

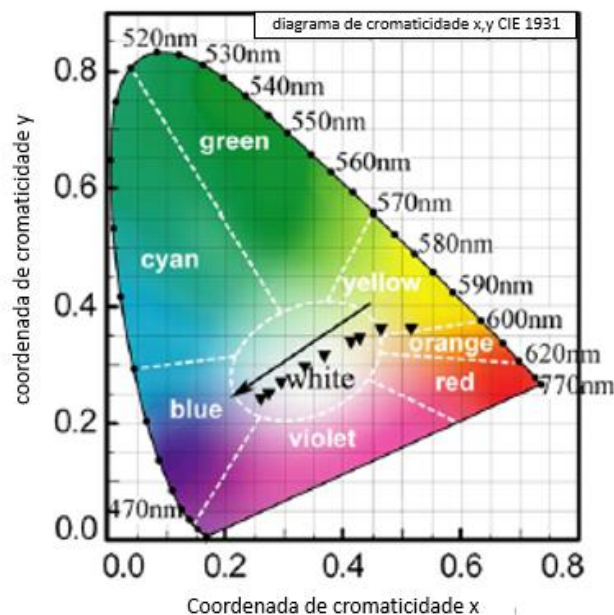
Nesse estudo da literatura [3], foi usada a composição de  $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$  dopados com íons de  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  com as seguintes concentrações de terras-raras:  $\text{Tm}^{3+}$  (0,4 mol%),  $\text{Ho}^{3+}$  (1,6 mol%) e  $\text{Yb}^{3+}$  (3,2 mol%). A Tabela 2 mostra as diferentes potências de excitação que foram aplicadas usando laser de 974 nm e as respectivas coordenadas que foram alcançadas no diagrama de cromaticidade apresentado na Figura 3.9.

Tabela 2 Resultado das coordenadas do diagrama de cromaticidade CIE (x, y) para diferentes potências de excitação [3].

Potência de excitação (mW)	x	y
37	0,516	0,364
103	0,468	0,363
171	0,429	0,347
236	0,414	0,341
367	0,369	0,318
504	0,336	0,298
641	0,296	0,271
778	0,275	0,252
913	0,262	0,243

Fonte: Adaptado Gong, H.; Yang, D.; Zhao, X.; Pun, E. Y. B.; Lin, H. (2010) [3]

Figura 3.9 Diagrama de cromaticidade indicando as coordenadas de cores da amostra  $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$  dopada com íons de  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  [3].



Fonte: Adaptado Gong, H.; Yang, D.; Zhao, X.; Pun, E. Y. B.; Lin, H. (2010) [3].

Como podemos ver não se alcançou a cor branca pura ( $x=0,33$  e  $y=0,33$ ), mas se atingiu variações de branco com o aumento da excitação; o valor mais próximo do branco foi obtido usando para o laser de excitação a potência 504 mW que está no ponto  $x=0,336$ ,  $y=0,298$ .

### 3.5.2 Vidros de Germanato de antimônio

Neste estudo foi utilizado um vidro com a seguinte composição (% mol): 30%GeO<sub>2</sub>, 15%Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 55% [Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>] dopado com íons de Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>. Foram feitas quatro amostras com diferentes concentrações molares de terras-raras, como mostra a Tabela 3:

Tabela 3 Concentração molar de cada amostra [6]

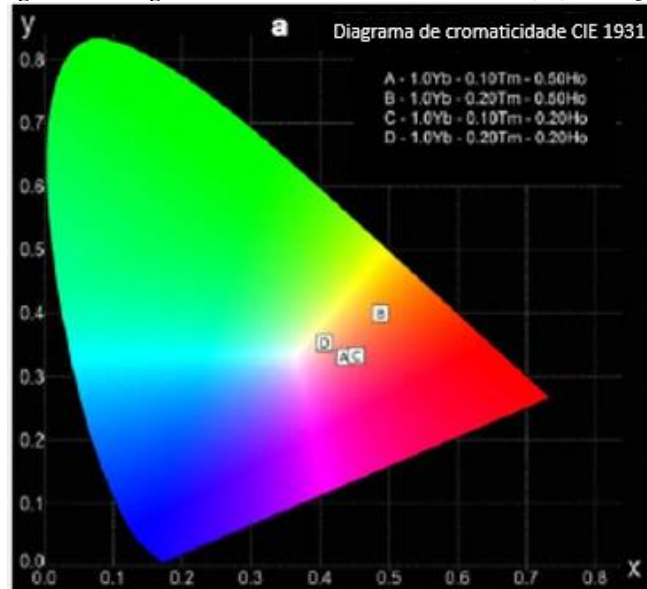
Rótulo do Vidro	Concentração molar (mol. %)			TM <sup>3+</sup> /Ho <sup>3+</sup> Razão
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
A	1	0,1	0,5	0,2
B	1	0,2	0,5	0,4
C	1	0,1	0,2	0,5
D	1	0,2	0,2	1,0

Fonte: Žmojda, J.; [6].

A Figura 3.10 apresenta os resultados do diagrama de cromaticidade para as diferentes amostras produzidas.

Destaca-se o vidro dopado com a composição molar D (mais próxima ao branco puro) com as seguintes coordenadas:  $x=0,4075$  e  $y=0,3522$  [6].

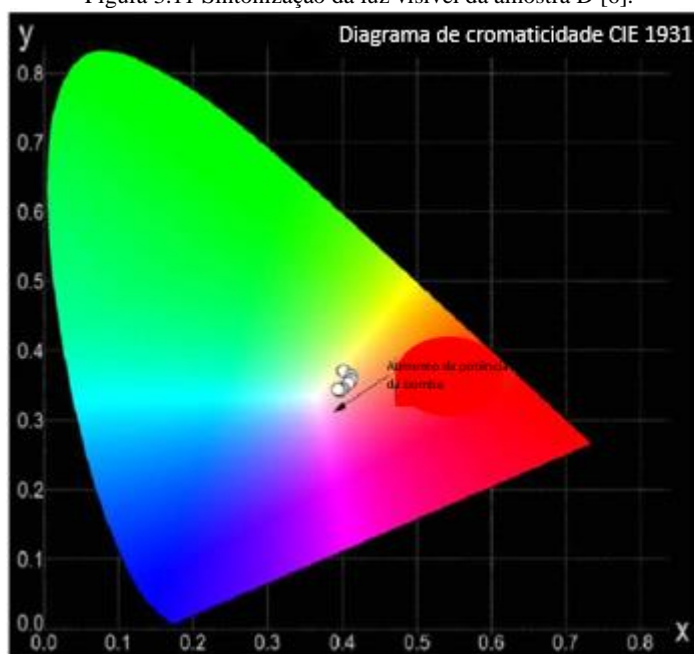
Figura 3.10 Diagrama de cromaticidade das amostras A, B, C e D [6].



Fonte: Žmojda, J.; [6].

Como a composição molar D foi a que apresentou o resultado mais próximo ao branco puro, foi alterada a potência de excitação do laser (Figura 3.11) que demonstrou sintonização da luz visível para potências variáveis com deslocamento para região do amarelo. De acordo com a Figura 3.11 a potência que permite maior aproximação do branco puro é dada por 2 W cujas coordenadas são  $x = 0,3934$  e  $y = 0,3433$ .

Figura 3.11 Sintonização da luz visível da amostra D [6].



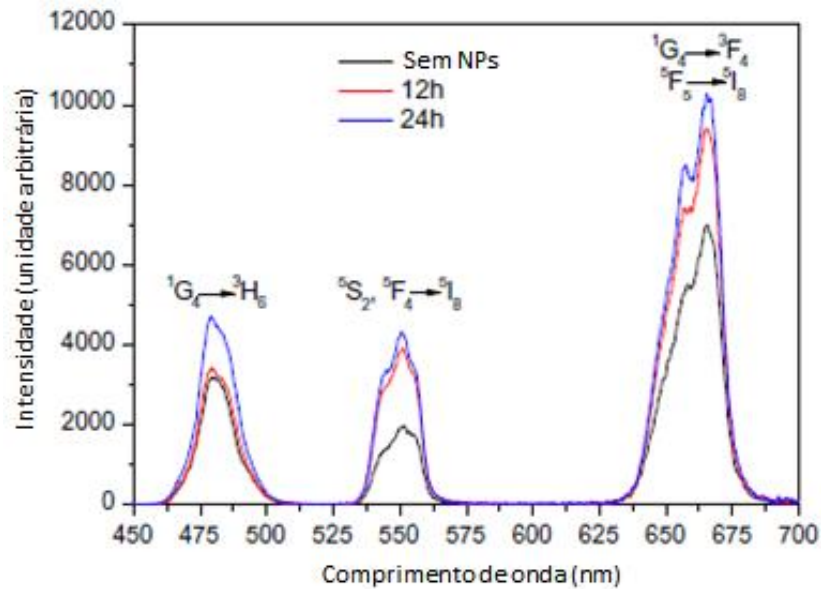
. Fonte: Žmojda, J.; [6].

### 3.5.3 Vidros de GeO<sub>2</sub>-PbO

As Figura 3.12 e Figura 3.13, retiradas de publicações anteriores do grupo, representam o comportamento do espectro de luminescência de duas amostras de vidros PbO-GeO<sub>2</sub> dopados com diferentes concentrações de íons Ho<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> quando em presença de diferentes concentrações nanopartículas de prata. As medições foram realizadas em amostras submetidas a diferentes tempos de tratamento térmico (0, 12 e 24 horas) sob uma excitação de 200 mW à 980 nm [52].

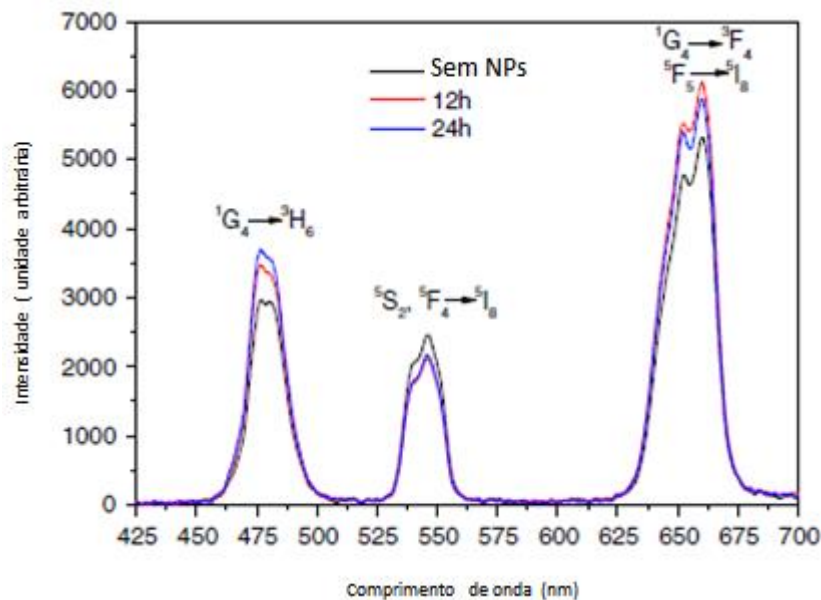


Figura 3.12 Espectro de luminescência de vidros PbO-GeO<sub>2</sub> dopados com íons de terras raras (em porcentagem de peso) :0,9%Ho<sup>3+</sup>/ 0,6%Tm<sup>3+</sup>/ 3,2%Yb<sup>3+</sup> com 1% em peso de AgNO<sub>3</sub> [52].



Fonte: Camilo, M. E. [52].

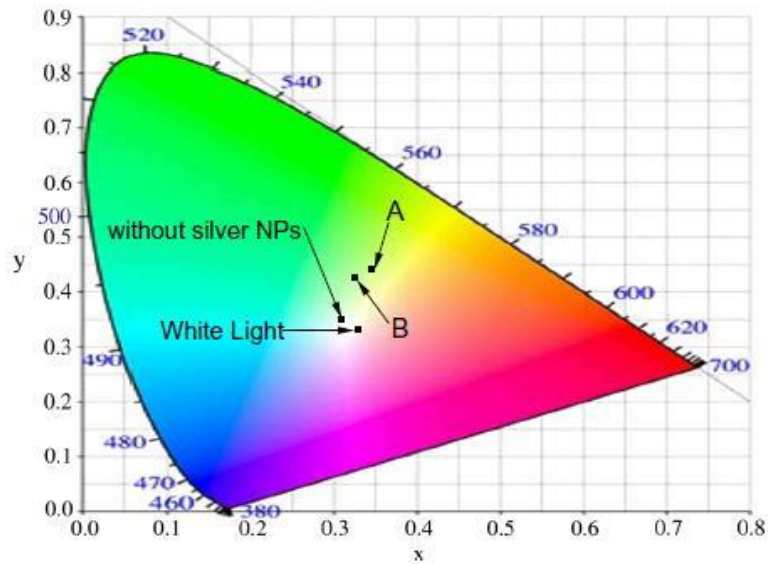
Figura 3.13 Espectro de luminescência de vidros PbO-GeO<sub>2</sub> dopados com íons de terras raras (em porcentagem de peso) :0,65%Ho<sup>3+</sup> / 0,6%Tm<sup>3+</sup>/ 3,2%Yb<sup>3+</sup> com 2,5% em peso de AgNO<sub>3</sub> [52].



Fonte: Camilo, M. E. [52].

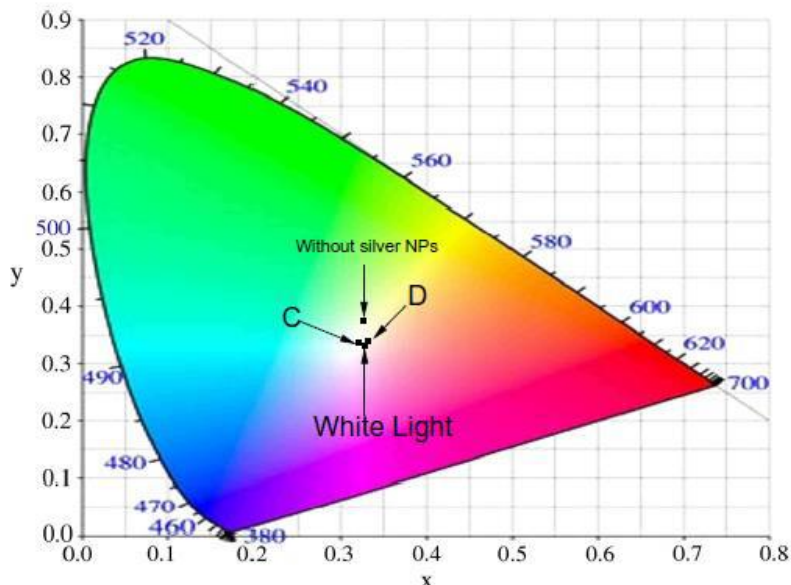
A seguir são mostrados os referidos diagramas de cromaticidade (Figura 3.14 e Figura 3.15). Notamos que para a amostra com 1,0 wt% de AgNO<sub>3</sub> temos emissão na região do amarelo esverdeado e do amarelo para diferentes tratamentos. Porém ao ser utilizado 2,5% peso de AgNO<sub>3</sub> há produção de luz branca. Estes resultados mostram possibilidade de controlar emissão de luz por meio de nanopartículas metálicas. Somente uma combinação adequada da concentração de íons de terras-raras e nanopartículas metálicas permitiu obter luz branca pura.

Figura 3.14 Diagrama de cromaticidade das amostras constituídas de 1% em peso de  $\text{AgNO}_3$ . A amostra sem  $\text{AgNO}_3$  também é representada para melhor comparação [52].



Fonte: Camilo, M. E. [52].

Figura 3.15 Diagrama de cromaticidade das amostras constituídas de 2.5% em peso de  $\text{AgNO}_3$ . A amostra sem  $\text{AgNO}_3$  também é representada para melhor comparação [52].



Fonte: Camilo, M. E. [52].

Para as amostras constituídas de 1,0% em peso de  $\text{AgNO}_3$  observa-se as coordenadas de (0,34 e 0,44), para as amostras com 12h de tratamento, e coordenadas de (0,32 e 0,42), para as de 24h de tratamento. As amostras sem  $\text{AgNO}_3$  de referência possuem as coordenadas de (0,31 e 0,35).

Para as amostras constituídas de 2,5% em peso de  $\text{AgNO}_3$  observa-se as coordenadas de (0,32 e 0,33), para as amostras com 12h de tratamento, e (0,33 e 0,33) para as de 24h de tratamento. As amostras sem  $\text{AgNO}_3$  de referência possuem as coordenadas de (0,32 e 0,37).

Este foi um dos primeiros trabalhos que mostrou a influência das nanopartículas nas emissões de luz branca utilizando íons de  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  [52].

### 3.5.4 Vidros de Telurito: $TeO_2-WO_3-Li_2O$

Neste estudo, vidros de telurito do sistema (% mol)  $(50-x) TeO_2-25WO_3-25Li_2O-xRE$  (RE:  $Ho^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) foram sintetizados para investigar a geração de luz branca através de conversão ascendente de energia [53].

Três conjuntos diferentes de amostras foram preparados. Em cada conjunto a concentração de dois íons de terras-raras diferentes foi mantida constante, enquanto o terceiro foi variado. As amostras preparadas, seus códigos e composições nominais são apresentados na Tabela 4 [53].

Tabela 4 Composições nominais de vidros de telurito dopados com íons terras-raras [53].

Conjuntos de Amostras	Código das amostras	Composições Nominais (mol.%)			$Ho^{3+}/Tm^{3+}$ Razão	$Tm^{3+}/Ho^{3+}$ Razão
		$Ho_2O_3$	$Tm_2O_3$	$Yb_2O_3$		
<b>Amostra de Cruzamento</b>	H005T02Y2	0,05	0,20	2,0	0,25	4,0
<b>1ºset</b>	H01T02Y2	0,10	0,20	2,0	0,50	2,0
	H02T02Y2	0,20	0,20	2,0	1,00	1,0
<b>2ºset</b>	H005T025Y2	0,05	0,25	2,0	0,20	5,0
	H005T05Y2	0,05	0,50	2,0	0,10	10,0
	H005T075Y2	0,05	0,75	2,0	0,07	15,0
	H005T1Y2	0,05	1,00	2,0	0,05	20,0
<b>3ºset</b>	H005T002Y05	0,05	0,20	0,5	0,25	4,0
	H005T02Y4	0,05	0,20	4,0	0,25	4,0

Fonte: Vahedigharehchopogh, N. (2019) [53].

A Tabela 5 apresenta as coordenadas referentes ao diagrama de cromaticidade [53] e comparação com outros vidros da literatura.

Tabela 5 Resultado das coordenadas do diagrama de cromaticidade de vidros de telurito  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Li}_2\text{O}$  dopados com íons de terras-raras juntamente com alguns outros dados relatados para vidros dopados com  $\text{Ho}^{3+} / \text{Tm}^{3+} / \text{Yb}^{3+}$  [49].

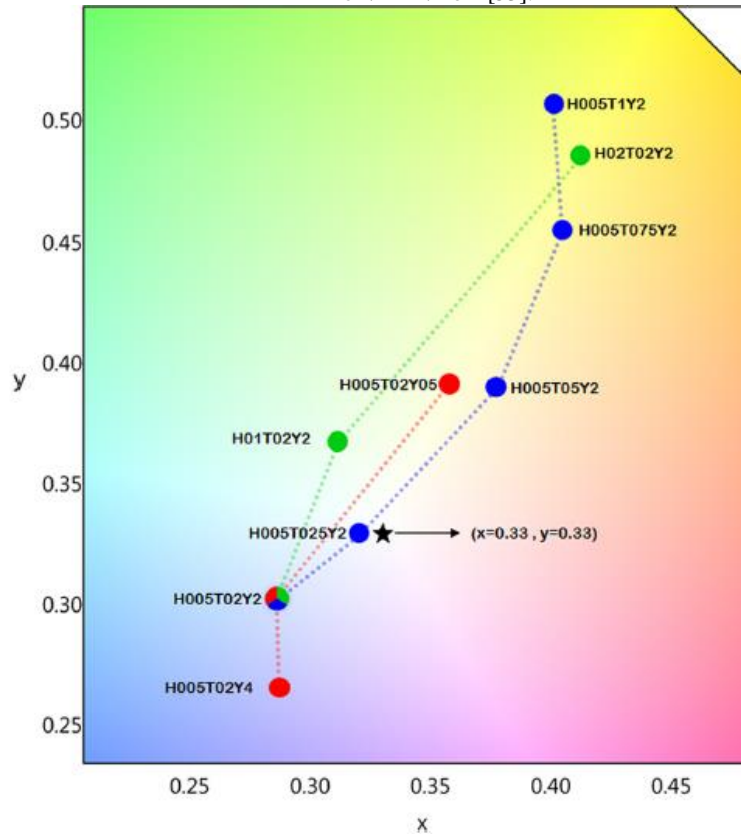
<b>Código das amostras</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Pureza (%)</b>
<b>H005T02Y2</b>	0,29	0,30	18,9
<b>H01T02Y2</b>	0,31	0,37	7,6
<b>H02T02Y2</b>	0,41	0,49	69,7
<b>H005T025Y2</b>	0,32	0,33	4,7
<b>H005T05Y2</b>	0,38	0,39	30,4
<b>H005T075Y2</b>	0,41	0,46	58,1
<b>H005T1Y2</b>	0,40	0,51	73
<b>H005T002Y05</b>	0,36	0,39	24,9
<b>H005T02Y4</b>	0,29	0,27	23,1
<b>Telurito</b>	0,32	0,31	-
<b>Germanato de Alumínio</b>	0,34	0,30	-
<b>Telurito</b>	0,40	0,59	-
<b>Telurito</b>	0,32	0,33	-
<b>Telurito</b>	0,35	0,34	-
<b>Telurito</b>	0,32	0,33	-
<b>Germanato de Antimônio</b>	0,34	0,32	-
<b>Germanato de Antimônio</b>	0,41	0,35	-
<b>Germanato de Chumbo</b>	0,31	0,35	-

Fonte: Vahedigharehchopogh, N. (2019) (adaptado).[53].

Na Tabela 5 foram adicionadas outras amostras da literatura com a intenção de comparar os resultados obtidos em outros vidros dopados com íons de  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ .

As coordenadas de cor para diferentes concentrações de íons  $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  são ilustradas no diagrama de cromaticidade na Figura 3.16. Como visto claramente na Figura 3.16, as coordenadas de cor ( $x=0,32$ ,  $y=0,33$ ) da amostra H005T025Y2 estão muito próximas do branco puro ( $x=0,33$ ,  $y=0,33$ ) [53].

Figura 3.16 Coordenadas de cromaticidade (CIE) de vidros de telurito dopados com diferentes concentrações de íons  $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [53].

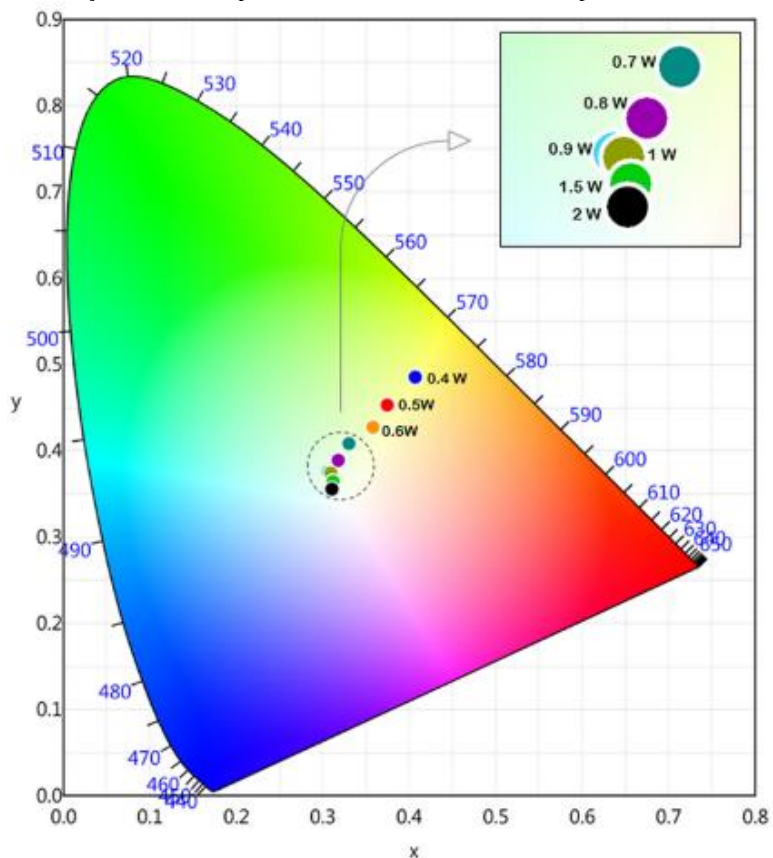


Fonte: Vahedigharehchopogh, N. (2019) [53].

Foi detectado que com o incremento da potência de excitação de 0,4 para 2 watts, a coordenada CIE se deslocou ao longo da região inferior esquerda do diagrama de cromaticidade. Dentre todas as amostras estudadas, a emissão branca da amostra H005T025Y2 ( $x=0,32$  e  $y=0,33$ ) foi a mais próxima da luz branca pura [53].

Portanto, a amostra H005T025Y2 foi selecionada para ser exposta a um feixe de laser de 980 nm com diferentes potências para investigar seus efeitos. Estes resultados estão na Figura 3.17, mostrando o afastamento da região do branco puro quando a potência de bombeamento é inferior a 1W.

Figura 3.17 Sintonização de cor com potência de bombeamento variável para a amostra H005T025Y2 [53].

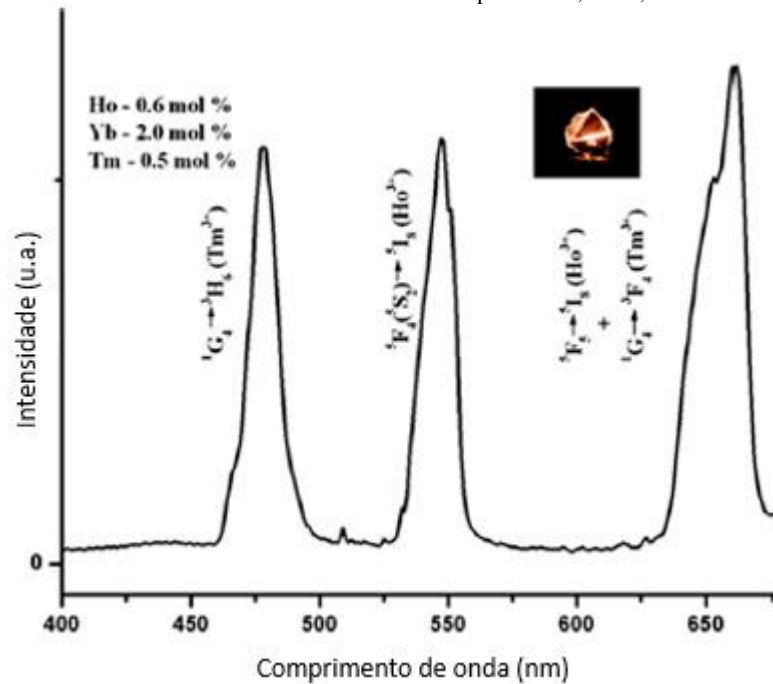


Fonte: Vahedigharehchopogh, N. (2019) [53].

### 3.5.5 Vidros de Telurito: $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$

Neste estudo foi feita uma amostra de 75%  $\text{TeO}_2$  – 25%  $\text{Li}_2\text{O}$  (% peso), usando para os íons terras-raras as concentrações da Figura 3.18. Variando a potência do laser de 100-145 mW, nota-se que, para potência de bombeamento acima de 120 mW as coordenadas de cores mostram um deslocamento para o azul e a emissão aparece verde azulada. Para potências de laser abaixo de 120 mW, a amostra emite na região do vermelho. A cor branca da luminescência emitida é facilmente observada a olho nu e uma fotografia da amostra de telurito com emissão de luz branca é exibida na inserção da Figura 3.18 [54].

Figura 3.18 Espectros de conversão ascendente de vidro telurito codopado  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  em excitação de 798 nm [54].

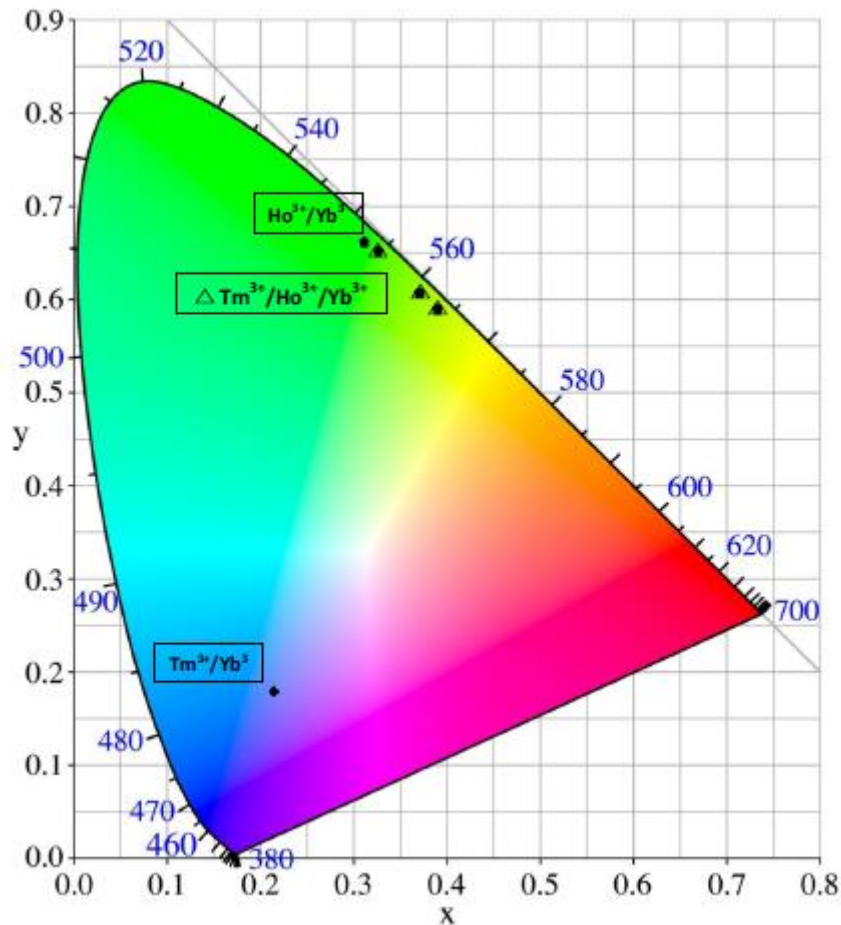


Fonte: Giri, N. K. (2008) [54].

### 3.5.6 Vidros Telurito: TBZLN

Neste trabalho, é apresentado estudos de vidros  $(76,5-x) \text{TeO}_2-4,5\text{Bi}_2\text{O}_3-5,5\text{ZnO}-10,5\text{Li}_2\text{O}-1,5\text{Nb}_2\text{O}_3$  (TBZLN) também triplamente dopados. A luminescência de conversão ascendente de vidros preparados foi investigada para excitação em 980 nm e possíveis mecanismos de transferência de energia entre íons sensibilizadores ( $\text{Yb}^{3+}$ ) e receptores ( $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ) foram discutidos. A Figura 3.19 mostra o diagrama de cromaticidade [55]. Podemos ver que não há emissão de luz branca; as coordenadas obtidas são  $(x = 0,210$  e  $y = 0,184)$  e  $(x = 0,322$  e  $y = 0,668)$  para as amostras codopadas com  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , respectivamente e  $(x = 0,334$  e  $y = 0,655)$ ,  $(x = 0,377$  e  $y = 0,613)$  e  $(x = 0,397$  e  $y = 0,593)$  para as amostras tridopadas ( $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ) com 0,1; 0,5 e 1,0 mol% de  $\text{Tm}^{3+}$ .

Figura 3.19 Diagrama de cromaticidade das amostras produzidas. [55]



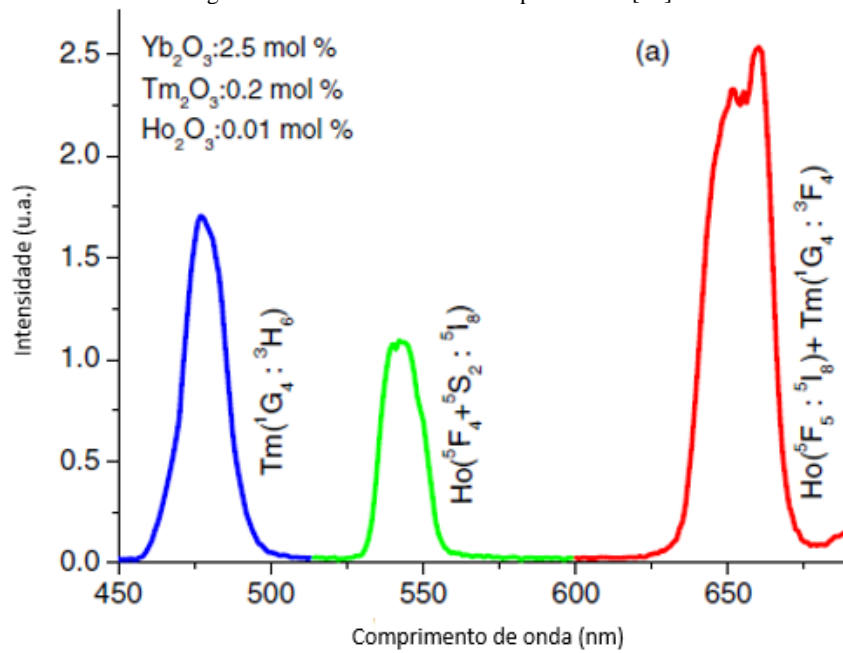
Fonte: Seshadri, M.; [55]

### 3.5.7 Vidros Telurito: $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$

As amostras foram preparadas de acordo com a composição  $75 \text{ TeO}_2 - (15 - x - y - z) \text{ ZnO} - 10 \text{ Na}_2\text{O} - x \text{ Yb}_2\text{O}_3 - y \text{ Ho}_2\text{O}_3 - z \text{ Tm}_2\text{O}_3$  (mol%). Com a composição apropriada de sensibilizador  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $x = 2,5$  mol%) e aceitadores  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  e  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  ( $y = 0,01$  mol%,  $z = 0,2$  mol%, respectivamente), foi obtido uma combinação adequada das bandas azul, verde e vermelho, conforme mostrado na Figura 3.20. Esse resultado resulta em emissão de luz branca (0,32 e 0,33) muito próxima do branco puro (0,33 e 0,33) [56].



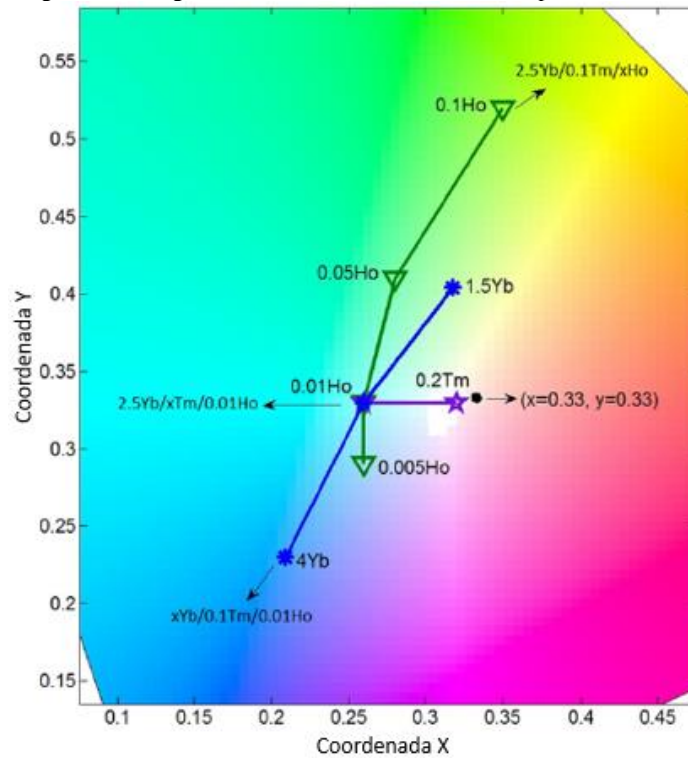
Figura 3.20 Emissão das amostras produzidas [56].



Fonte: Desirena, H.; (2011) [56].

A Figura 3.21 mostra o diagrama de cromaticidade para todas amostras produzidas. O sinal emitido desloca-se da região do azul para a do verde alterando a concentração de Ho<sup>3+</sup> de 0,005 para 0,1% em mol na amostra com 2,5% em mol de Yb<sup>3+</sup> e 0,1% em mol de Tm<sup>3+</sup>. A alteração da concentração de Yb<sup>3+</sup> para 4% em mol para a amostra com 0,1% em mol de Tm<sup>3+</sup> e 0,01% mol de Ho<sup>3+</sup>, altera a emissão da região do verde para região do azul [56].

Figura 3.21 Diagrama de cromaticidade das amostras produzidas [56].



Fonte: Desirena, H.; (2011) [56].

### 3.5.8 Vidros Telurito Bismuto

Neste estudo foi usada a composição 7.5%Li<sub>2</sub>O, 7.5%K<sub>2</sub>O, 5%BaO, 5% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 75%TeO<sub>2</sub> com diferentes concentrações dos mesmos íons de terras-raras. A Tabela 6 mostra as coordenadas de cromaticidade para diferentes potências de excitação e a Figura 3.21 o diagrama correspondente para a amostra com concentrações (% peso) 1,6% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ 0,2% Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ 0,4% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2].

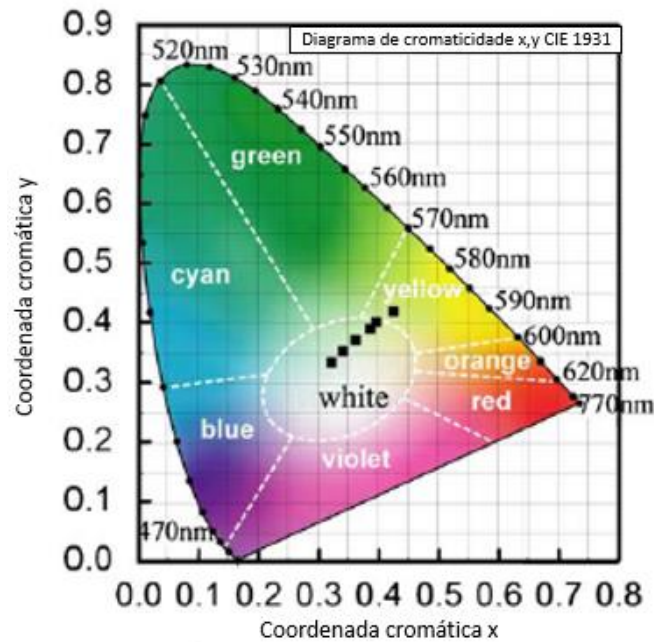
Com o aumento da potência de bombeamento, as coordenadas de cores se movem para região do branco puro. Estes resultados representam um novo avanço no campo de displays tridimensionais de estado sólido e emissores de luz de telas brancas [2]. O melhor resultado é obtido para potência de 913 mW que se encontra muito perto do branco puro.

Tabela 6 Coordenadas do diagrama de cromaticidade para diferentes potências de excitação [2].

Potência da bomba (mW)	x	y
236	0,424	0,419
367	0,396	0,401
504	0,385	0,389
641	0,361	0,370
778	0,340	0,351
913	0,321	0,333

Fonte: Wang, N. Q. (2010)(Adaptado) [2]

Figura 3.22 Diagrama de cromaticidade para diferentes potências de excitação (da direita para a esquerda): 236, 367, 504, 641, 778 e 913 [2].



Fonte: Wang, N. Q. (2010) [2]

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Produção de Amostras

As amostras de vidro foram confeccionadas em forno de atmosfera não controlada no laboratório LTMFO da FATEC-SP e os reagentes de óxidos de terras-raras utilizados de alta pureza foram:  $Tm_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$  e  $Yb_2O_3$ . Os reagentes que formam a matriz vítrea de Telurito (85%  $TeO_2$  - 15%  $ZnO$ , % em peso) têm pureza de 99,99% (Merck) e foram pesados em balança com precisão de  $\pm 0,01\%$ , misturados cuidadosamente e introduzidos em um cadinho de platina, em seguida foi levado ao forno, onde ocorreu a fusão, durante aproximadamente 30 minutos a uma temperatura de aproximadamente 835 °C.

Tabela 7 Amostras produzidas e suas concentrações

	$Yb_2O_3$ (%)	$Tm_2O_3$ (%)	$Ho_2O_3$ (%)	$AgNO_3$ (%)	$TiO_2$ (%)
Matriz Referência	2	0,75	0,1	-	-
TZ 2%Yb 0,75%Tm 0,1%Ho e 0,5Ag (0h)	2	0,75	0,1	0,5	-
TZ 2%Yb 0,75%Tm 0,1%Ho e 0,5Ag (12h)	2	0,75	0,1	0,5	-
TZ 2%Yb 0,75%Tm 0,1%Ho 0,5TiO <sub>2</sub> (0h)	2	0,75	0,1	-	0,5
TZ 2%Yb 0,75%Tm 0,1%Ho 0,5TiO <sub>2</sub> (12h)	2	0,75	0,1	-	0,5

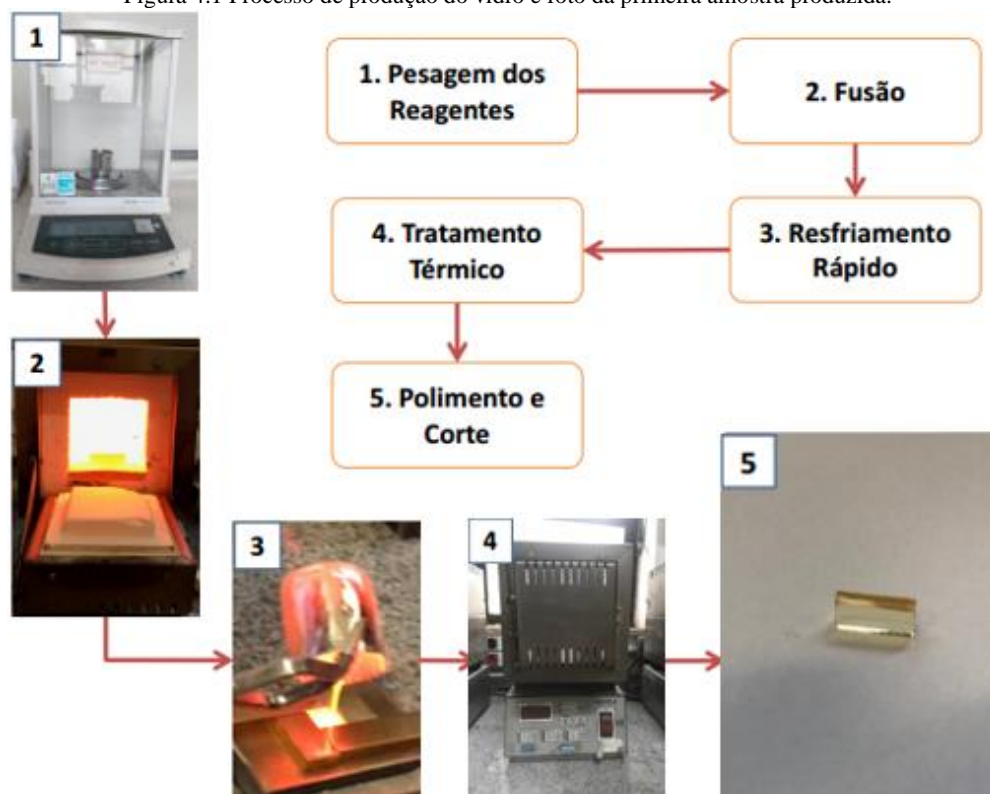
Em seguida, a mistura é vertida em molde de latão pré-aquecido (à 320°C, no mesmo forno de recozimento), para ser colocada novamente no forno de recozimento, onde permaneceu

por aproximadamente 2 horas para reduzir as tensões internas no vidro. Após este procedimento o forno é desligado automaticamente e a amostra permanece, no forno, até que atingir a temperatura ambiente, naturalmente.

Para a nucleação de nanopartículas as amostras foram preparadas com 0,5TiO<sub>2</sub> (% em peso) e 0,5AgNO<sub>3</sub> (% em peso) e submetidas a tratamento térmico adequado para que ocorresse a formação de nanopartículas. Foram determinadas as concentrações adequadas (em % de peso) dos íons que serão denominados no presente trabalho como 0,75Tm, 0,1Ho, 2Yb nos pautando em resultados anteriores do grupo; o mesmo se deu para escolha dos elementos que formam as nanopartículas cristalinas.

A Figura 4.1 apresenta o processo de produção do vidro e foto da primeira amostra produzida.

Figura 4.1 Processo de produção do vidro e foto da primeira amostra produzida.



Fonte: Autor

#### 4.1.1 Pesagem dos Reagentes

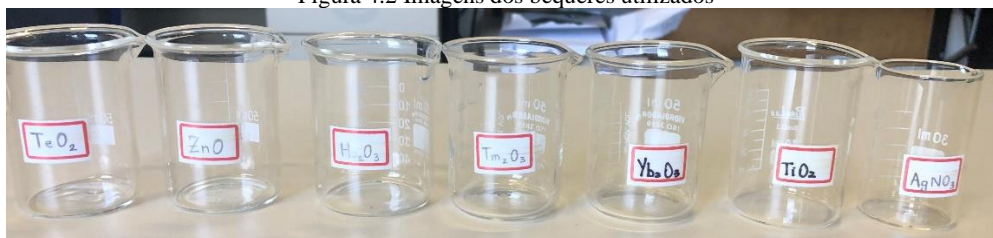
Inicialmente é realizada a limpeza dos béqueres, conforme a Figura 4.2, e da mesa onde foi realizado pesagem com álcool isopropílico para evitar contaminação na amostra. Os reagentes foram cuidadosamente pesados em uma balança com precisão digital de  $1 \times 10^{-4} \text{g}$ , conforme a

Fonte: Autor

Figura 4.3.

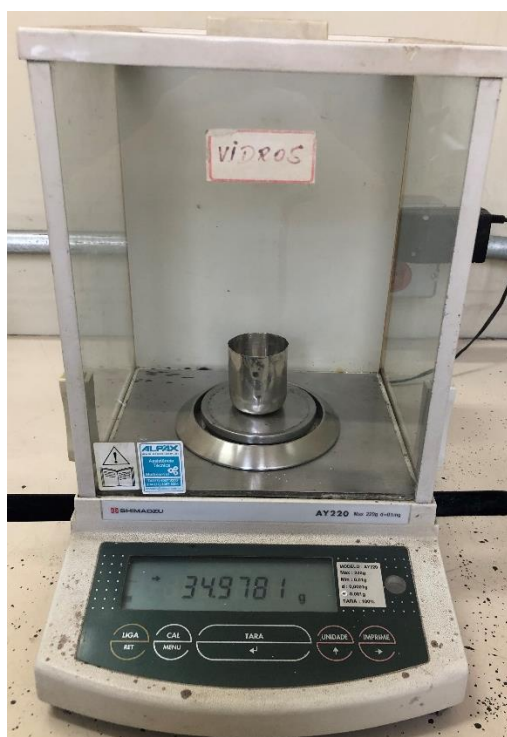
Após a pesagem de todos os reagentes, eles foram misturados dentro do cadinho de platina com o auxílio de uma espátula descartável. Foi usado cadinho de platina baseado em trabalhos anteriores do grupo que constataram ser adequado para evitar contaminações.

Figura 4.2 Imagens dos béqueres utilizados



Fonte: Autor

Figura 4.3 Imagem da balança utilizada



Fonte: Autor

#### 4.1.2 Fusão

O cadinho é colocado dentro de um forno de atmosfera não controlada com a ajuda de uma pinça metálica com ponta de platina. A ponta de platina possui a função para evitar a contaminação da pinça com os reagentes do cadinho. A fusão ocorreu durante 30 minutos, sem o uso do agitador mecânico.

Figura 4.4 Ilustração de um cadinho de alumina com reagente sendo colocado no forno para fusão.



Fonte: Autor

### 4.1.3 Derramamento

Após meia hora de fusão, o cadinho foi cuidadosamente removido do forno e logo em seguida o material fundido foi vertido em um molde retangular de latão pré-aquecido. O pré-aquecimento foi realizado no mesmo forno que será feito o processo de recozimento, portanto a temperatura do molde é de 320°C. O líquido sofreu um forte choque térmico, resfriando e solidificando rapidamente.

Para alívio de tensão interna e para evitar trincas após o resfriamento, foi realizado o procedimento de recozimento.

Figura 4.5 Derramamento do vidro fundido



Fonte: Autor

#### 4.1.4 Recozimento

Durante o processo de fusão da amostra, um outro forno também é pré-aquecido com uma temperatura um pouco menor que a temperatura de transição vítrea do vidro (320°C por 2 horas), junto com o molde de latão, Figura 4.6. Após o período de tratamento térmico, o forno é automaticamente desligado e sua temperatura decai até atingir temperatura ambiente, quando atingida a temperatura, a amostra é retirada.

Figura 4.6 Molde de latão polido



Fonte: Autor

#### 4.1.5 Polimento e corte

Após o tratamento térmico é necessário dimensionar a amostra através do processo de polimento com auxílio de uma politriz rotativa, para deixá-la no tamanho padrão para que as medidas ópticas de absorção e emissão fossem realizadas. Então, a amostra foi polida sobre uma politriz, com lixas d'água de diferentes granulações (80, 120, 180, 220, 320, 400, 600, 1200 e 2000), onde as de numeração menor são mais abrasivas, e, portanto, utilizadas para

remover material da amostra, enquanto as de maior valor, são utilizadas para remoção de riscos nas faces.

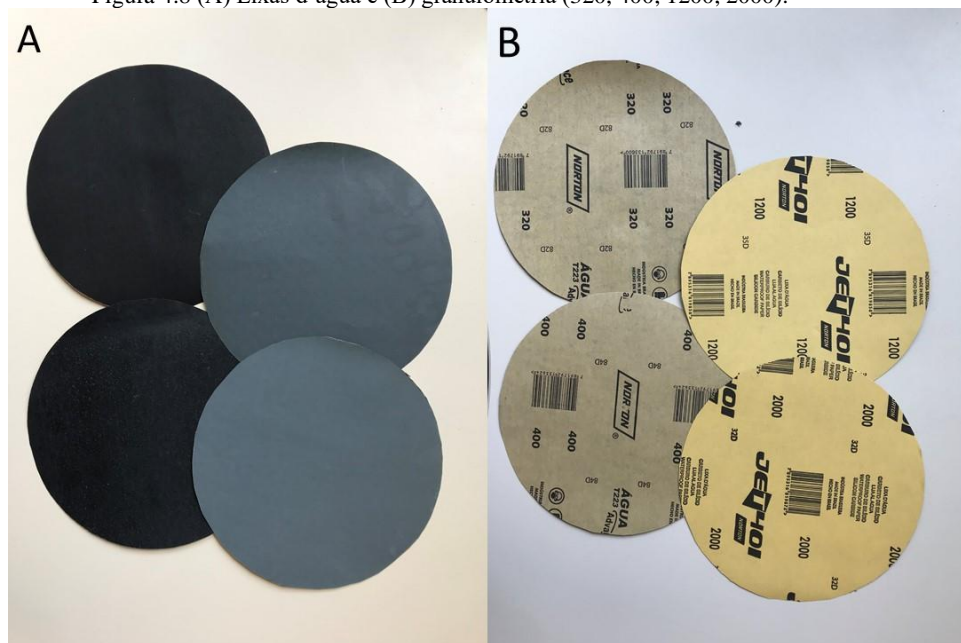
Figura 4.7 Politriz utilizada no polimento



Fonte: Autor



Figura 4.8 (A) Lixas d'água e (B) granulometria (320, 400, 1200, 2000).



Fonte: Autor

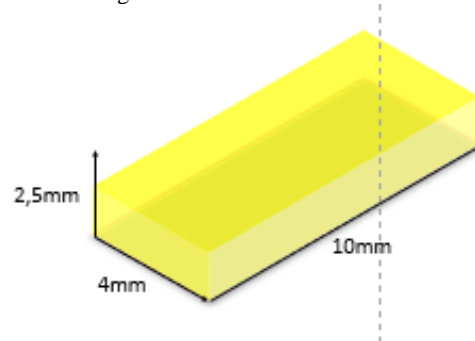
A amostra produzida foi cortada em pedaços, de acordo com seu tamanho e foi utilizada uma ferramenta de corte (Figura 4.9) para marcar a superfície do vidro, possibilitando a propagação da trinca realizada. O tamanho da amostra utilizado neste trabalho foi 10 mm x 2,5 mm x 4 mm conforme a Figura 4.10.

Figura 4.9 (a) Paquímetro digital; (b) Ferramenta de corte



Fonte: Autor

Figura 4.10 Dimensão da amostra

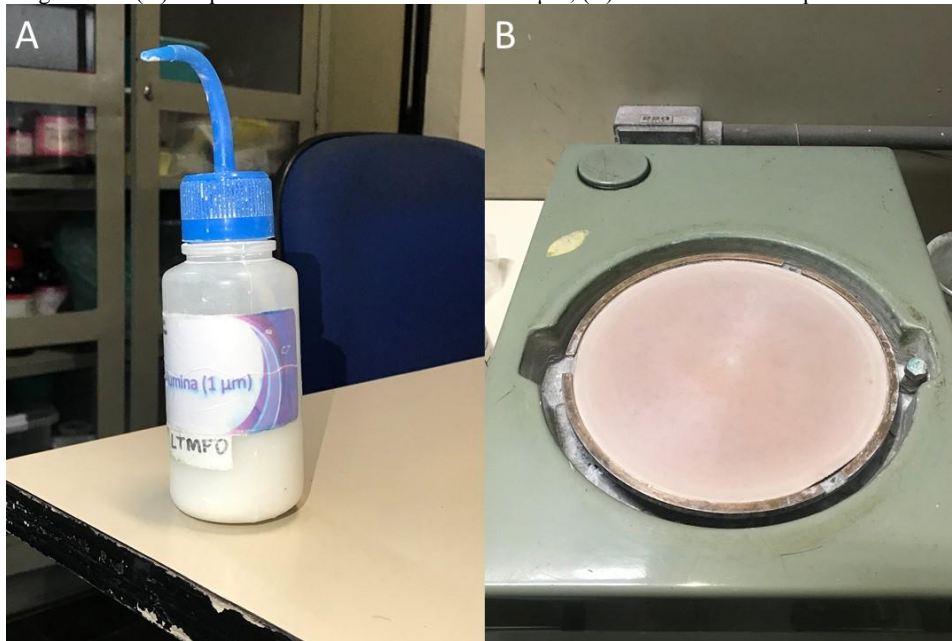


Fonte: Autor

Na politriz, foi fixado um disco de feltro em que os vidros são polidos com uma solução abrasiva de óxido de alumínio com água, de partículas de tamanho em torno de  $1\ \mu\text{m}$ , (menores que os grãos da lixa 2000) foi utilizada.

A última etapa do polimento foi feita com suspensão de alumina no feltro da politriz apresentado na Figura 4.11.

Figura 4.11 (A) Suspensão de óxido de alumínio de 1  $\mu\text{m}$ ; (B) Feltro utilizado no polimento final

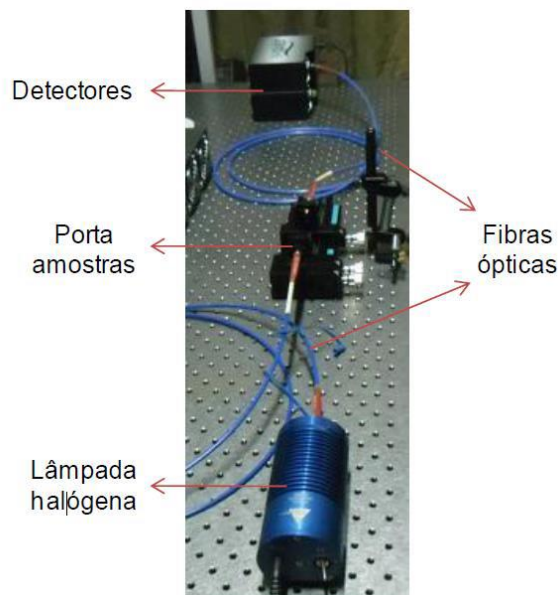


Fonte: Autor

#### 4.2 Caracterização por Absorção

A medida de absorção óptica é utilizada para verificar a incorporação de elementos dopantes no interior da amostra vítrea, ou seja, através desta medida é possível observar a incorporação dos elementos terras-raras em sua forma iônica e das nanopartículas metálicas por meio de sua banda de plasmon. Para a realização desta medida, as amostras necessitam estar com ambas faces paralelas e bem polidas para minimizar as perdas relativas à refração. Nas figuras seguintes serão apresentados os equipamentos que foram utilizados para as medidas, que foram realizadas no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP).

Figura 4.12 Detector de absorção



Fonte: Autor

Foi realizada a medida de absorção das amostras para os espectros visível e infravermelho. Para isso, foi acoplado ao arranjo mostrado na Figura 4.12 e um detector para a região do visível e infravermelho.

A amostra é posicionada na porta amostra, em seguida a lâmpada halógena é ligada.

Um feixe de luz passa pela fibra óptica incidindo na amostra, esta luz ao atravessar a amostra, segue por outra fibra óptica que a direciona até uma grade de difração onde um detector converte o espectro para o computador, onde é possível fazer o tratamento dos dados.

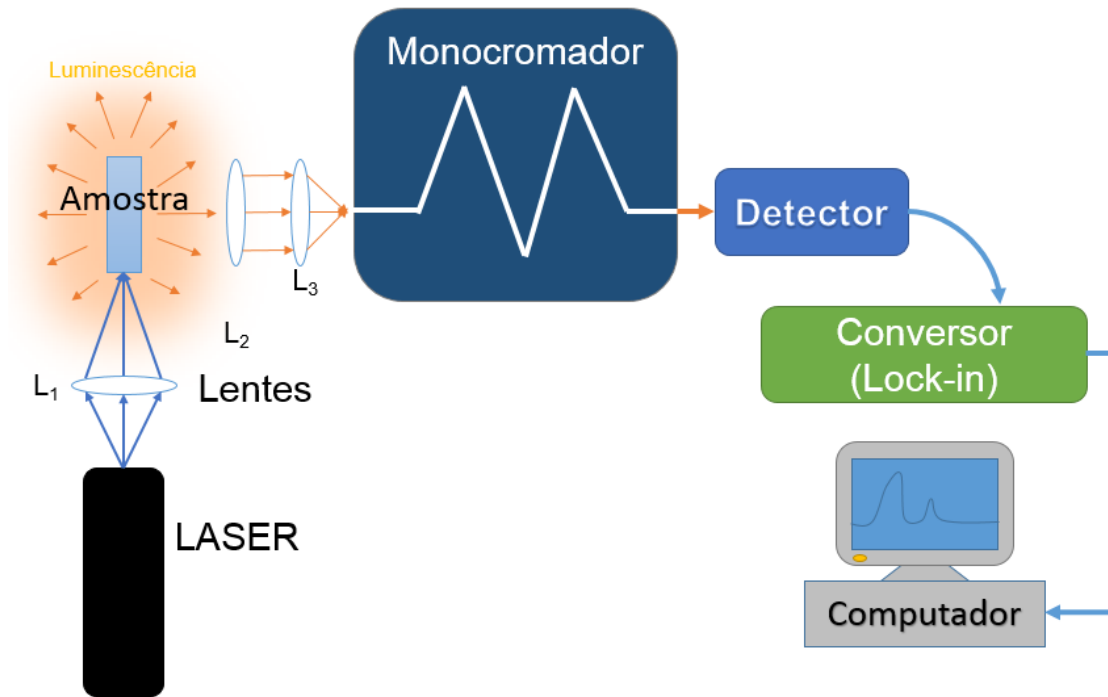
Após o tratamento dos dados, plotando o gráfico de absorbância em função do comprimento de onda. É possível verificar picos de absorção específicos de acordo com a terra-rara incorporada na matriz vítrea.

### 4.3 Caracterização de Emissão

A medida de emissão óptica verifica e comprova a influência das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e Ag a luminescência dos íons de terras-raras presentes nas amostras.

Para realizar estas medidas de emissão, tanto no espectro visível como no infravermelho, foi utilizado um arranjo experimental montado no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP) esquematizado na Figura 4.13. O laser utilizado como fonte de excitação dos íons de terras-raras, foi um laser de diodo contínuo que opera em 980 nm.

Figura 4.13 Esquema do arranjo experimental utilizado para medidas de emissão



Fonte: Autor

A medida ocorreu da seguinte maneira, a amostra polida foi colocada em um porta amostras que fica posicionado em frente a lente L1. O laser foi ligado e a lente L1 colima o feixe de laser para a amostra. A emissão da amostra é espalhada em todas as direções, mas parte dela passa pelas lentes L2 e L3 que a direciona para dentro do monocromador.

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

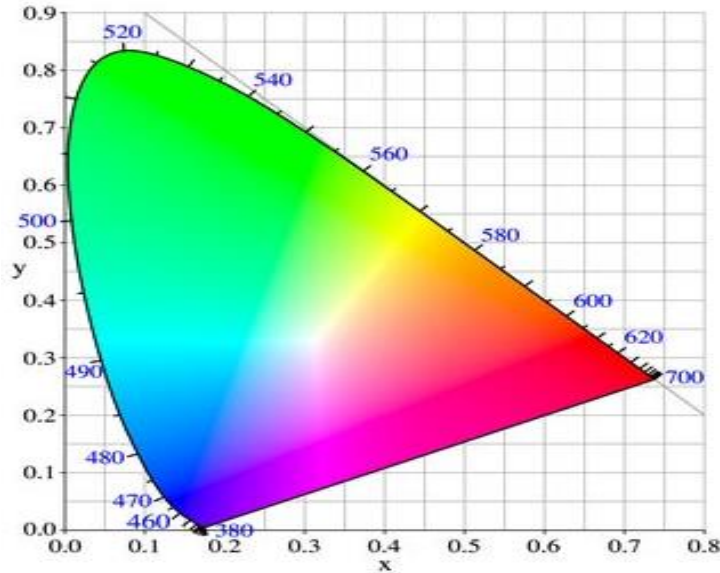
#### 4.3.1 Diagrama de Cromaticidade

É um sistema que explica as propriedades ou o comportamento das cores num contexto particular. Existem vários sistemas de cores, dentre eles o XYZ, RGB e o CMY. Esses sistemas utilizam duas ou três cores primárias para produção de outras cores. Eles podem ser de dois tipos, os aditivos e os subtrativos. Um sistema de cores aditivo (XYZ e RGB) soma as intensidades das cores primárias para produção de outras cores, e no sistema subtrativo (CMY)

as cores são geradas subtraindo-se o comprimento de onda dominante da luz branca, portanto, a cor resultante corresponde à luz que é refletida.

O diagrama de cromaticidade CIE, representado na Figura 4.14, utiliza o sistema XYZ para determinar a cor emitida por um material ou uma fonte luminosa [57].

Figura 4.14 Diagrama de cromaticidade [57]



Fonte: TRAINA, Agma Juci Machado; DE OLIVEIRA, Maria Cristina Ferreira.

Os comprimentos de onda representados ao longo da curva são as cores puras do espectro eletromagnético na região do visível, que vai da extremidade correspondente à cor vermelha até a extremidade correspondente à cor violeta.

As coordenadas  $x$  e  $y$  do diagrama são calculados através da seguinte equação [58].

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

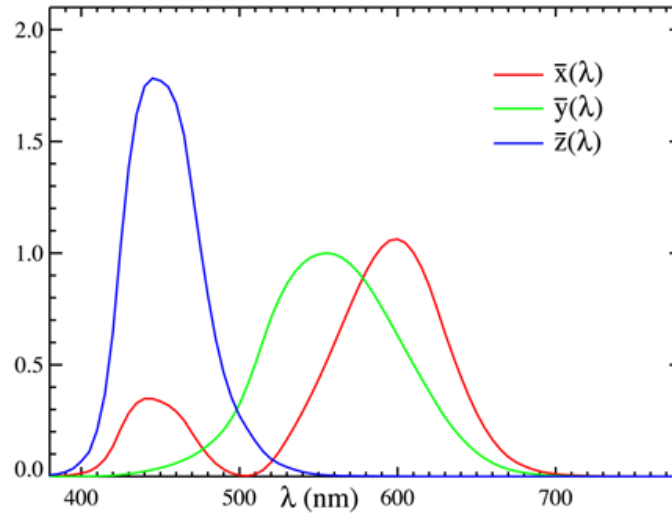
Equação 1

$$\begin{aligned} X &= \Delta\lambda \sum_{\lambda=\lambda_{\text{red}}}^{\lambda_{\text{violet}}} \bar{x}_{\lambda} P(\lambda), \\ Y &= \Delta\lambda \sum_{\lambda=\lambda_{\text{red}}}^{\lambda_{\text{violet}}} \bar{y}_{\lambda} P(\lambda), \\ Z &= \Delta\lambda \sum_{\lambda=\lambda_{\text{red}}}^{\lambda_{\text{violet}}} \bar{z}_{\lambda} P(\lambda). \end{aligned}$$

Equação 2

onde  $P(\lambda)$  é a função que fornece, para cada comprimento de onda  $\lambda$  dentro da faixa do visível, a intensidade emitida e  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  correspondem a somatória, no intervalo do espectro visível, dos produtos entre os pesos das Funções Cromáticas,  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ , e  $\bar{z}$ , (Figura 4.15) referentes a cada comprimento de onda e a intensidade emitida  $P(\lambda)$ . Estes valores ( $X$ ,  $Y$  e  $Z$ ) foram calculados com auxílio do programa Origin.

Figura 4.15 CIE funções cromáticas [58].



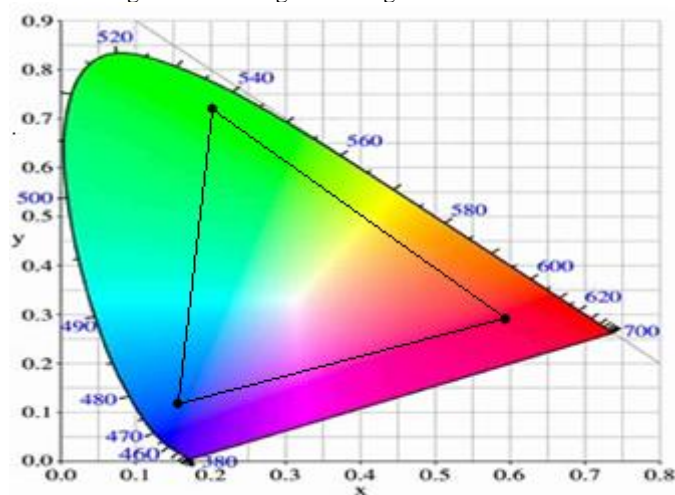
Fonte: WALKER, John.

As funções cromáticas  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ , e  $\bar{z}$  (Figura 4.15) fornecem as contribuições relativas da luz com comprimento de onda  $\lambda$  para as componentes CIE X, Y e Z.

Através desse diagrama, é possível determinar e comparar os espaços de cores dos diferentes conjuntos de cores primárias, através da correlação com os espectros das funções cromáticas. Os espaços de cor são representados, através de linhas retas ou de polígonos e todas as cores ao longo da linha que une 2 pontos podem ser obtidas através da mistura de quantidades apropriadas das cores correspondentes a esses pontos.

A escala de cores para 3 pontos (de acordo com a Figura 4.16) é representada por um triângulo cujos vértices são definidos pelas cores correspondentes às 3 posições e inclui cores contidas no interior e nas margens das fronteiras desse triângulo [58].

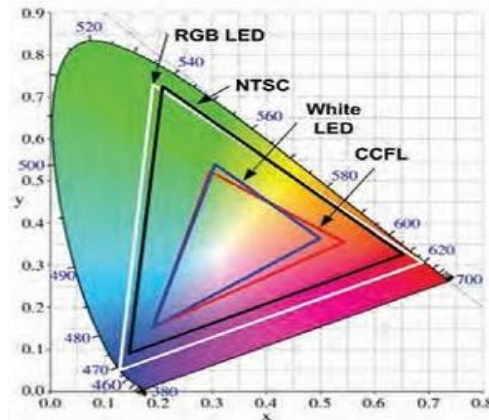
Figura 4.16 Triângulo do diagrama CIE.



Fonte: WALKER, John.

O triângulo obtido através da variação das 3 cores primárias determina o potencial de alguns materiais, como displays, LEDs e televisores. Quanto maior a área do triângulo representado no diagrama de cromaticidade, maior é o potencial do material. Para as diversas aplicações, a Figura 4.17 representa o potencial de alguns materiais retirados da literatura.

Figura 4.17 Aplicações diversas e respectivos comprimentos de onda [59].



NTSC: National Television System Committee  
CCFL: Cold Cathode Fluorescent Lamps

Fonte: AMÂNCIO, Carlos Taveira.

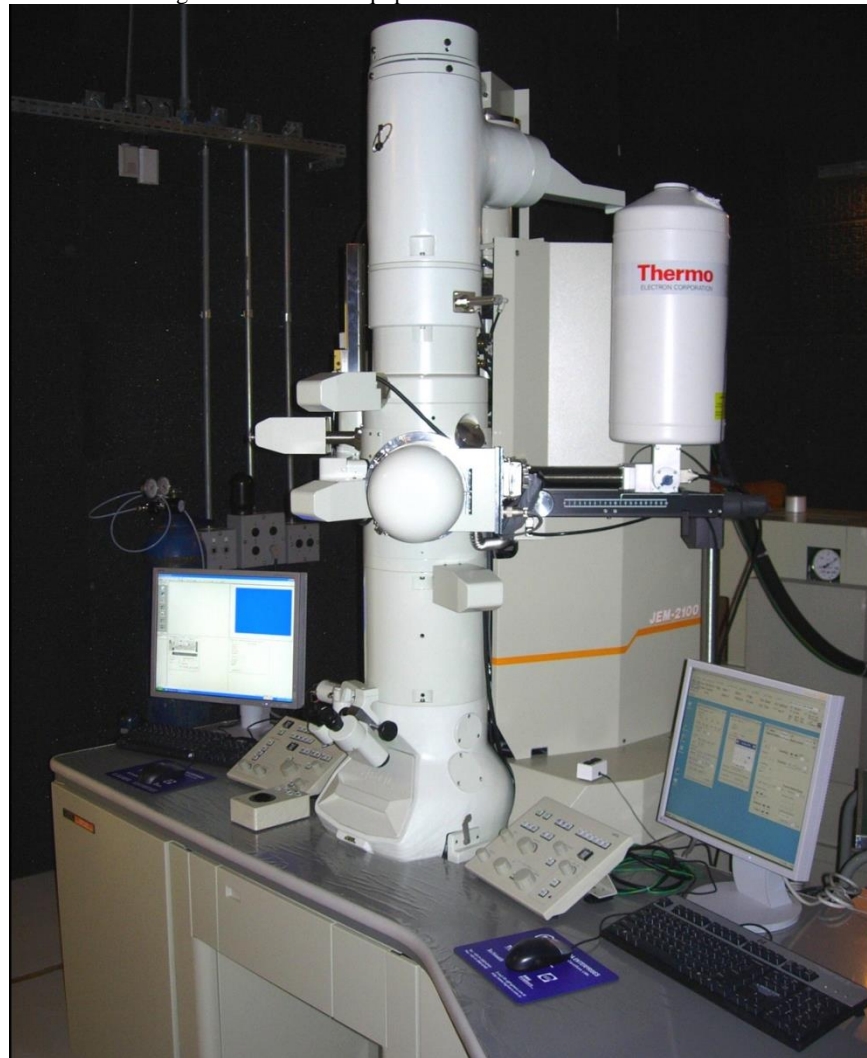
#### 4.4 Microscopia eletrônica de Transmissão (TEM)

A técnica utilizada para observar a presença de nanopartículas na amostra vítrea, foi a microscopia eletrônica de transmissão. Na Figura 4.18 é mostrado o Microscópio Eletrônico de Transmissão do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Através desta técnica é possível determinar a forma, tamanho e distribuição das nanopartículas. O Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) foi operado a 200kV, e permite outras análises do material no mesmo equipamento.

Para esta análise, é necessário quebrar um pedaço da amostra, realizar o processo de moagem em um pistilo, dissolver o pó moído com água deionizada para poder realizar o gotejamento em uma tela de carbono apropriada para o referido fim.



Figura 4.18 Foto do equipamento TEM JEM2100



Fonte: Autor

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

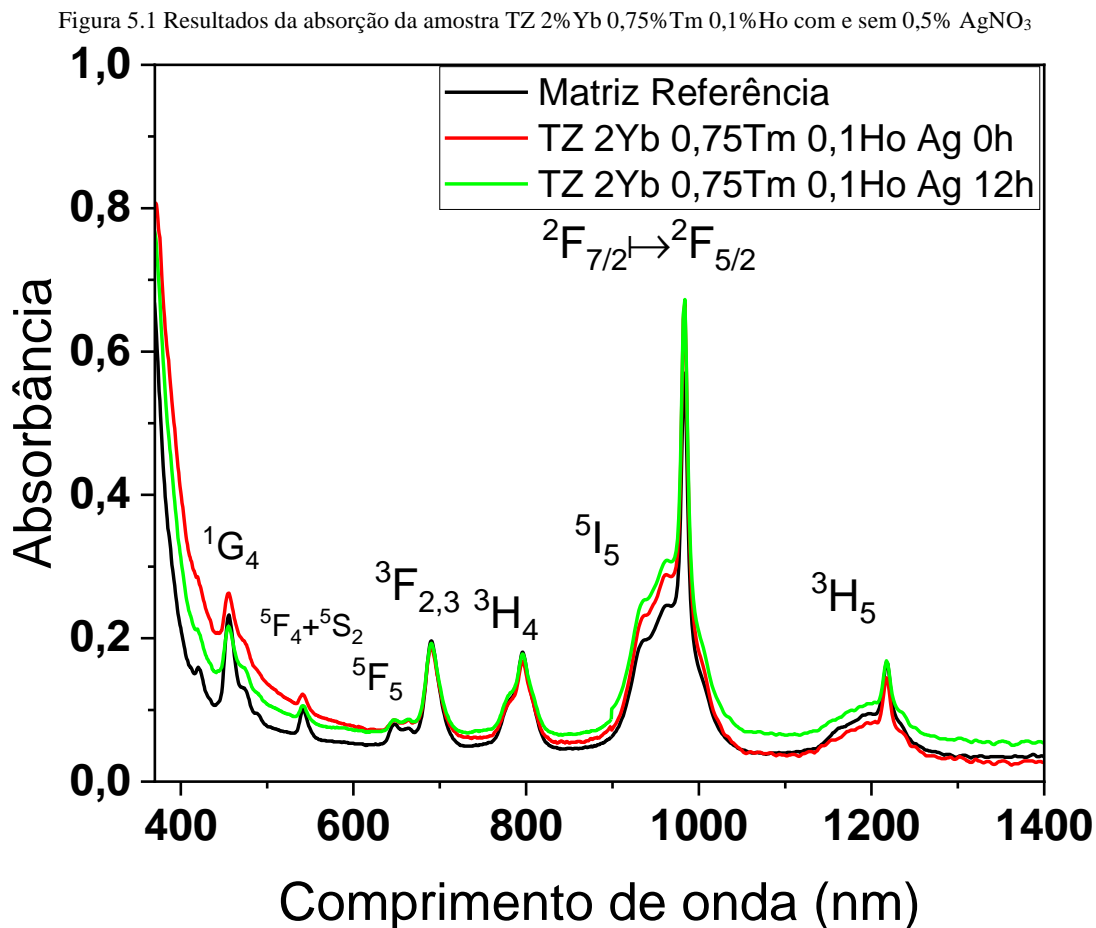
Passaremos a apresentar os resultados obtidos, bem como os cálculos que permitem determinar as coordenadas no diagrama de cromaticidade, para análise da sintonização da luz no visível e geração de luz.

Mostraremos os espectros de absorção, emissão e o diagrama de cromaticidade com os resultados para cada amostra. No caso da emissão são mostrados resultados para diferentes potências de excitação e também resultados da intensidade da luminescência em função da potência de excitação para determinar o número de fótons que participa do processo de conversão ascendente.

## 5.1 Resultados das amostras com AgNO<sub>3</sub>

### 5.1.1 Medidas de Absorção

Na Figura 5.1 é mostrado o espectro de absorção óptica na região do visível e na região do infravermelho dos vidros Teluritos com as respectivas transições eletrônicas associadas aos íons de terras-raras usadas para a amostra produzida com TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho com e sem 0,5% AgNO<sub>3</sub> (% em peso) no intervalo de 370-1400 nm. Para demais amostras com AgNO<sub>3</sub> foram observadas as referidas bandas de absorção, características dos íons de terra-rara.



Fonte: Autor

### 5.1.2 Emissão

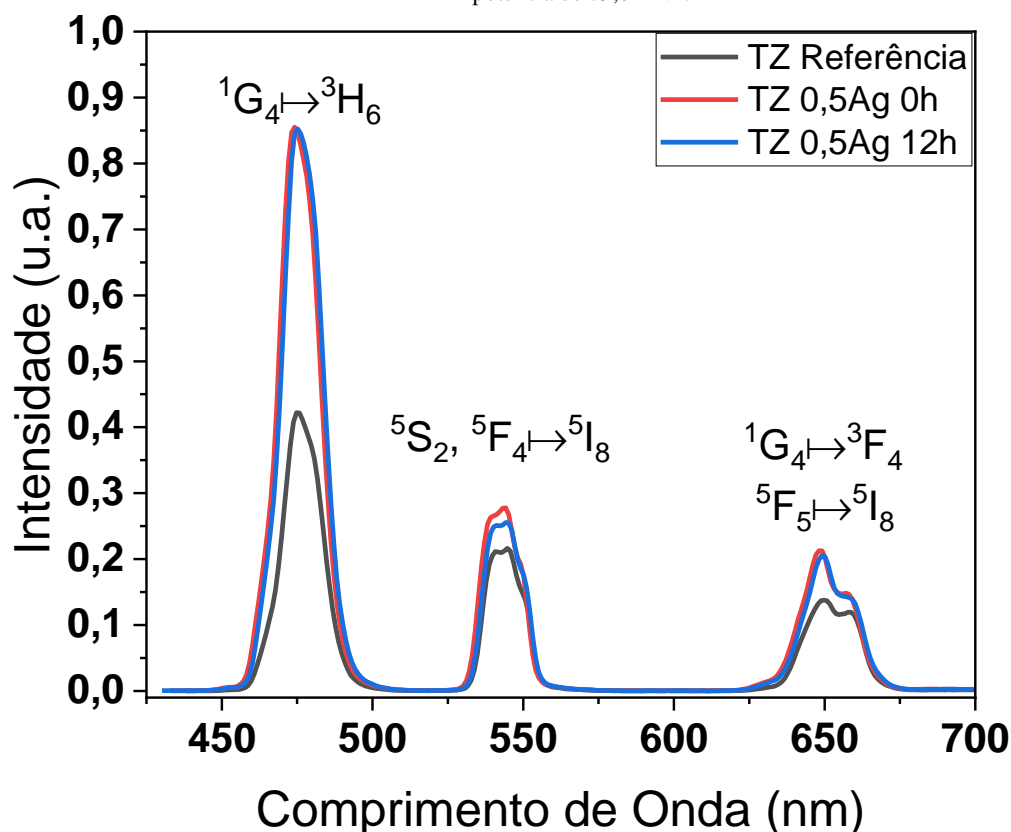
Apresentamos a seguir os resultados das medidas de emissão de todas as amostras produzidas, para excitação em 980 nm. Foram variadas as potências de excitação a fim de verificar se os resultados poderiam ser otimizados de forma a obter a luz branca e ainda sintonização da mesma.

Abaixo apresentam-se os resultados de emissão das amostras preparadas com 0,5% de  $\text{AgNO}_3$ , sem e com tratamento de 12 horas; a amostra preparada sem  $\text{AgNO}_3$  é apresentada também. Podemos observar um aumento em todas as emissões das amostras preparadas com  $\text{AgNO}_3$  quando comparada com a amostra preparada sem  $\text{AgNO}_3$ .

A emissão centrada a 475 nm (luz azul) corresponde aos íons  $\text{Tm}^{3+}$  (transição  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ). A luminescência centrada 650 nm (corresponde a vermelha) pode ter contribuições de íons  $\text{Tm}^{3+}$  (transição  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ) e íons  $\text{Ho}^{3+}$  (transição  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ). A emissão em 550 nm (luz verde) é atribuída ao  $\text{Ho}^{3+}$  (transição  $(^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_8$ ).

Notamos aumento das 3 bandas com acréscimo da  $\text{AgNO}_3$  e aumento do tratamento térmico. Neste caso o maior aumento se dá para a banda em 475 nm que está mais próxima dos plasmon das nanopartículas de Ag próximos a 470 nm. Tal efeito já foi reportado na literatura anteriormente. Nas figuras a seguir, os resultados da matriz somente com os íons de terras-raras serão apresentados como “Referência”.

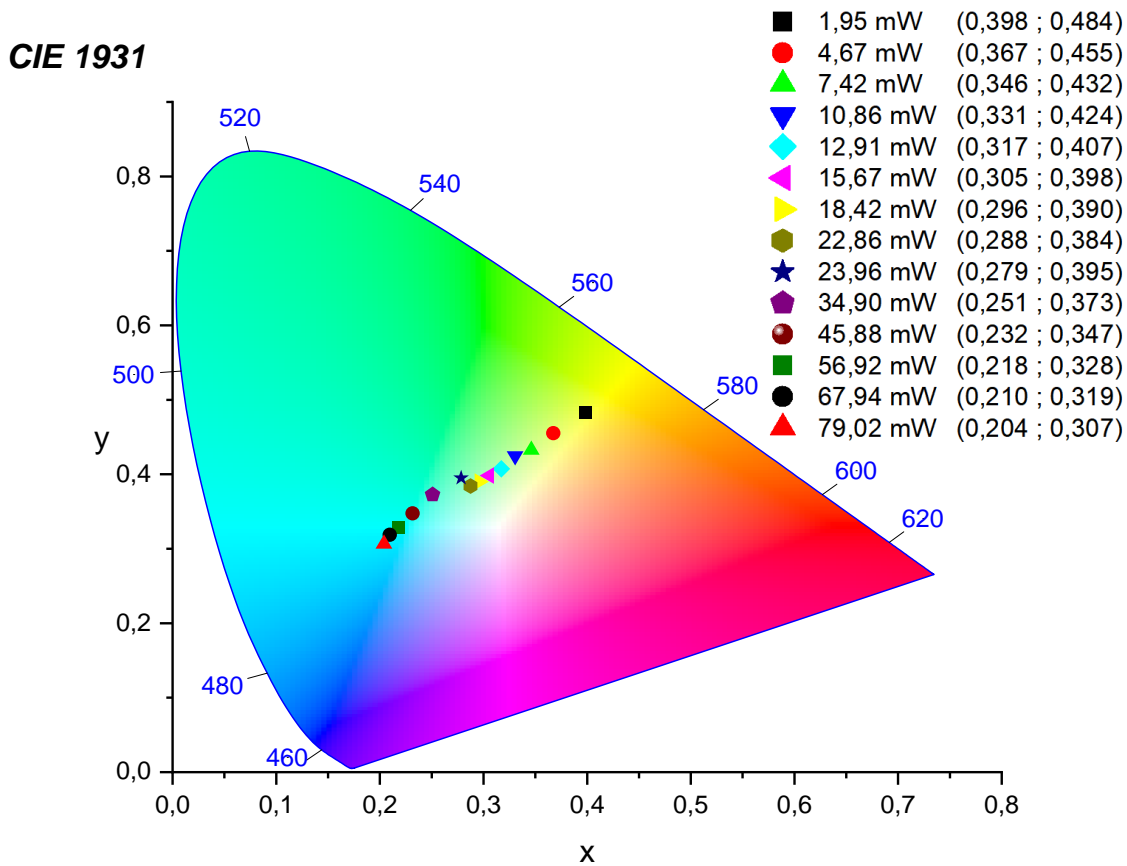
Figura 5.2 Emissão das amostras TZ 2%Yb 0,75%Tm 0,1%Ho com e sem 0,5% $\text{AgNO}_3$  (para diferentes tratamentos) para potência de 79,02mW.



Fonte: Autor

A Figura 5.3 mostra diagrama de cromaticidade da amostra tridopada sem nanopartículas de prata e a sintonização da luz da região do azul para a interface branco/amarelo. As coordenadas do diagrama são apresentadas juntamente com as potências de excitação.

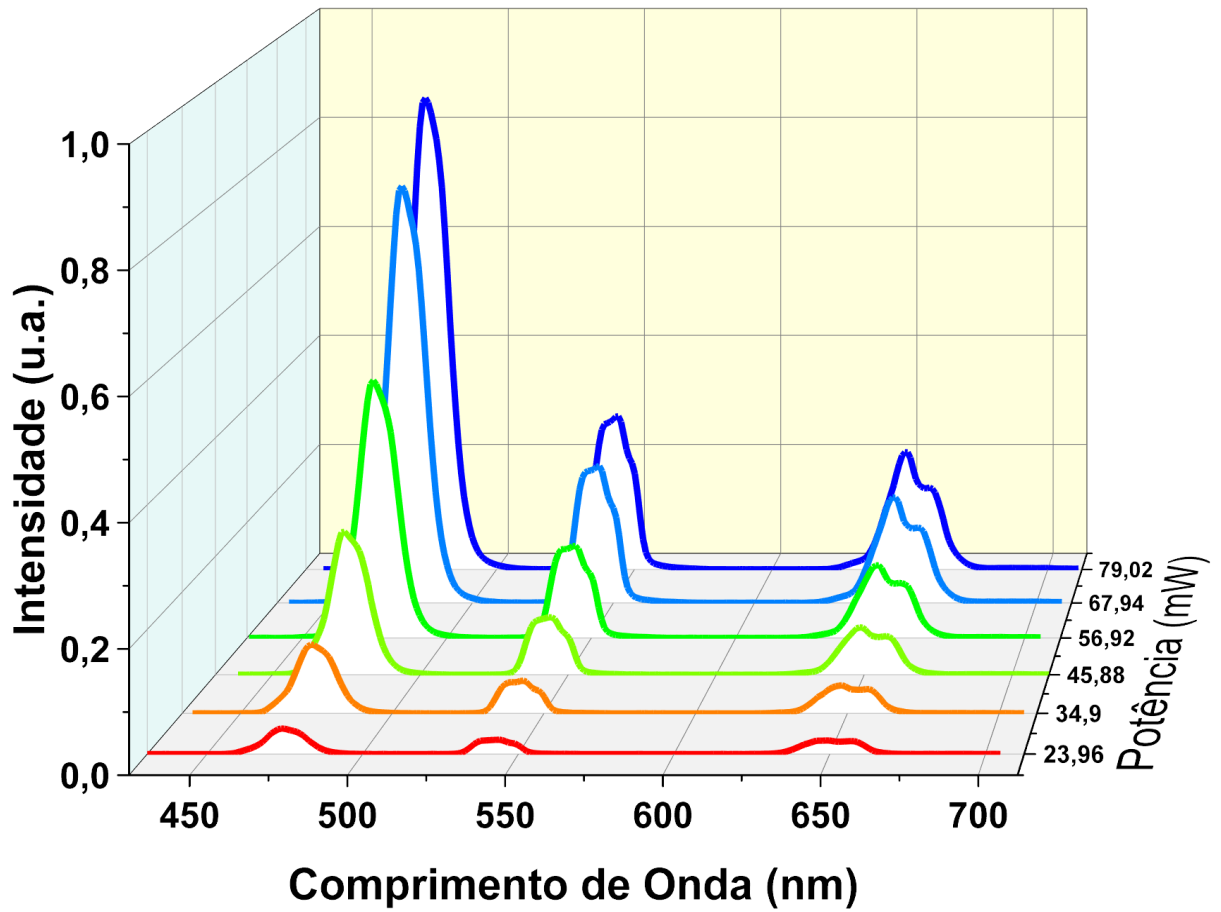
Figura 5.3 Diagrama de cromaticidade e respectivas coordenadas da matriz referência TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho.



Fonte: Autor

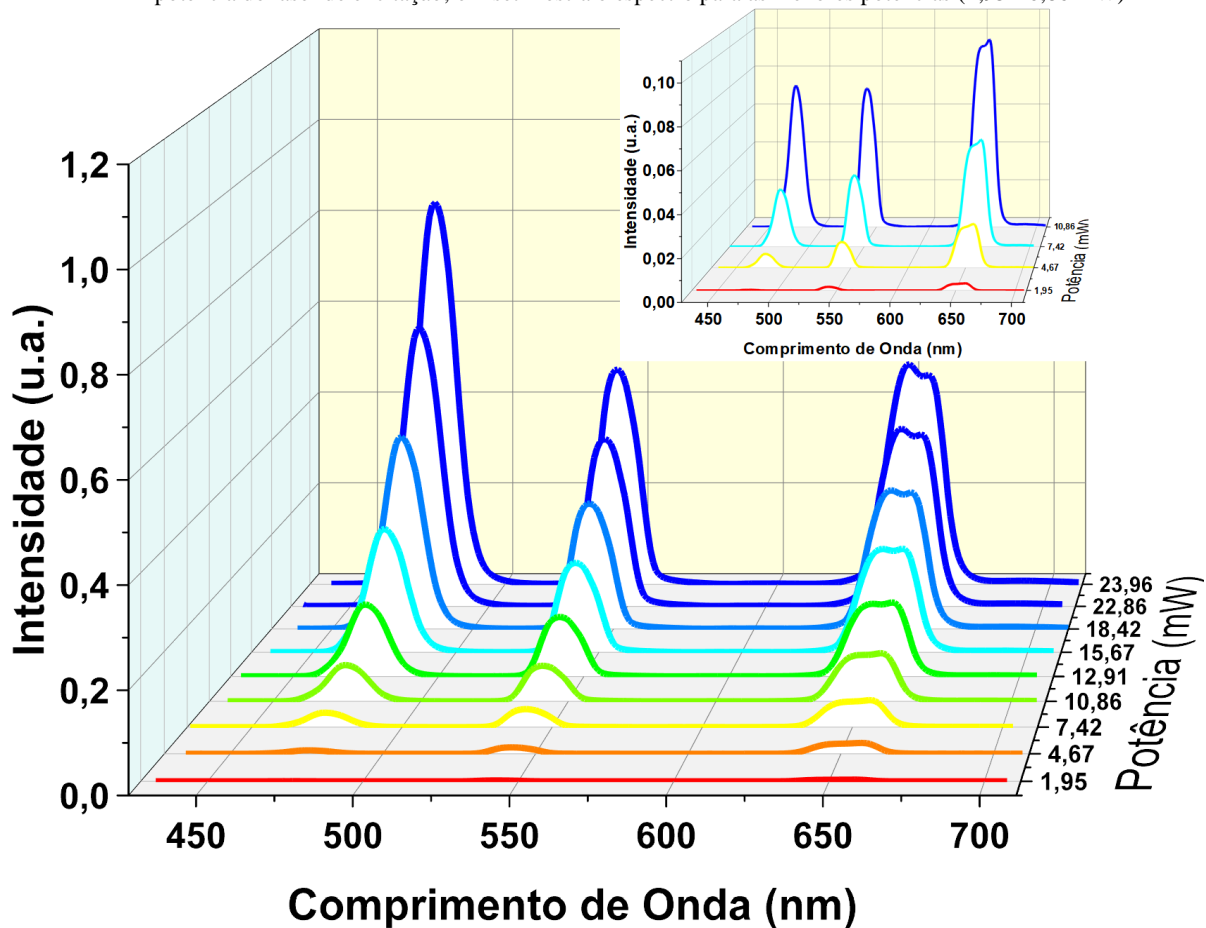
A Figura 5.4 e Figura 5.5 mostra os espectros de luminescência para excitação a 980 nm obtidos com diferentes potências de excitação do laser para a amostra preparada com  $\text{AgNO}_3$ , sem tratamento adicional, que foram usados para obter as coordenadas do diagrama de cromaticidade que estão na Figura 5.6.

Figura 5.4 Emissão das amostras TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho com 0,5% AgNO<sub>3</sub> (sem tratamento adicional), variando a potência do laser de excitação.



Fonte: Autor

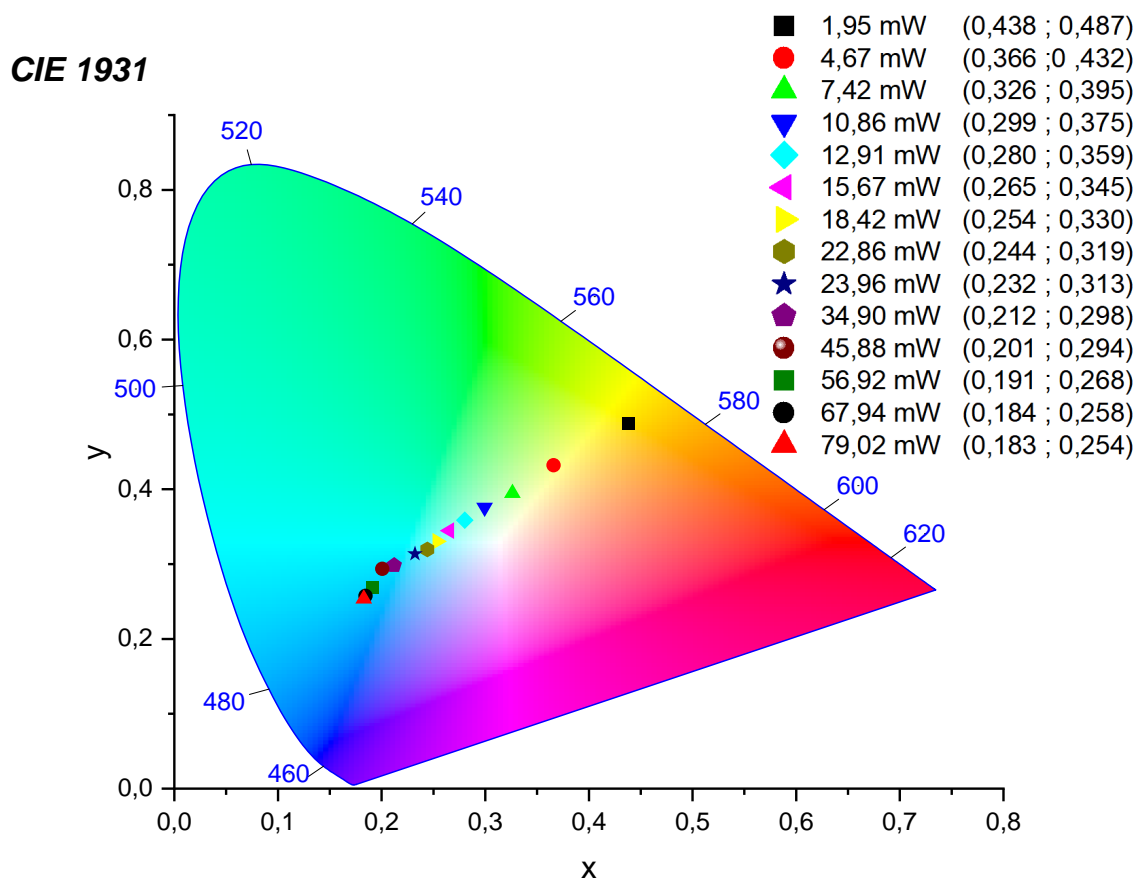
Figura 5.5 Emissão das amostras TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho com 0,5% AgNO<sub>3</sub> (sem tratamento adicional), variando a potência do laser de excitação; o inset mostra o espectro para as menores potências (1,95-10,86 mW)



Fonte: Autor

A Figura 5.6 mostra o diagrama de cromaticidade das amostras preparadas com 0,5% em peso de AgNO<sub>3</sub> 0h (sem tratamento adicional), obtido por meio dos resultados do espectro de emissão mostrado na Figura 5.4. e Figura 5.5. Foi possível observar a interferência da potência de excitação. Nota-se sintonização da luz da região do azul para o laranja à medida que diminuimos a potência do laser de 980 nm.

Figura 5.6 Diagrama de cromaticidade e respectivas coordenadas da amostra TZ 2%Yb 0,75%Tm 0,1%Ho com 0,5%AgNO<sub>3</sub>, sem tratamento de 12h, variando a potência do laser de excitação; Foto da amostra .



Fonte: Autor

Na Figura 5.7 temos a luminescência da amostra com AgNO<sub>3</sub> 0h, para diferentes potências. Pode-se verificar a olho nu a emissão da luz correspondente a excitação em 10,86 mW, próxima do branco puro.

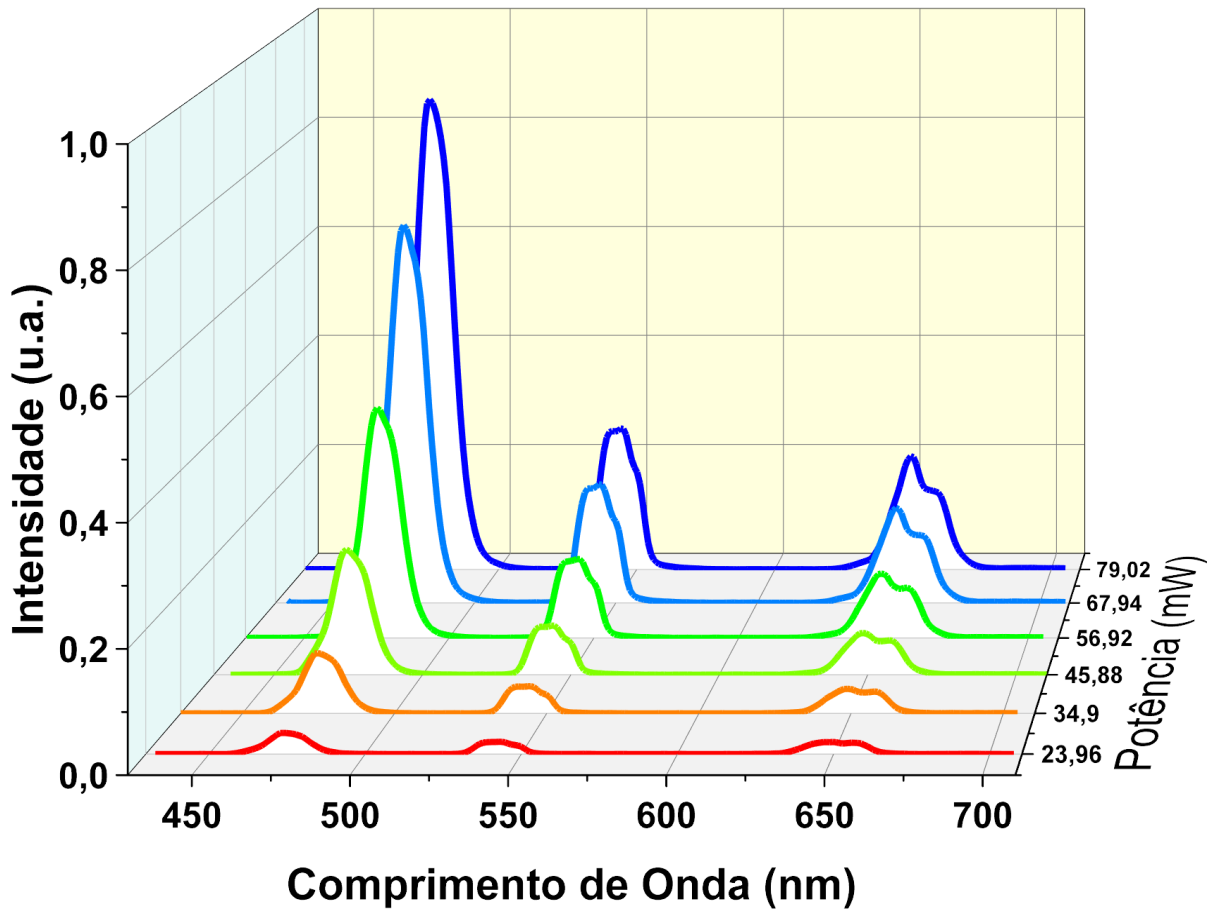
Figura 5.7 Amostra TZ 2%Yb 0,75%Tm 0,1%Ho com 0,5%AgNO<sub>3</sub> 0h, emitindo diferentes comprimentos de ondas para diversas potências



Fonte: Autor

A Figura 5.8 apresenta o resultado de emissão para o conjunto de amostras preparado com 0,5% em peso de AgNO<sub>3</sub>, tratado por 12h, para diferentes potências de excitação.

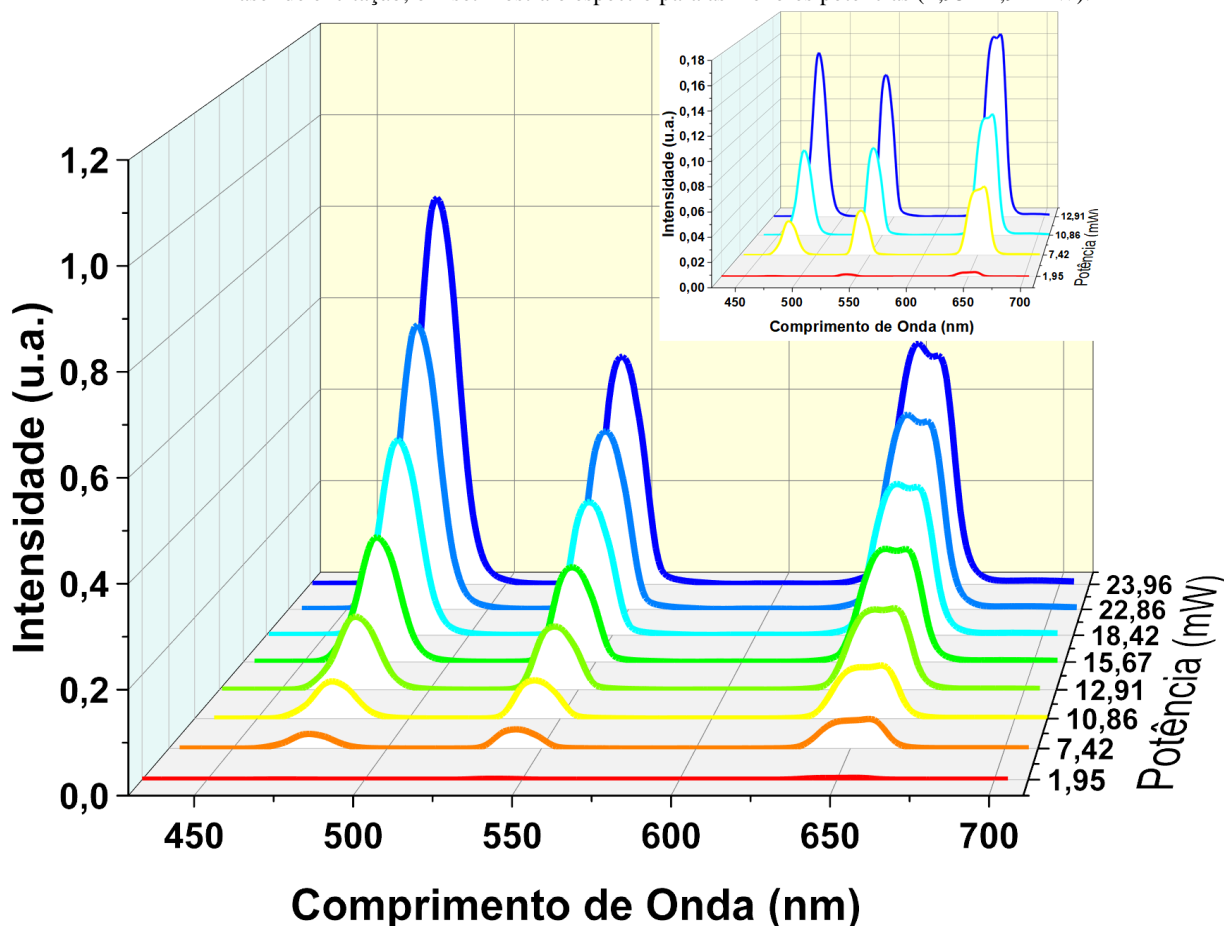
Figura 5.8 Emissão da amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho e 0,5% AgNO<sub>3</sub>, tratada por 12h, variando a potência do laser de excitação.



Fonte: Autor



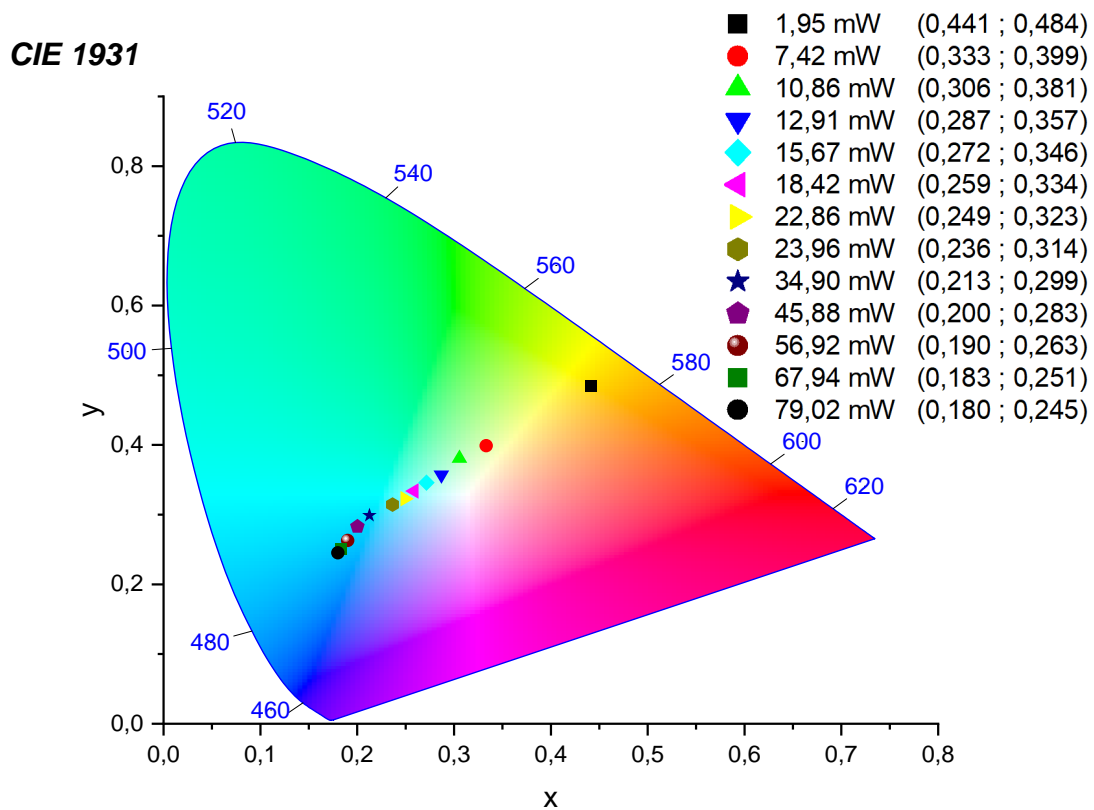
Figura 5.9 Emissão das amostras TZ 2%Yb 0,75%Tm 0,1%Ho com 0,5%AgNO<sub>3</sub>, tratada por 12h, variando a potência do laser de excitação; o inset mostra o espectro para as menores potências (1,95-12,91 mW).



Fonte: Autor

A Figura 5.10 mostra o diagrama de cromaticidade das amostras preparadas com 0,5% em peso de AgNO<sub>3</sub>, obtido por meio dos resultados do espectro de emissão mostrado na Figura 5.8 e Figura 5.9. Foi possível observar o deslocamento da região azul para o laranja, conforme diminuída a potência do laser. A amostra sem tratamento, para potência de 10,86 mW, apresenta as coordenadas  $x=0,299$  e  $y=0,375$ ; para a amostra tratada por 12 h as coordenadas são  $x=0,287$  e  $y=0,357$ , para potência de 12,91 mW. Notamos que ambas estão próximas do branco puro ( $x=0,33$  e  $y=0,33$ )

Figura 5.10 Diagrama de cromaticidade e respectivas coordenadas da amostra TZ 2%Yb 0,75%Tm 0,1%Ho e 0,5% AgNO<sub>3</sub>, tratada por 12h variando a potência do laser de excitação.

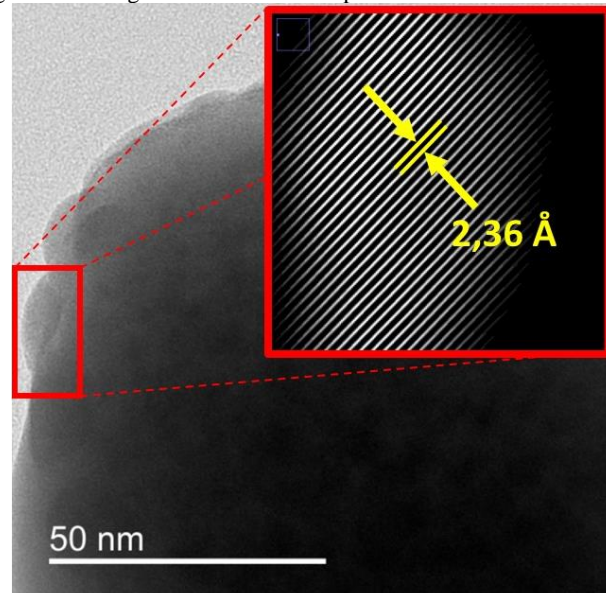


Fonte: Autor

### 5.1.3 Resultados de microscopia eletrônica de transmissão das amostras com TZ 2%Yb 0,75%Tm 0,1%Ho e 0,5% AgNO<sub>3</sub>.

Na Figura 5.11 é possível visualizar a imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão e as distâncias interplanares dos cristais de Ag, com o auxílio do programa ImageJ.

Figura 5.11 Imagem de TEM obtida a partir das amostras contendo Ag



Fonte: Autor

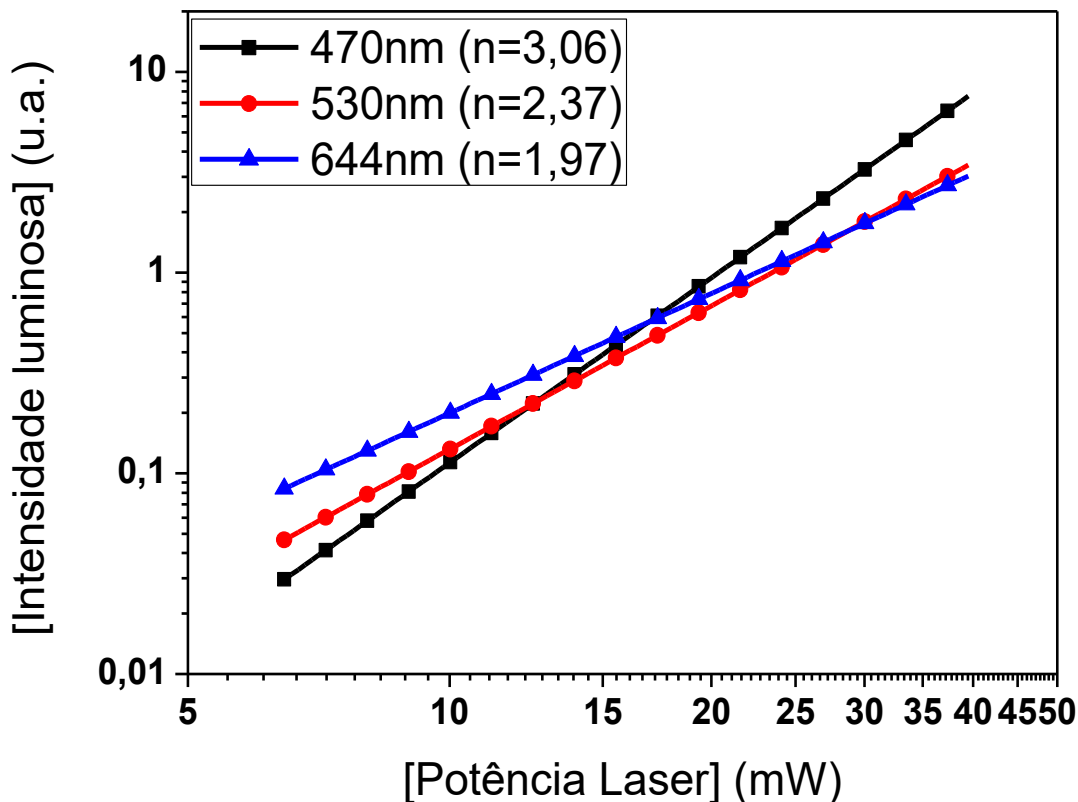
Foi possível calcular as distâncias Interplanares do cristal, e comparando com o banco de dados Pearson's Crystal Data, identificamos cristais de prata com a estrutura cristalina (cfc) e o principal plano cristalino (1 1 1). [57].

#### 5.1.4 Determinação de número de fótons nos processos de transferência de energia

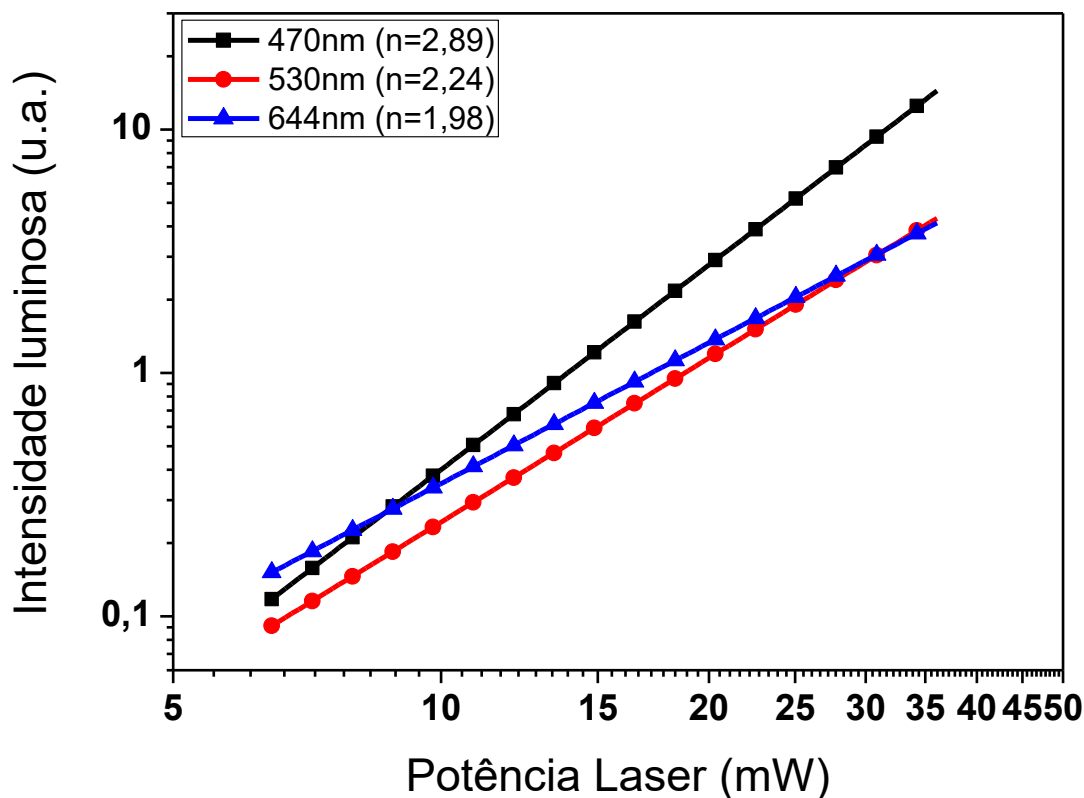
De forma a identificar a influência das nanopartículas no processo de conversão ascendente do  $\text{Tm}^{3+}$  e do  $\text{Ho}^{3+}$  foram realizadas as medidas de intensidade de luminescência associada ao processo de conversão ascendente função da potência do laser, para determinar o número de fótons que participam do referido processo, conforme explicado anteriormente.

Os resultados a seguir demonstram que não há alteração pela presença das nanopartículas, pois participam dos processos de conversão ascendente, os mesmos números de fótons observados para o caso das amostras sem nanopartículas. Assim observa-se a participação de 2 fótons associadas às transições ( $^5\text{F}_4; ^5\text{S}_2$ )  $\rightarrow$   $^5\text{I}_8$  e  $^1\text{G}_4 \rightarrow$   $^3\text{F}_4$  dos íons de  $\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  e  $^5\text{F}_5 \rightarrow$   $^5\text{I}_8$  dos íons de  $\text{Tm}^{3+}$ , respectivamente; o valor  $n \cong 3,00$ , indica a participação de 3 fótons e está associada a transição do  $^1\text{G}_4 \rightarrow$   $^3\text{H}_6$  dos íons de  $\text{Tm}^{3+}$ . Resultados similares são obtidos para 0 e 12h, como será visto.

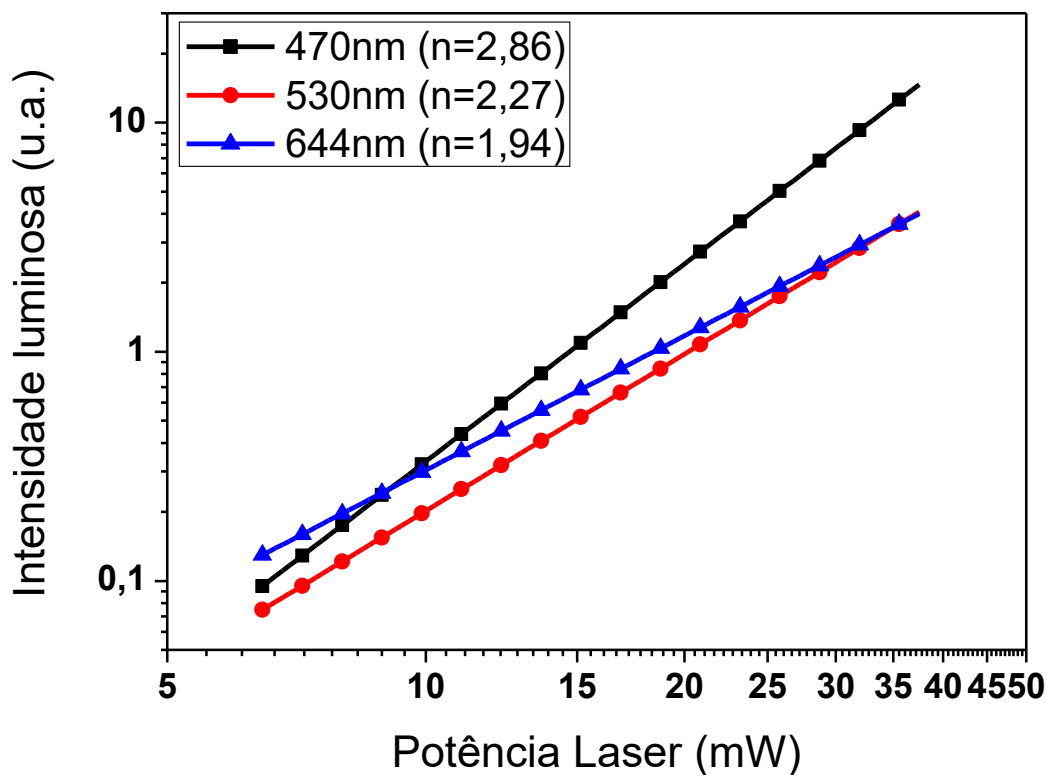
Figura 5.12 Intensidade da luminescência em função da potência do laser para a matriz referência TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho



Fonte: Autor

Figura 5.13 Intensidade de luminescência em função da potência do laser para a amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho e 0,5% AgNO<sub>3</sub>, sem tratamento de 12h.

Fonte: Autor

Figura 5.14 Intensidade da luminescência em função da potência do laser para a amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho e 0,5% AgNO<sub>3</sub>, tratada por 12h.

Fonte: Autor

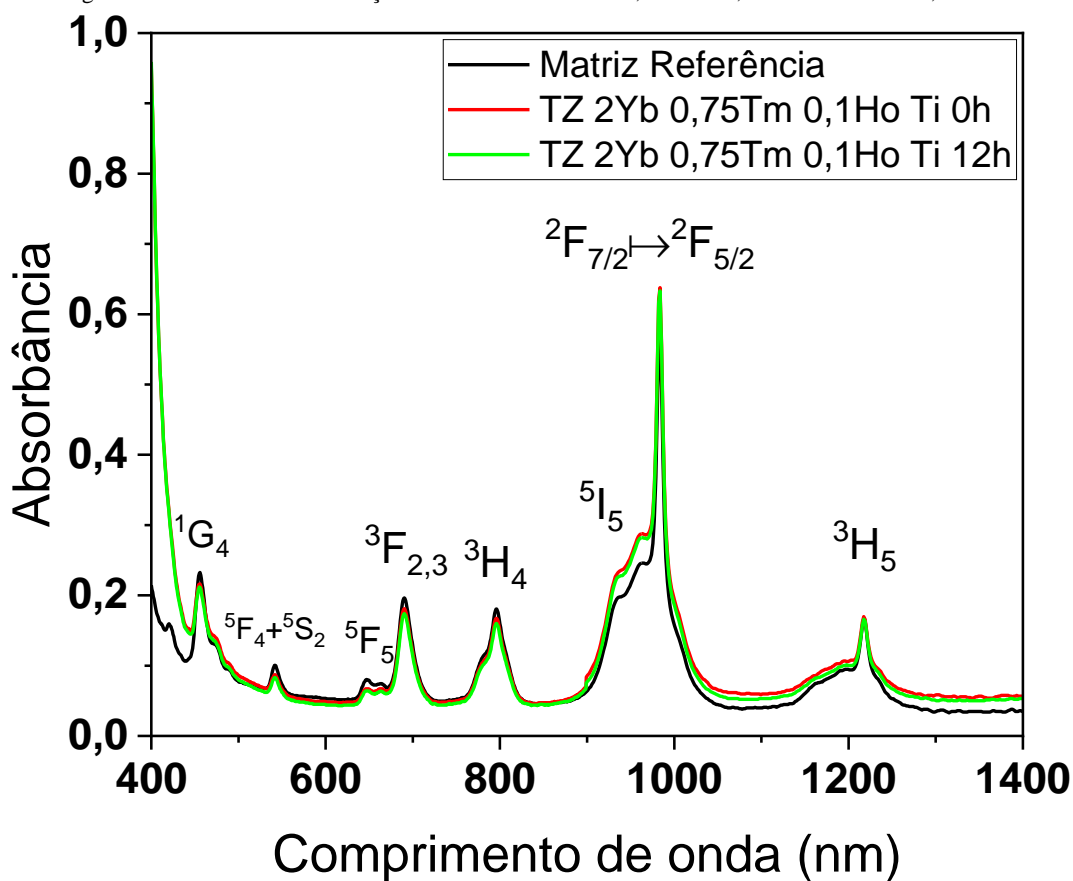
## 5.2 Resultados das amostras com TiO<sub>2</sub>

Apresentamos os resultados das amostras com TiO<sub>2</sub>.

### 5.2.1 Absorção

As medidas de absorção mostraram que houve uma modificação na janela de transmissão da amostra, justificável pelo acréscimo de TiO<sub>2</sub>. As transições eletrônicas associadas aos íons de terras-raras, anteriormente mostradas são mantidas.

Figura 5.15 Resultados de absorção da amostra TZ 2%Yb 0,75%Tm 0,1%Ho com e sem 0,5%TiO<sub>2</sub>



Fonte: Autor

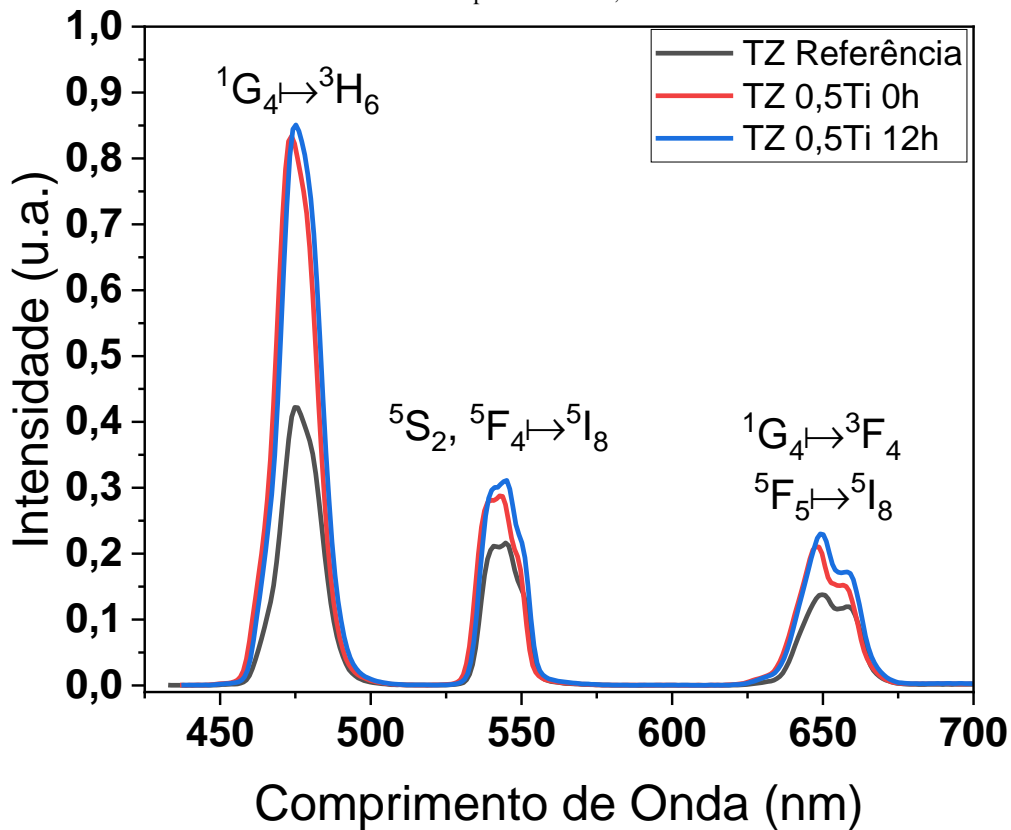
### 5.2.2 Emissão

Abaixo apresentam-se os resultados de emissão das amostras preparadas com 0,5% de TiO<sub>2</sub>, sem tratamento térmico e com tratamento térmico de 12 horas. Para estes resultados também foi possível observar um aumento em todas as emissões da amostra preparada com TiO<sub>2</sub> (sem tratamento) quando comparada com a amostra preparada sem esse reagente.

O maior aumento se dá em 475 nm e é decorrente do posicionamento da maior concentração de íons de terras-raras de Tm<sup>3+</sup> em relação aos íons de Ho<sup>3+</sup> nos sítios de baixa simetria dos nanocristais de TiO<sub>2</sub> que estão na fase cristalina anatase. Além disto, conforme

explicado anteriormente a manutenção da largura das bandas de emissão quando adicionado  $\text{TiO}_2$  indica que a maior parte dos íons de terras-raras não está incluída em hospedeiro cristalino  $\text{TiO}_2$ , mas na região amorfa situada nas vizinhanças das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

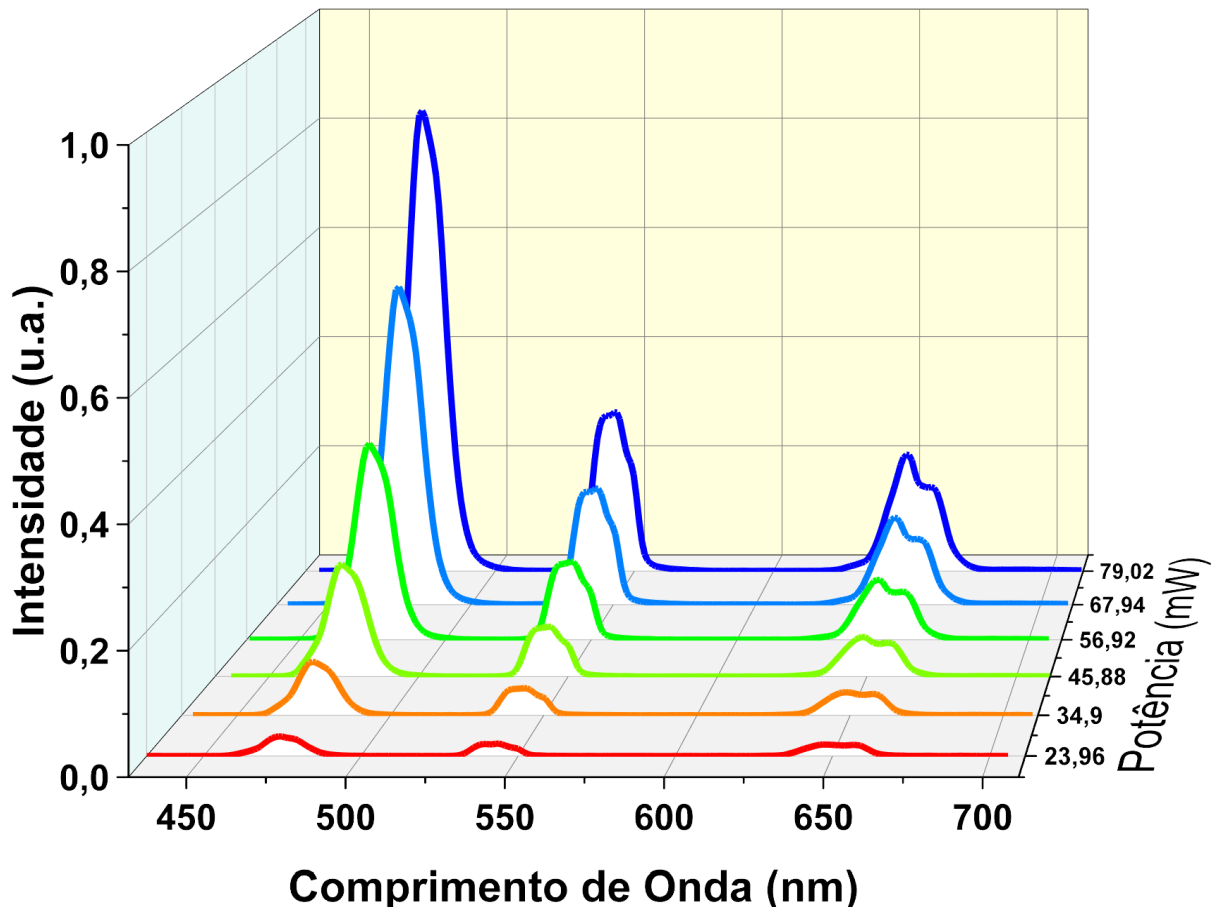
Figura 5.16 Emissão da amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho com e sem 0,5%  $\text{TiO}_2$  (para diferentes tratamentos) para potência de 79,02mW



Fonte: Autor

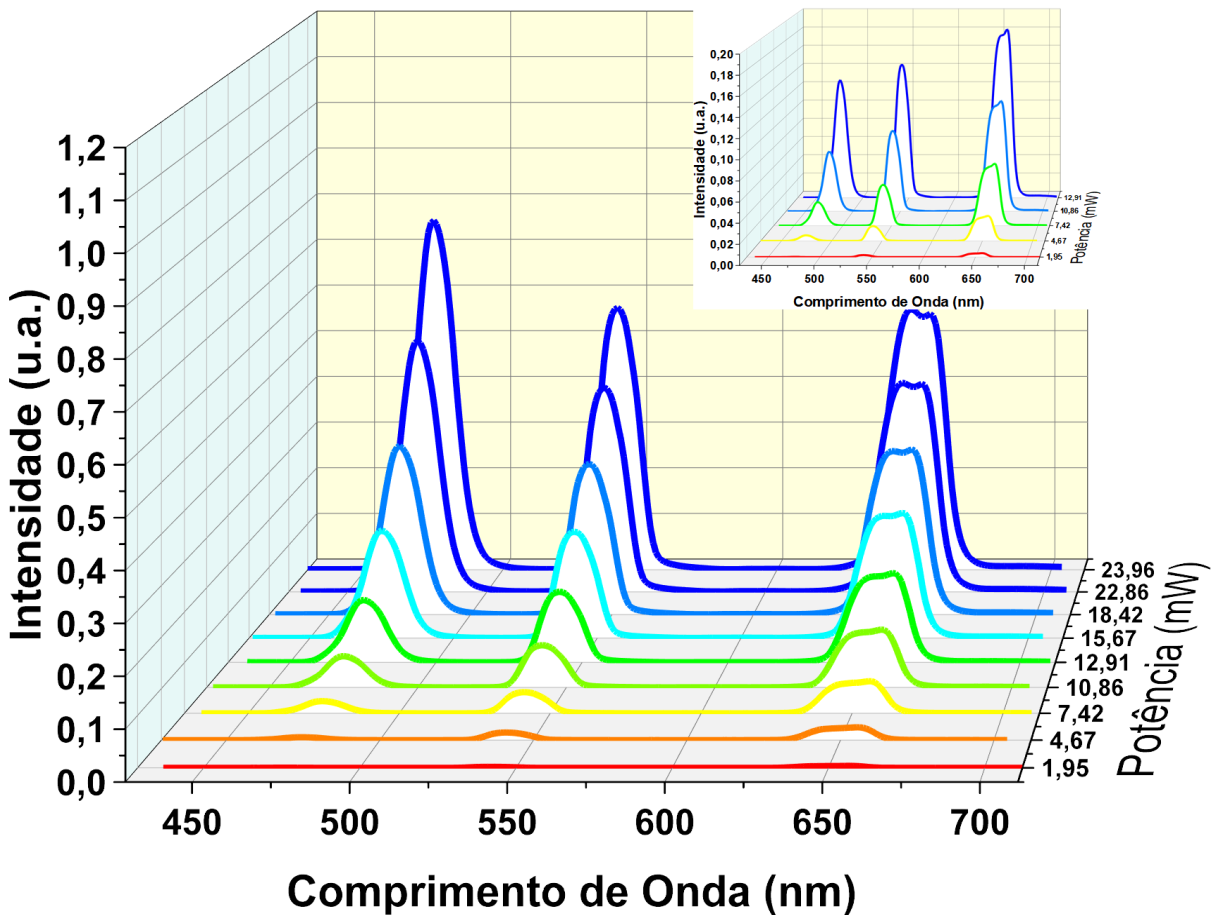
A Figura 5.17 mostra os espectros de luminescência para excitação a 980 nm obtidos com diferentes potências de laser para a amostra preparada com  $\text{TiO}_2$ , sem tratamento de 12h.

Figura 5.17 Emissão da amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho e 0,5% TiO<sub>2</sub>, sem tratamento de 12h, variando a potência do laser.



Fonte: Autor

Figura 5.18 Emissão da amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho com 0,5% TiO<sub>2</sub>, sem tratamento de 12h, variando a potência do laser de excitação; o inset mostra o espectro para as menores potências (1,95 – 10,86 mW).

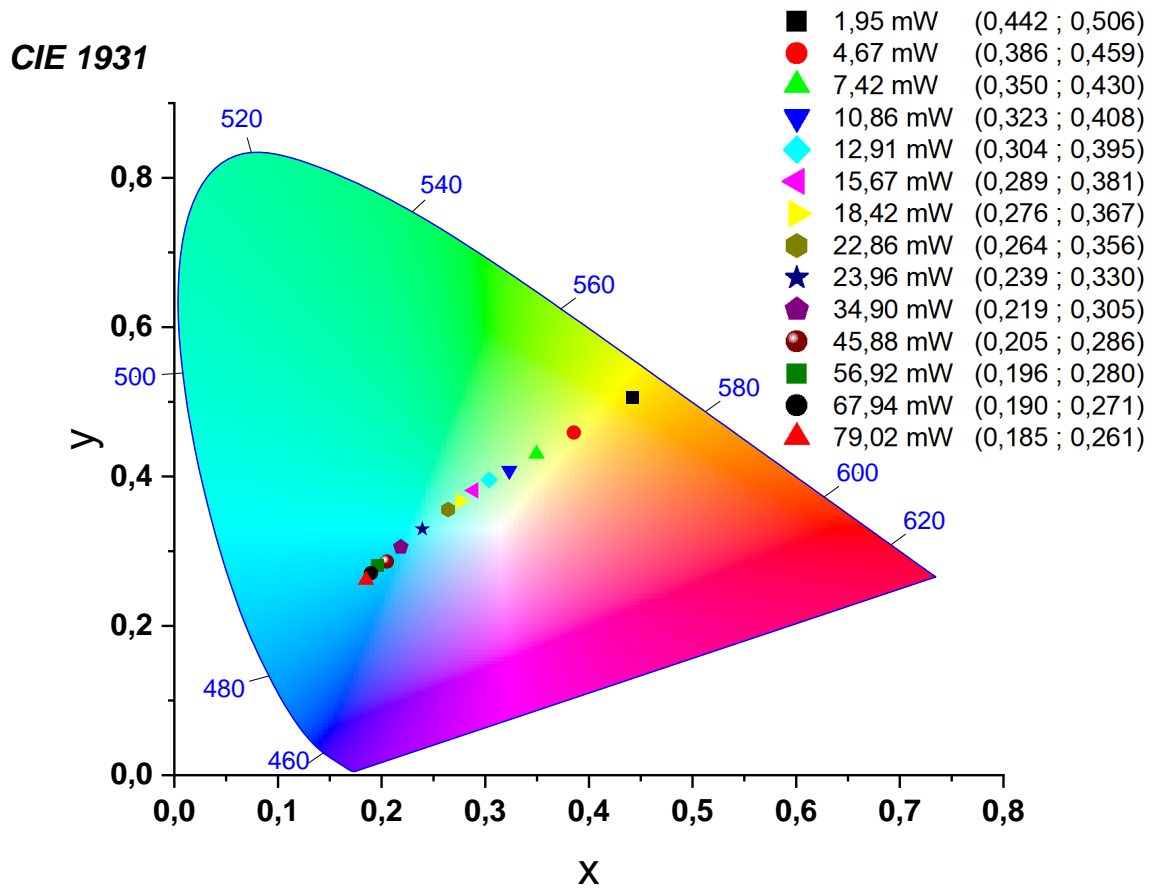


Fonte: Autor

A Figura 5.19 mostra o diagrama de cromaticidade das amostras preparadas com 0,5% em peso de TiO<sub>2</sub> 0h (sem tratamento adicional), obtido por meio dos resultados do espectro de emissão mostrado na Figura 5.17 e Figura 5.18. Foi possível também observar o deslocamento da região azul para o laranja, com diminuição da potência. Há ainda uma saturação conforme o aumento da potência do laser, o que pode ser visto pela aglomeração das coordenadas para estas potências.

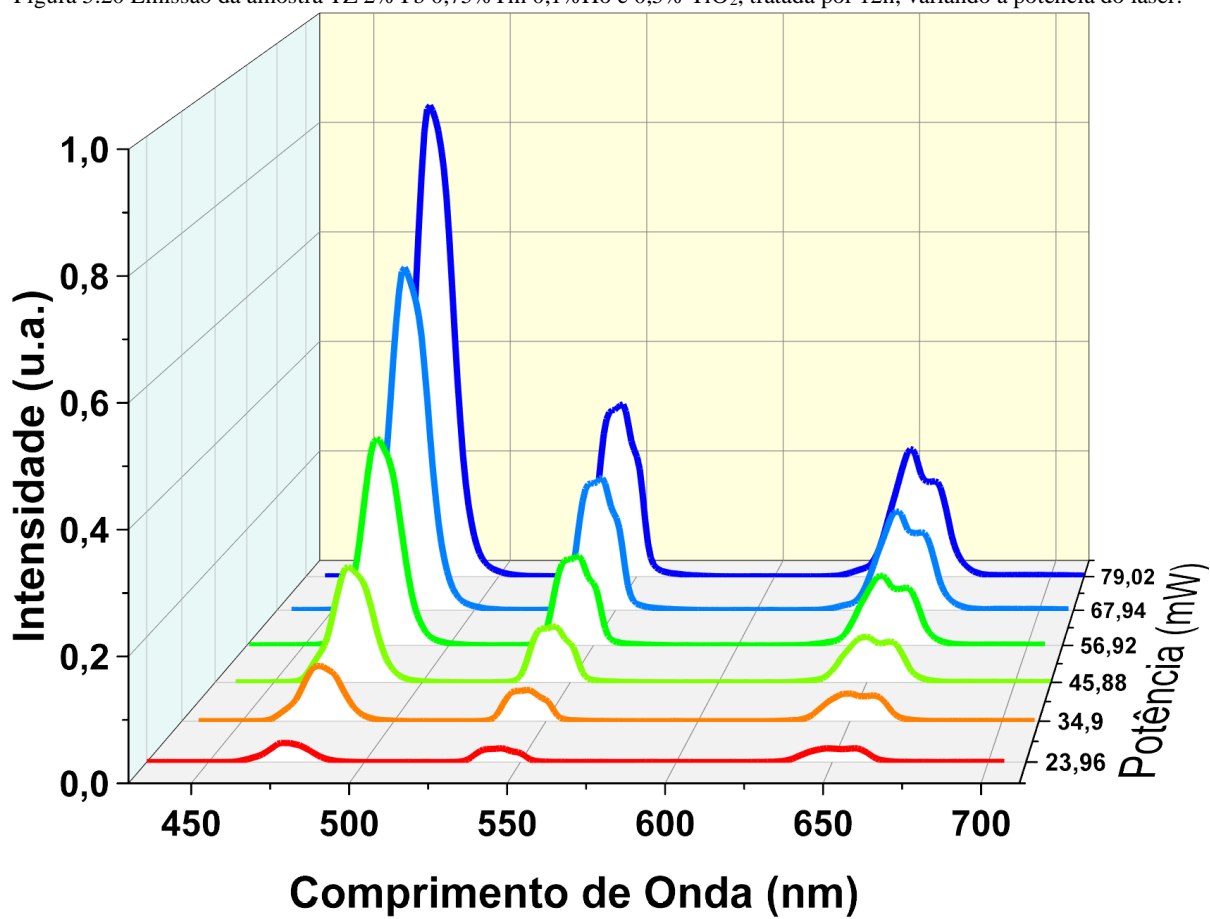


Figura 5.19 Diagrama de cromaticidade da amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho e 0,5% TiO<sub>2</sub>, sem tratamento de 12h, variando a potência do laser.



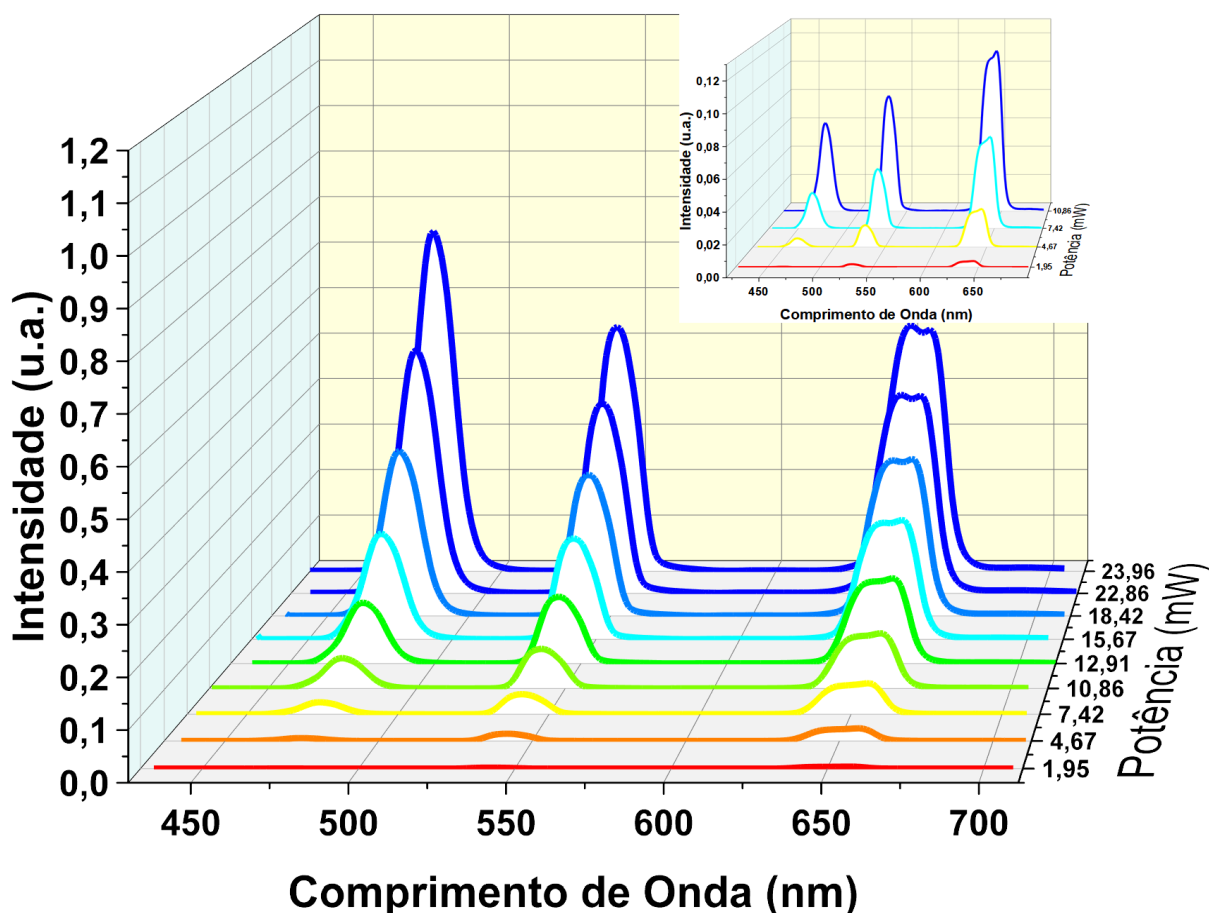
Fonte: Autor

A Figura 5.20 mostra os espectros de luminescência para excitação a 980 nm obtidos com diferentes potências de laser para a amostra preparada com TiO<sub>2</sub>, com tratamento de 12h.

Figura 5.20 Emissão da amostra TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho e 0,5% TiO<sub>2</sub>, tratada por 12h, variando a potência do laser.

Fonte: Autor

Figura 5.21 Emissão das amostras TZ 2% Yb 0,75% Tm 0,1% Ho com 0,5% TiO<sub>2</sub>, tratada por 12h, variando a potência do laser de excitação; o inset mostra o espectro para as menores potências (1,95-10,86 mW).



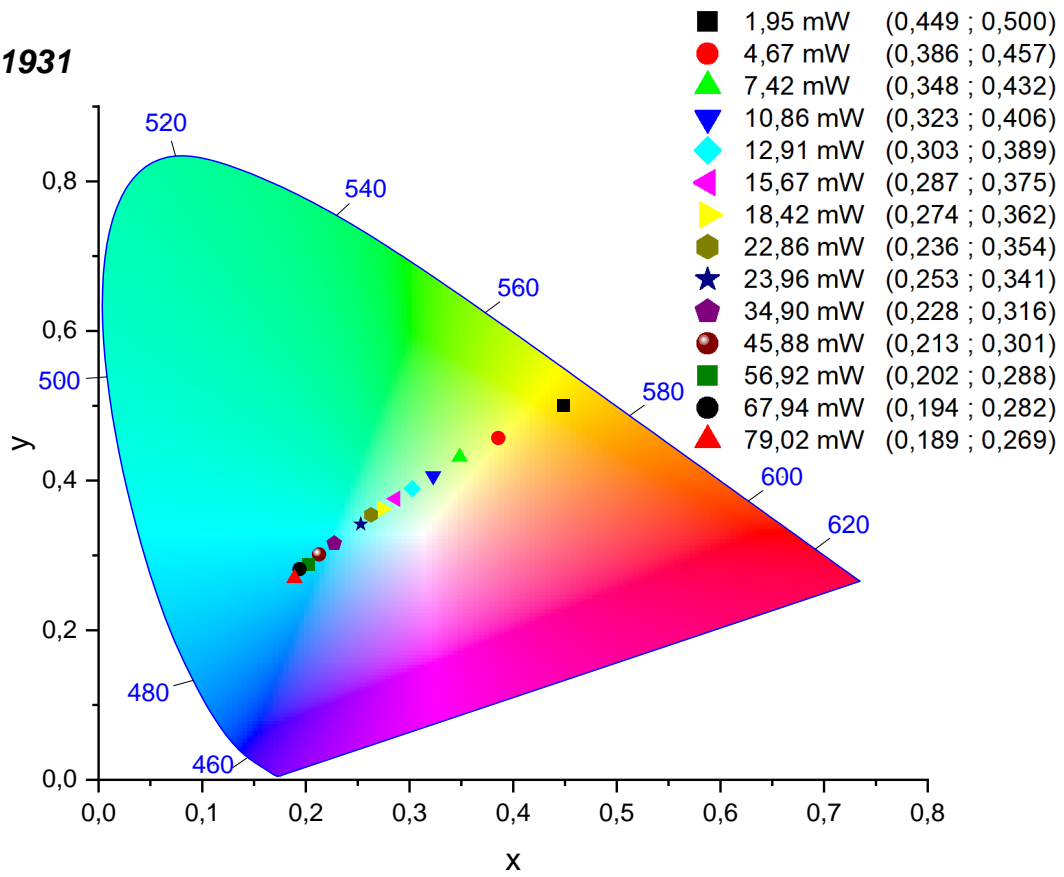
Fonte: Autor

A Figura 5.22 mostra o diagrama de cromaticidade das amostras preparadas com 0,5% em peso de TiO<sub>2</sub> 12h, obtido por meio dos resultados do espectro de emissão mostrado na Figura 5.20 e Figura 5.21. Para a amostra com 12h foi possível obter a coordenada ( $x=0,287$  e  $y=0,375$ ) para 15,67 mW, pouco mais próxima do branco puro ( $x=0,333$   $y=0,333$ ), quando comparada com a amostra anterior, sem tratamento ( $x=0,289$  e  $y=0,381$  para 15,67 mW).

Cabe acrescentar que, novamente temos deslocamento do azul para o laranja com diminuição da potência do laser de excitação.

Figura 5.22 Coordenada de cromaticidade da amostra TZ 2%Yb 0,75%Tm 0,1%Ho e 0,5% TiO<sub>2</sub>, tratada por 12h.

**CIE 1931**

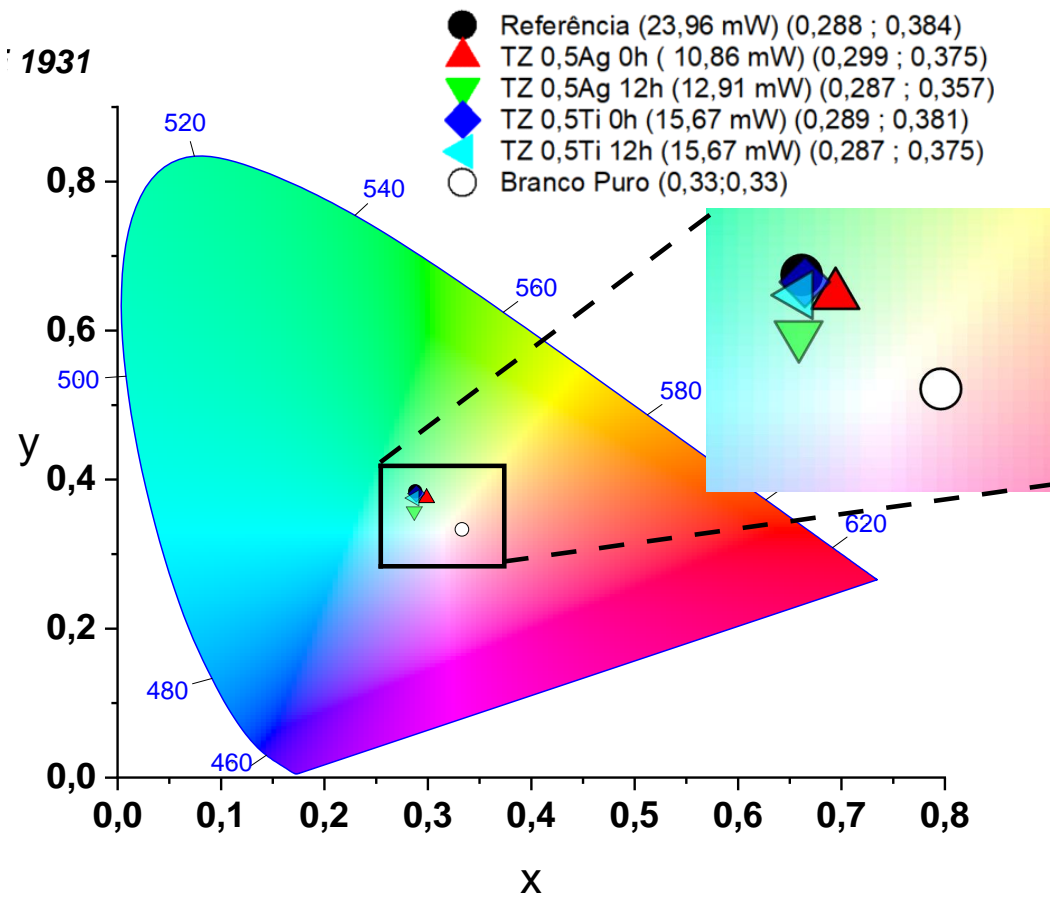


Fonte: Autor

Por fim, a

Figura 5.23 mostra no diagrama de cromaticidade os resultados que estão mais próximos do branco puro ( $x = 0,333$  e  $y = 0,333$ ). Cabe dar destaque para o melhor resultado referente a amostra com Ag, com o tratamento de 12 horas, pelo fato de encontrar-se mais próxima do branco puro. (Segundo cálculo realizado pelo método de Distância entre dois pontos em um plano). Também são apresentadas as emissões referentes a estes melhores resultados juntamente com a Tabela 8 apresenta as coordenadas do diagrama de cromaticidade e a distâncias das destas últimas em relação as coordenadas do branco puro. Na Figura 5.24 estão as emissões e respectivas coordenadas de cromaticidade dos resultados mas próximos do branco puro, onde é possível verificar que as amostras com  $\text{AgNO}_3$  atingem a região do branco com menor potência em relação as demais.

Figura 5.23 Coordenadas de cromaticidades com os melhores resultados.

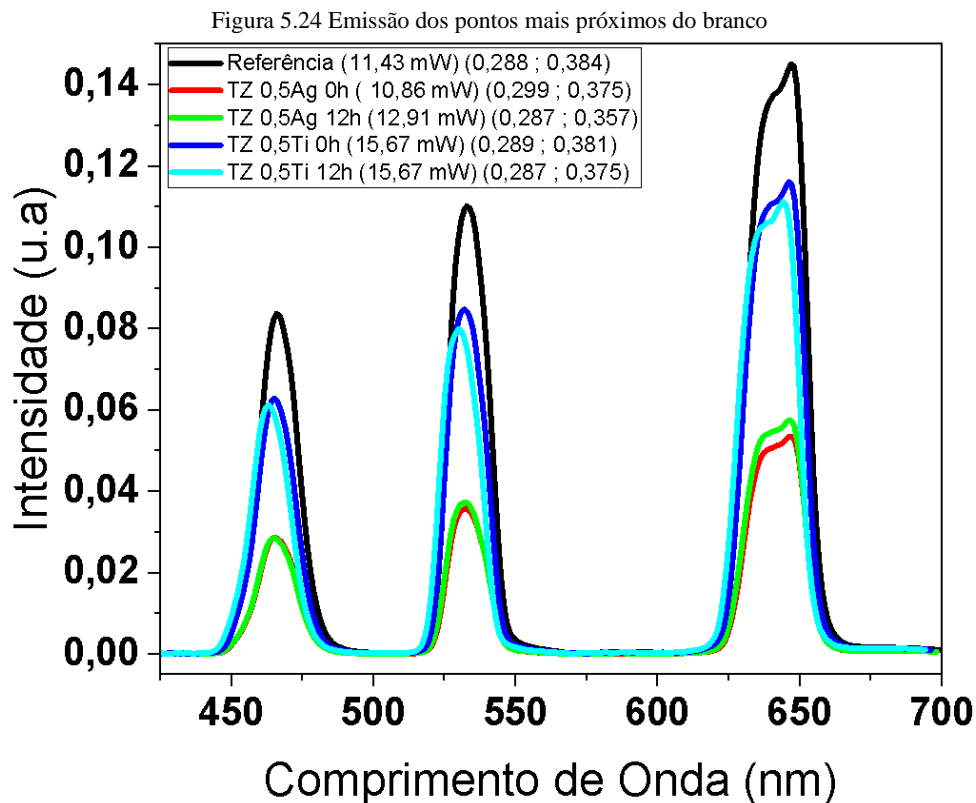


Fonte: Autor

Tabela 8 Coordenadas de cromaticidade (x, y) dos melhores resultados e distância de cada uma delas em relação ao branco puro.

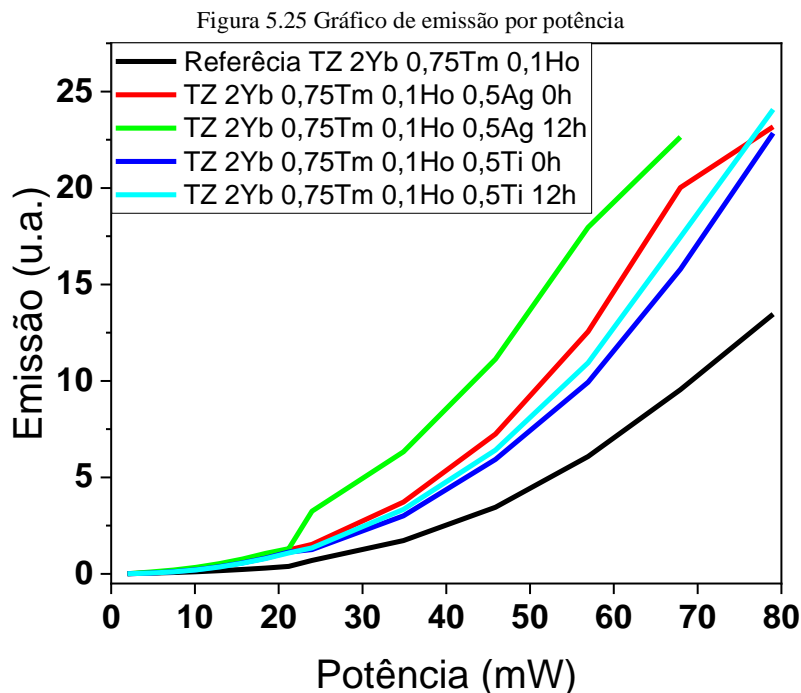
	Potência	x	y	Distância do Branco Puro
<b>Branco Puro</b>		<b>0,333</b>	<b>0,333</b>	
<b>Referencia</b>	<b>11,43 mW</b>	<b>0,288</b>	<b>0,384</b>	<b>0,068</b>
<b>TZ 0,5Ag 0h</b>	<b>10,86 mW</b>	<b>0,299</b>	<b>0,375</b>	<b>0,054</b>
<b>TZ 0,5Ag 12h</b>	<b>12,91 mW</b>	<b>0,287</b>	<b>0,357</b>	<b>0,052</b>
<b>TZ 0,5Ti 0h</b>	<b>15,67 mW</b>	<b>0,289</b>	<b>0,381</b>	<b>0,065</b>
<b>TZ 0,5Ti 12h</b>	<b>15,67 mW</b>	<b>0,287</b>	<b>0,375</b>	<b>0,063</b>

Fonte: Autor



Fonte: Autor

A Figura 5.25 Gráfico de emissão por potência a seguir apresenta resultados da área integrada em função da potência de excitação para as amostras produzidas. Notamos que a maior emissão se dá para a amostra com  $\text{AgNO}_3$  tratada por 12 horas.



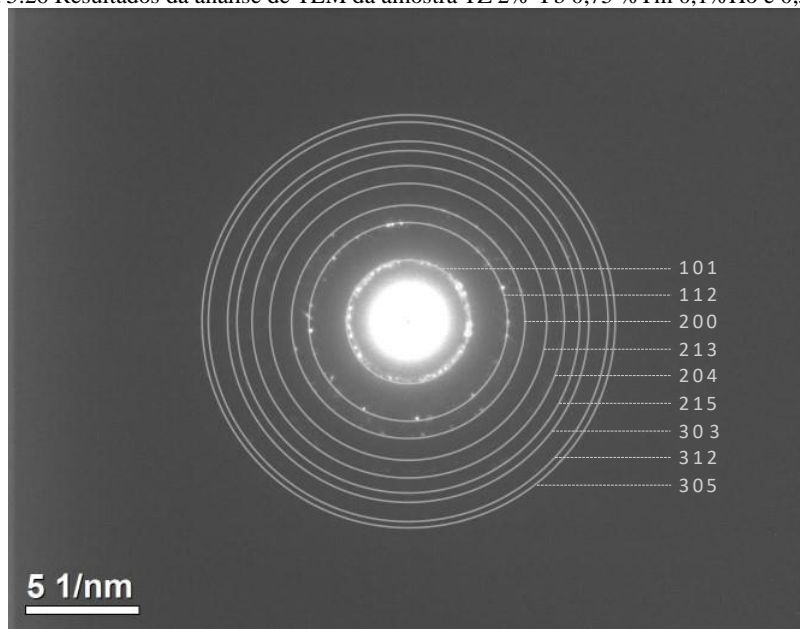
Fonte: Autor

### 5.2.3 Resultados de microscopia eletrônica de transmissão para amostras de TZ 2%Yb 0,75%Tm 0,1%Ho e 0,5% TiO<sub>2</sub>

Na Figura 5.26, pode-se observar anéis de difração presentes na amostra com TZ 2% Yb 0,75 %Tm 0,1%Ho e 0,5%TiO<sub>2</sub>. A partir dos padrões formados pelas medidas de difração de elétrons, obtidas no LNNano do CNPEM, foram medidos os raios dos anéis que estão em torno do feixe central que são comparados com os dados reportados na literatura (Pearson's Crystal Data). Dessa forma, é possível identificar a natureza das partículas incorporadas na amostra [58].

Os anéis de difração correspondem às reflexões dos planos do cristal na fase anatase. Todos planos da fase anatase são mostrados, inclusive o de maior intensidade (101).

Figura 5.26 Resultados da análise de TEM da amostra TZ 2% Yb 0,75 %Tm 0,1%Ho e 0,5%TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Autor

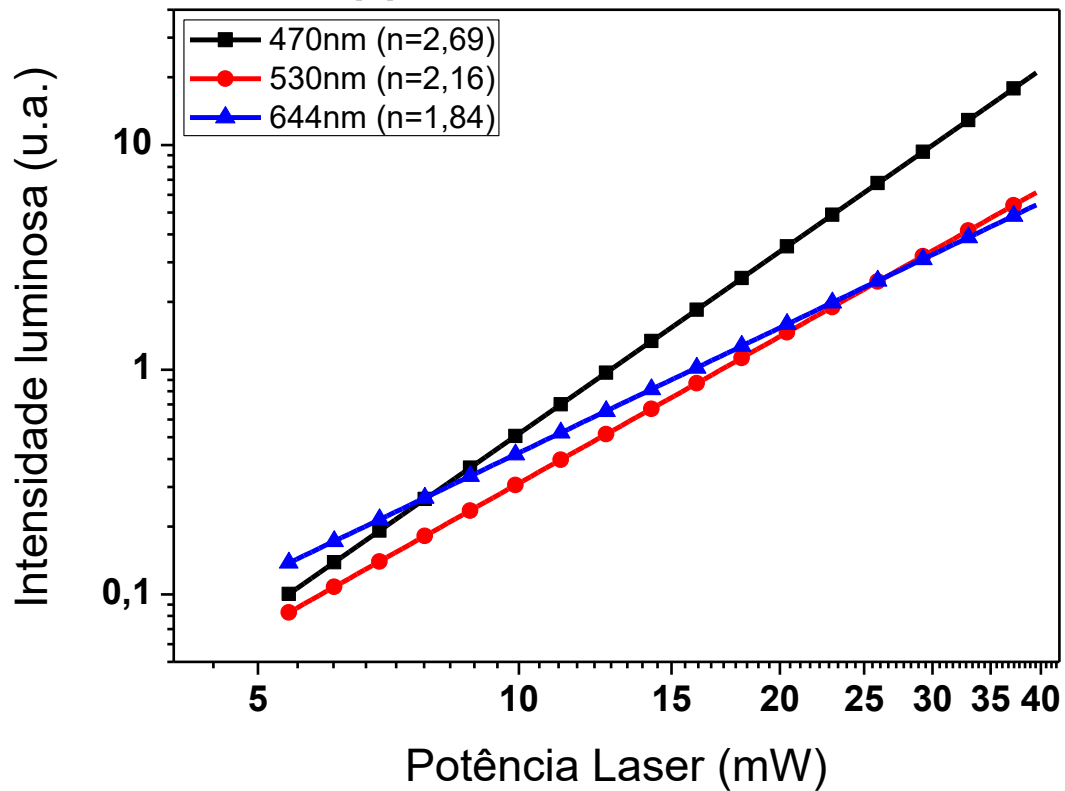
### 5.2.4 Determinação de número de fótons nos processos de transferência de energia

Foram realizadas as medidas de intensidade de luminescência em função da potência do laser, para determinar o número de fótons que participa do referido processo ( Figura 5.27 e Figura 5.28).

Assim como no caso anterior para as amostras com nanopartícula de prata, observa-se a participação de 2 fótons associadas às transições ( $^5F_4; ^5S_2 \rightarrow ^5I_8$  e  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  e  $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ ; o valor  $n=2,69$  indica participação de 3 fótons e está associado a transição do  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ).

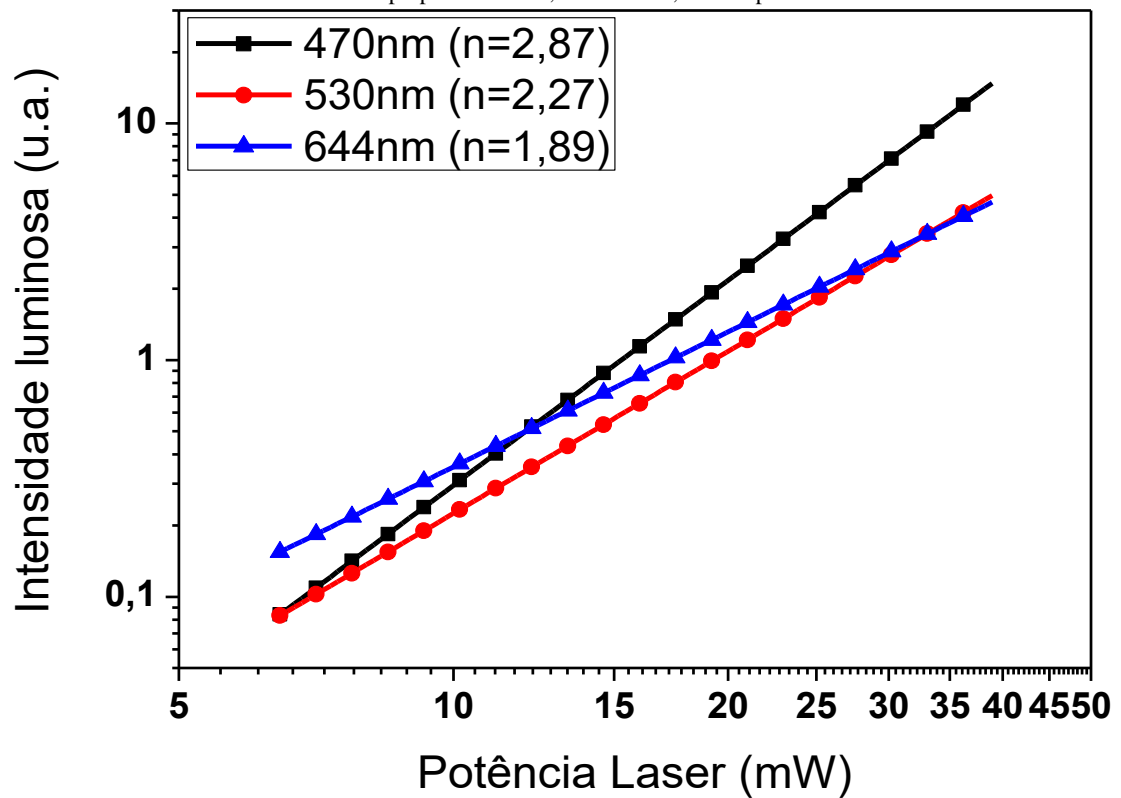


Figura 5.27 Intensidade da luminescência em função da potência do laser para a amostra TZ 2%Yb 0,75%Tm 0,1%Ho e 0,5% preparada com 0,5% de TiO<sub>2</sub>, sem tratamento de 12h.



Fonte: Autor

Figura 5.28 Intensidade da luminescência em função da potência do laser para a amostra TZ 2%Yb 0,75%Tm 0,1%Ho preparada com 0,5% de TiO<sub>2</sub>, tratada por 12h.



Fonte: Autor

## 6 CONCLUSÃO

O trabalho teve como objetivo estudar a produção e a caracterização de amostras vítreas de telurito ( $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ ) dopadas com íons de hólmio, túlio e itérbio, e nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e de prata (Ag), para aplicações com dispositivos de luz branca e sintonizáveis na região do visível. As amostras foram produzidas pela técnica de fusão seguida de resfriamento rápido e caracterizadas por medidas de absorção, luminescência com excitação em 980 nm para diversas potências de excitação e microscopia eletrônica de transmissão. Pelas medidas de absorção foi possível identificar a incorporação dos íons de terras-raras na forma trivalente; pelas medidas de luminescência foi estudada a influência das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e de Ag na obtenção da luz branca e na sintonização de luz na região do visível. A identificação das referidas nanopartículas e estrutura cristalina foi feita por análises de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons, respectivamente e mostrou formação das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na fase anatase que justificam o aumento da luminescência; neste caso os íons de terras-raras são posicionados nos sítios de baixa simetria das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  o que causa o engrandecimento da luminescência. O tratamento térmico adequado, inferior a  $500^\circ\text{C}$  garantiu a passagem de  $\text{TiO}_2$  da fase amorfa para a fase anatase. Com relação às nanopartículas de Ag temos seus efeitos plasmônicos como responsáveis pelo aumento da luminescência.

As emissões de todas as amostras atingiram a região próxima à do branco para uma dada potência de excitação; destacam-se a amostra com Ag, com tratamento adicional de 12 horas, com melhor desempenho para aplicações com luz branca. Sintonização de luz na região do visível do espectro eletromagnético compreendida entre o azul e o laranja, foi observada para todas as amostras com destaque para a amostra com  $\text{TiO}_2$  com maior amplitude, dentre todas.

Foi observada a participação de 2 fótons associadas às transições ( $^5\text{F}_4; ^5\text{S}_2$ )  $\rightarrow$   $^5\text{I}_8$  e  $^1\text{G}_4 \rightarrow$   $^3\text{F}_4$  dos íons de  $\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  e  $^5\text{F}_5 \rightarrow$   $^5\text{I}_8$  dos íons de  $\text{Tm}^{3+}$ , e de 3 fótons associada à transição  $^1\text{G}_4 \rightarrow$   $^3\text{H}_6$  dos íons de  $\text{Tm}^{3+}$ . Estes resultados demonstraram que a inclusão das nanopartículas não altera o número de fótons que participa dos processos de conversão ascendente.

No presente trabalho foi também possível observar a contribuição simultânea da transferência de energia dos íons de  $\text{Yb}^{3+}$  para os demais íons de terras-raras juntamente com efeitos plasmônicos da prata / sítios de baixas simetria de  $\text{TiO}_2$  na sua fase anatase.

Como trabalhos futuros sugerimos a produção de amostras preparadas com  $\text{TiO}_2$  e  $\text{AgNO}_3$  e ainda utilizar os vidros sintetizados como cobertura de LED's de 980 nm e verificar a sua luminescência e eficiência em relação aos LED's presentes no mercado. Os materiais estudados no presente trabalho podem ser aplicados na fabricação de anéis ressonantes.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que as presentes amostras têm diversas aplicações para fotônica, como lasers, displays e dispositivos para luz branca e também em anéis ressonantes.

## 7 PUBLICAÇÕES

- 1- “Performance improvement of Si solar cell via down - Conversion and plasmonic processes using  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$  glasses with silver nanoparticles as cover layer”, *Journal of Luminescence* 238 (2021) 118271.
- 2- “Rare-earth ions doped glasses based on  $\text{TeO}_2$  and  $\text{GeO}_2$  with and without nanoparticles used as cover to increase Si solar cell performance: a review of recent results”, *Optical Materials: X* 15 (2022) 100170
- 3- “Influence of the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles on upconversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ -doped and  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  glasses”, *Journal of Luminescence* 251 (2022) 119240

## 8 REFERÊNCIAS

1. CAMILO, M. E. et al. Influence of silver nanoparticles on the infrared-to-visible frequency upconversion in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  doped  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  glass. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 15, p. 153507., 2013.
2. WANG, N. Q. et al. Upconversion and color tunability in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  doped low phonon energy bismuth tellurite glasses. **Journal of luminescence**, v. 130, n. 6, p. 1044-1047, 2010.
3. GONG, H. et al. (2010). Upconversion color tunability and white light generation in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  doped aluminum germanate glasses. **Optical Materials**, v. 32, n. 4, p. 554-559, 2010.
4. LIU, C.; HEO, J. (2007). Generation of white light from oxy-fluoride nano-glass doped with  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ . **Materials Letters**, v. 61, n. 17, p. 3751-3754, 2007.
5. LEDEMI, Y. et al. (2011). Multicolor up conversion emission and color tunability in  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  triply doped heavy metal oxide glasses.. **Optical Materials**, v. 33, n. 12, p. 1916-1920, 2011.
6. ŻMOJDA, J. et al. White Upconversion in  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  Co-Doped Antimony-Germanate Glasses., 124(3). **Acta Physica Polonica, A.**, v. 124, n. 3, 2013.
7. BONTEMPO, L.; DOS SANTOS FILHO, S. G.; KASSAB, L. R. P. Conduction and reversible memory phenomena in Au-nanoparticles-incorporated  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  films. **Thin Solid Films**, v. 611, p. 21-26, 2016.
8. BELL, M. J. V. et al. Laser emission of a Nd-doped mixed tellurite and zinc oxide glass. **JOSA B**, v. 31, n. 7, p. 1590-1594, 2014.

9. CÂMARA, J. G. et al. Random laser emission from neodymium doped zinc tellurite glass-powder presenting luminescence concentration quenching. **Journal of Luminescence.**, v. 233, p. 117936, 2021.
10. MAGALHÃES, E. S. et al. The influence of the different parameters used for the production of double line waveguides in Nd<sup>3+</sup> doped TeO<sub>2</sub>-ZnO glasses by fs laser writing. **Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies XXVI. SPIE**, p. 255-261, 2022.
11. GARCIA, J. A. M. et al. Efficiency boost in Si-based solar cells using tellurite glass cover layer doped with Eu<sup>3+</sup> and silver nanoparticles. **Optical Materials**, v. 88, p. 155-160, 2019.
12. KASSAB, L. P. R. . F. L. F. . O. K. . B. M. G. . & W. A. ZnO–TeO<sub>2</sub>–Yb/Tm glasses with silver nanoparticles as laser operated quantum electronic devices.. **Optics & Laser Technology**, v. 42, n. 8, p. 1340-1343, 2010.
13. DE ARAUJO, E. B. Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, n. 3, 1997.
14. MAURO, J. C.; ZANOTTO, E. D. Two centuries of glass research: historical trends, current status, and grand challenges for the future.. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 5, n. 3, p. 313-327, 2014.
15. AKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro. Publicação técnica.** Centro técnico de elaboração do vidro. Saint-Gobain, Vidros-Brasil. [S.l.], p. 16. 2000.
16. ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate.. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490-495, 2017.
17. SHELBY, J. E. Introduction to glass science and technology. [S.l.]: [s.n.], 2005. Cap. cap 2.
18. ALVES, O.; GIMENEZ, I. F.; MAZZALI, I. O. **Vidros, Química Nova na Escola.** [S.l.]. 2001.
19. PAUL, A. **Chemistry of Glass Chaoman and Hall.** New York, 293pp,. 1982.
20. GOLIS, E. P. et al. Investigations of tellurite glasses for optoelectronics devices.. **Optica Applicata**, v. 38, n. 1, p. 163, 2008.
21. TAGIARA, N. S. et al. (2017). Synthesis, thermal and structural properties of pure TeO<sub>2</sub> glass and zinc-tellurite glasses.. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 457, p. 116-125, 2017.
22. KOZHUKHAROV, V. et al. Atomic arrangement of a zinc-tellurite glass. **Polyhedron**, v. 5, n. 3, p. 771-777, 1986.
23. EL-MALLAWANY, R. A. Tellurite glasses handbook: physical properties and data.. **CRC press.**, 2014.
24. ZACHARIASEN, W. H. V. 5. N. 1. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. v. 54, n. 10, , n. n. 10, , p. p. 3841-3851, 1932.
25. WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical Materials**, v. 3, n. 3, p. 187-203, 1994.
26. IDALGO, E. . & A. E. B. Propriedades estruturais e térmicas de vidros teluretos 20Li<sub>2</sub>O-80TeO<sub>2</sub>.. **Cerâmica**, v. 53, p. 325-333, 2007.
27. SIDEK, H. A. A. . R. S. . T. Z. A. . H. M. K. . & D. W. M. Synthesis and optical properties of ZnO-TeO<sub>2</sub> glass system.. **American Journal of Applied Sciences**, v. 6, n. 8, p. 1489, 2009.

28. WEBER, M. J. Science and technology of laser glass.. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 123, n. 1-3, p. 208-222, 1990.
29. UPENDER, G. . V. C. P. . K. V. . & C. M. V. Infrared spectroscopic characterization of tellurite glasses containing heavy metal oxides.. **SRX Physics**, v. 2010, 2010.
30. SILVA, A. P. B. **Fabricação e caracterização dos sistemas vítreos  $\text{TeO}_2\text{-ZnONa}_2\text{Oe}$   $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  para dispositivos ópticos nas janelas de 1.3  $\mu\text{m}$  e 1.5  $\mu\text{m}$ . Dissertação de Mestrado.** Universidade Estadual de Campinas.. São Paulo. 1988.
31. DIGIOVANNI, D. J. Materials aspects of optical amplifiers. **MRS Online Proceedings Library (OPL)**, v. 244, 1991.
32. SILVA, E. D. O. **Trabalho de conclusão de curso : Nucleação de nanopartículas metálicas em vidros para aplicações em fotônica.** Faculdade de tecnologia de São Paulo – Fatec. São Paulo. 2014.
33. CACHO, V. D. D.; KASSAB, L. R. **Caracterização de materiais vítreos de germanato dopados com itérbio para uso em circuitos optoeletrônicos.** Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo.. São Paulo. 2005.
34. BOMFIM JÚNIOR, F. A. **Produção e caracterização de vidros de óxidos de metais pesados dopados com terras-raras e nanopartículas metálicas.** Tese de Mestrado. Universidade de São Paulo. [S.l.]. São Paulo 2009.
35. KASSAB, L. R. et al. Optical properties of  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  glass: Effect of doping with  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . **Optics Communications**, v. 269, n. 2, p. 356-361, 2007.
36. KASSAB, L. R. P. et al. Optical properties and infrared-to-visible upconversion in  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{GeO}_2\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3$  glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 43-45, p. 3468-3475, 2005.
37. DE ARAÚJO, C. B. . M. L. D. S. et al. Infrared-to-visible CW frequency upconversion in  $\text{Er}^{3+}$ -doped fluorindate glasses. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 5, p. 602-604, 1996.
38. SILVA, D. M. D. **Tese de Mestrado. "Produção e caraterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de érbio para aplicações em fotônica".** [S.l.]. 2007.
39. ZHAO, S. W.; X., X. S.; HU, L. . Frequency upconversion of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$  glass. **Chalcogenide Letters**, v. 2, n. 10, p. 97-100, 2005.
40. PRASAD, P. N. **Nanophotonics.** New Jersey: Wiley, 2004.
41. DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003.
42. ZHAO, J. P. et al. Surface-plasmon-resonance-induced absorption of a metal-oxide nanoparticle composite. **Applied physics letters**, v. 3626-3628., 2002.
43. GUNJI, R. M. . M. G. R. S. . B. C. D. S. . G. J. A. M. . G.-M. L. A. . & K. L. R. P. Influence of the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles on upconversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ -doped and  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  glasses. **Journal of Luminesce**, 2022. 119240.
44. ARANTES, D. C. et al. Effect of structural and  $\text{Eu}^{3+}$  amount in  $\text{TiO}_2$  semiconductor material on downconversion photoluminescence properties.. **Optical Material**, v. 88, n. 522-533, 2019.
45. YUSOF, N. N.; GHOSHAL, S. K.; AZLAN, M. N. Optical properties of titania nanoparticles embedded  $\text{Er}^{3+}$ -doped tellurite glass: Judd-Ofelt analysis. **Journal of Alloys and Compounds**, 724 (2017) 1083-1092..
46. TANG, H. et al. Optical properties of anatase ( $\text{TiO}_2$ ). **Solid State Communications**, v. 92, p. 267-271, 1994.

47. WANG, X. et al. Trap states and carrier dynamics of TiO<sub>2</sub> studied by photoluminescence spectroscopy under weak excitation condition. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 26, p. 7083-7090., 2010.
48. PENA, A. L. . B. J. M. . S. M. A. . R. J. L. . C. I. . G. R. R. . & F. J. L. Structural and optical investigations of Eu<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanopowders.. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 6914-6923, 2016.
49. VENKATACHALAM, P. . K. T. . & K. N. Erbium doped anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photovoltaic applications.. **Optical and Quantum Electronics**, v. 51, n. 9, p. 1-16, 2019.
50. FRINDELL, K. L. . B. M. H. . R. M. R. . B. G. C. . P. A. . & S. G. D. Visible and near-IR luminescence via energy transfer in rare earth doped mesoporous titania thin films with nanocrystalline walls. Journal of Solid State C. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 172, n. 1, p. 81-88, 2003.
51. LI, L. . T. C. K. . Y. Z. . S. G. D. . S. L. D. . W. J. F. . & Y. C. H. Rare-earth-doped nanocrystalline titania microspheres emitting luminescence via energy transfer. **Advanced Materials**, v. 20, n. 5, p. 903-908, 2008.
52. CAMILO, M. E. . S. E. D. O. . K. L. R. . G. J. A. . & D. A. C. B. White light generation controlled by changing the concentration of silver nanoparticles hosted by Ho<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doped GeO<sub>2</sub>-PbO glasses.. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 644, p. 155-158, 2015.
53. VAHEDIGHAREHCHOPOGH, N. et al. Color tunability and white light generation through up-conversion energy transfer in Yb<sup>3+</sup> sensitized Ho<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> doped tellurite glasses.. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 525, p. 119679, 2019.
54. GIRI, N. K.; RAI, D. K.; RAI, S. B. White light upconversion emissions from Tm<sup>3+</sup> Ho<sup>3+</sup> Yb<sup>3+</sup> codoped tellurite and germanate glasses on excitation with 798 nm radiation. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 11, p. 113107, 2008.
55. SESHADRI, M. et al. Study of optical absorption, visible emission and NIR-vis luminescence spectra of Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> doped tellurite glasses. **Journal of Luminescence**, v. 166, p. 8-16, 2015.
56. DESIRENA, H. et al. Red, green, blue and white light upconversion emission in Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> co-doped tellurite glasses.. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 45, p. 455308, 2011.
57. NUDING, M.; ELLNER, M. Influence of the isotypical A9, A10 and B11 solvents on the partial atomic volume of tin. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 252, p. 184-191, 1997.
58. JCPDS INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA, P. (. 2. JCPDS International Center for Diffraction Data, PCPDFWIN, (2003) 21-1272.