

**MARIANA CAROLINA DE CASTRO SILVA**

**Estudo fundamental da interação de nanopartículas metálicas  
com íons terras raras em vidros e vitrocerâmicas para aplicações  
na região do infravermelho**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte  
dos requisitos para obtenção do título de  
Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Nalin

Araraquara  
2015

# **DADOS CURRICULARES**

## **1. DADOS PESSOAIS**

Nome: Mariana Carolina de Castro Silva

Nome em citações bibliográficas: SILVA, M. C. C.

Endereço: Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” – Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica

Rua Francisco Degni, s/n

Quitandinha – Araraquara – SP

CEP: 14800-900

Telefone: (16) 3301-9770

email: marianacastro@outlook.com

## **2. FORMAÇÃO ACADÊMICA**

2009-2013: Bacharelado em Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

2013-2015: Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

## **3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR**

- Participação da Escola “Óptica Moderna e Fotônica”, ocorrida no Instituto de Física “Gleb Wataghin” – IFGW/UNICAMP no período de 21 de julho a 01 de agosto de 2014 com carga horária de 60 horas.

- Participação da XVI Disciplina Intersemestral "Vidros: Antigos Materiais com um Futuro Brilhante - Fundamentos Teóricos e Novas Aplicações" no período de 23 a 27 de janeiro de 2012 com carga horária de 30 horas.

#### 4. PARTICIPAÇÃO EM REUNIÕES CIENTÍFICAS

- **Workshop Ano Internacional da Luz - IYL** em 5 de março de 2015, Araraquara, Brasil.
- **X Brazilian Symposium on Glass and Related Materials** no período de 26 a 30 de outubro de 2014, São Carlos, Brasil.
- **Workshop CeRTEV - Centro de Pesquisa, Tecnologia e Educação em Materiais Vítreos** em 10 de agosto de 2013, São Carlos, Brasil.
- **XXIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP** em 26 de setembro de 2012, Araraquara, Brasil.
- **II Congresso Farmacêutico da UNESP** no período de 18 a 24 de agosto de 2012, Araraquara, Brasil.

#### 5. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

- SILVA, M. C. C.; NALIN, M. "**Optical properties study of lead-germanate glasses containing rare earth and metallic nanoparticles**". In: X Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2014, São Carlos, Brasil.
- SILVA, M. C. C.; VIEIRA, F. H. F.; VEIRA, R. G.; ISHIKAWA, F. G.; REGO, J. F.; GOMES NETO, J. A. "**Fracionamento de plantas medicinais voltadas para o emagrecimento: determinação dos teores de ferro, manganês e zinco por HR-CS F AAS**". In: XXIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2012, Araraquara, Brasil.
- SILVA, M. C. C.; VIEIRA, F. H. F.; BECHLIN, M. A.; REGO, J. F.; GOMES NETO, J. A. "**Fracionamento de drogas vegetais: determinação de ferro em ervas medicinais usando HR-CS AAS**". In: II Congresso Farmacêutico da UNESP, 2012, Araraquara, Brasil.

MARIANA CAROLINA DE CASTRO SILVA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química.

Araraquara, 12 de março de 2015.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcelo Nalin (Orientador)  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara.



Prof. Dr. Andrea Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernadez  
Instituto de Física / USP / São Carlos.



Prof. Dr. Rogéria Rocha Golçalves  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras / USP / Ribeirão Preto.

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Vilma e Jorge e a meu irmão Grégory que me apoiaram nas decisões tomadas, e pelo suporte para seguir esses longos caminhos de minha formação, além de todo amor e cuidado sempre.*

## AGRADECIMENTOS

A *Deus*

Ao *Marcus* por todo o companheirismo, conversas, conselhos, cuidado, amor e incentivo para eu buscar ser melhor sempre.

Aos meus amigos *Bruno* e *Thiago* presentes nas muitas horas de estudos aos finais de semana desde a graduação.

As amigas da República Malaguetas: *Cá*, *Lela*, *Gi* e *Lau* pelo apoio, compreensão e incentivo.

Ao *Prof. Dr. Marcelo Nalin*, pela orientação, ensinamentos de química, conselhos e oportunidades, assim como a confiança depositada.

Ao *César*, por toda ajuda no desenvolvimento do trabalho sempre disposto a ajudar quando tinha algum problema para o desenvolvimento do trabalho.

Ao *Serginho*, pela ajuda nas medidas do fluorímetro.

Aos demais integrantes do *Grupo LaVie* pelos conselhos e auxílio.

A todos do *Fotônicos*, pelo apoio e incentivo.

A todos os funcionários do *Instituto de Química* que de alguma forma proporcionaram o desenvolvimento desse trabalho.

Ao *Laboratório de Microscopia Eletrônica LME/LNNano/CNPEM* (proposta de pesquisa TEM – 16825), e ao *Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMA-UFSCAR*, pelas medidas de microscopia realizadas.

À *CAPES* e a *FAPESP* pelo apoio financeiro.

*“Sabemos que todas as coisas cooperam  
para o bem daqueles que amam a Deus,  
daqueles que são chamados  
segundo o seu propósito.”*

*Romanos 8:28*

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar os processos de transferência de energia em materiais vítreos e vitrocerâmicos contendo nanopartículas de prata e íons terras raras. Foram escolhidos dois sistemas vítreos para esse estudo, 50GeO<sub>2</sub>-50PbO dopado com 1, 3 e 5 % em mol de AgCl e adição de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em concentrações variando de 0,2 a 1 % em mol, e o sistema 50GeO<sub>2</sub>-20Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20PbO-10BaO dopado com 3 % em mol de AgCl e 1 % em mol de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As amostras vítreas foram preparadas pela metodologia de fusão seguida por choque térmico abaixo da temperatura de transição vítrea. As nanopartículas foram preparadas por tratamento térmico controlado dos vidros em temperaturas determinadas por análise térmica. As propriedades térmicas, estruturais e ópticas dos vidros foram estudadas sistematicamente por análise térmica (*DSC*), espectroscopia Raman, espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, espectroscopia M-lines e luminescência. A morfologia das nanopartículas foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados de luminescência do sistema binário mostraram que a adição de prata aumenta a emissão do íon európio em relação ao vidro sem adição de prata. O processo de tratamento térmico foi realizado abaixo da temperatura de transição vítrea, entretanto, induziu um processo de cristalização heterogênea nas vitrocerâmicas. Por esta razão se tornou difícil comparar os resultados obtidos de luminescência. Os resultados de luminescência do sistema quaternário, como ocorrido para o binário também mostrou um aumento da emissão, porém neste caso do íon érbio, na região do infravermelho próximo. O tratamento térmico controlado induziu a um processo de cristalização homogênea nos vidros. Os resultados de luminescência sugerem que dois mecanismos de transferência de energia possam existir. O primeiro é determinante nos vidros com menor tempo de tratamento térmico e, conseqüentemente, contendo baixa concentração de nanopartículas. Neste caso houve um aumento da intensidade da emissão no infravermelho o que sugere uma transferência de energia da nanopartícula para o íon terra rara. O segundo se manifestou nas amostras com maior tempo de tratamento térmico, onde o número de nanopartículas é bem superior. Neste caso houve uma supressão da emissão no infravermelho, sugerindo que o processo de transferência de energia se dê do íon terra rara para a nanopartícula metálica.

**Palavras-chave:** vidros germanatos, íons terras raras, nanopartículas metálicas.



## ABSTRACT

This work aimed to study the energy transfer processes in both glasses and glass-ceramics containing silver nanoparticles and rare earth ions. Two vitreous systems were chosen for this study  $50\text{GeO}_2$ - $50\text{PbO}$  doped with 1, 3 and 5 mol % AgCl and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  at concentrations, ranging from 0.2 to 1 mol %, and the system  $50\text{GeO}_2$ - $20\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $20\text{PbO}$ - $10\text{BaO}$  doped with 3 mol % AgCl and 1 mol %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . The glassy samples were prepared by melt-quenching methodology. Nanoparticles were prepared by controlled thermal treatment of the glass at temperatures determined by thermal analysis. Thermal, structural and optical properties of glasses were systematically studied by thermal analysis (*DSC*), Raman, UV-Vis, M-lines and luminescence spectroscopy. The morphology of the nanoparticles was evaluated by transmission electron microscopy. The luminescence results obtained for the binary system showed that the addition of silver increases the emission of europium ions in comparison to the glass without silver. Heat treatment process was performed below the glass transition temperature, however, it induced a heterogeneous crystallization process during the formation of the glass-ceramics. For such reason, it has become difficult to compare the results of luminescence. The luminescence results of the quaternary system also showed an increase of emission after addition of silver, but in this case the ion studied was erbium and the emission was in the near infrared region. The controlled heat treatment led to a homogeneous crystallization process through the glass. The results suggest that two luminescence energy transfer mechanisms may exist. The first is decisive in glasses with low heat treatment time what induces low concentration of nanoparticles. In such case, an increase of emission intensity in the infrared was observed suggesting energy transfer from the nanoparticle to the rare earth ion. The second is observed in samples with longer heat treatment, where the number of nanoparticles is much higher. In this case the infrared emission was suppressed suggesting that the energy transfer process occurs from the rare earth ion to the metallic nanoparticle.

**Keywords:** germanate glasses, rare-earth ions, metallic nanoparticles.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Atenuação de uma fibra óptica de sílica na região do infravermelho. ....	18
Figura 2 - Analogia bidimensional esquemática, segundo (ZACHARIASEN, 1932) para ilustrar a diferença entre: (a) estrutura organizada em um cristal e (b) rede desorganizada do vidro de mesma composição. ....	22
Figura 3 - Diagrama de Volume-Temperatura (V-T) para um líquido formador de vidro. Adaptado de (VARSHNEYA, 1994). ....	23
Figura 4 - Espectro de transmissão de três famílias de vidros: silicatos, óxido de metais pesados e calcogenetos, adaptado de (LEDEMI, 2008). ....	24
Figura 5 - Representação esquemática da oscilação da nuvem eletrônica, devido à ressonância de plasmons superficiais (RPS), adaptado de (PRASAD, 2004). ....	27
Figura 6 - Espectros de UV-Vis, coletados em tempo real, durante o tratamento térmico acima de $T_g$ por 10 minutos, para uma amostra do sistema $PbGeO_3-SbPO_4-AgCl$ , evidenciando o surgimento da banda de plasmon em 485 nm, devido à presença das nanopartículas de $Ag^0$ , reproduzida com autorização de (MONTESSO, 2012). ....	27
Figura 7 - Espectros de absorção de NPs de ouro, possuindo diferentes tamanhos, adaptado de (PRASAD, 2004). ....	28
Figura 8 - Influência da morfologia das NPs na posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais, em colóides de NPs metálicas de Ag, adaptado de (MOCK et al., 2002). ....	29
Figura 9 - Curva típica DSC de um vidro, no caso, um vidro de germanato de chumbo, elaborada pelo autor. ....	32
Figura 10 - Curvas de análise térmica para as amostras vítreas contendo diferentes concentrações de prata. ....	40
Figura 11 - Variação de $T_g$ e do parâmetro de estabilidade térmica ( $T_x-T_g$ ) para as amostras vítreas contendo diferentes concentrações de prata. ....	41
Figura 12 - Curvas de análise térmica para as amostras vítreas contendo 1 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio. ....	42
Figura 13 - Curvas de análise térmica para as amostras vítreas contendo 3 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio. ....	42
Figura 14 - Curvas de análise térmica para as amostras vítreas contendo 5 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio. ....	43
Figura 15 - Curvas de análise térmica para as amostras vítreas contendo 0,6 % em mol de európio com diferentes concentrações de prata. ....	43

Figura 16 - Espectros Raman para (a) $\text{PbGeO}_3$ cristalino, (b) $\text{PbGeO}_3$ vítreo, (c) $\text{GeO}_2$ hexagonal, (d) $\text{GeO}_2$ vítreo e (e) $\text{GeO}_2$ tetragonal, reproduzida com autorização de (BUENO, 1999).....	45
Figura 17 - Espectros Raman para as amostras vítreas contendo diferentes concentrações de prata.....	46
Figura 18 - Espectros Raman para as amostras vítreas contendo 1 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.....	46
Figura 19 - Espectros Raman para as amostras vítreas contendo 3 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.....	47
Figura 20 - Espectros Raman para as amostras vítreas contendo 5 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.....	48
Figura 21 - (a) Espectros Raman para as amostras vítreas contendo 0,6 % em mol de európio com diferentes concentrações de prata, em uma faixa de 200 a 1000 $\text{cm}^{-1}$ . (b) Espectros Raman para amostras vítreas contendo 0,6 % em mol de európio e 3 % em mol de prata, em uma faixa de 200 a 2000 $\text{cm}^{-1}$ .....	48
Figura 22 - Espectros de absorção para as amostras vítreas contendo diferentes concentrações de prata.....	50
Figura 23 - Espectros de absorção para as amostras vítreas contendo 1 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.....	50
Figura 24 - Espectros de absorção para as amostras vítreas contendo 3 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.....	51
Figura 25 - Espectros de absorção para as amostras vítreas contendo 5 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.....	51
Figura 26 - Espectros de absorção para as amostras vítreas contendo 0,6 % em mol de európio com diferentes concentrações de prata.....	52
Figura 27 - Variação do índice de refração das amostras medido em dois comprimentos de onda (543 e 632,8 nm), em função da concentração de prata.....	53
Figura 28 - Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}}=393$ nm) para as amostras vítreas contendo 1 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.....	53
Figura 29 - Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}}=393$ nm) para as amostras vítreas contendo 3 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.....	54
Figura 30 - Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}}=393$ nm) para as amostras vítreas contendo 5 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.....	54
Figura 31 - Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}}=393$ nm) para as amostras vítreas contendo 0,6 % em mol de európio com diferentes concentrações de prata.....	55

Figura 32 - Fotos das amostras P-3Ag com diferentes tempos de tratamento térmico. .....	59
Figura 33 - Espectros de absorção para a amostra contendo 3 % em mol de prata com diferentes tempos de tratamento térmico a 274 °C em atmosfera ambiente. ....	60
Figura 34 - Espectros de absorção para a amostra contendo 3 % em mol de prata com 72 horas de tratamento térmico a 274 °C em atmosfera ambiente. ....	60
Figura 35 - Espectros de absorção para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de európio com 6 horas de tratamento térmico a 308 °C em atmosfera ambiente.....	61
Figura 36 - Espectros de absorção para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de európio com 12 horas de tratamento térmico a 308 °C em atmosfera ambiente.....	61
Figura 37 - (a) Micrografia eletrônica de transmissão para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 0,6 % em mol de európio com 20 horas de tratamento térmico a 390 °C em atmosfera ambiente. (b) Micrografia eletrônica de transmissão e alta resolução para a mesma amostra mostrando os planos cristalinos correspondentes à formação da prata metálica. ....	62
Figura 38 - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc}=393$ nm) para as amostras contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de európio com diferentes tempos de tratamento térmico a 308 °C em atmosfera ambiente.....	63
Figura 39 - Esquema de níveis de energia simplificado de íons $Eu^{+3}$ com indicação das transições radiativas observadas. A área sombreada indica a posição da banda de plasmon de superfície localizada de prata (RPS), adaptada de (ARAUJO, et al., 2013). ....	64
Figura 40 - Curvas de análise térmica para as amostras vítreas contendo prata e érbio. ....	66
Figura 41 - Espectros de absorção para as amostras vítreas contendo prata e érbio. ....	67
Figura 42 - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc}=520$ nm) para as amostras vítreas contendo prata e érbio. ....	69
Figura 43 - Fotos das amostras GBP-3Ag-1Er com diferentes tempos de tratamento térmico a 450 °C em atmosfera ambiente. ....	70
Figura 44 - Espectros de absorção para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio com 60 minutos de tratamento térmico a 450 °C em atmosfera ambiente.....	71
Figura 45 - Espectros de absorção para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio com 180 minutos de tratamento térmico a 450 °C em atmosfera ambiente.....	72

Figura 46 - Espectros de absorção para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio com 210 minutos de tratamento térmico a 450 °C em atmosfera ambiente.....	73
Figura 47 - Variação do índice de refração da amostra com 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio medido em 632,8 nm em função do tempo de tratamento térmico a 450 °C em atmosfera ambiente.....	75
Figura 48 - (a) Micrografia eletrônica de transmissão para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio com 60 minutos de tratamento térmico a 450 °C em atmosfera ambiente. (b) Micrografia eletrônica de transmissão e alta resolução para a mesma amostra mostrando os planos cristalinos correspondentes à formação da prata metálica. ....	76
Figura 49 - (a) Micrografia eletrônica de transmissão para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio com 180 minutos de tratamento térmico a 450 °C em atmosfera ambiente. (b) Histograma mostrando a contagem e tamanho médio das nanopartículas. ....	76
Figura 50 - (a) Micrografia eletrônica de transmissão para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio com 210 minutos de tratamento térmico a 450 °C em atmosfera ambiente. (b) Histograma mostrando a contagem e tamanho médio das nanopartículas. ....	77
Figura 51 - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc}=520$ nm) para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio com diferentes tempos de tratamento térmico a 450 °C em atmosfera ambiente.....	77
Figura 52 - Esquema de níveis de energia simplificado de íons $Er^{+3}$ com indicação das transições radiativas observadas. A caixa em azul indica a posição da banda de plasmon (SPR) da prata, elaborada pelo autor. ....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Energia de fônon de diferentes sistemas vítreos, reproduzidos de (ZHANG et al., 2005; SUN et al., 2006). .....	25
Tabela 2 - Sistemas vítreos e suas composições em % molar. ....	37
Tabela 3 - Composições, temperaturas características e parâmetros de estabilidade obtidos para as amostras vítreas contendo diferentes concentrações de prata e európio. ....	44
Tabela 4 - Composições e tempos de vida obtidos com $\lambda_{exc}=393$ nm e $\lambda_{em}=615$ nm para as amostras vítreas contendo diferentes concentrações de prata e európio. ...	56
Tabela 5 - Composições e densidades obtidas para as amostras vítreas contendo diferentes concentrações de prata e európio. ....	57
Tabela 6 - Composição, temperatura, tempos de tratamentos térmicos e tempos de vida obtidos para as vitrocerâmicas contendo diferentes concentrações de prata e európio. ....	64
Tabela 7 - Composições, temperaturas características e parâmetros de estabilidade obtidos para as amostras vítreas contendo prata e érbio. ....	66
Tabela 8 - Composições e índices de refração ( $n_D$ ) obtidos em 632,8 nm para as amostras vítreas contendo prata e érbio. ....	68

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	18
1.1.	Conceitos sobre vidros.....	20
1.2.	Vidros óxidos de átomos pesados .....	24
1.3.	Nanopartículas metálicas (NPs).....	26
1.3.1.	Influência da forma e tamanho das NPs .....	28
1.3.2.	Vidros com NPs metálicas .....	29
2.	OBJETIVOS.....	30
3.	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	31
3.1.	Calorimetria Exploratória Diferencial ( <i>DSC</i> ).....	31
3.2.	Espectroscopia de Espalhamento Raman .....	32
3.3.	Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível..	33
3.4.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	34
3.5.	Espectroscopia M-Lines .....	35
3.6.	Luminescência .....	35
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1.	Síntese dos sistemas vítreos: $\text{GeO}_2\text{-PbO-AgCl-Eu}_2\text{O}_3$ e $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-BaO-AgCl-Er}_2\text{O}_3$ .....	36
4.2.	Equipamentos e especificações das técnicas de caracterização ....	38
4.2.1.	Calorimetria Exploratória Diferencial ( <i>DSC</i> ).....	38
4.2.2.	Espectroscopia de Espalhamento Raman .....	38
4.2.3.	Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível.....	38
4.2.4.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	38
4.2.5.	Espectroscopia M-Lines .....	39
4.2.6.	Luminescência .....	39

4.2.7. Densidade .....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
5.1. Sistema GeO <sub>2</sub> -PbO-AgCl-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	40
5.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	40
5.1.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman .....	44
5.1.3. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível.....	49
5.1.4. Espectroscopia M-Lines .....	52
5.1.5. Luminescência .....	53
5.1.6. Tratamento térmico para crescimento das nanopartículas.....	58
5.1.6.1. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível.....	59
5.1.6.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	62
5.1.6.3. Luminescência.....	63
5.1.7. Conclusões parciais para o sistema Ge <sub>2</sub> O-PbO-AgCl-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	65
5.2. Sistema GeO <sub>2</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbO-BaO-AgCl-Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	65
5.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	65
5.2.2. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível.....	67
5.2.3. Espectroscopia M-Lines .....	68
5.2.4. Luminescência .....	68
5.2.5. Tratamento térmico para crescimento das nanopartículas.....	69
5.2.5.1. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível.....	70
5.2.5.2. Espectroscopia M-Lines.....	74
5.2.5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	75
5.2.5.4. Luminescência.....	77



5.2.6. Conclusões parciais do sistema $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-BaO-AgCl-Er}_2\text{O}_3$ .....	79
6. CONCLUSÕES.....	80
7. PERSPECTIVAS .....	81
REFERÊNCIAS .....	83

## 1. INTRODUÇÃO

Vários trabalhos sobre vidros contendo, simultaneamente, nanopartículas (NPs) metálicas e íons terras raras (TR) estão sendo relatados na literatura nos últimos anos. Este interesse se deve a possibilidade de aumento da eficiência de emissão dos TR, tanto na região do visível como no infravermelho, devido a processos de transferência de energia entre as NPs e estes íons.

Vidros contendo íons terras raras são de grande importância em fotônica e são utilizados para a preparação de lasers e amplificadores para sistemas de telecomunicações (KASSAB et al., 2009; YANG et al., 2008; INOUE et al., 2000), principalmente, na região de 1,55  $\mu\text{m}$ . As janelas de transmissão para telecomunicações em uso atualmente estão esquematizadas na Figura 1. Esta figura se refere aos mínimos de absorção de uma fibra óptica à base de  $\text{SiO}_2$ . Amplificadores ópticos são concebidos para emitir luz coincidindo com esses mínimos, maximizando assim a amplificação. Amplificadores ópticos comerciais são preparados para um comprimento de onda específico, como é o caso de vidros contendo  $\text{Pr}^{3+}$ , para amplificação em 1,3  $\mu\text{m}$  e  $\text{Er}^{3+}$  para utilização em 1,55  $\mu\text{m}$ . Estudos recentes também reportam sobre a preparação de amplificadores de banda larga, que poderiam operar simultaneamente na segunda e terceira janela de transmissão. Esses novos materiais incluem vidros de metais pesados dopados com  $\text{Tm}^{3+}$  e/ou a combinação, por exemplo, de  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  ou  $\text{Ho}^{3+}$  (NARANJO et al., 2005; KASSAB et al., 2007; ALMEIDA et al., 2008).

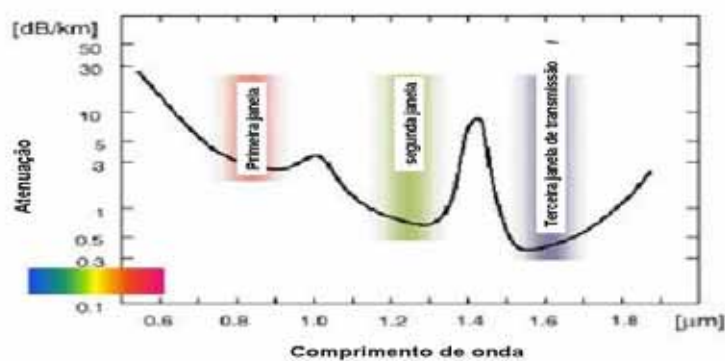


Figura 1 - Atenuação de uma fibra óptica de sílica na região do infravermelho.

A inclusão de NPs metálicas (tais como Ag ou Au) nestes vidros pode melhorar a intensidade de emissão do TR na região do infravermelho. O aumento na

intensidade da emissão é atribuído à transferência de energia NPs metálicas → íon TR (AMJAD et al. 2014) . Entretanto, do ponto de vista fundamental, muito pouco se conhece, tanto da cinética de crescimento das NPs como do processo de interação entre as NPs e os íons TR contidos em matrizes vítreas (MALTA, 2008; SVEDBERG et al., 2006). A compreensão da sinergia entre NPs e íons TR pode permitir a preparação de materiais para aplicações em dispositivos ópticos ou para fabricação de fibras ópticas para amplificação de sinal na região do infravermelho próximo.

Para que estes dispositivos se tornem realidade é necessário o desenvolvimento de materiais que possam operar com baixa perda de energia nos principais comprimentos de onda de transmissão de informação, o que inclui, principalmente, a região do infravermelho próximo, entre 0,8 e 2,0  $\mu\text{m}$ . Vidros são materiais muito interessantes para tais aplicações, pois podem apresentar todos os requisitos necessários, tais como índice de refração linear e não-linear, boa solubilidade para íons lantanídeos e alta transparência (FALCÃO FILHO et al., 2005; GOMES et al., 2006). Tais propriedades são dependentes da composição química dos vidros, as quais podem ser ajustadas em função da aplicação desejada.

Vidros contendo NPs são denominados de nanovitrocêramicas. Com respeito às aplicações em fotônica, as características mais interessantes das nanovitrocêramicas advêm das propriedades singulares das NPs metálicas que são atribuídas à grande fração de átomos presentes na superfície das partículas e do número finito de átomos em cada núcleo cristalino. A interação da radiação eletromagnética com os elétrons presentes na superfície das NPs metálicas dá origem ao efeito de ressonância de plasmons superficiais (RPS) (WANG; HALAS, 2006). Este último aumenta o campo elétrico nas proximidades das NPs conferindo propriedades especiais ao material que vão além daquelas apresentadas pelos monolitos sem NPs.

Assim, o estudo de vidros contendo NPs vem se intensificando nos últimos anos. Um dos processos utilizados para a incorporação das NPs nos vidros é o processo de troca iônica seguida de tratamento térmico (AMJAD et al. 2014). Outros métodos de preparação e crescimento das NPs incluem irradiação a laser ou com feixe de íons (MIOTELLO et al., 2001; KAEMPFE et al., 2000).

Embora, possa ser encontrada na literatura uma quantidade substancial de trabalhos sobre as propriedades não-lineares dos aglomerados de NPs, principalmente de Ag (DE MARCHI et al., 1996; CATTARUZZA et al., 2005), somente poucos trabalhos relatam sobre as propriedades espectroscópicas dos vidros contendo metais nobres, que foram preparados por irradiação laser ou por tratamento térmico de matrizes obtidas pelo método de fusão seguida de choque térmico (SHENG et al., 2002; BREGADIOLLI, 2009).

Entretanto, a seleção de uma composição vítrea adequada ainda é um grande desafio, pois nem todas as composições vítreas permitem cristalização homogênea, isto é, para a maioria dos vidros a cristalização é heterogênea, ou seja, inicia-se na superfície e não no volume do material.

Visando materiais que possam apresentar tais características como, índice de refração linear e não-linear, boa solubilidade para íons lantanídeos, cristalização homogênea e alta transparência (FALCÃO FILHO et al., 2005; GOMES et al., 2006), o estudo de vidros contendo NPs metálicas e elementos terras raras vem crescendo rapidamente. Alguns resultados da literatura mostram que a presença das NPs pode aumentar enormemente a intensidade de emissão dos íons terras raras, na região do infravermelho médio (MALTA, 2008; KASSAB et al., 2007). Embora o processo de transferência de energia NPs → íons TR em vidros ter sido descoberto na década de 1980 (MALTA et al., 1985), muito pouco se conhece sobre os mecanismos responsáveis por tal efeito. Esses estudos ainda se concentram em poucas famílias de vidros e, portanto, uma ampla gama de materiais ainda pode ser explorada, principalmente vidros a base de óxidos de metais pesados.

### **1.1. Conceitos sobre vidros**

Podemos analisar o estado cristalino e assim compará-lo com aquele dos vidros. Para ser um cristal, o material ou substância deve possuir um arranjo espacial de seus átomos organizados de um modo periódico.

O “estado vítreo”, foi uma tentativa de alguns autores em classificar os vidros como um quinto estado da matéria, porém essa ideia não foi bem aceita. Algumas definições para vidros são encontradas na literatura:

“...produto inorgânico da fusão que foi resfriado sob determinadas condições, impedindo sua cristalização” ASTM (American Society for Testing Materials);

“Vidro é um sólido amorfo” (DOREMUS, 1994);

“Vidro é um sólido com estrutura de um líquido” (VARSHNEYA, 1994).

No entanto, estas definições possuem alguma limitação. A primeira não considera os vidros obtidos por sol-gel ou CVD (*Chemical Vapor Deposition*). A segunda tem por base a característica não cristalina que todos os vidros possuem, porém nem todos os sólidos não cristalinos são vidros. A terceira não leva em consideração que os vidros apresentam transição vítrea, embora possuam propriedades de sólidos e estruturas desorganizadas.

Outra definição encontrada foi dada por (ZARZYCKI, 1991);

“Vidro é um sólido, não cristalino, que apresenta o fenômeno da transição vítrea.”

Porém, essa definição ainda é relativamente limitada e a definição mais ampla e aceita pela comunidade científica atualmente é:

“Vidro é um sólido, não cristalino, que apresenta o fenômeno da transição vítrea e que pode ter sido preparado a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico, independente da técnica de preparação.”

Em teoria, toda e qualquer substância pode ser transformada em vidro, desde que, possamos, a partir de um estado líquido ou gasoso, resfriar essa substância com uma velocidade suficientemente alta, para que os átomos e moléculas que a compõe, não tenham tempo suficiente para se arranjar em estruturas organizadas, que são termodinamicamente mais estáveis. Porém, cada substância possui uma característica própria, assim dependendo da substância em questão a velocidade de resfriamento pode ser bem diferente. Por exemplo, para que a água líquida se transforme em vidro é necessário que a taxa de resfriamento seja de  $10^7$  K/s enquanto que, para um vidro de sílica essa taxa é de 0,1 K/s.

A Figura 2 mostra o esquema bidimensional de uma estrutura ordenada representando um cristal e uma estrutura desordenada, similar a um vidro.

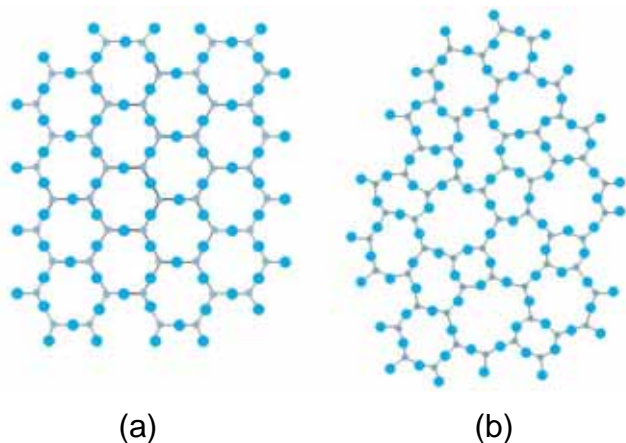


Figura 2 - Analogia bidimensional esquemática, segundo (ZACHARIASEN, 1932) para ilustrar a diferença entre: (a) estrutura organizada em um cristal e (b) rede desorganizada do vidro de mesma composição.

A Figura 3 é uma ilustração de como sintetizar um vidro, usando a metodologia de fusão seguida de choque térmico, e é chamado de diagrama V-T (Volume-Temperatura). Segundo o diagrama, partindo-se de um líquido a alta temperatura, ponto *a*, e resfriando-o, observa-se que o volume diminui gradativamente pelo caminho *abc*. O ponto *b* corresponde ao ponto de fusão do material, nesta temperatura uma pequena quantidade de cristais está em equilíbrio termodinâmico com o líquido, portanto a cristalização ocorrerá se e somente se, existir um número de núcleos e uma velocidade de crescimento dos cristais suficiente para a formação de um cristal. Uma diminuição do volume normalmente acompanha a cristalização e sob resfriamento os cristais formados contraem-se pela linha cristalina até o ponto *e*.

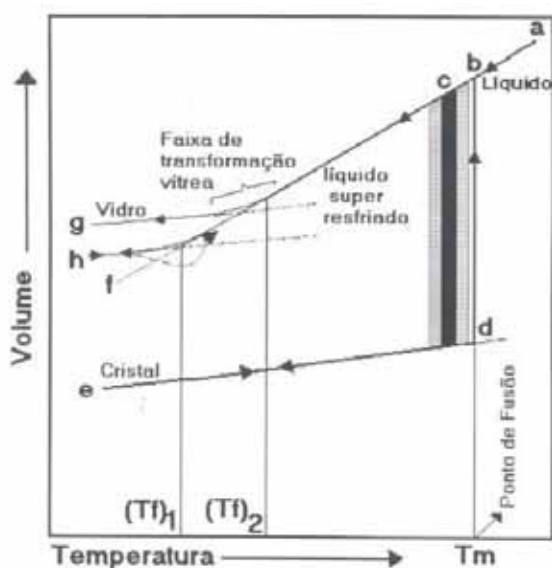


Figura 3 - Diagrama de Volume-Temperatura (V-T) para um líquido formador de vidro. Adaptado de (VARSHNEYA, 1994).

Se a cristalização não ocorrer abaixo de  $T_m$  (geralmente devido à velocidade de resfriamento ser rápida) o material vai para um estado líquido super-resfriado seguindo a linha *bcf*. O volume diminui linearmente em função da temperatura, mas como o resfriamento prossegue, as moléculas se tornam menos móveis, ou seja, a viscosidade do sistema aumenta rapidamente. A uma temperatura suficientemente baixa, as moléculas não podem mais se arranjar para atingir o volume característico daquela temperatura devido à alta viscosidade. Finalmente a linha *bcf* começa a se modificar e geralmente se torna paralela a linha *de*, terminando no ponto *g*, quando possui uma taxa de resfriamento menor do que aquela no ponto *h*, onde a taxa de resfriamento foi maior. Vidros que se formam no ponto *h*, são mais densos do que aqueles obtidos no ponto *g*, pois possuem a mesma estrutura vítrea confinada em um menor volume, como pode ser observado no diagrama V-T. A estrutura do vidro no ponto *h* é assumida como sendo idêntica à do líquido em  $(T_f)_1$ . Conhecida como temperatura fictícia,  $(T_f)_1$  é a temperatura em que a estrutura do líquido é “congelada” em um estado vítreo através de um processo de resfriamento mais lento, enquanto que  $(T_f)_2$  representa a temperatura fictícia de um vidro formado por um processo de resfriamento mais rápido. A temperatura fictícia descreve a estrutura de um vidro e está relacionada à taxa de resfriamento. Um vidro resfriado rapidamente terá maior temperatura fictícia do que aqueles resfriados lentamente. Este é o chamado “estado vítreo”.

Porém, devemos levar em consideração que este não é o único processo, embora seja o principal para a obtenção de materiais vítreos. Um exemplo é o processo sol-gel, que tem como principal característica a obtenção de vidros a partir de soluções à temperatura ambiente, e é um método onde o diagrama V-T não se aplica (VARSHNEYA, 1994).

## 1.2. Vidros óxidos de átomos pesados

Vidros contendo óxido de átomos pesados (DUMBAUGH, 1986), como por exemplo,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{WO}_3$ , etc., possuem características específicas, por serem formados por cátions de elevada massa atômica e possuírem baixas energias vibracionais entre estes cátions e os átomos de oxigênio. Essas baixas energias vibracionais proporcionam elevada transmissão de luz com comprimentos de onda elevados, podendo chegar até a região do infravermelho (8  $\mu\text{m}$ ), esta afirmação pode ser confirmada observando-se a Figura 4, onde são mostradas as janelas de transmissão óptica de três famílias distintas de vidros. A janela de transmissão ou transparência de um vidro é definida por duas fronteiras no espectro eletromagnético: a borda multifônon para comprimentos de onda longos e a borda de absorção ou “band gap” para comprimentos de onda mais curtos.

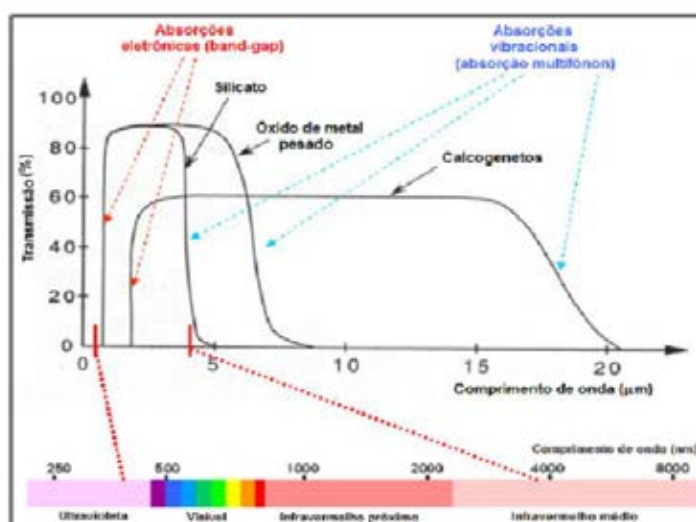


Figura 4 - Espectro de transmissão de três famílias de vidros: silicatos, óxido de metais pesados e calcogenetos, adaptado de (LEDEMI, 2008).

A influência da ligação cátion-oxigênio no limiar de transmissão no infravermelho pode ser estimada pela equação:



$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{\mu}} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde,  $\nu$  é frequência vibracional,  $k_f$  é a constante de força de ligação e  $\mu$  é massa reduzida dos átomos, dada por:

$$\mu = \frac{m_c m_o}{m_c + m_o} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde,  $m_c$  é a massa do cátion e  $m_o$  é a massa do oxigênio.

A Equação 2, acima, revela que átomos com grandes massas atômicas são responsáveis pelas baixas frequências de vibração fundamental, portanto, por maiores transmissões na região do infravermelho médio e conseqüentemente, mais baixas energias de fônon. Na Tabela 1 podemos observar as diferentes energias de fônon para diversos sistemas vítreos. Vidros óxidos de átomos pesados também apresentam alta densidade (superiores a 6 g/cm<sup>3</sup>), alta expansão térmica e elevado índice de refração linear ( $n > 2,0$ ), possuindo assim diversas aplicações em fotônica e em circuitos opto-eletrônicos. O alto índice de refração linear em vidros óxidos de átomos pesados está relacionado com a polarizabilidade dos átomos, que é a medida da facilidade da distorção da nuvem eletrônica frente ao efeito de um campo elétrico externo, e de seu poder polarizante, que se refere a capacidade que um íon tem de distorcer a nuvem eletrônica de um outro íon. Elementos com elevada massa atômica possuem essa característica devido a serem maiores e possuírem uma maior densidade eletrônica. (DUMBAUGH, 1986).

Tabela 1 - Energia de fônon de diferentes sistemas vítreos, reproduzidos de (ZHANG et al., 2005; SUN et al., 2006).

Vidros	Energia de Fônon / cm <sup>-1</sup>
Boratos	1350-1480
Fosfatos	1100-1350
Silicatos	1000-1100
Teluretos	600-850
Germanatos	800-975
Fluoretos	500-600
Calcogenetos	200-300

### 1.3. Nanopartículas metálicas (NPs)

A obtenção de nanopartículas uniformes vem sendo estudada intensivamente, devido à sua importância fundamental, científica e tecnológica. O esforço para compreender o comportamento físico e químico de materiais nanoparticulados, com estruturas cada vez menores, é comparado às inúmeras tentativas de explorar suas propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e químicas (SUN et al., 2000), as quais, frequentemente, diferem daquelas de seus respectivos sólidos estendidos e de espécies atômicas discretas ou moleculares das quais estas foram derivadas (ASHOORI, 1996; BILLAS; CHÂTELAIN; HEER, 1994; MURRAY; NORRIS; BAWENDI, 1993; TOLBERT; ALIVISATOS, 1994).

NPs metálicas possuem características únicas, que advém da interação do campo elétrico da luz e da oscilação coletiva dos elétrons presentes em sua banda de condução (PRASAD, 2004). Este campo da ciência recebe o nome de *plasmônica* e possui diversas aplicações práticas, tais como, marcadores biológicos, nanoesferas para tratamento de câncer, circuitos ópticos para computadores, entre outras. Ainda podemos citar diversas aplicações em nanoplasmônica e fotônica, como por exemplo, amplificação óptica, fibras ópticas especiais, guias de onda, etc (PRASAD, 2004; ATWATER, 2007; MARTUCCI et al., 2005).

Alguns modelos teóricos foram propostos para descrever as propriedades ópticas de materiais com nanopartículas metálicas (PRASAD, 2004). No entanto, o modelo clássico de Mie vem sendo comumente utilizado. Este modelo descreve a interação do campo elétrico da luz com as nanopartículas metálicas, esta interação leva a uma ressonância, e assim, a uma oscilação coletiva e coerente dos elétrons livres, que estão presentes na banda de condução, este fenômeno é conhecido como ***plasmons de superfície*** ou ***plasmons superficiais***, que induz a formação de um dipolo elétrico (Figura 5), e como consequência, uma força de restauração do sistema tenta compensar a formação deste dipolo, isto resulta no aparecimento de uma banda de absorção, decorrente da ressonância de plasmons superficiais (RPS), que geralmente ocorre na região visível do espectro eletromagnético (Figura 6).

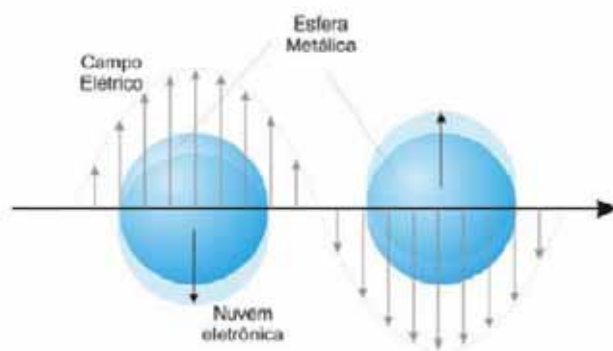


Figura 5 - Representação esquemática da oscilação da nuvem eletrônica, devido à ressonância de plasmons superficiais (RPS), adaptado de (PRASAD, 2004).

A Figura 6 mostra o espectro de UV-Vis de uma amostra vítrea à base de germanato de chumbo, podemos observar o início da formação e também a intensificação de uma banda larga de absorção na região do visível, que está centrada em 485 nm, devido ao crescimento de nanopartículas metálicas de prata.

Diversas características relacionadas com a banda de ressonância de plasmon (frequência e largura) estão diretamente ligadas à composição química das NPs (prata, ouro, platina, cobre, etc), morfologia e também ao processo de formação das nanopartículas (DEL FATTI et al., 2000; HAYNES et al., 2003; QU et al., 2006; JIMÉNEZ et al., 2007).

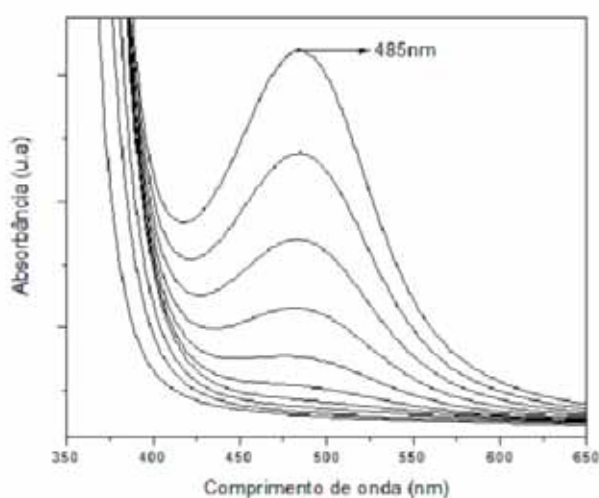


Figura 6 - Espectros de UV-Vis, coletados em tempo real, durante o tratamento térmico acima de  $T_g$  por 10 minutos, para uma amostra do sistema  $PbGeO_3-SbPO_4-AgCl$ , evidenciando o surgimento da banda de plasmon em 485 nm, devido à presença das nanopartículas de  $Ag^0$ , reproduzida com autorização de (MONTESSO, 2012).

### 1.3.1. Influência da forma e tamanho das NPs

A dependência da posição da banda de plasmon com o tamanho das NPs é decorrente da dependência da função dielétrica do meio envolvente com o diâmetro das nanopartículas. Este efeito é conhecido como o **efeito intrínseco do tamanho**. Assim sendo, a função dielétrica, que é a capacidade que o material tem em acumular carga, pode variar para NPs metálicas de mesma composição e diferentes tamanhos.

Para nanopartículas de maior tamanho, distorções na nuvem eletrônica de ordens superiores (como quadrupolo) tornam-se importantes. Estas contribuições induzem um deslocamento ainda maior das condições de ressonância, à medida que a NP fica maior. Este efeito para as NPs de tamanhos maiores corresponde ao **efeito extrínseco do tamanho**.

Como dito anteriormente, a posição e forma das bandas de absorção dos plasmons superficiais são dependentes da função dielétrica do meio envolvente e da nanopartícula. Portanto, se houver um aumento na função dielétrica, isto acarretará no aumento da intensidade e largura das bandas de plasmons, além de favorecer o deslocamento do máximo de absorção no comprimento de onda responsável pela ressonância, para valores cada vez maiores (*red-shift*). O efeito da morfologia das NPs com relação às bandas de absorção das ressonâncias de plasmons superficiais também vem sendo estudado por diversos outros autores (MOCK et al., 2002). A Figura 7 mostra a dependência da banda de absorção dos plasmons superficiais em função do tamanho das nanopartículas.

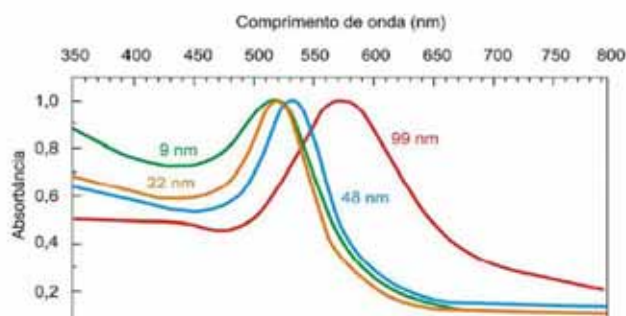


Figura 7 - Espectros de absorção de NPs de ouro, possuindo diferentes tamanhos, adaptado de (PRASAD, 2004).

A Figura 8 mostra a interferência da morfologia das NPs com relação à posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais, em colóides de NPs de prata (MOCK et al., 2002).

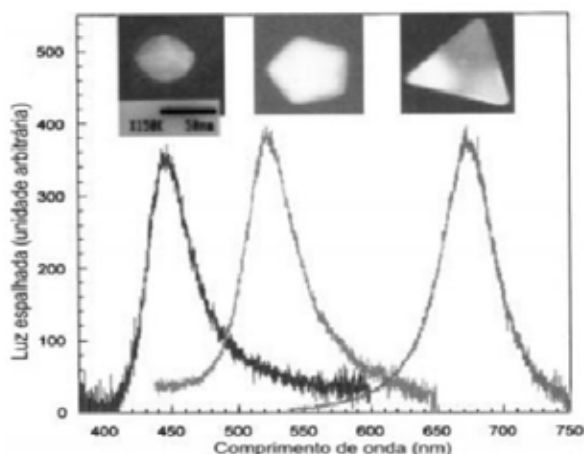


Figura 8 - Influência da morfologia das NPs na posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais, em colóides de NPs metálicas de Ag, adaptado de (MOCK et al., 2002).

Algumas propriedades podem deslocar a banda de plasmon superficial de NPs metálicas em vidros, como por exemplo, o índice de refração linear (diretamente ligado a constante dielétrica do meio), a morfologia, composição química, dimensão, entre outros.

### 1.3.2. Vidros com NPs metálicas

As propriedades ópticas apresentadas pelos vidros contendo NPs de metais nobres, tais como prata, ouro e cobre, se tornam bastante diferenciadas, portanto, tornam estes materiais interessantes para aplicações em diferentes dispositivos ópticos, tais como, chaveadores e limitadores ópticos (HAMANAKA et al., 1999; QU et al., 2003). Entre outras aplicações, também já foi reportado o uso desses vidros para gravação óptica e produção de microlentes (KAGANOVSKII et al., 2003; ANTONOV, 2003).

Materiais vítreos contendo NPs metálicas apresentam várias propriedades diferenciadas e únicas, que os tornam bastantes interessantes para aplicações em diversos dispositivos fotônicos. Publicações acerca das propriedades elétricas,

magnéticas e ópticas destes materiais, podem ser encontradas na literatura (HOFMESTEIR et al., 1997; FU et al., 2003; QU et al., 2004; PODLIPENSKY et al., 2004), porém a grande maioria dos trabalhos emprega matrizes de sílica para a incorporação das nanopartículas. Entretanto, sílica não pode ser utilizada para a preparação de dispositivos totalmente ópticos, pois esta possui índice de refração linear baixo ( $\approx 1,54$ ), e por isso, seus valores de índices de refração não lineares não são significativamente altos para permitir tais aplicações, mesmo para vidros contendo NPs metálicas. Dessa forma, vidros óxidos de metais pesados são muito mais promissores, pois podem apresentar índices de refração maiores que 2,0 e, portanto, índices não lineares relativamente altos.

Há a possibilidade de um incremento na luminescência de íons terras-raras em vidros contendo NPs metálicas, essa combinação desperta grande interesse da comunidade acadêmica, pois possibilitam a confecção de novos materiais para aplicações em diversos campos da tecnologia, tais como, lasers de estado sólido, displays coloridos, amplificadores ópticos e dispositivos de óptica integrada (KALKMAN, 2005). Atualmente, tem sido divulgado um número substancial de trabalhos, onde se observa o aumento da emissão de luz dos íons terras-raras ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ), devido à presença de NPs metálicas em vidros (MAHRAZ et al., 2013; AMJAD et al., 2014; QI et al., 2014; DAN et al., 2015).

## 2. OBJETIVOS

- Preparar e caracterizar composições vítreas contendo metais de transição (Ag) e íons terras raras ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ );
- Preparar vitrocerâmicas a partir das composições vítreas por tratamento térmico controlado abaixo e acima da temperatura de transição vítrea dos vidros;
- Estudar, sistematicamente, as propriedades estruturais, térmicas e ópticas, tanto dos vidros como das vitrocerâmicas;
- Estudar, sistematicamente, os efeitos das NPs de Ag nas propriedades ópticas de vidros e vitrocerâmicas contendo íons terras raras ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ).

### 3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

#### 3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Trata-se de uma técnica simples que permite comparar a temperatura de uma amostra e uma referência por meio de um aquecimento ou resfriamento linear em um forno elétrico. A diferença de temperatura entre a amostra e a referência é a função armazenada. Transições que envolvam trocas de calor podem então ser detectadas como uma mudança na linha de base (*background*) da curva ou como picos exotérmicos ou endotérmicos. Transições de segunda ordem, como a transição vítrea ( $T_g$ ), são associadas às mudanças na linha de base da curva. Picos endotérmicos podem ser associados a reações de fusão como também a reações de decomposição ou dissociação. Por outro lado, picos exotérmicos são associados a mudanças de fase cristalina (ARAÚJO, 1998).

A Figura 9 mostra uma típica curva obtida por DSC para um vidro de germanato de chumbo. Nessa figura vê-se claramente a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ). Obtém-se a temperatura que determina o início de cada transição pela intersecção de uma linha que extrapola a linha de base com outra linha tangente a curva no ponto de inflexão, conforme mostra a Figura 9 (linhas vermelhas).

Neste trabalho esta técnica foi 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. Além disso, esta técnica fornece o parâmetro utilizado para estimar a estabilidade dos vidros, chamado  $\Delta T$  ( $T_x - T_g$ ) que, significa que quanto maior a diferença, mais estável é o vidro, ou em outras palavras, mais difícil será a cristalização do vidro.

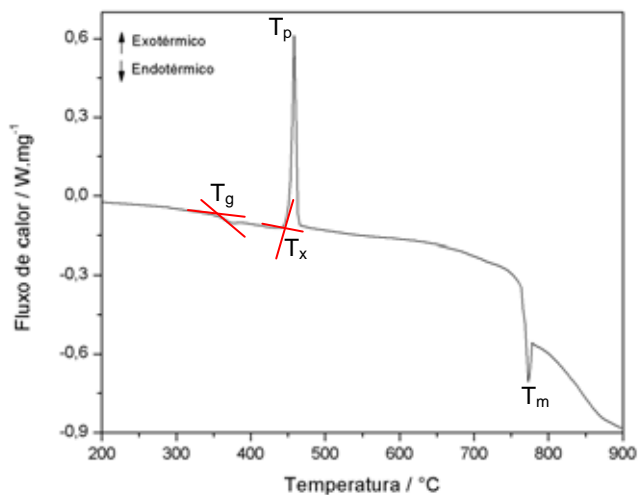


Figura 9 - Curva típica DSC de um vidro, no caso, um vidro de germanato de chumbo, elaborada pelo autor.

### 3.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman

Trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um material, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse, mas no segundo (espalhamento inelástico) é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do material a partir dessa diferença de energia. Na prática, um feixe de radiação laser (monocromática, portanto) de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do material analisado e ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelásticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente. Caso seja utilizado um microscópio óptico convencional no qual a objetiva tanto serve para focalizar o feixe incidente na amostra quanto para coletar a radiação que é espalhada por ela, tem-se a Microscopia Raman, a qual permite o estudo de áreas de até  $1 \mu\text{m}$  ( $10^{-6} \text{ m}$ ) de diâmetro.

O interessante é que a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes no material estudado estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si, por exemplo.



A espectroscopia de espalhamento Raman, foi utilizada para auxiliar na determinação estrutural dos vidros através das vibrações características das ligações entre os elementos que constituem as amostras vítreas analisadas, com o objetivo de avaliar a formação de novas ligações ou o rompimento das ligações existentes.

### **3.3. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível**

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética da luz com a matéria, sendo que um dos seus objetivos principais é a determinação dos níveis de energia em átomos ou moléculas. Quando um feixe de luz monocromática atravessa um material com átomos ou moléculas absorventes, parte da luz é absorvida pelo material e o restante é transmitido. A absorção de luz depende basicamente da concentração das espécies absorventes e da espessura do material (caminho óptico).

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) utiliza radiação eletromagnética cujos comprimentos variam entre 200 a 780 nm. Quando estimulada com esse tipo radiação, os átomos ou moléculas presentes na amostra podem sofrer transições eletrônicas por meio de absorção de energia.

Esta técnica também fornece informações sobre a absorção dos íons terras raras nas matrizes vítreas, que são de grande importância para os estudos de luminescência dos vidros contendo estes elementos, uma vez que, os espectros de emissão dos íons terras raras dependem, em grande parte, da excitação correta em energia, e esta pode ser obtida a partir dos espectros de absorção.

O estudo da formação de NPs pode ser acompanhado em tempo real utilizando um forno que foi adaptado ao espectrômetro UV-Vis. No caso dos vidros contendo NPs metálicas o estudo é feito pelo monitoramento da banda SPR, que normalmente aparece na região do visível. No caso de NPs de óxidos de metais de transição, o monitoramento é feito em função da variação das bandas de absorção devido ao rearranjo atômico em torno do íon metálico durante a formação da NP. Neste estudo a região analisada é de 200 a 800 nm, uma vez que não é possível obter espectros na região do infravermelho devido à alta temperatura que provoca a

saturação do detector nesta região. O estudo cinético pode ser feito pela aquisição de espectros com intervalo de 30 segundos, dependendo do sistema e da região a ser monitorada.

Esta técnica foi utilizada para analisar a absorção das transições eletrônicas dos íons terras raras presentes nas amostras vítreas, além de investigar os fenômenos de plasmons superficiais que ocorrem nesta região.

### **3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica na qual um feixe de elétrons é emitido em direção a uma amostra ultrafina, interagindo com a amostra enquanto a atravessa. A interação dos elétrons transmitidos através da amostra forma uma imagem que é ampliada e focada em um dispositivo de imagem, como uma tela fluorescente em uma camada de filme fotográfico, ou detectada por um sensor como uma câmera CCD.

Um microscópio eletrônico de transmissão é capaz de exibir imagens a uma resolução significativamente maior em comparação com os microscópios ópticos devido ao pequeno comprimento de onda dos elétrons. Tal característica permite examinar detalhes ínfimos, até mesmo uma simples coluna de átomos, a qual é muitas vezes menor do que o menor objeto reconhecível em um microscópio óptico.

Em ampliações menores, o contraste na imagem deve-se à absorção de elétrons pelo material, como consequência da sua espessura e composição. Em ampliações maiores, a intensidade da imagem é resultante de um conjunto complexo de interações de ondas, o que requer uma análise mais detalhada das imagens obtidas. A alternância entre estas formas de uso permite observar através do MET modulações na composição química, orientação de cristais, estrutura eletrônica e a indução da mudança da fase eletrônica bem como as comuns imagens baseadas na absorção do material.

A MET foi utilizada para confirmar a presença das nanopartículas, bem como, avaliar o tamanho médio e a forma das nanopartículas sintetizadas.

### 3.5. Espectroscopia M-Lines

Esta técnica permite medir os índices de refração lineares dos vidros. É baseada no acoplamento da luz de um determinado comprimento de onda (modo transversal elétrico), no vidro, a partir de um prisma de índice de refração conhecido. Para realizar as medidas, as amostras devem possuir um polimento óptico com as faces paralelas e planas, para facilitar o acoplamento com o prisma. A luz é acoplada na amostra passando o feixe de luz com comprimento de onda conhecido através de um prisma em um determinado ângulo de incidência ( $\theta$ ) e devido à relação de índices de refração entre o prisma ( $n_p$ ) e a amostra ( $n_a$ ), bem como o ângulo de incidência do feixe no prisma, a luz pode ser refratada ou completamente refletida (reflexão interna total no prisma). A partir do ângulo na qual a luz é totalmente refletida é determinado o índice de refração do material. A espectroscopia M-Lines pode fornecer os valores de índice de refração com grande precisão (até  $10^{-3}$ ) sendo uma das melhores técnicas para essa determinação.

A espectroscopia M-lines foi utilizada para determinar o índice de refração linear das amostras vítreas sintetizadas, em dois comprimentos de onda distintos na região do visível (632,8 e 543 nm).

### 3.6. Luminescência

No processo de fotoluminescência a luz incide sobre uma amostra, onde é absorvida gerando um excesso de energia no material, em um efeito chamado de foto-excitação. A foto-excitação faz com que os elétrons do material sofram transições para estados excitados com energias maiores que as dos estados de equilíbrio. Quando esses elétrons retornam aos seus estados de equilíbrio o excesso de energia é emitido e pode incluir a emissão de luz (processo radiativo) ou não (processo não radiativo). A energia da radiação emitida está relacionada com a diferença entre os dois estados eletrônicos envolvidos na transição. A quantidade de luz emitida depende da contribuição relativa ao processo radiativo.

As medidas de luminescência foram realizadas utilizando diferentes arranjos experimentais de acordo com as propriedades de absorção dos vidros contendo as NPs, bem como, dependendo da natureza do íon terra rara incorporado. Foram

obtidos os espectros das amostras contendo os íons terras raras com e sem a presença dos metais de transição e, contendo os íons terras raras e as NPs metálicas. Os resultados foram analisados visando compreender o efeito da presença das NPs na emissão dos íons terras raras, bem como avaliar se a sinergia NP metálica-íon terra rara pode aumentar a emissão destes novos materiais na região de interesse.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

##### 4.1. Síntese dos sistemas vítreos: $\text{GeO}_2\text{-PbO-AgCl-Eu}_2\text{O}_3$ e $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-BaO-AgCl-Er}_2\text{O}_3$

As amostras foram preparadas a partir dos seguintes reagentes:  $\text{GeO}_2$  99% (Alfa Aesar),  $\text{PbO}$  99% (Alfa Aesar),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  99% (Alfa Aesar),  $\text{BaO}$  97% (Aldrich),  $\text{AgCl}$  98% (Synth),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  99% (Aldrich) e  $\text{Er}_2\text{O}_3$  99% (Aldrich). Depois de calculada as quantidades estequiométricas para cada composição vítrea e atribuída a nomenclatura para cada amostra (Tabela 2), os precursores foram pesados, misturados e macerados com o auxílio de um almofariz de ágata. Posteriormente, os reagentes foram colocados em um cadinho de platina e levados ao forno para fusão a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora e o material fundido foi vertido em um molde de latão pré-aquecido a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , isto para o sistema com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Já para as amostras com  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a temperatura de fusão utilizada foi  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, após esse período a temperatura foi diminuída para  $1020\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 minutos e em seguida o material fundido foi vertido em um molde de latão pré-aquecido a  $290\text{ }^\circ\text{C}$ . As temperaturas utilizadas para pré-aquecimento dos moldes estão abaixo da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , evitando assim que a amostra grude no molde. A amostra é deixada nessa temperatura durante cerca de 2 horas para recozimento, com o intuito de aliviar as tensões residuais devido ao choque térmico, para melhorar as propriedades mecânicas dos vidros, evitando trincas e rachaduras. Após o recozimento o forno é desligado e deixa-se esfriar até atingir a temperatura ambiente.

As amostras vítreas foram polidas utilizando-se uma politriz, com o auxílio de lixas de SiC que possuem diferentes granulometrias, que variam de 800 até 4000 mesh, com intuito de eliminar imperfeições superficiais e melhorar a qualidade óptica dos monolitos, para que se tornasse possível realizar o estudo espectroscópico.

Tabela 2 - Sistemas vítreos e suas composições em % molar.

Amostra	Composição (% molar)						
	GeO <sub>2</sub>	PbO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	AgCl	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>P</i>	50,0	50,0	-	-	-	-	-
<i>P-1Ag</i>	49,5	49,5	-	-	1,0	-	-
<i>P-3Ag</i>	48,5	48,5	-	-	3,0	-	-
<i>P-5Ag</i>	47,5	47,5	-	-	5,0	-	-
<i>P-0,6Eu</i>	49,7	49,7	-	-	-	0,6	-
<i>P-1Ag-0,2Eu</i>	49,4	49,4	-	-	0,998	0,2	-
<i>P-1Ag-0,4Eu</i>	49,3	49,3	-	-	0,996	0,4	-
<i>P-1Ag-0,6Eu</i>	49,2	49,2	-	-	0,994	0,6	-
<i>P-1Ag-0,8Eu</i>	49,1	49,1	-	-	0,992	0,8	-
<i>P-1Ag-1Eu</i>	49,0	49,0	-	-	0,990	1,0	-
<i>P-3Ag-0,2Eu</i>	48,4	48,4	-	-	2,994	0,2	-
<i>P-3Ag-0,4Eu</i>	48,3	48,3	-	-	2,998	0,4	-
<i>P-3Ag-0,6Eu</i>	48,2	48,2	-	-	2,982	0,6	-
<i>P-3Ag-0,8Eu</i>	48,1	48,1	-	-	2,976	0,8	-
<i>P-3Ag-1Eu</i>	48,0	48,0	-	-	2,970	1,0	-
<i>P-5Ag-0,2Eu</i>	47,4	47,4	-	-	4,990	0,2	-
<i>P-5Ag-0,4 Eu</i>	47,3	47,3	-	-	4,980	0,4	-
<i>P-5Ag-0,6Eu</i>	47,2	47,2	-	-	4,970	0,6	-
<i>P-5Ag-0,8Eu</i>	47,1	47,1	-	-	4,960	0,8	-
<i>P-5Ag-1Eu</i>							
						Limite de solubilidade Eu <sup>+3</sup>	
<i>GBPb</i>	50,0	20,0	20,0	10,0	-	-	-
<i>GBPb-3Ag</i>	48,5	19,4	19,4	9,7	3,0	-	-
<i>GBPb-1Er</i>	49,5	19,8	19,8	9,9	-	-	1,0
<i>GBPb-3Ag-1Er</i>	48,0	19,2	19,2	9,6	3,0	-	1,0

## **4.2. Equipamentos e especificações das técnicas de caracterização**

### **4.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As medidas foram realizadas utilizando-se um equipamento DSC, modelo DSC 2910, fabricado pela TA Instruments. O princípio experimental consiste na pesagem das amostras (em torno de 10 a 15 mg) e selagem mecânica da massa pesada em um compartimento de alumínio, a qual é introduzida na célula de medição e aquecida a uma velocidade de 10 °C/min em uma faixa de 100 a 600 °C, em atmosfera de N<sub>2</sub>. A curva obtida fornece a medida da quantidade de energia absorvida ou liberada em uma determinada transição. O erro na determinação das temperaturas características é de ± 2 °C para T<sub>g</sub> e T<sub>x</sub> e de 1 °C para T<sub>p</sub>.

### **4.2.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman**

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos utilizando-se um equipamento LabRAM, da marca Jobin Yvon Horiba, operando com um laser de He/Ne possuindo  $\lambda = 632,8$  nm e feixe de 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro (Micro Raman). Para os sistemas vítreos, foram obtidos os espectros Raman na forma de monolitos vítreos. A região explorada está compreendida entre 100 e 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **4.2.3. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível**

Os espectros de absorção foram obtidos utilizando-se um equipamento fabricado pela Varian, modelo Cary 5000 em uma faixa de comprimentos de onda entre 2000 e 200 nm com resolução de 4 nm. Para acompanhamento do crescimento das nanopartículas, temos um forno específico e com um bom controle de temperatura que pode ser acoplado ao equipamento de UV-Vis, e com isso realizar as medidas de absorção “*in-situ*”, ao mesmo tempo em que ocorre o tratamento térmico das amostras.

### **4.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LEME-Inano) em um microscópio eletrônico JEOL JEM-3010 operando a 300 kV.

Em alguns casos as imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um microscópio Phillips CM120, operando em 120 kV, realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMA-UFSCAR.

A Transformada Rápida de Fourier (TRF) das imagens de MET foi obtida utilizando o software Digital Micrograph (Gatan) para obter o espaçamento interplanar ( $d$ ). As amostras foram preparadas fazendo uma dispersão do vidro triturado e peneirado em isopropanol e depositando uma gota dessa dispersão sobre uma grade de cobre recoberta por um filme de carbono. Durante as análises de microscopia eletrônica de transmissão também foram realizadas as análises de difração de elétrons de área selecionada (SAED) para obter informações adicionais como a estrutura cristalina, tamanho e forma dos cristais.

#### **4.2.5. Espectroscopia M-Lines**

As medidas de índice de refração foram obtidas com uso do equipamento MATRICON modelo 2010, que dispõe de três sistemas de lasers possuindo comprimentos de onda distintos, sendo eles 543, 632,8 e 1550 nm. Assim, tornou-se possível determinar o índice de refração linear, em dois comprimentos de onda 632,8 e 543 nm, no modo TE. O erro estimado é de  $\pm 10^{-4}$ .

#### **4.2.6. Luminescência**

As medidas de espectroscopia de luminescência foram realizadas em um fluorímetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon, modelo FL3-222 com fonte de excitação de lâmpada de xenônio de 450 W. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente (298 K). Também foram realizadas medidas de tempo de vida das amostras, utilizando lâmpada pulsada acoplada ao mesmo equipamento. Os espectros são corrigidos com relação aos sistemas de excitação e detecção.

#### **4.2.7. Densidade**

Para medidas de densidade e volume foi utilizado o Picnômetro de Hélio da marca Micromeritics, modelo AccuPyc 1330. As amostras vítreas foram pulverizadas e peneiradas com granulometrias entre 0,063 - 0,045 mm. O erro estimado é de  $\pm 10^{-4}$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Sistema $\text{GeO}_2\text{-PbO-AgCl-Eu}_2\text{O}_3$

#### 5.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Devido aos diferentes parâmetros que podem influenciar no efeito das NPs em relação aos íons TR, decidimos escolher um sistema vítreo conhecido e sobre o qual foi possível encontrar diversos trabalhos na literatura. A partir da busca bibliográfica (KASSAB; SILVA; ARAÚJO, 2010; ŽUR, 2013; SILVA et al., 2014) foi escolhido o sistema binário  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  para o estudo da influência das nanopartículas metálicas nas propriedades ópticas dos vidros contendo íons terras raras. Essa composição foi escolhida, pois os vidros apresentam boa solubilidade para íons terras raras, altos valores de índice de refração (ARAUJO et al., 2013) e permitem a incorporação de prata na composição e subsequente crescimento das nanopartículas por tratamento térmico (SILVA et al., 2014). Assim, neste trabalho um dos sistemas estudados foi o  $\text{GeO}_2\text{-PbO-AgCl-Eu}_2\text{O}_3$ . Os vidros preparados foram caracterizados por análise térmica (DSC) para determinação das temperaturas características. As curvas de DSC das amostras contendo diferentes concentrações de AgCl são mostradas na Figura 10, enquanto que a Figura 11 mostra a variação de  $T_g$  e  $T_x-T_g$  em função das diferentes concentrações de Ag. A Tabela 3 resume as composições estudadas, as temperaturas características dos vidros e o parâmetro de estabilidade ( $T_x-T_g$ ) obtido para cada composição.

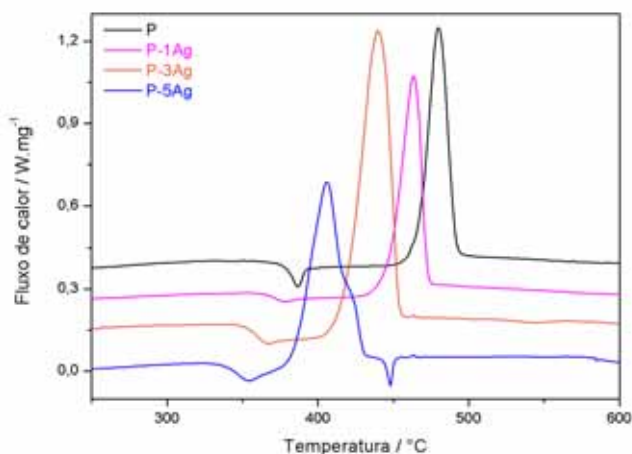


Figura 10 - Curvas de análise térmica para as amostras vítreas contendo diferentes concentrações de prata.



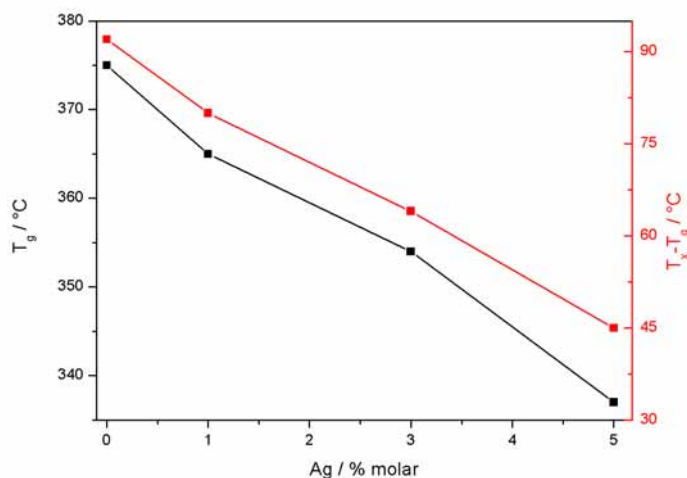
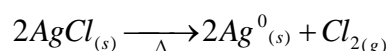


Figura 11 - Variação de  $T_g$  e do parâmetro de estabilidade térmica ( $T_x-T_g$ ) para as amostras vítreas contendo diferentes concentrações de prata.

Como pode ser observado, os valores de  $T_g$  diminuem com o aumento da concentração de AgCl. Da mesma maneira, o parâmetro de estabilidade,  $T_x-T_g$  diminui com o aumento da concentração de AgCl. A diminuição no parâmetro de estabilidade pode ser atribuído a um aumento na concentração de núcleos devido a maior concentração de  $Ag^0$  na matriz e que posteriormente, sob aquecimento, são mais susceptíveis à crescer e, portanto, induzir a cristalização. A formação de  $Ag^0$  é atribuída ao fato de que a temperatura de fusão do AgCl é da ordem de 445 °C (LIDE, 2003) e a temperatura de fusão do vidro é 900 °C. Assim, ocorre a decomposição do AgCl, e a consequente perda de cloreto durante o processo de fusão segundo a reação:



Neste cenário temos que admitir que o vidro, logo após ser preparado por choque térmico, já possui prata metálica, porém, em tamanho muito reduzido. Com isso, o vidro se torna menos estável devido ao aumento da probabilidade de cristalização. Na curva da amostra P-5Ag nota-se o aparecimento de um pico endotérmico, em aproximadamente 445 °C, indicando a fusão de uma fase cristalina, heterogênea à composição vítrea. De fato, a temperatura de fusão do AgCl cristalino é de 445 °C (LIDE, 2003). Neste caso podemos inferir que o tempo de fusão de 1 hora para essa amostra foi insuficiente para decompor todo o AgCl, e portanto, pode

haver  $\text{Ag}^+$  presente na matriz. Uma fusão de 2 horas para essa composição resultou no desaparecimento do pico de fusão.

Nas Figuras 12 a 14 podemos observar as curvas de análise térmica obtidas para os três sistemas estudados (contendo 1, 3 e 5, em % molar de  $\text{AgCl}$ ) e diferentes concentrações de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . As composições, as temperaturas características e os parâmetros de estabilidade estão resumidos na Tabela 3.

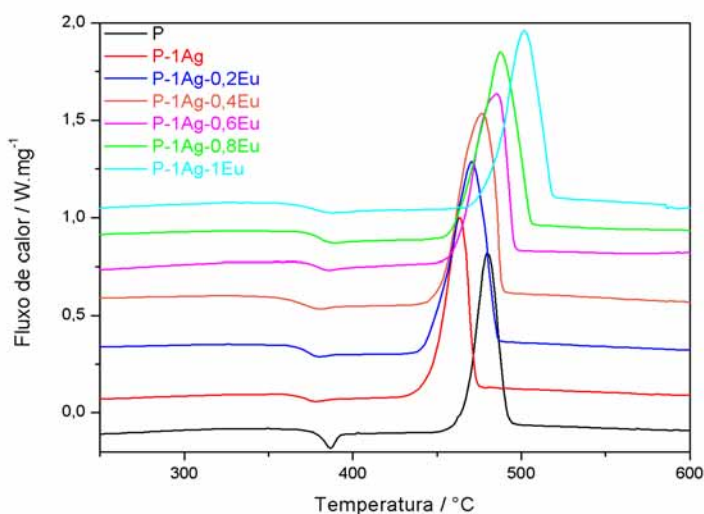


Figura 12 - Curvas de análise térmica para as amostras vítreas contendo 1 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.

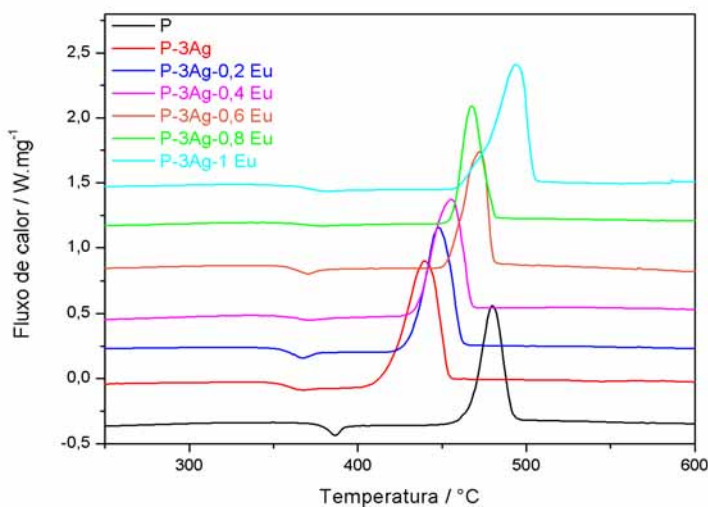


Figura 13 - Curvas de análise térmica para as amostras vítreas contendo 3 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.

Na Figura 14 observa-se que a amostra com 1 % de  $\text{Eu}^{+3}$  não está representada. Esta amostra alcançou o limite de solubilidade de  $\text{Eu}^{+3}$  na matriz vítrea, portanto, não foi utilizada nas medidas de caracterização.

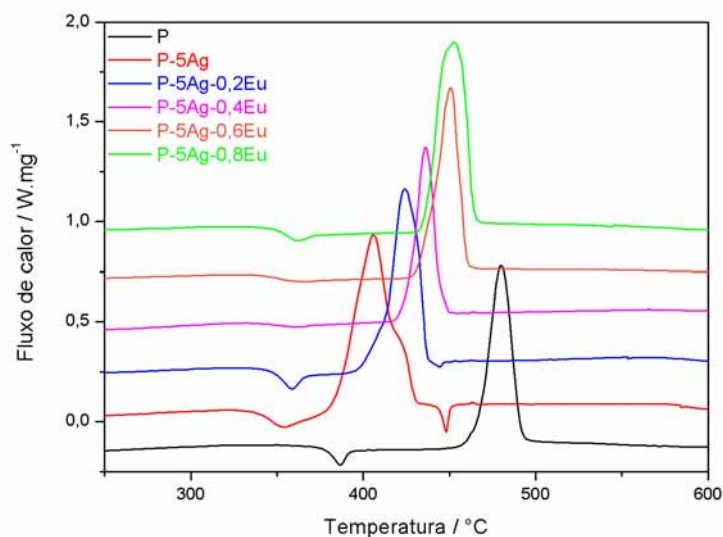


Figura 14 - Curvas de análise térmica para as amostras vítreas contendo 5 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.

Podemos verificar que a adição de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  não causa variação considerável na  $T_g$ , por outro lado, o parâmetro de estabilidade apresenta uma variação não linear com o aumento da concentração do terra rara, mostrando que a adição do íon terra rara está dificultando a cristalização da matriz (Tabela 3).

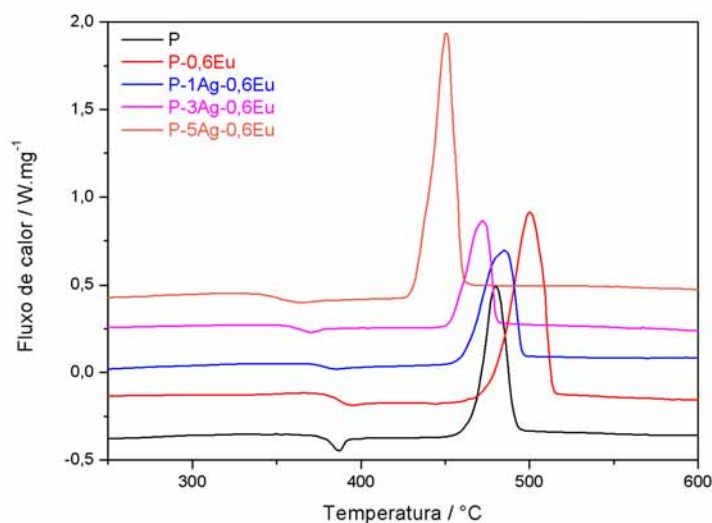


Figura 15 - Curvas de análise térmica para as amostras vítreas contendo 0,6 % em mol de európio com diferentes concentrações de prata.

A Figura 15, mostra o estudo comparativo sobre a adição de diferentes concentrações de AgCl para as amostras contendo 0,6 mol % de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . De um lado observa-se que a adição de  $\text{Eu}^{+3}$  à matriz faz com que o pico de cristalização se desloque para valores maiores de temperatura. Já a adição de AgCl desloca tanto a  $T_g$  como  $T_x$  para valores menores. Logo, a adição de  $\text{Eu}^{+3}$  dificulta a cristalização da matriz, e a adição de AgCl facilita essa cristalização como explicado anteriormente. Para os valores de  $T_g$ , observamos que a adição de  $\text{Eu}^{+3}$  não causa alteração significativa em relação à amostra P, e a adição de AgCl diminui a mesma, como explicado anteriormente.

*Tabela 3 - Composições, temperaturas características e parâmetros de estabilidade obtidos para as amostras vítreas contendo diferentes concentrações de prata e európio.*

Amostra	Temperaturas Características (°C)			$T_x - T_g$ (°C)
	$T_g$	$T_x$	$T_p$	
P	375	467	480	92
P-1Ag	365	445	462	80
P-3Ag	354	418	440	64
P-5Ag	337	382	405	45
P-0,6Eu	376	477	500	101
P-1Ag-0,2Eu	363	443	471	80
P-1Ag-0,4Eu	355	452	475	97
P-1Ag-0,6Eu	369	460	485	91
P-1Ag-0,8Eu	371	460	488	89
P-1Ag-1Eu	361	480	500	119
P-3Ag-0,2Eu	350	429	447	79
P-3Ag-0,4Eu	350	432	455	82
P-3Ag-0,6Eu	353	452	472	99
P-3Ag-0,8Eu	358	456	468	98
P-3Ag-1Eu	358	465	493	107
P-5Ag-0,2Eu	347	407	424	60
P-5Ag-0,4Eu	340	423	436	83
P-5Ag-0,6Eu	337	432	451	95
P-5Ag-0,8Eu	345	435	453	90
P-5Ag-1Eu		Limite de solubilidade $\text{Eu}^{+3}$		

### 5.1.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman

Para auxiliar na compreensão da estrutura dos vidros foi utilizada a técnica de espectroscopia de espalhamento Raman. Os espectros dos padrões cristalinos e vítreos estão apresentados na Figura 16. Pode-se observar que para o  $\text{PbGeO}_3$

crystalino há várias bandas localizadas entre 200 e 900  $\text{cm}^{-1}$ , sendo a mais intensa com valor de 811  $\text{cm}^{-1}$ . O que se observa para o vidro  $\text{PbGeO}_3$  são duas bandas largas situadas em 796 e 510  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações Ge-O-Ge, respectivamente. As bandas largas em comparação com a fase cristalina são resultados das dispersões nas distâncias de ligações existentes nos vidros.

Para o  $\text{GeO}_2$  hexagonal observa-se um máximo em 441  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda é alargada e se desloca para 443  $\text{cm}^{-1}$  para o  $\text{GeO}_2$  vítreo. Tal linha está relacionada ao estiramento simétrico das ligações Ge-O-Ge. Também é possível notar a existência de linhas pouco intensas localizadas entre 800 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , para as duas formas do  $\text{GeO}_2$  (hexagonal e vítreo). Estas bandas estão relacionadas aos estiramentos assimétricos da ligação Ge-O-Ge. Através da observação dos espectros Raman, é possível notar a semelhança entre as formas vítrea e hexagonal (BUENO, 1999).

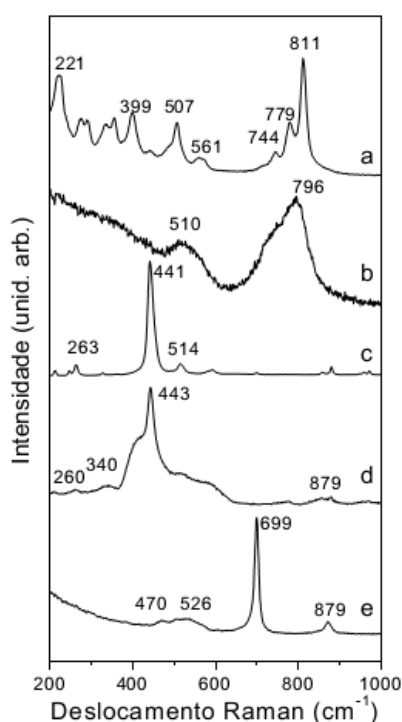


Figura 16 - Espectros Raman para (a)  $\text{PbGeO}_3$  cristalino, (b)  $\text{PbGeO}_3$  vítreo, (c)  $\text{GeO}_2$  hexagonal, (d)  $\text{GeO}_2$  vítreo e (e)  $\text{GeO}_2$  tetragonal, reproduzida com autorização de (BUENO, 1999).

Os espectros de espalhamento Raman para as amostras vítreas estão apresentados nas Figuras 17-21.

Para os espectros das amostras com variação na concentração de prata mostrados na Figura 17, podemos observar duas regiões no espectro que apresentam bandas alargadas, a primeira localizada na região entre 635 e 900  $\text{cm}^{-1}$  possuindo um máximo em 795  $\text{cm}^{-1}$  e um ombro em 731  $\text{cm}^{-1}$ . A segunda região está compreendida entre 475 e 620  $\text{cm}^{-1}$  com uma banda em 511  $\text{cm}^{-1}$ . Como é visto, as concentrações de AgCl adicionadas às amostras não alteram significativamente a estrutura da matriz quando comparadas ao espectro de  $\text{PbGeO}_3$  vítreo mostrado na Figura 16 b.

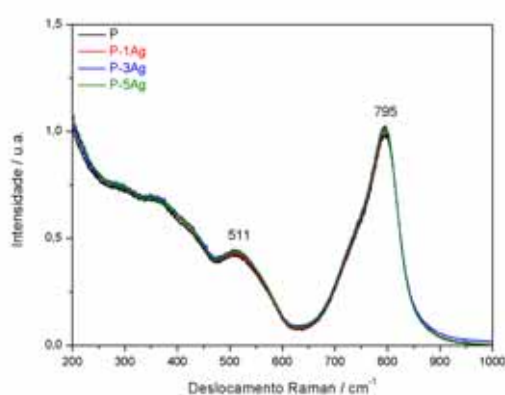


Figura 17 - Espectros Raman para as amostras vítreas contendo diferentes concentrações de prata.

Nos espectros das amostras contendo 1 % em mol de prata e adição de európio variando de 0,2 a 1 % em mol, (Figura 18) podemos notar um comportamento similar ao descrito anteriormente, duas regiões no espectro que apresentam bandas alargadas a primeira possuindo um máximo em 794  $\text{cm}^{-1}$  e um ombro em 731  $\text{cm}^{-1}$ , e a segunda região com uma banda em 513  $\text{cm}^{-1}$ .

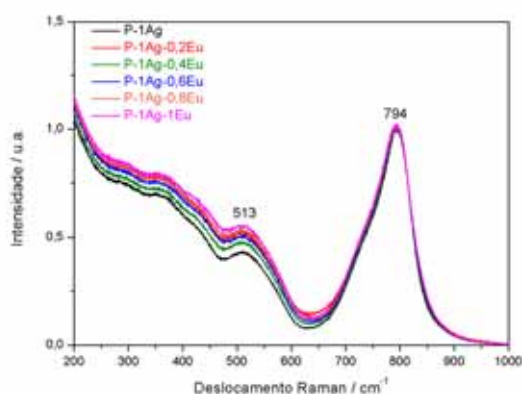


Figura 18 - Espectros Raman para as amostras vítreas contendo 1 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.

Aumentando a concentração de prata para 3 % em mol e adicionando concentrações de európio de 0,2 à 1 % em mol, já é possível observar algumas alterações nos espectros (Figura 19). Para todas as amostras a banda com um máximo em  $794\text{ cm}^{-1}$  é observada, porém o ombro em  $731\text{ cm}^{-1}$  mostra uma tendência a diminuir em concentrações de európio acima de 0,4 % em mol. Para concentrações acima de 0,4 % em mol de európio é visto o deslocamento do máximo da banda para maiores frequências (de  $511\text{ cm}^{-1}$  para  $531\text{ cm}^{-1}$ ) e, também observa-se aparecimento de uma banda em, aproximadamente,  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda pode estar associada à luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  uma vez que foi usado um laser de  $632,8\text{ nm}$  para o estudo Raman e este comprimento de onda pode excitar os íons, causando a emissão característica da luminescência. Entretanto, esse efeito não foi observado para as amostras contendo somente 1 mol % de  $\text{AgCl}$ .

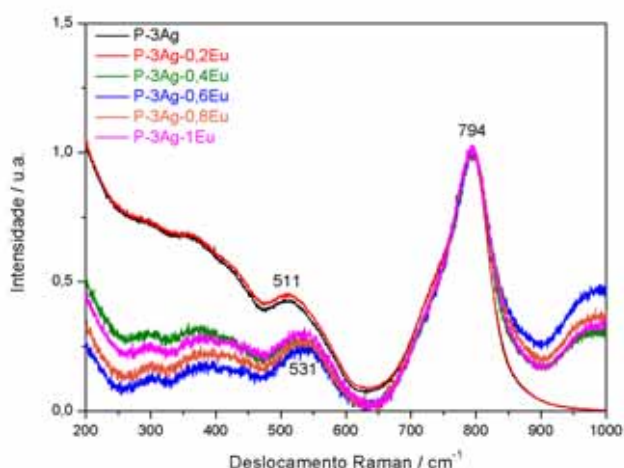


Figura 19 - Espectros Raman para as amostras vítreas contendo 3 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.

Na figura 20 são mostrados os espectros das amostras contendo 5 % em mol de prata e diferentes concentrações de európio. Novamente, a banda característica de  $\text{PbGeO}_3$  vítreo se mantém em  $794\text{ cm}^{-1}$ , porém o ombro em  $731\text{ cm}^{-1}$  mostra uma tendência a diminuir em concentrações de európio acima de 0,2 %. Podemos observar o deslocamento da banda em  $513\text{ cm}^{-1}$  para maiores frequências passando para  $526$  e  $537\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente para maiores concentrações e o aparecimento da banda próximo a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Os mesmos padrões de deslocamento de bandas é observado também na Figura 21, em que são reunidos os espectros com a mesma

concentração de európio, (0,6 % em mol), e apenas variando a concentração de prata na amostras.

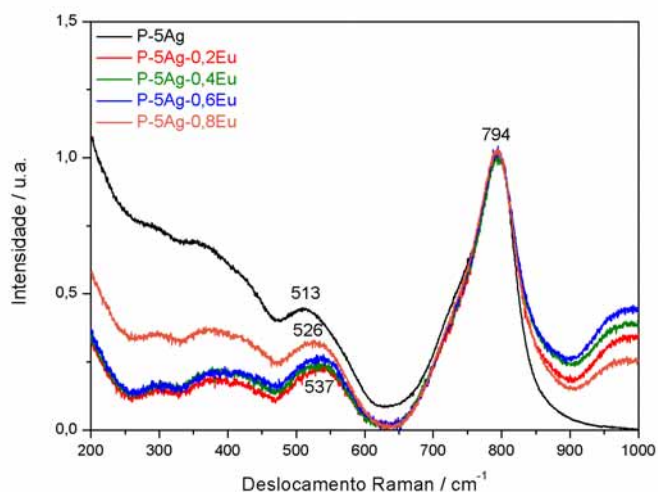


Figura 20 - Espectros Raman para as amostras vítreas contendo 5 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.

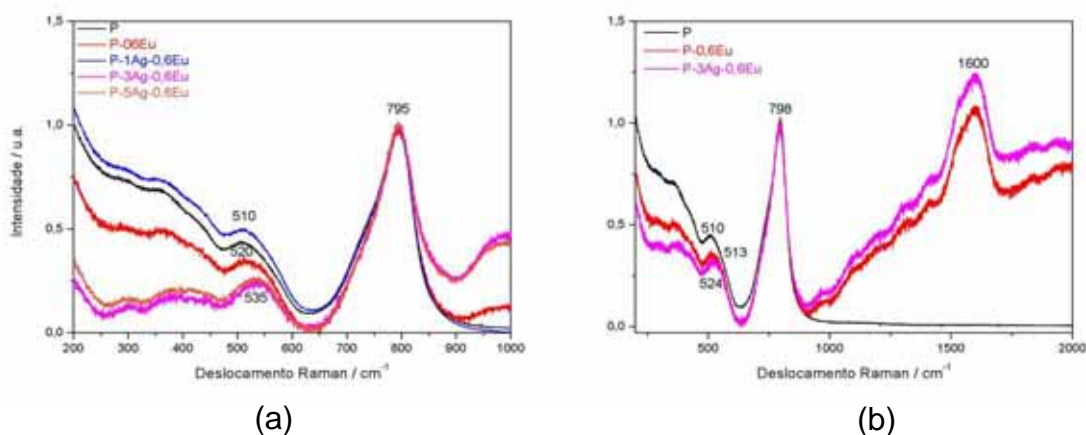


Figura 21 - (a) Espectros Raman para as amostras vítreas contendo 0,6 % em mol de európio com diferentes concentrações de prata, em uma faixa de 200 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . (b) Espectros Raman para amostras vítreas contendo 0,6 % em mol de európio e 3 % em mol de prata, em uma faixa de 200 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

A banda observada em  $511 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada com os estiramentos simétricos das ligações Ge-O-Ge. O deslocamento desta para maiores frequências mostra que a adição de európio às amostras com concentrações de prata de 3 e 5 % em mol causam uma variação na matriz o que pode estar associado à formação da ligação Eu-O-Ge (BUENO, 2003). Sendo que maiores concentrações de prata podem estar potencializando esse efeito, devido a este deslocamento não ser observado nas amostras contendo 1 % em mol de prata.



A banda próxima a  $1000\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à luminescência do íon  $\text{Eu}^{+3}$ . Esta banda referente a luminescência é observada claramente em  $1600\text{ cm}^{-1}$  (Figura 21 b), e é atribuída a transição  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_4$  em  $704\text{ nm}$  característica do íon  $\text{Eu}^{+3}$ . Essa atribuição é feita utilizando o valor da frequência obtida no espectro, no caso  $1600\text{ cm}^{-1}$ , subtrai-se o valor da frequência do laser em  $\text{cm}^{-1}$ , a diferença converte-se para nanômetros e tem-se o valor da transição. Nas amostras contendo 3 % em mol de prata esse ombro começa a aparecer nos espectros a partir da amostra contendo 0,4 % em mol de  $\text{Eu}^{+3}$ , e nas amostras com 5 % de prata a partir da amostra contendo 0,2 % de  $\text{Eu}^{+3}$ , como podemos notar, é possível que haja um efeito potencial do aumento da concentração de prata na matriz sobre o aumento da luminescência do íon  $\text{Eu}^{+3}$ , visto que nas amostras com 1 % de prata não observamos essa banda. O estudo de luminescência dos vidros será discutido no item 5.1.5.

### 5.1.3. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível

A espectroscopia na região do UV-Vis foi utilizada para determinar a borda de absorção dos vidros, além de avaliar as transições eletrônicas entre os íons de európio dispersos no interior da matriz. Os espectros de absorção na região do UV-Vis são mostrados nas Figuras 22-26.

Na Figura 22 são mostrados os espectros de absorção das amostras com diferentes concentrações de prata. Nota-se que as propriedades ópticas analisadas não sofrem nenhuma variação nesta região e, também que a adição das diferentes concentrações de prata não causa mudanças significativas no gap óptico dos vidros. É importante salientar que nenhuma evidência da presença das nanopartículas de prata foi observada nestes espectros o que seria caracterizado pela presença de uma banda de plasmons.

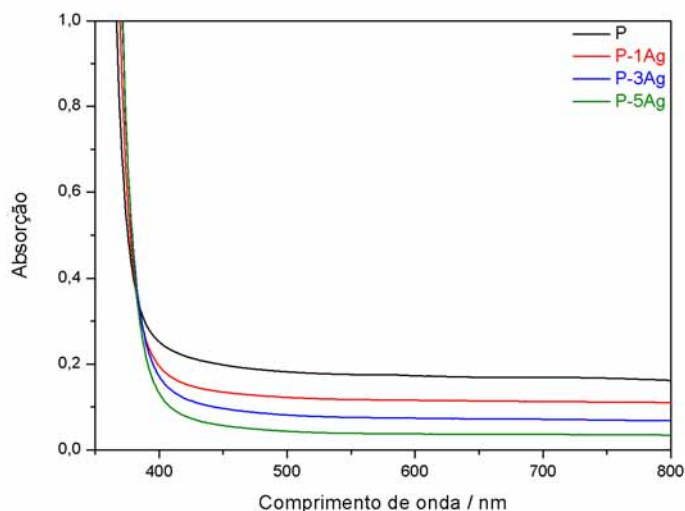


Figura 22 - Espectros de absorção para as amostras vítreas contendo diferentes concentrações de prata.

Com adição de európio às amostras, pode-se observar as transições características deste íon nos espectros, mostrando a incorporação deste na matriz (Figura 23-26). Os comprimentos de onda observados em cada transição são característicos do íon európio (BLASSE; GRABMAIER, 1994). Em 395 nm é observada a transição  ${}^7F_0-{}^5L_6$ , por volta de 469 nm a transição  ${}^7F_0-{}^5D_2$ , em aproximadamente 530 nm as transições  ${}^7F_0-{}^5D_1$  e  ${}^7F_1-{}^5D_1$ . Os valores de energia destas transições são idênticos em todos os espectros, havendo apenas diferenças na intensidade.

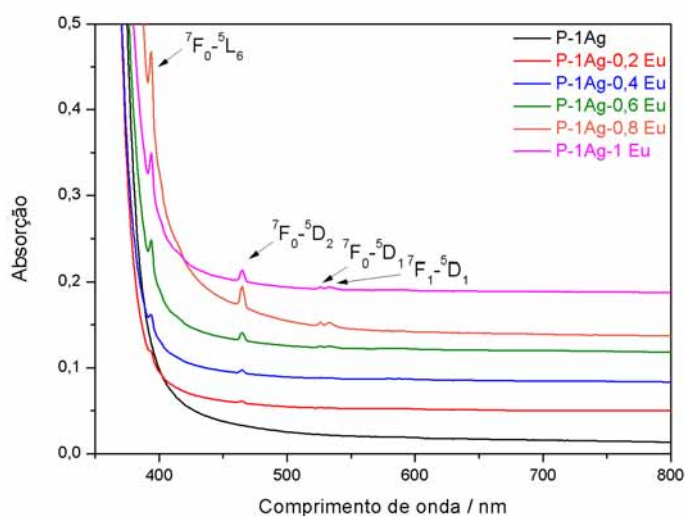


Figura 23 - Espectros de absorção para as amostras vítreas contendo 1 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.

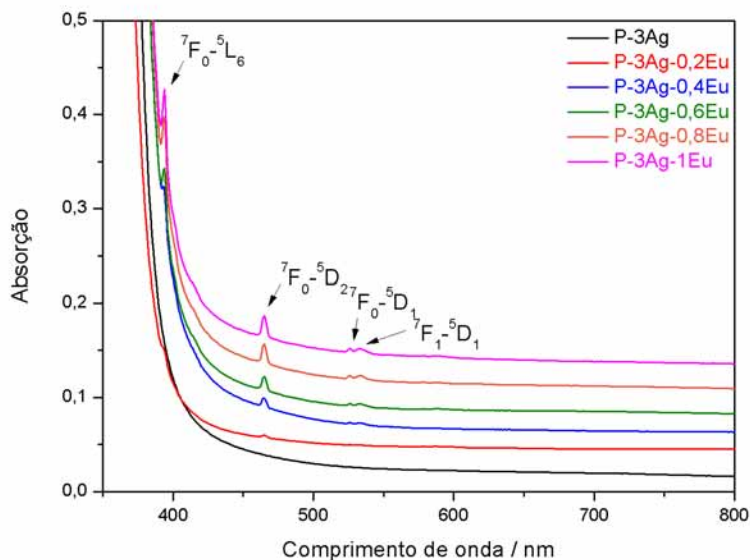


Figura 24 - Espectros de absorção para as amostras vítreas contendo 3 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.

Observando a Figura 25, vemos que a amostra com 5 % em mol de prata e 1 % em mol de európio não está presente no conjunto de espectros, isso se deve ao limite de solubilidade do íon terra rara na matriz.

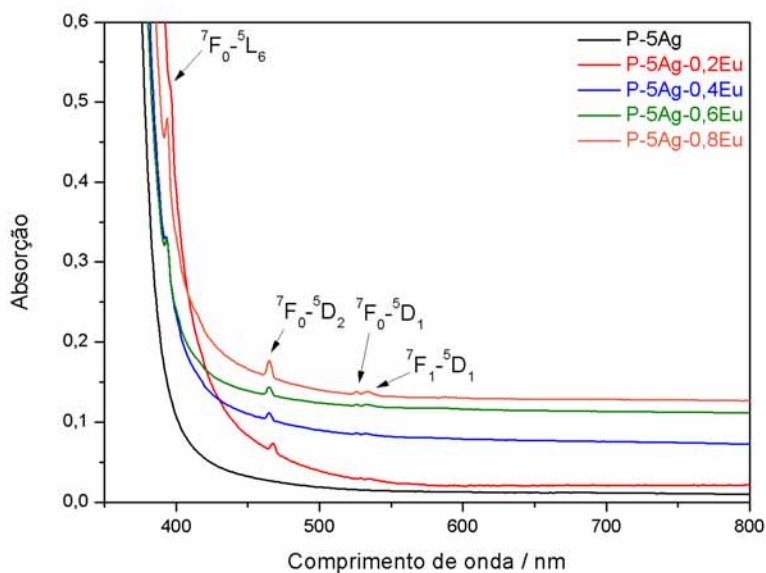


Figura 25 - Espectros de absorção para as amostras vítreas contendo 5 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.

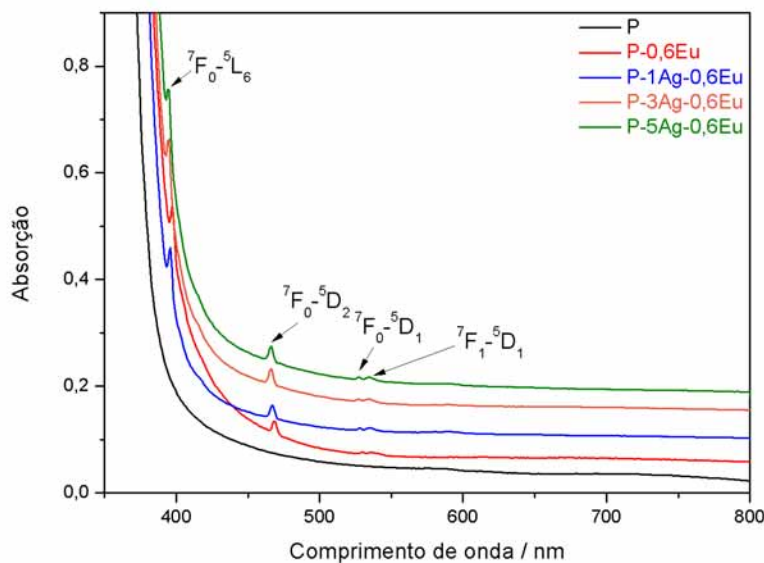


Figura 26 - Espectros de absorção para as amostras vítreas contendo 0,6 % em mol de európio com diferentes concentrações de prata.

#### 5.1.4. Espectroscopia M-Lines

A espectroscopia M-lines foi usada para medir o índice de refração,  $n_D$ , dos vidros em dois comprimentos de onda distintos, 543 e 632,8 nm, e analisar a influência da concentração de prata na matriz. Na Figura 27, é mostrada a variação do índice de refração para as diferentes composições vítreas, onde se pode observar que o aumento da concentração de prata aumenta o  $n_D$  dos vidros no comprimento de onda 632,8 nm, a partir da amostra P (2,0272) até a amostra P-5Ag (2,0318). Mostrando que a inserção de AgCl à matriz causa um aumento na polarizabilidade, devido a presença de  $Ag^0$ , e, conseqüentemente, um aumento nos índices de refração. Estes valores de  $n_D$  são elevados e comprovam que estes vidros possuem um grande potencial para aplicações em fotônica (FALCÃO FILHO et al., 2005; ARAUJO et al., 2006; GOMES et al., 2006).

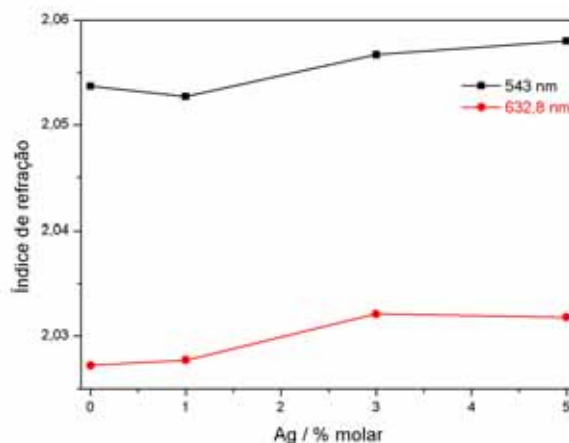


Figura 27 - Variação do índice de refração das amostras medido em dois comprimentos de onda (543 e 632,8 nm), em função da concentração de prata.

### 5.1.5. Luminescência

Para analisar o efeito da adição da nanopartícula de prata na emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  foi realizado um procedimento padronizado com todas as amostras com o intuito de comparar as intensidades de emissão dos vidros. Os espectros foram obtidos dos vidros moídos com granulometrias entre 0,063 - 0,045 mm e registrados no intervalo de 550 a 750 nm à temperatura ambiente, com excitação em 393 nm (transição  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{L}_6$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ ), observando-se as emissões características do íon európio (BLASSE; GRABMAIER, 1994). Os resultados obtidos para todos os sistemas são mostrados nas Figuras 28-30. Como deveria ser observado o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  nas amostras aumenta a emissão.

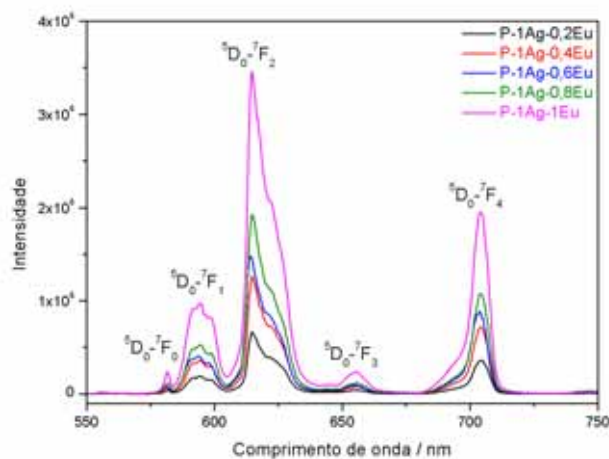


Figura 28 - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc}=393$  nm) para as amostras vítreas contendo 1 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.

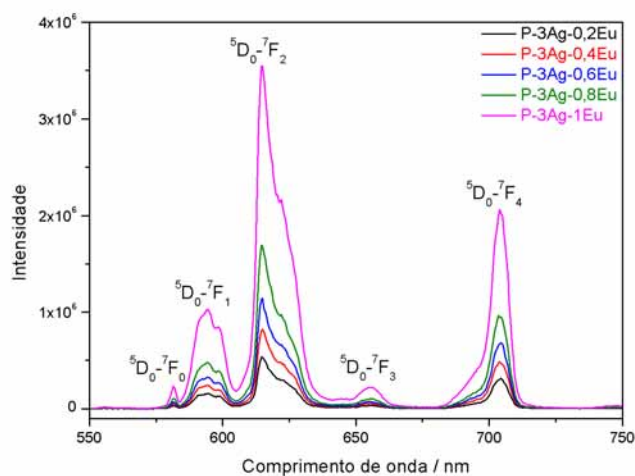


Figura 29 - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc}=393$  nm) para as amostras vítreas contendo 3 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.

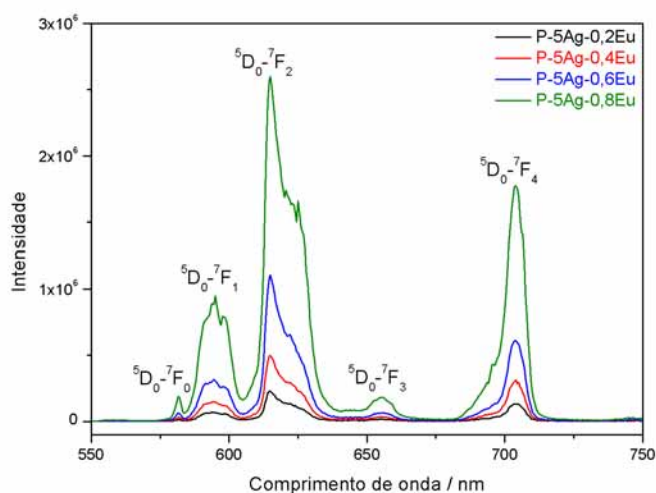


Figura 30 - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc}=393$  nm) para as amostras vítreas contendo 5 % em mol de prata com diferentes concentrações de európio.

Na Figura 31 são mostrados os espectros das amostras contendo 0,6 % em mol de európio e crescente concentração de prata. Como se observa a emissão das amostras contendo 1, 3 e 5 % em mol de prata é maior do que na amostra sem a presença deste metal, sendo que a intensidade de emissão da amostra com 1 % em mol de prata é a maior observada. Isto sugere que o aumento do campo local, causado pela presença de prata na matriz vítrea, produz aumento da luminescência das cinco transições características do  $\text{Eu}^{+3}$ . A emissão mais afetada pela presença da prata é a de 614 nm ( ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ ). Esta representa uma transição de dipolo-elétrico cuja intensidade é mais sensível às alterações do campo local que produzem

aumento da densidade de excitação em torno dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$ . Como as emissões das amostras com 3 e 5 % em mol de prata são um pouco menos intensas quando comparadas a amostra com 1 %, pode estar ocorrendo uma supressão da emissão do terra rara pelo aumento da concentração de  $\text{Ag}^0$  e, com isso, uma diminuição de sua emissão.

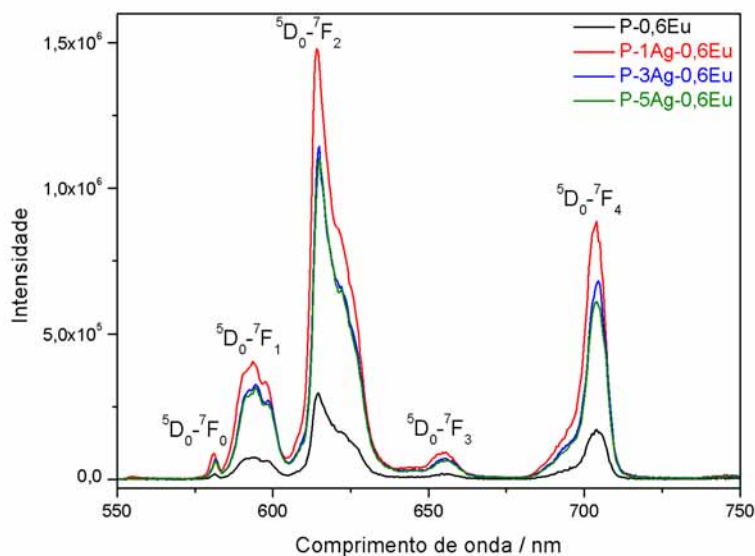


Figura 31 - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc}=393\text{ nm}$ ) para as amostras vítreas contendo 0,6 % em mol de európio com diferentes concentrações de prata.

Na Tabela 4 são apresentados os tempos de vida das amostras contendo diferentes concentrações de prata e európio fixando-se a emissão em 615 nm (transição  ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ ) e excitação em 393 nm (transição  ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{L}_6$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ ). Neste caso utilizou-se fenda de emissão 2 mm e de excitação 2 mm, flash após o tempo inicial de 0,05 ms e janela inicial de 7,5 ms.

Tabela 4 - Composições e tempos de vida obtidos com  $\lambda_{exc}=393\text{ nm}$  e  $\lambda_{em}=615\text{ nm}$  para as amostras vítreas contendo diferentes concentrações de prata e európio.

Amostra	Tempo de Vida (ms)
<i>P-0,6Eu</i>	1,02
<i>P-1Ag-0,2Eu</i>	1,00
<i>P-1Ag-0,4Eu</i>	1,04
<i>P-1Ag-0,6Eu</i>	1,04
<i>P-1Ag-0,8Eu</i>	1,03
<i>P-1Ag-1Eu</i>	1,02
<i>P-3Ag-0,2Eu</i>	1,04
<i>P-3Ag-0,4Eu</i>	1,03
<i>P-3Ag-0,6Eu</i>	1,04
<i>P-3Ag-0,8Eu</i>	1,04
<i>P-3Ag-1Eu</i>	1,02
<i>P-5Ag-0,2Eu</i>	1,01
<i>P-5Ag-0,4 Eu</i>	1,01
<i>P-5Ag-0,6Eu</i>	1,02
<i>P-5Ag-0,8Eu</i>	1,05
<i>P-5Ag-1Eu</i>	Limite de solubilidade $\text{Eu}^{+3}$

De acordo com os dados mostrados na Tabela 4, verifica-se que o tempo de vida do íon  $\text{Eu}^{+3}$  nas amostras é por volta de 1,02 o que é característico para matrizes vítreas de  $\text{PbGeO}_3$  segundo ŽUR (2013). Podemos observar também que não há variação do tempo de vida em função das variações de composição dos vidros, indicando que não há mudança no ambiente químico ao redor do íon európio nas matrizes vítreas. Como discutido anteriormente, vimos que a presença de  $\text{Ag}^0$  nas amostras afeta a emissão do európio, porém segundo os tempos de vida não observamos essa mudança. O que podemos dizer é que  $\text{Ag}^0$  na matriz promove um aumento na emissão do terra rara (Figura 31), porém não o suficiente para causar um efeito relevante nos tempos de vida (Tabela 4), em outras palavras, a  $\text{Ag}^0$ , não causa distorções locais na 1ª esfera de coordenação do terra rara, que estão relacionadas a simetria do íon.

Na Tabela 5 são apresentados os valores de densidade das amostras contendo diferentes concentrações de prata e európio. Estes valores foram obtidos das amostras em forma de pó com granulometrias entre 0,063 - 0,045 mm.



Tabela 5 - Composições e densidades obtidas para as amostras vítreas contendo diferentes concentrações de prata e európio.

Amostra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
<i>P</i>	6,33
<i>P-1Ag</i>	6,36
<i>P-3Ag</i>	6,03
<i>P-5Ag</i>	5,83
<i>P-0,6Eu</i>	6,38
<i>P-1Ag-0,2Eu</i>	6,16
<i>P-1Ag-0,4Eu</i>	5,98
<i>P-1Ag-0,6Eu</i>	6,22
<i>P-1Ag-0,8Eu</i>	6,12
<i>P-1Ag-1Eu</i>	6,15
<i>P-3Ag-0,2Eu</i>	6,11
<i>P-3Ag-0,4Eu</i>	5,99
<i>P-3Ag-0,6Eu</i>	6,07
<i>P-3Ag-0,8Eu</i>	5,90
<i>P-3Ag-1Eu</i>	6,17
<i>P-5Ag-0,2Eu</i>	6,04
<i>P-5Ag-0,4 Eu</i>	5,99
<i>P-5Ag-0,6Eu</i>	5,98
<i>P-5Ag-0,8Eu</i>	5,97
<i>P-5Ag-1Eu</i>	Limite de solubilidade Eu <sup>+3</sup>

Observa-se pelos resultados descritos na tabela acima que com o aumento da quantidade de prata na matriz vítrea a densidade diminui e a adição de európio causa poucas variações nos valores. Segundo BUENO (1999), para a matriz PbGeO<sub>3</sub> o valor obtido para densidade é 6,84 g/cm<sup>3</sup>, considerando algumas diferenças na síntese, como tempo e temperatura de fusão, além do fato que em seu trabalho, BUENO (1999) obteve o valor utilizando um pedaço do vidro, o valor obtido neste caso, de 6,33 g/cm<sup>3</sup> é aceitável.

Como observado nos resultados mostrados até aqui, podemos sugerir que a presença de prata metálica na matriz vítrea causa um aumento na emissão do európio, devido a um aumento no campo local ao redor dos íons Eu<sup>+3</sup>, onde a transição mais afetada é a de 614 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub>) devido esta ser uma transição de dipolo-elétrico cuja intensidade é mais sensível às alterações de campo local que

produzem aumento da densidade de excitação em torno dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  (KASSAB; SILVA; ARAÚJO, 2010).

#### **5.1.6. Tratamento térmico para crescimento das nanopartículas**

O foco principal deste projeto foi verificar a influência da presença de nanopartículas metálicas e de seu tamanho nos processos de emissão de íons terras raras em vidros óxidos de metais pesados. Assim, para avaliar o efeito do tamanho das nanopartículas metálicas sobre a emissão foi realizado um tratamento térmico controlado nos vidros, pois é bem conhecido que estes tratamentos propiciam o crescimento das nanopartículas devido à migração dos átomos de prata pela estrutura vítrea (BREGADIOLLI, 2009). Para a obtenção das vitrocerâmicas foram escolhidas duas composições para serem investigadas as quais foram submetidas a tratamentos térmicos controlados. Primeiramente estudou-se a composição P-3Ag, para observar seu comportamento frente à cristalização (homogênea ou heterogênea) e, a segunda composição foi a P-3Ag-1Eu, para estudo de transferência de energia nanopartícula-terra rara, pois esta apresentou a melhor emissão de acordo com a Figura 29. Durante o estudo de cristalização observamos que o processo de cristalização em temperaturas acima da  $T_g$  ocorria muito rapidamente sendo muito complicado controlar o crescimento das nanopartículas. Dessa forma as temperaturas escolhidas em ambos os casos foram abaixo da temperatura de transição vítrea. Essa escolha se torna interessante devido à maior facilidade para controlar o crescimento das nanopartículas. Aparentemente, é complicado conceber que haja cristalização abaixo da  $T_g$ , uma vez que nestas condições a viscosidade dos vidros se assemelha à dos sólidos e, portanto, os processos de difusão atômica deveriam ser negligenciados. Entretanto, sabe-se que a prata possui grande mobilidade em matrizes vítreas e, portanto, mesmo abaixo da  $T_g$  o processo de difusão pode ser favorecido (BREGADIOLLI, 2009).

Na Figura 32 são mostradas as fotos das amostras P-3Ag após tratamento térmico a 274 °C em atmosfera ambiente por diferentes tempos (24, 48 e 72 hs).



Figura 32 - Fotos das amostras P-3Ag com diferentes tempos de tratamento térmico.

Como mostrado acima, após tratamento térmico as amostras apresentam cristalização heterogênea, e em maior parte superficial. Comparando as fotos 72h-TT com 72h-TT-Polida, observa-se que após o polimento a amostra se torna muito mais clara, mostrando que a maior parte da cristalização foi superficial.

Vale a pena ressaltar que os vidros do sistema  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  são encontrados na literatura (SILVA et al., 2014; ARAUJO et al., 2013; KASSAB; SILVA; ARAÚJO, 2010) e foram escolhidos por apresentar processos de transferência de energia e aumento de emissão devido à presença de nanopartículas de prata, porém nenhum estudo sistemático tinha sido encontrado. Entretanto, como podemos notar pelas fotos da Figura 32, os processos de cristalização são muito heterogêneos o que dificulta muito uma análise quantitativa sobre a influência das nanopartículas na emissão, pois há, claramente, regiões com maiores concentrações de nanopartículas que outras e mesmo que durante a moagem dos vidros esse efeito fosse minimizado, não podemos considerar que esse efeito não influencie na emissão.

#### 5.1.6.1. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível

Nas Figuras 33-34 são mostrados os espectros de absorção na região do UV-Vis para a amostra com 3 % em mol de prata e diferentes tempos de tratamento térmico a 274°C em atmosfera ambiente.

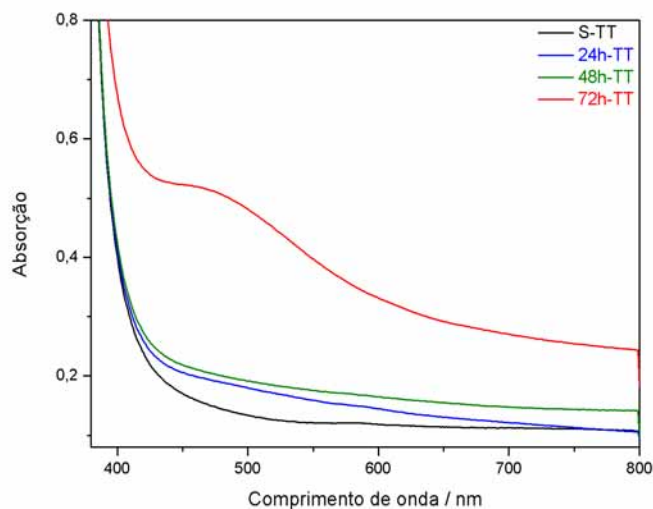


Figura 33 - Espectros de absorção para a amostra contendo 3 % em mol de prata com diferentes tempos de tratamento térmico a 274 °C em atmosfera ambiente.

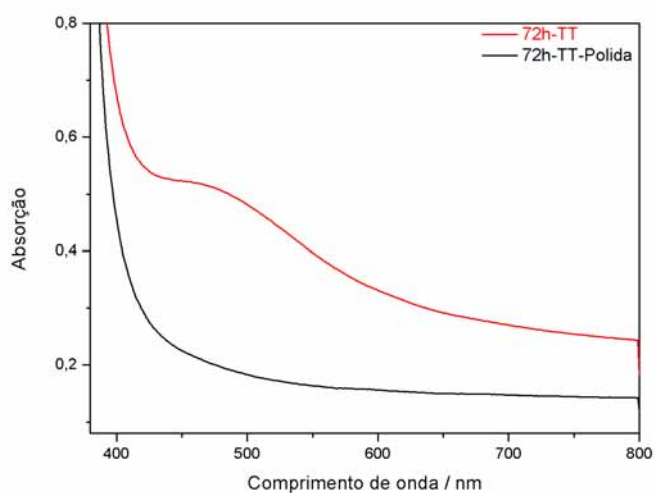


Figura 34 - Espectros de absorção para a amostra contendo 3 % em mol de prata com 72 horas de tratamento térmico a 274 °C em atmosfera ambiente.

Como visto nos espectros da Figura 33, após 72 horas de tratamento térmico há o aparecimento da banda, atribuída à banda de plasmon superficial da prata metálica em, aproximadamente, 480 nm, sendo que após o polimento da superfície da amostra a banda desaparece, evidenciando a cristalização heterogênea (Figura 34).

O fato de a matriz apresentar cristalização heterogênea não seria interessante para o objetivo proposto neste trabalho, porém para estudo e conhecimento do

sistema selecionamos outra composição para analisar o comportamento da nanopartícula de prata frente ao íon európio.

Nas Figuras 35-36 são mostrados os espectros de absorção na região do UV-Vis para a composição P-3Ag-1Eu com 6 e 12 horas de tratamento térmico a 308 °C em atmosfera ambiente.

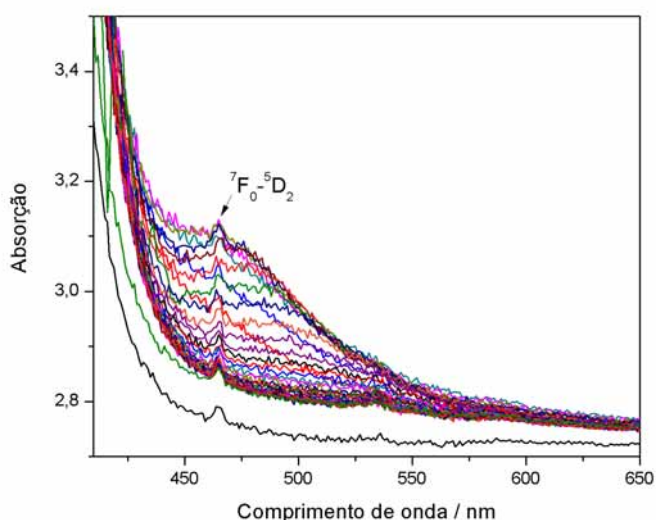


Figura 35 - Espectros de absorção para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de európio com 6 horas de tratamento térmico a 308 °C em atmosfera ambiente.

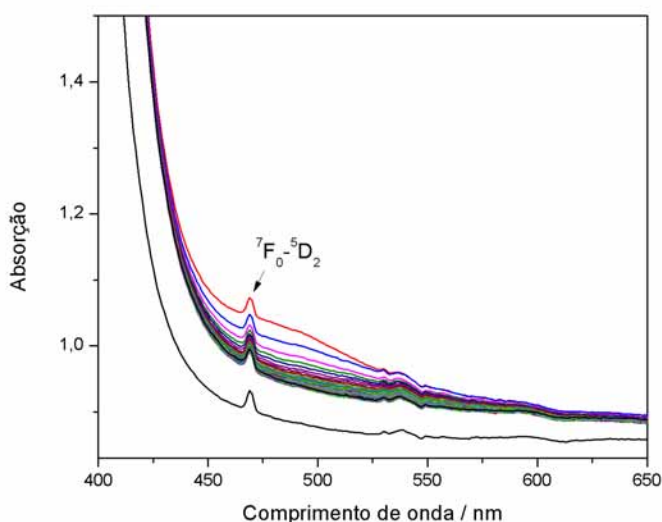


Figura 36 - Espectros de absorção para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de európio com 12 horas de tratamento térmico a 308 °C em atmosfera ambiente.

Observando a Figura 35, nota-se que ao longo do tempo de tratamento térmico há o aparecimento da banda de plasmon da prata em, aproximadamente, 480 nm e em 469 nm a transição  ${}^7F_0-{}^5D_2$  característica do európio.

Já na Figura 36, são mostrados os espectros de absorção para 12 horas de tratamento térmico e observa-se a transição característica do íon terra rara  ${}^7F_0-{}^5D_2$  além de uma banda de plasmon da prata pouco intensa. A baixa intensidade da banda de plasmon da prata pode ser atribuída à cristalização heterogênea da matriz. Visto que na amostra com 6 horas de tratamento térmico há uma evidente cristalização da prata (Figura 35) e na amostra com 12 horas de tratamento essa cristalização não é observada (Figuras 36).

### 5.1.6.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para avaliar o efeito do tratamento térmico nos vidros e verificar se houve o crescimento de nanopartículas, foi realizada a microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens de MET são obtidas por contraste, e as regiões escuras são localidades de maior densidade, onde há maior absorção do feixe de elétrons, enquanto que as regiões menos escuras são provenientes de localidades com menor densidade que não absorvem eficientemente o feixe. Na Figura 37 (a) podemos observar as imagens de MET obtidas para a amostra P-3Ag-0,6Eu tratada a 390 °C por 20 horas, onde observamos nanopartículas com morfologias variadas e apresentando uma distribuição heterogênea por toda a amostra. A observação das nanopartículas confirma a formação das nano-vitro-cerâmicas através do tratamento térmico controlado dos vidros. Na Figura 37 (b) temos a imagem em alta resolução mostrando a distância interplanar de 2.34 Å, característica do plano (1 1 1) da prata (JCPDS Card N° 1-1164).

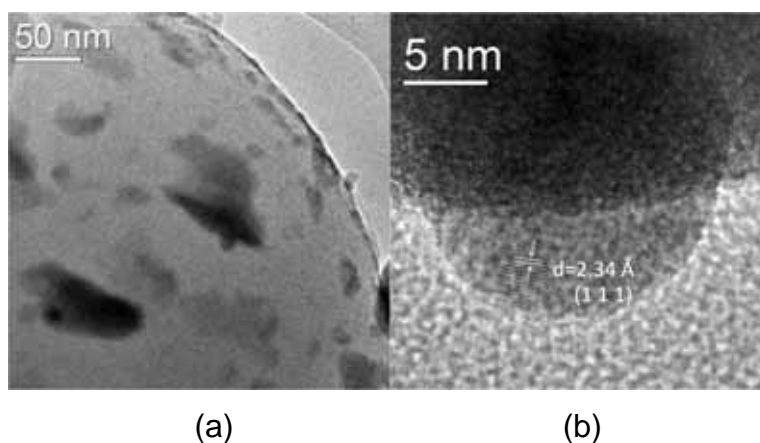


Figura 37 - (a) Micrografia eletrônica de transmissão para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 0,6 % em mol de európio com 20 horas de tratamento térmico a 390 °C em atmosfera ambiente. (b) Micrografia eletrônica de transmissão e alta resolução para a mesma amostra mostrando os planos cristalinos correspondentes à formação da prata metálica.

### 5.1.6.3. Luminescência

Na Figura 38 são mostrados os espectros de emissão das amostras com 3 % em mol de prata e 1 % em mol de európio com excitação em 393 nm (transição  ${}^7F_0$ - ${}^5L_6$  do íon  $\text{Eu}^{+3}$ ) com diferentes tempos de tratamento térmico a 308 °C e atmosfera ambiente.

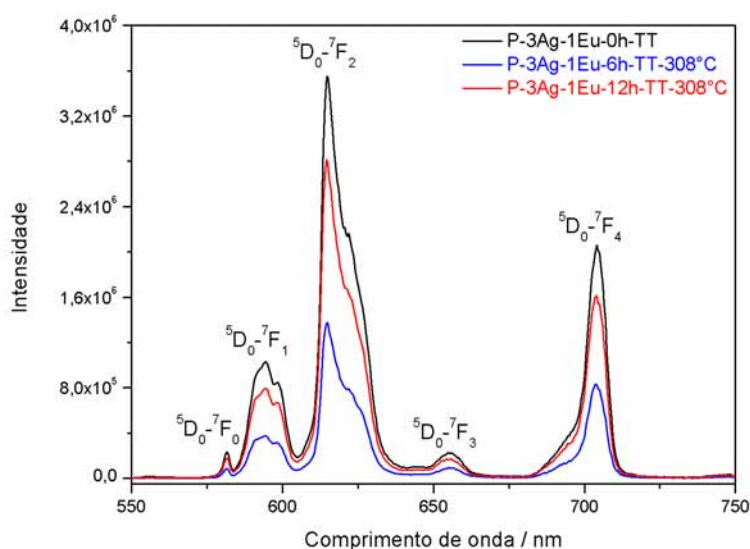


Figura 38 - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc}=393$  nm) para as amostras contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de európio com diferentes tempos de tratamento térmico a 308 °C em atmosfera ambiente.

Nos espectros da Figura 38 nota-se que o tratamento térmico realizado diminui a luminescência do íon európio. Sendo que, na amostra com 6 horas de tratamento térmico essa diminuição na emissão é mais evidente. De acordo com os espectros de UV-Vis (Figuras 35-36), observamos a banda de plasmon da prata na amostra com 6 horas de tratamento térmico, já na amostra com 12 horas de tratamento esta não é tão evidente. Assim podemos sugerir que ocorra uma supressão da luminescência do íon európio pela presença de nanopartículas de prata. Visto que nas amostras vítreas observamos um aumento da emissão pela presença de  $\text{Ag}^0$  na matriz (Figura 31). Isso pode ser atribuído a uma supressão da emissão por concentração de nanopartículas de prata, onde a transferência de energia ocorre entre as nanopartículas de prata e/ou dos terras-raras para as nanopartículas ( $\text{Eu} \rightarrow \text{Ag}$ ), já que a ressonância de plasmons superficiais das nanopartículas se encontram em energia próxima as transições do európio (Figura 39). Contudo, temos que considerar a cristalização heterogênea de prata na matriz,

a qual não permite que possamos tirar conclusões definitivas a cerca do comportamento das nanopartículas de prata em relação aos íons európio nas vitrocerâmicas.

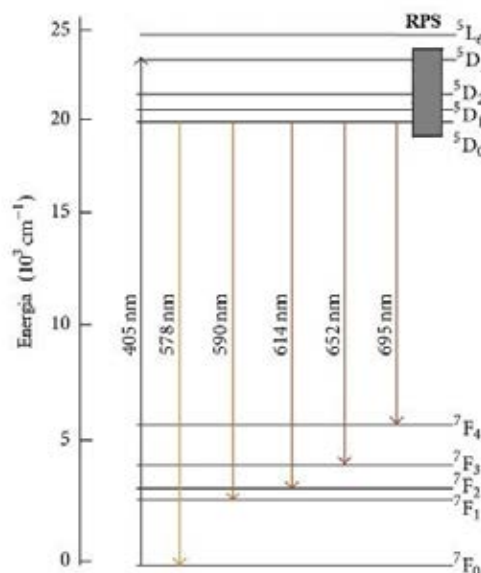


Figura 39 - Esquema de níveis de energia simplificado de íons  $\text{Eu}^{+3}$  com indicação das transições radiativas observadas. A área sombreada indica a posição da banda de plasmon de superfície localizada de prata (RPS), adaptada de (ARAUJO, et al., 2013).

Na Tabela 6 são mostrados os tempos de vida experimentais obtidos para as vitrocerâmicas com 6 e 12 horas de tratamento térmico a 308 °C em atmosfera ambiente.

Tabela 6 - Composição, temperatura, tempos de tratamentos térmicos e tempos de vida obtidos para as vitrocerâmicas contendo diferentes concentrações de prata e európio.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Tempo de Vida (ms)
P-3Ag-1Eu	308	6	1,00
		12	1,02

De acordo com os dados mostrados na Tabela 6, verifica-se que o tempo de vida do íon  $\text{Eu}^{+3}$  nas amostras após tratamento térmico é por volta de 1,00 que é característico para matrizes de  $\text{PbGeO}_3$  (ŽUR, 2013). Como visto não há mudança significativa no tempo de vida do  $\text{Eu}^{+3}$  após o tratamento térmico dos vidros. Como observado na Figura 38, os tratamentos térmicos alteram a emissão do európio, porém, novamente essa mudança não se reflete nos tempos de vida obtidos.



### 5.1.7. Conclusões parciais para o sistema $\text{Ge}_2\text{O-PbO-AgCl-Eu}_2\text{O}_3$

Foram preparadas e caracterizadas as composições vítreas no sistema binário  $\text{PbGeO}_3$  contendo diferentes concentrações de Ag e  $\text{Eu}^{+3}$ .

Os dados de luminescência mostram que a presença de prata na matriz contendo  $\text{Eu}^{3+}$ , aumenta a intensidade de emissão dos vidros na região do visível. Sendo que o melhor valor foi obtido para a amostra contendo 1 % em mol de Ag.

A partir dos melhores resultados obtidos escolheu-se as composições para o preparo das vitrocerâmicas por tratamento térmico controlado em temperaturas abaixo da transição vítrea. O estudo sistemático das propriedades estruturais, térmicas e ópticas tanto dos vidros, como das vitrocerâmicas foi realizado, onde se observou a cristalização heterogênea de prata na matriz.

No caso das vitrocerâmicas, verificou-se que a presença de nanopartículas de prata suprime a emissão do íon európio. Assim, devido ao fato das amostras cristalizarem heterogeneamente, esses dados não são conclusivos e dificultam a interpretação dos resultados.

## 5.2. Sistema $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-BaO-AgCl-Er}_2\text{O}_3$

### 5.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Devido as amostras do sistema  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  apresentarem cristalização heterogênea, para foram preparadas outras composições vítreas com o sistema  $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-BaO-AgCl-Er}_2\text{O}_3$ . Os vidros foram caracterizados por análise térmica (DSC) para determinação das temperaturas características. Essas composições foram escolhidas visando principalmente à obtenção de vidros que possuam boa solubilidade para íons terras raras, altos valores de índice de refração e que permitissem a cristalização homogênea das nanopartículas de prata por tratamento térmico. As curvas de DSC das amostras são mostradas na Figura 40. A Tabela 7 resume as composições estudadas, as temperaturas características dos vidros e os parâmetros de estabilidade ( $T_x\text{-}T_g$ ) obtidos para cada composição.

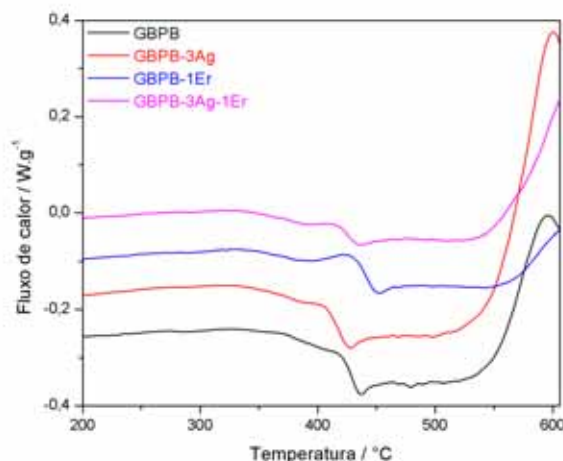


Figura 40 - Curvas de análise térmica para as amostras vítreas contendo prata e érbio.

Tabela 7 - Composições, temperaturas características e parâmetros de estabilidade obtidos para as amostras vítreas contendo prata e érbio.

Amostra	Temperaturas Características (°C)		$T_x - T_g$ (°C)
	$T_g$	$T_x$	
GBPb	422	549	127
GBPb-3Ag	404	549	145
GBPb-1Er	432	562	~130
GBPb-3Ag-1Er	415	545	~130

Como pode ser observado, em comparação a amostra sem nenhum dopante, o valor de  $T_g$  diminui com a adição de AgCl à matriz. Já o parâmetro de estabilidade,  $T_x - T_g$  aumenta com a adição de AgCl. Com a adição de  $Er_2O_3$  não há uma variação de  $T_g$  considerável, mostrando que a concentração adicionada não causa nenhuma variação estrutural significativa. O parâmetro de estabilidade também não apresenta variação significativa.

A adição de ambos, AgCl e  $Er_2O_3$ , simultaneamente, causa uma diminuição de  $T_g$ , como observado quando adiciona-se somente AgCl a matriz. Já o parâmetro de estabilidade não apresenta variação significativa, como observado quando adiciona-se somente  $Er_2O_3$  à matriz. Assim, observamos que o sistema contendo prata e érbio se comporta com características similares aos vidros sem os dopantes. Vale a pena ressaltar que este sistema é bem mais estável frente a cristalização que

o binário  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ , e o maior valor de  $T_x\text{-}T_g$  permite trabalhar acima da  $T_g$  para a preparação da vitrocerâmica.

### 5.2.2. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível

A espectroscopia na região do UV-Vis foi utilizada para determinar a borda de absorção dos vidros, além de avaliar as transições eletrônicas entres os átomos de érbio dispersos no interior da matriz. Os espectros de absorção na região do UV-Vis são mostrados na Figura 41.

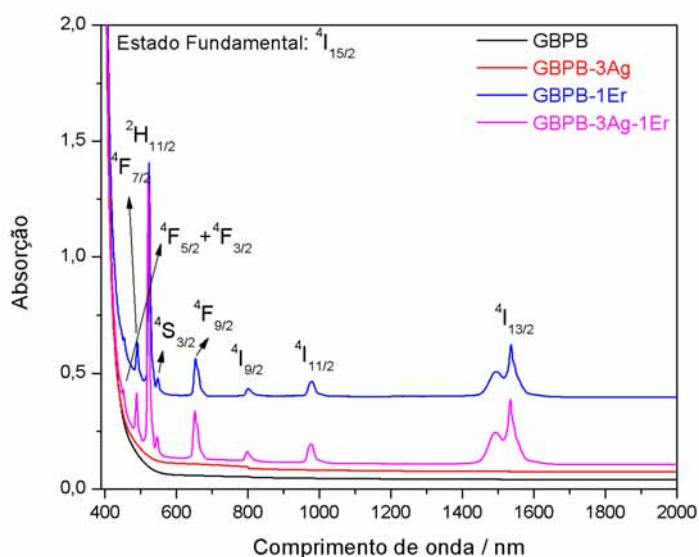


Figura 41 - Espectros de absorção para as amostras vítreas contendo prata e érbio.

Na Figura 41 são mostrados os espectros de absorção das amostras com adição de prata e érbio. Nota-se que a adição destes não causa mudanças no gap óptico dos vidros.

Com adição de érbio às amostras, pode-se observar as transições características deste íon nos espectros, mostrando a incorporação deste na matriz (Figura 41). Os comprimentos de onda observados em cada transição são característicos do íon érbio (DAN et al., 2015). A partir do estado fundamental  $^4I_{15/2}$ , são observadas as transições para  $^4F_{5/2}+^4F_{3/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$ . Nos comprimentos de onda de 453, 490, 520, 545, 655, 800, 977 e 1537 nm, respectivamente.

### 5.2.3. Espectroscopia M-Lines

A espectroscopia M-lines foi utilizada para medir o índice de refração,  $n_D$ , dos vidros em 632,8 nm, e analisar a influência da concentração de prata e érbio na matriz. Na Tabela 8, são mostrados os índices de refração obtidos para as diferentes composições vítreas, onde se pode observar que a adição de prata e érbio a matriz causa uma pequena diminuição, (2,09 para 2,08) nos  $n_D$  dos vidros. Como essa diferença nos valores de  $n_D$  são pequenas, devido as pequenas concentrações de dopantes adicionadas (1 e 3 % em mol), podemos considerar que estes não causam mudança significativa na polarizabilidade dos vidros e, portanto, variação nos  $n_D$  obtidos.

Tabela 8 - Composições e índices de refração ( $n_D$ ) obtidos em 632,8 nm para as amostras vítreas contendo prata e érbio.

Amostra	$n_D$ 632,8 nm
GBP	2,0922
GBP-3Ag	2,0835
GBP-1Er	2,0828
GBP-3Ag-1Er	2,0832

### 5.2.4. Luminescência

O mesmo procedimento padronizado foi realizado com todas as amostras com o intuito de comparar as intensidades de emissão dos vidros com prata e érbio. Os espectros foram obtidos dos vidros moídos com granulometrias entre 0,063 - 0,045 mm e registrados no intervalo de 1200 a 1700 nm à temperatura ambiente, com excitação em 520 nm (transição  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  do íon  $Er^{+3}$ ), e observou-se a emissão característica do íon érbio em 1536 nm  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (DAN et al., 2015). Os espectros obtidos são mostrados na Figura 42.

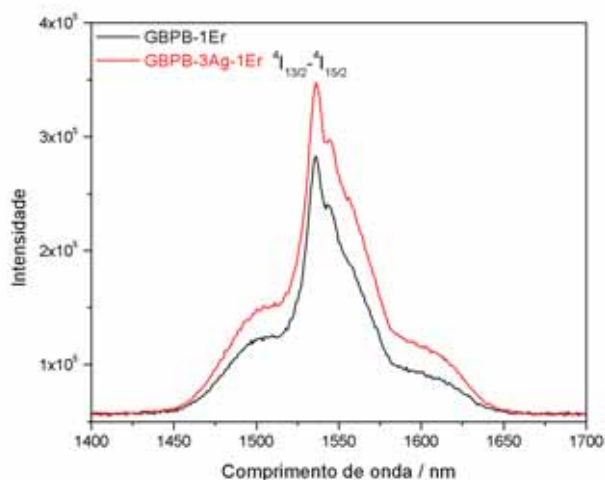


Figura 42 - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc}=520$  nm) para as amostras vítreas contendo prata e érbio.

Como observado nas amostras do sistema  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  contendo prata e európio, nesta composição também há um aumento da emissão do íon terra rara com a adição de  $\text{Ag}^0$  à matriz. Assim, atribuímos que o aumento da luminescência do érbio nas amostras vítreas pode ser devido ao mesmo fenômeno de aumento do campo local causado pela presença de prata na matriz vítrea como discutido anteriormente no sistema  $\text{GeO}_2\text{-PbO-AgCl-Eu}_2\text{O}_3$  (Figura 31). Comparando-se as intensidades de emissão, observa-se que a presença da prata no vidro aumenta em 22% a intensidade de emissão da composição vítrea. Temos que ter em mente que apesar de todas as medidas de luminescência terem sido feitas da maneira mais sistemática possível estes valores são apenas qualitativos. Para confirmar esses resultados necessitaríamos de medidas sistemáticas utilizando uma esfera de integração, entretanto, todos os nossos contatos que possuem tal equipamento nos informaram que este acessório estava quebrado. Assim, vamos considerar essas comparações apenas para fins qualitativos.

### 5.2.5. Tratamento térmico para crescimento das nanopartículas

Como dito anteriormente o foco principal deste projeto foi verificar a influência da presença de nanopartículas metálicas e de seu tamanho nos processos de emissão de íons terras raras em vidros óxidos de metais pesados. Assim, para avaliar o efeito do tamanho das nanopartículas metálicas sobre a emissão foi

realizado um tratamento térmico controlado nos vidros, pois é bem conhecido que estes tratamentos propiciam o crescimento das nanopartículas devido à migração dos átomos de prata pela estrutura vítrea. Para minimizar efeitos decorrentes de diferentes sínteses, foi preparada uma única amostra, a qual foi polida e posteriormente cortada em 4 pedaços. Assim, não há variação significativa da espessura das amostras. Para a obtenção das vitrocerâmicas foram realizados tratamentos térmicos na composição GBPb-3Ag-1Er a 450 °C, (35 °C acima da  $T_g$ ), por diferentes períodos de tempo. Na Figura 43 podemos observar as fotos dos vidros tratados por diferentes tempos onde nota-se que quanto maior o tempo de tratamento mais intensa é a coloração observada.

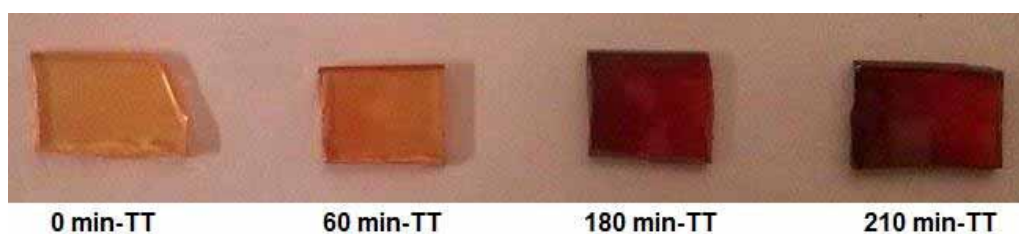


Figura 43 - Fotos das amostras GBPb-3Ag-1Er com diferentes tempos de tratamento térmico a 450 °C em atmosfera ambiente.

A partir da Figura 43 podemos verificar que o processo de cristalização das nanopartículas de prata é muito mais homogêneo que o do sistema binário discutido anteriormente.

#### 5.2.5.1. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível

Nas Figuras 44-46 são mostrados os espectros de absorção na região do UV-Vis para a amostra com 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio com diferentes tempos de tratamento térmico (60, 180 e 210 minutos) a 450 °C em atmosfera ambiente. Os espectros foram obtidos “in situ” usando o forno acoplado ao espectrômetro UV-Vis e portanto em processo contínuo. Os espectros foram coletados a cada 1 minuto e na faixa de 450 a 800 nm pois acima desta região o detector satura devido a alta temperatura.

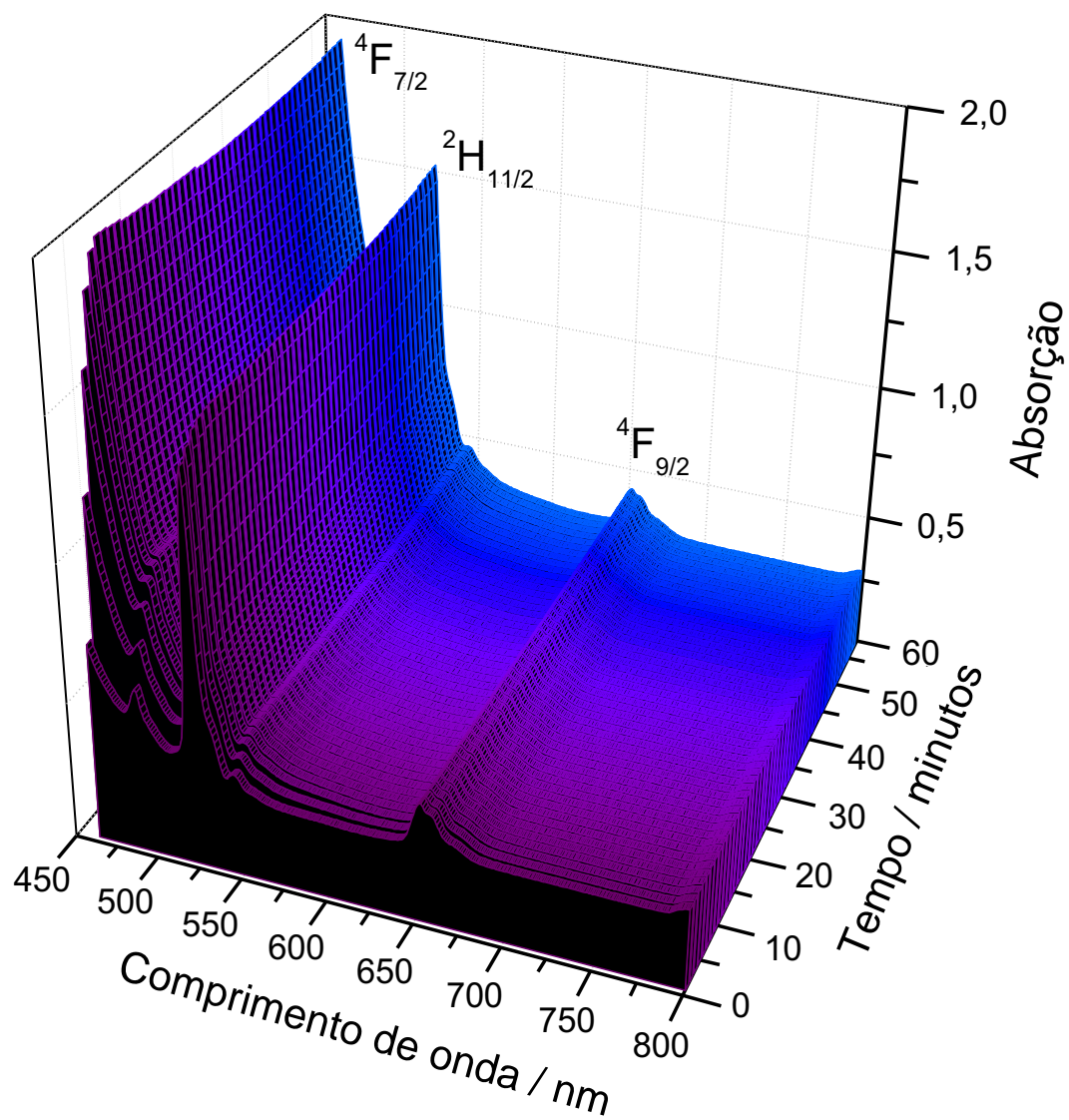


Figura 44 - Espectros de absorção para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio com 60 minutos de tratamento térmico a 450 °C em atmosfera ambiente.

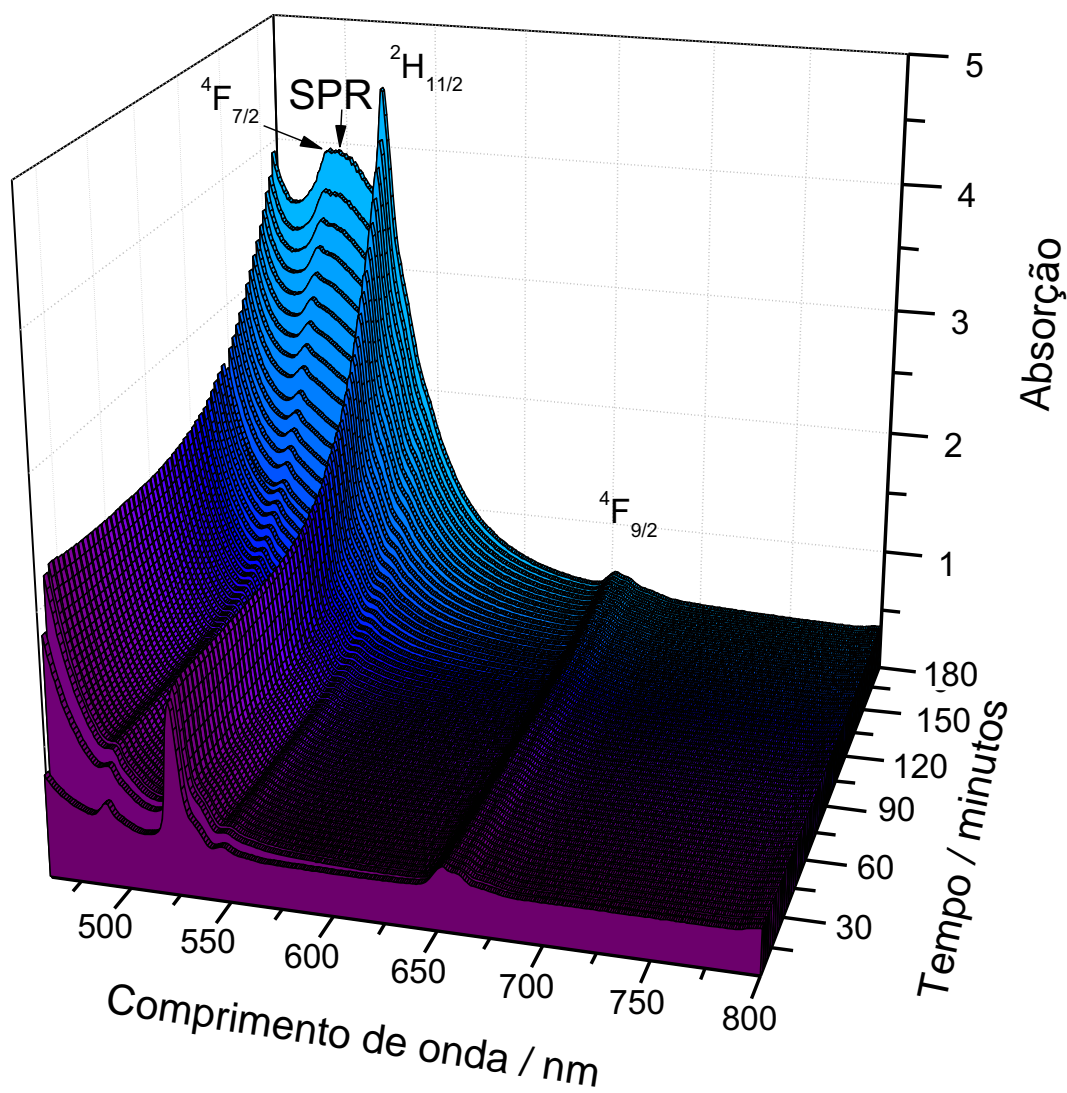


Figura 45 - Espectros de absorção para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio com 180 minutos de tratamento térmico a 450 °C em atmosfera ambiente.



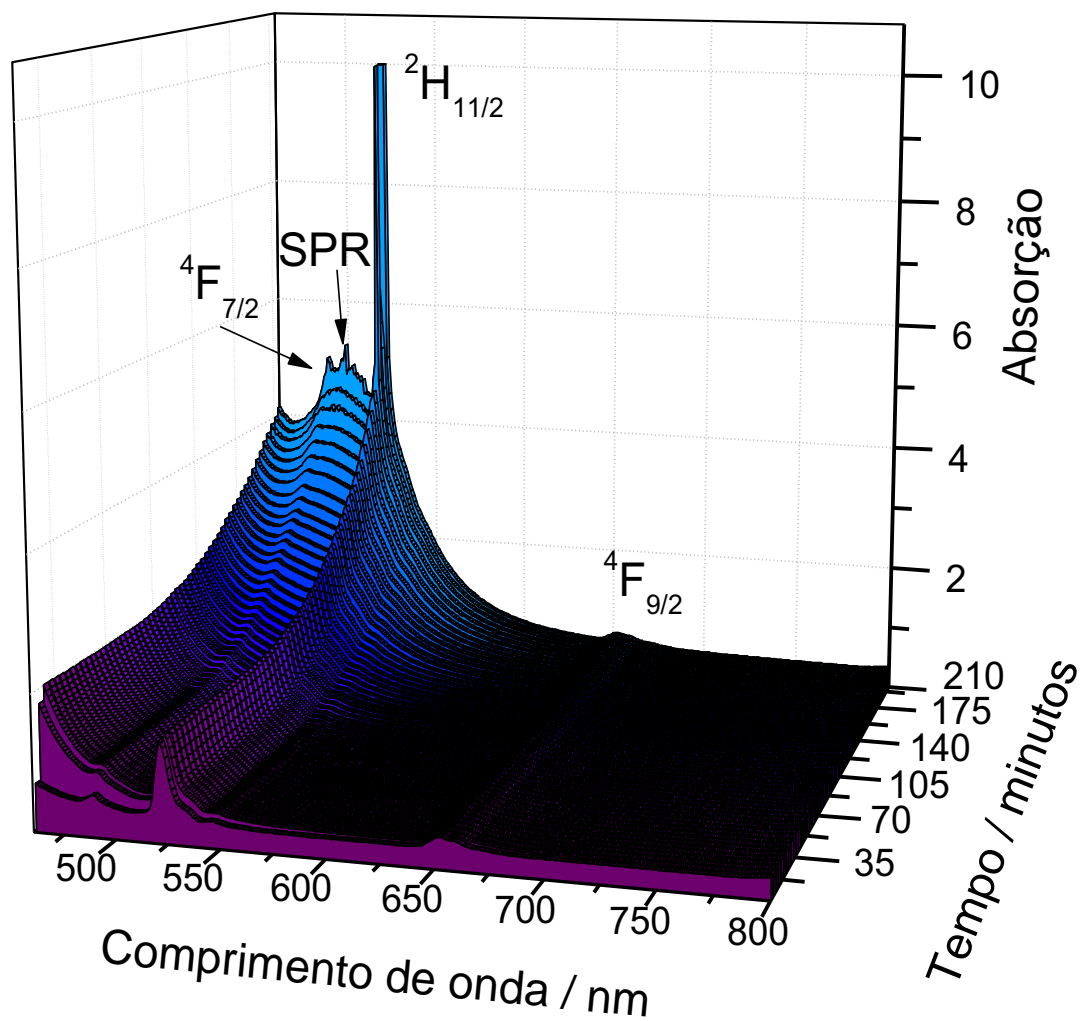


Figura 46 - Espectros de absorção para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio com 210 minutos de tratamento térmico a 450 °C em atmosfera ambiente.

Observando a Figura 44, nota-se que ao longo dos 60 minutos de tratamento térmico não foi possível notar o aparecimento da banda de plasmon da prata. As transições características do érbio são observadas em 490, 520 e 655 nm, referentes às transições a partir do estado fundamental  $^4I_{15/2}$  para  $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$  e  $^4F_{9/2}$ , respectivamente.

Já nas Figuras 45-46, são mostrados os espectros de absorção para 180 e 210 minutos de tratamento térmico, respectivamente. Pode-se observar a banda por volta de 500 nm referente ao plasmon superficial de prata (denominada SPR nos espectros), e também as absorções referentes ao íon terra rara como já mencionadas. O aumento da intensidade da banda SPR está relacionada ao aumento no número de nanopartículas e será discutido mais abaixo no texto. Na Figura 46, vemos que aumentando o tempo de tratamento térmico a absorção referente à transição  $^4I_{15/2}-^2H_{11/2}$  em 520 nm fica mais intensa e podemos observar que para os últimos espectros a intensidade dessa banda atinge o limite de absorção do equipamento. Esse fato nos foi importante na análise de luminescência, pois como essa absorção foi intensificada com o tempo de tratamento térmico, então escolhemos esse comprimento de onda para excitação na análise para observarmos o comportamento da emissão do érbio.

Embora tenhamos observado esse abrupto aumento da intensidade da transição  $^4I_{15/2}-^2H_{11/2}$  as razões responsáveis pelo efeito ainda não foram identificadas.

#### 5.2.5.2. Espectroscopia M-Lines

A espectroscopia M-lines foi usada para medir o índice de refração,  $n_D$ , das vitrocerâmicas em 632,8 nm, e analisar a influência dos diferentes tempos de tratamento térmico nas amostras. Na Figura 47, são mostrados os índices de refração obtidos para a composição com 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio tratada a 450 °C em atmosfera ambiente por diferentes períodos de tempo. Observamos que independente do tempo de tratamento térmico realizado não há uma mudança considerável nos  $n_D$  das amostras tratadas termicamente em comparação a sem tratamento. Como essa diferença nos valores de  $n_D$  são desprezíveis, podemos considerar que os tratamentos térmicos realizados não

causam mudança significativa na polarizabilidade das vitrocerâmicas e, portanto, variação nos  $n_D$  obtidos.

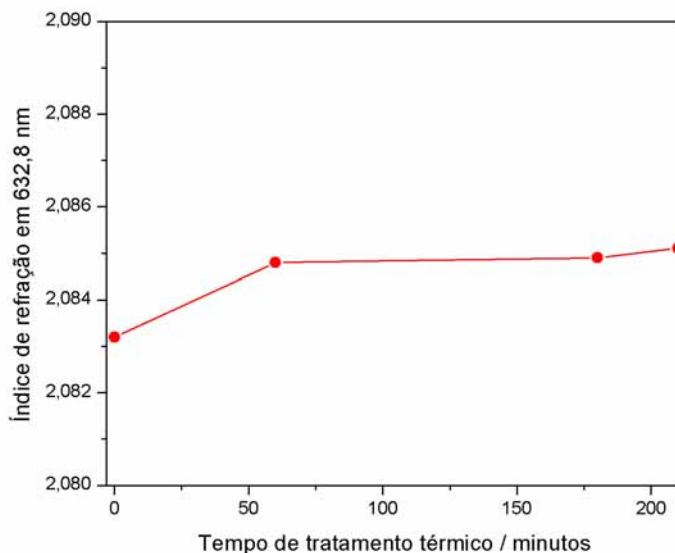


Figura 47 - Variação do índice de refração da amostra com 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio medido em 632,8 nm em função do tempo de tratamento térmico a 450 °C em atmosfera ambiente.

### 5.2.5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para avaliar o efeito do tratamento térmico nos vidros e verificar se houve o crescimento de nanopartículas, foi realizada a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Na Figura 48 (a) podemos observar a imagem de MET obtida para a amostra GBP-B-3Ag-1Er tratada a 450 °C por 60 minutos, onde observamos poucas nanopartículas com morfologias quasi-esféricas e apresentando uma distribuição por toda a amostra. Na Figura 48 (b) temos a imagem em alta resolução mostrando a distância interplanar de 2.33 Å, característica do plano (1 1 1) da prata (JCPDS Card Nº 1-1164). Como podemos notar pela imagem de alta resolução, a nanopartícula não é perfeitamente esférica. Esta forma esferoidal infere um alargamento da banda de plasmon e por esta razão, quando a banda é evidenciada nos espectros UV-Vis (Figuras 45 e 46) observa-se uma banda larga que se estende de 450 a 600 nm, Neste caso devido à baixa quantidade de nanopartículas não foi possível fazer a contagem e estimar o tamanho médio das mesmas.

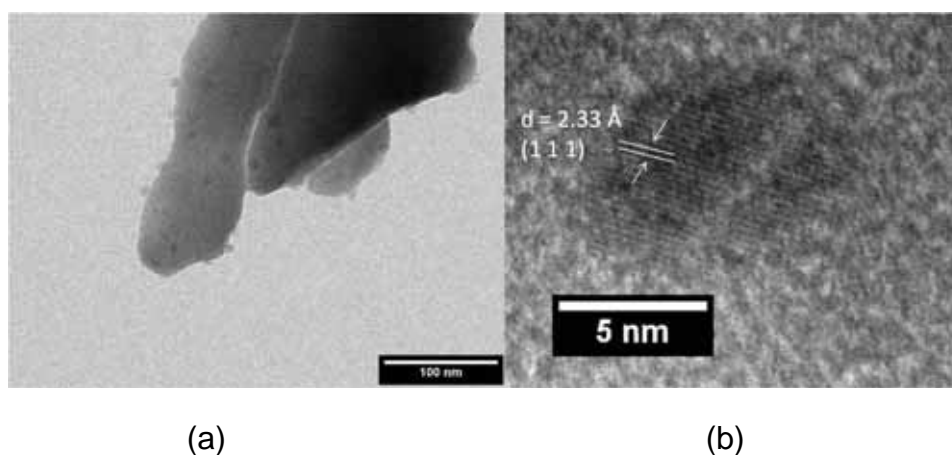


Figura 48 - (a) Micrografia eletrônica de transmissão para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio com 60 minutos de tratamento térmico a 450 °C em atmosfera ambiente. (b) Micrografia eletrônica de transmissão e alta resolução para a mesma amostra mostrando os planos cristalinos correspondentes à formação da prata metálica.

Na Figura 49 (a) podemos observar a imagem de MET obtida para a amostra GBP-3Ag-1Er tratada a 450 °C por 180 minutos e seu respectivo histograma (b) com a contagem e tamanho médio das nanopartículas, onde observamos nanopartículas com morfologias, predominantemente esféricas, de tamanho médio de  $3,7 \pm 1,3$  nm e apresentando uma distribuição homogênea por toda a amostra. Na Figura 50 (a) temos a imagem de MET para a amostra tratada por 210 minutos a 450 °C e seu respectivo histograma (b), e novamente observamos nanopartículas de formatos quasi-esféricos, distribuídos de forma homogênea por toda a amostra, porém com tamanho maior de  $4,3 \pm 1,6$  nm. A observação das nanopartículas de prata confirma a formação das nano-vitro-cerâmicas através do tratamento térmico controlado dos vidros.

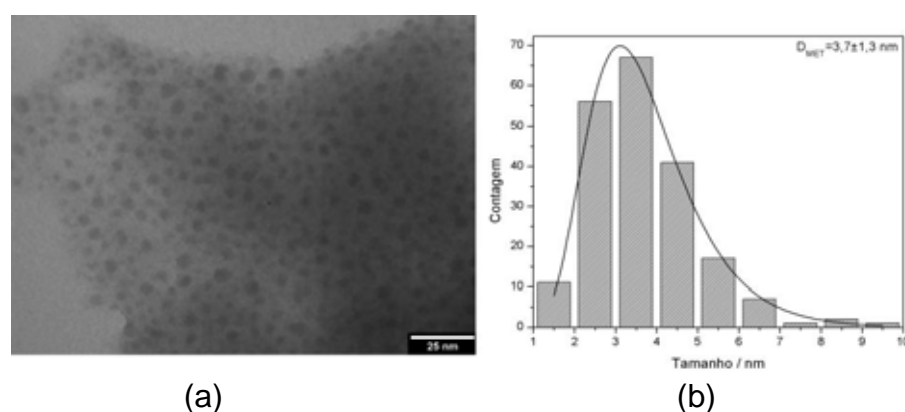


Figura 49 - (a) Micrografia eletrônica de transmissão para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio com 180 minutos de tratamento térmico a 450 °C em atmosfera ambiente. (b) Histograma mostrando a contagem e tamanho médio das nanopartículas.

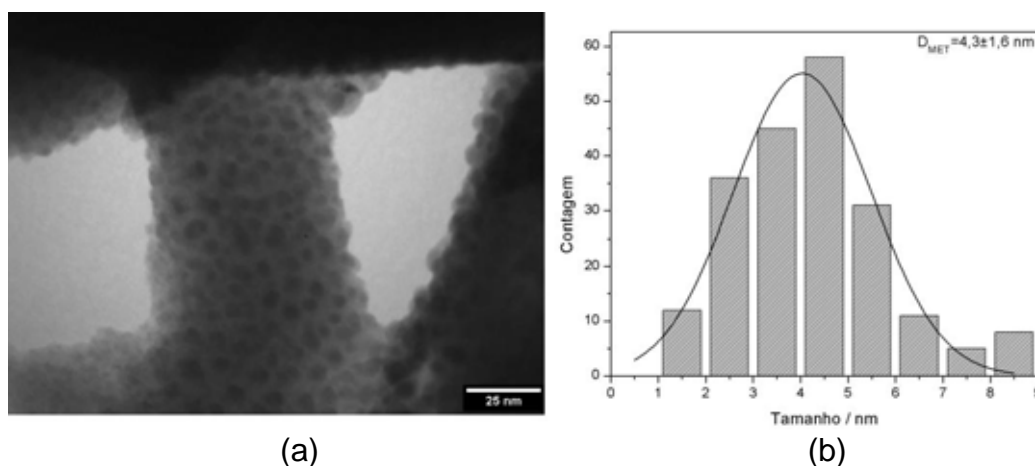


Figura 50 - (a) Micrografia eletrônica de transmissão para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio com 210 minutos de tratamento térmico a 450 °C em atmosfera ambiente. (b) Histograma mostrando a contagem e tamanho médio das nanopartículas.

#### 5.2.5.4. Luminescência

Na Figura 51 são mostrados os espectros de emissão das amostras com 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio com excitação em 520 nm (transição  $^4I_{15/2} - ^2H_{11/2}$  do íon  $Er^{+3}$ ) com diferentes tempos de tratamento térmico a 450 °C e atmosfera ambiente.

Observando a Figura 51, vemos que com o tratamento térmico de 60 minutos há um aumento considerável na emissão do íon terra rara. Comparando-se a intensidade de emissão, assim como discutido anteriormente, temos um aumento de 300 % na intensidade para a amostra tratada por 60 minutos. Entretanto, para os tratamentos mais longos há uma diminuição na intensidade de emissão.

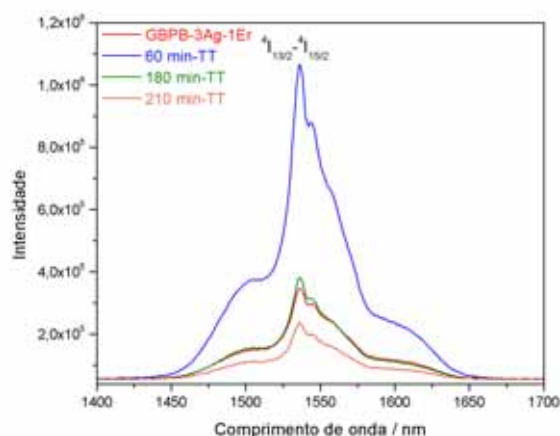


Figura 51 - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc}=520$  nm) para a amostra contendo 3 % em mol de prata e 1 % em mol de érbio com diferentes tempos de tratamento térmico a 450 °C em atmosfera ambiente.

Considerando os espectros de absorção feitos durante o tratamento térmico (Figuras 44-46), vemos que na amostra com 60 minutos embora não tenha sido possível notar a presença da banda de plasmon superficial da prata os resultados de microscopia eletrônica comprovam a presença das mesmas. Sendo que nas outras duas amostras, com 180 e 210 minutos de tratamento, a banda de plasmons aparece claramente e as imagens de MET (Figuras 49-50) comprovam a presença das NPs. Assim podemos supor que ocorre uma supressão da luminescência do íon érbio pelo aumento na concentração de nanopartículas de prata. Este efeito é similar ao que acontece quando se estuda vidros óxidos de metais pesados co-dopados com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Relembrando, em sistemas contendo  $\text{Er}^{3+}$  o íon  $\text{Yb}^{3+}$  é adicionado com intuito de melhorar a emissão no infravermelho próximo do  $\text{Er}^{3+}$ , pois o  $\text{Yb}^{3+}$  possui uma maior seção de choque e, portanto, uma absorção mais efetiva da radiação, a qual, posteriormente, é transferida para os íons  $\text{Er}^{3+}$ , aumentando assim a intensidade de emissão. Entretanto, o aumento demasiado da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  causa um efeito contrário, chamado de “*quenching*” por concentração e nesses casos a emissão no infravermelho dos íons  $\text{Er}^{3+}$  diminui drasticamente (DESIRENA et al., 2006). Visto que nas amostras vítreas observamos um aumento da emissão pela presença de  $\text{Ag}^0$  na matriz (Figura 42). A diminuição na emissão, no caso das vitrocerâmicas poderia ser atribuído a um “*quenching*” por concentração de nanopartículas de prata, uma vez que as bandas de plasmon e as transições  $^4\text{F}_{7/2}$  e  $^2\text{H}_{11/2}$  se sobrepõem. Assim, o aumento da concentração de nanopartículas pode favorecer a transferência ( $\text{Er} \rightarrow \text{Ag}$ ), já que a ressonância de plasmons superficiais das nanopartículas se encontram em energia próxima as transições do érbio (Figura 52). Outro fator a ser considerado é a quantidade das nanopartículas (Figuras 48-50), na amostra com 60 minutos de tratamento vemos uma quantidade pequena de nanopartículas e bastante dispersas, enquanto que na amostra com 180 minutos observamos maior quantidade e distribuição homogênea e, na amostra com 210 minutos de tratamento observamos uma quantidade ainda maior de nanopartículas, onde estas começam a formar aglomerados. Segundo Gersten e Nitzan (1981) o acoplamento entre a transição de dipolo do terra rara e o plasmon pode resultar em um aumento da taxa de decaimento radiativo de algumas ordens de grandeza para distâncias de 5 e 20 nm entre as nanopartículas e os íons TR. Para distâncias TR-nanopartículas menores que 5 nm pode ocorrer “*quenching*”. Dessa maneira o

aumento da emissão para a amostra tratada durante 60 minutos e a diminuição para as duas outras com tempos maiores de tratamento parecem coerentes.

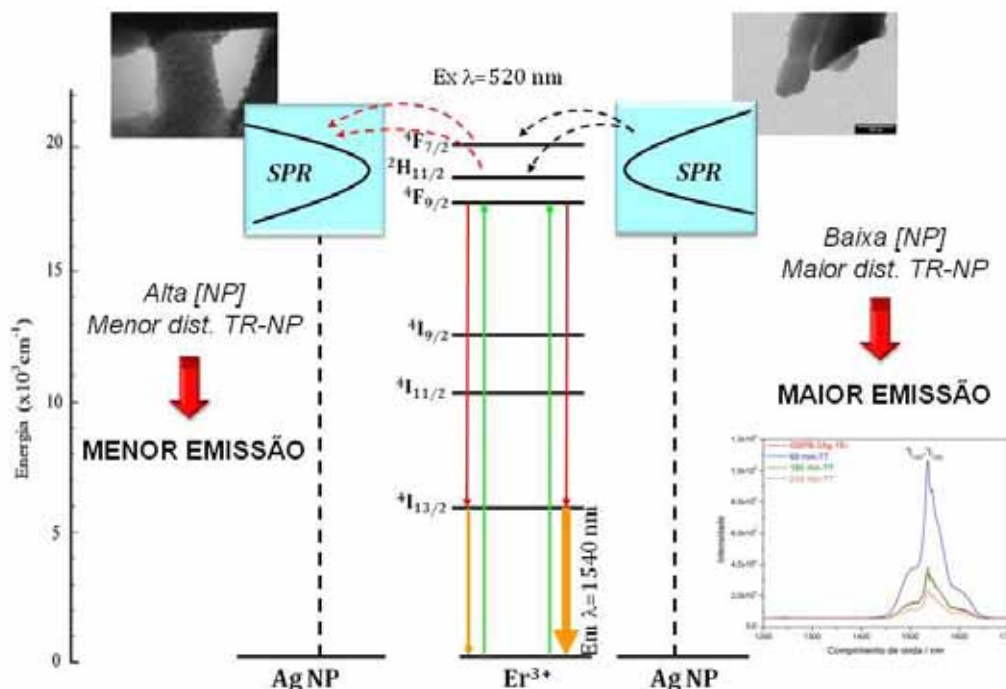


Figura 52 - Esquema de níveis de energia simplificado de íons  $Er^{+3}$  com indicação das transições radiativas observadas. A caixa em azul indica a posição da banda de plasmon (SPR) da prata, elaborada pelo autor.

A Figura 52 resume os dois possíveis mecanismos de transferência de energia discutidos acima. No primeiro, lado direito do esquema, a baixa concentração de nanopartículas favorece uma transferência de energia da NP para os íons TR o que é caracterizado por um subsequente aumento na emissão na região do infravermelho médio. Por outro lado, o aumento demasiado de NPs e formação de aglomerados, leva a um efeito contrário (esquema do lado esquerdo) onde ocorre a transferência de energia do TR para a NP levando a uma supressão da intensidade de emissão.

### 5.2.6. Conclusões parciais do sistema $GeO_2-Bi_2O_3-PbO-BaO-AgCl-Er_2O_3$

Foram preparadas e caracterizadas as composições vítreas no sistema  $GeO_2-Bi_2O_3-PbO-BaO$  contendo 3 % em mol de Ag e 1 % em mol de  $Er^{+3}$ .

A intensidade da emissão na região de 1540 nm foi aumentada de, aproximadamente, 22 % devido à inclusão da prata na matriz. Um efeito semelhante

também foi observado para as amostras do sistema binário, porém neste caso as emissões avaliadas foram as do íon  $\text{Eu}^{3+}$  na região do visível.

Foi realizado o tratamento térmico controlado em temperatura acima da transição vítrea para obtenção das vitrocerâmicas. O estudo sistemático das propriedades estruturais, térmicas e ópticas tanto dos vidros, como das vitrocerâmicas foi realizado, onde se observou um processo de cristalização homogênea de prata na matriz. Os resultados de luminescência mostram um aumento de 300 % na intensidade de emissão para a amostra tratada 60 minutos. Tratamentos térmicos mais longos levam a supressão da emissão. Os resultados sugerem que possa estar ocorrendo dois processos de transferência de energia. No primeiro, devido à baixa concentração de NPs ocorre a transferência de energia da nanopartícula para o íon  $\text{Er}^{3+}$ , aumentando assim a intensidade de emissão. No segundo, para concentrações maiores de NPs, a transferência se daria do íon  $\text{Er}^{3+}$  para a nanopartícula, levando a uma supressão da luminescência.

## 6. CONCLUSÕES

Ambos os sistemas vítreos foram preparados pela técnica de fusão seguida de choque térmico. Todas as amostras preparadas apresentaram boa qualidade óptica e estabilidade térmica, permitindo obter monolitos com dimensões de até 40x20x3 mm. A partir dos dados de análise térmica foram escolhidas as temperaturas mais adequadas para a preparação das vitrocerâmicas.

Para o sistema  $\text{GeO}_2\text{-PbO-AgCl-Eu}_2\text{O}_3$ , foi observado que a presença da prata nas composições vítreas aumenta a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$ . Durante o processo de tratamento térmico controlado dos vidros para obtenção das vitrocerâmicas constatou-se que a cristalização da prata acontece de forma heterogênea, ocorrendo preferencialmente na superfície dos vidros. No estudo da transferência de energia entre as NPs metálicas e o íon európio foi observado que as NPs metálicas não favorecem o aumento na emissão.

Desta maneira não foi possível tirarmos conclusões a cerca do comportamento das nanopartículas metálicas frente aos íons európio. Assim, concluímos que infelizmente, e embora exista uma quantidade grande de trabalhos



sobre transferência de energia entre NPs metálicas e íons terras raras usando o sistema binário  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ , este não foi um sistema ideal para tal estudo devido ao processo de cristalização heterogênea.

Para o sistema  $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-BaO-AgCl-Er}_2\text{O}_3$  também foi observado um aumento da emissão para o vidro contendo prata em relação ao vidro contendo somente  $\text{Er}^{3+}$ . A intensidade da emissão na região de 1540 nm foi aumentada de, aproximadamente, 22 % devido à inclusão da prata na matriz.

Os vidros apresentaram um processo de cristalização homogênea de prata durante o tratamento térmico e comprovou-se a formação das nanopartículas metálicas de prata por MET.

Os resultados de luminescência mostram um aumento de 300 % na intensidade de emissão para a amostra com tratamento térmico de 60 minutos. Tratamentos térmicos mais longos levam a supressão da emissão.

Os resultados sugerem que possa estar ocorrendo dois processos de transferência de energia. No primeiro, devido à baixa concentração de NPs ocorre a transferência de energia da nanopartícula para o íon  $\text{Er}^{3+}$ , aumentando assim a intensidade de emissão. No segundo, para concentrações maiores de NPs, a transferência se daria do íon  $\text{Er}^{3+}$  para a nanopartícula, levando a uma supressão da luminescência.

## 7. PERSPECTIVAS

Para finalizar o trabalho seria necessário terminar os estudos com o sistema  $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-BaO-AgCl-Er}_2\text{O}_3$ , pois este apresentou cristalização homogênea de prata, que é necessário para o estudo de transferência de energia proposto neste trabalho. Para isto poderíamos fazer este estudo com outras concentrações dos dopantes e também otimizando as condições de tratamento térmico para obtermos concentração de NPs visando um aumento de emissão do íon terra rara. Também seria interessante medirmos os tempos de vida do  $\text{Er}^{3+}$ , estudar o fenômeno de *up-conversion* (Conversão Ascendente de Energia) e realizar estudos de emissão usando uma esfera de integração visando comprovar os resultados obtidos nesta dissertação.

Seria interessante também, obtermos um mapa de distribuição dos elementos presentes na matriz, principalmente do érbio, para verificarmos a distância deste em relação às NPs.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, R. et al.  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence in tellurite glasses with gold nanostructures. **Optics Communications**, v. 281, p. 108-112, 2008.
- AMJAD, R. J. et al. Silver nanoparticles enhanced luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped tellurite glass. **Journal of Luminescence**, v. 154, p. 316-321, May 2014.
- ANTONOV, I. Fabrication of microlenses in Ag-doped glasses by a focused continuous wave laser beam. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 5, p. 2343-2348, Mar. 2003.
- ARAUJO, C. B. et al. Nonlinear refractive index measurements in antimony-sulfide glass films using a single beam nonlinear image technique. **Optics Communications**, v. 260, n. 2, p. 723-726, Apr. 2006.
- ARAUJO, C. B. et al. Enhanced optical properties of germanate and tellurite glasses containing metal or semiconductor nanoparticles. **The Scientific World Journal**, v. 2013, Jan. 2013. doi:10.1155/2013/385193.
- ARAUJO, E. B. Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, n. 3, p. 359-362, Dez. 1998.
- ASHOORI, R. C. Electrons in artificial atoms. **Nature**, v. 379, p. 413-419, Feb. 1996.
- ATWATER, H. A. The promise of plasmonics. **Scientific American**, v. 17, p. 56-63, 2007.
- BÍBLIA, N. T. Epístola do apóstolo S. Paulo aos Romanos. In: BÍBLIA. Português. **Bíblia de Promessas**: contendo o Antigo e o Novo Testamento. Tradução de João Ferreira de Almeida. São Paulo: King's Cross, 2002. Cap. 8, vers. 28.
- BILLAS, I. M. L.; CHÂTELAIN, A.; HEER, W. A. Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt and nickel clusters. **Science**, v. 265, n. 5179, p. 1682-1684, Sept. 1994.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlim: Springer-Verlag, 1994. 232 p.
- BREGADIOLLI, B. A. **Preparação e caracterização de vidros contendo nanopartículas de Ag**. 2009. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.
- BUENO, L. A. **Estudo estrutural e cristalização em vidros fluorogermanatos**. 1999. 148 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

BUENO, L. A. **Vidros e vitrocerâmicas em sistemas oxifluoretos**. 2003. 178 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

CATTARUZZA, E. et al. Fast third-order optical nonlinearities in metal alloy nanocluster composite glass: negative sign of the nonlinear refractive index. **Applied Surface Science**, v. 247, p. 390-395, 2005.

DAN, H. K. et al. Effects of gold nanoparticles on the enhancement of upconversion and near-infrared emission in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped transparent glass-ceramics containing  $\text{BaF}_2$  nanocrystals. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 2648-2653, 2015.

De MARCHI, G. et al. Nonlinear glasses by metal cluster formation - synthesis and properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 196, p. 79-83, 1996.

DEL FATTI, N. et al. Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles. **Chemical Physics**, v. 251, p. 215-226, Jan. 2000.

DESIRENA, H. et al. Concentration effect of  $\text{Er}^{+3}$  ion on the spectroscopic properties of  $\text{Er}^{+3}$  and  $\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$  co-doped phosphate glasses. **Optical Materials**, v. 28, p. 560-568, Apr. 2006.

DOREMUS, R. H. **Glass science**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 339 p.

DUMBAUGH, W. R. Heavy metal oxides glasses containing  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 27, n. 3, p. 119-123, 1986.

FALCÃO FILHO, E. L. et al. Antimony orthophosphate glasses with large nonlinear refractive indices, low two-photon absorption coefficients, and ultrafast response. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 1, p. 013505/1-013505/5, Jan. 2005.

FU, G. et al. Controllable optical properties of  $\text{Au}/\text{SiO}_2$  nanocomposite induced by ultrasonic irradiation and thermal annealing. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 1, p. 36-38, July 2003.

GERSTEN, J.; NITZAN, A. Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles. **The Journal of Chemical Physics**, v. 75, p. 1139-1152, 1981.

GOMES, L. A. et al. Nonresonant third-order nonlinearity of antimony glasses at telecom wavelengths. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 11, p. 116105/1-16105/3, Dec. 2006.

HAMANAKA, Y. et al. Ultrafast response of nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glasses. **Applied of Physics Letters**, v. 75, n. 12, p. 1712-1714, Sept. 1999.

HAYNES, C. L. et al. Nanoparticle optics: the importance of radiative dipole coupling in two-dimensional nanoparticle arrays. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 7337-7342, Feb. 2003.

HOFMESTEIR, H. et al. Synthesis of nanosized silver particles in ion-exchanged glass by electron beam irradiation. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 13, p. 1694-1696, Mar. 1997.

INOUYE, H. et al. Ultrafast optical switching in a silver nanoparticle system. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 39, n. 9A, p. 5132-5133, Sept. 2000.

JIMÉNEZ, J. A. et al. Optical characterization of Ag nanoparticles embedded in aluminophosphate glass. **Journal of Electronic Materials**, v. 36, n. 7, p. 812-820, May 2007.

KAEMPFE, M. et al. Morphological changes of silver nanoparticles distributions in glass induced by ultrashort laser pulses. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 11847-11852, 2000.

KAGANOVSKII, Y. et al. Optical recording in silver-doped glasses by a femtosecond laser. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 3, p. 554-556, May 2003.

KALKMAN, J. N. et al. Coupling of erbium ions to surface plasmons on Ag. **Applied Physics Letters**, v. 86, p. 41113/1-41113/3, Jan. 2005.

KASSAB, L. R. P.; SILVA, D. S.; ARAÚJO, C. B. Influence of metallic nanoparticles on electric-dipole and magnetic-dipole transitions of  $\text{Eu}^{3+}$  doped germanate glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 107, p. 113506/1-113506/5, 2010.

KASSAB, L. R. P. et al. Influence of silver nanoparticles in the luminescence efficiency of  $\text{Pr}^{3+}$ -doped tellurite glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 102, p. 103515-103515/4, 2007.

KASSAB, L. R. P. et al. Photoluminescence enhancement by gold nanoparticles in  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  glasses. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 101912-101912/3, Mar. 2009.

LEDEMI, Y. A. G. **Verres et vitrocéramiques à base de chalcó-halogénures dopés par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible**. 2008. 186 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista; Université de Rennes, Araraquara, 2008.

LIDE, D. R. (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics**. 84th ed. Boca Raton: CRC Press, 2003.

MAHRAZ, Z. A. S. et al. Silver nanoparticles enhanced luminescence of  $\text{Er}^{3+}$  ions in boro-tellurite glasses. **Materials Letters**, v. 112, p. 136-138, Aug. 2013.

MALTA, O. L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 4770-4776, 2008.

MALTA, O. L. et al. Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in  $\text{Eu}^{3+}$  doped materials. **Journal of Luminescence**, v. 33, p. 261-272, 1985.

MARTUCCI, A. et al. Silver-sensitized erbium doped ion-exchanged sol-gel waveguides. **Applied Physics A**, v. 80, p. 557-563, 2005.

MIOTELLO, A. et al. Formation of silver nanoclusters by excimer-laser interaction in silver-exchanged soda-lime glass. **Applied Physics Letters**, v. 79, p. 2456-2458, 2001.

MOCK, J. J. et al. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. **Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 15, p. 6755-6759, Jan. 2002.

MONTESSO, M. **Vidros óxidos de metais pesados contendo nanopartículas de metais de transição, para aplicações em fotônica**. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, p. 8706-8715, Sept. 1993.

NARANJO, P. et al. Enhancement of luminescence in  $\text{PbO-GeO}_2$  glasses containing silver nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 87, p. 241914-241914/3, 2005.

PODLIPENSKY, A. et al. Dissolution of silver nanoparticles in glass through an intense dc electric field. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 17699-17702, Oct. 2004.

PRASAD, P. N. **Nanophotonics**. New Jersey: Wiley, 2004. 415 p.

QI, Y. et al. Enhanced upconversion emissions in  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped tellurite glasses containing silver NPs. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 402, p. 21-27, June 2014.

QU, S. et al. Optical nonlinearities of space selectively precipitated Au nanoparticles inside glass. **Chemical Physics Letters**, v. 368, p. 352-358, Jan. 2003.

QU, S. et al. Metal nanoparticle precipitation in periodic arrays in  $\text{Au}_2\text{O}$ -doped glass by two interfered femtosecond lasers pulses. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 12, p. 2046-2048, Mar. 2004.

QU, S. et al. Nanosecond nonlinear absorption in Au and Ag nanoparticles in precipitated glasses induced by a femtosecond laser. **Optical Materials**, v. 28, n. 3, p. 259-265, Feb. 2006.

SHENG, J. et al. X-ray irradiation on the soda-lime container glass. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 56, p. 621-626, 2002.

SILVA, D. S. et al. Frequency upconversion in Nd<sup>3+</sup> doped PbO-GeO<sub>2</sub> glasses containing silver nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 586, p. 516-519, 2014.

SUN, H. et al. Intense frequency up-conversion fluorescence emission Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-co-doped oxychloride germanate glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 414, p. 142-145, Apr. 2006.

SUN, S. et al. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1989-1992, Mar. 2000.

SVEDBERG, F. et al. Creating hot nanoparticle pairs for surface-enhanced raman spectroscopy through optical manipulation. **Nano Letters**, v. 6, p. 2639-2641, 2006.

TOLBERT, S. H.; ALIVISATOS, A. P. Size dependence of a first order solid-solid phase transition: the wurtzite to rock salt transformation in CdSe nanocrystals. **Science**, v. 265, n. 5170, p. 373-376, July 1994.

VALLE, P. S. et al. Influência dos precursores de prata no crescimento de nanopartículas metálicas em vidros óxidos de metais pesados. **Química Nova**, v. 36, n. 7, p. 967-971, 2013.

VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. New York: Academic Press, 1994. 570 p.

WANG, H.; HALAS, N. J. Plasmonic nanoparticle heterodimers in a semiembedded geometry fabricated by stepwise upright assembly. **Nano Letters**, v. 6, p. 2945-2948, 2006.

YANG, X. et al. Depth profiles of Ag nanoparticles in silicate glass. **Applied Physics A**, v. 90, p. 465-467, Mar. 2008.

ZACHARIASEN, W. H. Atomic arrangements in glasses. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, Oct. 1932.

ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. New York: Cambridge University Press, 1991. 505 p.

ZHANG, J. et al. Investigation on upconversion luminescence in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped tellurite glasses and fiber. **Physics Letters A**, v. 345, p. 409-414, Oct. 2005.

ŻUR, L. Structural and luminescence properties of Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions in lead germanate glasses obtained by conventional high-temperature melt-quenching technique. **Journal of Molecular Structure**, v. 1041, p. 50-54, Mar. 2013.