

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



**MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DE CURSO
(MCC)**

TÍTULO: “Preparação e caracterização de vidros contendo nanopartículas de Ag.”

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Nalin

Orientada: Bruna Andressa Bregadiolli

BAURU - SP

DEZEMBRO / 2009

Bruna Andressa Bregadioli

“Preparação e caracterização de vidros contendo nanopartículas de Ag.”

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Nalin

Bauru

2009

Bruna Andressa Bregadiolli

“Preparação e caracterização de vidros contendo nanopartículas de Ag.”

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Licenciado em Química.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcelo Nalin

Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes

Dra. Alejandra Hortencia Miranda González

Bauru, 3 de dezembro de 2009

Dedico este trabalho aos meus pais, Amadeu e Maria Helena, pelo amor e pelo apoio incondicional e a meu orientador Dr. Marcelo Nalin, por toda ajuda e confiança.

"Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre."

Marie Curie

RESUMO

Este trabalho consiste na preparação e caracterização de vidros contendo metais de transição nobres e no estudo das propriedades ópticas desses materiais. Os vidros foram preparados pelo processo de choque térmico seguido de tratamento térmico e polimento dos monólitos. A caracterização estrutural dos vidros foi feita usando análise térmica diferencial, difração de raios X e espectroscopias Raman e infravermelho, enquanto que as propriedades ópticas foram estudadas por UV-Vis e espectroscopia M-Lines. Os resultados preliminares demonstraram que a cor do vidro é dependente tanto da concentração de prata como da temperatura de fusão da mistura. Tratamentos térmicos controlados foram utilizados para induzir a cristalização de nanopartículas de Ag no interior dos vidros. O estudo da cristalização foi acompanhado por microscopia eletrônica, por espectroscopia na região do UV-Vis e difração de raios X. Dados de difração de elétrons, bem como, de análise química, EDX, foram obtidos utilizando MET. Pode se comprovar assim, que a porcentagem atômica de Ag é maior sobre a nanopartícula. Dados de difração de raios X indicam a cristalização de AgCl de forma cúbica. Entretanto, no restante do material, que é amorfo e envolve a partícula, também encontra-se prata, mostrando que uma parte ainda continua na forma iônica.

PALAVRAS CHAVE: vidros, prata, nanopartículas

ABSTRACT

This work consists of preparation and characterization of glasses containing transition noble metals and the study of optical properties of such materials. The glasses were prepared by quenching of the glass melt followed by heat treatment and polishing of the monoliths. The structural characterization of glasses was made using differential thermal analysis, X-ray, Raman and infrared spectroscopies, while the optical properties were studied by UV-Vis and M-Lines spectroscopies. Preliminary results have shown that the color of the glasses is dependent on both concentration of silver and the melting temperature of the melt. Controlled heat treatments have been used to induce the crystallization of Ag nanoparticles within the glass. The study of crystallization was accompanied by electron microscopy and UV-Vis spectroscopy. Data from electron diffraction, as well as chemical analysis, EDX, were obtained using a transmission electron microscope. EDX data have shown that the atomic percentage of Ag is higher on the nanoparticle. X-ray diffraction was used in order to characterize the composition of the crystals and cubic AgCl was identified as the main crystallized nanophase obtained after annealing.

KEYWORDS: glasses, silver, nanoparticles

Lista de Figuras

Figura 1 – Análise térmica dos vidros do sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-AgCl}$	15
Figura 2 – Variação de T_g e do parâmetro de estabilidade em função da concentração de AgCl	16
Figura 3 – Difração de raios X da amostra vítrea B25Ag comparada com os dados da referência cristalina do AgCl obtidos a partir da base de dados Ruff (ref. 050360).	17
Figura 4 – Espectros na região do Infravermelho para as diferentes composições vítreas	18
Figura 5 – Espectros na região do infravermelho para os compostos cristalinos a) WO_3 e b) SbPO_4	19
Figura 6 – Espectros Raman dos compostos de referência SbPO_4 e WO_3	21
Figura 7 – Espectros Raman para as amostras	22
Figura 8 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para as diferentes composições vítreas	24
Figura 9 – Variação da cor dos vidros em função da temperatura de <i>casting</i>	25
Figura 10 – Espectros dos vidros contendo 10 % em mol de AgCl que foram preparados com diferentes temperaturas de <i>casting</i> e tratados termicamente por 4h na mesma temperatura.	25
Figura 11 – Variação do índice de refração dos vidros com o aumento da concentração de AgCl	28
Figura 12 – Espectros dos vidros contendo 10 % em mol de AgCl , sem tratamento térmico e tratados termicamente na mesma temperatura com variação do tempo.	29
Figura 13 – Microscopia eletrônica de transmissão da amostra B10Ag.....	30
Figura 14 – Microscopia eletrônica de transmissão da amostra B10Ag.....	31

Figura 15 – a) Microscopia eletrônica de alta resolução das nanopartículas no interior do vidro B10Ag tratado por 240 min a 450 °C. b) Microscopia com maior aumento da mesma partícula, possibilitando a observação dos planos cristalinos.....	31
Figura 16 – a) Detalhe dos planos cristalinos presentes nas nanopartículas e b) Difração de elétrons obtida para a partícula, confirmando a cristalinidade da mesma.	32
Figura 17 – a) Posições escolhidas para a obtenção das análises químicas por EDS. b) Análise química obtida sobre a nanopartícula cristalina. c) Análise química obtida fora da partícula cristalina.	33
Figura 18 – Difratoogramas de raios X obtidos para a amostra B10Ag a temperatura ambiente e após intervalos de 1 h entre cada medida a 450 °C.....	35
Figura 19 – Difratoogramas de raios X obtidos para a amostra B15Ag a temperatura ambiente e após intervalos de 1 h entre cada medida a 500 °C.....	36
Figura 20 – Difratoogramas de raios X obtidos para a amostra B20Ag a temperatura ambiente e após intervalos de 1 h entre cada medida a 500 °C.....	36
Figura 21 – Comparação entre os difratogramas das três amostras.....	37
Figura 22 – Comparação entre a amostra B20Ag tratada termicamente por 5 h a 500 °C com o difratograma do AgCl cristalino.....	38

Lista de Tabelas

Tabela I – Composições e temperaturas características para o sistema binário	15
Tabela II – Atribuições das vibrações na região do infravermelho e de deslocamento Raman para os compostos de referência e para os vidros.	23
Tabela III– Variação do índice de refração para as amostras vítreas	27
Tabela IV	34
Tabela V	34
Tabela VI.....	34
Tabela VII.....	34

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTOS	3
2.1 Sistema vítreo WO₃-SbPO₄-PbO	3
2.2 Nanopartículas de Ag.....	5
2.3 Técnicas de caracterização.....	7
2.3.1 Difração de Raios X	7
2.3.2 Análise Térmica	7
2.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho	8
2.3.4 Espectroscopia Raman.....	9
2.3.5 Espectroscopia na Região do Ultravioleta.....	9
2.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão	10
3 OBJETIVO DA PESQUISA	11
4 MATERIAIS E MÉTODOS	12
4.1 Preparação dos Vidros: Sistema SbPO₄-WO₃-PbO-AgCl.....	12
4.2 Caracterização dos Vidros: Sistema SbPO₄-WO₃-PbO-AgCl	12
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	14
5.1 Preparação e Caracterização dos Vidros	14
5.1.1 Análise Térmica.....	14
5.1.2 Espectroscopia na região do Infravermelho.....	17

5.1.3 Espectroscopia Raman	19
5.1.4 Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível	23
5.1.5 Espectroscopia M-Lines	27
5.2 Preparação das nanopartículas	28
6 CONCLUSÕES	39
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40
8 PERSPECTIVAS	43

1 INTRODUÇÃO

A química e a física em escala nanométrica têm experimentado um enorme desenvolvimento na última década, o qual conduz ao aparecimento de um novo campo interdisciplinar denominado "nanociência". O interesse em materiais em nanoescala advém da possibilidade de manipulação de átomos ou de um pequeno conjunto destes em uma (*quantum wells*), duas (*quantum wires*) ou em três dimensões (*quantum dots*). Nesta última estrutura, níveis de energia eletrônicos "quase-atômicos" são formados devido ao confinamento carga-transportador, tal que algumas propriedades dos materiais tornam-se governadas pelo tamanho [1-3].

O desenvolvimento de nanopartículas (NP) uniformes vem sendo intensivamente estudado devido à sua importância fundamental científica e tecnológica [4,5]. O esforço para entender o comportamento físico e químico de materiais nanoparticulados, com estruturas cada vez menores, é comparado às inúmeras tentativas para explorar suas raras e interessantes propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e químicas [6], as quais frequentemente diferem daquelas de seus respectivos sólidos estendidos e de espécies atômicas discretas ou moleculares das quais estas são derivadas [7-12].

Propriedades recentes de NP ou nanocristais (NC), como são chamadas, advém da grande fração de átomos presentes na superfície das partículas e do número finito de átomos em cada núcleo cristalino [3,12,13]. O aumento da área de superfície e as mudanças na composição química das mesmas em NC vêm sendo explorados há algum tempo a fim de otimizar a reatividade e a especificidade química de catalisadores [6,14,15]. Recentemente, o estudo dos efeitos de tamanho finito em NC de metais se intensificou com a promessa de descobrir e vincular a evolução das propriedades dos materiais com o tamanho das NP e aproveitar propriedades modernas em novos materiais e dispositivos [16-23], sendo que, também, a

possibilidade e o desafio de estabilizar fases não usuais de materiais em NC também tem gerado grande interesse [24]. NC semicondutores exibem propriedades ópticas capazes de serem sintonizadas pelo tamanho (*size-tunable*) e vem sendo empregados de maneira exploratória em dispositivos nanocompósitos e/ou nanoestruturados ópticos e eletrônicos integrados [5,25,26].

Estudos detalhados em vidros têm sido direcionados às propriedades lineares e não-lineares sendo que uma das características principais é dada pela absorção óptica na região do ultravioleta-visível, devido à ressonância de plasmons de superfície (SPR). Os principais metais utilizados são os metais de transição nobres (Au e Ag). Um dos processos utilizados para a incorporação das nanopartículas nos vidros é o processo de troca iônica seguida de tratamento térmico. Outros métodos de preparação e crescimento das nanopartículas incluem irradiação a laser ou com feixe de íons e tratamento térmico dos vidros na presença de hidrogênio [30-33]. Embora haja uma quantidade substancial de trabalhos sobre as boas propriedades não-lineares dos vidros contendo nanopartículas, principalmente de Ag [34-37], somente poucos trabalhos relatam sobre as propriedades ópticas dos vidros contendo metais nobres que foram preparados por irradiação laser ou por tratamento térmico [38-41].

Vidros contendo tungstênio e antimônio, possuem alta não-linearidade e são bons candidatos a chaveadores ópticos [42-44]. A presença de átomos grandes, com alta polarizabilidade, aumenta o índice de refração não-linear dos vidros. Desse modo, a preparação de vidros com alto índice de refração associados as propriedades singulares das nanopartículas de metais nobres é uma alternativa bem interessante para melhorar as propriedades ópticas de vidros e abre novas perspectivas de aplicações em fotônica.

2 FUNDAMENTOS

2.1 Sistema vítreo $WO_3 - SbPO_4 - PbO$

Compostos de antimônio são utilizados em uma grande variedade de materiais ópticos, incluindo filmes finos e vidros. Apesar do óxido e do fosfato de antimônio serem bons formadores vítreos, estes não são capazes de vitrificar sozinhos, sendo necessária a adição de outros óxidos para a obtenção de vidros. Como apresentam alto índice de refração (acima de 2,0), vidros à base de antimônio, podem ser utilizados em aplicações tecnológicas, tais como, limitadores ópticos e dispositivos ópticos não-lineares. Dependendo da composição, eles podem ser usados como materiais fotossensíveis, com aplicações em fotônica. Apresentam ainda boas propriedades térmicas, e alta estabilidade térmica [45].

Vidros à base de $SbPO_4-WO_3$ apresentam boa estabilidade térmica frente à cristalização e índice de refração elevado. Resultados estruturais sugerem a presença de duas redes distintas de vidro. Uma consiste em um arranjo aleatório das cadeias de fosfato com octaedros WO_6 inseridos ao longo da estrutura. A segunda é formada por uma cadeia de octaedros WO_6 , ligados em pontes, que são formados conforme a concentração de óxido de tungstênio aumenta. Estes vidros são fotossensíveis quando expostos a um laser de energia na região do visível e apresentam efeito fotocromico, o qual pode ser reversível por tratamento térmico controlado. [45]

Materiais vítreos contendo chumbo são utilizados para aplicações em fotônica e optoeletrônica devido ao fato de aumentarem o índice de refração dos vidros. PbO pode atuar como modificador vítreo facilitando a formação dos mesmos e diminuindo as temperaturas de fusão.

Assim, o sistema vítreo utilizado se mostra adequado à aplicação proposta, por possuir um alto índice de refração linear, aproximadamente 2,0, enquanto vidros a base de sílica apresentam índice de refração em torno de 1,5. O aumento do índice de refração também pode ser conseguido devido à presença de nanopartículas de Ag.

2.2 Nanopartículas de Ag

Nanopartículas de prata foram utilizadas no passado para mudar a coloração dos vidros, e recentemente, vêm sendo incorporadas a matrizes vítreas para melhorar as propriedades fotossensíveis e ópticas destes novos materiais [46].

Existem duas metodologias convencionais para a incorporação de prata nos vidros:

- Fusão: onde a prata em forma de cloreto, óxido ou nitrato é misturada aos pós e fundida juntamente a matriz vítrea.
- Troca iônica: onde uma lâmina ou vidro que contenha outro íon metálico é colocada em contato com um líquido fundido contendo prata a alta temperatura.

O tratamento térmico controlado tem se mostrado um método fácil para crescer nanopartículas de prata em vidros visando aplicações práticas [47].

O crescimento das nanopartículas pode ser feito por tratamento térmico controlado do vidro em temperaturas determinadas previamente por análise térmica. O crescimento é controlado variando-se a temperatura ou o tempo de tratamento. Nanopartículas em vidros também podem ser obtidas através de irradiação, onde a amostra é irradiada por um laser de energia controlada, de forma que, a energia do laser esteja acima da borda de absorção do vidro, fazendo com que seja possível a interação da luz com o material e permitindo assim a redução do íon Ag^+ para Ag^0 .

A presença das nanopartículas gera o efeito de plasmons de superfície. Este efeito se deve ao fato dos átomos em nanopartículas estarem na sua grande maioria, presentes na superfície das partículas e quando estes entram em contato com a luz, esta induz uma vibração coletiva de seus elétrons mais externos.

Este efeito é utilizado para algumas aplicações em óptica, utilizando como base, vidros à base de sílica, porém para algumas aplicações é necessário um índice de refração maior, onde, pode ser empregado o vidro estudado neste trabalho.

2.3 Técnicas de caracterização

2.3.1 Difração de Raios X

Os raios X são radiações eletromagnéticas que possuem elevadas energias e curtos comprimentos de onda. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração deste feixe se dispersa, ou se espalha, em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe [48].

Utilizados para determinar as características amorfas das novas composições vítreas e verificar a ausência de fases cristalinas indesejadas, os difratogramas são geralmente obtidos pelo método de pó (vidros triturados) e na faixa de 2θ compreendida entre 04 a 70 °, utilizando radiação $K\alpha$ do cobre.

2.3.2 Análise Térmica

Utilizada para determinar as temperaturas características dos vidros (T_g , temperatura de transição vítrea, T_x , temperatura do início da cristalização, T_p , temperatura do máximo de cristalização e T_m , temperatura de fusão). Estas temperaturas são de extrema importância no estudo das propriedades dos vidros. Monolitos vítreos quando preparados possuem tensões internas que os deixam com baixa resistência mecânica, em outras palavras, são quebradiços (devido ao processo de choque térmico ao qual são submetidos). A técnica utilizada para eliminar essas tensões é chamada de recozimento e consiste em fazer um tratamento térmico do vidro, aproximadamente 10 °C, abaixo da T_g durante um período de duas horas ou mais dependendo da composição.

Além disso, a análise térmica nos fornece o parâmetro utilizado para estimar a estabilidade vítrea, chamado ΔT ($T_x - T_g$) que simplesmente significa que quanto maior a diferença, mais estável, ou em outras palavras, mais difícil será a cristalização do vidro.

Duas técnicas podem ser empregadas, DSC (calorimetria exploratória diferencial) ou DTA (análise térmica diferencial), e a faixa de temperatura analisada pode variar de 100 a 1200 °C.

A análise térmica também fornecerá os dados necessários para a escolha da temperatura ideal de tratamento térmico para o crescimento das nanopartículas, pois esta deve ser acima da temperatura de transição vítrea, região onde os átomos possuem maior mobilidade e podem se aproximar formando aglomerados nas dimensões desejadas.

2.3.3 - Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia vibracional no infravermelho é uma técnica utilizada para a análise e caracterização das unidades estruturais dos compostos, e se baseia nas frequências vibracionais de cada grupo presente no composto [49].

As bandas formadas no espectro ocorrem devido à absorção da radiação infravermelha, sendo que cada grupo absorve uma frequência selecionada desta radiação. A radiação absorvida corresponde às frequências vibracionais abrangidas pelo estiramento e deformação do ângulo de ligação pela maioria dos compostos covalentes.

No processo de absorção, estas frequências de radiação infravermelha, se combinam com a frequência vibracional natural do grupo em questão, são absorvidas, e esta energia serve para aumentar a amplitude do movimento vibracional da ligação da molécula.

Esta técnica é utilizada para auxiliar na caracterização estrutural dos vidros. A região analisada pela espectroscopia na região do infravermelho está entre 400 e 4000 cm^{-1} , podendo eventualmente fornecer informações até 200 cm^{-1} .

2.3.4 Espectroscopia Raman

O espectro Raman é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide numa molécula [50]. Embora, como resultado a molécula possa passar de um estado vibracional para outro, o fenómeno é fisicamente diferente da absorção de radiação na região do infravermelho e deve-se esperar que as regras de seleção sejam diferentes das consideradas para aquela técnica.

No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, diferentemente do infravermelho em que se considera o momento dipolar intrínseco, ou melhor, a variação deste momento com a vibração. Ambas as técnicas auxiliam na determinação estrutural dos vidros. A região analisada neste trabalho pela espectroscopia Raman está compreendida entre 100 e 2000 cm^{-1} .

2.3.5 Espectroscopia na Região do Ultravioleta

A presença de nanopartículas de metais nobres é caracterizada pelo aparecimento de uma banda de absorção na região do UV-Visível. A energia da banda está intrinsecamente ligada ao tamanho das nanopartículas e o aumento ou diminuição do tamanho leva a um deslocamento para maiores ou menores energias.

No caso do estudo de fotossensibilidade dos vidros a escolha do laser depende do espectro de absorção do vidro, pois este tendo comprimento de onda abaixo da energia da borda de absorção dos vidros não são muito eficientes para a cristalização de fases nanométricas. As regiões normalmente analisadas estão compreendidas entre 200 e 2000 nm.

2.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Essa técnica fornece imagens altamente magnificadas do material e permite visualizar a presença de partículas com dimensões nanométricas. A microscopia eletrônica também permite obter informações referentes a composição química do vidro empregando a técnica de difração de elétrons (EDX) usando o microscópio de transmissão.

3 OBJETIVO DA PESQUISA

O objetivo desta proposta de pesquisa é preparar e caracterizar novas composições vítreas a base de tungstênio e antimônio contendo metais nobres, especificamente Ag. Estudar as propriedades estruturais e ópticas desses novos materiais, e também estudar o crescimento de nanopartículas metálicas por tratamento térmico controlado e a sua influência nas propriedades destes vidros.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação dos Vidros: Sistema $SbPO_4-WO_3-PbO-AgCl$

Os vidros foram preparados a partir dos óxidos WO_3 (Aldrich 99%), PbO (Synth 98%), $SbPO_4$ e do cloreto $AgCl$ (Synth 98%). O fosfato de antimônio foi preparado em nosso laboratório e o procedimento para sua síntese foi publicado anteriormente por M. Nalin e colaboradores [51]. Depois de calculadas as quantidades estequiométricas para cada composição vítrea, os produtos foram pesados e misturados com o auxílio de um almofariz de ágata. Posteriormente, os pós foram colocados em um cadinho de platina, na forma de copo, o qual foi levado ao forno para fusão. As temperaturas de fusão dependem das composições estudadas e podem variar entre 840 e 1100 °C. As misturas foram mantidas nestas temperaturas por 20 minutos e em determinadas composições a temperatura foi diminuída para que o líquido fosse vertido em um molde de latão pré-aquecido 10 °C abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g , e deixado nessa temperatura durante 3h para recozimento. Esta etapa serve para eliminar as tensões residuais devido ao choque térmico e assim melhorar as propriedades mecânicas dos vidros. Após o recozimento o forno é desligado e deixa-se esfriar até atingir a temperatura ambiente.

As amostras vítreas são então polidas com intuito de eliminar imperfeições superficiais e melhorar a qualidade óptica dos monolitos.

4.2 Caracterização dos Vidros: Sistema $SbPO_4-WO_3-PbO-AgCl$

As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram obtidas utilizando um equipamento 2910 da TA Instrumentos. As amostras vítreas foram trituradas em almofariz de

ágata, colocadas em panelinhas de alumínio e aquecidas com velocidade de 10 °C/min em atmosfera de N₂. O erro estimado na determinação das temperaturas características é de ± 2 °C para T_g e T_x e 1 °C para T_p.

Os espectros na região do ultravioleta-visível-infravermelho próximo foram obtidos usando um equipamento Cary 5000 da Varian. A região estudada se estende de 2000 a 350 nm.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos dos vidros desgregados dispersos em pastilhas de KBr. Os espectros foram obtidos com um equipamento Perkin Elmer FT-IR-Spectrometer Spectrum 2000 na faixa de comprimento de onda de 400-4000 cm⁻¹.

Os vidros foram caracterizados por espectroscopia Raman usando um equipamento LabRAM da Jobin-Yvon com comprimento de onda de 632 nm e feixe de 1 μm de diâmetro (micro Raman). Os espectros foram obtidos na faixa de energia compreendida entre 100 e 1800 cm⁻¹.

Com o intuito de ajudar na identificação da fase nanométrica, os vidros foram submetidos à difratometria de raios X. Os difratogramas foram obtidos em diferentes tempos de tratamento térmico. O equipamento usado foi um difratômetro X Shimadzu XD-3A com acessório de aquecimento.

As microscopias eletrônicas foram obtidas usando dois microscópios. Na UFSCar foi utilizado o microscópio de transmissão Philips CM 120 mV. No LNLS as microscopias foram obtidas usando o microscópio JEM 2100 ARP sendo que o mesmo equipamento também possibilita as análises químicas por espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDS, Thermo-Noran), o qual possui um detector de Si(Li) de 30 mm², resolução em energia de 143 eV e janela ultrafina de Norvar possibilitando análises pontuais com sondas de 1,5 a 25 nm de diâmetro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Preparação e Caracterização dos Vidros

5.1.1 Análise Térmica

O tamanho das nanopartículas depende de vários fatores, como a facilidade de difusão dos íons de prata pela matriz vítrea, da temperatura e do tempo de tratamento. Estes dois últimos fatores podem ser muito bem controlados, baseando-se principalmente nas curvas de análise térmica dos vidros.

As amostras vítreas foram estudadas por análise térmica (DSC) para determinação das temperaturas características.

O sistema vítreo estudado neste trabalho foi o $1-x(0,5\text{WO}_3-0,3\text{SbPO}_4-0,2\text{PbO})-x\text{AgCl}$, com $0 \leq x \leq 0,25$ (em % molar). Essa composição foi escolhida visando principalmente a obtenção de vidros contendo altos valores de índice de refração. Outro aspecto interessante é que vidros contendo grande concentração de tungstênio também são conhecidos por apresentarem propriedades fotossensíveis reversíveis [52] e que poderão ser estudadas posteriormente. As curvas de DSC são mostradas na Figura 1.

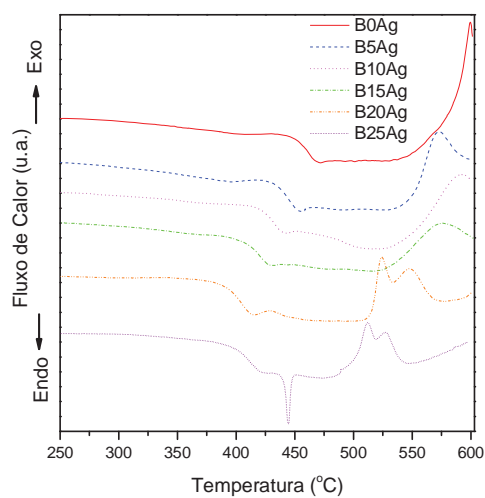


Figura 1 – Análise térmica dos vidros do sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-AgCl}$

A Tabela I resume as concentrações, assim como, as temperaturas características dos vidros e o parâmetro de estabilidade para cada composição

Tabela I – Composições e temperaturas características para o sistema binário

<i>Amostra</i>	<i>Composição</i>				<i>Temperaturas características</i>			<i>Tx-Tg</i>
	<i>WO₃</i>	<i>SbPO₄</i>	<i>PbO</i>	<i>AgCl</i>	<i>Tg</i>	<i>Tx</i>	<i>Tp</i>	
<i>B0Ag</i>	50	30	20	-	451	580	~600	129
<i>B5Ag</i>	47,5	28,5	19	5	433	551	565	118
<i>B10Ag</i>	45	27	18	10	422	547	590	125
<i>B15Ag</i>	42,5	25,5	17	15	408	533	575	125
<i>B20Ag</i>	40	24	16	20	389	516	524	127
<i>B25Ag</i>	37,5	22,5	15	25	390	500	512	110

A variação da temperatura de transição vítrea, bem como, do parâmetro de estabilidade para as diversas composições podem ser melhor visualizadas na Figura 2.

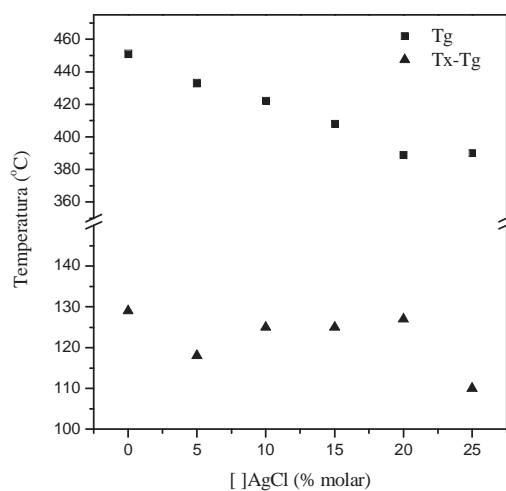


Figura 2 – Variação de Tg e do parâmetro de estabilidade em função da concentração de AgCl

Como podemos observar, a Tg, temperatura de transição vítrea diminui com o aumento da concentração de AgCl até o limite de 20 % em mol de cloreto, porém, para concentrações maiores Tg permanece constante. Da mesma maneira, o parâmetro de estabilidade, Tx – Tg, se mantém praticamente constante até a amostra B20Ag (ver Tabela I) e diminui para a amostra contendo 25 % em mol de AgCl. Um fato curioso na curva da amostra B25Ag é o aparecimento de um pico endotérmico em aproximadamente 445 °C o que indica a fusão de uma fase cristalina, heterogênea à composição vítrea. De fato, a temperatura de fusão do AgCl cristalino é de 445 °C [53], mostrando que a solubilidade do cloreto na matriz vítrea atinge um máximo próximo da concentração de 20 % de AgCl. Os dados de difração de raios X comprovam a presença da fase cristalina cúbica referente ao mineral clorargirita (AgCl), como pode ser observado na Figura 3. Entretanto, vale a pena ressaltar que se trata da formação de uma vitrocerâmica, uma vez que pudemos observar a presença da transição vítrea por DSC.

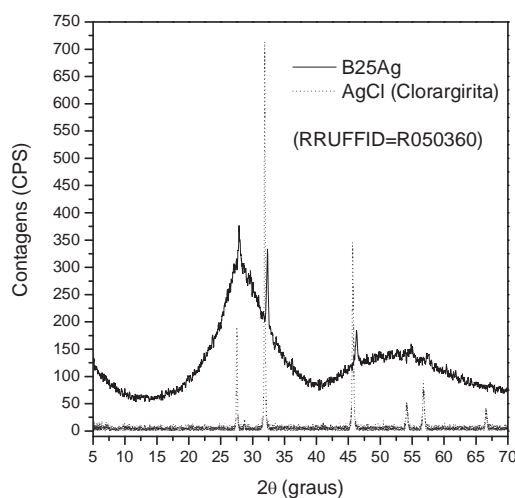


Figura 3– Difração de raios X da amostra vítrea B25Ag comparada com os dados da referência cristalina do AgCl obtidos a partir da base de dados Ruff (ref. 050360).

5.1.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho tem como intuito analisar a possível formação de novas ligações entre as substâncias que compõe os vidros. As curvas obtidas podem ser observadas na Figura 4. As atribuições das bandas foram feitas com base nos espectros dos compostos cristalinos, os quais podem ser observados na Figura 5a (WO_3) e 5b (SbPO_4). Os espectros de infravermelho do PbO e do AgCl não foram relacionados uma vez que as vibrações do Pb-O ocorrem em 505 cm^{-1} e são de baixa intensidade e provavelmente estão encobertas pelas vibrações do SbO_3 e PO_4 que ocorrem em 593 e 473 cm^{-1} respectivamente e o AgCl é iônico e não apresenta vibrações nesta região do espectro.

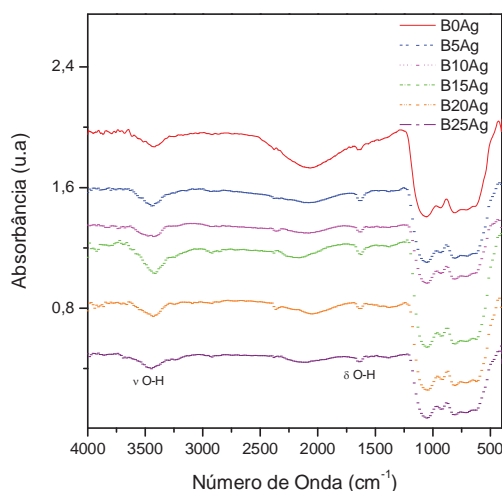


Figura 4 – Espectros na região do Infravermelho para as diferentes composições vítreas

Como podemos notar, praticamente não há variação entre os espectros. Isto se deve ao fato que a relação entre os compostos WO_3 , SbPO_4 e PbO não varia em decorrência do aumento da concentração de AgCl e como deveríamos esperar não há vibrações referentes ao cloreto nesta faixa espectral. Estes dados indicam que o cloreto de prata entra na forma iônica Ag^+ e Cl^- ocupando os interstícios da matriz vítrea sem que haja ligações químicas com os outros componentes que formam o vidro. Esta afirmação está em acordo com os dados de análise térmica que mostram que existe uma concentração máxima de AgCl que pode ser incorporada à matriz. No caso, a amostra contendo 25% de AgCl apresenta um evento endotérmico característico de uma fusão (fusão do AgCl , como discutido no item anterior) mostrando que o excesso de AgCl não se dissolve na matriz vítrea.

O óxido de tungstênio é caracterizado por duas bandas principais, 775 e 820 cm^{-1} , que são atribuídas ao estiramento dos octaedros WO_6 em rede. O fosfato de antimônio é caracterizado por dois grupos de vibrações; um a baixa ($<650\text{ cm}^{-1}$) e outro a alta energia ($>990\text{ cm}^{-1}$). As atribuições para essas bandas já foram bem discutidas em [45].

Nos vidros podemos observar bandas mais largas que nos cristais o que dificulta a atribuição individual das mesmas, entretanto, o fato importante a notar é que a incorporação

do AgCl não altera a forma dos espectros. As bandas em, aproximadamente, 1640 e 3400 cm^{-1} correspondem, respectivamente, a deformação H-O-H e ao estiramento O-H da água adsorvida na superfície do pó dos vidros e podendo também ser proveniente do KBr usado para suportar os pós.

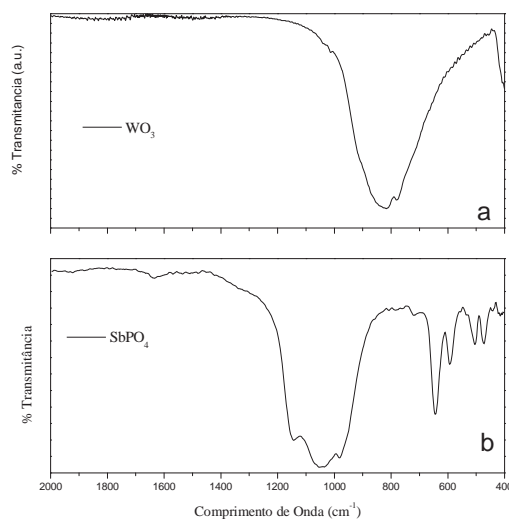


Figura 5 – Espectros na região do infravermelho para os compostos cristalinos a) WO_3 e b) SbPO_4 .

Os dados obtidos por espectroscopia Raman também indicam o mesmo comportamento observado no infravermelho e são discutidos abaixo.

5.1.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman fornece informações vibracionais e estruturais que podem ser importantes na interpretação ou na elaboração de um modelo estrutural dos vidros, assim como, pode fornecer evidências de possíveis contaminações ou da formação e/ou ruptura de ligações dos compostos presentes e é usada como ferramenta complementar ao infravermelho. A atribuição das vibrações observadas para os vidros foram feitas com base nas curvas dos compostos cristalinos e dados da literatura. O óxido de tungstênio possui grupo espacial $P2_{1/n}$ [45] e é constituído por octaedros WO_6 distorcidos, onde todos os vértices estão ligados a outros octaedros, formando uma rede cristalina tridimensional. Conseqüentemente, WO_3 não

possui nenhuma ligação W-O terminal (W-O⁻ ou W=O) e é formado, portanto de pontes W-O-W. Seu espectro Raman, mostrado na Figura 6, apresenta duas bandas, uma em 810 e outra em 720 cm⁻¹, que são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico da vibração W-O-W respectivamente e outras duas vibrações de menor intensidade em 330 e 280 cm⁻¹ atribuídas a deformação dos octaedros WO₆ [45]. O espectro Raman do SbPO₄ possui nove componentes espectrais. As três de maior energia podem ser atribuídas aos estiramentos assimétricos (1051 e 974 cm⁻¹) e simétrico (934 cm⁻¹) das unidades PO₄. As vibrações na região central do espectro (622 e 581 cm⁻¹) são atribuídas aos modos de deformação assimétrica do grupo PO₄, enquanto que, a banda em 475 cm⁻¹ pode ser atribuída ao modo de deformação simétrico. Todos os modos acima citados estão provavelmente acoplados com o estiramento Sb-O-P. Em 544 cm⁻¹ pode ser observada a vibração de deformação simétrica do grupo SbO₄, enquanto as vibrações presentes na região de menor energia (353 e 213 cm⁻¹) podem ser atribuídas aos modos de grupo do fosfato de antimônio. A fase tetragonal do PbO é caracterizada por 2 vibrações sendo o estiramento Pb-O encontrado em 333 cm⁻¹ e a deformação em 145 cm⁻¹ [54].

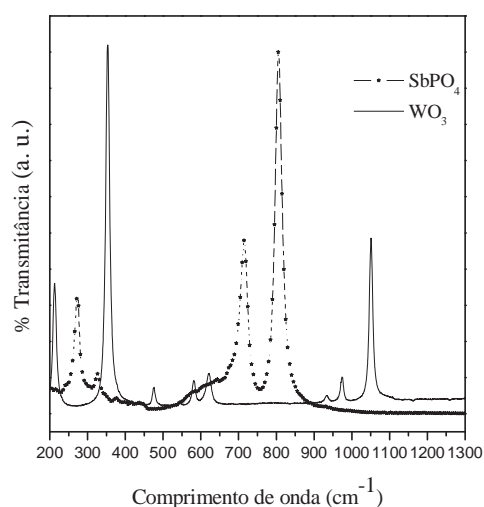


Figura 6– Espectros Raman dos compostos de referência SbPO_4 e WO_3

Como podemos observar na Figura 7, os espectros Raman das amostras vítreas apresentam duas bandas largas, uma de baixa ($300 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e outra de mais alta energia ($600 - 1000 \text{ cm}^{-1}$). A banda de alta energia apresenta uma absorção principal na região de 909 cm^{-1} e outra em aproximadamente 820 cm^{-1} . A primeira absorção vem sendo atribuída à formação de ligações do tipo W-O^- [45] enquanto que a segunda pode ser atribuída ao estiramento simétrico da vibração W-O-W . Assim como observado nos espectros na região do infravermelho, os espectros de deslocamento Raman para os vidros contendo diferentes concentrações de AgCl não apresentam variações na posições das vibrações e nem alterações da intensidade das bandas o que pode indicar que a adição do cloreto não influencia na estrutura da matriz e que os íons Ag^+ e Cl^- ocupam posições intersticiais na estrutura. Entretanto, estudos mais específicos devem ser realizados para comprovar essa afirmação.

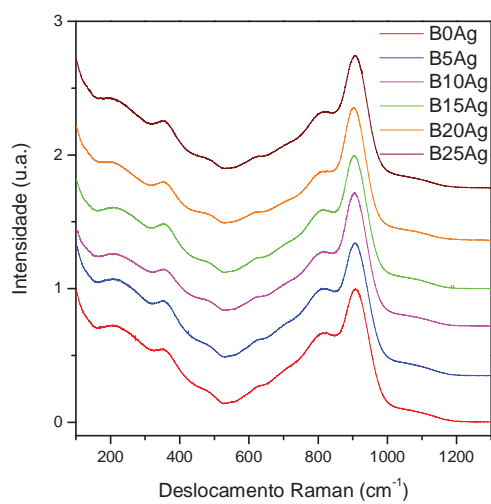


Figura 7– Espectros Raman para as amostras

A Tabela II resume as atribuições feitas para os espectros de infravermelho, bem como para os espectros Raman dos compostos de referência e para as composições vítreas contendo diferentes concentrações de AgCl.

Tabela II – Atribuições das vibrações na região do infravermelho e de deslocamento Raman para os compostos de referência e para os vidros.

<i>SbPO₄</i>		<i>WO₃</i>		<i>Vidros</i>	
<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>	<i>IV</i>	<i>Raman</i>
1140 v_{as} PO ₄	1051 v_{as} PO ₄	816	810 v_{as} WOW	~1061	~360
1068 v_{as} PO ₄	974 v_{as} PO ₄	778	720 v_s WOW	~930	~492
1035 v_{as} PO ₄	934 v_s PO ₄		330 δ WO ₆	~812	~630
990 v_s PO ₄	622 δ_{as} PO ₄		280 δ WO ₆	~714	~811
643 δ_{as} POSb	581 δ_{as} PO ₄			~619	~910
593 v_{as} Sb–O	544 δ_s SbO ₃			~469	
473 δ_s PO ₄	475 δ_s PO ₄				
440 δ_{as} Sb–O	353 grupo				
	213 grupo				

5.1.4 Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível

A espectroscopia UV-Vis foi usada para determinar a borda de absorção dos vidros. As propriedades ópticas na região do visível são dominadas pelo limite de absorção que é comumente chamado de energia de "band gap", E_g . Para frequências menores que E_g/\hbar , onde \hbar é a constante de Plank dividida por 2π , o material é essencialmente transparente, uma vez que não existem elétrons livres presentes e, portanto, nenhuma transição interbanda pode ser excitada. Entretanto, quando a energia do fóton é da mesma ordem do band gap transições interbandas começam a ocorrer. Para fótons com energia levemente superiores a E_g o

coeficiente de absorção α pode ser descrito por: $\hbar\omega\alpha \propto (\hbar\omega - E_g)^\eta$, onde $\hbar\omega$ é a energia do fóton e o expoente η depende do tipo de transição óptica na região do band gap. Para energias próximas ao ultravioleta as propriedades ópticas são governadas por transições interbandas.

O vidro de composição $50\text{WO}_3\text{-}30\text{SbPO}_4\text{-}20\text{PbO}$, usado como matriz para a incorporação da prata possui coloração amarela (amostra nomeada “B0Ag”). A incorporação de AgCl a essa composição pode ser acompanhada de uma mudança na coloração do vidro. Como pode ser observado na Figura 8, os vidros contendo concentrações de Ag superiores a 20 % em mol são vermelhos e os espectros são caracterizados pelo aparecimento de uma banda de absorção em 515 nm (B20Ag) e de uma banda larga que se estende desde o infravermelho próximo até o UV para a composição B25Ag.

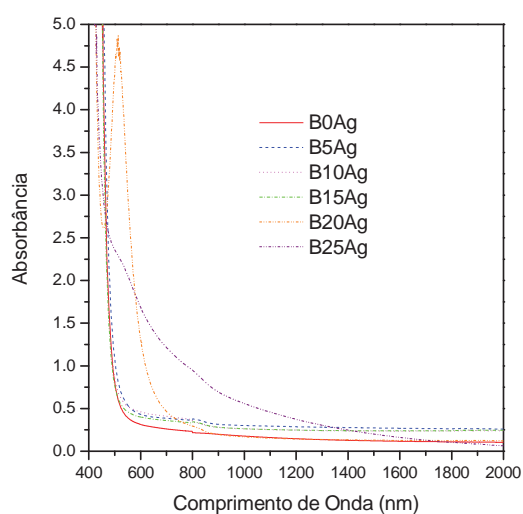


Figura 8 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para as diferentes composições vítreas

Foi observado que a coloração das amostras depende fortemente da temperatura na qual o líquido é retirado do forno antes de ser colocado no molde para tratamento térmico (processo chamado de *casting*). Assim, foi realizado um estudo para avaliar a variação da cor dos vidros em função da temperatura de *casting*. A coloração pode variar de amarelo até

marrom dependendo da temperatura do líquido. A Figura 9 mostra uma fotografia das amostras contendo 10% em mol de AgCl obtidas em diferentes temperaturas.

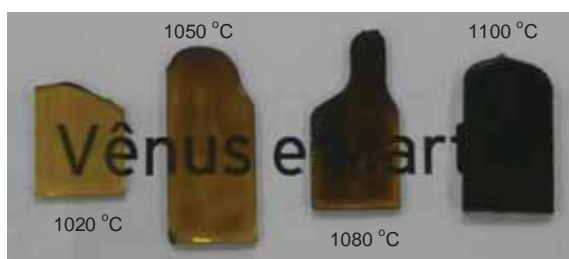


Figura 9 – Variação da cor dos vidros em função da temperatura de *casting*.

Como podemos observar na Figura 9, a coloração das amostras com *casting* superiores a 1020 °C apresentam heterogeneidades na coloração. Estes vidros também foram estudados por espectroscopia na região do UV-Vis e os espectros obtidos podem ser observados na Figura 10.

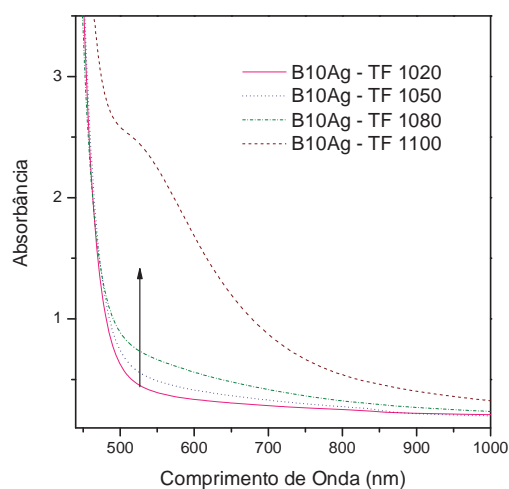


Figura 10 - Espectros dos vidros contendo 10 % em mol de AgCl que foram preparados com diferentes temperaturas de *casting* e tratados termicamente por 4h na mesma temperatura.

Estes resultados evidenciam que a coloração final do vidro é influenciada termodinamicamente pela temperatura de preparação dos vidros. Sabemos a partir de estudos prévios [52], que vidros à base de molibdênio e tungstênio podem mudar de coloração dependendo das condições de preparação. Os resultados observados neste trabalho mostram o

mesmo mecanismo reportado em [52], e estão relacionados a um mecanismo de oxido-redução envolvendo os íons de tungstênio em altas temperaturas. O modelo proposto sugere que o abaixamento da temperatura promove um deslocamento do equilíbrio ($W^{6+} \leftrightarrow W^{5+}$) na direção da espécie mais oxidada (W^{6+}) enquanto que uma temperatura mais elevada desloca o equilíbrio para a formação da espécie reduzida (W^{5+}). Por essa razão, leis de equilíbrio químico podem ser usadas para sugerir que a oxidação de espécies W^{5+} para espécies W^{6+} é um fenômeno exotérmico. Quando a temperatura do líquido é diminuída o sistema tende a deslocar o equilíbrio para promover uma reação exotérmica e minimizar a perturbação. Por outro lado o aumento da temperatura de fusão pode ser minimizada por uma reação endotérmica com a formação de espécies do tipo W^{5+} e conseqüentemente de vidros coloridos. Entretanto, vale ressaltar que a matriz vítrea utilizada neste trabalho não apresenta o fenômeno acima descrito. O fenômeno de mudança de cor apenas ocorre para as amostras vítreas contendo AgCl. Assim, supomos que a prata possa estar envolvida no processo facilitando o deslocamento do equilíbrio descrito acima para o lado da formação da espécie reduzida. Entretanto, não descartamos a formação de nanopartículas de prata, uma vez que a coloração das amostras são bem diferentes daquelas observadas por [52], e ocorre o aparecimento de uma banda de absorção característica, que pode ser atribuída à presença de nanopartículas em vidros na região de 515 nm. O aparecimento de nanopartículas metálicas de Ag em vidros já foi reportada na literatura e observa-se que dependendo da matriz vítrea o pico responsável pela absorção de plasmons das nanopartículas pode variar de 420 nm em vidros de sílica [41] até 500 nm em vidros teluretos [55].

5.1.5 Espectroscopia M-Lines

A espectroscopia M-lines foi usada para medir o índice de refração dos vidros em três comprimentos de onda distintos, 543, 632 e 1550 nm. A Figura 11 mostra a variação do índice de refração nos três comprimentos de onda estudados para as diferentes composições vítreas, onde observamos que o aumento da concentração de AgCl aumenta o índice de refração dos vidros a partir da amostra B0Ag (2,1016) até a amostra B20Ag (2,1118) e para o aumento posterior B25Ag os valores dos índices nos três comprimentos de onda diminuem. Este fato deve estar relacionado à saturação da composição vítrea pelo cloreto, fato que foi relatado na discussão das propriedades térmicas e caracterizado pelo aparecimento do pico de fusão nas análises de DSC.

Os valores de índice de refração medidos nos três comprimentos de onda são mostrados na Tabela III.

Tabela III– Variação do índice de refração para as amostras vítreas

<i>Amostra</i>	<i>543 nm</i>	<i>632 nm</i>	<i>1550nm</i>
	<i>TE</i>	<i>TE</i>	<i>TE</i>
<i>B0Ag</i>	2.0933	2.0673	2.0058
<i>B5Ag</i>	2.1016	2.0749	2.0134
<i>B10Ag</i>	2.1067	2.0795	2.0178
<i>B15Ag</i>	2.1071	2.0806	2.0195
<i>B20Ag</i>	2.1118	2.0847	2.0228
<i>B25Ag</i>	2.1016	2.0749	2.0134

Entretanto, como podemos observar, os valores de índice de refração lineares são elevados e superiores a 2,00.

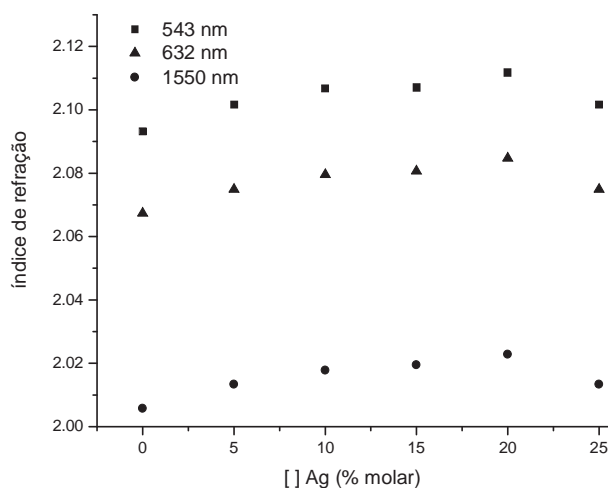


Figura 11– Variação do índice de refração dos vidros com o aumento da concentração de AgCl

5.2 Preparação das nanopartículas

Com o intuito de estudar a cinética de crescimento de nanopartículas metálicas nos vidros, uma série de tratamentos térmicos foram realizados na amostra contendo 10% em mol de AgCl. Neste caso a amostra B10AgST representa a amostra obtida usando o *casting* de menor temperatura e apresenta coloração amarela. A temperatura de tratamento térmico foi escolhida com base nos dados de análise térmica e escolheu-se uma temperatura de 30° acima da Tg. Esta temperatura foi escolhida, pois acima da Tg o processo de difusão da prata pode ser aumentado. Como podemos observar na Figura 12, o tratamento térmico de uma amostra vítrea por 15 minutos já promove o aparecimento da banda de absorção na região de 515 nm. Tratamentos térmicos por tempos superiores promovem um aumento da intensidade da banda.

Assim, como discutido no caso do estudo variando-se a temperatura de *casting*, a variação da cor do vidro pode estar ligada à formação de nanopartículas metálicas de prata.

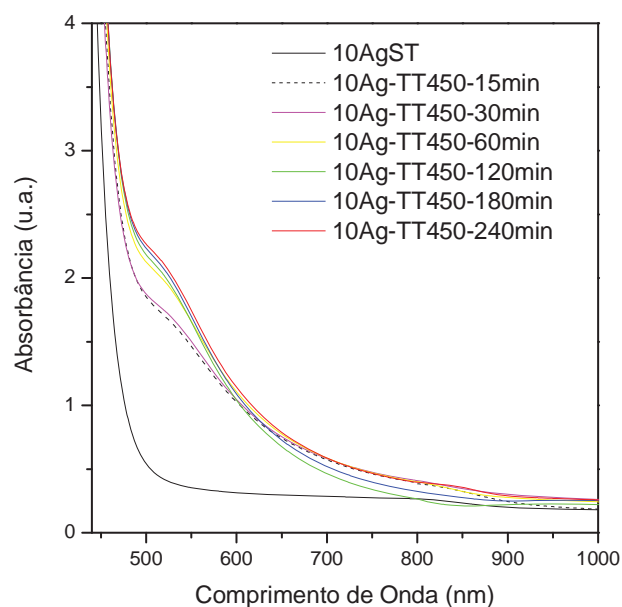


Figura 12- Espectros dos vidros contendo 10 % em mol de AgCl, sem tratamento térmico e tratados termicamente na mesma temperatura com variação do tempo.

Assim, foram obtidas microscopias eletrônicas de transmissão da amostra B10Ag tratada termicamente. A amostra utilizada para a obtenção das microscopias foi a amostra tratada durante 240 min a 450 °C (B10Ag). Primeiramente, as fotos foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão Phillips CM 120, no DEMA da UFSCar. A microscopia é apresentada na Figura 13.

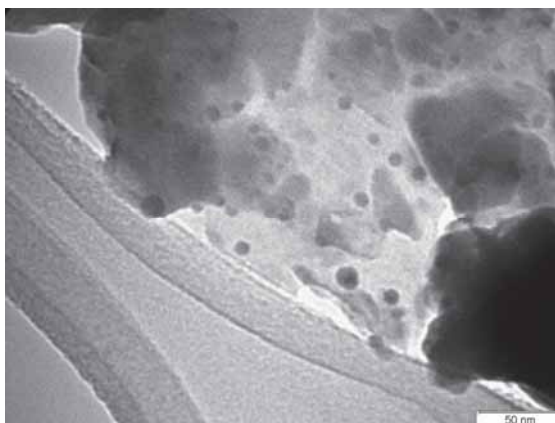


Figura 13– Microscopia eletrônica de transmissão da amostra B10Ag

Como podemos observar, há a presença de nanopartículas no interior do vidro. O tamanho médio das partículas é de 6 nm, porém foram encontradas partículas entre 2 a 10 nm.

Esse resultado é muito interessante e foi a primeira vez que nanopartículas são preparadas em vidros à base de antimônio e tungstênio. Este resultado sugere que a banda observada nos espectros de absorção dos vidros tratados termicamente, em aproximadamente 515 nm, pode realmente se tratar do fenômeno de plasmons de superfície. O efeito de plasmons já foi observado em vidros a base de sílica [41, 56, 57] e vidros a base de fosfatos [58-59] contendo prata metálica. Entretanto, em ambos os casos a banda plasmônica se situa na faixa de 450 nm, podendo variar de energia dependendo da matriz e do tamanho das partículas.

O microscópio eletrônico do DEMA não possibilita obter a análise química por EDS. Assim, outras microscopias foram obtidas no LNLS em cooperação com o Prof. Dr. Fernando Sigoli, do IQ da Unicamp, que possui um projeto para estudo de nanopartículas naquele laboratório.

A microscopia obtida no LNLS é mostrada na Figura 14. Utilizando o MET do LNLS foi possível obter fotos das partículas com alta resolução, como pode ser observado na Figura

15. Dados de difração de elétrons, bem como, de análise química, EDS, também foram obtidos e são mostradas nas Figuras 16 e 17, respectivamente.

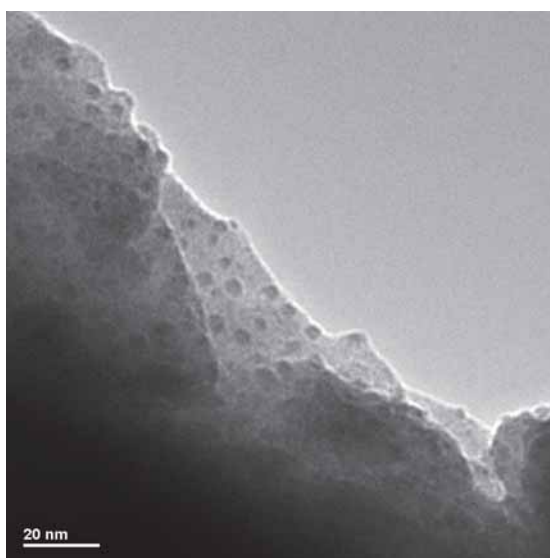


Figura 14– Microscopia eletrônica de transmissão da amostra B10Ag

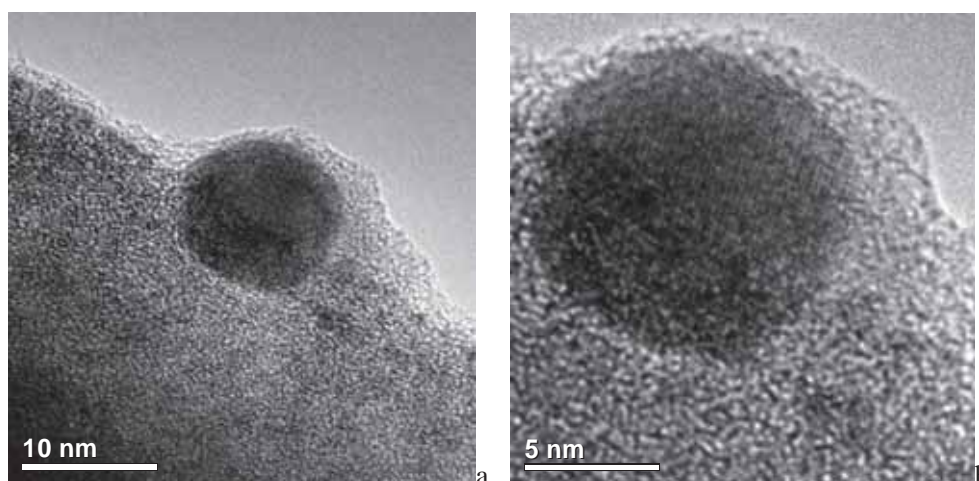


Figura 15 – a) Microscopia eletrônica de alta resolução das nanopartículas no interior do vidro B10Ag tratado por 240 min a 450 °C. b) Microscopia com maior aumento da mesma partícula, possibilitando a observação dos planos cristalinos.

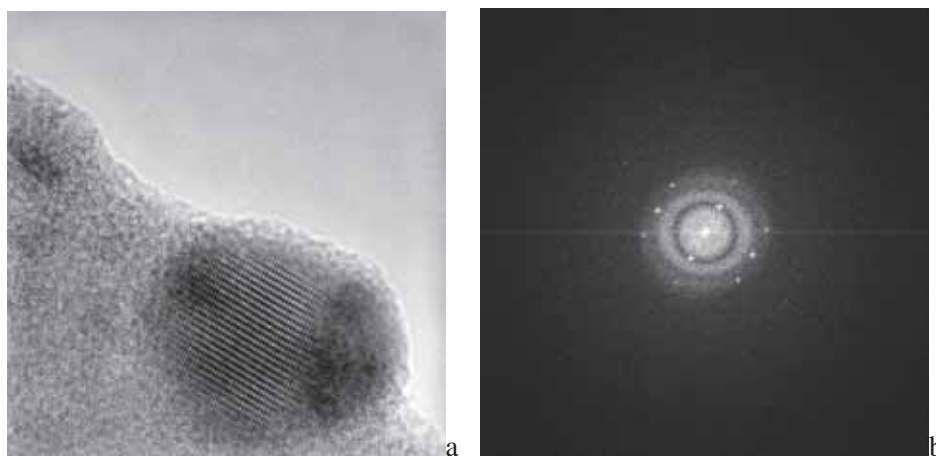


Figura 16 – a) Detalhe dos planos cristalinos presentes nas nanopartículas e b) Difração de elétrons obtida para a partícula, confirmando a cristalinidade da mesma.

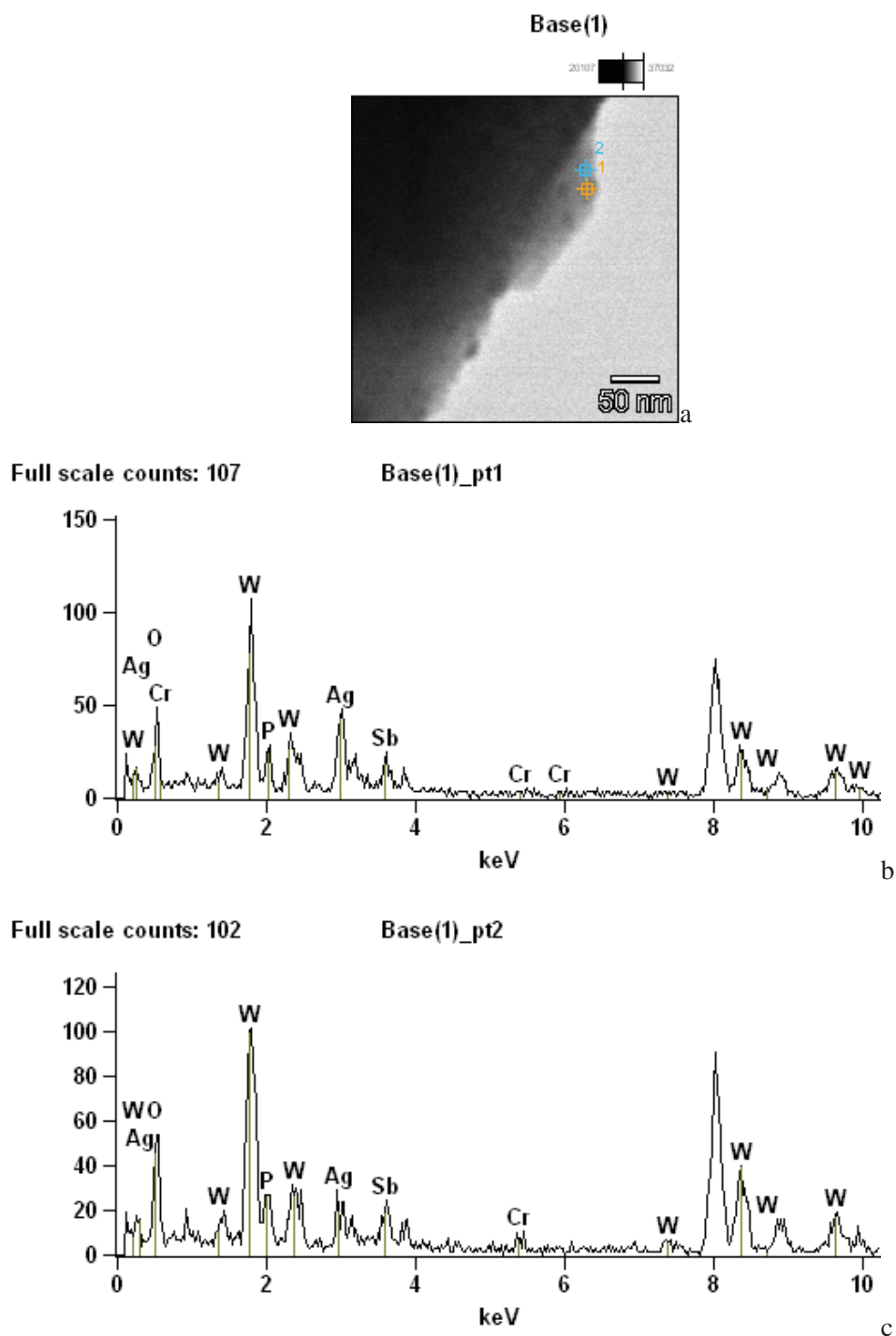


Figura 17 – a) Posições escolhidas para a obtenção das análises químicas por EDS. b) Análise química obtida sobre a nanopartícula cristalina. c) Análise química obtida fora da partícula cristalina.

Como podemos observar na Figura 17b, a análise química mostra uma concentração maior de prata sobre a nanopartícula, entretanto, também podemos observar uma grande

quantidade de tungstênio, bem como, a presença de antimônio e fósforo. Comparando a análise sobre a partícula e fora dela, podemos observar que a concentração de prata diminui fora da partícula enquanto que, proporcionalmente, as concentrações de W, Sb e P permanecem constantes.

As Tabelas IV, V, VI e VII resumem os dados obtidos em % peso e % atômica dos elementos identificados pela análise química nas duas posições analisadas.

Base (1) pt1 = resultados obtidos sobre a partícula =EDS1

Base (1) pt2= resultados obtidos fora da partícula =EDS2

Tabela IV

	Peso %					
	<i>O-K</i>	<i>P-K</i>	<i>Cr-K</i>	<i>Ag-L</i>	<i>Sb-L</i>	<i>W-L</i>
<i>Base(1)_pt1</i>	10.29	6.78	0.30	24.93	9.74	47.97
<i>Base(1)_pt2</i>	12.30	8.30	1.06	11.67	11.48	55.19

Tabela V

	Peso % Erro					
	<i>O-K</i>	<i>P-K</i>	<i>Cr-K</i>	<i>Ag-L</i>	<i>Sb-L</i>	<i>W-L</i>
<i>Base(1)_pt1</i>	+/-1.27	+/-0.84	+/-0.22	+/-1.48	+/-0.93	+/-4.43
<i>Base(1)_pt2</i>	+/-1.34	+/-0.93	+/-0.23	+/-1.86	+/-0.90	+/-4.36

Tabela VI

	% Atomica					
	<i>O-K</i>	<i>P-K</i>	<i>Cr-K</i>	<i>Ag-L</i>	<i>Sb-L</i>	<i>W-L</i>
<i>Base(1)_pt1</i>	44.68	15.19	0.40	16.05	5.55	18.12
<i>Base(1)_pt2</i>	49.29	17.18	1.31	6.93	6.05	19.24

Tabela VII

	Erro % Atomica					
	<i>O-K</i>	<i>P-K</i>	<i>Cr-K</i>	<i>Ag-L</i>	<i>Sb-L</i>	<i>W-L</i>
<i>Base(1)_pt1</i>	+/-5.53	+/-1.89	+/-0.29	+/-0.95	+/-0.53	+/-1.67
<i>Base(1)_pt2</i>	+/-5.37	+/-1.92	+/-0.29	+/-1.11	+/-0.48	+/-1.52

A partir dos dados da Tabela VI, observamos que a porcentagem atômica de Ag é, realmente, maior sobre a nanopartícula. Assim, podemos sugerir que a composição da

nanopartícula possui prata em maior concentração, porém, no restante do material, que é amorfo e envolve a partícula, também existe Ag, a qual pode ainda permanecer na forma iônica. Assim, pelos dados de microscopia eletrônica ainda não foi possível determinar a fase cristalina correspondente à nanopartícula.

Neste sentido, foram utilizados os pós dos vidros (B10Ag, B15Ag e B20Ag) para a obtenção de difratogramas de raios X. Os difratogramas foram obtidos partindo-se da temperatura ambiente e posteriormente aumentando-se a temperatura até a atingir a temperatura de tratamento térmico realizada anteriormente nos vidros (450 °C para B10Ag e 500 °C para as demais amostras). Nesta temperatura foram obtidos difratogramas em vários tempos de tratamento. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 18 (B10Ag), 19 (B15Ag) e 20 (B20Ag)

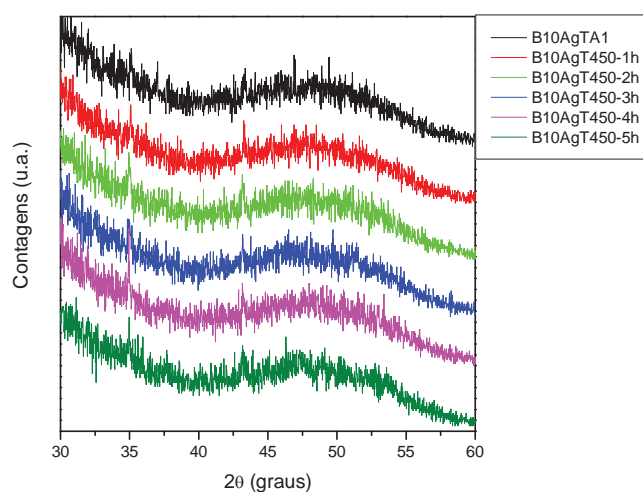


Figura 18 – Difratogramas de raios X obtidos para a amostra B10Ag a temperatura ambiente e após intervalos de 1 h entre cada medida a 450 °C.

Como podemos observar, após 5 horas de tratamento térmico a 450 °C não foram suficientes para cristalizar a amostra e, portanto somente observamos o halo de difração característico de materiais amorfos. Entretanto, sabemos pela Figura 14 que existe a presença de nanopartículas após o mesmo tempo de tratamento térmico.

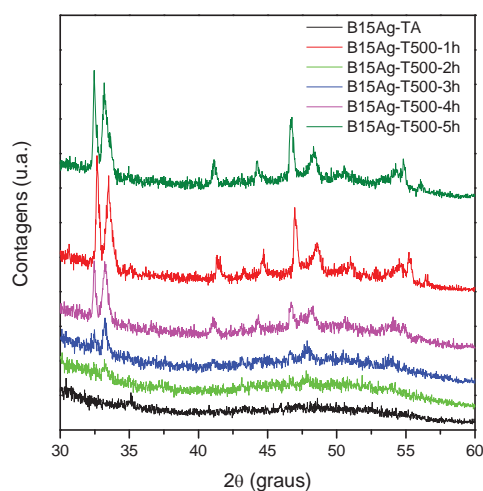


Figura 19 - Difratoformas de raios X obtidos para a amostra B15Ag a temperatura ambiente e após intervalos de 1 h entre cada medida a 500 °C.

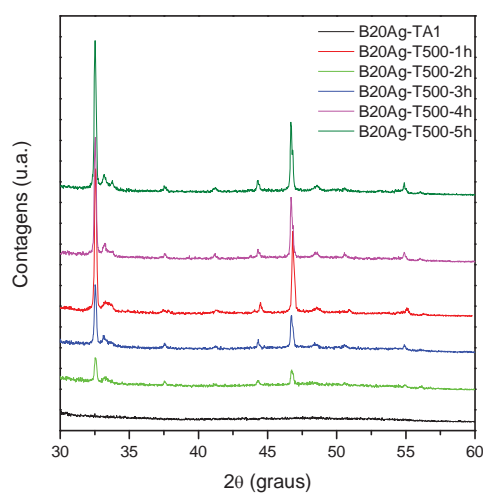


Figura 20 – Difratoformas de raios X obtidos para a amostra B20Ag a temperatura ambiente e após intervalos de 1 h entre cada medida a 500 °C.

Como podemos observar o aumento da temperatura de tratamento térmico para as demais amostras induz à formação de uma fase cristalina. Na Figura 21, abaixo, são comparados os difratogramas obtidos após 5 horas para as três amostras estudadas. Podemos ver que existe uma evolução da fase cristalina comparando as amostras B15Ag e B20Ag.

Dessa maneira, acredita-se que independente da concentração de AgCl incorporada aos vidros a fase cristalina formada é a mesma.

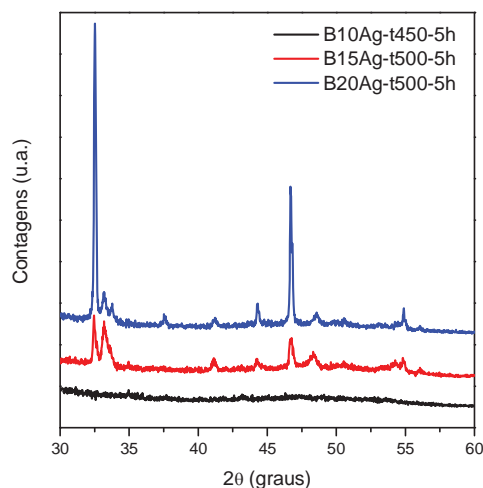


Figura 21 – Comparação entre os difratogramas das três amostras

Os difratogramas obtidos para as amostras B15Ag e B20Ag foram comparados com diversos difratogramas de compostos conhecidos da literatura, bem como, com os difratogramas dos compostos utilizados para a preparação dos vidros, tais como, Ag metálico, AgO, Ag₂O, AgCl, Ag₂WO₄, WO₃, SbPO₄, PbO entre outros.

Na Figura 22 é mostrada a comparação entre a amostra B20Ag tratada térmicamente por 5 h a 500 °C com o difratograma do AgCl cristalino. Como podemos ver, as duas difrações mais intensas do cloreto são observadas em 31,9 e 45,8 graus enquanto que as duas difrações da amostra tratada são encontradas em 32,4 e 46,7 graus. Esta diferença pode ser atribuída a duas possíveis razões. A primeira diz respeito a má preparação da amostra, que caso fique com altura acima do porta amostra pode apresentar esta diferença no ângulo de detecção. A segunda se refere ao fato que a medida foi feita a alta temperatura o que também pode levar a um deslocamento das difrações. No nosso caso, a segunda hipótese foi assumida como responsável pelo deslocamento das difrações observadas. Assim, podemos afirmar que a fase cristalina principal, formada à partir do tratamento térmico é a do AgCl de fase cúbica.

Esta afirmação também é baseada no fato do tratamento térmico ter sido realizado a 500 °C e a temperatura de fusão do AgCl cristalino ser 444 °C. Assim, o tratamento térmico poderia induzir a fusão do AgCl no vidro e devido ao processo cinético permitir o rearranjo dos átomos de Ag e Cl em um arranjo tridimensional cristalino.

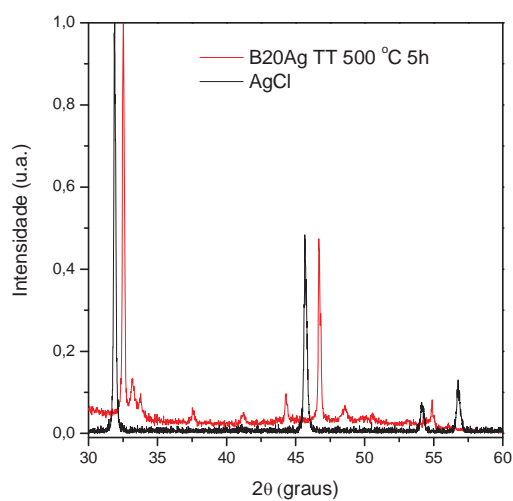


Figura 22 - Comparação entre a amostra B20Ag tratada térmicamente por 5 h a 500 °C com o difratograma do AgCl cristalino.

6 CONCLUSÕES

- Amostras vítreas estáveis frente a cristalização foram obtidas.
- Vidros contendo até 20% em mol de AgCl foram obtidos e suas propriedades térmicas e ópticas foram estudadas.
- Concentrações acima de 20% em mol de AgCl parecem saturar a matriz vítrea e não se dissolvem, permanecendo dispersa na forma de cloreto.
- As amostras contendo cloreto de prata são sensíveis a temperatura de *casting* e a coloração da amostra pode ser variada mudando a temperatura de fusão da mesma.
- Tratamentos térmicos controlados em temperaturas superiores a Tg também permitem mudar a coloração das amostras.
- A adição de AgCl aumenta o valor do índice de refração dos vidros até um valor limite de 20% em mol.
- Nanopartículas cristalinas foram obtidas no interior dos vidros por tratamento térmico.
- As nanopartículas foram caracterizadas como sendo a fase cúbica do AgCl [54].
- O controle da temperatura e do tempo de tratamento é muito importante para o crescimento das nanopartículas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ROGACH, A. L., et al., *Advanced Functional Materials*, 12 (2002) 653
2. GAPONEKO, S.V., *Optical properties of semiconductor nanocrystal*, University Press, Cambridge, 1998.
3. PERENBOOM, J.A.A.J., et al., *Physics Reports: A Review Section of Physics Letters*, 78 (1981) 173
4. HYEON, T., et al., *Journal of the American Chemical Society*, 123 (2001) 12798
5. ALIVISATOS, A.P., *Science*, 271 (1996) 933
6. SUN,S., et al., *Science*, 287 (2000) 1989
7. ASHOORI, R.C., *Nature*, 379, (1996) 413
8. BILLAS,I.M.L., et al., *Science*, 265 (1994) 1682
9. MURRAY, C.B., et al., *Journal of the American Chemical Society.*, 115 (1993) 8706
10. VOSSMEYER, T., et al., *Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 7665
11. TOLBERT, S.H., et al., *Science*, 265 (1994) 373
12. SUN,S., et al., *Journal of Applied Physics*, 85 (1999) 4325
13. *Magnetic properties of fine particles*, Noth-Holland, Amsterdam, 1992.
14. BRADLEY, J.S., in *Clusters and colloids*, Ed. G.Schmid, VCH, New York, Cap. 6,1994.
15. KLINGELHOFER, S. et al., *Journal of the American Chemical Society*, 119 (1997)10116
16. BARDADEH, E. et al., *Physical Review Letters B*, 50 (1994) 8961
17. JANES, D.B. et al., *Superlattices Microstruct.*, 18 (1995) 275
18. KOROTKOV, A.N. et al., *Journal of Applied Physics*, 78 (1995) 2520
19. ANDRES, R.P. et al., *Science*, 272 (1996)1323
20. KLEIN, D.L. et al., *Nature*, 389 (1997) 699
21. TIWARI, S. et al., *Applied Physics Letters*, 68 (1996) 1377

22. J.J. Welser, et al., *IEEE Electron Device Letters*, 18 (1997) 278
23. Y. Shi, et al., *Journal of Applied Physics*, 84 (1998) 2358
24. S.H. Tolbert, et al., *Physical Review Letters* 76 (1996) 4384
25. B.O. Dabbousi, et al., *Applied Physics Letters*, 66 (1995) 1316
26. C.B. Murray, eal., *Science*, 270 (1995) 1335
27. RICARD, D. et al., *Optical Letters* 10 (1985) 511.
28. HALPERIN, W.P., *Review Modern Physics* 58 (1986) 533.
29. ILA, D. et al., *Nucl. Instrum. Methods B* 166–167 (2000) 845.
30. MIOTELLO, A. et al., *Journal of Applied Physics Letters* 79 (2001) 2456.
31. WANG, P.W., *Applied Surface Science* 120 (1997) 291.
32. GONELLA, F. et al., *Journal of Applied Physics Letters*. 69 (1996) 3101.
33. KAEMPFE, M. et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 11847.
34. DE MARCHI, G. et al., *Journal of Non-Crystalline Solids* 196 (1996) 79.
35. MANIKANDAN, D. et al., *Materials Research Bulletin*, 38 (2003) 1545.
36. SUSZYNSKA, M. et al., *Journal of Non-Crystalline Solids* 315 (2003) 114.
37. KARTHIKEYAN, B. et al., *Chemical Physics Letters* 414 (2005) 346.
38. CATTARUZZA, E. et al., *Applied Surface Science*, 247 (2005) 390.
39. SHENG, J. et al., *Applied Radiation and Isotopes*, 56 (2002) 621.
40. SHENG, J. et al., *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 2914.
41. ZHANG, J. et al., *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 234-239
42. R.E. Araújo et al., *Journal of Applied Physics Letters* 81 (2002) 4694
43. FALCÃO FILHO, E.L. et al., *Journal of Applied Physics Letters* 83 (2003) 1292
44. FALCÃO FILHO, E.L. et al., *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 013505
45. NALIN, M. et al, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 1592–1597
46. MROCZKOWSKA, M. et al, *Solid State Ionics* 179 (2008) 202

47. BAHNIWAL, S. et al, *Journal of Applied Physics* 104 (2008) 064318
48. CALLISTER, W. D., *Materials science and engineering: an introduction*. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. P. 811.
49. NAKAMOTO K., *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. p. 484.
50. SALA, O., *Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho*. São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996. p. 223.
51. NALIN, M. et al., *Journal of Material Chemistry*, 14 (2004) 3398
52. POIRIER, G. et al., *Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 4481
53. LIDE, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 84th Edition, CRC Press
54. Base Ruff de dados espectroscópicos n^o R060959 (<http://rruff.info/>)
55. LIN, J. et al., *Journal of Ceramic Processing Research*, 9 (2008) 416
56. NACHAROV, A. P. et al., *Glass Physical Chemistry* 34 (2008) 693
57. ZENG, H. et al., *Ceramic International* 34 (2008) 605
58. LYSENKO, S. et al., *Journal of Luminesce* 128 (2008) 821
59. JIMENEZ, J.A. et al., *Journal of Applied Physics Letters* 104 (2008) 054313

8 PERSPECTIVAS

Embora tenhamos obtido resultados muito interessantes e inéditos quanto à preparação de nanopartículas contendo prata em vidros à base de antimônio e tungstênio, um estudo mais aprofundado sobre as propriedades destes novos materiais deve ser feito para avaliar o potencial destes vidros para aplicações em óptica. Assim, estudos da influência do tamanho das nanopartículas nas propriedades ópticas não lineares destes vidros podem ser conduzidos no futuro.