

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS E ESTRUTURAIS DE VIDROS DE
ÓXIDO DE METAIS PESADOS DOPADOS COM ÍONS Sm^{3+} E Pr^{3+} : EFEITO DE
ALTAS PRESSÕES E DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO**

**SPECTROSCOPIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF Sm^{3+} AND Pr^{3+} DOPED
HEAVY METAL OXIDE GLASSES: EFFECT OF HIGH PRESSURE AND GOLD
NANOPARTICLES**

Alvaro Herrera Carrillo

**Tese de doutorado realizada sob
orientação da Profa. Dra. Naira Maira
Balzaretto e co-orientação do professor Dr.
Carlos Jacinto da Silva apresentada ao
Instituto de Física como requisito para a
obtenção do título de Doutor em Ciências**

Porto Alegre

2016

Agradecimentos

William Thomson escreveu: “Claramente, o conhecimento das leis da natureza não significa nada menos do que o conhecimento da mente de Deus expressa na mesma”. É por isso que meu primeiro agradecimento é para o ser das minhas inspirações e de minhas profundas reflexões, DEUS.

Em minhas lembranças sempre veio a meu Pais tentando mudar seu entorno, sempre o empirismo fluía em eles e terminavam observando suas obras que abarcavam diferentes áreas, eles foram mecânicos, arquitetos, grandes chefs, enfim, foram apaixonados constantes pelo conhecimento. Tudo aquele trabalho feito por eles impacto minha forma de pensar para sempre, então, comecei a desenvolver um pensamento dialético como eixo fundamental para encontrar as ferramentas necessárias e assim entender a realidade do funcionamento de nosso mundo. Obrigado “mis viejos” por tudo aquilo que vocês fizeram para engrandecer a humanidade que nos identifica como seres razoáveis.

Mil memórias de sua infância percorrem meus pensamentos, fez de suas imagens um canto especial a cada dia, embora não estivesse comigo sempre foi minha principal fonte de inspiração. Sebastian, meu lindo menino, meu amado filho, todos os dias vou te agradecer por existir, você carrega em si a razão do meu viver, e continue sendo esse motivo de orgulho que sempre foi para mim.

A minha orientadora Prof^a Dr^a Naira Balzarreti por seu constante labor de construção continua de conhecimento, de permitir-me expandir academicamente e humanamente. A meus irmãos que sempre procuraram meu bem-estar. Obrigado por o grande apoio que foi extremamente útil em aqueles momentos de soledade.

Luz: Você é e será minha paixão e meu amor. Sem você não lograria culminar esta nova etapa. Meu amor, quero lhe agradecer por suportar tanto tempo longe de você e tolerar tanta carência de amor físico, obrigado por me entender. Amo a você.

Finalmente, meus, mas sinceros agradecimentos a cada uma das pessoas do grupo de pesquisa LAPMA, que compartilharam grandes conquistas e longas tertúlias, com seus

*altos e baixos momentos de nossa curta convivência, do fundo do meu coração eu agradeço
a todos vocês por esse grande apoio, colaboração e amizade*

Resumo

Neste trabalho foram sintetizados vidros à base de óxidos de metais pesados dopados com os íons terras raras Sm^{3+} e Pr^{3+} e foi realizado um estudo das propriedades espectroscópicas e estruturais sobre a influência da incorporação de nanopartículas de ouro e de altas pressões. As diferentes famílias vítreas foram sintetizadas a partir de precursores óxidos em pó devidamente pesados tendo em conta o balanço estequiométrico. As nanopartículas metálicas de ouro foram produzidas via implantação iônica e via incorporação de Au_2O_3 na mistura dos óxidos de partida dos vidros sintetizados, seguida de tratamentos térmicos apropriados. As propriedades estruturais e espectrais foram investigadas através de análise térmica diferencial (ATD), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção UV-VIS-NIR, fotoluminescência, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados obtidos demonstram que os sistemas vítreos sintetizados possuem excelentes propriedades térmicas e canais eficientes de emissão nas regiões do visível e infravermelho próximo. A presença das nanopartículas de ouro induz mudanças nos espectros de emissão dos íons terras raras devido às oscilações coletivas dos elétrons livres do metal interagindo com o campo eletromagnético ao redor dos íons Sm^{3+} e Pr^{3+} . Altas pressões causam uma densificação na matriz hospedeira. A consequente diminuição da distância interatômica entre íons seria responsável pelo decréscimo observado na intensidade dos espectros de emissão provavelmente devido à diminuição na população dos níveis $^4\text{G}_{5/2}$ para o íon Sm^{3+} e $^3\text{P}_0-^1\text{D}_2$ para o íon Pr^{3+} através de mecanismos não radiativos.

Abstract

In this work heavy metal oxide glasses doped with Sm^{3+} and Pr^{3+} were synthesized. The spectroscopic and structural properties were investigated under the influence of gold nanoparticles and high pressure. The glass families were synthesized from the powder of the oxide precursors weighed properly considering the stoichiometric balance. The metallic gold nanoparticles were produced via ion implantation and through the incorporation of Au_2O_3 in the mixture of starting oxides in glasses synthesized, followed by appropriate heat treatments. The structural and spectral properties were investigated by differential thermal analysis (DTA), X diffraction rays (XRD), Raman spectroscopy, UV-VIS-NIR absorption, photoluminescence, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results demonstrated that the synthesized vitreous systems have excellent thermal properties and efficient emission channel in the visible and near infrared regions. The presence of gold nanoparticles induced changes in the rare earth emission spectra due to the collective oscillations of free electrons of the metal interacting with the electromagnetic field around the Sm^{3+} and Pr^{3+} ions. High pressure causes a densification in the host matrix. The consequent decrease in the interatomic distance between ions would be responsible for the decrease of the emission intensities observed probably due to a depopulation of $^4\text{G}_{5/2}$ level to Sm^{3+} ion and $^3\text{P}_0$ - $^1\text{D}_2$ for the Pr^{3+} ion.

SUMARIO

INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1.....	4
1.1 Materiais vítreos.....	4
1.2 Elementos terras raras.....	9
1.2.1 Transições radiativas.....	12
1.2.2 Teoria de Judd-Ofelt.....	13
1.2.2.1 <i>Transição Dipolar Magnética</i>	14
1.2.2.2 <i>Transição Dipolar Elétrica</i>	15
1.2.2.3 <i>Obtenção dos parâmetros fenomenológicos Ω_λ de Judd-Ofelt</i>	16
1.2.2.4 <i>Decaimentos não Radiativos</i>	17
1.3 Importância dos íons Sm^{3+} e Pr^{3+} em vidros para aplicações em fotônica	18
1.4 Presença de nanopartículas metálicas em vidros dopados com terras raras.....	20
1.5 Altas pressões como modificador da estrutura do vidro e seus efeitos nas propriedades espectroscópicas dos íons Tr^{3+}	21
CAPÍTULO 2 Materiais e métodos.....	23
2.1 Preparação das amostras	23
2.2 Técnicas de caracterização.....	24
2.2.1 Difração de raios x (DRX)	24
2.2.2 Análise térmica diferencial (ATD)	25
2.2.3 Espectroscopia Raman.....	25

2.2.4 Espectroscopia de absorção	26
2.2.5 Espectroscopia de luminescência.....	27
2.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	30
2.2.7 Processamentos em altas pressões.....	30
CAPÍTULO 3 Discussão e análise de resultados	34
3.1 Propriedades espectroscópicas e estruturais do vidro B ₂ O ₃ -PbO-GeO ₂ -Bi ₂ O ₃ dopado com Sm ³⁺	34
3.2 Influência de NPs de ouro nas propriedades espectroscópicas do sistema vítreo B ₂ O ₃ -PbO-GeO ₂ -Bi ₂ O ₃ dopado com Sm ³⁺	44
3.3 Propriedades espectroscópicas do vidro B ₂ O ₃ -PbO-Bi ₂ O ₃ -GeO ₂ dopado com Pr ³⁺ dopado e contendo nanopartículas de Au.....	56
3.4 Propriedades estruturais e espectroscópicas do vidro GeO ₂ -PbO dopado com íons Sm ³⁺ e Pr ³⁺ : efeito de alta pressão hidrostática e da incorporação de nanopartículas de ouro...71	
3.4.1 Efeito de alta pressão nas propriedades espectroscópicas e estruturais do vidro GPSm com incorporação de NPs deAu.....	71
3.4.2 Efeito de alta pressão nas propriedades espectroscópicas e estruturais do vidro GPPr com incorporação de NPs de Au.....	88
Conclusões.....	96
Perspectivas e trabalhos futuros.....	98
Participação em congressos e publicações em periódicos recorrentes nessa pesquisa.....	99
Referências.....	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação gráfica de um sólido cristalino e de um sólido amorfo.....	4
Figura 2. Formação vítrea e cristalina em função da temperatura.....	5
Figura 3. a) Densidades para os sistemas binários metais alcalinos-GeO ₂ , b) distâncias de ligação Ge-O (Å) em função da concentração molar de metais alcalinos.....	8
Figura 4. Representação esquemática e ordem de magnitude dos efeitos das interações interatômicas e campos ligantes na configuração 4f ⁿ	10
Figura 5. Diagrama dos níveis de energia dos íons TR ³⁺ trivalentes numa matriz de LaF ₃ . A configuração 4f ⁿ (n = 1 a 13) são calculados usando o Hamiltoniano parametrizado e a configuração 4f ⁿ⁻¹ 5d. Possíveis estados emissores estão marcados com pontos vermelhos.....	11
Figure 6. a) Esquema clássico de ressonância plasmon superficial para nanopartículas metálicas onde os elétrons de condução livres das nanopartículas de metal são conduzidos em oscilação devido ao forte acoplamento com luz incidente b) Superfície de absorção de plasmon ressonante em função do tamanho das nanopartículas de ouro	20
Figura 7. Mecanismo de fotoluminescência.....	28
Figura 8. Representação esquemática da medida de fotoluminescência a 300 K.....	29
Figura 9. Representação esquemática da medida de fotoluminescência a temperaturas de 16, 100 e 150 K.....	29
Figura 10. Representação esquemática da medida de fotoluminescência usando lâmpada de Xe como fonte de excitação.....	30
Figura 11. Esquema da configuração utilizada nos processamentos em altas pressões.....	31
Figura 12 (a) Esquema da montagem para calibração de pressão e (b) detalhe do isolamento elétrico do calibrante.....	33

Figura 13. Fotografia da câmara toroidal após a realização do processamento, dos resíduos da gaxeta (em branco) contendo o cilindro de grafite no centro.....	33
Figura 14: (a) Difração de raios X e (b) ATD para o sistema vítreo BPGB:Sm.....	34
Figura 15. Espectro Raman para o sistema vítreo BPGB: Sm.....	36
Figura 16. Gráfico Tauc's (a) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ e (b) $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para o sistema precursor BPGB e para o vidro BPGB: Sm.....	37
Figura 17. Espectro de absorção óptica para o sistema vítreo BPGB:Sm.....	38
Figura 18. Espectros de fluorescência para o vidro BPGB:Sm com excitação em 488 nm: (a) região visível e (b) NIR.....	39
Fig. 18a Diagrama de níveis de energia para o vidro BPGB:Sm.....	41
Figura 19. Perfil de intensidade de decaimento para a emissão $4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ no sistema vítreo BPGB:Sm sob excitação de 488nm.....	43
Figura 20 (a) Esquema da implantação de íons de Au^+ no vidro BPBGSm. (b) imagem MEV do topo da superfície implantada após tratamento térmico; (c) imagem MEV da amostra de perfil, revelando o alcance da cristalização oriunda do tratamento térmico. Padrões de DRX para os diferentes tratamentos térmicos: (d) superfícies implantadas de BPBGSmAu1, BPBGSmAu2, BPBGSmAu3, comparada com a superfície da matriz antes da implantação, BPBGSm e (e) das superfícies opostas à face implantada.....	45
Figura 21. Espectro de absorção para os vidros BPBGSm, BPBG Au, BPBGSmAu1, BPBGSmAu2, BPBGSmAu3 na região do visível. Bandas SPR são observadas em 610, 609, 601 e 613 nm para os vidros contendo nanopartículas de ouro. A imagem óptica revela o efeito na cor da mostra após incorporação das nanopartículas (amostra ficou azulada)	46
Figura 22. Imagem MET e histograma de nanopartículas de ouro para o vidro BPBG Au.....	48
Figura 23. Espectro de emissão para os vidros BPBGSm, BPBGSmAu1, BPBGSmAu2 e BPBGSmAu3 na região do VIS sob excitação de 488nm.....	50

Figure 24. Espectro de emissão para os vidros BPBGSm, BPBGSmAu1, BPBGSmAu2 e BPBGSmAu3 na região do NIR sob excitação de 488nm.....	51
Figura 25. Intensidades integradas das emissões na região VIS como função do tempo de duração do tratamento térmico. No eixo vertical está a razão entre as intensidades partindo da amostra recém implantada e os valores indicados correspondem ao comprimento de onda do pico de emissão.....	52
Figura 26. Espectros de absorção para os vidros BPBGSm, BPBGSmAu2 e BPBGSmAu3.....	54
Figura 27. Curvas de decaimento do estado $^4G_{5/2}$ para o estado $^6H_{7/2}$ para os vidros BPBGSm e BPBGSmAu3.....	55
Figura 28. Espectros de absorção para os vidros BPBGPr e BPBGPrAu2 na região do VIS. No inserto estão os espectros correspondentes à região do NIR.....	58
Figura 29. Espectros de absorção para os vidros BPBG, BPBGPr, BPBG Au, BPBGPrAu1, BPBGPrAu2.....	59
Figura 30. Dispersão do índice de refração para as amostras BPBGPr e BPBGPrAu2.....	60
Figura 31. Espectro Raman deconvoluido para os vidros BPBGPr e BPBGPrAu2.....	61
Figura 32. Histograma e imagem MET das NPs de Au para o vidro BPBGPrAu2.....	62
Figura 33. Fotoluminescência dos vidros BPBGPr e BPBGPrAu2 no intervalo espectral 550-900 nm sob excitação de 488 nm.....	66
Figura 34. Fotoluminescência observada em na região do NIR para os vidros BPBGPr, BPBGPrAu1 e BPBGPrAu2 em (a) 1040 nm e (b) entre 1300 e 1650 nm.....	68
Figura 35. Diferentes canais de relaxação radiativa para o íon Pr^{3+} nos vidros BPBGPr, BPBGPrAu1 e BPBGPrAu2 e os possíveis canais de relaxação cruzada (RC)	69
Figura 36. Níveis de relaxação radiativa para a banda de emissão na região 1300-1650 nm para o íon Pr^{3+} no vidro BPBGPrAu2.....	69
Figura 37. Tempos de vida experimentais para os vidros BPBGPr e BPBGPrAu2 monitorado para o comprimento de onda de 1460 nm.....	70

Figura 38. Vidros obtidos: GPSm; GPSm após submetido a 7,7GPa; GPSmAu; GPSmAu após submetido a 7,7GPa.....	72
Figura39. Espectros de absorção para os vidros GPSm, GPSm7,7GPa, GPSmAu, GPSmAu7,7GPa.....	73
Figura 40. Medidas do índice de refração através da técnica de elipsometria para as amostras GPSm, GPSm7,7GPa, GPSmAu, GPSmAu7,7GPa.....	74
Figura 41 (a) Imagem de MET e (b) distribuição de tamanho das NPs de Au para a amostra GPSmAu.....	75
Figura 42. (a) Imagem de MET (b) distribuição de tamanho das NPs de Au para a amostra GPSmAu7,7GPa.....	76
Figura 43. Espectros de emissão para as amostras GPSm, GPSm7,7GPa, GPSmAu, GPSm Au7,7GPa na região 550-750 nm sob excitação de 488 nm.....	77
Figura 44. Espectros de absorção para os vidros GPSm e GPSm7,7GPa.....	80
Figura 45. (a) Espectros Raman para o vidro GPSm. O inserto mostra a deconvolução da banda 650-950 cm^{-1} . (b) Deslocamento da banda de máxima intensidade Raman para a amostra GPSm7,7GPa com relação ao vidro GPSm.....	81
Figura 46. Espectro de emissão para as amostras GPSm, GPSm7,7GPa, na região 950-1400 nm sob excitação de 488nm.....	83
Figura 46a. Tempos de vida experimentais para os vidros GPSm e GPSm7,7GPa monitorados em 602 nm sob excitação de 488nm.....	87
Figura 47. Fotografias dos vidros GPPr, GPPrAu, GPPr7,7GPa e GPPrAu7,7GPa.....	88
Figura 48. Espectros de absorção para os vidros GPPr, GPPr7,7GPa, GPPrAu, GPPrAu7,7GPa.....	89
Figura 49. Medidas de MET e distribuição de tamanho das NPs de Au para os vidros GPPrAu7,7GPa e GPPrAu.....	90

Figura 50. Espectros de emissão na região do VIS para os vidros GPPr, GPPr7,7GPa, GPPrAu, GPPrAu7,7GPa sob excitação de 445 nm.....	92
Figura 51. Espectros de emissão na região NIR para os vidros GPPr, GPPr7,7GPa, GPPrAu, GPPrAu7,7GPa sob excitação de 445 nm.....	93
Figura 52. Espectros de emissão na região NIR para os vidros GPPr, GPPr7,7GPa, GPPrAu, GPPrAu7,7GPa sob excitação de 593 nm.....	94
Figura 53. Espectros de absorção para altas energias para os vidros GPPr, GPPr7,7GPa, GPPrAu, GPPrAu7,7GPa.....	95

Introdução

Materiais vítreos são importantes para uma diversidade de aplicações em dispositivos tecnológicos devido, principalmente, à possibilidade de alteração de suas propriedades através de mudanças na composição e de tratamentos térmicos para atendimento de necessidades específicas. A sílica é um dos materiais vítreos mais pesquisados e que tem sido útil em diferentes aplicações em fotônica [1,2]. Novas composições vítreas vêm surgindo como resultado de pesquisas científicas, refletindo no progresso em dispositivos opto-eletrônicos, em telecomunicações, na biomedicina, em sensores, dentre outras aplicações [3–7].

No acelerado desenvolvimento de aplicações em laser e amplificadores ópticos, vidros oferecem vantagens no uso como meio ativo quando comparados a materiais cristalinos [8]. Estas vantagens incluem ampla flexibilidade na obtenção de vidros com diferentes dimensões e formatos, menor custo na produção de grandes volumes de produção e capacidade de serem dopados em altas concentrações com íons emissores como as terras raras, com excelente homogeneidade.

Vidros de metais pesados [9,10] tem atraído interesse para aplicações em fotônica por causa de suas propriedades ópticas tais como: índice de refração elevado, baixa frequência de fônon, não-linearidade óptica e boa transmitância no infravermelho, fornecendo a possibilidade de desenvolver lasers eficientes e amplificadores ópticos em comprimentos de onda maiores do que em outros vidros óxidos.

Os vidros de metais pesados são bons candidatos para incorporação de íons terras-raras em seu estado trivalente (TR^{3+}) com a finalidade de otimizar e obter novos dispositivos na indústria da optoeletrônica. Os íons TR^{3+} exibem características únicas, que são preservadas após sua incorporação em matrizes vítreas [11]: as transições eletrônicas $f \rightarrow f$ apresentam uma alta densidade de níveis de energias, permitindo, assim, absorções e emissões em um amplo intervalo do espectro eletromagnético nas regiões UV-Visível-IV. Além disso, eles apresentam efeito de contração, o qual consiste em uma diminuição significativa e constante do tamanho dos átomos e dos íons à medida que aumenta seu número atômico e a etapa de ionização. A contração das funções de onda dos estados $4f$, aliada ao

efeito de blindagem exercido pelos elétrons das camadas mais externas ($5s^2$ e $5p^6$), faz com que estes orbitais permaneçam protegidos das interações com forças exteriores.

A composição da matriz vítrea hospedeira dos íons TR^{3+} deve ser tal que minimize perdas via transições não radiativas devidas a processos de relaxação multifônons [12]. O principal objetivo é otimizar parâmetros como: largura de banda de emissão, luminescência, eficiência de conversão ascendente e tempo de vida. Para isso, uma alternativa é obter vidros com baixa energia de fônons comparada com às energias das transições eletrônicas dos TR^{3+} . Outra alternativa é incorporar nanopartículas metálicas (NPs) em vidros dopados com TR^{3+} evidenciado em diferentes trabalhos reportados na literatura, incluindo resultados desta Tese [13–17]. A intensidade das bandas de luminescência depende de diferentes fatores como concentração, distribuição e geometria das NPs metálicas.

As propriedades espectroscópicas dos íons TR^{3+} estão intimamente relacionadas com transições envolvendo as configurações eletrônicas $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$, controladas pelas interações físicas e químicas com a vizinhança mais próxima, onde fatores como distâncias e ângulos de ligação, número de coordenação e covalência, determinam a degenerescência dos multipletes $4f$ [18]. Neste contexto, é de se esperar que a densificação induzida por altas pressões promova alterações nas propriedades estruturais da matriz vítrea que vão modificar as propriedades espectroscópicas destes íons TR^{3+} nela incorporados.

A motivação para esta Tese está baseada no contínuo progresso científico em aplicações de espectroscopia de vidros dopados com íons TR^{3+} nos últimos anos como, por exemplo, no desenvolvimento de vários diodos laser associado a dispositivos de vidros dopados com estes íons. O laser de vidro dopado com érbio, posteriormente transformado em amplificador de fibra óptica, é, hoje, o ativador da sociedade da informação.

Diferentes pesquisas estão voltadas à procura de novos materiais dopados com íons TR^{3+} com o objetivo de desenvolver dispositivos opto-eletrônicos para uma série de aplicações. Dentro do grupo de íons TR^{3+} , os íons Sm^{3+} e Pt^{3+} são potenciais candidatos por suas propriedades fluorescentes, pois apresentam diferentes canais de emissão nas regiões do visível e do infravermelho próximo abrindo a possibilidade de serem utilizados em comunicação submarina, em memórias de alta densidade, lasers de estado sólido e

amplificadores ópticos [19–22]. Para aproveitar as propriedades destes íons, o material hospedeiro deve ter características especiais que incluem alta transparência, durabilidade química, alta resistência mecânica, baixo ponto de fusão e baixa energia de fônon. No caso do íon Sm^{3+} a maioria de estudos apresentam resultados promissores na região do visível [23–26] e muito poucos apresentam emissões no infravermelho próximo [27,28]. Para o íon Pr^{3+} existem estudos de vidros na região do visível e do infravermelho, especialmente para a emissão em $1.3\mu\text{m}$ [22,29,30].

Com a finalidade de encontrar novos sistemas vítreos com excelentes propriedades físicas e químicas que permitam obter multicanais de emissão e maior eficiência nas regiões espectrais do visível e infravermelho dos íons Sm^{3+} e Pr^{3+} , neste trabalho foram estudados vidros à base de óxidos de metais pesados incorporando NPs metálicas de ouro. Além disso, foi estudado o efeito de altas pressões nos espectros de emissão e absorção destes íons com o objetivo de investigar as interações que levam aos diferentes mecanismos de fotoluminescência, uma vez que a pressão deve promover alterações na vizinhança local dos íons terras raras. Este trabalho foi realizado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da UFRGS com apoio dos laboratórios de Implantação Iônica e de Laser & Óptica do mesmo Instituto, além do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS).

Esta Tese consiste em três capítulos: no primeiro capítulo é apresentada uma revisão sobre o estado da arte das propriedades físico-químicas para diferentes sistemas vítreos dopados com íons TR^{3+} e suas possíveis aplicações em dispositivos fotônicos. Uma revisão sobre a teoria de Judd-Ofelt usada para o cálculo das diferentes propriedades espectroscópicas dos íons TR^{3+} incorporados em matrizes vítreas também é apresentada neste capítulo, juntamente com resultados anteriores sobre o efeito da incorporação de nanopartículas metálicas e de altas pressões. No segundo capítulo é apresentada uma descrição da metodologia utilizada para a obtenção dos sistemas vítreos sintetizados para a realização deste trabalho incluindo como foi a incorporação dos íons Sm^{3+} e Pr^{3+} e a formação de NPs de ouro. Neste capítulo também são apresentadas brevemente as diferentes técnicas analíticas utilizadas. No capítulo 3 é apresentado uma discussão dos resultados obtidos nesta Tese, juntamente com uma breve descrição de perspectivas de futuros trabalhos.

CAPÍTULO 1

1.1 Materiais vítreos

Os vidros são considerados como uma substância líquida super-resfriada e solidificada, amorfa, com simetria apenas de curto alcance [31,32]. A Fig. 1 ilustra a diferença entre a simetria cristalina e amorfa.

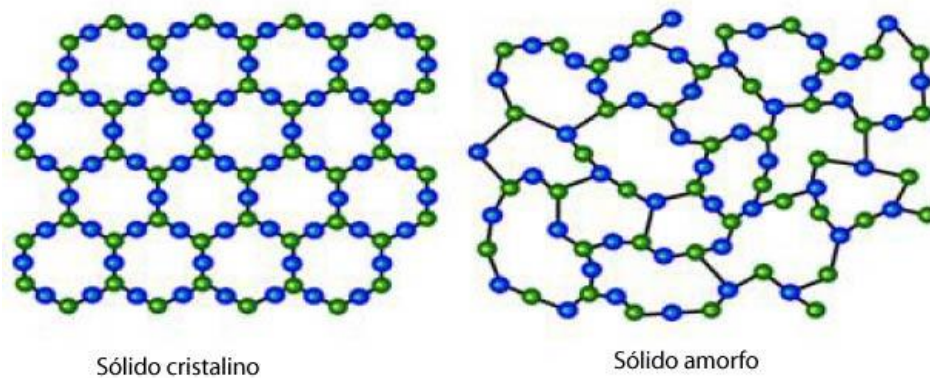


Figura 1. Representação gráfica de um sólido cristalino e de um sólido amorfo.

Para compreender o processo de transformação de líquido a vidro, se podem monitorar as mudanças de entalpia ou de volume em função da temperatura. Quando a matéria está na fase líquida e a temperatura diminui, podem ocorrer duas coisas, como é mostrado na Fig. 2:

1. Se o líquido cristaliza, observa-se uma descontinuidade na curva de volume versus temperatura na temperatura de transição cristalina T_c (linha pontilhada) que corresponde a uma transformação de primeira ordem.
2. Se a taxa de resfriamento for rápida a ponto de não haver tempo para ocorrer a cristalização, o líquido passa a um estado metaestável super-resfriado (linha contínua) e a curva permanece com a mesma inclinação até atingir a temperatura de transição vítrea T_g , na qual a inclinação da curva sofre uma descontinuidade. Nesta região, o líquido deixa de ser um fluido extremamente viscoso e passa a ser um sólido rígido, porém com características estruturais de líquido (ordem de curto alcance).

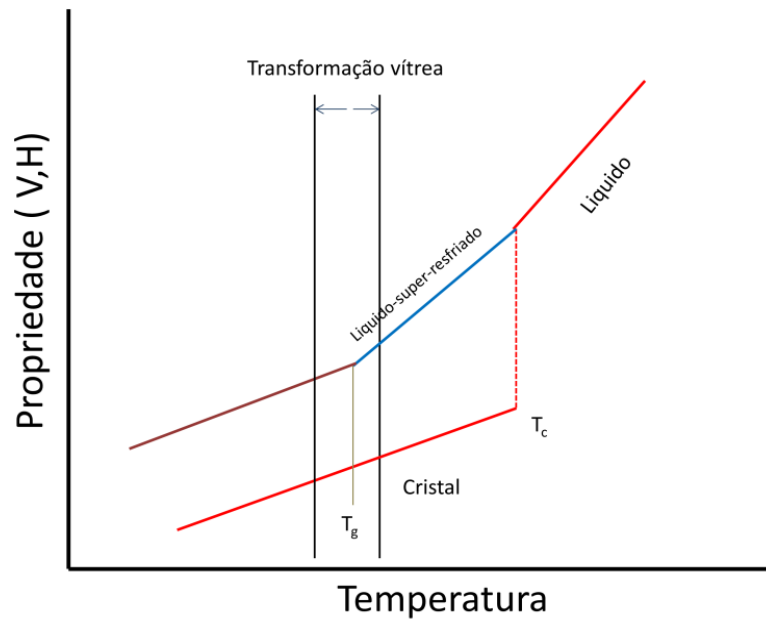


Fig.2. Formação vítrea e cristalina em função da temperatura

A falta de periodicidade na estrutura do vidro para longas distâncias determina as características físicas e químicas relevantes dos vidros, onde a vizinhança dos íons modificadores varia de sítio para sítio[33].

Para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, uma diversidade de sistemas vítreos dopados com TR^{+3} tem sido estudada, na qual podemos mencionar entre outros: vidros silicatos [34], fluoretos [35], teluretos [7], fosfatos [36] e germanatos [37]. Os vidros de óxidos de metais pesados tem emergido com grande interesse por seu potencial de aplicações devido à baixa energia de ligação que proporciona transparência na região do infravermelho (até $8 \mu\text{m}$) e reduz processos de relaxação não radiativa nos dopantes íons TR^{3+} [9]. Nestes vidros a energia de fônon é de aproximadamente 750 cm^{-1} , mais baixa que em outros vidros, como é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 Energia de fônons de diferentes matrizes vítreas[7]

Vidros	Energia de fônons (cm^{-1})
Boratos	1400
Fosfatos	1100
Silicatos	1000
Teluretos	750
Germanatos	750
Fluoretos	500
Calcogenetos	320

Os vidros de sílica (SiO_2), devido à sua abundância na natureza, tem lugar privilegiado na indústria do vidro para diferentes usos tecnológicos como em lasers e em fibra óptica. Sistemas baseadas em ânions do grupo VII da tabela periódica (F, Cl, Br, I) também aparecem como formadores de vidros [38]. Entretanto, eles são altamente higroscópicos, tem baixa T_g , o que implica em um alto coeficiente de expansão térmica e, por serem materiais formados a partir de elementos mais eletronegativos, tem uma forte tendência a formar materiais cristalinos iônicos. Os vidros fosfatos ocupam um lugar importante em usos tecnológicos em relação aos vidros óxidos. O agente formador clássico para estes vidros é P_2O_5 . A base estrutural é um tetraedro constituído por um átomo de fósforo no centro, ligado a quatro átomos de oxigênio localizados nos vértices [39]. Inicialmente a utilização desses vidros foi restrita durante muito tempo devido a serem altamente higroscópicos. Após a década de 80, estes vidros contendo ferro e chumbo surgiram no contexto de imobilização de rejeitos radiativos [40]. Entretanto, a energia de fônons destes vidros é da ordem de 1100 cm^{-1} [41] sendo, portanto, não favorável a aplicações com íons TR^{+3} , pois as transições serão, majoritariamente, não radiativas.

Os vidros fluoretos apresentam propriedades ópticas importantes para aplicações em optoeletrônica. As famílias mais representativas são: fluoroberilatos BeF_2 [38], fluorozirconados [38,42] e fluoroindatos [43]. Os vidros fluorozirconados são os mais estudados, possuindo como componente principal o ZrF_4 . O primeiro sistema produzido desta família foi $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-NaF}$, porém ele apresenta fraca estabilidade térmica. Com a

intensa investigação de um sistema com boa estabilidade térmica e boas propriedades ópticas, surgiu o sistema ZBLA: ZrF_4 - BaF_2 - LaF_2 - AlF_3 [43,44], utilizado em aplicações em dispositivos ópticos. Entretanto, a baixa temperatura de transição vítrea T_g (~ 265 °C) faz com que este sistema vítreo possua uma alta tendência de cristalização.

Na procura de novas composições com melhores propriedades ópticas e térmicas, vidros de óxidos de metais pesados vêm sendo investigados [9,10,45–47]. Eles possuem uma extensa janela óptica de transmissão compreendendo a região visível até o infravermelho, baixa frequência de fônon, que permite aproveitar transições de diferentes íons de TR^{3+} sem perdas não radiativas, altos valores de índice de refração linear e não linear, com potenciais aplicações em chaveadores ópticos e como geradores de frequência. Outra característica desses vidros é que apresentam densidade superior a 6 g/cm³. Uma das famílias mais representativas destes vidros são os vidros germanatos. A capacidade do GeO_2 em formar vidro é conhecida há muito tempo. Em 1926, Dennis e Laubengayer [48] sintetizaram o vidro de dióxido de germânio, seguidos por Krakau em 1939 [49], mas só nas últimas décadas estudos mais detalhados foram realizados [50]. Neste vidro um dos fenômenos que ainda tem sido investigado são as mudanças estruturais quando certos modificadores de rede são introduzidos ao vidro. Este efeito é conhecido como a anomalia do germânio e está relacionado com uma mudança atípicas das propriedades do vidro (por exemplo, temperatura de transição vítrea, viscosidade, coeficiente de dilatação térmica, condutividade elétrica, densidade, etc.) em função da estequiometria. Estes modificadores são, em geral, óxidos alcalinos. Ao nível atômico, a anomalia do germânio está relacionada com uma alteração na vizinhança nos íons Ge. Na estrutura do vidro GeO_2 os átomos de Ge são dispostos em unidades tetraédricas básicas, no qual um átomo de Ge está ligado a quatro átomos de oxigênio. Os átomos de oxigênio se dispõem espacialmente, formando um tetraedro. Ivanov e Evstropiev [51] atribuíram a anomalia do Ge à formação de octaedros GeO_6 na faixa compreendida entre 0-15% em mol do modificador alcalino Q_2O , responsável pelo aumento da densidade; para concentrações acima de 15% em mol de óxidos alcalinos ocorre a formação de tetraedros de GeO_4 e a de oxigênios não ligados. Uma evidência experimental do aumento do número de coordenação do Ge pode ser compreendida pelo aumento na distância de ligação Ge-O. Nas Figs. 3a e 3b é mostrada a descontinuidade das curvas de densidade e distâncias de ligação Ge-O (Å) em função da concentração molar de alcalinos.

Entretanto, Henderson e Fleet [52] não encontraram nenhuma evidência para a ocorrência na formação de octaedros GeO_6 e, em vez disso, propõem um modelo de “anel”, em que anéis de três elementos são formados contendo três tetraedros distorcidos $[\text{GeO}_4]$, levando a um aumento na densidade. Não obstante estas circunstâncias que hoje em dia são objeto de pesquisa, diferentes sistemas vítreos de GeO_2 com adição de óxidos de metais pesados (PbO , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) tem sido desenvolvidos com resultados promissores comparados a de outros sistemas vítreos como boratos, silicatos, fosfatos, e fluoretos [53–55].

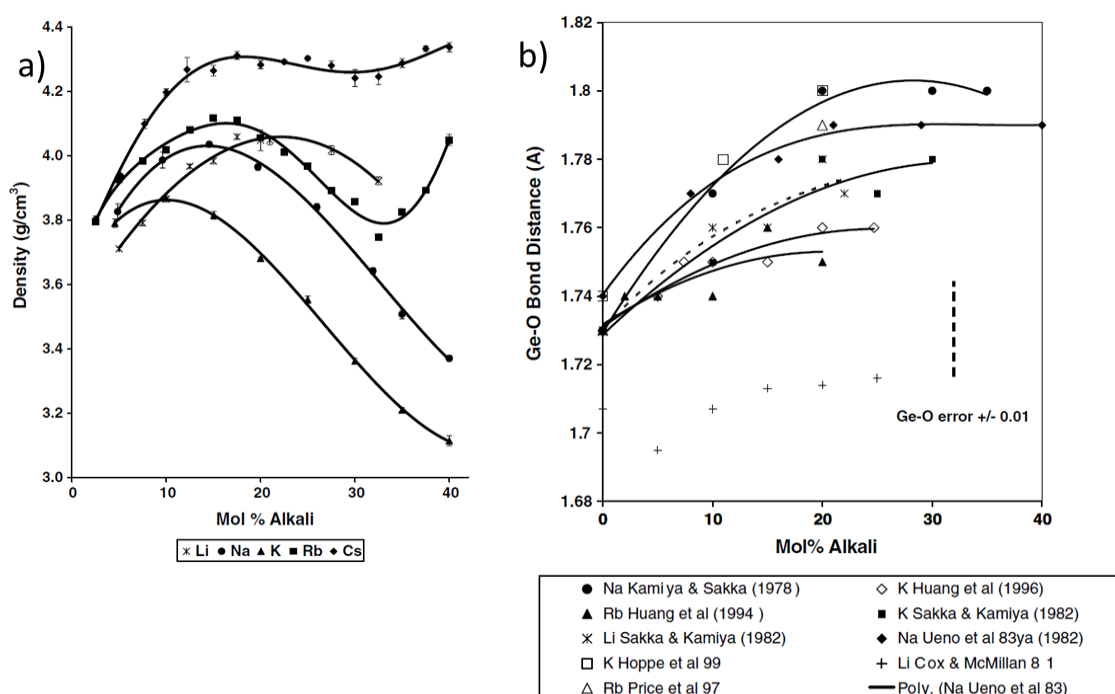


Figura 3. a) Densidades para o sistemas binários metais alcalinos- GeO_2 , b) distâncias de ligação Ge-O (Å) em função da concentração molar de metais alcalinos[56].

Estudos recentes sobre o sistema binário PbO-GeO_2 dopado com Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} tem sido reportados na literatura com foco nas propriedades espectroscópicas e estruturais [57–63], revelando notável estabilidade térmica frente ao fenômeno de desvitrificação entre a temperatura de transição vítrea T_g e a temperatura de fusão T_m , baixa energia de fônon e alta estabilidade química.

1.2 Elementos terras raras

Os íons terras-raras TR^{3+} são elementos óticamente ativos pertencentes à série dos lantanídeos e são comumente incorporados em materiais como dopantes em seu estado trivalente. São caracterizados pela configuração eletrônica $[Xe]4f^n 5d^1 6s^2$. O efeito do campo cristalino sobre os níveis eletrônicos 4f é fraco devido à blindagem pelos elétrons das camadas mais externas 5d e 6s. O Hamiltoniano apropriado para os níveis dos íons TR^{3+} é, basicamente, determinado por três combinações que desdobram o nível 4f:

$$H = H_0 + H_c + H_{so} + H_{cc} \quad (1)$$

Onde H_0 representa a energia cinética dos elétrons, H_c corresponde à interação de Coulomb, H_{so} ao acoplamento spin-órbita e H_{cc} ao campo cristalino. Os desdobramentos resultantes são mostrados esquematicamente na Fig. 4. As interações eletrostáticas resultam nos termos ^{2s+1}L com separações da ordem de 10^4 cm^{-1} , enquanto a interação spin-órbita desdobra estes termos em J estados com desdobramentos típicos da ordem de 10^3 cm^{-1} . A degenerescência J dos estados dos íons livres é parcial ou totalmente removida pelo campo cristalino Stark [64].

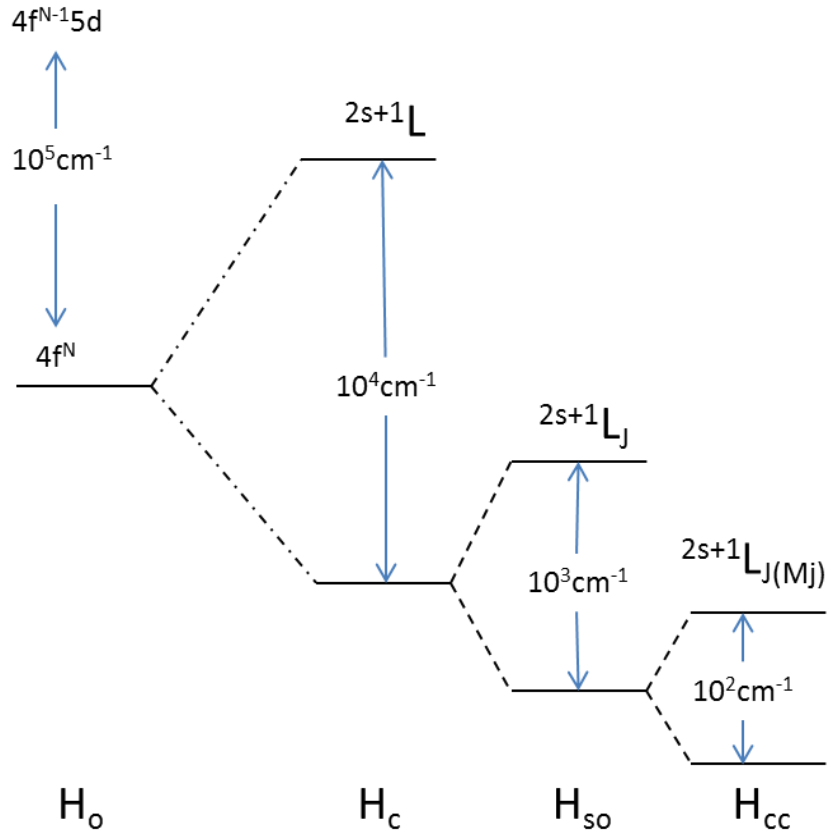


Figura 4. Representação esquemática e ordem de magnitude dos efeitos das interações interatômicas e campos ligantes na configuração $4f^n$ [40]

Para o cálculo das funções de onda e dos níveis de energia dos íons TR^{+3} num sólido, primeiramente são determinados os estados dos íons livres, $^{2s+1}L_J$ e, então, se considera o efeito do campo cristalino usando-se teoria de perturbação. Uma consequência do fraco efeito provocado pelo campo cristalino é que os níveis de energia nestes íons não variam fortemente de uma matriz hospedeira para outra. Na figura 5 é mostrado o diagrama dos níveis de energia dos íons TR^{3+} trivalentes numa matriz de LaF_3 [65,66]. Neste cristal o campo cristalino no sítio do íon não tem centro de inversão. Os estados são assinalados pelos seus valores do íon livre $^{2s+1}L_J$. O efeito do campo cristalino causa um leve desdobramento destes níveis, mas este efeito é tão pequeno que só pode ser representado nos diagramas como um alargamento dos níveis. Os semicírculos desenhados abaixo das linhas indicam estados metaestáveis, responsáveis pela luminescência na matriz LaF_3 .

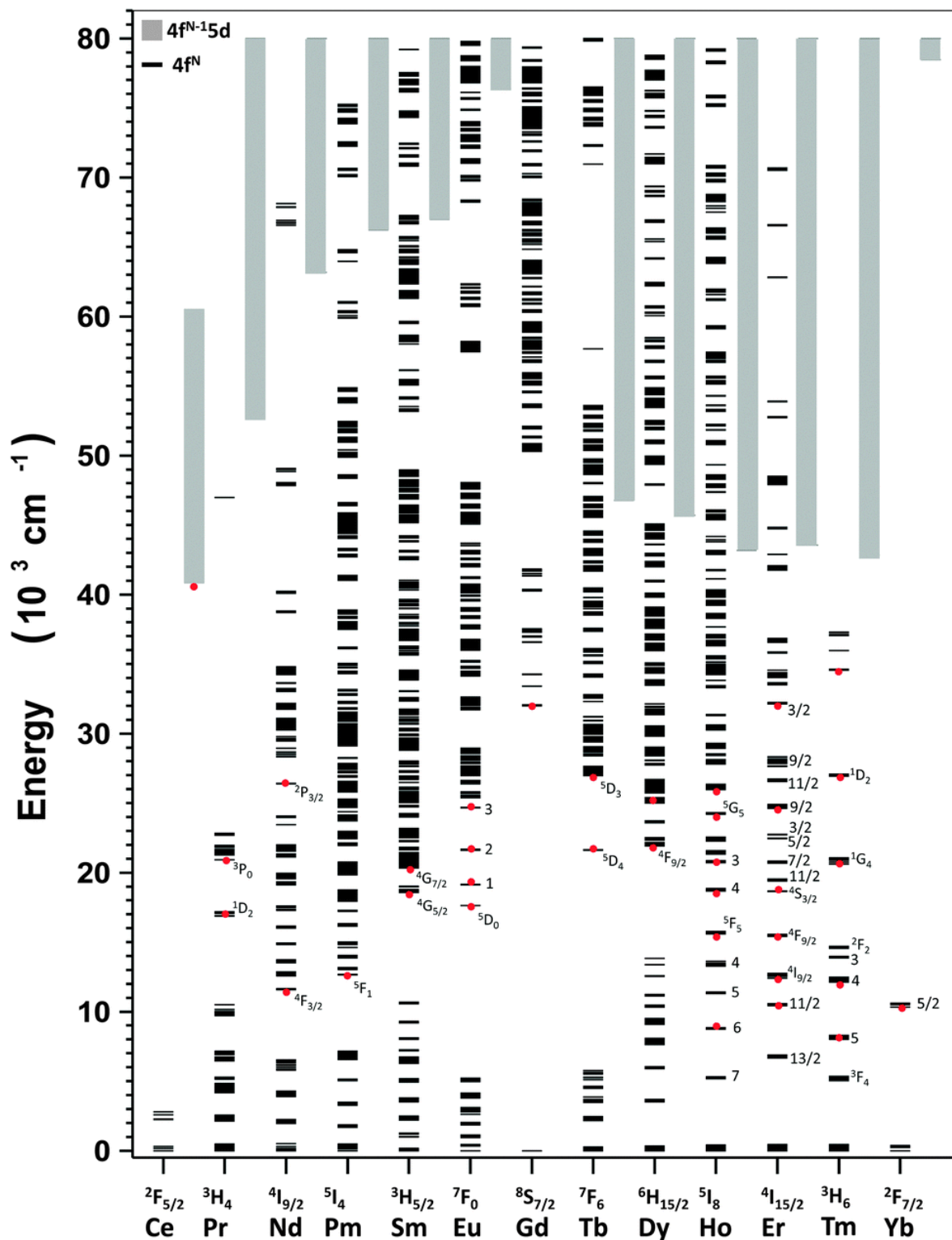


Figura 5. Diagrama dos níveis de energia dos íons TR³⁺ trivalentes numa matriz de LaF₃. A configuração 4fⁿ (n = 1 a 13) são calculados usando o Hamiltoniano parametrizado e a configuração 4fⁿ⁻¹5d [66]. Possíveis estados emissores estão marcados com pontos vermelhos.

1.2.1 Transições radiativas

As transições ópticas dos íons TR^{3+} em matrizes sólidas são devidas principalmente a transições dentro da camada 4f e são de caráter predominantemente do tipo de dipolo elétrico. Tais transições também podem ocorrer via mecanismo de dipolo magnético e quadrupolo elétrico, porém com intensidades muito menores (no mínimo uma ordem de magnitude). Na aproximação do íon livre, as transições de dipolo elétrico entre estados da mesma configuração são proibidas por spin (Regras de Laporte [67]). As transições observadas em soluções, cristais e vidros resultam das interações não centro-simétricas que levam a uma mistura de estados de paridade oposta. Um dos principais mecanismos responsáveis por esta mistura é o acoplamento de estados de paridade oposta introduzidos pelos termos ímpares da expansão do campo cristalino. Observando a Fig. 4, podemos inferir que $H_c \gg H_{so} \gg H_{cc}$, e, portanto, o termo H_{cc} pode ser tratado como uma pequena perturbação. O campo local no sítio é descrito pela expansão do potencial em uma série de harmônicos esféricos \vec{D}_p^t os quais são transformados pelos operadores tensoriais \vec{D}_p^t :

$$V_{FL} = \sum_{t,p} A_{tp} \vec{D}_p^t \quad (2)$$

Onde A_{tp} são os coeficientes da expansão, t é o intervalo do operador tensorial D , p é uma componente do operador ($-t < p < t$). A soma é feita sobre todos os elétrons do íon envolvido. O primeiro termo na expansão tem $t = p = 0$ e é esfericamente simétrico. Este é o termo que representa o deslocamento das bandas espectrais para a região de menores energias, sendo que sua influência nos níveis mais altos é maior que nos mais baixos. Além disto, os termos com t ímpar se anulam, com o que se conclui que os termos pares é que são os responsáveis pelo desdobramento dos níveis. Os termos t pares removem a degenerescência dos estados J dos íons livres e causam o desdobramento Stark em torno de $100\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$. Os coeficientes A_{tp} são os coeficientes da expansão a serem determinados experimentalmente a partir de ΔE , ou seja, da magnitude do desdobramento.

1.2.2 Teoria de Judd-Ofelt

Judd e Ofelt mostraram independentemente em 1962 que os termos ímpares da expansão do campo cristalino podem conectar a configuração 4f com as 5d e 5g [68,69]. A partir disto puderam explicar as intensidades das transições de dipolo elétrico. Uma importante característica da teoria de Judd-Ofelt é que, uma vez que um conjunto de três parâmetros de intensidade para um determinado íon terra-rara numa dada rede hospedeira foi obtido, eles podem ser usados para calcular probabilidades de absorção e emissão entre quaisquer níveis f^n do sistema. Esta teoria considera que as transições f-f podem ser descritas numa soma de poucos termos, que leva em consideração a contribuição dos mecanismos de dipolo elétrico forçado e dipolo magnético:

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 m}{3he^2 n^2} \frac{\nu}{(2J+1)} \left[e^2 \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle aJ | U^{\lambda} | bJ' \rangle|^2 + n^3 \left(\frac{eh}{2mc} \right)^2 |\langle aJ | L + 2S | bJ' \rangle|^2 \right] \quad (3)$$

Sendo F_{cal} a força de oscilador calculada, ν a frequência da transição, h a constante de Planck, J o número quântico de momento angular total do estado fundamental, J' o número quântico de momento angular total do estado excitado, U^{λ} o operador tensorial unitário, $L + 2S$ o operador de dipolo magnético, m a massa do elétron, e a carga do elétron, $\frac{n(n^2+2)^2}{9}$ (χ_{DE}) o fator de correção de Lorentz e n é o índice de refração do meio. O primeiro termo dentro dos colchetes representa a intensidade de linha para mecanismos de dipolo elétrico e o segundo termo descreve a intensidade de linha para o mecanismo de dipolo magnético. Ω_{λ} são parâmetros fenomenológicos de intensidade de Judd-Ofelt, com $\lambda = 2,4,6$.

Na teoria de Judd-Ofelt, para um determinado íon TR^{3+} incorporado em numa dada matriz hospedeira, é possível determinar os parâmetros fenomenológicos Ω_{λ} ($\lambda = 2,4,6$) a partir do espectro de absorção normalizado em seção de choque de absorção. Esses parâmetros podem revelar a interação entre o íon TR^{3+} e o campo ligante, estando relacionados com a estrutura local em torno do TR^{3+} . O parâmetro Ω_2 está relacionado com o grau de covalência entre o íon TR^{3+} e os ânions ligantes (efeitos de curta distância) e com a simetria em torno do íon TR^{3+} . Os parâmetros Ω_4 e Ω_6 são insensíveis à estrutura local e estão relacionados com efeitos de longas distâncias, como viscosidade e rigidez dielétrica do

meio. Uma vez calculados estes parâmetros é possível determinar a probabilidade de emissão radiativa $A_{JJ'}$ entre dois estados J e J' da configuração $4f^n$, o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) do estado J' e a razão de ramificação $\beta_{JJ'}$ [28]. As transições dipolares elétricas e magnéticas são regidas pelas regras de seleção. Considerando dois níveis representados por dois multipletos $^{2S+1}L_J$ e $^{2S'+1}L_{J'}$, de respectivos estados $|4f^n \alpha LSJ\rangle$ e $|4f^n \alpha' L' S' J'\rangle$ (aqui usa-se a base de autofunções $|4f^n \alpha LSJ\rangle$ que é normalmente utilizada para descrever a configuração $4f^n$), a probabilidade de transição radiativa ($A_{JJ'}$) entre estes dois multipletos é dada pela soma da probabilidade de transição radiativa da componente de dipolo elétrico ($A_{JJ'}^{DE}$) e da componente dipolo magnético ($A_{JJ'}^{DM}$), da seguinte maneira:

$$A_{JJ'} = A_{JJ'}^{DM} + A_{JJ'}^{DE} \quad (4)$$

Contudo, as probabilidades de transições dipolares elétricas e magnéticas são expressas em termos das linhas de força de transições de dipolo elétrico e magnético, $S_{JJ'}^{DE}$ e $S_{JJ'}^{DM}$, respectivamente, no qual tipicamente $S_{JJ'}^{DE} \gg S_{JJ'}^{DM}$. Dessa maneira a probabilidade de transição radiativa total $A_{JJ'}$ pode ser dada por:

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4 e^2 v^3}{3h(2J'+1)} [\chi_{DE} S_{JJ'}^{DE} + n^3 S_{JJ'}^{DM}] \quad (5)$$

Onde J' é o momento angular total associado ao nível emissor.

1.2.2.1 Transição Dipolar Magnética

Para o cálculo da contribuição da transição de dipolo magnético, deve-se lembrar que as mesmas são permitidas pela paridade entre estados $4f^n$ e estão sujeitas às regras de seleção: $\Delta S = \Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ no limite Russel-Saunders. A intensidade das linhas de força paratransições por dipolo magnético, $S_{JJ'}^{DM}$, no multipletto J é dada pela seguinte expressão [28]:

$$S_{JJ'}^{DM} = \left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2 \left| \langle 4f^n \alpha SLJ || L + 2S || 4f^n \alpha' S' L' J' \rangle \right|^2 \quad (6)$$

Onde $\hbar = \frac{h}{2\pi} \left| \langle 4f^n \alpha SLJ || L + 2S || 4f^n \alpha' S' L' J' \rangle \right|^2$ representa os elementos da matriz reduzida de operador $L+2S$. Eles estão determinados a partir dos autoestados para cada transição do íon, de um estado SLJ para estado $S'L'J'$, e podem ser encontrados na literatura [70–72].

1.2.2.2 Transição Dipolar Elétrica

As transições dipolares elétricas na banda $4f^n$ não satisfazem às regras de Laporte [67], pois elas são teoricamente proibidas. Porém as interações devido à presença do campo cristalino podem torná-las possíveis e observáveis. Para obter as expressões das forças de transições de dipolo elétrico, Judd e Ofelt levaram em conta três aproximações:

a. A população de cada nível eletrônico é assumida ser igualmente distribuída sobre todos os componentes Stark. Se as diferenças entre os níveis Stark são grandes, os erros relativos podem ser consideráveis.

b. Assume-se que os estados das configurações excitadas de paridades opostas (como $4f^{n-1} 5d$) e a configuração $4f^n$ são degenerados, com um valor médio de energia de separação que é aproximadamente a diferença de energia entre os baricentros das configurações.

c. A diferença de energia entre os estados $|4f^n \alpha LSJ\rangle$ e $|4f^n \alpha' L' S' J'\rangle$ da configuração $4f^n$ é pequena em comparação com a diferença de energia entre o nível das configurações $4f^n$ e $4f^{n-1} 5d$.

A última aproximação permite eliminar os termos ímpares e limita o cálculo sobre os parâmetros pares Ω_λ [71]. Portanto, na expressão da linha de força de transições de dipolo elétrico, $S_{JJ'}^{DE}$, que é dada em cm^2 , λ leva apenas os valores de 2, 4 e 6. Assim podemos expressar:

$$S_{JJ'}^{DE} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle f^n \alpha SLJ || U^\lambda || f^n \alpha' S' L' J' \rangle \right|^2 \quad (7)$$

Vale ressaltar que a teoria de Judd-Ofelt descreve bem as transições radiativas via dipolo elétrico e magnético nos íons terra raras. Porém, nenhum processo não radiativo como relaxação multifônon e os processos de transferência de energia são considerados em sua formulação.

1.2.2.3 Obtenção dos parâmetros fenomenológicos Ω_λ de Judd-Ofelt

O cálculo dos parâmetros de J-O Ω_λ ($\lambda = 2,4,6$) é feito através de ajuste pelo método dos mínimos quadrados Ω_λ das linhas de força do oscilador das transições para todos os níveis dos íons TR^{3+} obtidas pelos espectros de absorção óptica medidos experimentalmente. A vantagem de tal cálculo é a de limitar o número de dados experimentais suficientes para descrever diferentes características [73].

A força do oscilador pode ser determinada experimentalmente utilizando os valores da seção de choque de absorção (cm^2) e a relação:

$$f_{exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2} \int \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda \quad (8)$$

Onde a integral da seção de choque de absorção, $\int \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda$, é calculada sobre o domínio do comprimento de onda da transição $J \rightarrow J'$ estudada a partir do espectro de absorção obtido experimentalmente à temperatura ambiente.

Combinando as equações (8) e (3) pode-se deduzir a equação para a linha de força de transição dipolar elétrica medida, $S_{JJ' med}^{DE}$, entre os multipletos ^{2S+1}LJ e $^{2S'+1}L'J'$, dada por [70,74]

$$S_{JJ' med}^{DE} = \frac{1}{\chi_{DE}} \left(\frac{3hc(2j+1)n^2}{8\pi^3 e^2 \lambda} \int \sigma_{JJ'}(\lambda) d\lambda - n^3 S_{JJ'}^{DM} \right) \quad (9)$$

Isto permite escrever as equações para ajustar os parâmetros

$$\Omega_\lambda = \frac{1}{\chi_{DE}} \left(\frac{3hc(2j+1)n^2}{8\pi^3 e^2 \lambda} \int \sigma_{JJ}(\lambda) d\lambda - n^3 S_{JJ}^{DM} \right) = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle f^N \alpha [SL]J \| U^\lambda \| f^N \alpha' [S'L']J' \rangle \right|^2 \quad (10)$$

Dessa forma é possível, então, determinar os parâmetros Ω_λ . Os elementos de matriz reduzida são obtidos na literatura, e uma vez estes sendo adimensionais, Ω_λ são expressos em cm^2 .

A qualidade do ajuste entre os resultados obtidos da força de oscilador calculada f_{cal} e experimental f_{exp} é avaliada pelo desvio quadrático médio:

$$\delta_{r.m.s} = \sqrt{\sum_i^N \frac{(f_{exp}^i - f_{cal}^i)^2}{N-3}} \quad (11)$$

Onde n é o número de transições consideradas.

1.2.2.4 Decaimentos não Radiativos

Os mecanismos de relaxação de um íon num estado excitado para um estado de energia inferior envolvem transições radiativas e não radiativas, como processos de transferência de energia e relaxações cruzadas. Assim, pode-se definir a taxa de probabilidade de decaimento total, W_T , de um íon terra rara de um nível J para um nível J' como a soma das taxas de probabilidade de transição radiativa total $A_{JJ'}$ e a taxa por processos não radiativos W_{NR} . Assim, W_T pode ser expressa da seguinte forma [75]:

$$W_T = \sum_{J'} A_{JJ'} + W_{NR} = \frac{1}{\tau_{exp}} \quad (12)$$

Onde τ_{exp} representa o tempo de vida experimental do nível J , isto é, o tempo médio durante o qual os átomos permanecem no estado excitado. A taxa de decaimento não radiativo é a soma das contribuições devido a todos os prováveis processos não radiativos e é expresso da seguinte maneira [76]:

$$W_{NR} = W_{mf} + W_{TE} + W_{OH} + W_{imp} \quad (13)$$

Onde W_{mf} está relacionado ao processo de relaxação via multifônons, no qual a transição eletrônica envolve a assistência de fônons locais, de modo que o sistema pode gerar estes fônons quando há necessidade de dissipar uma determinada quantidade de energia em excesso ou absorver os fônons da rede hospedeira a fim de recompensar a falta de energia para que aconteça uma transição. W_{TE} corresponde à perda por processos de transferência de energia entre os íons terras raras e depende da concentração do íon TR^{3+} . Assim, W_{mf} e W_{TE} são perdas intrínsecas que dependem das propriedades físico-químicas da matriz hospedeira e da concentração do íon TR^{3+} incorporados na mesma. Os termos W_{OH} e W_{imp} representam perdas não radiativas devido a impurezas incorporadas durante o processamento do vidro, onde pode-se destacar a interação do íon com grupos de hidroxila OH^- (W_{OH}) e impurezas como metais de transição e/ou outros íons terras raras (W_{imp}) [73].

A probabilidade (W_{mf}) depende da energia de fônon da matriz hospedeira [77]. Experimentalmente esta probabilidade apresenta uma dependência exponencial com relação à diferença de energia ΔE entre dois níveis eletrônicos, denominada Lei do *Gap* expressa por [78]:

$$W_{mf} = \left(\frac{1}{\alpha}\right) \exp(-\beta * P) \quad (14)$$

Onde α e β são constantes características da rede hospedeira e $P = \left(\frac{\Delta E}{\hbar\omega}\right)$ é o número de fônons necessários para preencher o intervalo de energia, sendo $\hbar\omega$ a energia de fônon do material hospedeiro.

1.3 Importância dos íons Sm^{3+} e Pr^{3+} em vidros para aplicações em fotônica

Entre os íons terras raras, Sm^{3+} e Pr^{3+} tem sido estudados amplamente como dopantes em diferentes matrizes vítreas e vitro-cerâmicas devido ao elevado número de níveis de energia que podem ser utilizados para obter um amplo intervalo de emissões nas regiões do visível e infravermelho próximo [30,79–85]. É importante notar que as

propriedades radiativas destes íons dependem fortemente do ambiente químico local e, portanto, mudam para diferentes materiais que servem de hospedeiros.

Na maioria de trabalhos que se encontra na literatura, o íon Sm^{3+} é um ativador essencial para produzir emissão laranja-vermelho do espectro eletromagnético correspondente as transições $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ ($J= 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$), demonstrando ser um íon importante para uma diversidade de aplicações como LEDs, desenvolvimento de lasers ajustáveis no visível, fontes de luz compacta, dispositivos de exibição de estado sólido e aplicações biomédicas [86–88]. Recentemente, emissões no infravermelho do Sm^{3+} , particularmente no comprimento de onda de ~ 1180 nm, tem sido reportadas, incluindo um trabalho oriundo desta Tese, possibilitando a sua utilização na banda S em amplificadores ópticos [28,83,89].

O íon Pr^{3+} dopado em diferentes materiais amorfos tem recebido interesse como candidato potencial de meio laser em amplificadores de fibra óptica, aplicações médicas e fibras ópticas que operam na região de 1300-1600 nm [75,90]. Estudos recentes demonstraram operação na região do infravermelho médio [91].

Novas tecnologias estão emergindo com a utilização de fontes de luz com bandas ultralargas para aplicações em espectrometria de absorção para agricultura [92], giroscopia de fibra óptica [93] e tomografia de coerência óptica (OCT) [94], que é uma nova técnica de imagem de secção-transversal para tecidos biológicos. Em geral, uma fonte de luz de banda larga é desejável para espectrometria de absorção a fim de medir uma região mais ampla de um espectro de absorção. OCT baseia-se no interferômetro de Milcheson: a baixa coerência da fonte de luz de banda larga tem várias vantagens para uma alta resolução de profundidade. Por outro lado, um comprimento de onda central numa região próxima no infravermelho é adequado para que conduza a maiores profundidades de penetração em amostras biológicas. Diodos emissores de laser (LEDs), diodos superluminescentes (SLEDs) em regiões no infravermelho próximo e lâmpadas halógenas são amplamente usadas como fontes de luz com bandas ultralargas. Porém, dispositivos LEDs e SLEDs tem largura de banda de, no máximo, 50 nm, sendo insuficiente para algumas aplicações espectroscópicas. Matrizes vítreas dopadas com íons terras raras são boas candidatas para suprir esta condição (banda de emissão ultralarga).

1.4 Presença de nanopartículas metálicas em vidros dopados com terras raras

As ressonâncias de plasmon de nanopartículas metálicas têm recebido interesse nas últimas décadas para aplicações em diferentes áreas tais como: nanofotônica, biologia, sensoriamento, espectroscopia e captação de energia solar [95,96]. Não obstante as dificuldades para descrever as propriedades plasmônicas na escala nanométrica, a presença de nanopartículas metálicas em uma diversidade de famílias vítreas tem sido reportadas com resultados promissores na optoeletrônica[97,98].

Muitos modelos teóricos foram propostos para descrever as propriedades ópticas de materiais contendo nanopartículas metálicas, sendo o modelo clássico de Mie [99] o mais utilizado. Este modelo descreve a interação do campo elétrico da luz com as nanopartículas metálicas, que conduz à ressonância e, como consequência, a uma oscilação coletiva e coerente dos elétrons livres que estão presentes na banda de condução. Este fenômeno é conhecido como plasmons de superfície que induz a formação de um dipolo elétrico. A força restauradora induzida no sistema resulta no aparecimento de uma banda de absorção, decorrente da ressonância de plasmon superficial (RPS). A energia desta banda depende das características das nanopartículas metálicas e das propriedades do meio onde elas se encontram. A Fig. 6a mostra um esquema clássico de ressonância de plasmon superficial onde os elétrons de condução livres nas nanopartículas metálicas são conduzidos em oscilação devido ao forte acoplamento com a luz incidente. A Fig. 6b mostra a dependência da absorção de plasmon ressonante com o tamanho das nanopartículas de ouro.

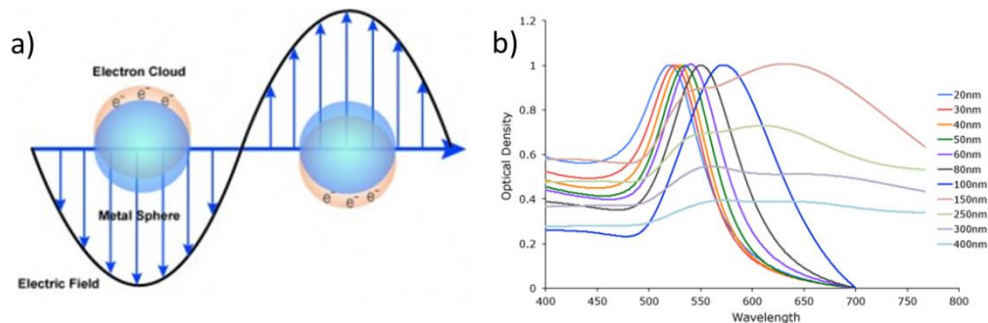


Figure 6. a) Esquema clássico de ressonância plasmon superficial para nanopartículas metálicas onde os elétrons de condução livres das nanopartículas de metal são conduzidos em oscilação

devido ao forte acoplamento com luz incidente¹. b) Superfície de absorção de plasmon ressonante em função do tamanho das nanopartículas de ouro².

A presença de nanopartículas em diferentes famílias de vidros tem sido reportada na literatura [97,100] utilizando diferentes métodos e tratamentos. O método mais comum de obter nanopartículas metálicas em vidros é através de um tratamento térmico adequado para promover o crescimento das NPs a partir dos átomos/aglomerados metálicos dispersos na matriz vítrea. A presença da banda de plasmon ressonante em vidros contendo íons TR³⁺ e NPs aumenta a eficiência dos parâmetros radiativos por diferentes processos de conversão descendente e ascendente de energia em íons de Er³⁺ [101], Tb³⁺ [102], Eu³⁺ [103] e Sm³⁺ [16]. Os mecanismos responsáveis por este aumento de eficiência, entretanto, ainda não estão totalmente esclarecidos.

1.5 Altas pressões como modificador da estrutura do vidro e seus efeitos nas propriedades espectroscópicas dos íons Tr³⁺

A submissão de um material vítreo a altas pressões (acima de 1 GPa) pode induzir significativas alterações no arranjo local, de curto alcance, devido ao maior número de graus de liberdade da estrutura amorfa em comparação a estruturas cristalinas. Propriedades estruturais de materiais vítreos tem sido estudadas em altas pressões [104] .

As propriedades espectroscópicas dos íons TR³⁺ estão intimamente relacionadas com a configuração eletrônica 4f, controlada pelas interações físicas e químicas com a vizinhança mais próxima, onde fatores como distâncias e ângulos de ligação, número de coordenação e covalência, determinam a degenerescência dos multipletes 4f. Neste contexto, é de se esperar que a densificação induzida por altas pressões promova alterações nas propriedades ópticas devido a [105–107] :

- a. Diminuição dos parâmetros atômicos do íon-livre dos lantanídeos deslocando as bandas de emissão para comprimentos de onda maior, como consequência da

¹ <http://nanocomposix.com/pages/plasmonics>

² <http://www.cytodiagnosics.com/store/pc/Gold-Nanoparticle-Properties-d2.htm>

expansão das funções de onda dos elétrons 4f ao aumentar a covalência pela redução das distâncias interatômicas.

- b. Aumento na degenerescência dos multipletes Stark, refletida no incremento dos desdobramentos nas bandas de emissão devido ao efeito de alta pressão. Isso está relacionado a um aumento das interações do campo cristalino (CF) com os elétrons da camada 4f dos íons TR^{3+} e é atribuído a uma mudança no grau de covalência, superposições entre funções de onda e interações de Coulomb entre os elétrons 4f e seus ligantes ao aumentar a pressão.

CAPÍTULO 2

Materiais e métodos

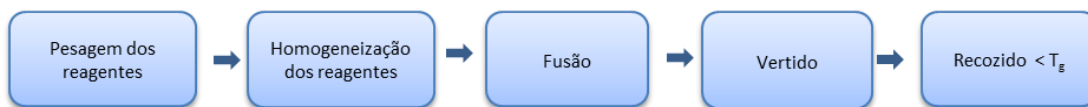
2.1 Preparação das amostras

Neste trabalho foram investigadas as famílias de vidros de metais pesados na seguinte composição:

- $26.66\text{B}_2\text{O}_3-53.33\text{PbO}-16\text{GeO}_2-4\text{Bi}_2\text{O}_3$
- $26.66\text{B}_2\text{O}_3-52.33\text{PbO}-16\text{GeO}_2-4\text{Bi}_2\text{O}_3-1\text{Sm}_2\text{O}_3$
- $26.66\text{B}_2\text{O}_3-52.33\text{PbO}-16\text{GeO}_2-4\text{Bi}_2\text{O}_3-1\text{Pr}_2\text{O}_3$

- $59\text{GeO}_2-41\text{PbO}$
- $99(59\text{GeO}_2-41\text{PbO})-1\text{Sm}_2\text{O}_3$
- $99.09(59\text{GeO}_2-41\text{PbO})-0.1\text{Pr}_2\text{O}_3$

A preparação dos vidros segue o seguinte esquema:

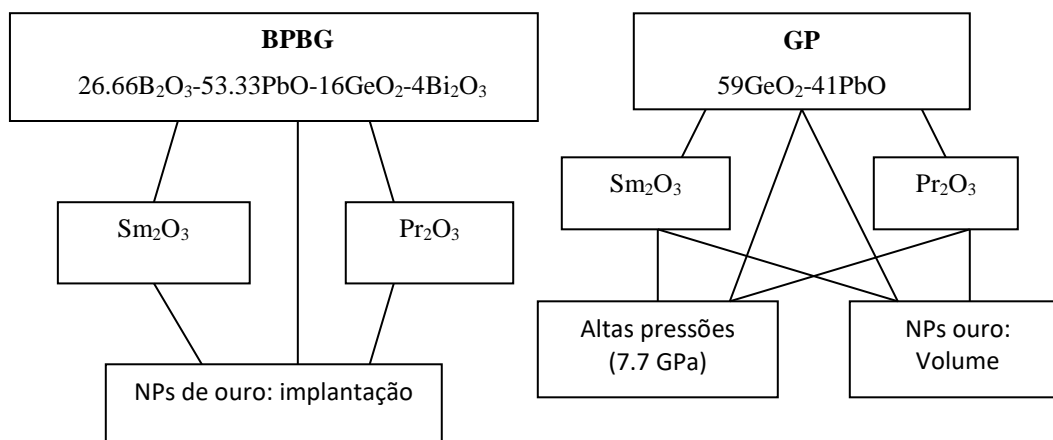


Os óxidos de partida são: GeO_2 (Aldrich 99%), PbO (Aldrich 99%), B_2O_3 (Alfa-Aesar 99.99%), Bi_2O_3 (Alfa-Aesar 99.99%), Sm_2O_3 (Aldrich 99%) e Pr_2O_3 (Aldrich 99%). Após a pesagem, a homogeneização é feita com o auxílio de um almofariz de ágata. O pó homogeneizado é colocado em um cadinho de platina para que seja fundido em três rampas de temperatura, com a finalidade de produzir um vidro altamente homogêneo. A primeira rampa temperatura atinge 300°C e mantém este valor por 1 h. A segunda rampa atinge

1000°C, permanecendo por 1 h, para, então, atingir a temperatura de fusão de 1250°C durante 1 h [63,108]. Após a fusão, o material é vertido em um molde de latão pré-aquecido a uma temperatura menor que a temperatura de transição vítrea T_g , para evitar choques térmicos, e mantido nessa temperatura durante 2 h com o intuito de aliviar as tensões residuais. Os vidros obtidos são polidos com o auxílio de lixas e pasta de diamante com diferentes granulometrias com intuito de eliminar imperfeições superficiais, otimizando a qualidade óptica da superfície.

Os sistemas vítreos $26.66B_2O_3-53.33PbO-16GeO_2-4Bi_2O_3$, $26.66B_2O_3-52.33PbO-16GeO_2-4Bi_2O_3-1Sm_2O_3$, $26.66B_2O_3-52.33PbO-16GeO_2-4Bi_2O_3-1Pr_2O_3$ foram irradiados com íons de Au^+ e, depois, submetidos a diferentes tratamentos térmicos para nucleação e crescimento das nanopartículas. Para os sistemas vítreos $99(59GeO_2-41PbO) - 1Sm_2O_3$ e $99.09(59GeO_2-41PbO) - 0.1Pr_2O_3$ foi incorporado Au_2O_3 na mistura de óxidos para o preparo dos vidros.

O quadro a seguir serve de guia para a nomenclatura das amostras utilizadas neste trabalho.



2.2 Técnicas de caracterização

2.2.1 Difração de raios x (DRX)

Para todas as amostras vítreas sintetizadas neste trabalho a natureza amorfa das amostras foi confirmada por medidas dos respectivos padrões de difração de raios x (DRX), utilizando difratômetro Siemens D5000 operado com comprimento de onda da radiação correspondente à camada $K_{\alpha 1}$ do Cu (1,54056 Å).

2.2.2 Análise térmica diferencial (ATD)

A técnica de análise térmica diferencial permite acompanhar transições de primeira ordem em função da temperatura. O método consiste em determinar a diferença de temperatura entre uma amostra padrão, termicamente estável, e a amostra a estudar quando o processo de aquecimento é realizado a uma taxa constante. A liberação ou absorção de calor pela amostra altera a temperatura da mesma em relação à referência, o que pode estar associado a transições de fase, processos de oxidação ou evaporação. A diferença de temperatura registrada em função da temperatura da amostra padrão recebe o nome de termograma diferencial. O termograma fornece uma curva dos processos endotérmicos ou exotérmicos. O perfil típico de termogramas para amostras vítreas contém: a temperatura da região de transição vítrea, T_g , a temperatura de transição cristalina, T_c , e a temperatura de fusão, T_f . A diferença entre a temperatura de transição cristalina e a temperatura de transição vítrea ($\Delta T = T_c - T_g$) está relacionada à estabilidade térmica do vidro. Valores de $\Delta T > 100^\circ\text{C}$ indicam excelente estabilidade térmica dos vidros [109]. Medidas de ATD foram realizadas em um aparelho DTA-50 Shimadzu para as amostras sintetizadas, considerando o intervalo de temperatura de 20-1000°C para uma taxa de 10°C/min sob fluxo de Ar.

2.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva, que permite avaliação das propriedades vibracionais do material através do espalhamento inelástico da luz. Quando um vidro é irradiado através de uma fonte de radiação monocromática de frequência ω_0 , verifica-se que a luz espalhada contém componentes de frequência igual, maiores ou menores da frequência incidente ω_0 . Quando a componente da luz é espalhada com frequência ω_0 , é

denominado espalhamento elástico ou Rayleigh, enquanto que a componente da luz espalhada com frequência deslocada da radiação incidente ω_0 , é denominado espalhamento inelástico ou Raman, ocorrendo troca de energia entre o fóton e a amostra. Espectroscopia Raman é uma ferramenta importante para identificar a energia de fônon das diferentes matrizes vítreas. Esta energia de fônon está relacionada à eficiência quântica da emissão dos íons TR^{3+} na matriz vítrea: alta energia de fônon geralmente induz processos de relaxação não radiativos, diminuindo a eficiência quântica [7]. Neste trabalho o espectro Raman foi realizado no aparelho Horiba Jobin Yvon iHR320 usando excitação de laser He-Ne com comprimento de onda 632.8 nm. Os dados foram coletados em um detector CCD resfriado com nitrogênio líquido, com uma resolução de 0.5cm^{-1} .

2.2.4 Espectroscopia de absorção

Os espectros de absorção óptica são obtidos através de espectrofotômetros apropriados para cada região espectral. A maioria deles registra diretamente a grandeza absorvância em função do comprimento de onda dos fótons incidentes na amostra. Segundo a lei de Lambert-Beer, o decréscimo das intensidades dos fótons ao atravessarem uma amostra de espessura l é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes, dada pela seguinte equação:

$$\frac{dI}{dl} = -\alpha I \quad (15)$$

Onde I é a intensidade da luz transmitida após percorrer uma espessura dl na amostra. A solução da equação anterior é dada por:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha l} \quad (16)$$

Onde α é definido como coeficiente da absorção óptica e I_0 é a intensidade de luz incidente. A absorvância A ou densidade óptica é dada por:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (17)$$

Assim, o coeficiente de absorção óptica é:

$$\alpha = \frac{2.0303}{l} A \quad (18)$$

O espectro de absorção obtido nas diferentes famílias vítreas neste trabalho tem a finalidade de obter os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_λ , com $\lambda = 2,4,6$, os quais permitem calcular as probabilidades radiativas dos íons TR^{3+} . Os espectros de absorção para todas as amostras neste trabalho foram medidos à temperatura ambiente em um espectrofotômetro Cary 5000 na faixa de 350-2500 nm.

2.2.5 Espectroscopia de luminescência

A técnica de fotoluminescência (PL) consiste na criação do par elétron-buraco através da absorção da luz incidente em um cristal. O feixe incidente deve possuir fótons com energia $E_{exc} = h\nu_{exc}$ maior ou igual ao valor do intervalo proibido de energia E_g do cristal, $E_{exc} \geq E_g$, suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Após a absorção ocorre um processo denominado termalização, no qual o elétron migra para o fundo da banda de condução e o buraco para o alto da banda de valência através da criação de fônons. Se houver recombinação espontânea, será emitindo um fóton com energia correspondente, ou não, ao valor do intervalo proibido de energia (Fig. 7). O processo de luminescência é um processo de transição radiativa de um íon a partir de um estado excitado para um estado de menor energia, no qual ocorre a emissão de luz.

No estudo da luminescência de um íon TR^{3+} incorporado em uma matriz vítrea, é preciso considerar-se o efeito das interações dos elétrons do íon com os fônons da rede. A vibração da rede pode afetar os diferentes estados eletrônicos do íon dopante provocando um alargamento na largura das linhas do espectro relacionado a canais de relaxação não radiativa nos íons TR^{3+} .

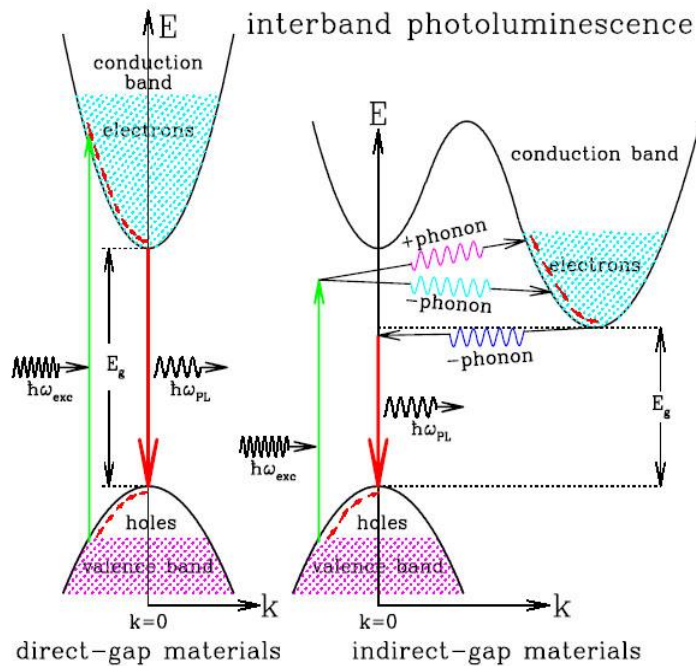


Figura 7. Mecanismo de fotoluminescência³

Para as amostras $26.66\text{B}_2\text{O}_3\text{-}52.33\text{PbO}\text{-}16\text{GeO}_2\text{-}4\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Sm}_2\text{O}_3$ e $26.66\text{B}_2\text{O}_3\text{-}52.33\text{PbO}\text{-}16\text{GeO}_2\text{-}4\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Pr}_2\text{O}_3$ as medidas de fotoluminescência a temperaturas de 300, 16, 100 e 150°K foram realizadas em um sistema que conta com um porta amostras, um criostato hermeticamente fechado com janelas transparentes modelo Janis Research CO.CCS-100/204, fibra óptica com baixa absorção na região do UV e um monocromador que é ativado por um computador através de um controlador. A aquisição do espectro é realizada através de um detector CCD modelo PIXIS 256BRUV. Para excitar as amostras foi utilizado um laser CW de comprimento de onda 488nm. Para a amostra $99(59\text{GeO}_2\text{-}49\text{PbO})\text{-}1\text{Sm}_2\text{O}_3$ a PL foi medida à temperatura de 300°K . O feixe de luz que sai do laser passa por um filtro de densidade neutra para ajustar a potência do feixe. A representação esquemática das medidas de PL pode ser observada nas figuras 8 e 9. Para a excitação da amostra

³ <http://ned.ipac.caltech.edu/level5/Sept03/Li/Li4.html>

99.9(59GeO₂-49PbO)-0.1Pr₂O₃ foram utilizados comprimentos de onda de 445 e 593 nm a partir de uma lâmpada de xenônio, conforme representado na na figura 10.

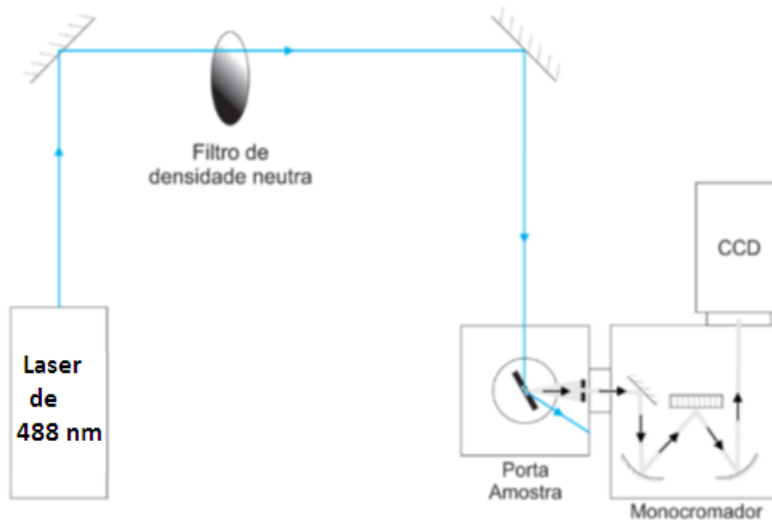


Figura 8. Representação esquemática da medida de fotoluminescência a 300 K. Adaptado de [110]

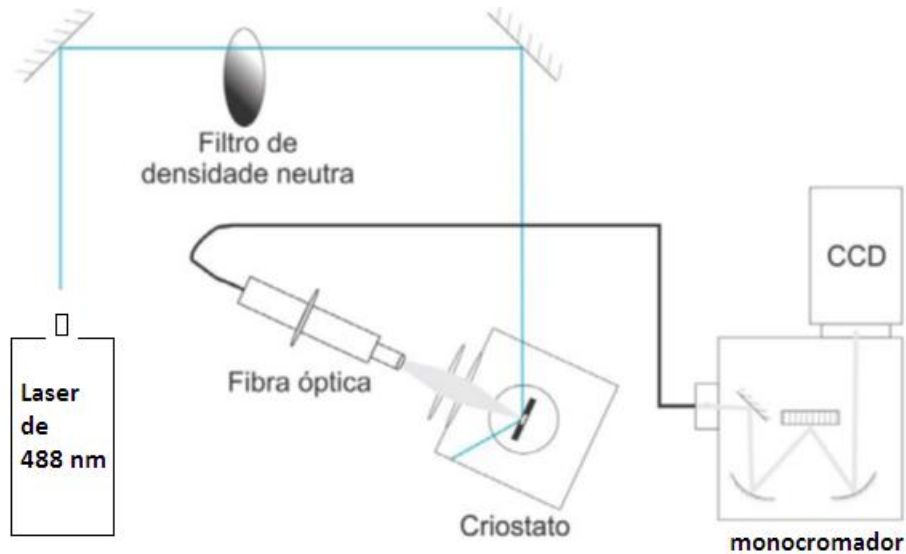


Figura 9. Representação esquemática da medida de fotoluminescência a temperaturas de 16, 100 e 150 K. Adaptado de [110]

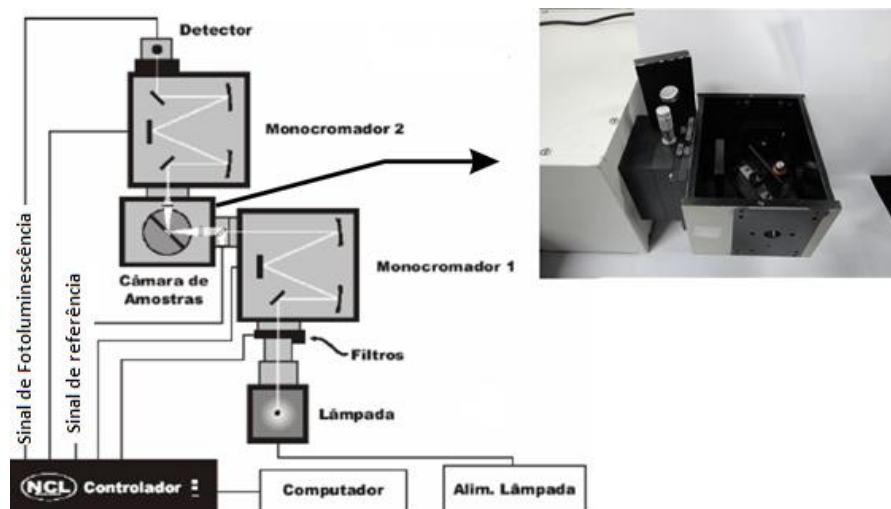


Figura 10. Representação esquemática da medida de fotoluminescência usando lâmpada de Xe como fonte de excitação. Adaptado de [111]

2.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Esta técnica foi utilizada para verificar a formação das nanopartículas metálicas de ouro na matriz vítrea após da incorporação via implantação iônica e em volume, após tratamentos térmicos para induzir a nucleação e crescimento das NPs. O microscópio utilizado foi o Jeol JEM2010 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. A preparação da amostra consistiu em moagem e dispersão em álcool isopropílico para deposição em grade de cobre.

2.2.7 Processamentos em altas pressões

Os processamentos em altas pressões foram realizados utilizando câmaras do tipo toroidal acionadas por uma prensa hidráulica de 400 tonf [112]. A figura 11 mostra a configuração utilizada durante os processamentos.

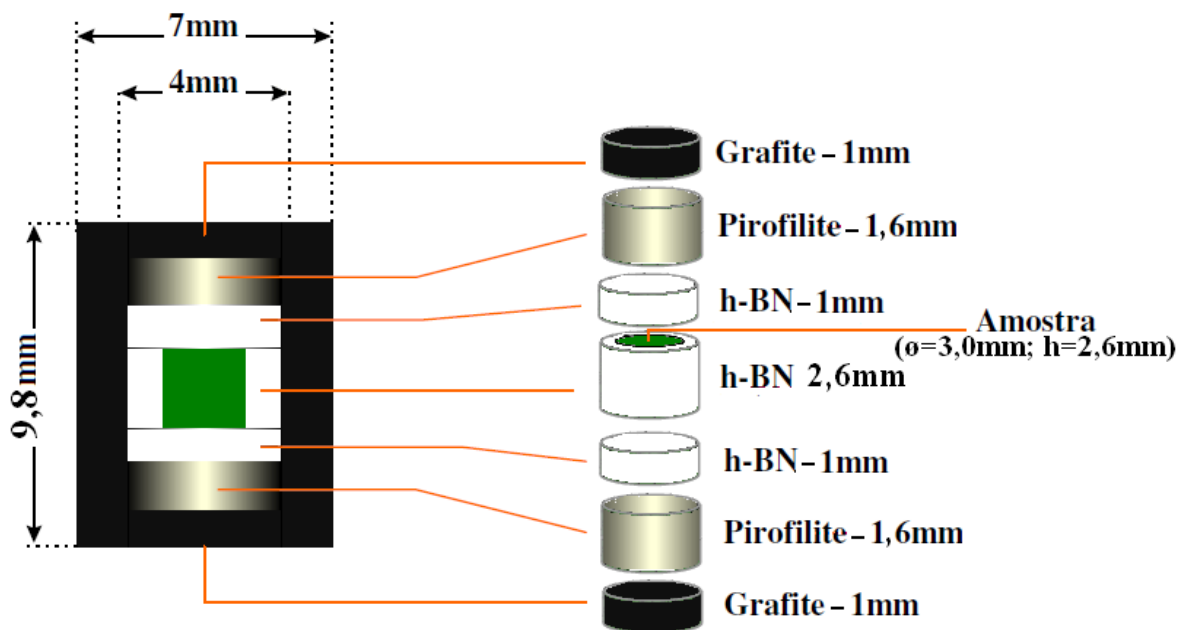


Figura 11. Esquema da configuração utilizada nos processamentos em altas pressões

A configuração é formada por um cilindro oco de grafite com suas bases circulares separadas. Em contato com cada uma das bases de grafite, e na parte interna, encontram-se dois discos de pirofilite. No espaço interior, delimitado pelos discos de pirofilite e a parede interna do cilindro de grafite, coloca-se um cilindro oco feito em nitreto de boro hexagonal (h-BN) com suas bases circulares livres. No interior desse cilindro de h-BN é que são colocadas as amostras vítreas a ser processadas. O h-BN é usado por ser um sólido macio (garantindo boas condições de hidrostaticidade sobre a amostra), que adicionalmente possui uma alta inércia química, evitando a contaminação da amostra e permitindo uma distribuição homogênea de pressão sobre a mesma até um valor limite em torno de 8 GPa. A pirofilite, que tem uma dureza razoável quando queimada em 1000°C, melhora as condições de hidrostaticidade e a eficiência na geração de altas pressões, pois diminui a variação total do volume do conjunto, além de ser um isolante elétrico e térmico para processamentos que envolvem altas pressões e altas temperaturas.

As amostras precisam ser conformadas com dimensões cilíndricas adequadas ao volume do processamento da célula de reação, com diâmetro de 3 mm e altura de 2,6 mm. Para tal efeito foi utilizada uma retífica. A configuração é inserida em um elemento cerâmico denominado gaxeta, fabricadas à base de CaCO_3 com 15% de Al_2O_3 , conformadas por

compactação uniaxial a 0,2 GPa. As gaxetas foram sinterizadas no LAPMA e desempenham as seguintes funções:

- Transmissão e distribuição da força externa aplicada, o que ocorre pelo movimento do material da gaxeta, por sua simples compressão e pelo seu escoamento plástico;
- Atuação como selo mecânico, para confinamento do material que está sendo comprimido pelas bigornas que avançam. Sendo as forças de compressão e confinamento antagônicas, estas devem ser equilibradas;
- Fornecimento de suporte lateral adequado para as bigornas. Adequando-se à borda interna da gaxeta, as superfícies dos componentes do aparato de alta pressão estão sujeitas a toda a pressão gerada no interior da câmara. Por outro lado, as superfícies que não estão em contato com a gaxeta estão expostas só à pressão atmosférica. Idealmente, a pressão exercida pela gaxeta contra os componentes do aparato deveria decrescer gradualmente, desde um valor máximo na superfície em contato com o material a ser comprimido, até a pressão atmosférica na borda da gaxeta. Dessa forma, seria evitada uma linha demarcadora rígida entre a pressão no interior da câmara e a pressão atmosférica, resultando num gradiente não abrupto de tensão sobre o material das bigornas[130,131,132,133]

Para obter o valor da pressão aplicada nas amostras é necessário fazer uma calibração utilizando calibrantes apropriados. O material empregado como calibrante tem a característica de apresentar mudanças bruscas na resistividade elétrica pelo efeito da pressão como consequência de uma transição de fase. A ideia básica da calibração é estabelecer uma correlação entre a força aplicada e a pressão gerada no interior da câmara que possa ser usada em processamentos posteriores. O Bismuto apresenta uma transição de fase na resistividade elétrica no valor de 7,7 GPa e foi utilizado como calibrante nesta Tese. O esquema da montagem para a calibração é representado na figura 12(a) e o detalhe do isolamento elétrico do calibrante na figura 12(b).

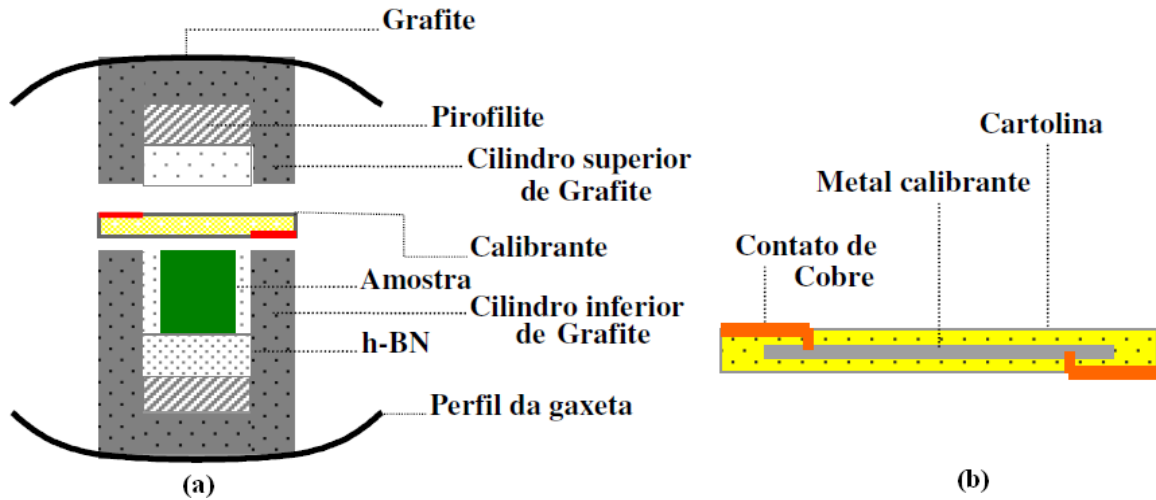


Figura 12 (a) Esquema do montagem para calibração de pressão e (b) detalhe do isolamento elétrico do calibrante [114]

A figura 13 apresenta uma fotografia da câmara toroidal aberta contendo a gaxeta cerâmica e o cilindro de grafite após um processamento em 7,7 GPa.



Figura 13. Fotografia da câmara toroidal após a realização do processamento, dos resíduos da gaxeta (em branco) contendo o cilindro de grafite no centro [115].

CAPÍTULO 3

Discussão e análise de resultados

3.1 Propriedades espectroscópicas e estruturais do vidro B_2O_3 - PbO - GeO_2 - Bi_2O_3 dopado com Sm^{3+}

As matrizes vítreas $26.66B_2O_3$ - $53.33PbO$ - $16GeO_2$ - $4Bi_2O_3$ e $26.66B_2O_3$ - $52.33PbO$ - $16GeO_2$ - $4Bi_2O_3$ - $1Sm_2O_3$, denominadas BPGb e BPGb:Sm, foram sintetizadas e caracterizadas óptica e estruturalmente. Resultados de DRX e análise térmica diferencial ATD mostrados na Fig. 14(a) e 14(b) revelam a natureza amorfa da matriz vítrea e parâmetros térmicos como temperatura de transição vítrea T_g , de cristalização T_c , e de fusão T_m . A estabilidade térmica foi investigada obtendo-se $\Delta T = T_c - T_g = 162\text{ }^\circ\text{C}$, sendo possível inferir que este vidro apresenta boa estabilidade térmica.

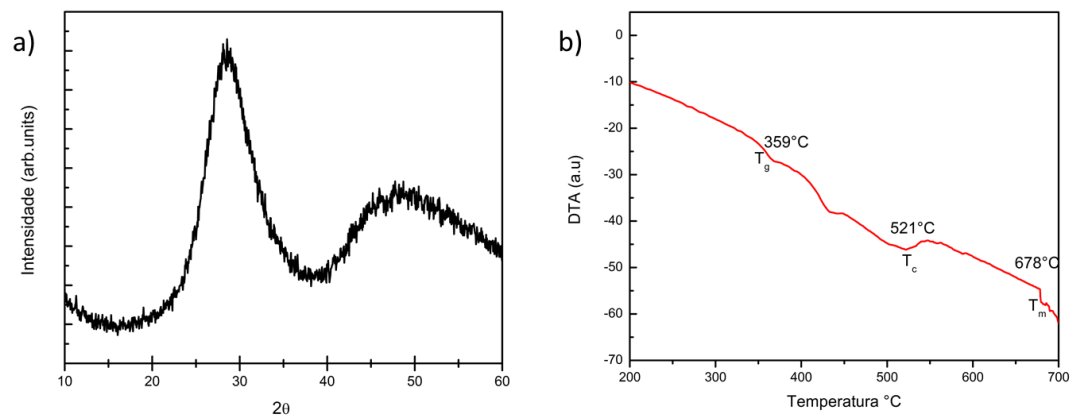


Figura 14: (a) Difração de raios X e (b) ATD para o sistema vítrea BPGb:Sm

Medidas de índice de refração foram feitas utilizando o método de elipsometria[116]. onde n_D , n_F y n_C são os índices de refração do material nas longitudes de onda correspondentes as linhas de Fraunhofer D, F y C (587.6 nm, 486.1 nm e 656.3 nm respectivamente). Na Tabela 2 é apresentado um resumo das diferentes propriedades físicas medidas e calculadas para o sistema BPGb:Sm considerando equações referenciadas na literatura [117].

Tabela 2. Propriedades físicas medidas e calculadas para o sistema BPGB:Sm.

Densidade ρ (g/cm ³)	6,50 ± 0,03
Índice de refração	$n_d = 1,9350 \pm 0,0011$ $n_f = 1,9440 \pm 0,0011$ $n_c = 1,9330 \pm 0,0011$
T _g (°C)	359
T _c (°C)	521
T _c - T _g (°C)	162
Número de Abbe	85
Concentração (x 10 ²⁰ íons/cm ³)	2,25 ± 0,10
Raio Polaron r_p (Å)	6,6 ± 0,1
Distância média interatômica (Å)	16,44 ± 0,02
Volume molar V_m (cm ³ /mol)	26,43 ± 0,02
Refração molar R_m (cm ³ /mol)	12,77 ± 0,02
Polarizabilidade eletrônica molar α_m (x10 ⁻²⁴ cm ³)	5,066 ± 0,012

A Fig. 15 apresenta o espalhamento Raman para o sistema vítreo BPGB:Sm excitado com laser de HeNe (693.2 nm). A banda em ~ 547 cm⁻¹ está relacionada ao estiramento das ligações simétricas Ge-O-Ge, a banda em ~ 759 cm⁻¹ às ligações simétricas Ge-O, as bandas em ~ 913 e ~ 1044 cm⁻¹ estão relacionadas aos grupos orto, penta e diboratos, e a banda em ~ 1300 cm⁻¹ está relacionada a unidades BO₂O⁻ conectadas com as unidades BO₄ [70]. Uma importante observação é que a banda mais intensa, em ~ 759 cm⁻¹, tem energia menor que as bandas mais intensas nas matrizes vítreas de sílica e de fosfatos, que estão na região entre 1000 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹. Esta menor energia de fônon pode resultar em um maior ganho na eficiência quântica dos íons dopantes TR³⁺.

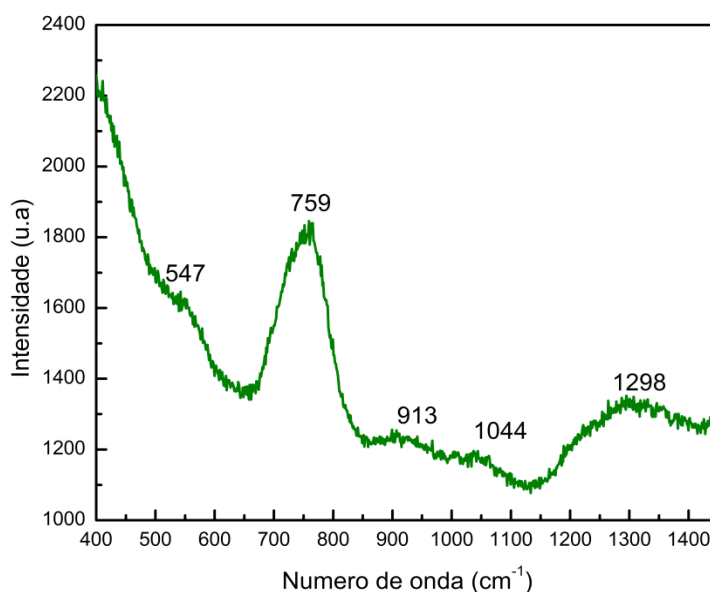


Figura 15. Espectro Raman para o sistema vítreo BPGB:Sm.

O coeficiente de absorção linear (α) próximo à borda da absorção UV devido às transições eletrônicas de um material hospede pode ser determinado por [118]:

$$\alpha(\nu)h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (19)$$

Onde α é o coeficiente de absorção linear, B é uma constante, $h\nu$ é a energia do fônon e E_g é o intervalo proibido de energia. O parâmetro n está relacionado com as transições eletrônicas: $n = 1/2$ para transições diretas permitidas; $n = 1/3$ para transições diretas proibidas; $n = 2$ para transições indiretas permitidas e $n = 3$ para transições indiretas proibidas.

A figura 16 mostra os gráficos Tauc's de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ e $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para transições permitidas indiretas e diretas para o vidro BPGB:Sm. Os valores dos intervalos proibidos de energia são 3,35 eV (BPGB) e 3,21 eV (BPGB:Sm) para transições indiretas permitidas e 3,26 eV (BPGB) e 3,07 eV (BPGB: Sm) para transições permitidas diretas. Estes

resultados indicam que a presença de Sm_2O_3 em pequenas quantidades na matriz precursora induz a formação de níveis de energia na banda proibida.

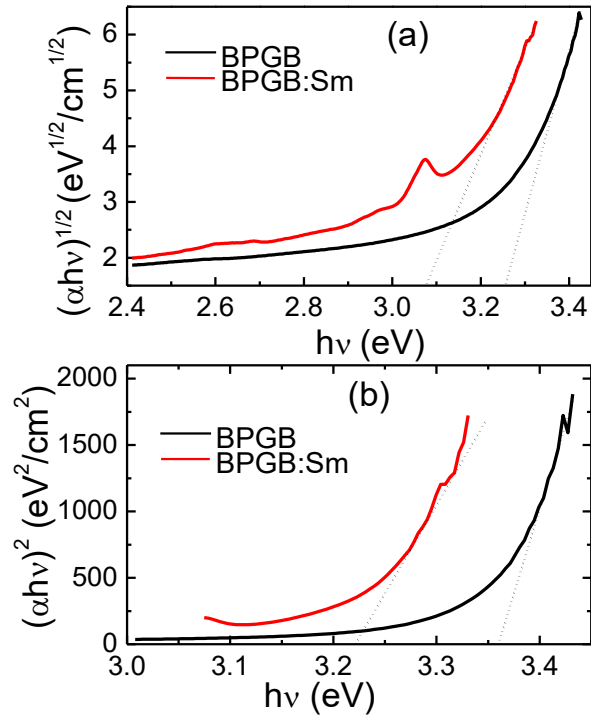


Fig.16. Gráfico Tauc's (a) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ e (b) $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para o sistema precursor BPGb e para o vidro BPGb:Sm.

O espectro de absorção para o vidro BPGb:Sm é apresentado na Fig. 17. Foram observadas sete transições dipolares elétricas a partir do estado fundamental ${}^6\text{H}_{5/2}$ para os estados excitados ${}^6\text{F}_{11/2}$, ${}^6\text{F}_{9/2}$, ${}^6\text{F}_{7/2}$, ${}^6\text{F}_{5/2}$, ${}^6\text{F}_{3/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^6\text{F}_{1/2}$.

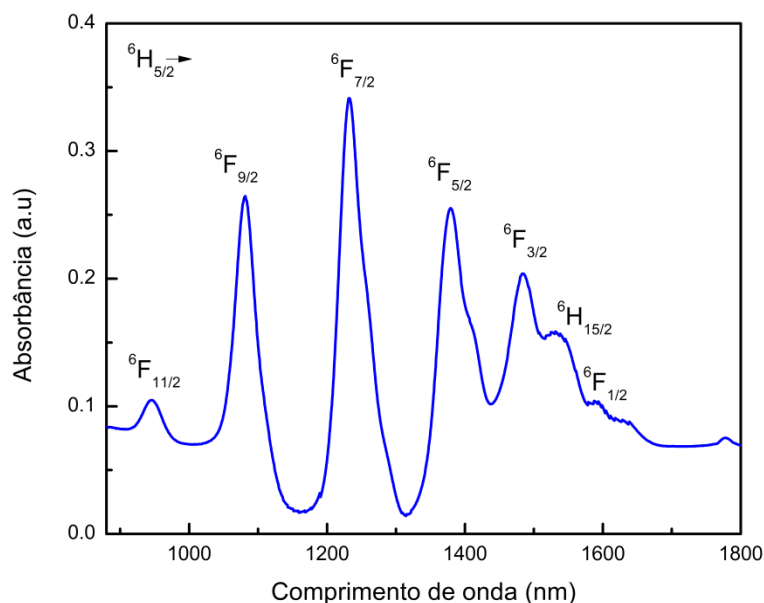


Figura 17. Espectro de absorção óptica para o sistema vítreo BPGB:Sm.

O espectro de fluorescência para o sistema vítreo BPGB:Sm é mostrado nas Fig. 18 (a) e (b) com excitação laser a 488 nm. Intensas emissões nas regiões do visível VIS e infravermelho próximo (NIR) são facilmente detectadas. As bandas no VIS estão centradas em 563, 601, 648, 720 e 786 nm, correspondentes às transições do estado excitado $^4G_{5/2}$ para os estados 6H_J ($J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2$) do íon Sm^{3+} . Os picos na região NIR estão centrados em 912, 954, 1036 e 1182 nm correspondentes a transições do estado excitado $^4G_{5/2}$ para os estados 6F_J ($J = 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$). É importante ressaltar que não são todos os sistemas vítreos dopados com Sm^{3+} que apresentam emissões na região NIR. A emissão observada em 1185 nm encontra-se na janela de baixa perda nos sistemas de fibra óptica utilizados em telecomunicações. O diagrama de níveis de energia do sistema BPGB:Sm é apresentado na figura 18a.

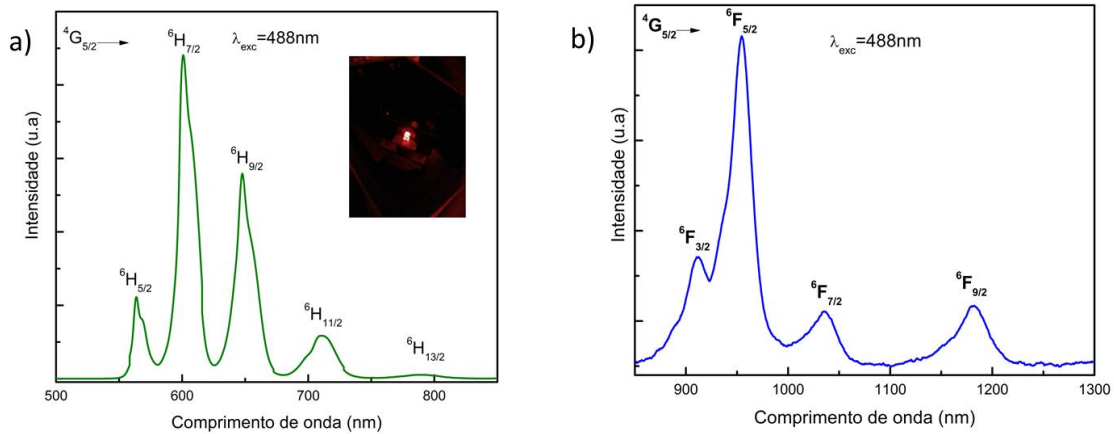


Figura 18. Espectros de fluorescência para o vidro BPGb:Sm com excitação em 488 nm: (a) região visível e (b) NIR.

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt podem ser calculados a partir do espectro de absorção medido. Para obter estes parâmetros, primeiramente são calculadas as forças do oscilador. Os dados obtidos para estas forças estão resumidos na Tabela 3 .

Tabela 3. Forças do oscilador experimental f_i^{exp} e calculadas f_i^{cal} para o sistema vítreo BPGb:Sm

Transições	Força do oscilador ($\times 10^{-6}$)	
	f_i^{exp}	f_i^{cal}
${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$	0,44	0,47
${}^6F_{9/2}$	2,66	2,83
${}^6F_{7/2}$	3,87	4,01
${}^6F_{5/2}$	2,00	1,90
${}^6F_{3/2} + {}^6H_{15/2} + {}^6F_{1/2}$	1,18	1,19
$\delta_{rms} = 0,092 \times 10^{-6}$		

A precisão destes valores é avaliada através de:

$$\delta_{rms}(p) = \left[\frac{\sum_{i=1}^p (f_i^{exp} - f_i^{cal})^2}{p-3} \right]^{1/2} \quad (20)$$

Onde P é o número de bandas de absorção e 3 é o número de parâmetros ajustados. O valor obtido para $\delta_{rms} = 0,092 \times 10^{-6}$ indica que os parâmetros Ω_λ ($\lambda=2,4,6$) são confiáveis. Na Tabela 4 são apresentados os valores de Judd-Ofelt obtidos neste trabalho, comparados com parâmetros calculados para o Sm em outras matrizes vítreas reportados na literatura.

Tabela 4: Parâmetros de Judd- Ofelt calculados para o sistema vítreo BPGB:Sm comparado com outros sistemas vítreos

Vidros	Parâmetros Judd-Ofelt (10^{-20}cm^2)			Tendência
	Ω_2	Ω_4	Ω_6	
Sm:Tellurite[72]	0,006	0,339	0,243	$\Omega_2 < \Omega_6 < \Omega_4$
Sm: LBTAF[73]	0,27	2,52	2,47	$\Omega_2 < \Omega_6 < \Omega_4$
Sm:BPGB[presente trabalho]	0,42±0,131	2,65±0,109	2,48±0,023	$\Omega_2 < \Omega_6 < \Omega_4$
Calibo[74]	0,97	5,04	4,73	$\Omega_2 < \Omega_6 < \Omega_4$
Sm:ZnO-Sb ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ [75]	1,11	7,12	6,33	$\Omega_2 < \Omega_6 < \Omega_4$
Sm:PbO-PbF ₂ -B ₂ O ₃ [76]	1,28	2,78	1,97	$\Omega_2 < \Omega_6 < \Omega_4$
Sm:PbO-PbF ₂ [77]	1,16	2,60	1,40	$\Omega_2 < \Omega_6 < \Omega_4$
Sm:Phosphate[78]	4,31	4,28	5,78	$\Omega_2 < \Omega_4 < \Omega_6$

Os parâmetros radiativos: probabilidade de transição radiativa A_{rad} (s^{-1}), razão de ramificação β_R e tempo de vida radiativo τ_{rad} (ms) para o sistema vítreo BPGB:Sm são mostrados na Tabela 5. A razão de ramificação para a transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ é 0,55, indicando a potencialidade desta transição para aplicações que demandam eficientes emissões.

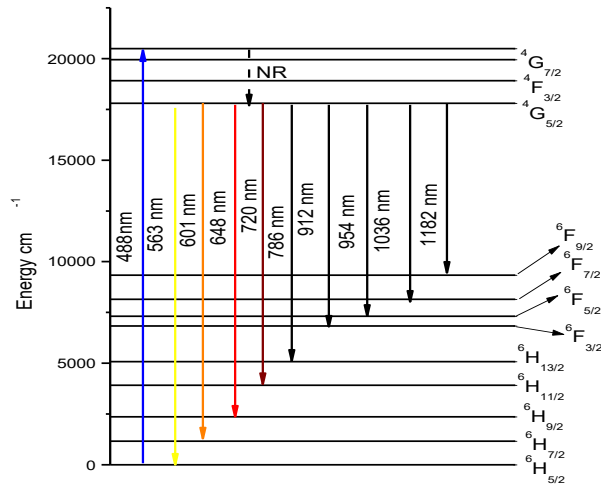


Fig. 18a Diagrama de níveis de energia para o vidro BPGB:Sm

O perfil de decaimento do Sm^{3+} dopado no vidro BPBG é mostrado na Fig. 19. Ele mostra um decaimento de dupla exponencial, indicando que existem processos de relaxação multifônon dos íons Sm^{3+} - Sm^{3+} devido à relativamente alta concentração de Sm^{3+} na matriz hóspede (1 mol%).

Tabela 5. Probabilidade de transição radiativa A_{rad} (s^{-1}), razão de ramificação β_R e tempo de vida radiativo τ_{rad} (ms) para o sistema vítreo BPGB:Sm

Transição de ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow$	ΔE (cm^{-1})	BPGB:Sm		
		A_{rad}	β_R	τ_{rad}
${}^6\text{H}_{5/2}$	17701	35,83	9,26	2,58
${}^6\text{H}_{7/2}$	16615	197,52	51,07	
${}^6\text{H}_{9/2}$	15425	87,20	22,54	
${}^6\text{H}_{11/2}$	14066	45,40	11,74	
${}^6\text{F}_{5/2}$	10482	14,28	3,69	
${}^6\text{F}_{7/2}$	9643	5,52	1,43	
${}^6\text{F}_{9/2}$	8460	1,03	0,27	

A seção transversal de emissão estimulada $\sigma(\lambda_p)(JJ')$ para as transições entre estados J e J' tem sido utilizada para identificar potenciais transições laser e avaliar o desempenho do sistema vítreo. A Tabela 6 apresenta os valores de $\sigma_{em}(\lambda_p)(JJ')$ para as bandas observadas em este trabalho que são altas comparada com outros sistemas vítreos dopados com Sm^{3+} .

Tabela 6. Seção transversal de emissão estimulada $\sigma(\lambda_p)(JJ')$ para transições desde o estado ${}^4\text{G}_{5/2}$ para o sistema vítreo BPGB:Sm

Transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow$	λ_p (nm)	Δ_{eff} (nm)	$\sigma(\lambda_p)(J,J')$ ($\times 10^{-22} \text{ cm}^2$)
${}^6\text{H}_{5/2}$	563	9,89	1,29
${}^6\text{H}_{7/2}$	601	15,03	6,08
${}^6\text{H}_{9/2}$	648	16,70	3,26
${}^6\text{H}_{11/2}$	711	23,40	1,75
${}^6\text{F}_{5/2}$	954	21,10	1,98
${}^6\text{F}_{7/2}$	1036	26,0	0,86
${}^6\text{F}_{9/2}$	1182	31,70	0,23

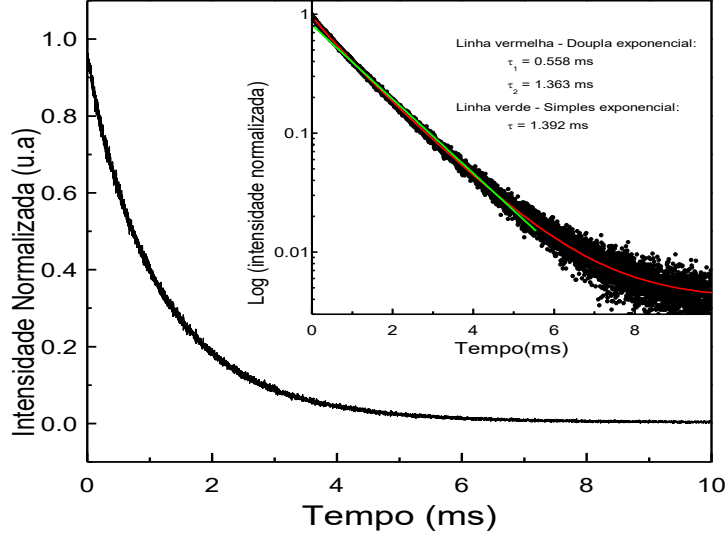


Figura 19. Perfil de intensidade de decaimento para a emissão ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ no sistema vítreo BPGb:Sm sob excitação de 488nm.

O tempo de vida fluorescente foi determinado ajustando a exponencial dupla da Fig. 19 através da equação [119]:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (20)$$

$$\text{O tempo de vida fluorescente médio é } \tau_{me} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} = 1,38 \text{ms}.$$

Para aplicações em lasers e em guias de ondas planas a eficiência quântica de fluorescência η é um fator importante para controlar o desempenho do equipamento e é um importante parâmetro para indicar um potencial material para aplicação em lasers. A eficiência quântica foi calculada por: $\eta = \frac{\tau_{me}}{\tau_{rad}}$ e o valor obtido para o sistema BPGb:Sm η foi de 53% .

3.2 Influência de NPs de ouro nas propriedades espectroscópicas do sistema vítreo B_2O_3 -PbO-GeO₂-Bi₂O₃ dopado com Sm³⁺

Após caracterizados os vidros BPBG e BPBG:Sm, os mesmos foram implantados com íons de Au⁺ com energia de 300 keV e dose de $1 \cdot 10^{16}$ cm⁻². Para alívio dos defeitos induzidos pela implantação e para promover o crescimento das nanopartículas de ouro, as amostras foram tratadas termicamente durante 4, 12 e 28 h abaixo da temperatura de transição vítrea T_g para evitar cristalização da matriz. A tabela 7 apresenta os códigos utilizados para identificar as amostras.

Tabela 7. Códigos de identificação das amostras de BPBG contendo samário e ouro.

Código	Sm (1% mol)	Au (implantação)	Tratamento térmico 330°C
BPBG			
BPBGSm	✓		
BPBG Au		✓	4h
BPBGSmAu1	✓	✓	4h
BPBGSmAu2	✓	✓	12h
BPBGSmAu3	✓	✓	28h

Apesar do tratamento térmico ter sido realizado abaixo da T_g, o padrão de DRX mostra que houve cristalização heterogênea da matriz vítrea apenas na superfície implantada com Au⁺. A Fig. 20a mostra um esquema do feixe de íons de ouro implantado na superfície do vidro, atingindo uma profundidade abaixo de 100 nm. A Fig. 20b mostra os nanocristais formados na superfície implantada após o tratamento térmico durante 4 h e a Fig. 20c mostra a interface entre a região onde houve a cristalização e a região que permaneceu amorfa. Esta

cristalização foi induzida pelos defeitos gerados durante a implantação iônica, conforme indicam os resultados de DRX mostrados nas figuras. 20d e 20e: na superfície implantada há picos de difração correspondentes a fases da matriz que correspondem a $Pb_3Ge_2O_7$, $Bi_4Ge_3O_{12}$ e Bi_2GeO_5 , enquanto o padrão de difração correspondente à superfície não implantada revela a natureza amorfa da matriz vítrea mesmo após os tratamentos térmicos durante diferentes intervalos de tempo. A espessura típica das amostras é de $\sim 2,1$ mm.

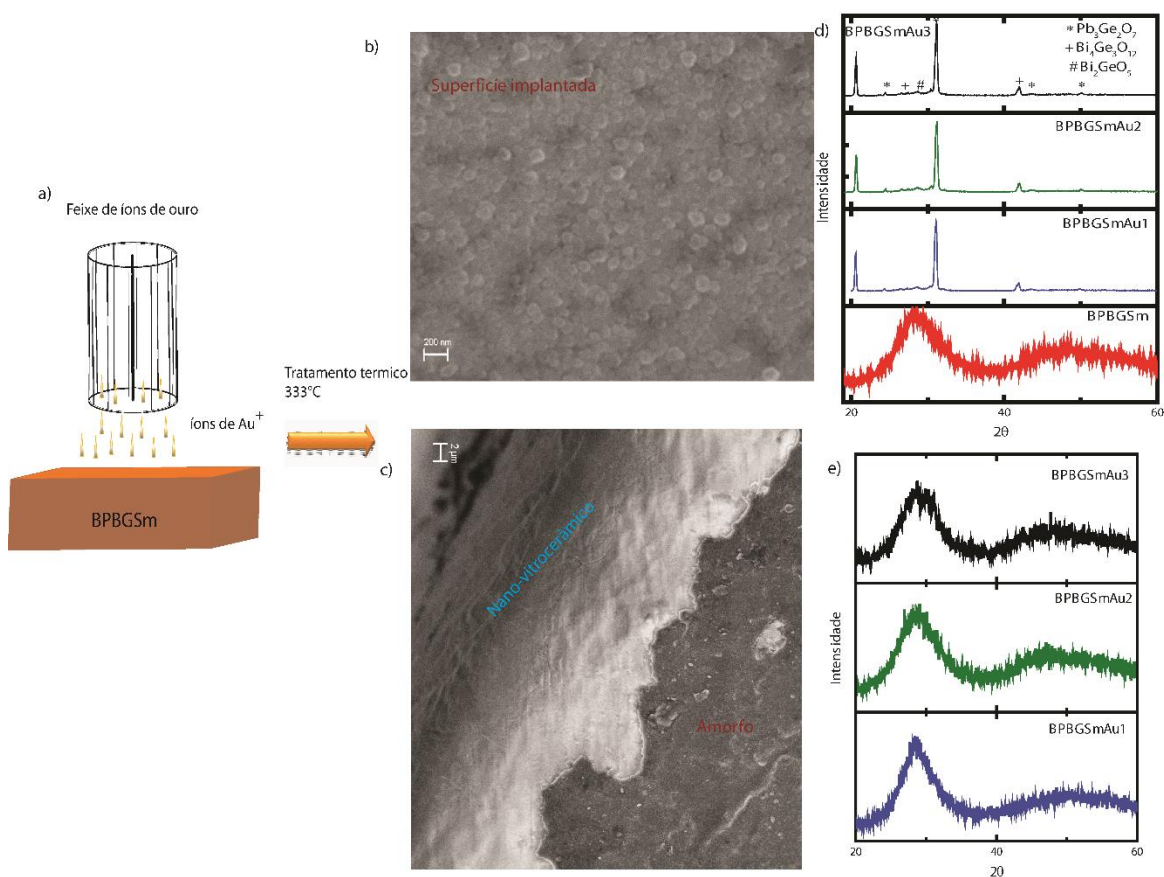


Figura 20 (a) Esquema da implantação de íons de Au^+ no vidro BPBGSm. (b) imagem MEV do topo da superfície implantada após tratamento térmico; (c) imagem MEV da amostra de perfil, revelando o alcance da cristalização oriunda do tratamento térmico. Padrões de DRX para os diferentes tratamentos térmicos: (d) superfícies implantadas de BPBGSmAu1, BPBGSmAu2, BPBGSmAu3, comparada com a superfície da matriz antes da implantação, BPBGSm e (e) das superfícies opostas à face implantada.

A Fig. 21 mostra os espectros de absorção para as amostras BPBG Au, BPBG Sm, BPBG Sm Au1, BPBG Sm Au2, BPBG Sm Au3. Em todas as amostras contendo ouro, após os tratamentos térmicos, é possível observar a banda correspondente à ressonância de plasmon de superfície (SPR) em 610 nm (BPBG Au1), 609 nm (BPBG Sm Au2), 601 nm (BPBG Sm Au3) e 613 nm (BPBG Au).

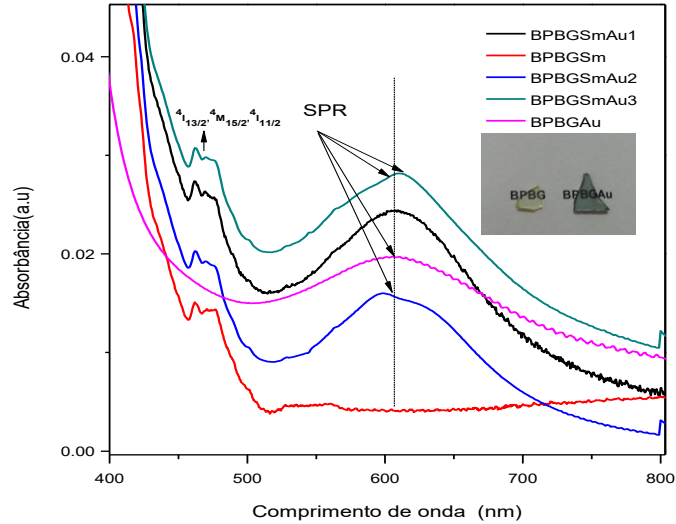


Figura 21. Espectro de absorção para os vidros BPBG Sm, BPBG Au, BPBG Sm Au1, BPBG Sm Au2, BPBG Sm Au3 na região do visível. Bandas SPR são observadas em 610, 609, 601 e 613 nm para os vidros contendo nanopartículas de ouro. A imagem óptica revela o efeito na cor da mostra após incorporação das nanopartículas (amostra ficou azulada).

De acordo com a teoria de Mie[99], o coeficiente de absorção α de nanopartículas precipitadas em um dielétrico com índice de refração n_0 é:

$$\alpha = \frac{18\pi Q n_0^3}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2n_0^2)^2 + \epsilon_2^2} \quad (21)$$

Onde Q é a fração de volume das nanopartículas, e ϵ_1 e ϵ_2 são a parte real e imaginária da constante dielétrica do metal em volume. O pequeno deslocamento observado na banda SPR pode, então, estar relacionado a pequenas variações na constante dielétrica nas diferentes amostras.

A existência de nanopartículas de ouro também foi verificada por MET. A Fig. 22 mostra uma distribuição homogênea de nanopartículas de ouro incorporadas no vidro BPBG_{Au}, com diâmetro de $(4,4 \pm 1;2)$ nm. Para esta matriz vítrea, o índice de refração é aproximadamente 2. O tamanho e distribuição das nanopartículas de ouro são similares aos reportados em diferentes meios dielétricos com baixo índice de refração [120], indicando que a diferença entre as constantes dielétricas das nanopartículas e do meio circundante é um excelente caminho para analisar o campo local ao redor das nanopartículas. Outra observação é que a superfície implantada com Au³⁺ tornou-se azul após do tratamento térmico em contraste com outros vidros com baixos índices de refração que tornam-se rosados [121].

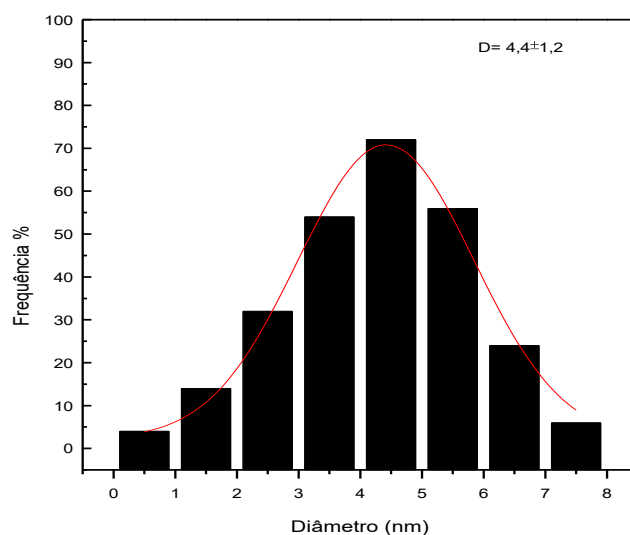
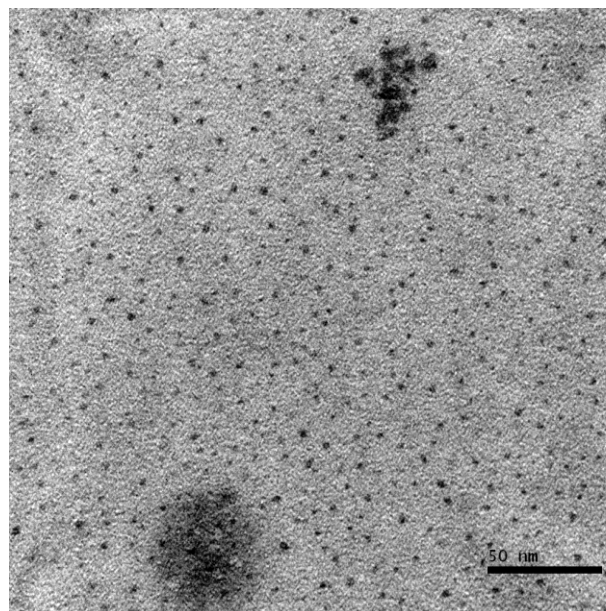


Figura 22. Imagem MET e histograma de nanopartículas de ouro para o vidro BPBG Au.

As Fig. 23 e 24 mostram os espectros de emissão para os vidros BPBGSm, BPBGSmAu1, BPBGSmAu2 e BPBGSmAu3 para as regiões do VIS e NIR excitados com 488 nm. As intensas emissões no visível, em 563, 601, 648, 720 e 786 nm, correspondem às transições do estado excitado $^4G_{5/2}$ para os estados 6H_J ($J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2$) do Sm^{3+} .

Os picos na região NIR são observados em 912, 954, 1036 e 1182 nm, correspondentes às transições de ${}^4G_{5/2}$ para os estados 6F_J ($J=3/2, 5/2, 7/2, 9/2$) do íon Sm^{3+} . As intensidades associadas aos vidros contendo nanopartículas de ouro na região do VIS são significativamente maiores comparadas às do vidro BPBGSm para excitação não ressonante (Fig. 25). As intensidades máximas aumentaram por fatores 2 e 2,6 para as transições ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ e ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$, respectivamente. Alguns trabalhos reportados na literatura destacam que NPs metálicas de ouro ou prata poderiam alterar as regras de seleção dos íons emissores TR^{3+} [122,123], mas a discussão da contribuição da ressonância plasmônica ainda está em discussão. De fato, é difícil separar os respectivos roles do plasmôn e transferência de energia na melhoria observada na luminescência dos íons TR^{3+} . O aumento na intensidade ou a extinção da luminescência em TR^{3+} por efeito da SPR pode ser atribuído a dois mecanismos: (a) transferência de energia entre as NPs e os íons TR^{3+} ou (b) mudança no campo local devido à presença das NPs de ouro (SPR).

A Melhoria na fluorescência devido por a (SPR) se baseia em o efeito antena que aumenta o campo de excitação e / ou taxa de emissão de radiação[124], enquanto que a transferência de energia é um mecanismo de dipolo-dipolo Förster-like[125] entre as NPS metálicas (doador ou sensibilizador) e os íons TR^{3+} (receptor). Tem sido observado que os processos de transferência de energia tem relevancia no aumento na luminescência dos íons TR^{3+} quando existem pequenos agrupamentos de NPs de ouro e de prata compostas por poucos átomos (alguns nm)[126]. No entanto, aglomerados maiores de NPs (tipicamente algumas dezenas de nm) são geralmente os promotores no melhoramento na fluorescência devido pela SPR[127]. Como a excitação não foi ressonante com a SPR, e o tamanho das NPS de ouro são pequenas (≈ 4 nm) o aumento nas intensidades observadas neste trabalho provavelmente se deve à transferência de energia clássica entre as nanopartículas de Au e o íon Sm^{3+} e não a um aumento do campo plasmônico, semelhante ao resultado observado por Eichelbaum e colaboradores [126]. A cristalização observada na superfície implantada também pode ter contribuído para este aumento na intensidade na região do visível.

Sob excitação a 488 nm os processos de transferência de energia das nanopartículas para o íon Sm^{3+} provavelmente acionam a ocupação dos estados ${}^4G_{5/2}$ que leva a uma eficiência nos decaimentos radiativos a partir deste estado (aumento na intensidade).

Considerando que a diferença de energia deste estado para o estado de menor energia $^4F_{11/2}$ é de $\sim 7250 \text{ cm}^{-1}$, processos de relaxação por multifônons são desprezíveis e os decaimentos para os estados na região do VIS na presença de NPs de Au são, portanto, mais eficientes comparados com os decaimentos na região do NIR.

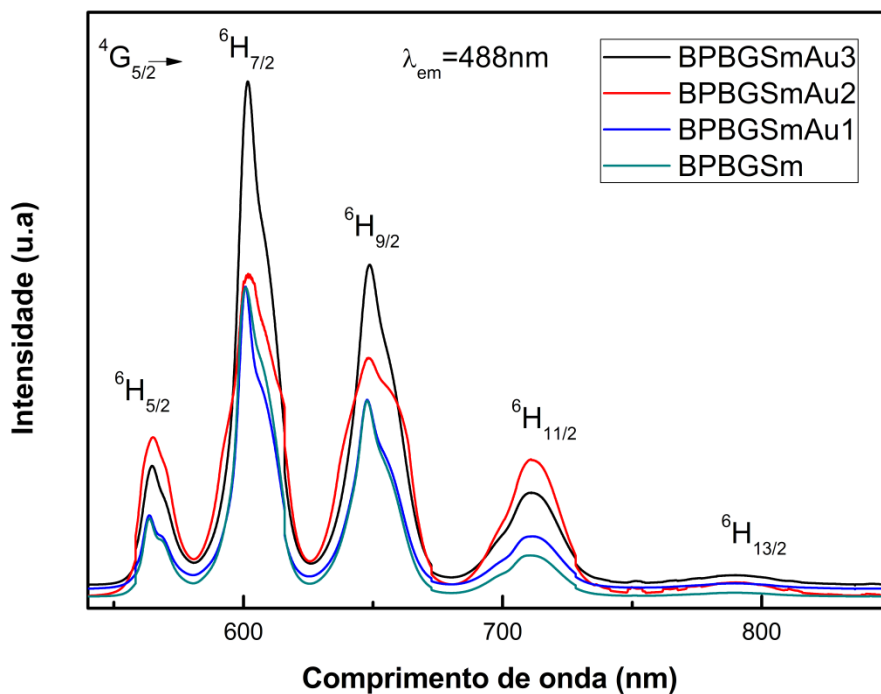


Figura 23. Espectro de emissão para os vidros BPBGSm, BPBGSmAu1, BPBGSmAu2 e BPBGSmAu3 na região do VIS sob excitação de 488nm.

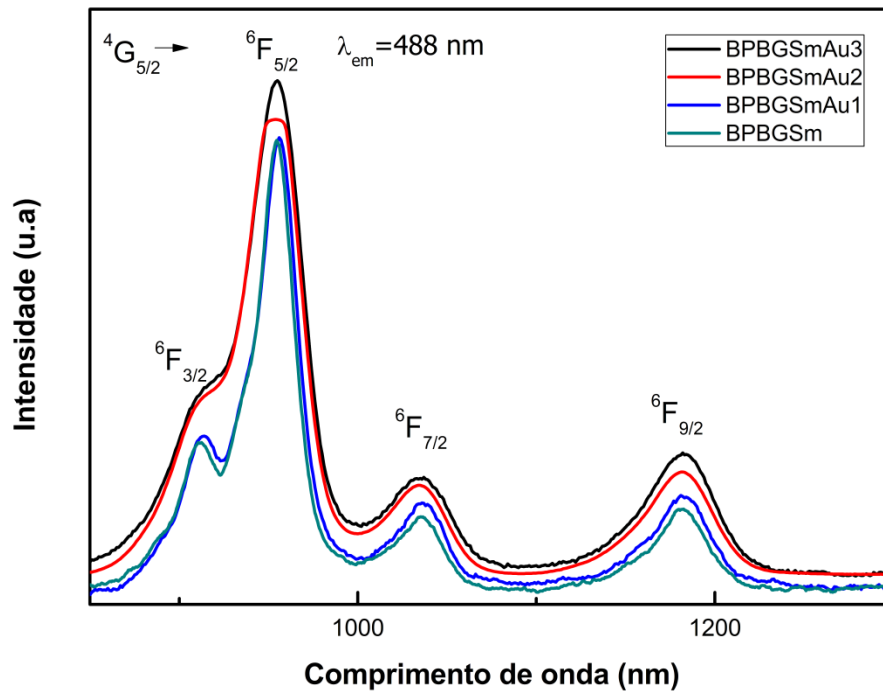


Figure 24. Espectro de emissão para os vidros BPBGSm, BPBGSmAu1, BPBGSmAu2 e BPBGSmAu3 na região do NIR sob excitação de 488nm.

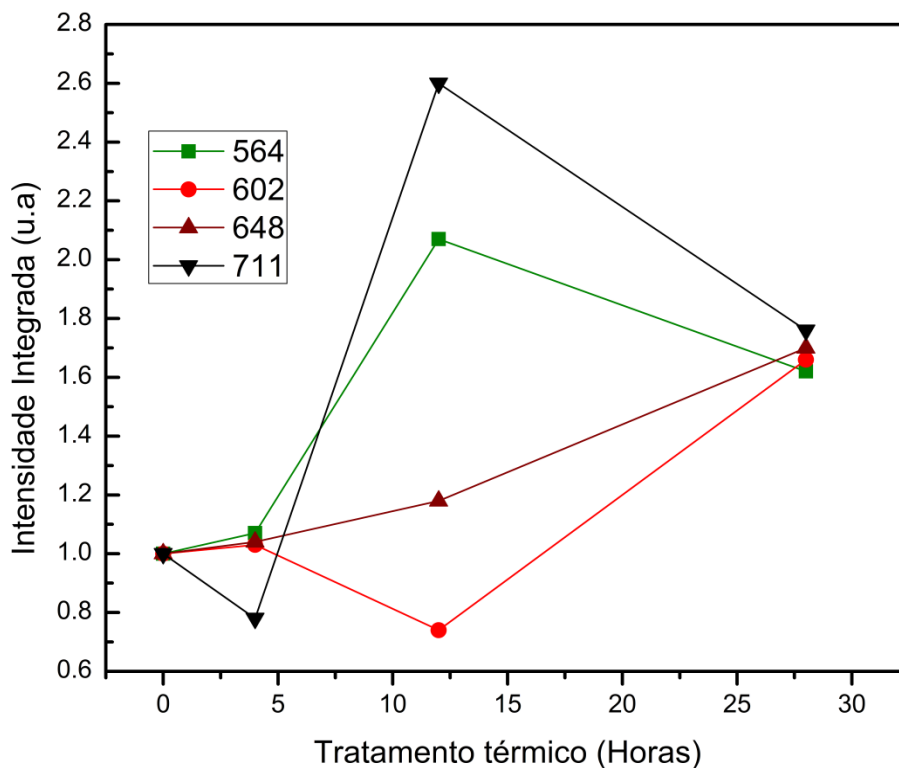


Figura 25. Intensidades integradas das emissões na região VIS como função do tempo de duração do tratamento térmico. No eixo vertical está a razão entre as intensidades partindo da amostra recém implantada e os valores indicados correspondem ao comprimento de onda do pico de emissão.

A Fig. 26 mostra os espectros de absorção na região do NIR para as amostras implantadas com ouro e tratadas termicamente. A partir destes espectros, foram calculados os parâmetros radiativos e os parâmetros de Judd-Ofelt, utilizando o mesmo procedimento utilizado na seção anterior. A Tabela 8 apresenta os valores calculados. A variação dos parâmetros Ω_λ ($\lambda = 2,4,6$) é uma indicação da mudança da simetria ao redor do íon Sm^{3+} . Estes valores indicam que as transições ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$, e ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$ são promissoras para aplicações em laser no VIS e telecomunicações no NIR.

Tabela 8. Probabilidade de transição radiativa $A_R(s^{-1})$, razão de ramificação $B_R(\%)$, tempo de vida radiativo $\tau_R(ms)$, seção transversal de emissão estimulada $\sigma_{em}(\times 10^{-22}cm^2)$ e parâmetros de Judd- Ofelt $\Omega_\lambda(\lambda = 2,4,6)$ ($\times 10^{-20}cm^2$) para os vidros BPBGSm, BPBGSmAu2 and BPBGSmAu3.

Transição	ΔE (cm^{-1})	BPBGSm				BPBGSmAu2				BPBGSmAu3			
		A_{rad}	β_R	τ_{rad}	σ_{em}	A_{rad}	β_R	τ_{rad}	σ_{em}	A_{rad}	β_R	τ_{rad}	σ_{em}
${}^4G_{5/2} \rightarrow$													
${}^6H_{5/2}$	17701	35,83	9,26	2,58	1,26	76,24	9,98	1,30	1,29	75,39	10,25	1,35	1,46
${}^6H_{7/2}$	16615	197,52	51,07		5,82	369,18	48,32		4,80	356,96	48,52		6,66
${}^6H_{9/2}$	15425	87,20	22,54		3,17	189,51	24,80		2,57	179,26	24,37		3,72
${}^6H_{11/2}$	14066	45,40	11,74		1,71	80,73	10,57		1,85	77,35	10,52		1,77
${}^6F_{5/2}$	10482	14,28	3,69		1,94	34,93	4,57		2,34	33,60	4,57		1,55
${}^6F_{7/2}$	9643	5,52	1,43		0,84	10,74	1,41		0,96	10,46	1,42		0,79
${}^6F_{9/2}$	8460	1,03	0,27		0,22	2,77	0,36		0,32	2,60	0,35		0,25
		$\Omega_2 = 0,42 \pm 0,131$			$\Omega_2 = 0,63 \pm 0,241$			$\Omega_2 = 0,58 \pm 0,239$					
		$\Omega_4 = 2,65 \pm 0,109$			$\Omega_4 = 1,73 \pm 0,157$			$\Omega_4 = 1,65 \pm 0,136$					
		$\Omega_6 = 2,48 \pm 0,023$			$\Omega_6 = 1,72 \pm 0,112$			$\Omega_6 = 1,67 \pm 0,127$					

Como se pode observar, houve um aumento no valor do parâmetro Ω_2 com a inclusão das NPs de ouro na matriz, o que indica um decréscimo na simetria do ambiente em torno dos íons Sm^{3+} . Os parâmetros Ω_4 e Ω_6 , por outro lado, diminuíram com as NPs, indicando uma menor rigidez na na matriz vítrea.

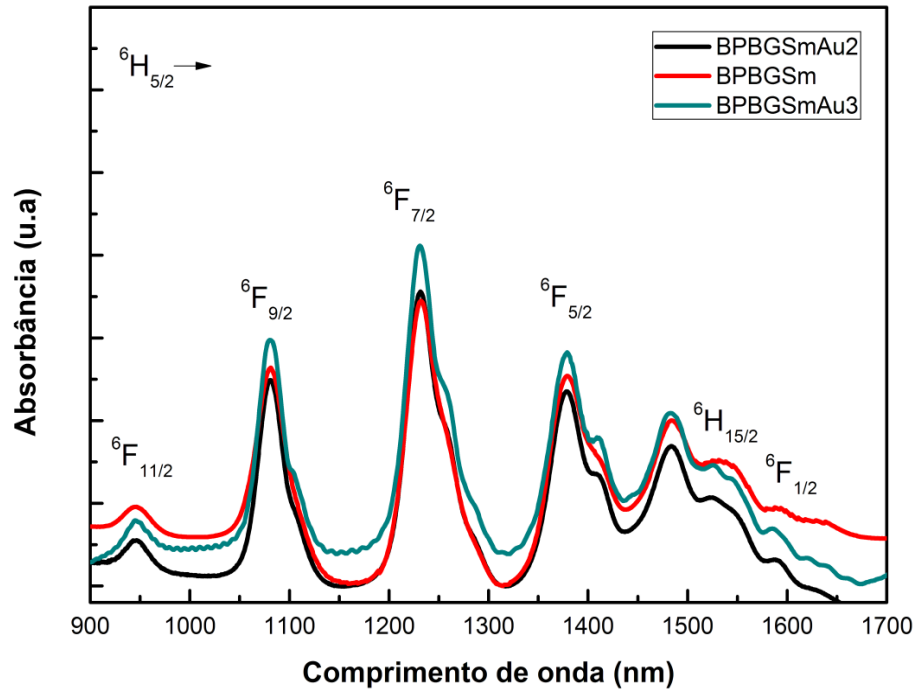


Figura 26. Espectros de absorção para os vidros BPBGSm, BPBGSmAu2 e BPBGSmAu3.

A Fig.27 mostra as curvas de decaimentos relacionadas ao tempo de vida τ_{exp} a partir do estado $^4G_{5/2}$ para o estado $^6H_{7/2}$ das amostras BPBG:Sm e BPBGSmAu3 à temperatura ambiente. Para o ajuste dos dados experimentais foi necessária uma curva de dupla exponencial, o que indica a existência de processos de transferência de energia entre os íon Sm^{3+} - Sm^{3+} na concentração utilizada de de 1,0 % [128] mol. O valor experimental para o tempo de vida foi de τ_{exp} 0.86 ms para o vidro BPBG:SmAu3 e, para a amostra sem NPs de ouro, o valor experimental foi de τ_{exp} 1.38 ms (amostra BPBGSm). Conforme mencionado na seção anterior, os processos de relaxação multifônon devem ser desprezíveis para o Sm^{3+} e, então, é possível analisar o tempo de vida como sendo o inverso da taxa de τ_{exp} decaimento total:

$$\tau = (-A_{JJ'} - W_{nr})^{-1} \quad (22)$$

Onde $A_{JJ'}$ é a taxa de emissividade e W_{nr} é a taxa de decaimento não radiativo associada com o rendimento quântico das transições de transferência de energia dos íons Sm^{3+} . A fração de energia transferida no caso de excitação dos íons Sm^{3+} é:

$$E = 1 - \tau_{Au-NPs} / \tau_{\text{Sm}^{3+}} \quad (23)$$

Onde $\tau_{\text{Sm}^{3+}}$ e τ_{Au-NPs} representam os tempos de vida experimentais para as amostras BPBGSm e BPBGSmAu3, respectivamente. Assumindo que as distâncias de separação entre os íons de Sm^{3+} e as NPs sejam fixas, o valor obtido para E foi de 37%, sendo esta a fração de energia transferida dos íons Sm^{3+} para as NPs, responsável pela taxa de decaimento observada.

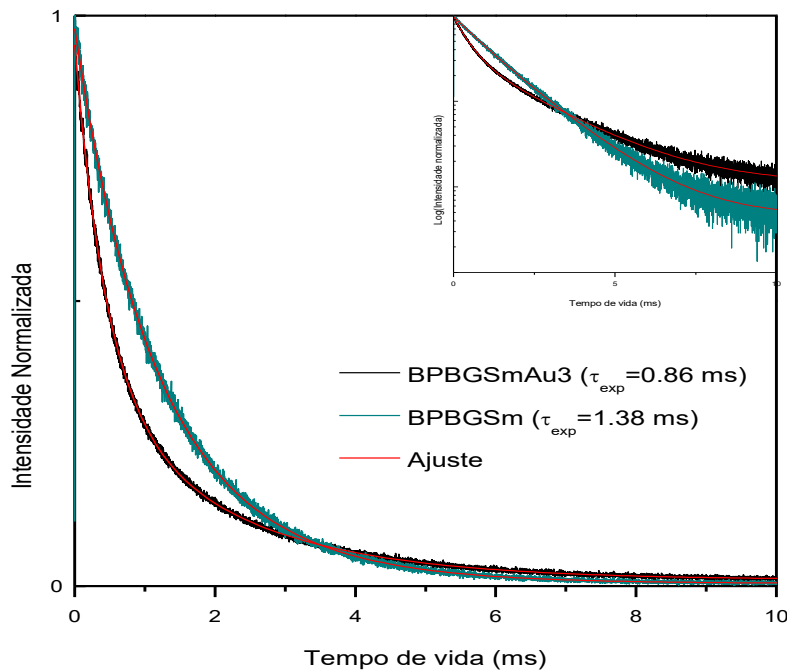


Figura 27. Curvas de decaimento do estado ${}^4G_{5/2}$ para o estado ${}^6H_{7/2}$ para os vidros BPBGSm e BPBGSmAu3

A discussão dos resultados obtidos para esta matriz vítrea dopada com samário e com incorporação de NPS de Au tem sido publicados em revistas internacionais[17,89] .

3.3 Propriedades espectroscópicas do vidro B_2O_3 -PbO- Bi_2O_3 - GeO_2 dopado com Pr^{3+} dopado e contendo nanopartículas de Au

O íon Pr^{3+} já tem sido estudado extensivamente, apresentando diferentes propriedades espectroscópicas dependendo da matriz vítrea hospedeira. As principais emissões do Pr^{3+} são provenientes dos níveis 3P_0 , 3P_1 e 1D_2 , porém existe a probabilidade de obter emissões provenientes do nível 1G_4 em materiais hospedeiros com baixa energia de fônon, uma vez que a diferença de energia entre este nível e o nível mais próximo é pequena ($\sim 3000\text{ cm}^{-1}$). Este tipo de emissão tem sido observado em sistemas vítreos como teluritos e bismuto-galato com energia de fônon de $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ [129,130]. Estas emissões, entretanto, são praticamente nulas para vidros fosfatos, silicatos e boratos devido a suas altas energias de fônon ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$). Neste contexto, existe um enorme interesse na procura de novos sistemas vítreos hospedeiros que permitam aproveitar eficientemente luminescência deste íon na região do VIS e NIR. Neste trabalho são apresentados resultados promissores que abrem a possibilidade de otimizar o sistema vítreo B_2O_3 -PbO- Bi_2O_3 - GeO_2 dopado com Pr^{3+} para aplicações em laser de estado sólido na região do VIS e amplificadores ópticos na região do NIR.

As propriedades estruturas da matriz vítrea são as mesmas apresentadas na seção anterior, uma vez que não mudam significativamente com a troca do íon Sm^{3+} pelo íon Pr^{3+} . As amostras serão denominadas como aparece na Tabela 9. As nanopartículas de ouro foram incorporadas por implantação iônica utilizando as mesmas condições utilizadas para a amostra dopada com Sm^{3+} e também foi observada a cristalização na superfície implantada.

Tabela 9. Denominação para os vidros B_2O_3 -PbO- Bi_2O_3 - GeO_2 dopados com o íon Pr^{3+} e incorporados com nanopartículas de Au.

Denominação	Pr^{3+} (1 % mol)	Au	Tratamento Térmico 330°C
BPBG			
BPBG Au		✓	4
BPBG Pr	✓		
BPBG Pr Au 1	✓	✓	4
BPBG Pr Au 2	✓	✓	12

Os espectros de absorção à temperatura ambiente para os vidros BPBG Pr e BPBG Au 2 são mostrados na figura 28.

Os espectros apresentam quatro bandas de absorção na região do VIS e quatro no NIR centradas em 446, 473, 485, 594, 1009, 1445, 1533 e 1943 nm. Estas bandas correspondem às transições do estado fundamental 3H_4 para os estados 3P_2 , ($^3P_1, ^3I_6$), 3P_0 , 1D_2 , 1G_4 , 3F_4 , 3F_3 e 3F_2 , respectivamente. A banda SPR para o vidro BPBG Pr Au 2 é observada em torno de ~600 nm, e se superpõe com a banda referente à transição $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$. A figura 29 mostra o espectro de absorção para todas as amostras na região de 350-800 nm, na qual se observa claramente a banda de SPR para a amostra sem dopagem do íon Pr^{3+} , confirmado a existência de NPs de Au. Esta banda SPR é sensível às mudanças no índice de refração do meio hospedeiro: altos índices de refração como o vidro estudado neste trabalho (~2) deslocam a banda SPR para comprimentos de onda maiores comparados com outras matrizes vítreas com baixos índices de refração [131]. A figura 30 mostra a dispersão do índice de refração para as amostras BPBG Pr e BPBG Pr Au 2 obtidas usando a técnica de elipsometria.

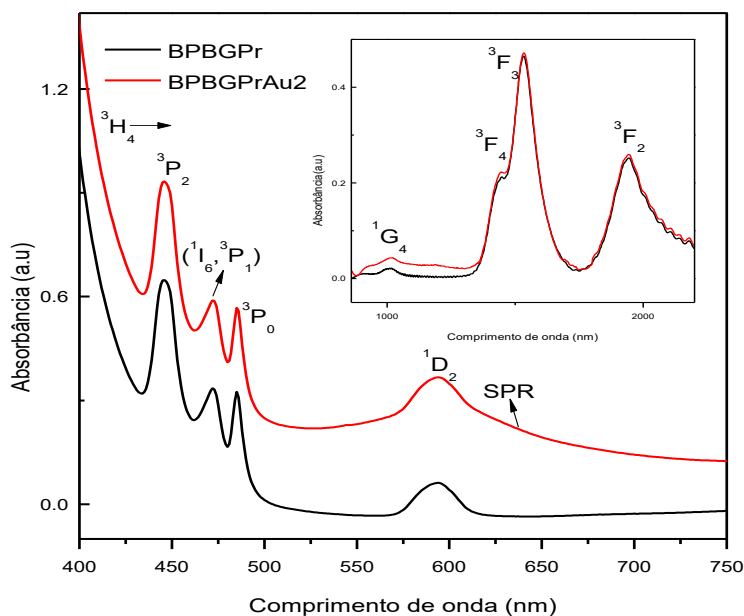


Figura 28. Espectros de absorção para os vidros BPBGPr e BPBGPrAu2 na região do VIS. No inserto estão os espectros correspondentes à região do NIR.

A figura 31 mostra o espectro Raman para os vidros BPBGPr e BPBGPrAu2 no qual a banda mais intensa, relacionada à energia de fônon do vidro, está deconvoluída. A presença de NPs e a alteração do íon Sm^{3+} para Pr^{3+} não provocou alterações significativas no espectro Raman, se comparado com o apresentado na Fig. 15 para a matriz BPBG contendo samário.

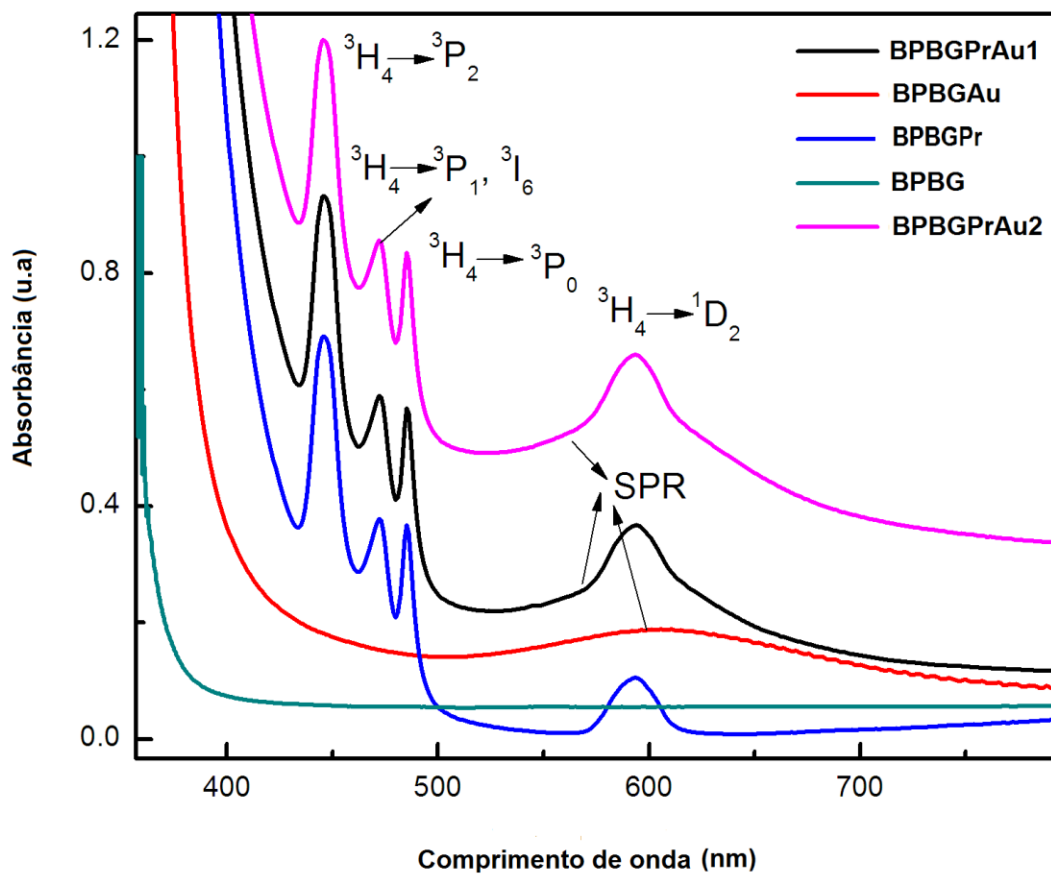


Figura 29. Espectros de absorção para os vidros BPBG, BPBGPr, BPBG Au, BPBGPrAu1, BPBGPrAu2

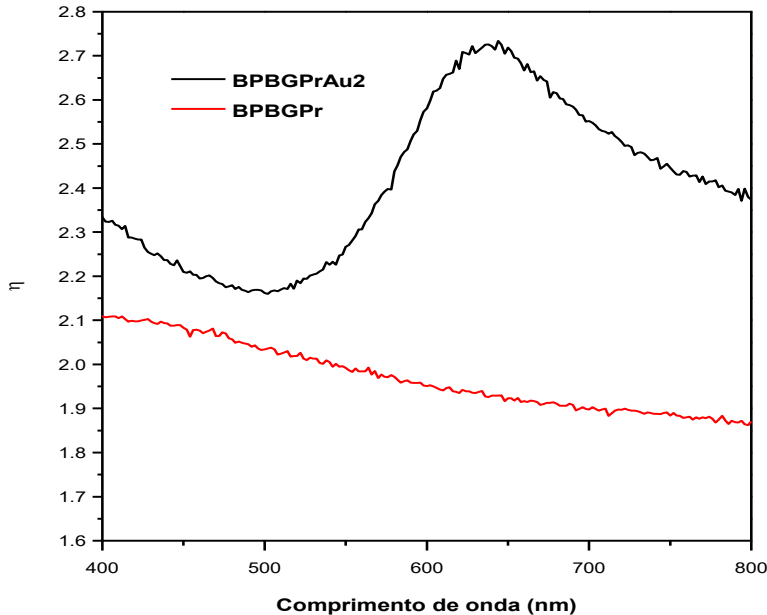


Figura 30. Dispersão do índice de refração para as amostras BPBGPr e BPBGPrAu2

A figura 32 mostra o histograma e imagem MET das NPs observadas na amostra BPBGPrAu2, revelando uma distribuição homogênea com tamanho médio de $(2,8 \pm 0,2)$ nm.

No caso do íon Pr^{3+} a aplicação da teoria de Judd-Ofelt é discutível, uma vez que nas aproximações feitas nesta teoria, as configurações excitadas de paridades opostas como $4f^{n-1}5d$ e $4f^n$ são degeneradas, com um valor médio de energia de separação que é aproximadamente igual à diferença de energia entre os baricentros das configurações. Para o íon Pr^{3+} a diferença de energia entre as configurações $4f^n$ e $4f^{n-1}5d$ é muito menor (aproximadamente a metade) do que o valor para outros íons terras raras e não se pode assumir a degenerescência da configuração com um valor médio de energia. É por esta razão que, para algumas matrizes hospedeiras dopadas com Pr^{3+} , se observam valores negativos de Ω_2 [132]. Para remover esta discrepância alguns autores utilizam um modelo modificado da teoria de J-O[133] e outros reportam a não utilização da transição hipertensiva $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ para os cálculos dos parâmetros de J-O [134].

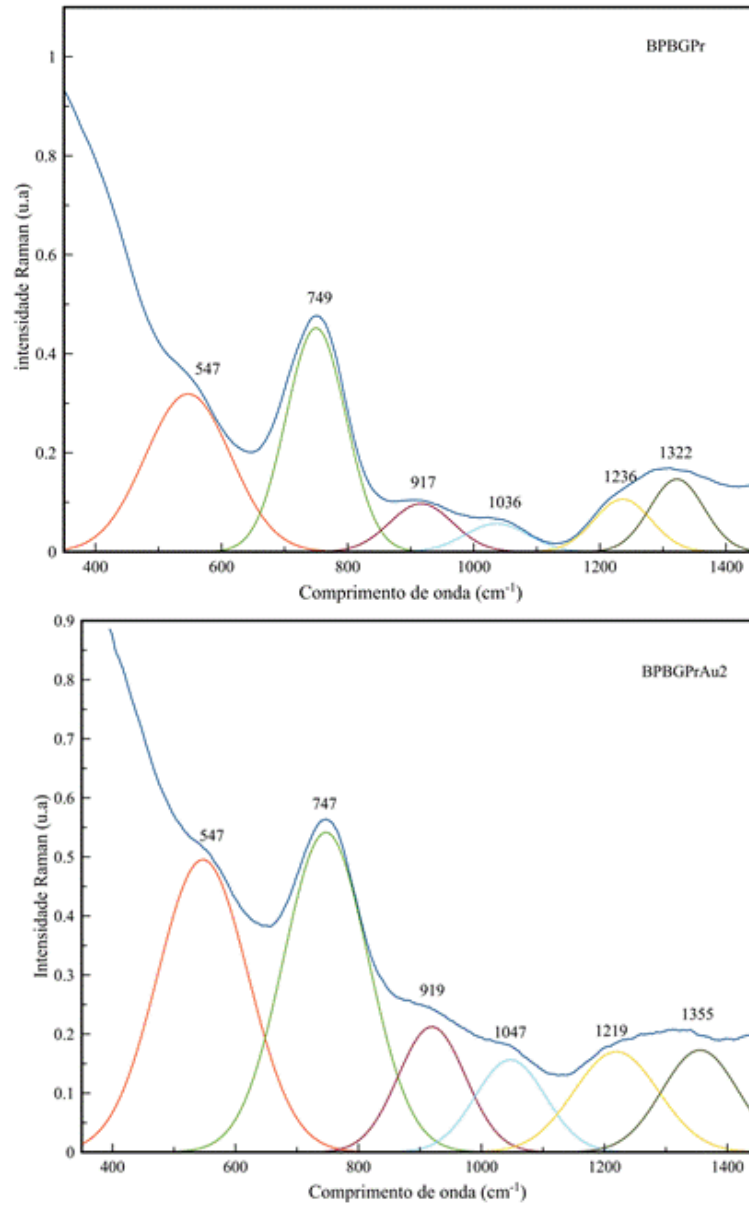


Figura 31. Espectro Raman deconvoluído para os vidros BPBGPr e BPBGPrAu2

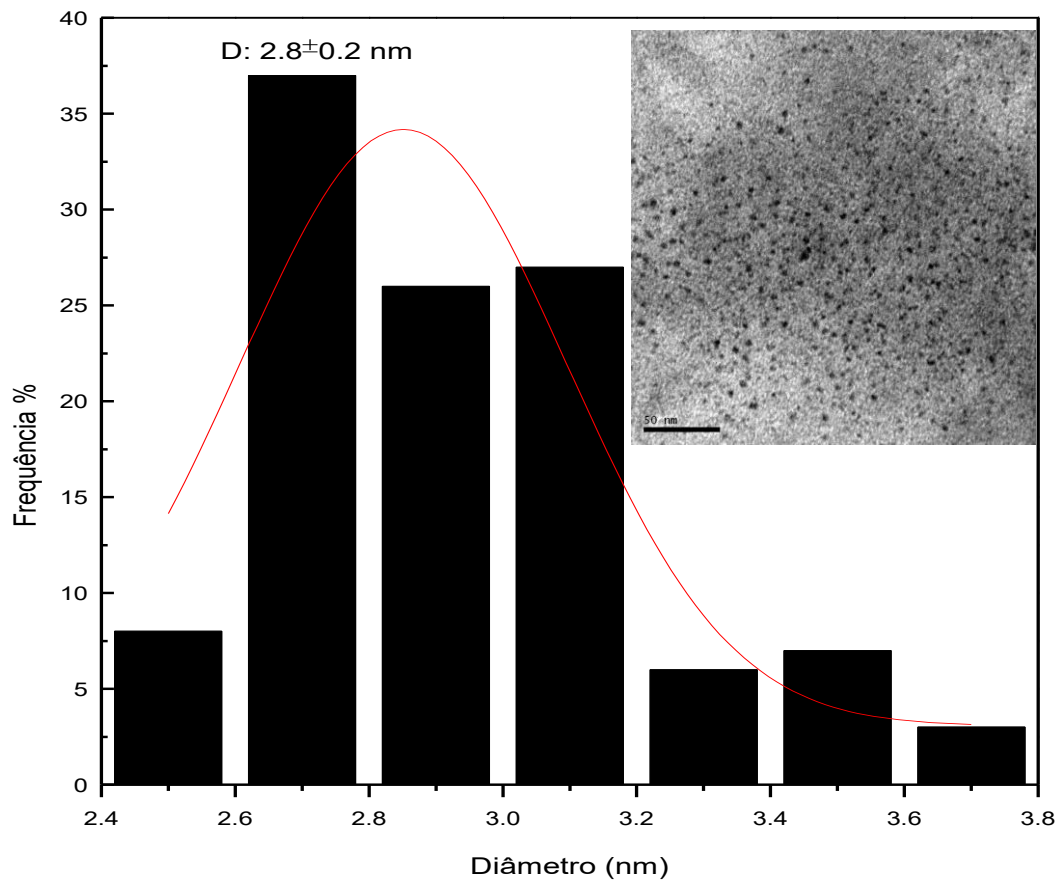


Figura 32. Histograma e imagem MET das NPs de Au para o vidro BPBGPrAu2

Neste trabalho foram obtidos parâmetros Ω_2 positivos sem a necessidade de utilizar a teoria modificada de J-O e não removendo a transição hipersensitiva. Para fins de comparação, foram calculados os parâmetros Ω_λ ($\lambda = 2,4,6$) com e sem esta transição. Os valores das forças de oscilador experimental e calculada se encontram na tabela 10.

Tabela 10. Forças de oscilador experimental e calculada para a amostra BPBGPr com e sem a transição hipersensitiva ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$

Transição ${}^3\text{H}_4 \rightarrow$	Forças do oscilador ($\times 10^{-6}$)			
	f_i^{exp}	f_i^{cal}	f_i^{exp}	f_i^{cal}
${}^3\text{P}_2$	8,48	5,40		
${}^3\text{P}_1, {}^3\text{I}_6$	2,37	2,44	2,37	2,50
${}^3\text{P}_0$	2,03	2,40	2,03	2,46
${}^1\text{D}_2$	2,88	1,60	2,88	1,35
${}^3\text{F}_4$	2,85	5,66	2,85	4,64
${}^3\text{F}_3$	8,62	8,85	8,62	7,59
${}^3\text{F}_2$	3,13	3,04	3,13	3,20
	$\delta_{rms}=2,19 \times 10^{-6}$		$\delta_{rms}=1,51 \times 10^{-6}$	

Os desvios δ_{rms} para as duas situações são bons, porém as medidas obtidas na fotoluminescência são melhor ajustadas utilizando a transição hipersensitiva e, portanto, os parâmetros $\Omega_\lambda (\lambda = 2,4,6)$ para os vidros BPBGPr e BPBGPrAu2 foram calculados considerando esta transição. Os parâmetros espectroscópicos $A_R (s^{-1})$, $\beta_R (\%)$, $\tau_R (ms)$, e $\Omega_\lambda (\lambda = 2,4,6)$ calculados estão resumidos na tabela 11.

Table 11. Probabilidade de transição radiativa $A_R(s^{-1})$, razão de ramificação $\beta_R(\%)$, tempo de vida radiativo $\tau_R(ms)$ e parâmetros de J-O $\Omega_\lambda(\lambda = 2,4,6) (\times 10^{-20} cm^2)$ para os vidros BPBGPr e BPBGPrAu2

	$\Delta E (cm^{-1})$	BPBGPr			BPBGPrAu2		
		A_{rad}	β_R	τ_{rad}	A_{rad}	β_R	τ_{rad}
Transição de 3P_0 para							
1D_2	3783	2,580	0,07	28,49	7,696	0,02	24,46
1G_4	10698	783,421	2,23		756,584	1,85	
3F_4	13625	4617,431	13,15		4459,252	10,90	
3F_2	15466	3156,145	9,00		9415,230	23,03	
3H_6	16000	8686,896	24,75		8997,919	22,01	
3H_4	20408	17848,247	50,85		17232,894	42,17	
Transição de 1D_2 para							
1G_4	6882	334,629	10,88	325,27	517,836	12,930	249,70
3F_4	9596	417,358	13,57		1062,206	26,5243	
3F_3	10308	78,791	2,56		123,320	3,079	
3F_2	11534	390,232	12,69		405,748	10,131	
3H_6	12285	357,901	11,64		350,057	8,7412	
3H_5	14204	19,399	0,63		19,144	0,4780	
3H_4	16501	1476,027	48,01		1526,345	38,114	
		$\Omega_2=0,70 \pm 0,27$			$\Omega_2=2,08 \pm 0,37$		
		$\Omega_4=2,96 \pm 0,17$			$\Omega_4=2,85 \pm 0,25$		
		$\Omega_6=7,03 \pm 0,11$			$\Omega_6=7,28 \pm 0,21$		

Comparando os valores do parâmetro Ω_2 para os vidros BPBGSm (0,42) e BPBGPr (0,70) observa-se que a vizinhança local em torno do íon Sm^{3+} é mais simétrica que a vizinhança em torno do íon Pr^{3+} nesta mesma matriz hospedeira, porém, em ambos os casos, a ligação é predominantemente iônica (baixos valores deste parâmetro). A incorporação de NPs de ouro, associada à nanocristalização na superfície implantada do vidro, induzem um leve aumento no valor deste parâmetro para o Sm^{3+} (0,63), porém um aumento considerável para o Pr^{3+} (2,08), indicando Ω_2 que houve aumento na assimetria ao redor do íon Pr^{3+} . Os valores de Ω_4 e Ω_6 são consideravelmente maiores para o vidro contendo Pr^{3+} , porém não sofrem mudanças significativas com a incorporação das NPs. Os valores do β_R foram altos para as transições $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ para o vidro BPBGPrAu2 comparado com o vidro BPBGPr. A transição $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ apresenta uma significativa mudança no valor de β_R , isto provavelmente está relacionado ao fato desta transição ser considerada hipersensitiva, devido à perturbação no sítio do íon Pr^{3+} induzido por processos de transferência de energia com as NPs.

A figura 33 apresenta o espectro de fotoluminescência no intervalo espectral de 550-900 nm sob excitação a 488nm. As bandas observadas correspondem às transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_2$ centradas em 606, 624, 649, 701, 730, 810, e 870 nm. Se pode observar que as transições centradas em 606 nm e 624 nm estão compostas por duas bandas espectrais superpostas, como mostrado no inserto da figura. A incorporação das NPs não altera significativamente a fotoluminescência neste intervalo.

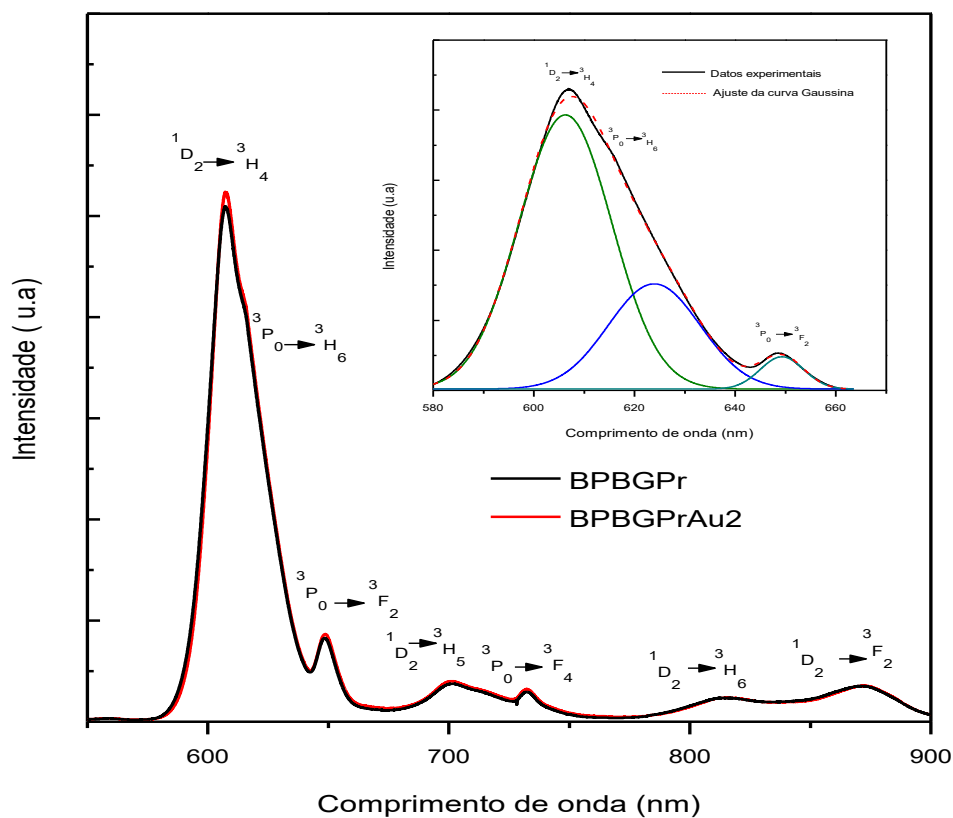


Figura 33. Fotoluminescência dos vidros BPBGPr e BPBGPrAu2 no intervalo espectral 550-900 nm sob excitação de 488 nm

A taxa de relaxação por multifônons (W_{mf}) a partir de um estado excitado devida à emissão estimulada por fônons pode ser obtida através da equação (14) considerando os resultados obtidos das W_{mf} em diferentes vidros à base de óxidos reportados por Layne e outros [70]. Como o valor da energia de fônon do vidro BPBGPr ($\sim 750 \text{ cm}^{-1}$) é similar à energia vibracional dos vidros teluretos, a W_{mf} para o vidro BPBGPr é aproximadamente $2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, isto significa ignorar decaimentos não radiativos assistidos por fônons na transição $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$, ou seja, a população do estado 1D_2 é devida a processos de relaxação cruzada [$^3P_0, ^3H_4 \rightarrow ^3H_6, ^1D_2$][75]. Estes processos de relaxação cruzada tem uma dependência com a concentração do íon Pr^{3+} e, para concentrações relativamente altas como é o caso neste trabalho (1,0 mol%), pode contribuir para aumentar a população do nível 1D_2 mais eficientemente [135].

A figura 34a) mostra uma ampla banda de emissão em ~ 1040 nm para as amostras BPBGPr, BPBGPrAu1 e BPBGPrAu2 sob excitação a 488nm, atribuída a uma superposição das bandas $^1D_2 \rightarrow ^3F_{3,4}$, pois as diferenças de energia entre os estados 3F_3 e 3F_4 é de 788 cm^{-1} , observada no espectro de absorção. A figura 34b) mostra outra ampla banda de emissão envolvendo na região espectral de 1300-1650 nm. A banda em ~ 1347 nm é devida à transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$, a qual é importante para amplificadores ópticos operando na segunda janela das telecomunicações [30,136]. As duas bandas centradas em 1391 e 1460 nm correspondem às transições $^1D_2 \rightarrow ^1G_4^1$ e $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$. A presença dos níveis $^1G_4^1$ e 1G_4 é verificada no espectro de absorção da figura 28, onde um desdobramento deste nível de energia é observado em torno de 950 e 1025 nm. Finalmente, é observada nesta banda espectral ampla uma contribuição das transições $^3F_4, ^3F_3 \rightarrow ^3H_4$ centradas em 1540 e 1593 nm, sendo também observadas em outros trabalhos reportados na literatura para vidros com baixa energia de fônon [136,137]. A influência das NPs de Au e na nanocristalização estaria relacionada a mudanças no campo local e, possivelmente, os mecanismos de relaxação cruzada [$^1D_2, ^3H_4$] \rightarrow [$^1G_4, ^3F_4$] induzam e promovam mais eficientemente as intensidades nestas transições. Na figura 35 observamos os diferentes canais de relaxação radiativa para os vidros BPBGPr, BPBGPrAu1 e BPBGPrAu2 e os possíveis canais de relaxação cruzada (RC). A figura 36 mostra um possível esquema das diferentes contribuições para a formação da banda ampla na região de 1300-1650 nm para o vidro BPBGPrAu2, onde processos de transferência de energia (ET) são considerados.

Foi calculada a seção transversal de emissão estimulada $\sigma(\lambda_p)(JJ')$ para a banda que abarca a região espectral de 1300-1650nm. O índice de refração para esta região espectral foi determinado usando a fórmula de Cauchy [138]. Os valores obtidos para σ_{em} foram $51,20 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $6,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para os vidros BPBGPr e BPBGPrAu2, que são da ordem de grandeza dos vidros fosfatos[139], galio-germanatos[136] e borosilicatos[75] contendo íons Pr^{3+} .

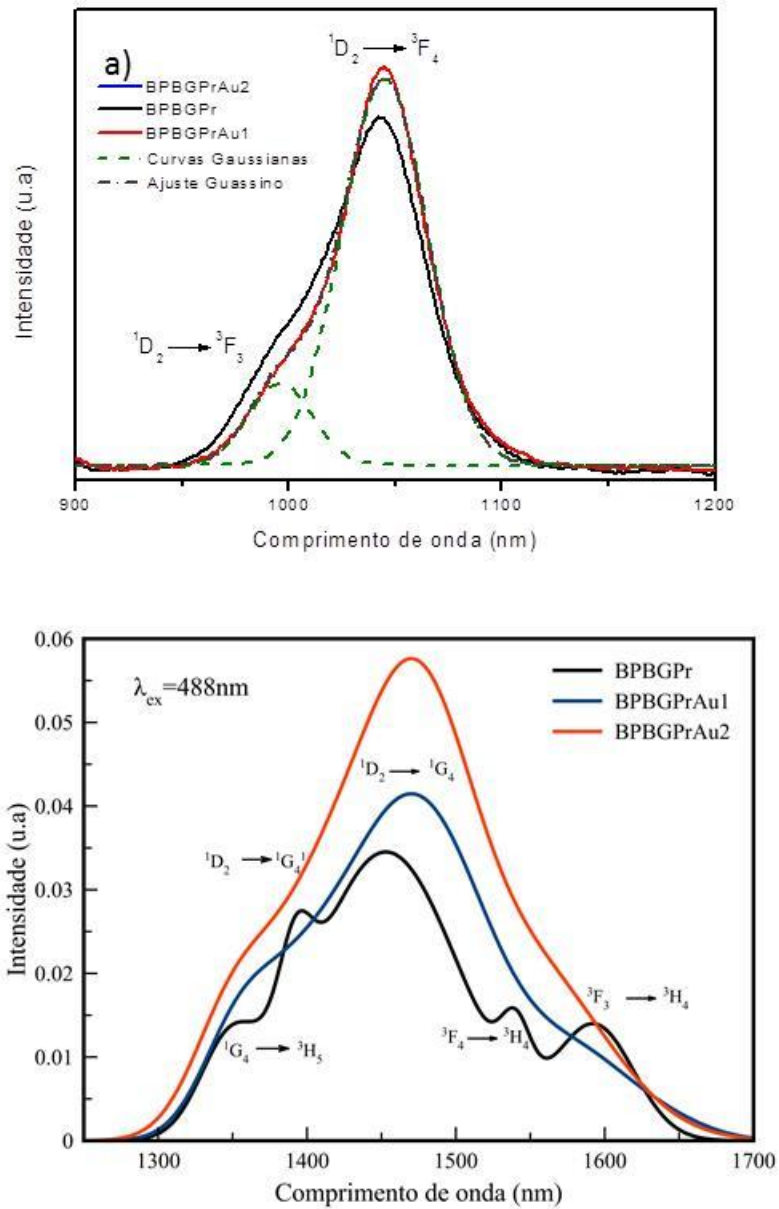


Figura 34. Fotoluminescência observada em na região do NIR para os vidros BPBGPr, BPBGPrAu1 e BPBGPrAu2 em (a) 1040 nm e (b) entre 1300 e 1650 nm.

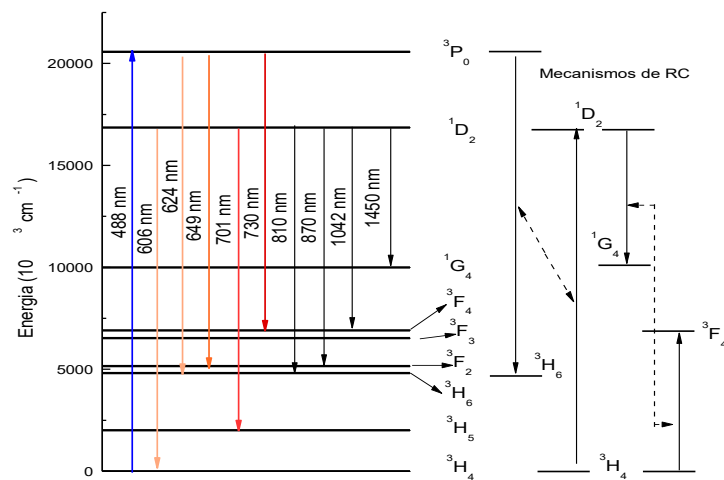


Figura 35. Diferentes canais de relaxação radiativa para o íon Pr^{3+} nos vidros BPBGPr, BPBGPrAu1 e BPBGPrAu2 e os possíveis canais de relaxação cruzada (RC).

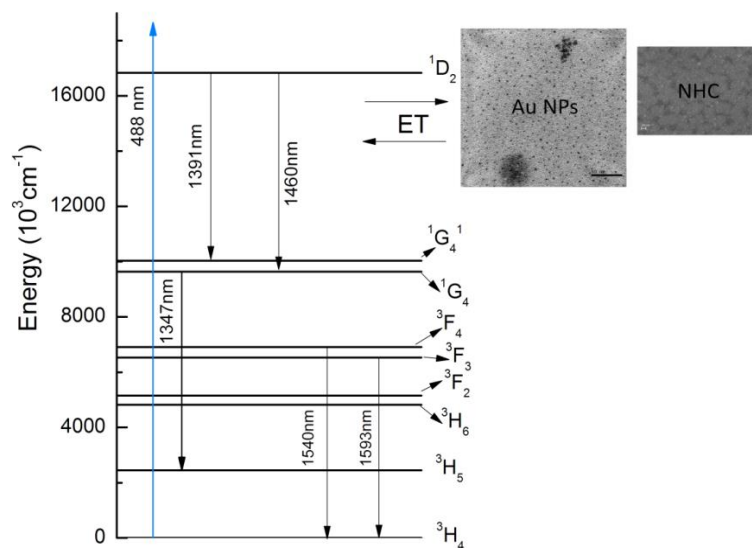


Figura 36. Níveis de relaxação radiativa para a banda de emissão na região 1300-1650 nm para o íon Pr^{3+} no vidro BPBGPrAu2.

A figura de mérito ou fator de qualidade FQ para comparar os ganhos em diferentes materiais é definido como o produto entre a largura à meia altura (FWHM) da banda de emissão e σ_{em} . Para os vidros BPBGPr e BPBGPrAu2 os valores de FWHM correspondem à 140 e 178 nm, respectivamente e, portanto, os valores de FQ para estes dois sistemas vítreos são $7,17 \times 10^{-26} \text{ cm}^3$ e $11,1 \times 10^{-26} \text{ cm}^3$. Os tempos de vida experimental foram calculados sob excitação de 488 nm para os vidros BPBGPr e BPBGPrAu2 monitorados em 1460 nm e estão representados na figura 37. Para o ajuste dos valores experimentais foi utilizada a mesma metodologia utilizada no caso do íon Sm^{3+} na seção anterior. A análise dos decaimentos indica claramente a modificação do campo local ao redor do íon Pr^{3+} pela presença de NPs de ouro e/ou pela nanocristalização superficial induzida pela implantação de ouro e posterior tratamento térmico. A discussão dos resultados obtidos para esta matriz vítrea dopada com Pr^{3+} e com incorporação de NPS de Au tem sido publicado em revistas internacionais[140,141]

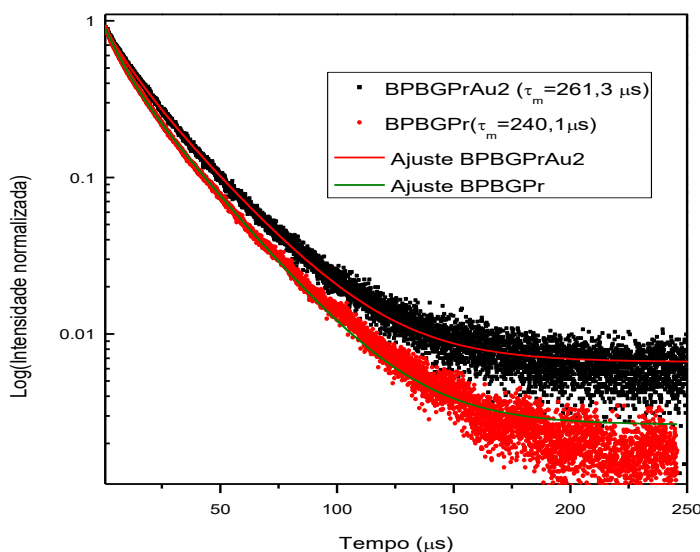


Figura 37. Tempos de vida experimentais para os vidros BPBGPr e BPBGPrAu2 monitorado para o comprimento de onda de 1460 nm.

3.4 Propriedades estruturais e espectroscópicas do vidro GeO₂-PbO dopado com íons Sm³⁺ e Pr³⁺: efeito de alta pressão hidrostática e da incorporação de nanopartículas de ouro.

Com a finalidade de estudar os efeitos induzidos por altas pressões em um sistema vítreo dopado com os íons Sm³⁺ e Pr³⁺ contendo NPs de ouro, foi escolhido o sistema vítreo GeO₂-PbO (GP) por ser estruturalmente menos complexo que o sistema investigado nas seções anteriores. A incorporação das NPs de ouro foi feita a partir da incorporação de óxido de ouro na formulação inicial dos pós para produção do vidro com posterior tratamento térmico durante 4 h para crescimento das NPs para uma temperatura de 360°C. O efeito de altas pressões nas propriedades estruturais do vidro será avaliado de variações induzidas nas propriedades espectroscópicas, as quais podem dar informações valiosas sobre a interação do íon TR³⁺ com o seu entorno.

3.4.1 Efeito de alta pressão nas propriedades espectroscópicas e estruturais do vidro GPSm com incorporação de NPs de Au

A figura 38 mostra as amostras sintetizadas GPSm e GPSmAu antes e após terem sido submetidas a 7,7 GPa. As amostras foram processadas durante 15 min em altas pressões e foram recuperadas íntegras. Como se pode notar, os vidros GPSm e GPSm7,7 GPa são amarelos e completamente transparentes. A incorporação de Au₂O₃ a uma concentração de 1,0 mol% e tratamento térmico de 4 h torna as amostras opacas.

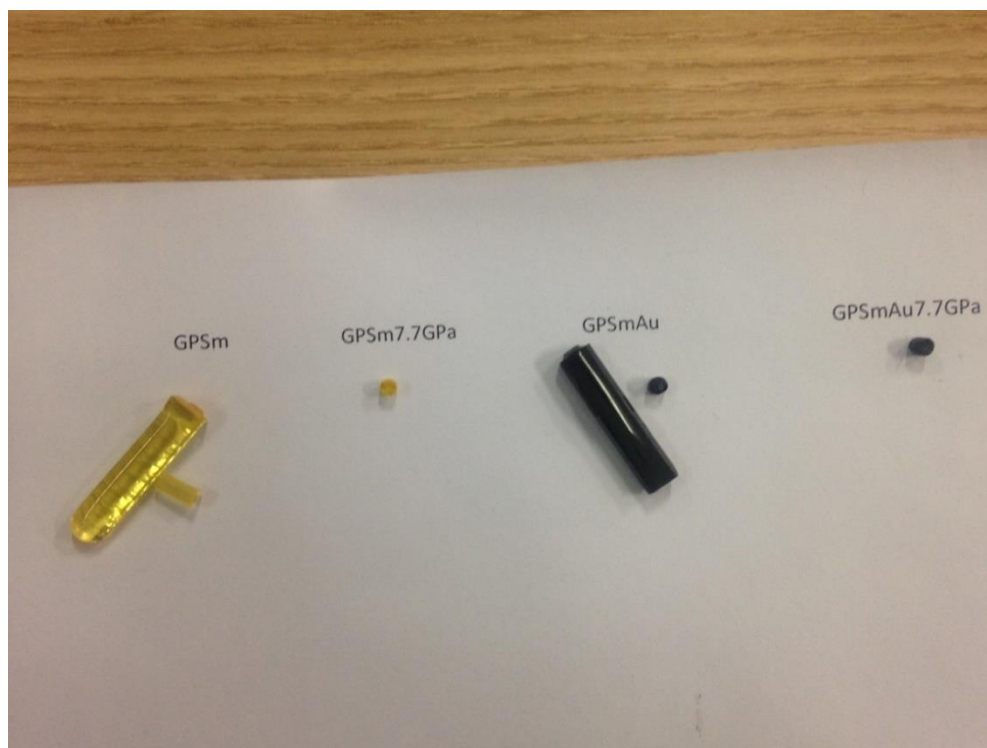


Figura 38. Vidros obtidos: GPSm; GPSm após submetido a 7,7GPa; GPSmAu; GPSmAu após submetido a 7,7GPa.

Os espectros de absorção óptica para os vidros GPSm, GPSm7,7GPa, GPSmAu e GPSmAu7,7GPa são mostrados na figura 39. A incorporação do íon Sm^{3+} e a nucleação de NPs de ouro são observadas pela presença das bandas de absorção na forma iônica deste íon e da larga banda devida à ressonância dos plasmons superficial característica das NPs de ouro.

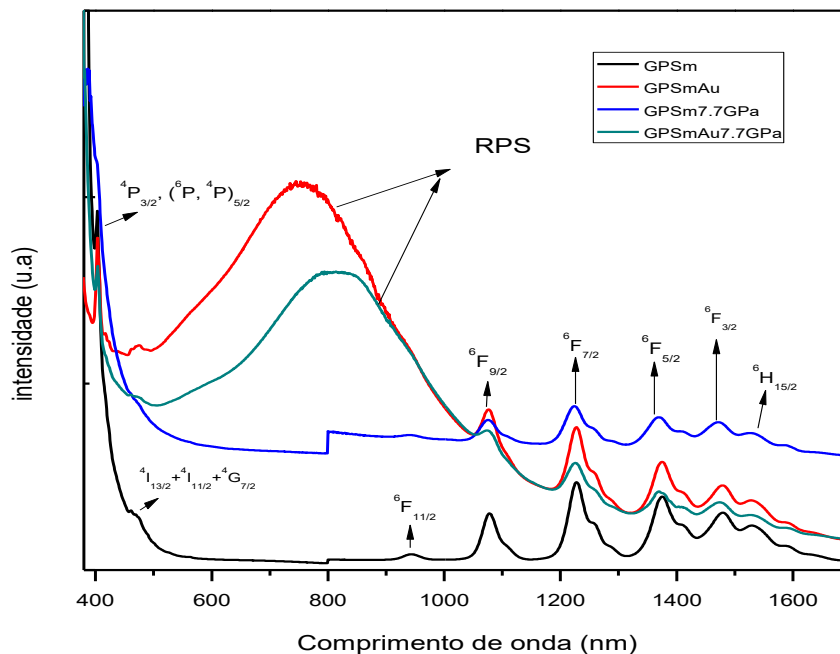


Figura39. Espectros de absorção para os vidros GPSm, GPSm7,7GPa, GPSmAu, GPSmAu7,7GPa.

As bandas de absorção observadas correspondem às mesmas do sistema BPGPSm estudado na seção 3.1. A banda de SPR das NPs está centrada em 756 nm para o vidro GPSmAu e em 820 nm para o vidro GPSmAu7,7GPa. A interpretação para este deslocamento pode ser feita da seguinte maneira: o aumento da pressão provoca uma diminuição do volume a qual deve induzir uma diminuição na polarizabilidade dos átomos, afetando a constante dielétrica do meio, o que pode provocar um deslocamento na banda SPR. Para avaliar esta hipótese, medidas de índice de refração e MET foram feitas para as amostras GPSmAu e GPSmAu7,7GPa. As medidas do índice de refração mostradas na figura 40 mostram um aumento considerável como resultado da densificação para as amostras submetidas à pressão de 7,7 GPa: de 1,83 para 1,90 para os vidros GPSm, e de 1,85 para 1,91 para os vidros GPSmAu 4m 500 nm. As figuras 41 e 42 comparam o tamanho as NPs de ouro observadas por MET para a amostra GPSmAu antes e após ter sido submetida a 7,7 GPa. Como a distribuição de tamanho não sofreu alteração significativa devida à densificação em altas pressões, é provável que o deslocamento da banda SPR seja devido à variação na constante dielétrica induzida pela alta pressão [131].

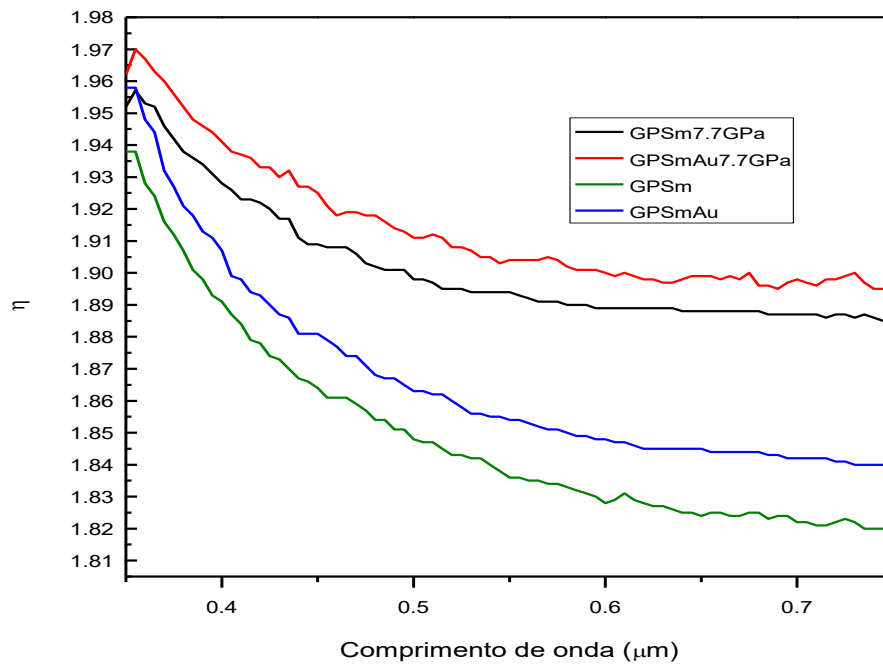


Figura 40. Medidas do índice de refração através da técnica de elipsometria para as amostras GPSm, GPSm7,7GPa, GPSmAu, GPSmAu7,7GPa.

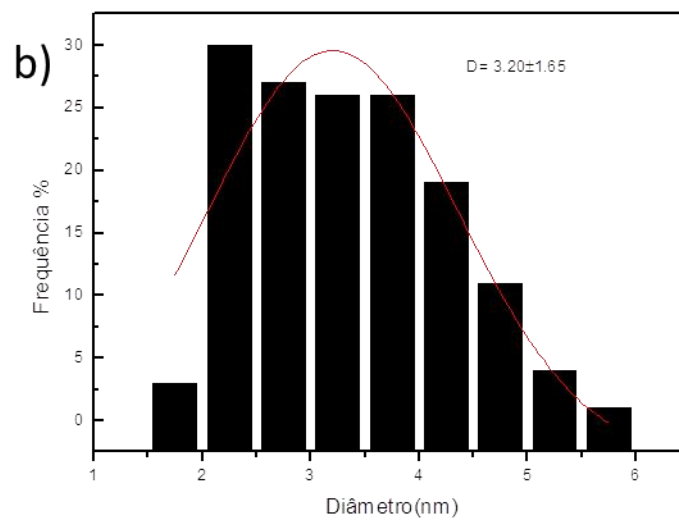
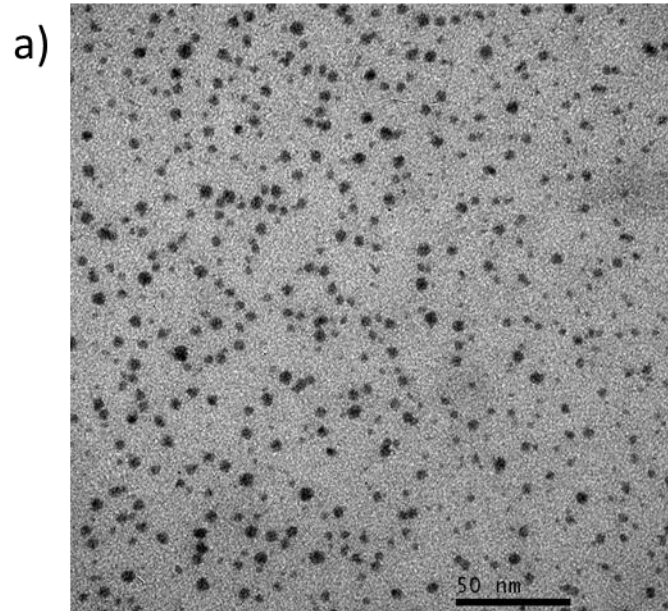


Figura 41 (a) Imagem de MET e (b) distribuição de tamanho das NPs de Au para a amostra GPSmAu.

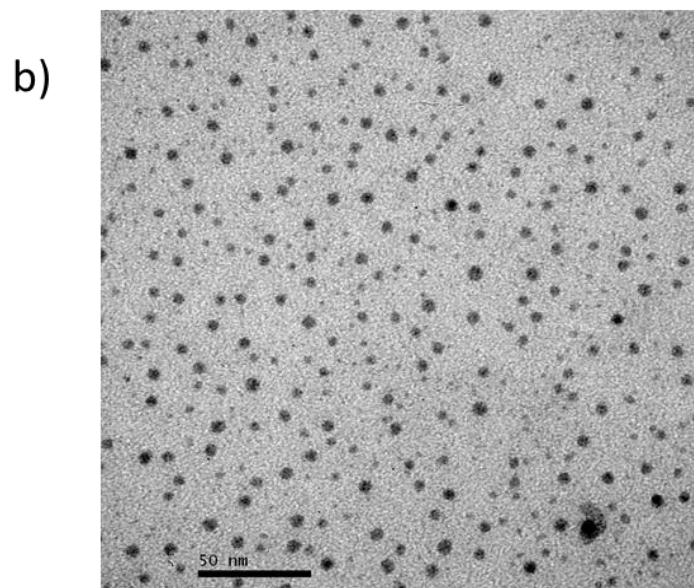
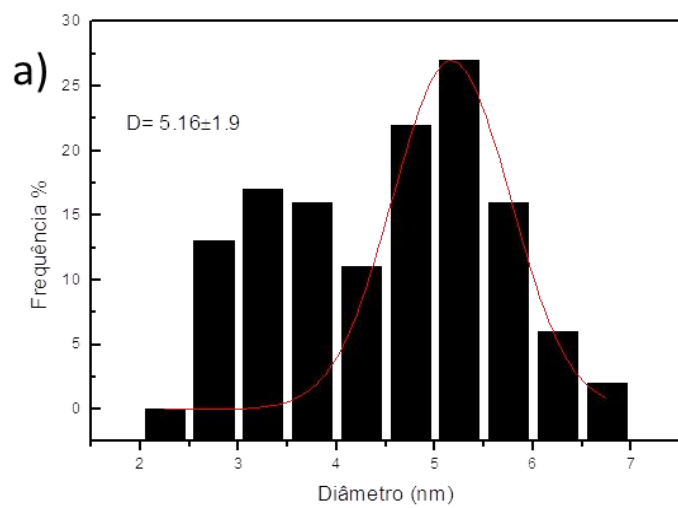


Figura 42. (a) Imagem de MET e (b) distribuição de tamanho das NPs de Au para a amostra GPSmAu7,7GPa

Os espectros de emissão para os vidros GPSm, GPSm7,7GPa, GPSmAu, GPSm Au7,7GPa são mostrados na figura 43.

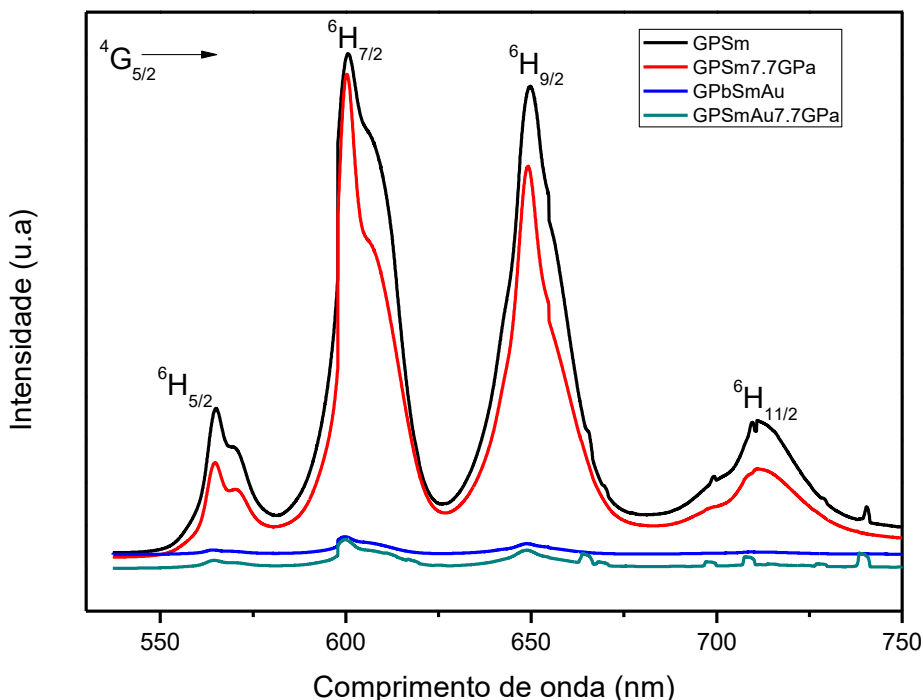


Figura 43. Espectros de emissão para as amostras GPSm, GPSm7,7GPa, GPSmAu, GPSm Au7,7GPa na região 550-750 nm sob excitação de 488 nm.

Neste espectro se observam emissões similares com as observadas na matriz vítrea BPBG apresentados na seção 3.1 e na literatura [20,87], centradas em 565, 601, 650, 711 nm correspondentes às transições do estado excitado ${}^4G_{5/2}$ para os estados 6H_J ($J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2$) do íon Sm^{3+} . A incorporação de Au_2O_3 em 1,0 mol% e posterior formação de NPs reduziu consideravelmente as intensidades das bandas de emissão. O efeito de extinção sugere uma transferência de energia a partir do íon Sm^{3+} para as NPs de Au devido à alta fração de volume destas NPs, também observado por outros autores [102]. O efeito da densificação será analisado na amostra que não contém as NPs.

Foram calculados os parâmetros de J-O para os sistemas vítreos GPSm e GPSm7,7GPa para analisar as propriedades radiativas com e/sem pressão. Sob alta pressão

o campo ligante do íon Sm^{3+} experimenta mudanças nas distâncias de ligação e ângulos, alterando a estrutura dos níveis Stark. Para as configurações da camada $4f^n$ dos íons lantanídeos, o desdobramento em $^{2S+1}L_J$ estados ocorre devido à repulsão eletrônica e pelo acoplamento spin-órbita. Entretanto, o desdobramento desses estados em níveis Stark é causado pela perturbação do campo ligante ($J+1/2$ no caso do íon Sm^{3+}), tendo em conta que o íon Sm^{3+} tem configuração $4f^5$. O número de subníveis Stark depende do sítio de simetria do íon lantanídeo que pode ser avaliado pelo parâmetro Ω_2 de J-O. A partir dos espectros de absorção apresentados na figura 39, Ω_λ ($\lambda = 2,4,6$) foram calculadas as forças de oscilador experimental e calculada, apresentados na tabela 12 juntamente com os respectivos parâmetros de J-O.

Tabela 12. Parâmetros de J-O Ω_λ ($\lambda = 2,4,6$) e forças de oscilador experimental e calculada f_{exp} e f_{cal} para os sistemas vítreos GPSm e GPSm7,7GPa.

	Força de oscilador ($\times 10^{-6}$)			
	GPSm		GPSm7,7GPa	
Transição ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow$	f_{exp}	f_{cal}	f_{exp}	f_{cal}
${}^6\text{F}_{11/2}$	0,66	0,80	0,52	0,64
${}^6\text{F}_{9/2}$	4,59	4,89	3,90	3,95
${}^6\text{F}_{7/2}$	7,36	7,06	5,75	5,69
${}^6\text{F}_{5/2}$	3,64	3,78	2,85	2,88
${}^6\text{F}_{3/2} + {}^6\text{H}_{15/2} + {}^6\text{F}_{1/2}$	3,36	3,35	1,67	1,67
	$\Omega_2 = 3,17 \pm 0,18$		$\Omega_2 = 0,65 \pm 0,15$	
	$\Omega_4 = 7,49 \pm 0,07$		$\Omega_4 = 5,68 \pm 0,09$	
	$\Omega_6 = 6,17 \pm 0,05$		$\Omega_6 = 4,81 \pm 0,10$	
	$\delta_{r.m.s} = 0,33 \times 10^{-6}$		$\delta_{r.m.s} = 0,06 \times 10^{-6}$	

Os valores de f_{exp} e f_{cal} apresentam uma boa concordância devido ao bom ajuste $\delta_{r.m.s}$. O parâmetro Ω_2 passa de 3,17 a 0,65 para os vidros GPSm e GPSm7,7GPa, isto significa que a simetria ao redor de íon Sm^{3+} aumenta consideravelmente após densificação em alta pressão. A figura 44 apresenta os espectros de absorção para os vidros GPSm e

GPSm7,7GPa. É possível observar um pequeno deslocamento das bandas de absorção para altas energias para o vidro GPSm7,7GPa, provavelmente devido à deformação induzida nos orbitais eletrônicos da camada 4f com a pressão. O incremento da superposição dos orbitais do oxigênio e os orbitais da camada 4f do íon Sm^{3+} alteraria a estrutura dos níveis deste íon Sm^{3+} . Existem transições que são fortemente dependentes do campo ligante ao redor dos íons lantanídeos, nomeadas transições hipersensíveis. No caso do íon Sm^{3+} , a transição hipersensível corresponde à ${}^6\text{H}_5 \rightarrow {}^6\text{F}_{1/2}$. Jorgensen[142] propôs que a posição desta transição muda devido ao efeito "naphlauxetic" que surge da expansão da camada 4f parcialmente preenchida devido à transferência de carga dos ligantes para o núcleo do íon central, assim, este efeito pode ser usado como uma medida de covalência das ligações entre Sm-O. No caso do vidro GPSm7,7GPa observa-se que não só foi deslocada a transição hipersensível, mas também as outras transições para altas energias, sugerindo elevado grau de mudança de simetria ao redor do íon Sm^{3+} tornando-se mais simétrico (ligações mais iônicas). Os parâmetros Ω_4 e Ω_6 , relacionados à rigidez da matriz, diminuíram sob efeito da densificação em altas pressões.

Seguindo as regras de seleção, as transições ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ e ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ são de natureza dipolar elétrica ($\Delta J < 6$), enquanto as transições ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ e ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ são de natureza elétrica e magnética ($\Delta J = 0, \pm 1$). Assim, a intensidade ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ (vermelho) tem uma forte dependência na simetria ao redor do Sm^{3+} e a covalência das ligações Sm-O, enquanto a transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ (laranja) é independente destes parâmetros. A razão das intensidades laranja/vermelho (L/V) pode ser usada para avaliar as características do campo local ao redor do íon Sm^{3+} [143]. A razão das intensidades L/V tem valores de 1,07 e 1,27 para os vidros GPSm e GPSm7,7GPa, ou seja, a intensidade da banda no vermelho diminuiu após a densificação, sugerindo que a densificação em alta pressão estaria aumentando a simetria ao redor do Sm^{3+} .

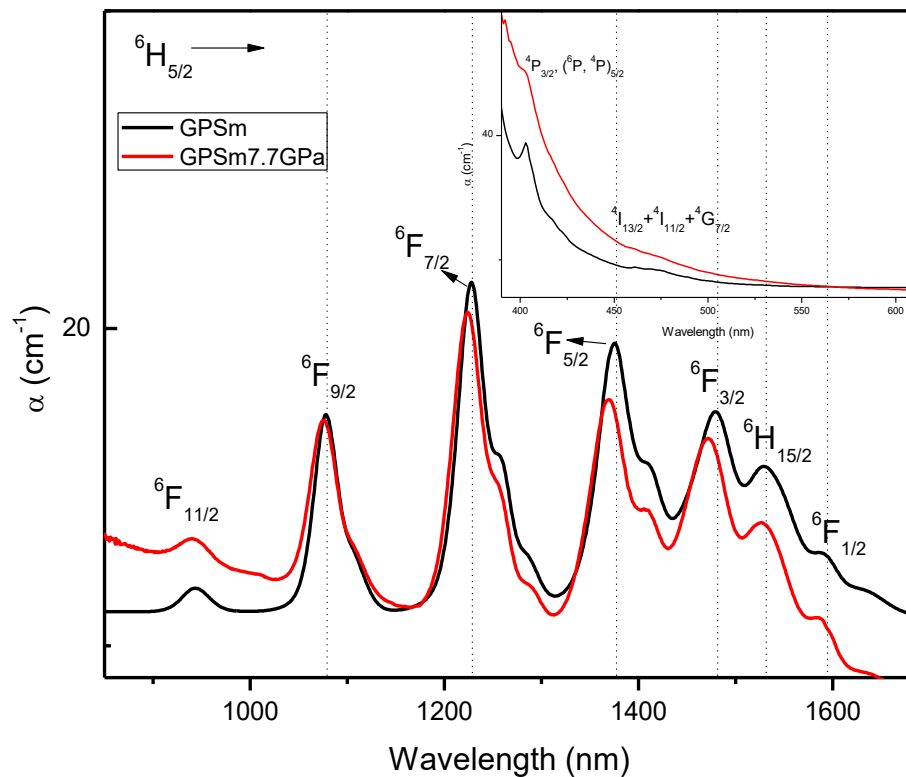


Figura 44. Espectros de absorção para os vidros GPSm e GPSm7,7GPa

O espectro Raman mostrado na figura 45 apresenta duas bandas para os vidros GPSm e GPSm7,7GPa. A banda larga em torno de 500 cm^{-1} correspondente a modos de deformação de ligações Ge-O-Ge e vibrações Pb-O-Pb [144]. O inserto nesta figura mostra a deconvolução da banda entre $650\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$ referente a vibrações de estiramento assimétrico de oxigênios ligados (Ge-O-Ge)[144]. A densificação em 7,7 GPa induz um deslocamento esta banda para menores energias, o que poderia estar relacionado a uma alteração na vizinhança local dos oxigênios ligados, conduzindo a um aumento na simetria em torno do íon Sm^{3+} .

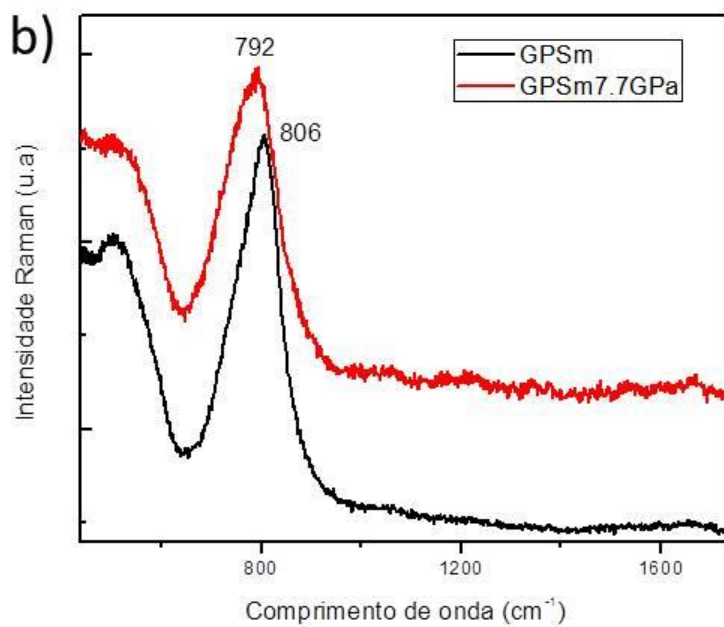
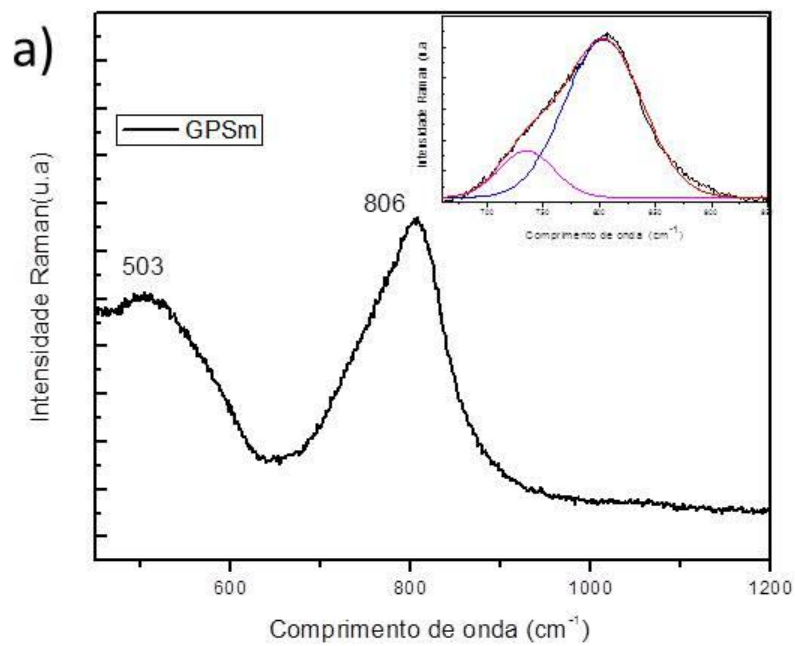


Figura 45. (a) Espectros Raman para o vidro GPSm. O inserto mostra a deconvolução da banda 650-950 cm^{-1} . (b) Deslocamento da banda de máxima intensidade Raman para a amostra GPSm7,7GPa com relação ao vidro GPSm.

Outra maneira de tentar corroborar a hipóteses da tendência do caráter iônico das ligações do Sm-O é comparar o parâmetro Ω_2 e as posições destas emissões para a região de 550-750 nm, isto, devido a que a maioria de trabalhos na literatura só reportam emissões nesta região espectral.

A tabela 13 apresenta o parâmetro Ω_2 e os picos de emissão para as transições observadas em diferentes matrizes vítreas dopadas com 1,0 mol % de Sm^{3+} .

Tabela 13. Parâmetro Ω_2 e bandas de emissão do íon Sm^{3+} em diferentes matrizes vítreas.

Vidro	Parâmetro Ω_2	Transição			
		$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$
Comprimento de onda (nm)					
BCNS:Sm[145]	4,18	566	605	650	710
GP Sm	3,17	565	601	650	711
GP Sm7,7 GP a	0,65	564	601	649	710
BPBG Sm	0,42	563	601	648	711
LBTAF[146]	0,25	563	600	646	707

Os valores para as bandas de emissão obtidos neste trabalho estão de acordo com o observado em outras matrizes contendo samário. O parâmetro Ω_2 para a matriz BPBG e para a GP submetida a altas pressões é pequeno e semelhante ao observado na matriz LBTAF porém o valor obtido para a matriz GP antes de aplicação de altas pressões é relativamente alto (alto grau de covalência), semelhante ao observado na matriz BCNS.

A figura 46 mostra as bandas de emissão na região NIR para a amostra GPSm observadas em 913, 958, 1038 em 1201 nm, e uma banda adicional em 1298 nm, não reportada na literatura e não observada na matriz BPBG, conforme resultados apresentados na seção 3.1 neste trabalho. Estas emissões correspondem às transições de ${}^4G_{5/2}$ para os estados 6F_J ($J=3/2, 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$) do íon Sm^{3+} , respectivamente [28,147]. Os perfis, intensidades e posições destas bandas nos vidros GPSm7,7GPa e GPSm são semelhantes. Em general, a densificação em altas pressões deveria intensificar as forças do campo ligante devido à diminuição na distância média Sm-O e, simultaneamente, aos desdobramentos dos níveis Stark.

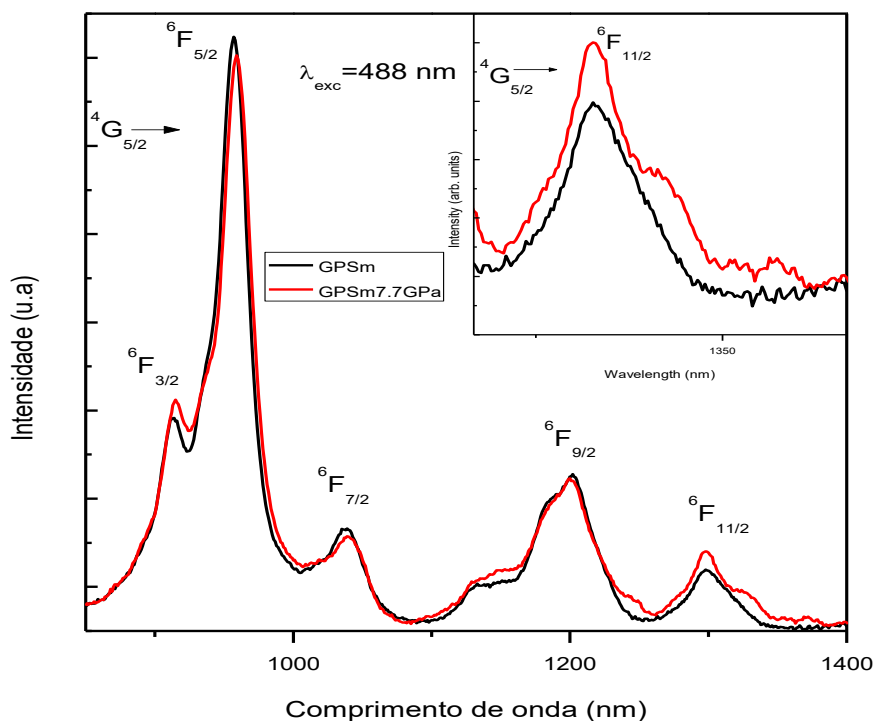


Figura 46. Espectro de emissão para as amostras GPSm, GPSm7,7GPa, na região 950-1400 nm sob excitação de 488nm.

A tabela 14 apresenta os parâmetros espectroscópicos A_{rad} (s^{-1}), $\beta_R(cal)$, $\beta_R(exp)$ e $\tau_{rad}(ms)$ do vidro GPSm e GPSm7,7GPa.

Tabela 14. Parâmetros espectroscópicos A_{rad} (s^{-1}), $\beta_R(cal)$, $\beta_R(exp)$ e $\tau_{rad}(ms)$ para o vidro GPSm e GPSm7,7GPa (valores com *).

Transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow$	ΔE (cm^{-1})	GePb:Sm			
		A_{rad} (s^{-1})	$\beta_R(cal)$	$\beta_R(exp)$	$\tau_{rad}(ms)$
${}^6H_{5/2}$	17730	57	5,1	5,02	0,89
	17715*	48*	6,1*	5,4*	1,28*
${}^6H_{7/2}$	16666	530	47,1	43,1	
	16657*	411*	52,5*	44,2*	
${}^6H_{9/2}$	15408	332	29,5	40,6	
	15402*	183*	23*	40,0*	
${}^6H_{11/2}$	14064	133	11,9	11,3	
	14084*	102*	13,1*	10,5*	
${}^6F_{3/2}$	10964	13	1,9	0,6	
	10953*	10*	1,2*	0,5*	
${}^6F_{5/2}$	10460	41	3,6	7,1	
	10427*	17*	2,2*	7,1*	
${}^6F_{7/2}$	9652	11	1,0	1,0	
	9615*	9*	1,1*	1,1*	
${}^6F_{9/2}$	8319	5	0,4	6,1	
	8333*	2*	0,3*	6,8*	
${}^6F_{11/2}$	7704	2	0,14	1,5	

7704* 1* 0,15* 1,6*

Os parâmetros apresentam leves mudanças para a amostra densificada em altas pressões. As probabilidades de transições radiativas A_{rad} diminuem sistematicamente, aumentando o tempo de vida radiativo de acordo com a expressão:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum A_{rad}} \quad (24).$$

Isto significa, de acordo com a equação (12), que a taxa de decaimento não radiativo aumenta para o vidro $\text{GPSm}^{3+}7.7\text{GPa}$, indicando que a diminuição da distância interatômica está favorecendo processos de transferência de energia não radiativos. Os valores da razão de ramificação experimental $\beta_R(exp)$ para as diferentes transições praticamente não foram alterados com a densificação.

O parâmetro espectroscópico da seção transversal de emissão estimulada $\sigma(\lambda_p)(JJ')$, expressada da seguinte maneira:

$$\sigma(\lambda_p)(JJ') = \frac{\lambda^4}{8\pi^2 c \Delta \lambda n^2} A_{rad}(JJ') \quad (25)$$

Onde λ é o pico de emissão, c a velocidade da luz, n é o índice de refração que é derivado para cada transição tendo em conta os dados obtidos por elipsometria e por a equação de Cauchy's $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$ e $\Delta \lambda$ a largura à media altura. Os valores de $\sigma(\lambda_p)(JJ')$ Se encontram resumidos na tabela 15.

Este parâmetro é importante para avaliar a eficiência óptica de um material. Destacamos que os valores da $\sigma(\lambda_p)(JJ')$ para os vidros GPSm^{3+} e $\text{GPSm}^{3+} 7.7\text{GPa}$ são grandes comparados com aqueles que reportam emissões também na região NIR.

Estes valores altos são atrativos para alto ganho de aplicações laser, que são usadas para obter ação laser continua (cw). Os valores de $\sigma(\lambda_p)(JJ')$ para emissões no NIR tanto

para o vidro GPSm^{3+} como para o vidro $\text{GPSm}^{3+7.7\text{GPa}}$ são significativamente grandes comparados com os poucos trabalhos reportados na literatura nesta região

Tabela 15. Sessão transversal de emissão estimulada $\sigma(\lambda_p)(JJ')$ para os vidros GPSm e $\text{GPSm}^{7,7\text{GPa}}$ comparada com outros sistemas vítreos dopados com o íon Sm^{3+}

<i>Sistema</i>	<i>Seção transversal de emissão estimulada $\sigma(\lambda_p)(JJ') \times 10^{22} \text{ cm}^2$</i>								<i>Ref</i>
Transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow$	${}^6\text{H}_{5/2}$	${}^6\text{H}_{7/2}$	${}^6\text{H}_{9/2}$	${}^6\text{H}_{11/2}$	${}^6\text{F}_{5/2}$	${}^6\text{F}_{7/2}$	${}^6\text{F}_{9/2}$	${}^6\text{F}_{11/2}$	
Sm:GePb	2,65	19,60	18,00	8,80	6,20	2,47	1,02	0,67	
Sm:GePb7,7GPa	2,26	18,80	12,20	6,08	3,85	1,56	0,40	0,61	
Sm:Li ₂ O-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1,16	5,93	7,45	1,97	3,53	0,56	0,48	-	[27]
Sm:CdO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1,10	4,91	5,57	1,54	2,08	0,43	0,30	-	[147]
Sm:Li ₂ O-K ₂ O-BaO-PbO-Bi ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃	1,35	9,18	9,55	3,89	4,22	1,37	0,71	-	[148]
Sm:BPGb	1,29	6,08	3,26	1,75	1,98	0,86	0,23	-	[89]
Sm:TeO ₂ -Li ₂ O	5,50	6,76	2,57	4,23	-	-	-	-	[149]

A largura à media altura $\Delta\lambda$ tem valores de 25.4, 24.8, 46.6, e 30.9nm para o vidro GPSm^{3+} , e 25,4, 23,9, 47,3, e 31,8 nm para o vidro $\text{GPSm}^{3+7.7\text{GPa}}$. A figura o mérito tem valores de $1,6 \times 10^{-27}$, $6,1 \times 10^{-28}$, $4,8 \times 10^{-28}$, $2,1 \times 10^{-28} \text{ cm}^3$ para o vidro GPSm^{3+} e $9,8 \times 10^{-28}$, $3,7 \times 10^{-28}$, $1,9 \times 10^{-28}$ e $2,1 \times 10^{-28} \text{ cm}^3$ para o vidro $\text{GPSm}^{3+7.7\text{GPa}}$. Os valores destes parâmetros na região NIR obtidos nestes vidros indicam a possibilidade de explorá-los em dispositivos para amplificadores ópticos. A nova banda observada abrange a região espectral de 1256-1350 nm, ainda não explorada na possível construção de fibra óptica dopada com íons TR^{3+} . Assim, os vidros GPSm permitem a possibilidade de abrir uma janela de pesquisa na criação de fibra laser e amplificadores ópticos nesta região espectral.

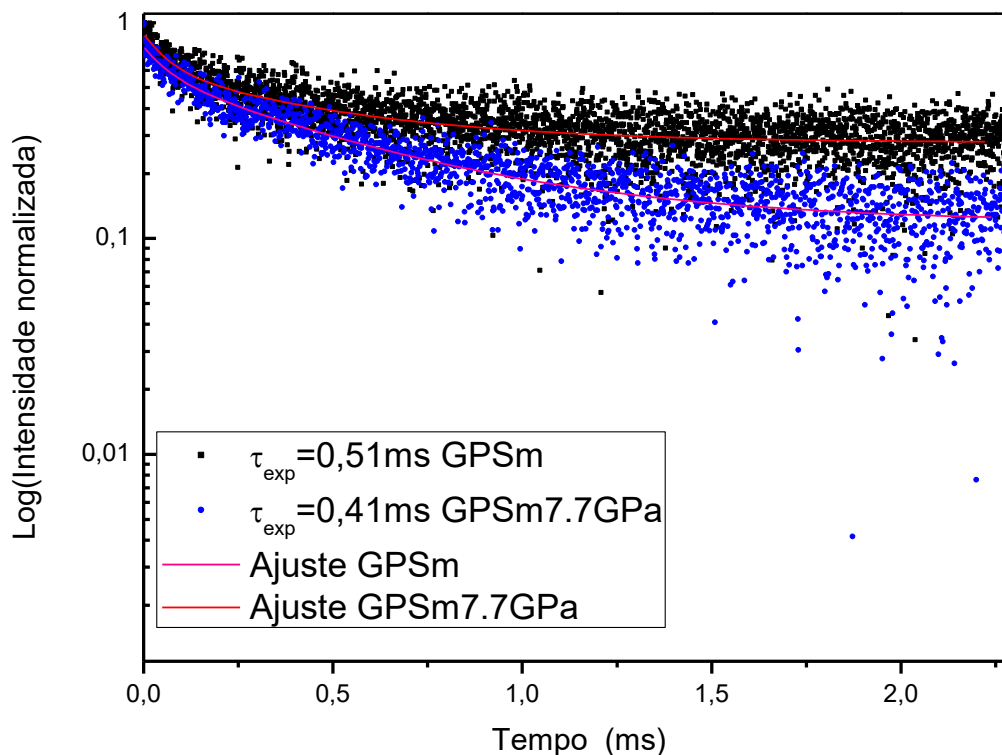


Figura 46a. Tempos de vida experimentais para os vidros GPSm e GPSm7,7GPa monitorados em 602 nm sob excitação de 488nm

O tempo de vida para a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ sob excitação de 488 nm é mostrado na figura 46a, sendo de natureza não exponencial devido aos processos de relaxação cruzada das interações multipolares entre os íons Sm-Sm. Novamente o ajuste foi realizado usando a equação (20). Os valores de tempo de vida experimental τ_{exp} para os vidros GPSm e GPSm7,7GPa foram 0,51 e 0,41 ms. De acordo as equações (12) e (13) o τ_{exp} tem dependência de taxa de decaimentos radiativos e não radiativos, este último tendo contribuições de processos de relaxação via multifônon, perda por transferência de energia entre os íons Sm-Sm. No caso do íon Sm^{3+} a perda por relaxação via multifônon não é provável, isto devido ao largo intervalo de energia ($\sim 7704cm^{-1}$) entre o estado emissor ${}^4G_{5/2}$ e o estado mais próximo ${}^6F_{11/2}$. Assim, o decréscimo no valor de τ_{exp} após densificação em altas pressões poderia ser atribuído ao forte campo ligante como resultado das mudanças ao

redor do íon Sm^{3+} como decorrência de uma forte mistura de configurações de paridades opostas da configuração $4f^5$.

3.4.2 Efeito de alta pressão nas propriedades espectroscópicas e estruturais do vidro GPPr com incorporação de NPs de Au

Seguindo a mesma metodologia da seção anterior foi realizado um estudo das propriedades espectroscópicas do sistema $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ dopado com o íon Pr^{3+} incorporando Au_2O_3 na formulação do vidro, considerando os efeitos da densificação em alta pressão. Como a concentração de 1,0% de Au_2O_3 produziu uma extinção nas intensidades de emissão devido à transferência de energia do íon Sm^{3+} para as nanopartículas formadas durante o tratamento térmico, foi utilizada uma concentração de 0,1 mol% Au_2O_3 nas amostras contendo Pr^{3+} . Além disso, para evitar perdas por processos de transferência de energia entre os íons Pr-Pr após a densificação em altas pressões, como ocorrido com o Sm, a concentração de Pr_2O_3 utilizada também foi reduzida para 0,1 mol%. O restante do procedimento seguiu da mesma maneira. O tratamento térmico foi conduzido a 360°C durante 4 h para nucleação das NPs.

Os vidros obtidos são mostrados na figura 47 e, neste caso, todos os vidros possuem boa transparência óptica, inclusive os que contém NPs de ouro.

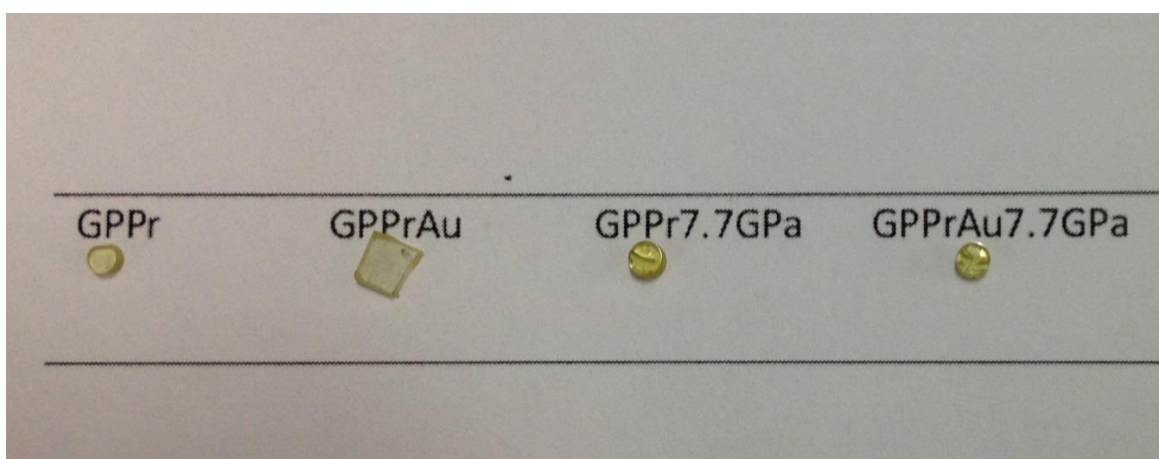


Figura 47. Fotografias dos vidros GPPr, GPPrAu, GPPr7,7GPa e GPPrAu7,7GPa.

Os respectivos espectros de absorção são mostrados na figura 48. A banda SPR nos vidros contendo as NPs não é proeminente provavelmente devido à pequena concentração de Au_2O_3 utilizada. O aumento na absorbância do vidro GPPrAu é um dos indícios da nucleação das NPs de ouro [63]. Os espectros apresentam o mesmo perfil encontrados no vidro GPPr e na literatura[150]. Quatro bandas de absorção na região do VIS e quatro no NIR correspondem às transições desde o estado fundamental $^3\text{H}_4$ até os estados $^3\text{P}_2$, ($^3\text{P}_1, ^3\text{I}_6$), $^3\text{P}_0$, $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$, $^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_3$ e $^3\text{F}_2$. Estas bandas mudam com a incorporação de NPs de Au e com a densificação em alta pressão. A mudança mais significativa é observada para as transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$, ($^3\text{P}_1, ^3\text{I}_6$), $^3\text{P}_0$, $^1\text{D}_2$.

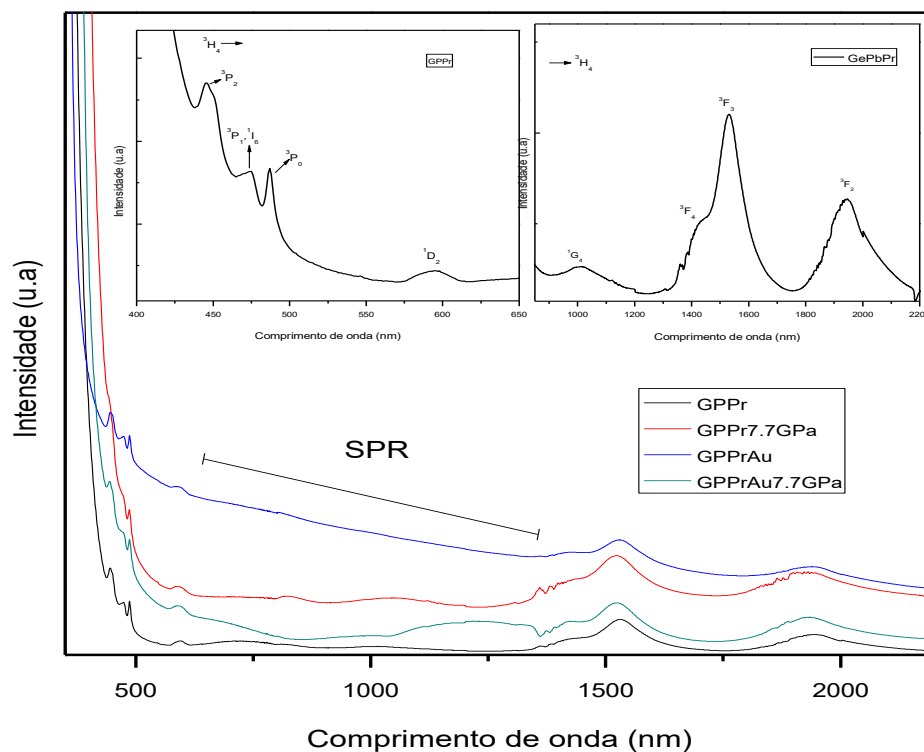


Figura 48. Espectros de absorção para os vidros GPPr, GPPr7,7GPa, GPPrAu, GPPrAu7,7GPa.

Para verificar a presença de NPs de Au, foram feitas medidas de MET, cujo resultado está mostrado na figura 49. Os tamanhos médios são de $(1,4 \pm 0,2)$ nm para o vidro GPPrAu7,7GPa e (2 ± 1) nm para o vidro GPPrAu. Apesar de não ter sido detectada a banda de SPR no espectro de absorção, as NPs de ouro foram efetivamente criadas.

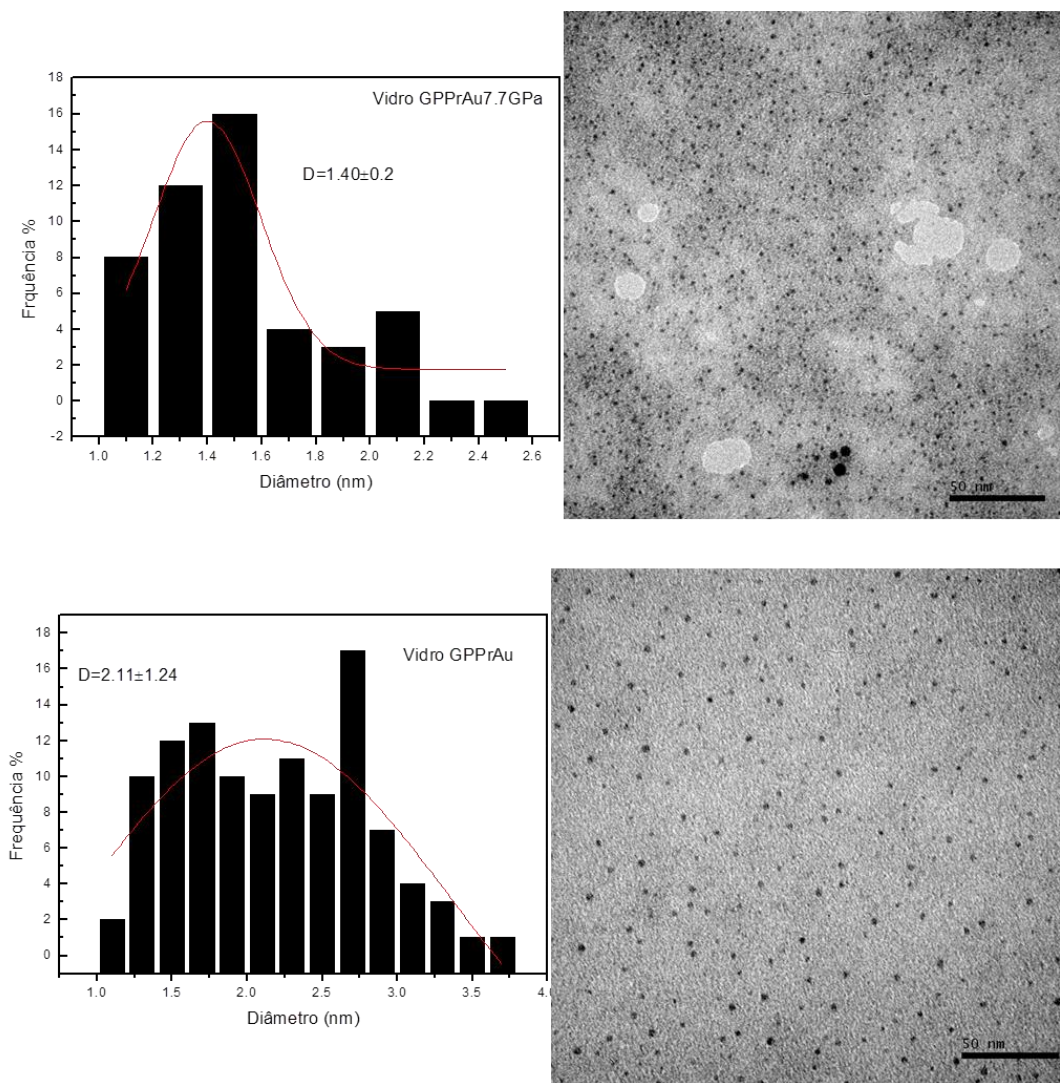


Figura 49. Medidas de MET e distribuição de tamanho das NPs de Au para os vidros GPPrAu7,7GPa e GPPrAu.

As figuras 50, 51 e 52 mostram os espectros de emissão para os vidros GPPr, GPPr7,7GPa, GPPrAu, GPPrAu7,7GPa e foram obtidos sob excitação de 445 e 593 nm, em ressonância com os estados 3P_2 e 1D_2 , com a finalidade de obter informações sobre as mudanças nas bandas de emissão devidas à incorporação de NPs de Au e dos efeitos da pressão.

Nesta seção não serão calculados os parâmetros de J-O nem os parâmetros radiativos, baseado no seguinte:

- Uma das aproximações da teoria de J-O [68,69] consiste em assumir que as diferenças das energias médias, $\Delta E (4f - 5d)$ são iguais às diferenças entre as energias médias da configuração $4f^{n-1}5d$ e as energias dos estados inicial e final da configuração $4f^n$. Para o caso do íon Pr^{3+} , a primeira configuração excitada de paridade oposta ($4f^l 5d^l$) se encontra muito perto da configuração do estado fundamental $4f^2$ ($\approx 1500\text{cm}^{-1}$), provocando a ruptura na aproximação na teoria de J-O e, como decorrência desta inconsistência, os parâmetros Ω_λ apresentam problemas como grandes desvios entre os valores experimentais e calculados e valores negativos do parâmetro Ω_2 . Este comportamento depende da matriz hospedeira onde o íon Pr^{3+} foi incorporado: na matriz vítrea BGBP analisada na seção 3.3 os parâmetros obtidos foram positivos e houve concordância entre os valores experimentais e calculados. Não foi observada mudança nos perfis das bandas de absorção para altas energias. A pressão provoca um incremento das energias dos estados localizados para as configurações eletrônicas $4f^n$, $4f^{n-1}5d$ com respeito as bandas de energia da matriz hospedeira[151], portanto, o vidro GPPr7,7GPa pode ser mais susceptível ainda a quebra desta aproximação.
- A figura 53 mostra que as transições para altas energias apresentam diferenças significativas, particularmente para o vidro GPPr7,7GPa, onde praticamente as transições foram extintas. Portanto, obter os parâmetros Ω_λ a partir, apenas, das forças de oscilador das transições da região do NIR não seria possível pois inviabilizaria um ajuste seguindo a equação (11).

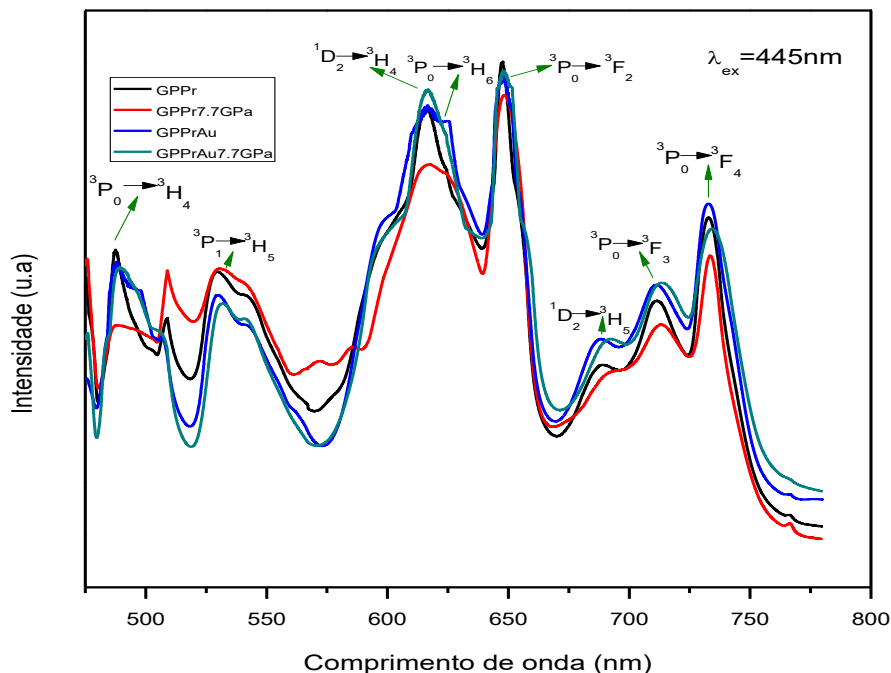


Figura 50. Espectros de emissão na região do VIS para os vidros GPPr, GPPr7,7GPa, GPPrAu, GPPrAu7,7GPa sob excitação de 445 nm.

Para excitação em 445 e em 593 nm todas as emissões nas regiões do VIS e NIR para o vidro GPPr7,7GPa apresentam diminuição nas intensidades, semelhante ao ocorrido para o vidro GPSm7,7GPa, provavelmente devido ao mesmo fenômeno induzido pela densificação em alta pressão. Por outro lado, as emissões sob excitação de 445 nm para os vidros contendo NPs de Au (GPPrAu e GPPrAu7,7GPa) apresentam uma leve melhoria nas intensidades para as bandas de emissão na região de 470- 750 nm, particularmente para as transições que partem do nível 3P_0 , semelhante ao observado com NPs de prata [63].

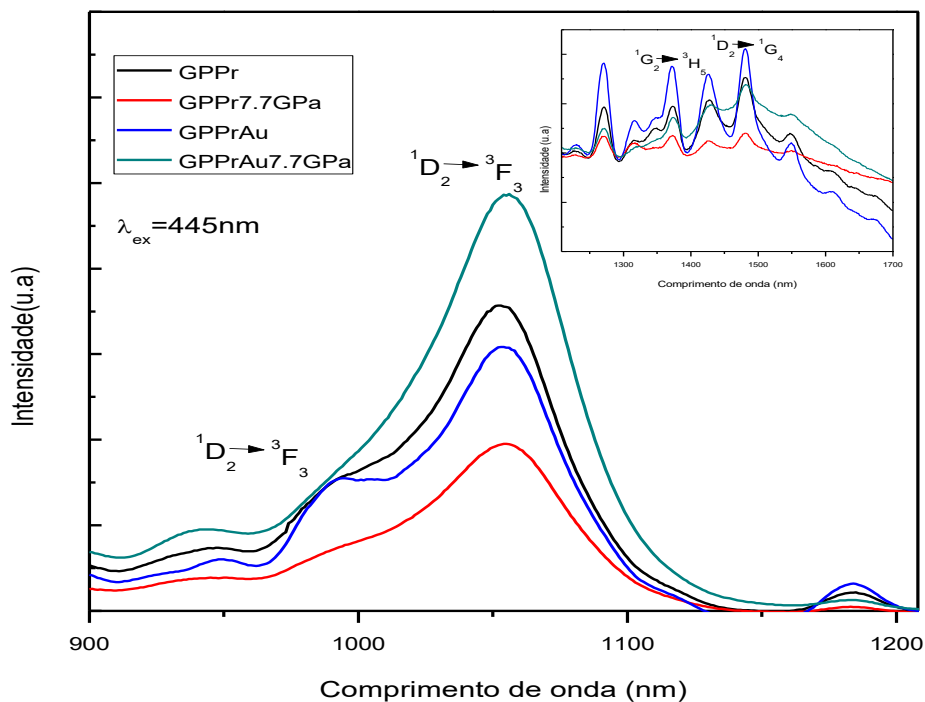


Figura 51. Espectros de emissão na região NIR para os vidros GPPr, GPPr7,7GPa, GPPrAu, GPPrAu7,7GPa sob excitação de 445 nm.

Para entender o comportamento das emissões observadas sob excitação de 445 e 593 nm na região do NIR, considera-se o seguinte: sob excitação de 445nm, o estado 3P_2 é populado para, depois, ter um decaimento não radiativo ao estado emissor 3P_0 . A partir deste estado ele pode ter decaimentos radiativos conforme a figura 33. A partir deste estado também se pode popular o estado emissor 1D_2 utilizando através de processos de relaxação cruzada $[^3P_0, ^3H_4] \rightarrow [^3H_6, ^1D_2]$. A transferência de energia das NPs de Au é eficiente para o estado 3P_0 , implicando em um aumento nas intensidades de emissão para as transições partindo deste estado. Entretanto, no caso da população do nível 1D_2 para o vidro GPPrAu, provavelmente existe uma transferência de energia do processo de relaxação cruzada $[^3P_0, ^3H_4] \rightarrow [^3H_6, ^1D_2]$ para as NPS de Au.

Por outro lado, sob excitação de 595 nm o estado 1D_2 é populado diretamente, mas o comportamento das intensidades das emissões tem a mesma tendência que com excitação de

445 nm, exceto que todas as intensidades aumentaram com relação à excitação com 445 nm. Pela excitação direta ao estado 1D_2 também podem acontecer processos de relaxação cruzada [$^1D_2, ^3H_4$] \rightarrow [$^1G_4, ^3F_4$] transferindo energia para as NPs de Au e o fenômeno se repete.

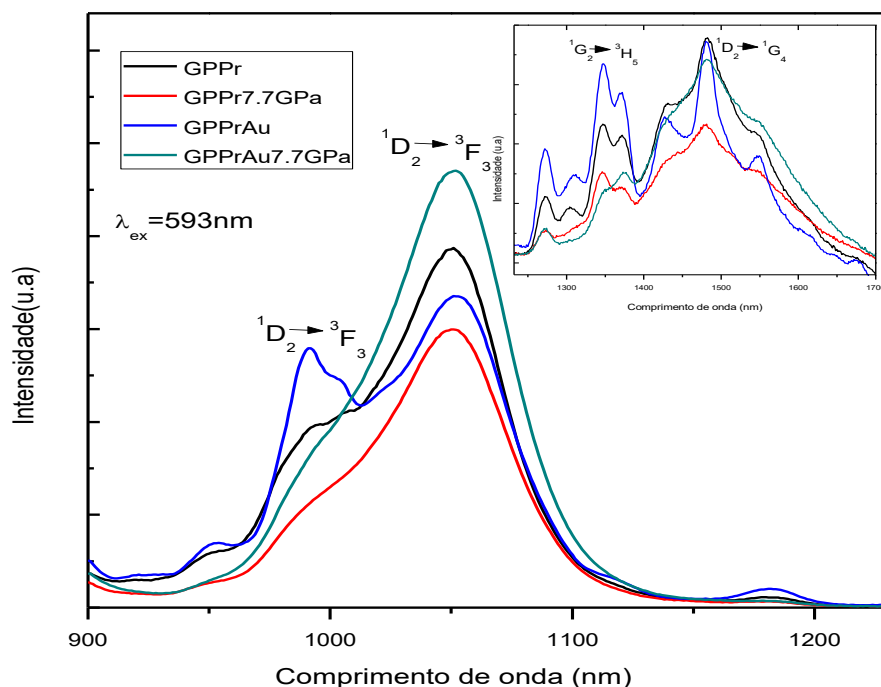


Figura 52. Espectros de emissão na região NIR para os vidros GPPr, GPPr7,7GPa, GPPrAu, GPPr Au7,7GPa sob excitação de 593 nm.

Um comportamento interessante observado para o vidro GPPrAu7,7GPa é o aumento nas intensidades das emissões na região do NIR comparado com os vidros GPPr, GPPr7,7GPa, GPPrAu. Para o vidro GPPr, o aumento da pressão induz uma diminuição na intensidade das emissões, porém, sob altas pressões, assim como a incorporação de NPs de ouro. Entretanto o efeito combinado de altas pressões com nanopartículas de ouro induz um aumento nas intensidades devido ao aumento na intensidade das interações entre os íons Pr^{3+} e as NPs de Au (Pr-NPs Au) induzido pela densificação em alta pressão, provocando de maneira eficiente as emissões para a região do NIR sob excitações de 445 e 593 nm. Isto

provavelmente se deve ao aumento dos processos de transferência de energia das NPs de Au para os níveis emissores 3P_0 e 1D_2 aumentando a população destes níveis.

Além disso, os processos de relaxação cruzada dependem da concentração do íon Pr^{3+} e, para concentrações relativamente baixas como a usada neste vidro, (0,1 mol%), estes processos não devem contribuir de maneira significativa na geração da população do nível 1D_2 , diferente do caso do vidro BGBPPr estudado neste trabalho onde a concentração foi alta (1,0 mol%) e foi observada a contribuição destes processos na população do nível 1D_2 .

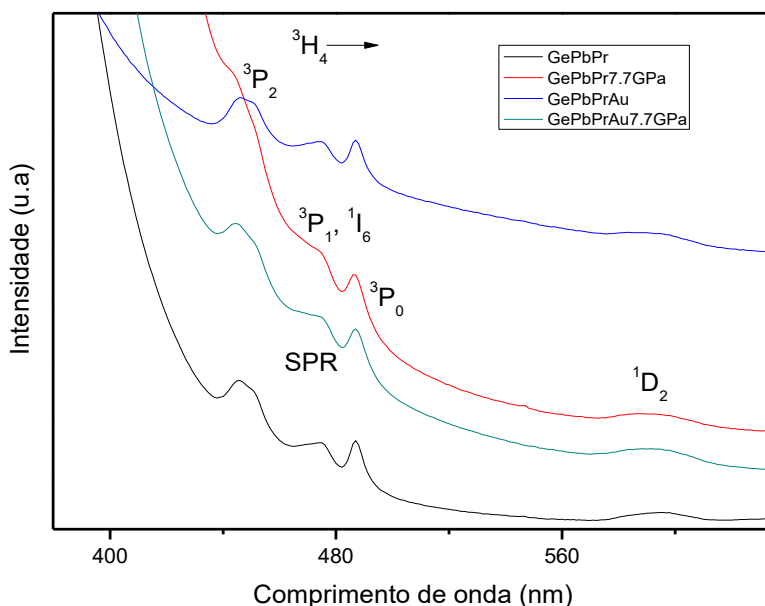


Figura 53. Espectros de absorção para altas energias para os vidros GPPr, GPPr7,7GPa, GPPrAu , GPPrAu7,7GPa.

Como não existem resultados na literatura considerando vidros dopados com o íon Pr^{3+} contendo NPs de Au submetidos em altas pressões utilizando a metodologia implementada neste trabalho, não é possível fazer comparações com resultados anteriores. Porém, os resultados obtidos são promissores, revelando uma forte sinergia entre o íon TR^{3+} e as nanopartículas metálicas, reforçada pela densificação em altas pressões.

Conclusões

1. Neste trabalho foram sintetizados vidros de óxidos de metais pesados com as seguintes composições:
 - $26.66\text{B}_2\text{O}_3\text{-}53.33\text{PbO}\text{-}16\text{GeO}_2\text{-}4\text{Bi}_2\text{O}_3$
 - $26.66\text{B}_2\text{O}_3\text{-}52.33\text{PbO}\text{-}16\text{GeO}_2\text{-}4\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Sm}_2\text{O}_3$
 - $26.66\text{B}_2\text{O}_3\text{-}52.33\text{PbO}\text{-}16\text{GeO}_2\text{-}4\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Pr}_2\text{O}_3$

 - $59\text{GeO}_2\text{-}41\text{PbO}$
 - $99(59\text{GeO}_2\text{-}41\text{PbO})\text{-}1\text{Sm}_2\text{O}_3$
 - $99.09(59\text{GeO}_2\text{-}41\text{PbO})\text{-}0.1\text{Pr}_2\text{O}_3$
 - Os vidros obtidos apresentaram boas qualidades ópticas e térmicas.

2. A incorporação de NPs de Au foi realizada via implantação iônica e via incorporação volumétrica através da técnica convencional de fusão dos componentes tendo em conta a estequiometria. Os resultados obtidos via implantação iônica apresentam resultados promissores para aplicações em diferentes tipos de dispositivos optoeletrônicos. Destacamos que a metodologia de incorporar Au via implantação e posterior nucleação de NPs de vidros dopados com Pr^{3+} e Sm^{3+} foi inédita, sendo publicados os resultados espectroscópicos obtidos em revistas internacionais de impacto[17,89].

3. Estudos nas propriedades estruturais e espectroscópicas dos vidros $99(59\text{GeO}_2\text{-}41\text{PbO})\text{-}1\text{Sm}_2\text{O}_3$ e $99.09(59\text{GeO}_2\text{-}41\text{PbO})\text{-}0.1\text{Pr}_2\text{O}_3$ por efeito da aplicação de pressão (7,7GPa) foi realizado e discutido. Para o caso do vidro $\text{GPPr}^{3+}\text{Au}$ 7,7GPa foi observado uma melhora nas intensidades das bandas de emissão, abrindo a possibilidade de estudar vidros dopados com TR^{3+} e incorporação de NPs metálicas visando aplicações em fotônica.

Tanto a presença de nanopartículas de ouro quanto a densificação em altas pressões e o efeito combinado de ambas provocam alterações nos espectros de absorção e de emissão dos íons samário e praseodímio nas duas matrizes vítreas investigadas, dependentes da concentração de íons terras raras e de nanopartículas metálicas. O efeito de altas pressões no vidro contendo samário parece aumentar o grau de simetria do campo em torno do íon.

Perspectivas e trabalhos futuros

Os íons TR^{3+} dopados em vidros e cristais tem sido usados para uma diversidade de aplicações como laser de estado sólido, indústria da telecomunicações, biomedicina entre outras. Com o objetivo de melhorar as propriedades espectroscópicas destes íons de TR^{3+} um número grande de materiais hospedeiros tem sido sintetizados nas últimas décadas com a finalidade de obter melhores eficiências destes íons devido à influência do campo cristalino gerado pela matriz hospedeira no íon TR^{3+} . Neste trabalho ressaltamos que utilizando só uma matriz e sob a influência de pressão obtivemos um novo vidro, que mostra boa qualidade óptica, com leves diferenças estruturais que o vidro precursor, que para o caso de vidro GPSm7,7GPa permitiu fazer uma análise das mudanças ao redor do íon Sm^{3+} e para ao caso do vidro GPPrAu7,7GPa se obteve uma melhoria nas intensidades que permitem projetá-lo a futuras aplicações na optoeletrônica. Não obstante o fornecimento de informação através desta metodologia de analisar as interações do campo cristalino gerado por uma matriz vítrea e o íon TR^{3+} , ainda falta caminho por percorrer. Propomos as seguintes possibilidades de trabalho:

- Medidas de espectroscopia de absorção por raios X (EXAFS) podem ser complementares às técnicas obtidas através da espectroscopia. De fato, no nosso grupo de pesquisa estão sendo analisados dados EXAFS para os vidros GPSm e GPSm7,7GPa . Através destes dados podemos interpretar melhor as propriedades estruturais por efeito da pressão.
- Um estudo sistemático para diferentes concentrações de íons TR^{3+} sob pressão pode fornecer informação importante nas interações a nível local entre TR^{3+} .
- Um estudo sistemático da influência das NPs metálicas sob pressão nas propriedades espectroscópicas pode ser feito tendo em conta diferentes concentrações destas.

Participação em congressos e publicações em periódicos recorrentes nessa pesquisa

- Herrera, A. ; JACINTO, Carlos ; de Camargo, A.S.S. ; Buchner, S. ; BALZARETTI, N. M. ; Montoya, I. R. . Structural properties and multichannel emissions in Sm³⁺ doped heavy-metal oxide glass B₂O₃-PbO-Bi₂O₃-GeO₂. 2014. In: X BraSGlass - Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2014, São Carlos - SP. Livro de resumos, 2014.
- Montoya, I. R. ; Herrera, A. ; JACINTO, Carlos ; de Camargo, A.S.S. ; Becerra, A. R. ; Buchner, S. ; BALZARETTI, N. M. . Temperature dependent fluorescence properties of Pr³⁺ doped heavy metal oxide glasses: PbO-Bi₂O₃-GeO₂-B₂O₃ system. In: X BraSGlass - Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2014, São Carlos - SP. Livro de resumos, 2014.
- HERRERA, A.; FERNANDES, R.G. ; DE CAMARGO, A.S.S. ; HERNANDES, A.C. ; BUCHNER, S. ; JACINTO, C. ; BALZARETTI, N.M. . Visible-NIR emission and structural properties of Sm³⁺ doped heavy-metal oxide glass with composition B₂O₃-PbO-Bi₂O₃-GeO₂. *Journal of Luminescence*, v. 171, p. 106-111, 2016.
- HERRERA, A.; BUCHNER, S. ; CAMERINI, R.V. ; JACINTO, C; BALZARETTI, N.M. . Spectroscopic properties of B₂O₃-PbO-Bi₂O₃-GeO₂ glass doped with Sm³⁺ and gold nanoparticles. *Optical Materials (Amsterdam. Print)*, v. 52, p. 230-236, 2016.
- HERRERA, A.; JACINTO, C.; BECERRA, A. R.; FRANZEN, P. L. & BALZARETTI, N. M. Multichannel emission from Pr³⁺ doped heavy-metal oxide glass B₂O₃-PbO-Bi₂O₃-GeO₂ for broadband signal amplification. *Journal of Luminescence* , 2016, 180, 341 - 347

- HERRERA, A. & BALZARETTI, N. Effect of gold nanoparticles in broadband near-infrared emission of Pr³⁺ doped B₂O₃-PbO-Bi₂O₃-GeO₂ glass *Journal of Luminescence*, 2017, 181, 147 - 152)

Referências

- [1] A.J. Ikushima, T. Fujiwara, K. Saito, Silica glass: A material for photonics, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 1201–1213.
- [2] D. a. Pinnow, T.C. Rich, F.W. Ostermayer, M. Didomenico, Fundamental optical attenuation limits in the liquid and glassy state with application to fiber optical waveguide materials, *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 527–529. .
- [3] J.A. Harrington, Mid-IR and Infrared Fibers, in: *Spec. Opt. Fibers Handb.*, Elsevier Inc., 2007: pp. 429–452.
- [4] K. Oh, S. Choi, Y. Jung, J.W. Lee, Novel hollow optical fibers and their applications in photonic devices for optical communications, *J. Light. Technol.* 23 (2005) 524–532.
- [5] T. Schweizer, B.N. Samson, R.C. Moore, D.W. Hewak, D.N. Payne, Rare-earth doped chalcogenide glass fibre laser, *Electron. Lett.* 33 (1997) 414.
- [6] E. a Abou Neel, W. Chrzanowski, D.M. Pickup, L. a O’Dell, N.J. Mordan, R.J. Newport, M.E. Smith, J.C. Knowles, Structure and properties of strontium-doped phosphate-based glasses., *J. R. Soc. Interface.* 6 (2009) 435–446.
- [7] J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer, Tellurite glass: a new candidate for fiber devices, *Opt. Mater. (Amst).* 3 (1994) 187–203.
- [8] J.Q. K. Hirao, T. Mitsuyu, J. Si, *Active Glass for Photonic Devices: Photoinduced Structures and Their Application*, 2013.
- [9] W.H. Dumbaugh, J.C. Lapp, Heavy-Metal Oxide Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2315–2326.
- [10] D. Lezal, J. Pedlikova, P. Kostka, J. Bludska, M. Poulain, J. Zavadil, Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties, *J. Non. Cryst. Solids.* 284 (2001) 288–295.
- [11] D.. Hanna, Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers, 2nd edition, *Opt. Lasers Eng.* 39 (2003) 121–122.
- [12] C. Pfau, U. Skrzypczak, B. Ahrens, S. Schweizer, Multiphonon relaxation in rare-earth doped fluorozirconate-based glasses containing BaCl₂ nanocrystals., *J. Physics. Condens. Matter.* 26 (2014) 25406.
- [13] T. Som, B. Karmakar, Core-shell Au-Ag nanoparticles in dielectric nanocomposites with plasmon-enhanced fluorescence: A new paradigm in antimony glasses, *Nano Res.* 2 (2009) 607–616.
- [14] T. Som, B. Karmakar, Surface plasmon resonance and enhanced fluorescence application of single-step synthesized elliptical nano gold-embedded antimony glass dichroic nanocomposites, *Plasmonics.* 5 (2010) 149–159.
- [15] V.K. Rai, C.B. De Araújo, Y. Ledemi, B. Bureau, M. Poulain, X.H. Zhang, Y. Messadeg, Frequency upconversion in a Pr³⁺ doped chalcogenide glass containing silver nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 103 (2008).

- [16] T. Som, B. Karmakar, Enhanced frequency upconversion of Sm^{3+} ions by elliptical Au nanoparticles in dichroic Sm^{3+} : Au-antimony glass nanocomposites, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 75 (2010) 640–646.
- [17] A. Herrera, S. Buchner, R.V. Camerini, C. Jacinto, N.M. Balzaretto, Spectroscopic properties of B_2O_3 – PbO – Bi_2O_3 – GeO_2 glass doped with Sm^{3+} and gold nanoparticles, *Opt. Mater. (Amst.)*. (2016).
- [18] R. Praveena, V. Venkatramu, P. Babu, C.K. Jayasankar, T. Tröster, W. Sievers, G. Wortmann, Luminescence properties of Sm^{3+} -doped P_2O_5 – PbO – Nb_2O_5 glass under high pressure, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 35108.
- [19] M. Jayasimhadri, E.-J. Cho, K.-W. Jang, H.S. Lee, S. Il Kim, Doped Lead–Germanate–Tellurite Glasses, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 175101.
- [20] D. Rajesh, A. Balakrishna, Y.C. Ratnakaram, Luminescence, structural and dielectric properties of Sm^{3+} impurities in strontium lithium bismuth borate glasses, *Opt. Mater. (Amst.)*. 35 (2012) 108–116.
- [21] S. Shanmuga Sundari, K. Marimuthu, M. Sivraman, S.S. Babu, Composition dependent structural and optical properties of Sm^{3+} doped sodium borate and sodium fluoroborate glasses, *J. Lumin.* 130 (2010) 1313–1319.
- [22] M.P. Belançon, J.D. Marconi, M.F. Ando, L.C. Barbosa, Near-IR emission in Pr^{3+} /single doped and tunable near-IR emission in $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped tellurite tungstate glasses for broadband optical amplifiers, *Opt. Mater. (Amst.)*. 36 (2014) 1020–1026.
- [23] A.G. Souza Filho, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, M.C.C. Custódio, R. Lebullenger, A.C. Hernandez, Optical properties of Sm^{3+} doped lead fluoroborate glasses, *J. Phys. Chem. Solids.* 61 (2000) 1535–1542.
- [24] R. Yu, Y. Guo, L. Wang, H.M. Noh, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong, Characterizations and optical properties of orange–red emitting Sm^{3+} doped Y_6WO_{12} phosphors, *J. Lumin.* 155 (2014) 317–321.
- [25] K. Selvaraju, K. Marimuthu, Structural and spectroscopic studies on concentration dependent Sm^{3+} doped boro-tellurite glasses, *J. Alloys Compd.* 553 (2013) 273–281.
- [26] L. Boehm, R. Reisfeld, N. Spector, Optical transitions of Sm^{3+} in oxide glasses, *J. Solid State Chem.* 28 (1979) 75–78.
- [27] F. Fu, B. Chen, L. Shen, E.Y.B. Pun, H. Lin, Multi-channel transition emissions of Sm^{3+} in lithium yttrium aluminum silicate glasses and derived opalescent glass ceramics, *J. Alloys Compd.* 582 (2014) 265–272.
- [28] J. Zhang, D.L. Yang, E.Y.B. Pun, H. Gong, H. Lin, Optical evaluation of multichannel radiative transitions originating from $^4\text{G}_{5/2}$ level of Sm^{3+} in heavy-metal-gallate glasses, *J. Appl. Phys.* 107 (2010).
- [29] P. Babu, C.K. Jayasankar, Spectroscopy of Pr^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 301 (2001) 326–340.
- [30] Y. Ohishi, E. Snitzer, G.H. Sigel, T. Kanamori, T. Kitagawa, S. Takahashi, Pr^{3+} doped fluoride fiber amplifier operating at 1.31 μm , *Opt. Lett.* 16 (1991) 1747–1749.

- [31] N.P. Bansal, R. Doremus, Handbook of Glass Properties, Methods Study Mar. Benthos. (2013) i–xvii.
- [32] E. Le Bourhis, Glass: Mechanics and Technology: Second Edition, Wiley Blackwell, 2014.
- [33] Z.P. Lu, C.T. Liu, Glass formation criterion for various glass-forming systems., Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 115505.
- [34] Z. Gu, Spectroscopic properties of doped silica glasses, J. Non. Cryst. Solids. 52 (1982) 337–345.
- [35] M. Mortier, P. Goldner, P. Feron, G.M. Stephan, H. Xu, Z. Cai, New fluoride glasses for laser applications, in: J. Non. Cryst. Solids, 2003: pp. 505–509.
- [36] S. Hraiech, M. Ferid, Y. Guyot, G. Boulon, Structural and optical studies of Yb³⁺, Er³⁺ and Er³⁺/Yb³⁺ co-doped phosphate glasses, J. Rare Earths. 31 (2013) 685–693.
- [37] T. Wei, Y. Tian, C. Tian, X. Jing, M. Cai, J. Zhang, L. Zhang, S. Xu, Comprehensive evaluation of the structural, absorption, energy transfer, luminescent properties and near-infrared applications of the neodymium doped germanate glass, J. Alloys Compd. 618 (2015) 95–101.
- [38] J. Lucas, Halide glasses, J. Non. Cryst. Solids. 80 (1986) 83–91.
- [39] R.K. Brow, Review: the structure of simple phosphate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 263 (2000) 1–28.
- [40] B.C. Sales, L.A. Boatner, Physical and chemical characteristics of lead-iron phosphate nuclear waste glasses, J. Non. Cryst. Solids. 79 (1986) 83–116.
- [41] J.H. Campbell, T.I. Suratwala, Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers, J. Non. Cryst. Solids. 263 (2000) 318–341.
- [42] R.M. Almeida, J.D. Mackenzie, Vibrational spectra and structure of fluorozirconate glasses, J. Chem. Phys. 74 (1981) 5954.
- [43] Y. Messaddeq, A. Delben, M. Boscolo, M.A. Aegerter, A. Soufiane, M. Poulain, New fluoroindate glass compositions, J. Non. Cryst. Solids. 161 (1993) 210–212.
- [44] J. McDougall, D.B. Hollis, X. Liu, M.J.B. Payne, Judd-Ofelt parameters of rare earth ions in ZBLA fluoride glass, Phys. Chem. Glas. 35 (1994) 145–146.
- [45] Y.Y. Du, B.J. Chen, E.Y.B. Pun, Z.Q. Wang, X. Zhao, H. Lin, Silver nanoparticles enhanced multichannel transition luminescence of Pr³⁺ in heavy metal germanium tellurite glasses, Opt. Commun. 334 (2015) 203–207.
- [46] M.E. Camilo, E.D.O. Silva, L.R.P. Kassab, J.A.M. Garcia, C.B. De Araujo, White light generation controlled by changing the concentration of silver nanoparticles hosted by Ho³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ doped GeO₂-PbO glasses, J. Alloys Compd. 644 (2015) 155–158.
- [47] J.F. R. Balda and M. Sanz, Laser spectroscopy of Nd³⁺ ions in GeO₂-PbO-Bi₂O₃ glasses, Phys. Rev. B. 61 (2000) 3384-.
- [48] D.L.T. A. W. Laubengayer, Germanium. XIV, J. Phys. Chem. 30 (1926) 1047–1048.
- [49] K.A. Krakuo, USSR Opticomechanical Industry, USSR Opt. Ind. 4 (1939) 15.

- [50] A.C. Hannon, D. Di Martino, L.F. Santos, R.M. Almeida, A model for the Ge-O coordination in germanate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 353 (2007) 1688–1694.
- [51] G.E.R. (Eds. . K.S. Evstropiev, A.O. Ivanov, in: F.R. Matson, *Advances in Glass Technology, Part 2*, 1963.
- [52] G.S. Henderson, M.E. Fleet, The structure of glasses along the Na₂OGeO₂ join, *J. Non. Cryst. Solids.* 134 (1991) 259–269.
- [53] D.M. Shi, Q.Y. Zhang, G.F. Yang, Z.H. Jiang, Spectroscopic properties and energy transfer in Ga₂O₃- Bi₂O₃-PbO-GeO₂ glasses codoped with Tm³⁺ and Ho³⁺, *J. Non. Cryst. Solids.* 353 (2007) 1508–1514.
- [54] L.R.P. Kassab, W.G. Hora, J.R. Martinelli, F.F. Sene, J. Jakutis, N.U. Wetter, Fabrication and characterization of Er³⁺ doped GeO₂-PbO and GeO₂-PbO-Bi₂O₃ glass fibers, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 3530–3534.
- [55] I. Fuks-Janczarek, R. Miedzinski, L.R.P. Kassab, F.M. Alves, Nonlinear optical features on Yb³⁺/Tm³⁺ codoped PbO-GeO₂ glasses with Si nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* 77 (2016) 8–14.
- [56] G.S. Henderson, H.M. Wang, Germanium coordination and the germanate anomaly, *Eur. J. Mineral.* 14 (2002) 733–744.
- [57] L. Červinka, J. Bergerová, V.N. Sigaev, F. Rocca, Structure of (GeO₂)_{1-x}(PbO)_x glasses by X-ray scattering, *J. Non. Cryst. Solids.* 293 (2001) 502–509.
- [58] S.J. Ribeiro, J. Dexpert-Ghys, B. Piriou, V. Mastelaro, Structural studies in lead germanate glasses: EXAFS and vibrational spectroscopy, *J. Non. Cryst. Solids.* 159 (1993) 213–221.
- [59] R. Balda, J. Fernandez, A. de Pablos, J.M. Fdez-Navarro, Spectroscopic properties of Pr³⁺ ions in lead germanate glass, *J. Physics-Condensed Matter.* 11 (1999) 7411–7421.
- [60] R. Balda, J. Fernández, M. Sanz, A. Oleaga, A. de Pablos, J. Fernández-Navarro, Site-selective spectroscopy of Nd³⁺ ions in heavy metal oxide glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 256 (1999) 271–275.
- [61] J. Wang, J.R. Lincoln, W.S. Brocklesby, R.S. Deol, C.J. MacKechnie, A. Pearson, A.C. Tropper, D.C. Hanna, D.N. Payne, Fabrication and optical properties of lead-germanate glasses and a new class of optical fibers doped with Tm³⁺, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 8066–8075.
- [62] L.R.P. Kassab, F. a Bomfim, J.R. Martinelli, N.U. Wetter, J.J. Neto, C.B. Araújo, Energy transfer and frequency upconversion in Yb³⁺-Er³⁺-doped PbO-GeO₂ glass containing silver nanoparticles, *Appl. Phys. B.* 94 (2008) 239–242.
- [63] L.P. Naranjo, C.B. de Araujo, O.L. Malta, P. a S. Cruz, L.R.P. Kassab, Enhancement of Pr³⁺ luminescence in PbO-GeO₂ glasses containing silver nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 241914.
- [64] M.P. Hehlen, M.G. Brik, K.W. Krämer, 50th anniversary of the Judd-Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application, *J. Lumin.* 136 (2013) 221–239.
- [65] H. Dieke, G. H., In Crosswhite, H. M., & In Crosswhite, *Spectra and energy levels of*

rare earth ions in crystals, 1968.

- [66] G. Liu, Advances in the theoretical understanding of photon upconversion in rare-earth activated nanophosphors, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1635–1652.
- [67] J.G. Buzzi, S. V. Eliseeva, *Basics of Lanthanide Photophysics*, Springer Ser. Fluoresc. (2011) 1–45.
- [68] B.R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750–761.
- [69] G.S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511–520.
- [70] C.B. Layne, W.H. Lowdermilk, M.J. Weber, Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses, *Phys. Rev. B.* 16 (1977) 10–20.
- [71] B.M. Walsh, *Judd-Ofelt theory: principles and practices*, 2006.
- [72] P. Solarz, W. Ryba-Romanowski, Luminescence and energy transfer processes of Sm^{3+} in $\text{K}_3\text{Li}_2\text{SmF}_{10}$ single crystals, *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 75105.
- [73] Vanessa Menezes Martins, *Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras-raras de Nd^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} e de pontos quânticos coloidais cdse/zns*, universida, uberlandia, 2013.
- [74] W.B. Fowler, D.L. Dexter, Relation between absorption and emission probabilities in luminescent centers in ionic solids, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2154–2165.
- [75] V. Naresh, B.S. Ham, Influence of multiphonon and cross relaxations on $^3\text{P}_0$ and $^1\text{D}_2$ emission levels of Pr^{3+} doped borosilicate glasses for broad band signal amplification, *J. Alloys Compd.* 664 (2016) 321–330.
- [76] F. Auzel, F. Pellé, Concentration and excitation effects in multiphonon non-radiative transitions of rare-earth ions, *J. Lumin.* 69 (1996) 249–255.
- [77] M.J.F. Digonnet, *Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers*, 2001.
- [78] J. V Caspar, T.J. Meyer, Application of the energy gap law to nonradiative, excited-state decay, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 952–957.
- [79] A.G. Souza Filho, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, M.C.C. Custódio, R. Lebullenger, A.C. Hernandez, Optical properties of Sm^{3+} doped lead fluoroborate glasses, *J. Phys. Chem. Solids.* 61 (2000) 1535–1542.
- [80] B.C. Jamalajah, J. Suresh Kumar, A. Mohan Babu, T. Suhasini, L. Rama Moorthy, Photoluminescence properties of Sm^{3+} in LBTAf glasses, *J. Lumin.* 129 (2009) 363–369.
- [81] H. Lin, E.Y.B. Pun, L.H. Huang, X.R. Liu, Optical and luminescence properties of Sm^{3+} doped cadmium–aluminum–silicate glasses, *Applied physics Letters.* 2642 (2016) 15–18.
- [82] A. Kumar, D.. Rai, S.. Rai, Optical properties of Sm^{3+} ions doped in tellurite glass, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 59 (2003) 917–925.
- [83] F. Fu, B. Chen, L. Shen, E.Y.B. Pun, H. Lin, Multi-channel transition emissions of Sm^{3+} in lithium yttrium aluminum silicate glasses and derived opalescent glass

- ceramics, *J. Alloys Compd.* 582 (2014) 265–272.
- [84] I. Pal, A. Agarwal, S. Sanghi, M.P. Aggarwal, Structural, absorption and fluorescence spectral analysis of Pr^{3+} ions doped zinc bismuth borate glasses, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7625–7631.
- [85] Y. Guan, T. Tsuboi, Y. Huang, W. Huang, Broadband infrared emission of Pr^{3+} doped $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ for optical amplifier, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 213104.
- [86] W. Zhang, Y. Zhang, S. Ouyang, Z. Zhang, H. Xia, Enhanced luminescent properties of Sm^{3+} doped glass ceramics as potential red–orange phosphor for white light-emitting diodes, 2015.
- [87] F. Wang, B.J. Chen, H. Lin, E.Y.B. Pun, Spectroscopic properties and external quantum yield of Sm^{3+} doped germanotellurite glasses, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 147 (2014) 63–70.
- [88] P. Meejitpaisan, S. Insiripong, C. Kedkaew, H.J. Kim, J. Kaewkhao, Radioluminescence and optical studies of gadolinium calcium phosphate oxyfluoride glasses doped with Sm^{3+} , *Radiat. Phys. Chem.* (2016).
- [89] A. Herrera, R.G. Fernandes, A.S.S. de Camargo, A.C. Hernandez, S. Buchner, C. Jacinto, N.M. Balzaretto, Visible-NIR emission and structural properties of Sm^{3+} doped heavy-metal oxide glass with composition $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, *J. Lumin.* 171 (2015) 106–111.
- [90] K. Wei, D.P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer, G.H. Sigel, Pr^{3+} doped Ge-Ga-S glasses for 1.3 μm optical fiber amplifiers, *J. Non. Cryst. Solids.* 182 (1995) 257–261.
- [91] C. Lu, H. Guo, Y. Xu, C. Hou, M. Lu, X. He, P. Wang, W. Li, B. Peng, Mid-infrared emissions of Pr^{3+} -doped $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CdI}_2$ chalcogenide glasses, *Mater. Res. Bull.* 60 (2014) 391–396.
- [92] P. Teppola, Near-infrared spectroscopy. Principles, instruments, applications. H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata and H. M. Heise (eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2002, ISBN 3-527-30149-6, 348 pp, 2002.
- [93] S. Blin, H.K. Kim, M.J.F. Digonnet, G.S. Kino, Reduced thermal sensitivity of a fiber-optic gyroscope using an air-core photonic-bandgap fiber, *J. Light. Technol.* 25 (2007) 861–865.
- [94] A.F. Fercher, W. Drexler, C.K. Hitzenberger, T. Lasser, Optical coherence tomography—principles and applications., *Rep. Prog. Phys.* 66 (2003) 239–303.
- [95] P.R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N.K. Emani, V.M. Shalaev, A. Boltasseva, Searching for better plasmonic materials, *Laser Photonics Rev.* 4 (2010) 795–808.
- [96] N.G. Khlebtsov, L.A. Dykman, Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 111 (2010) 1–35.
- [97] V. a. G. Rivera, Y. Ledemi, Y. Messaddeq, E. Marega Jr., Plasmonic emission enhancement from Er^{3+} doped tellurite glass via negative-nanobowtie, *Photonic Phononic Prop. Eng. Nanostructures IV.* 8994 (2014) 899421–1.
- [98] C.B. De Araujo, L.R.P. Kassab, C. Tolentino Dominguez, S.J.L. Ribeiro, A.S.L. Gomes, A.S. Reyna, Photoluminescence and nonlinear optical phenomena in

- plasmonic random media - A review of recent works, *J. Lumin.* 169 (2016) 492–496.
- [99] G. Mie, Beitrzur Optik trMedien, speziell kolloidaler Metall"osungen, *Ann. Phys.* 330 (1908) 377–445.
- [100] Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, C. Niwa, Y. Kubota, A. Fujishima, Multicolour photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles., *Nat. Mater.* 2 (2003) 29–31.
- [101] Z. Ashur Said Mahraz, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, M.R. Dousti, R.J. Amjad, Silver nanoparticles enhanced luminescence of Er³⁺ ions in boro-tellurite glasses, *Mater. Lett.* 112 (2013) 136–138.
- [102] P. Piasecki, A. Piasecki, Z. Pan, R. Mu, S.H. Morgan, Formation of Ag nanoparticles and enhancement of Tb³⁺ luminescence in Tb and Ag co-doped lithium-lanthanum-aluminosilicate glass, *J. Nanophotonics.* 4 (2010) 43522.
- [103] A.P. Carmo, M.J. V Bell, V. Anjos, R. De Almeida, R. de Almeida, D.M. da Silva, L.R.P. Kassab, Thermo-optical properties of tellurite glasses doped with Eu³⁺ and Au nanoparticles, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009) 155404.
- [104] C. Meade, R.J. Hemley, H.K. Mao, High-pressure x-ray diffraction of SiO₂ glass, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 1387–1390.
- [105] N. Soga, K. Hirao, M. Yoshimoto, H. Yamamoto, Effects of densification on fluorescence spectra and glass structure of Eu³⁺ doped borate glasses, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 4451–4454.
- [106] H. Hasegawa, M. Shimada, M. Koizumi, Phase relations and crystallization of glass in the system PbO-GeO₂, *J. Mater. Sci.* 8 (1973) 1725–1730.
- [107] C.K. Jayasankar, V. Venkatramu, P. Babu, T. Tröster, W. Sievers, G. Wortmann, W.B. Holzapfel, High-pressure fluorescence study of Sm³⁺ doped borate and fluoroborate glasses, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 1–7.
- [108] R.G. Fernandes, J. Ren, A.S.S. de Camargo, A.C. Hernandez, H. Eckert, Incorporation of PbF₂ into Heavy Metal Oxide Borate Glasses. Structural Studies by Solid State NMR, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 6434–6445.
- [109] M. Poulain, Halide glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 56 (1983) 1–14.
- [110] S. G., Fotoluminescência de Nitreto de Silício Não-Estequiométrico Depositado por Sputtering Reativo, Dissertação, Porto Alegre, 2012.
- [111] A.L.F. Cauduro, Síntese, Fotoluminescência e Caracterização Elétrica de Nanoestruturas de ZnO, Porto Alegre, 2012.
- [112] F.P. Bundy, Ultra-high pressure apparatus, *Phys. Rep.* 167 (1988) 133–176.
- [113] J.A.J. W. J. KINDLEIN JR, C.A. CASANOVA, Calibração de pressão em câmaras para síntese de materiais superduros, in: *Congr. Bras. Eng. E CIÊNCIA DOS Mater.*, São Paulo: Pannon Gráfica, Águas de São Pedro, 1994: p. v. 2, 1427-1430.
- [114] A.E.L. VILLANUEVA, Produção de Novos Materiais Carbonáceos por Altas Pressões, UFRGS, 2003.
- [115] H.T. Hall, High Pressure, High Temperature," *Perspectives in Materials Research*,

Office of, Washington, D. C, 1963.

- [116] J. Jung, J. Bork, T. Holmgaard, N. a. Kortbek, Ellipsometry, Aalborg Univ. Proj. (2004) 132.
- [117] A.. Rao, Y.. Ahammed, R.. Reddy, T.V.. Rao, Spectroscopic studies of Nd³⁺-doped alkali fluoroborophosphate glasses, Opt. Mater. (Amst). 10 (1998) 245–252.
- [118] N.F. Mott, E. a Davis, Electronic processes in non-crystalline materials, (1979).
- [119] R. Yu, Y. Guo, L. Wang, H.M. Noh, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong, Characterizations and optical properties of orange-red emitting Sm³⁺ doped Y₆WO₁₂ phosphors, J. Lumin. 155 (2014) 317–321.
- [120] R.H. Magruder, L. Yang, R.F. Haglund, C.W. White, L. Yang, R. Dorsinville, R.R. Alfano, Optical properties of gold nanocluster composites formed by deep ion implantation in silica, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 1730–1732.
- [121] L.B. Scaffardi, J.O. Tocho, Size dependence of refractive index of gold nanoparticles, Nanotechnology. 17 (2006) 1309–1315.
- [122] L.R.P. Kassab, C.B. De Araújo, R. a. Kobayashi, R. De Almeida Pinto, D.M. Da Silva, Influence of silver nanoparticles in the luminescence efficiency of Pr³⁺ doped tellurite glasses, J. Appl. Phys. 102 (2007).
- [123] S. Karaveli, R. Zia, Spectral tuning by selective enhancement of electric and magnetic dipole emission, Phys. Rev. Lett. 106 (2011).
- [124] M.P. Busson, B. Rolly, B. Stout, N. Bonod, J. Wenger, S. Bidault, Photonic engineering of hybrid metal-organic chromophores, Angew. Chemie - Int. Ed. 51 (2012) 11083–11087.
- [125] C. Strohhofer, A. Polman, Silver as a sensitizer for erbium, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1414–1416.
- [126] M. Eichelbaum, K. Rademann, Plasmonic enhancement or energy transfer? on the luminescence of gold, silver, and lanthanide doped silicate glasses and its potential for light-emitting devices, Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 2045–2052.
- [127] J.T. Van Wijngaarden, M.M. Van Schooneveld, C. De Mello Donegá, a Meijerink, Enhancement of the decay rate by plasmon coupling for Eu³⁺ in an Au nanoparticle model system, Europhys. Lett. 93 (2011) 57005.
- [128] K. Nanda, R.S. Kundu, I. Pal, R. Punia, N. Kishore, Concentration dependence of intensity parameters and radiative properties of Sm³⁺ ions doped in BaO–ZnO–B₂O₃ glasses, J. Alloys Compd. 676 (2016) 521–526.
- [129] B. Zhou, L. Tao, Y.H. Tsang, W. Jin, E.Y.-B. Pun, Superbroadband near-infrared emission and energy transfer in Pr³⁺-Er³⁺ codoped fluorotellurite glasses, Opt. Express. 20 (2012) 12205.
- [130] J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer, 1.3 Mm Emission of Neodymium and Praseodymium in Tellurite-Based Glasses, J. Non. Cryst. Solids. 178 (1994) 109–113. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022309394902739>\n<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309394902739>.
- [131] S.K. Medda, S. De, G. De, Synthesis of Au nanoparticle doped SiO₂–TiO₂ films:

- tuning of Au surface plasmon band position through controlling the refractive index, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3278.
- [132] A. Florez, O.L. Malta, Y. Messaddeq, M.A. Aegerter, Judd-Ofelt analysis of Pr³⁺ ions in fluorindate glasses: Influence of odd third order intensity parameters, *J. Non. Cryst. Solids.* 213 (1997) 315–320.
- [133] J.A. Medeiros Neto, D.W. Hewak, H. Tate, Application of a modified Judd-Ofelt theory to praseodymium-doped fluoride glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 183 (1995) 201–207.
- [134] S. Mitra, S. Jana, Intense orange emission in Pr³⁺ doped lead phosphate glass, *J. Phys. Chem. Solids.* 85 (2015) 245–253.
- [135] R. Naccache, F. Vetrone, A. Speghini, M. Bettinelli, J.A. Capobianco, Cross-relaxation and upconversion processes in Pr³⁺ singly doped and Pr³⁺/Yb³⁺ codoped nanocrystalline Gd₃Ga₅O₁₂: The sensitizer/activator relationship, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 7750–7756.
- [136] J. Pisarska, M. Kowal, M. Kochanowicz, J. Zmojda, J. Dorosz, D. Dorosz, W. a. Pisarski, Influence of BaF₂ and activator concentration on broadband near-infrared luminescence of Pr³⁺ ions in gallo-germanate glasses, *Opt. Express.* 24 (2016) 2427.
- [137] Y.G. Choi, K.H. Kim, B.J. Park, J. Heo, 1.6 μm emission from Pr³⁺:(³F₃,³F₄)→³H₄ transition in Pr³⁺ and Pr³⁺/Er³⁺ doped selenide glasses, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1249–1251.
- [138] B. Zhou, E.Y.-B. Pun, H. Lin, D. Yang, L. Huang, Judd-Ofelt analysis, frequency upconversion, and infrared photoluminescence of Ho³⁺ doped and Ho³⁺/Yb³⁺ codoped lead bismuth gallate oxide glasses, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 103105.
- [139] X. Han, L. Shen, E.Y.B. Pun, T. Ma, H. Lin, Pr³⁺ doped phosphate glasses for fiber amplifiers operating at 1.38-1.53 μm of the fifth optical telecommunication window, *Opt. Mater. (Amst).* 36 (2014) 1203–1208.
- [140] A. Herrera, C. Jacinto, A.R. Becerra, P.L. Franzen, N.M. Balzaretto, Multichannel emission from Pr³⁺ doped heavy-metal oxide glass B₂O₃-PbO-GeO₂-Bi₂O₃ for broadband signal amplification, *J. Lumin.* 180 (2016) 341–347.
- [141] A. Herrera, N.M. Balzaretto, Effect of gold nanoparticles in broadband near-infrared emission of Pr³⁺ doped B₂O₃-PbO-GeO₂-Bi₂O₃ glass, *J. Lumin.* 181 (2017) 147–152.
- [142] R. Reisfeld, L. Boehm, The determination of the nephelauxetic effect in oxide glasses by Sn²⁺, Sb³⁺, Tl⁺, Pb²⁺ and Bi³⁺ ions, *J. Non. Cryst. Solids.* 17 (1975) 209–214.
- [143] K. Maheshvaran, K. Linganna, K. Marimuthu, Composition dependent structural and optical properties of Sm³⁺ doped boro-tellurite glasses, *J. Lumin.* 131 (2011) 2746–2753.
- [144] E. Culea, L. Pop, M. Bosca, Structural and physical characteristics of CeO₂-GeO₂-PbO glasses and glass ceramics, *J. Alloys Compd.* 505 (2010) 754–757.
- [145] I. Arul Rayappan, K. Selvaraju, K. Marimuthu, Structural and luminescence investigations on Sm³⁺ doped sodium fluoroborate glasses containing alkali/alkaline earth metal oxides, *Phys. B Condens. Matter.* 406 (2011) 548–555.

- [146] B.C. Jamalaiah, J. Suresh Kumar, A. Mohan Babu, T. Suhasini, L. Rama Moorthy, Photoluminescence properties of Sm^{3+} in LBTAf glasses, *J. Lumin.* 129 (2009) 363–369.
- [147] J. Yang, B. Zhai, X. Zhao, Z. Wang, H. Lin, Radiative parameters for multi-channel visible and near-infrared emission transitions of Sm^{3+} in heavy-metal-silicate glasses, *J. Phys. Chem. Solids.* 74 (2013) 772–778.
- [148] H.L. X. L. Zhang, M. Liu, X. Zhao, Near-Infrared Emissions of Sm^{3+} in $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-BaO-PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Glasses, *Adv. Mater. Res.* 476–478 (2012) 1121.
- [149] S. Arunkumar, K. Marimuthu, Concentration effect of Sm^{3+} ions in $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ glasses – Structural and luminescence investigations, *J. Alloys Compd.* 565 (2013) 104–114.
- [150] F. Zhang, Z. Bi, A. Huang, Z. Xiao, Luminescence and Judd-Ofelt analysis of the Pr^{3+} doped fluorotellurite glass, *J. Lumin.* 160 (2015) 85–89.
- [151] S. Mahlik, A. Lazarowska, M. Grinberg, T.-C. Liu, R.-S. Liu, Luminescence spectra of $\beta\text{-SiAlON/Pr}^{3+}$ under high hydrostatic pressure, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 13181–13186.