

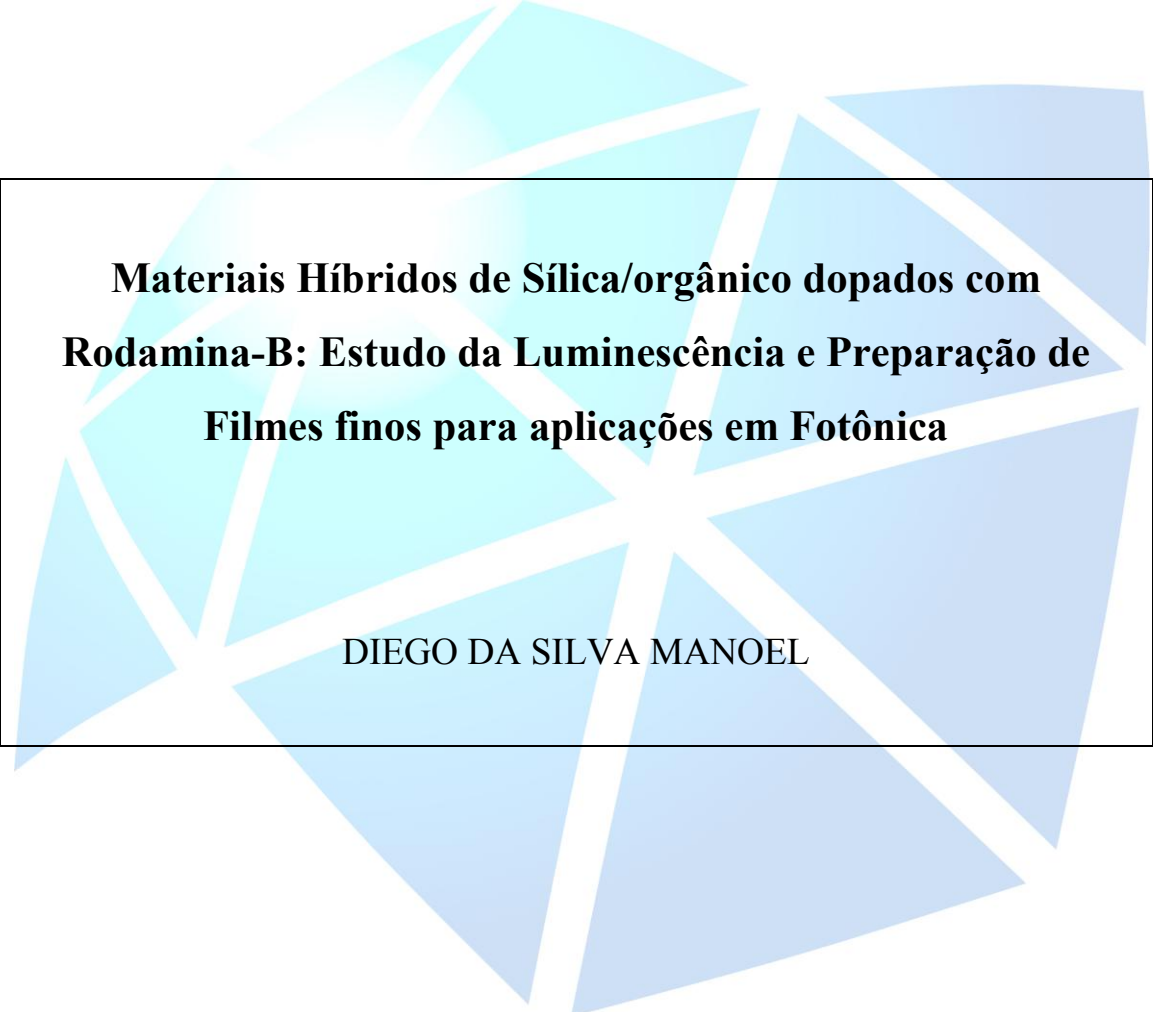
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

Trabalho de Conclusão de Curso

Graduação em Física



**Materiais Híbridos de Sílica/orgânico dopados com  
Rodamina-B: Estudo da Luminescência e Preparação de  
Filmes finos para aplicações em Fotônica**

DIEGO DA SILVA MANOEL

Rio Claro - SP

2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

**Materiais Híbridos de Sílica/orgânico dopados com  
Rodamina-B: Estudo da Luminescência e Preparação de  
Filmes finos para aplicações em Fotônica**

DIEGO DA SILVA MANOEL

Trabalho de Conclusão de Curso – TCC –  
apresentado ao Instituto de Geociências e  
Ciências Exatas – Campus de Rio Claro, como  
parte dos requisitos para obtenção do grau de  
Bacharelado e Licenciatura em Física.

Orientador Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro – SP

2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

621            Manoel, Diego da Silva  
M285m            Materiais híbridos de sílica/orgânico dopados com rodamina-B :  
estudo da luminescência e preparação de filmes finos para aplicações em  
fotônica / Diego da Silva Manoel. - Rio Claro, 2015  
61 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Trabalho de conclusão de curso (licenciatura e bacharelado - Física) -  
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Orientador: Fábio Simões de Vicente

1. Física aplicada. 2. Processo Sol-Gel. 3. Rodamina-B. 4.  
Fluorescência UV/Vis. 5. Microfabricação a laser de femtosegundo.. I.  
Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP  
Campus de Rio Claro/SP

DIEGO DA SILVA MANOEL

**Materiais Híbridos de Sílica/orgânico dopados com  
Rodamina-B: Estudo da Luminescência e Preparação de  
Filmes finos para aplicações em Fotônica**

Trabalho de Conclusão de Curso – TCC –  
apresentado ao Instituto de Geociências e  
Ciências Exatas da Universidade Estadual  
Paulista – Campus Rio Claro, como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de  
Bacharelado e Licenciatura em Física.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Instituição: IGCE/UNESP/Rio Claro-SP

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Instituição: IGCE/UNESP/Rio Claro-SP

Prof. Dr. Luiz Antonio Barreiro

Instituição: IGCE/UNESP/Rio Claro-SP

Rio Claro, 27 de Fevereiro de 2015

*Dedico este trabalho aos meus queridos pais,  
Arircilio Manoel e Claudia Pereira da Silva Manoel.*

# AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Senhor Deus que em tudo sempre me deu força, entendimento e sabedoria a cada passo da minha vida. Seguido pelos meus queridos e amados pais, Arircilio e Claudia, que nunca desistiram de mim, sempre dispostos a se sacrificar para garantir a conclusão de meus objetivos, a cada instante de dúvida, angústia e tristeza eles sempre estiveram prontos para me ajudar no que fosse preciso. Juntamente a vários familiares que estiveram ao meu lado como meu avô Felisteu, meu tio Rogério, a minha querida namorada Alessandra e tantos outros que me apoiaram.

Jamais poderia deixar de agradecer imensamente ao meu orientador Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente que ao decorrer dos anos sempre esteve disposto a me ensinar compartilhando todo seu conhecimento e me guiando em todos os momentos, sempre pronto a me ajudar.

Ao Prof. Adj. Dante Luis Chinaglia, que me ajudou muitas vezes na graduação, estendendo a mão em momentos que muito precisei.

A todos do Laboratório Novos Materiais do Departamento de Física/IGCE que me apoiaram, através de discussões, idéias inovadoras além das pesquisas desenvolvidas e compartilhadas em conjunto.

Agradeço também ao Departamento de Física e todos os professores que de alguma forma fizeram parte da minha graduação fornecendo apoio, conhecimento e garantindo uma formação de qualidade.

A toda Equipe do Laboratório de Fotônica da USP de São Carlos, em especial ao Adriano J. G. Otuka, Paulo H. D. Ferreira e ao Prof. Titular Cleber R. Mendonça, pelas discussões, equipamentos e materiais compartilhados para que fosse possível a conclusão deste trabalho.

Agradeço a CAPES, CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro.

E a todos que de alguma forma contribuíram em minha caminhada.

*“Se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei sobre os ombros de gigantes”*

(Isaac Newton)

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>v</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>vi</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>vii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>4</b>
<b>3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>5</b>
3.1. Processo <i>Sol-Gel</i> .....	5
3.1.1. Soluções Precursoras .....	5
3.1.2. Obtenção do <i>Sol</i> .....	6
3.1.3. Gelificação e Envelhecimento .....	8
3.1.4. Secagem .....	8
3.1.5. Filmes Finos de Xerogeis .....	8
3.2. Xantenos .....	9
3.2.1. Rodamina – B .....	10
<b>4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>11</b>
4.1. Síntese das Soluções de Rodamina-B .....	11
4.2. Síntese e dopagem do <i>Sol</i> de GPTS-TEOS .....	12
4.3. Síntese dos Filmes Finos .....	14
4.4. Microfabricação à Laser de Femtosegundo .....	15
<b>5. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>17</b>
5.1. Espectroscopia de Absorção UV/VIS .....	17
5.2. Espectrofotômetro de Absorção Óptica .....	19
5.3. Espectroscopia de Emissão UV/VIS .....	20
5.4. Espectrofotômetro de Emissão .....	22
<b>6. RESULTADOS E DISCUSÕES .....</b>	<b>24</b>
6.1. GPTS-TEOS ( <i>Sol</i> ) dopado com Rodamina-B .....	24
6.1.1. Estudo e Caracterização da Fluorescência em Função da Concentração de Rodamina-B .....	24



6.1.2. Modelagem Matemática da Intensidade de Emissão e do Comprimento de Onda do Pico de Emissão em função da Concentração de Rodamina-B .....	29
6.2 Filmes Finos de GPTS-TEOS dopados com Rodamina-B .....	31
6.2.1. Caracterização da Densidade Óptica .....	32
6.2.2. Caracterização da Fluorescência .....	32
6.3 Microfabricações em Filmes Finos de GPTS-TEOS dopados com Rodamina-B .....	33
<b>7. CONCLUSÕES .....</b>	<b>36</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>37</b>
<b>9. APÊNDICE I.....</b>	<b>40</b>
<b>10. APÊNDICE II.....</b>	<b>43</b>
<b>11. ANEXO I.....</b>	<b>45</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Etapas do processo <i>sol-gel</i> e fotografias mostrando alguns materiais Híbridos de Sílica/orgânico que podem ser obtidos .....	1
Figura 1.2 - Fotografia mostrando a luminescência da Rodamina-B em uma matriz híbrida de sílica/orgânico a base de GPTS/TEOS, durante excitação por laser verde de $\lambda = 532\text{nm}$ .....	2
Figura 3.1 – Representação estrutural da molécula de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) .....	5
Figura 3.2 - Representação estrutural da molécula de tetraetilortosilicato (TEOS) .....	6
Figura 3.3 - Esquema ilustrando as etapas e diferentes materiais que podem ser obtidos através do processo <i>sol-gel</i> .....	7
Figura 3.4 - Representação estrutural da molécula de um Xanteno .....	9
Figura 3.5 - Relação de grupos moleculares luminescentes segundo a faixa do espectro de luminescência emitida.....	9
Figura 3.6 - Representação da estrutura molecular da Rodamina-B .....	10
Figura 3.7 - Fotografia mostrando a luminescência de uma solução de Rodamina-B em etanol, sendo excitada por um laser verde com $\lambda = 532\text{nm}$ .....	10
Figura 4.1 - Fotografia das soluções com diferentes concentrações de Rodamina-B em etanol, utilizadas neste trabalho .....	11
Figura 4.2 - Fotografia da <i>Glove-Box</i> com o equipamento de <i>dip-coating</i> utilizado para preparo dos filmes finos.....	14
Figura 4.3 - Ilustração das etapas que compõem a síntese do material Híbrido de Sílica/orgânico, a dopagem do sol com Rodamina-B e a deposição dos filmes finos sobre amina de vidro através da técnica de <i>dip-coating</i> .....	14
Figura 4.4 - Ilustração da montagem experimental utilizada para microfabricações a laser de femtosegundo[20] .....	15
Figura 4.5 - Fotografia da montagem experimental que permite microfabricar a amostra nas direções <i>x, y, z</i> .....	16
Figura 4.6 - Fotografia do equipamento (caixa) que contem o oscilador laser de Ti:Safira utilizado na microfabricação.....	16
Figura 5.1 - Representação dos processos de interação da luz-matéria sobre uma amostra de determinada espessura .....	18
Figura 5.2 - Diagrama do espectrofotômetro de absorção UV/VIS Varian Cary 50.....	20

Figura 5.3 - Fotografia do espectrofotômetro de absorção UV/VIS Varian Cary 50 utilizado com computador para aquisição de dados ao fundo .....	20
Figura 5.4 - Diagrama de Jablonski, indicando os diferentes processos quânticos de excitação eletrônica.....	21
Figura 5.5 - Diagrama do espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse .....	23
Figura 5.6 - Fotografia do espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse utilizado com computador para a aquisição de dados.....	23
Figura 6.1 - Espectro de Excitação da amostra 06 híbrida de Sílica/orgânico a base de GPTS-TEOS ( <i>sol</i> ) dopado com $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ Rodamina-B, evidenciando o pico de 565nm, comprimento de onda de excitação com a qual a amostra emite com maior intensidade .....	24
Figura 6.2 - Espectro de Emissão das amostras de GPTS-TEOS ( <i>sol</i> ) dopadas com Rodamina-B .....	26
Figura 6.3 - Intensidade Máxima de Fluorescência em função da concentração de Rodamina-B em cada amostra Híbrida de Sílica/orgânico a base de GPTS-TEOS ( <i>sol</i> ), e ajuste gráfico mono-exponencial.....	27
Figura 6.4 - Comprimento de onda de Máxima Intensidade de Emissão em função da concentração de Rodamina-B em cada amostra Híbrida de Sílica/orgânico a base de GPTS-TEOS ( <i>sol</i> ), e ajuste gráfico bi-exponencial .....	28
Figura 6.5 - Fotografia de filme fino Híbrido de Sílica/Orgânico a base de GPTS-TEOS dopado com Rodamina-B. O filme esta depositado sobre lâmina de vidro apresenta excelente qualidade óptica .....	31
Figura 6.6 - Fotografia de filme fino Híbrido de Sílica/Orgânico a base de GPTS-TEOS dopado com Rodamina-B durante excitação por luz ultravioleta (Luz Negra comercial $\lambda \approx 470\text{nm}$ ). As propriedades de luminescência da Rodamina-B são mantidas no filme.....	31
Figura 6.7 –Espectro da densidade óptica do filme fino híbrido de Sílica/orgânico preparado através da solução 06 de GPTS-TEOS ( <i>sol</i> ) dopado com $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ Rodamina-B .....	32
Figura 6.8 –Espectro da emissão do filme fino híbrido de Sílica/orgânico preparado através da solução 06 de GPTS-TEOS ( <i>sol</i> ) dopado com $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ Rodamina-B .....	33
Figura 6.9 - Imagens de Microscopia Óptica das ranhuras criadas na superfície dos filmes microfabricados com laser de Ti:Safira utilizando diferentes potências (5mW~132mW).....	34
Figura 6.10 – Representação do gráfico dos perfis das microfabricações geradas no filme pelo laser com potência de 18mW e 35mW respectivamente .....	35
Figura 9.1 – Potência dos pulsos gerados pelo laser em função do tempo, mostrando a Potência de Pico (Ppico), Potência Média (Pmédia), Duração do Pulso (t) e Tempo entre um pulso e outro (1/f).....	41
Figura 9.2 – Ilustração do processo de fabricação de guias de onda por laser pulsado (a), e a ampliação da estrutura, na qual “d” representa a dimensão linear entre a microfabricação de um pulso e outro (b).....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentrações em mol.L <sup>-1</sup> das soluções de Rodamina-B em Etanol .....	11
Tabela 2 – Precursores e suas respectivas quantidades utilizadas na síntese da matriz de GPTS-TEOS .....	12
Tabela 3 – Precursores e suas respectivas razões molares utilizadas na síntese da matriz de GPTS-TEOS .....	12
Tabela 4 – Concentrações em mol.L <sup>-1</sup> de Rodamina-B nas soluções de <i>Sol</i> previamente dopadas .....	13
Tabela 5 – Características do Laser pulsado com seus respectivos símbolos e relações entre grandezas.....	41

## RESUMO

Através do processo *sol-gel* é possível produzir materiais Híbridos Orgânicos/Inorgânicos (*OIHM – Organic-Inorganics Hybrid Materials*), os quais unem as principais propriedades de seus constituintes. Estes materiais podem ser obtidos em diversas formas como partículas, fibras, géis vítreos e filmes finos, com aplicações em diversas áreas, como proteção de superfícies, na óptica e na fotônica. Os híbridos de Sílica/orgânico preparados via processo *sol-gel* são conhecidos como *ORMOSIL (Organically Modified Silicates)* e são amplamente estudados devido à união das propriedades da sílica e dos polímeros orgânicos. É possível incorporar nos híbridos de Sílica/orgânico ainda na fase líquida (*sol*) diversos materiais orgânicos com diferentes propriedades ópticas, possibilitando a obtenção de materiais fotoativos avançados. Dentre os materiais orgânicos opticamente ativos destacamos os corantes lasers, dentre eles a Rodamina-B, que possui propriedades de grande interesse, como comprimento de onda de emissão bem definido e alta eficiência quântica. Neste trabalho estudamos e modelamos matematicamente a luminescência e o comprimento de onda de emissão da Rodamina-B em função de sua concentração nos híbridos de sílica/orgânico ainda na fase *sol*, preparados à base dos alcóxidos glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS) e tetraetilortosilicato (TEOS). Desta maneira quantificamos a variação tanto na intensidade como no comprimento de onda de luminescência do *sol* de sílica/orgânico dopado com Rodamina-B, e foi possível definir a concentração de Rodamina-B para maximização da intensidade de emissão das amostras. O *sol* de sílica/orgânico dopado com Rodamina-B que apresentou máxima intensidade de luminescência foi utilizado para a síntese de filmes finos pela técnica de *dip-coating*, e obtivemos filmes finos com excelente qualidade óptica. Os filmes foram caracterizados por medidas de absorção óptica e fluorescência UV-VIS. Estes filmes foram utilizados para microfabricação utilizando laser de femtosegundo, mostrando grande potencial para aplicações em fotônica pois foi possível a gravação de guias de onda através desta técnica.

**Palavras-chave:** Processo *Sol-Gel*, Híbridos de Sílica/Orgânico, Rodamina-B, Fluorescência UV/Vis, Absorção Óptica UV/Vis, Microfabricação a laser de femtosegundo.

## ABSTRACT

Organic-Inorganic Hybrids Materials (OIHM) prepared by sol-gel process show the principal properties and characteristics from both organic and inorganic constituents. These materials can be obtained such as fine powders, vitreous gels and thin films, with applications in different areas, as protective coatings, optics and photonics. Silica/organic hybrid materials also known as ORMOSIL (Organically Modified Silicates) prepared by sol-gel process are extensively studied due the synergistic multifunctional properties from the silica and the organic polymers. During the sol-gel synthesis these Silica/organic colloidal hybrids can be doped with photoactive organic chromophores with different optical properties, allowing preparation of advanced photoactive materials. In the large range of photoactive organic materials one of interest is the Rhodamine-B, a laser dye which presents tunable emission and high quantum yield. In this work we studied the Rhodamine-B fluorescence and wavelength of emission in function of the concentration of Rhodamine-B doped into the silica/organic hybrid sol derived from glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTS) and tetraethylorthosilicate (TEOS). The changes in the intensity and wavelength emissions of silica/organic hybrid sol samples with different concentrations Rhodamine-B were quantified and was possible to determine the concentration of Rhodamine-B which yields the highest emission intensity in the sol samples. The sample with the highest emission intensity was used to synthesize thin films onto glass slides by dip-coating technique and these films were characterized by UV-VIS optical absorption and fluorescence measurements. The obtained Rhodamine-B-doped silica/organic films showed excellent optical quality, and were used for femtosecond laser microfabrication of waveguides onto the films surface.

**Key words:** Sol-Gel process, Silica/Organic hybrids, Rhodamine-B, UV/Vis Fluorescence, UV/Vis Optical Absorption, femtosecond laser microfabrication

# 1. INTRODUÇÃO

O processo Sol-Gel é definido pela transição entre dois sistemas conhecidos como sol e gel [1]. O sol "*solids on liquids*" consiste em uma fase líquida com partículas em suspensão coloidal [2] com tamanho variando entre 1 a 1000 nanômetros. Estas partículas podem ser íons, moléculas ou mesmo grupos de moléculas sob as quais a força gravitacional é desprezível comparada às forças de curto alcance como a de Van Der Waals a qual causa a estabilidade da solução coloidal [3]. Quando o sol é desestabilizado por alguma razão, pode ocorrer a conectividade das partículas, aumentando a viscosidade do sistema abruptamente criando uma estrutura rígida formado por partículas ou cadeias poliméricas. Este processo é denominado gelificação e produz o gel.

Através do processo Sol-Gel é possível preparar materiais híbridos de Sílica/Orgânico os quais combinam as principais propriedades e características de seus constituintes, inorgânicos e orgânicos, a exemplo da alta transparência, temperatura de preparo relativamente baixo e estabilidade térmica [4]. Estes materiais híbridos de Sílica/Orgânico não representam simplesmente uma pequena área de pesquisa, muito pelo contrário, devido as suas propriedades notáveis e sua natureza multifuncional eles apresentam grande perspectiva a novas aplicações em diversos campos não só acadêmicos como industriais [5]. Isso se deve ao fato da grande variedade de materiais que podem ser obtidos no que se refere à estrutura, textura, funcionalidades e formas [6] como, por exemplo, partículas [7], fibras [8], géis vítreos [9] e filmes finos [10]. A figura 1.1 mostra etapas do processo sol-gel e alguns dos materiais híbridos de sílica/orgânico que podem ser obtidos.

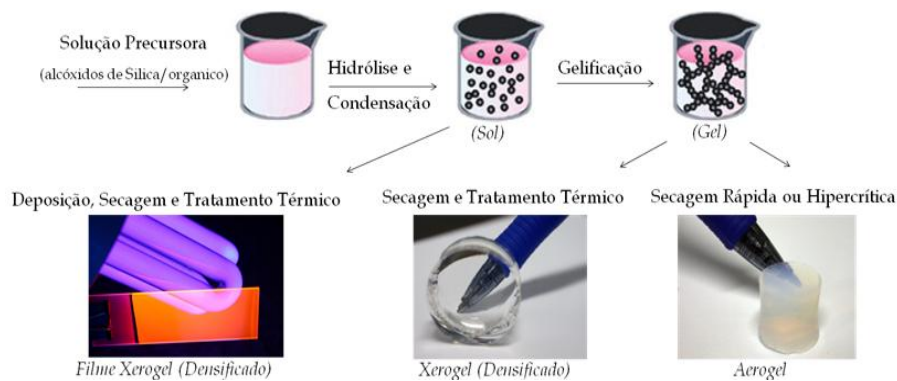


Figura 1.1 – Etapas do processo *sol-gel* e fotografias mostrando alguns materiais Híbridos de Sílica/orgânico que podem ser obtidos.

Estes materiais híbridos preparados através do processo sol-gel estão atraindo muito a atenção nos últimos anos, pois são excelentes matrizes para a incorporação de compostos orgânicos opticamente ativos. Como a síntese das matrizes são em temperaturas relativamente baixas estes materiais orgânicos não se degradam e desta maneira as suas propriedades ópticas são preservadas mesmo após a incorporação (dopagem) [6]. Desta maneira estes materiais híbridos dopados possuem vasta gama de aplicações como materiais fotoativos avançados, janelas inteligentes, memórias ópticas, switches [11], concentradores de luz em células solares, guia de ondas ópticas, sensores e em materiais ópticos não lineares [12]. Dentre os materiais orgânicos opticamente ativos podemos destacar os corantes lasers, entre eles a Rodamina-B, este composto faz parte da família dos xantenos e possui propriedades de grande interesse, como alta intensidade de fluorescência, alto rendimento quântico (baixa perda por efeitos não radiativos) podendo em alguns casos chegar em 50~70% [13] no espectro visível (500 ~ 600 nm). Na figura 1.2 podemos ver a luminescência de uma amostra de Rodamina-B, sendo excitada com um laser verde com comprimento de onda em 532nm.



Figura 1.2 – Fotografia mostrando a luminescência da Rodamina-B em uma matriz híbrida de sílica/orgânico a base de GPTS-TEOS, durante excitação por laser verde de  $\lambda = 532\text{nm}$ .

Desta forma a Rodamina-B pode ser utilizada como um dopante para produzir materiais híbridos de alta luminosidade, a exemplo de filmes finos preparados via processo sol-gel. Estes filmes finos não apresentariam os problemas comuns que ocorrem na utilização deste corante laser na forma líquida, como grande volume dos equipamentos, solventes tóxicos e inflamáveis [14], mesmo assim manteriam todas as propriedades da Rodamina-B que são de grande interesse.

Como forma de aplicação estes filmes finos podem ser micro fabricados utilizando laser de femtosegundo. Através deste processo é possível realizar ranhuras



sob a superfície dos filmes. Estes filmes micro fabricados possuem grande potencial para serem utilizados como guia de ondas [15], que são de grande interesse na fotônica.

Este trabalho foi dividido da seguinte forma: O capítulo 2 aborda os objetivos, em seguida o capítulo 3 é dedicado aos fundamentos teóricos, descrevendo a características dos materiais e suas propriedades. O capítulo 4 apresenta as metodologias experimentais utilizadas para o preparo das amostras utilizadas neste trabalho de pesquisa, em seguida no capítulo 5 é descrito as técnicas experimentais empregadas no estudo e caracterizações das amostras. Os resultados e discussões são mostrados no capítulo 6, seguido pelas conclusões e bibliografia (cap 7 e 8 respectivamente).

O Apêndice I aborda de forma detalhada a teoria sobre Laser pulsados, seguido pelo Apêndice II o qual demonstra o desenvolvimento matemático utilizado para chegar nas equações exibidas no capítulo 6. Em sequência temos o Anexo I, onde são descritos todas as publicações realizadas pelo autor deste trabalho no Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Física deste Instituto.

## 2. OBJETIVOS

Motivado pelas vantagens do processo *sol-gel* e as propriedades da Rodamina-B, este trabalho tem como objetivo a síntese de materiais híbridos de sílica/orgânico via processo *sol-gel* dopados com Rodamina-B para estudo de suas propriedades luminescentes e obtenção de filmes finos. Estes filmes finos que por sua vez serão microfabricados através da técnica de microfabricação por laser de femtosegundo.

Especificamente este trabalho objetiva estudar os seguintes pontos:

- 1- Preparar amostras Híbridas de Sílica/orgânico a base de GPTS-TEOS via processo sol-gel.
- 2- Dopar as amostras de Híbridas de Sílica/orgânico, na forma de *sol*, utilizando diferentes concentrações de Rodamina-B.
- 3- Estudar e caracterizar a fluorescência das amostras dopadas em função da concentração de Rodamina-B, visando verificar a existência de uma dependência entre a concentração do dopante e a fluorescência.
- 4- Modelar matematicamente a dependência entre fluorescência e concentração de Rodamina-B caso esta ocorra.
- 5- Utilizar uma amostra na forma de *sol do* Híbrido de Sílica/orgânico dopado com Rodamina-B para a sintetização de filmes finos pela técnica de *dip-coating*.
- 6- Caracterizar a absorção óptica e a fluorescência destes filmes finos Híbridos de Sílica/Orgânico dopados com Rodamina-B.
- 7- Verificar experimentalmente a possibilidade de realizar microfabricações na forma de ranhuras sobre estes filmes finos através da técnica de micro fabricação por laser de femtosegundo, visando futuras aplicações em fotônica.

## 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 3.1. Processo *Sol-Gel*

Através do processo *sol-gel* é possível obter diversos materiais híbridos de sílica/orgânico. A obtenção destes materiais consiste através de etapas, como mistura dos precursores, obtenção do sol, gelificação, envelhecimento e secagem para obter o produto final que pode ser, por exemplo, um xerogel, aerogel, fibras ou filmes finos. Os tipos e formas dos materiais obtidos dependem dos processos e técnicas utilizadas após a obtenção do *sol*. Nós tópicos a seguir será abordado cada etapa que compõem o processo *sol-gel*, priorizando os processos e técnicas utilizadas para a preparação das amostras abordadas no presente trabalho.

#### 3.1.1. Soluções Precursoras

Dentre as possibilidades para a formação de um sol capaz de sofrer gelificação [16], destacamos aquela que utiliza moléculas capazes de sofrer polimerização, no caso deste trabalho os alcóxidos metálicos. Um alcóxido é definido como um radical orgânico (R) ligado a um átomo de oxigênio negativamente carregado [17].

Neste trabalho foram utilizados dois alcóxidos a base de sílica, o 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) e o tetraetilortosilicato (TEOS), as suas fórmulas estruturais são mostradas nas figuras 3.1 e 3.2 respectivamente.

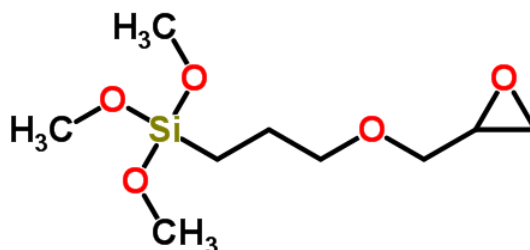


Figura 3.1 – Representação estrutural da molécula de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS).

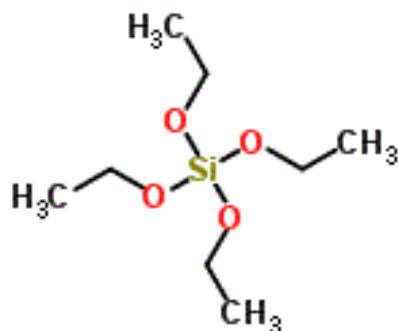


Figura 3.2 – Representação estrutural da molécula de tetraetilortosilicato (TEOS).

Utilizando estes alcóxidos de sílica podemos preparar uma solução, conhecida como solução precursora, a qual através das reações de hidrólise e condensação nos permite obter o sol e posteriormente o gel, conforme explicado nos tópicos seguintes.

### 3.1.2. Obtenção do *Sol*

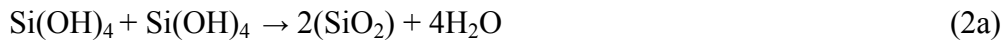
O *sol* é obtido utilizando uma solução precursora à base dos alcóxidos de sílica GPTS-TEOS, porém para sua obtenção é necessário que ocorra às reações de hidrólise e condensação. Estas reações podem ser descritas sob diversos níveis de sofisticação. Porém em uma forma mais simplificada, podemos considerar apenas as concentrações dos grupos funcionais (denotado por R), sem a preocupação de como esses grupos estariam ligados aos átomos de sílica. Assim o processo pode ser descrito por três equações. A primeira reação é a de Hidrólise (Equação 1), onde ocorre a quebra da molécula de água e a ligação de seu radical hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) com a Sílica ( $\text{Si}^{4+}$ ) e o Hidrogênio ionizado ( $\text{H}^+$ ) se liga ao grupo alcóxi ( $\text{RO}^-$ ).

#### *Reação de Hidrólise*



As reações seguintes são as de policondensação podendo ser com produção de água ou com produção de álcool, conforme mostrado nas equações 2a e 2b respectivamente.

**Reação de Condensação com produção de Água**



**Reação de Condensação com produção de álcool**



As equações que apresentam as reações envolvidas no processo não apresentam uma ordem cronológica rigorosa, elas podem ocorrer simultaneamente, e isto pode depender do pH, quantidade de água e álcool, adição de catalisadores, temperatura e outros fatores. A forma final do produto depende dos processos em que o sol será submetido. A figura 3.3 apresenta alguns dos produtos obtidos via processo sol-gel enfatizando os processos aos quais foi submetido o *sol*.

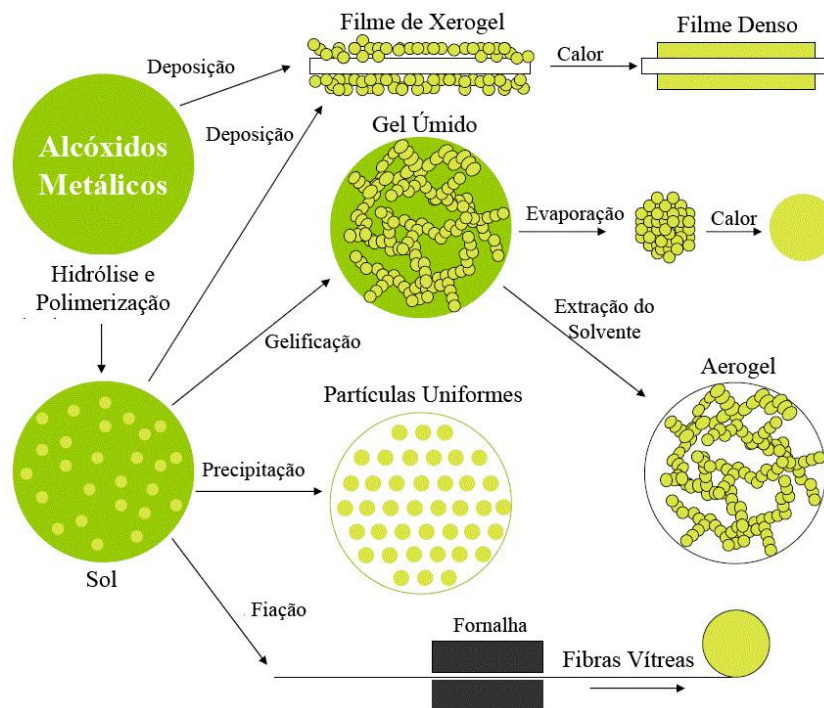


Figura 3.3 – Esquema ilustrando as etapas e diferentes materiais que podem ser obtidos através do processo *sol-gel*.

### 3.1.3. Gelificação e Envelhecimento

O sol entra em processo de gelificação quando as primeiras partículas que surgiram da hidrólise dos alcóxidos de silício vão se agrupando em forma de clusters, estes clusters a medida que o tempo passa ligam-se a outros clusters por colisões até que ocorra a transição do sol para um gel. Porém na rede tridimensional do gel ainda existem clusters na forma de sol. Apenas com o envelhecimento eles se conectarão a rede, fazendo com que a dureza do gel aumente. O tempo para gelificação pode variar de algumas horas até meses, dependendo do alcóxido usado na hidrólise e do pH do sol.

O tempo do processo de gelificação possui forte dependência com o pH, desta forma é comum realizar a hidrólise dos alcóxidos em um meio ácido com pH  $\sim 2$ , obtendo então um sol estável que não entrará em processo de gelificação podendo permanecer desta forma estável por um mês ou mais. Caso necessário a gelificação pode, por exemplo, ser ativada através de um aumento no pH [18].

### 3.1.4. Secagem

A secagem consiste na etapa em que a fase líquida será retirada do gel. Existem diversos métodos utilizados para a obtenção dos géis secos, sendo os mais utilizados as secagens para evaporação dos solventes. Os materiais resultantes após a secagem são classificados de acordo com o método utilizado para secagem. Dentre eles podemos destacar os: Aerogéis (do grego *aero* = ar), a remoção da fase líquida pode ser feita de forma supercrítica, ou com secagem convencional após tratamento por agente modificador da superfície do gel; Xerogéis (do grego *xero* = seco), consiste na evaporação da fase líquida [19], os filmes finos apresentados neste trabalho são xerogéis de baixa espessura, da ordem de 10  $\mu\text{m}$ .

### 3.1.5. Filmes Finos de Xerogéis

Um dos produtos finais que podem ser obtidos via processo sol-gel são os filmes finos de xerogéis. Estes filmes finos são obtidos quando o sol é depositado sobre algum substrato como lâminas de vidro. A deposição do sol pode ser feita de diversas formas como *Flow-coating*, *spinning-coating* ou *dip-coating* (A técnica de *dip-coating* foi

utilizada para a síntese dos filmes finos deste trabalho e é explicada detalhadamente no capítulo 4). Após a deposição os filmes, os solventes sofrem evaporação e o filme de xerogel é obtido. Este filme de xerogel pode receber tratamento térmico que ocasiona a sua densificação, processo no qual a sua estrutura se compacta, diminuindo o seu volume e porosidade aumentando a sua densidade.

### 3.2. Xantenos

Os Xantenos são um grupo de moléculas orgânicas caracterizadas por possuir um anel tricíclico, substituído com uma ponte de oxigênio, conhecido como anel xanteno, mostrado na figura 3.4.

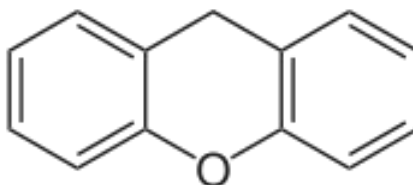


Figura 3.4 – Representação estrutural da molécula de um Xanteno.

As moléculas que fazem parte deste grupo são conhecidas devido as suas propriedades luminescentes emitindo na faixa de 500 ~ 700 nm conforme mostrado na figura 3.5.

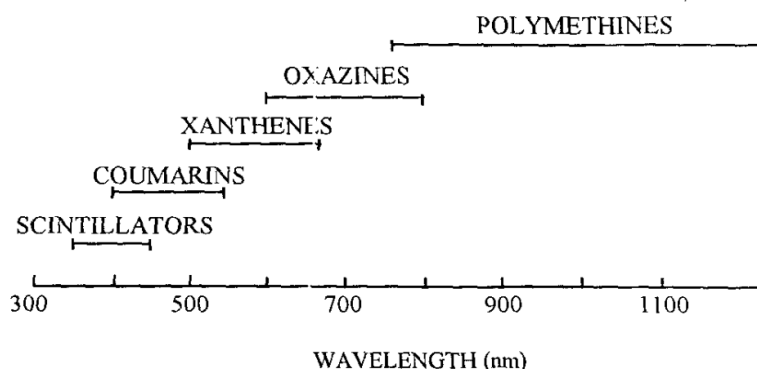


Figura 3.5 – Relação de grupos moleculares luminescentes segundo a faixa do espectro de luminescência emitida.

Dentre as moléculas que fazem parte do grupo dos xantenos, podemos destacar as fluoresceínas, eosinas e as rodaminas, dentre elas a Rodamina-B utilizada neste trabalho.

### 3.2.1. Rodamina-B

A Rodamina-B é um derivado dos xantenos, a sua estrutura molecular é mostrada na figura 3.6, onde podemos observar o anel xanteno.

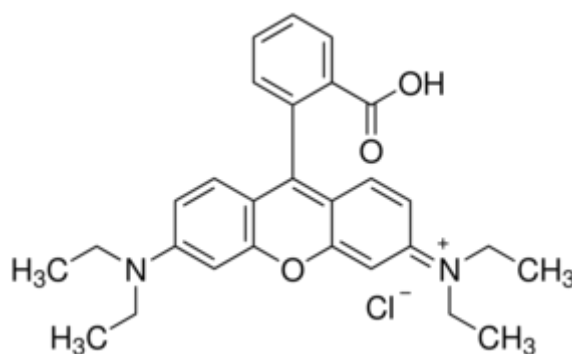


Figura 3.6 – Representação da estrutura molecular da Rodamina-B.

A Rodamina-B é utilizada como um corante laser devido as suas propriedades ópticas, entre elas comprimento de onda de emissão bem definido (característica dos corantes lasers) e alto rendimento quântico, o qual relaciona de forma porcentual os fótons incidentes e os emitidos, podendo em alguns casos chegar em 50~70% [13] no espectro visível (500~600 nm). Na figura 3.8 podemos ver a fluorescência da Rodamina-B.

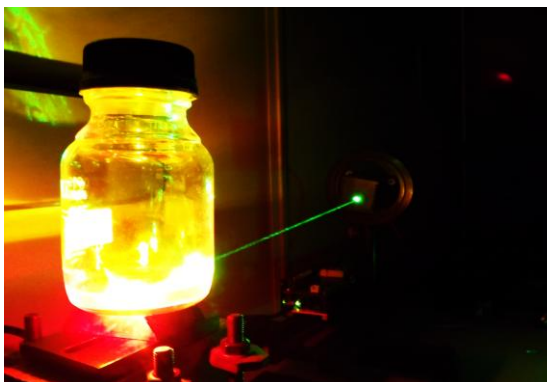


Figura 3.7 – Fotografia mostrando a luminescência de uma solução de Rodamina-B em etanol, sendo excitada por um laser verde com  $\lambda = 532\text{nm}$ .



## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1. Síntese das Soluções de Rodamina-B

As soluções de Rodamina-B (Sigma-Aldrich) foram preparadas em etanol. Uma solução inicial de Rodamina-B foi preparada com concentração de  $25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . Através da diluição desta solução inicial foram preparadas outras soluções. Cada solução e sua respectiva concentração esta exibida na tabela 1 e na figura 4.1.

Tabela 1 – Concentrações em  $\text{mol.l}^{-1}$  das soluções de Rodamina-B em Etanol

Número da Solução	Concentração de Rodamina-B ( $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ )
<b>01</b> (Solução Inicial)	25.
<b>02</b>	12,5
<b>03</b>	8,30
<b>04</b>	6,25
<b>05</b>	5
<b>06</b>	2,5
<b>07</b>	1,25
<b>08</b>	0,5
<b>09</b>	0,25
<b>10</b>	0,125
<b>11</b>	0,05

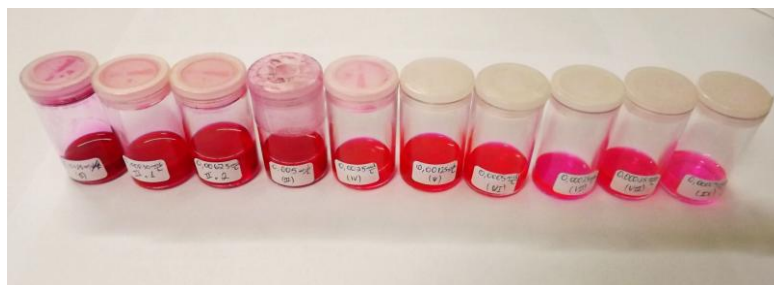


Figura 4.1 – Fotografia das soluções com diferentes concentrações de Rodamina-B em etanol, utilizadas neste trabalho.

Estas soluções foram usadas para dopar amostras de GPTS-TEOS na forma de *Sol*.

## 4.2. Síntese e dopagem do *Sol* de GPTS-TEOS

A síntese da matriz híbrida de Sílica/Orgânico ocorreu através da hidrólise ácida dos alcóxidos GPTS-TEOS. Os precursores utilizados no preparo desta matriz e suas respectivas quantidades e proporções molar são mostradas nas tabelas 2 e 3 respectivamente.

Tabela 2 – Precursores e suas respectivas quantidades, utilizadas na síntese da matriz de GPTS-TEOS

GPTS(ml)	TEOS(ml)	H <sub>2</sub> O(ml)	Etanol(ml)	HNO <sub>3</sub> (ml)
120	121	62	60	2,7

Tabela 3 – Precursores e suas respectivas razões molares, utilizadas na síntese da matriz de GPTS-TEOS

GPTS(mol)	TEOS(mol)	H <sub>2</sub> O(mol)	Etanol(mol)	HNO <sub>3</sub> (mol)
1	1	4	0,4	0,15

O *Sol* é preparado em três etapas distintas sendo as duas primeiras etapas referentes à sua síntese e a última referente a dopagem com Rodamina-B. As etapas são descritas abaixo:

### ***1ª Etapa: Mistura dos precursores***

- Adição de 120ml de GPTS + 121 ml de TEOS + 60ml de Etanol em um balão de vidro
- Refluxo em balão de vidro com temperatura controlada à 80°C, com agitação mecânica durante 30 minutos.

### ***2ª Etapa: Hidrólise dos alcóxidos***

- Adição de 62 ml de H<sub>2</sub>O
- Correção do pH para 2, através da adição de 2,7ml de HNO<sub>3</sub>(0,2mol.l<sup>-1</sup>) por gotejamento com duração em média de 3~4 minutos
- Refluxo desta mistura em balão de vidro com temperatura controlada à 80°C, com agitação mecânica durante 24horas.

Ao final das 24 horas o *sol* está sintetizado sendo resfriado a temperatura ambiente, sendo a solução muito estável podendo ser armazenado por aproximadamente 1 ano sem entrar em processo de gelificação.

### **3ª Etapa: Dopagem do *sol* com Rodamina-B**

O *sol* após ser sintetizado e resfriado é dopado com as soluções já preparadas de Rodamina-B. A proporção utilizada de *sol* para Rodamina-B foi de (4:1). Estas novas soluções e suas concentrações em mol.l-1 de Rodamina-B são mostradas na tabela 4.

Tabela 4 – Concentrações em mol.L<sup>-1</sup> de Rodamina-B nas soluções do *Sol* de GPTS-TEOS.

<b>Número da Solução</b>	<b>Concentração de Rodamina-B (10<sup>-3</sup>mol.l<sup>-1</sup>)</b>
<b>01</b>	5
<b>02</b>	2,5
<b>03</b>	1,66
<b>04</b>	1,25
<b>05</b>	1
<b>06</b>	0,5
<b>07</b>	0,25
<b>08</b>	0,1
<b>09</b>	0,05
<b>10</b>	0,025
<b>11</b>	0,01

Estas soluções dopadas de GPTS-TEOS na forma de *Sol* estão prontas para serem caracterizadas. Dentre as soluções, a de numeração 06 foi utilizada para a fabricação de filmes finos, (o motivo da escolha será esclarecido na seção 6 referente aos resultados).

### 4.3. Síntese dos Filmes Finos

Os filmes finos foram preparados através da técnica de *dip-coating* (revestimento de superfícies por imersão) com velocidade de imersão e emersão controladas. Todo o processo foi realizado em uma *glove-box* com atmosfera de nitrogênio e umidade controlada (vide figura 4.2). Estes filmes permaneceram durante 2 horas na *glove-box* onde ocorreu evaporação de parte dos solventes, em seguida foram transferidos para uma estufa à 80°C onde permaneceram durante 1 hora, este tratamento térmico evapora os solventes remanescentes e densifica os filmes. Ao fim de 1 hora os filmes são retirados da estufa e resfriados até a temperatura ambiente, prontos para a caracterização. As etapas deste processo são mostradas na figura 4.3.



Figura 4.2 – Fotografia da *Glove-Box* com o equipamento de *dip-coating* utilizado para síntese dos filmes finos.

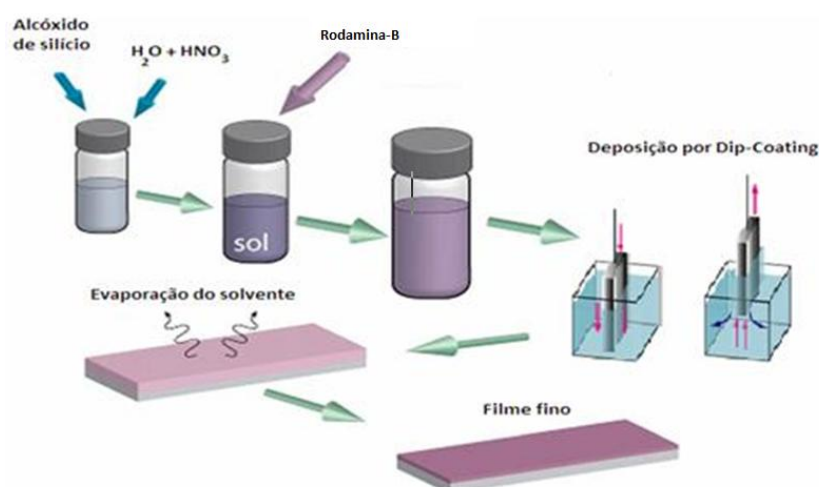


Figura 4.3 – Ilustração das etapas que compõem a síntese do material Híbrido de Sílica/orgânico, a dopagem do sol com Rodamina-B e a deposição dos filmes finos sobre amina de vidro através da técnica de *dip-coating*.

## 4.4. Microfabricação à Laser de Femtosegundo

A técnica de microfabricação a laser de femtosegundo se baseia no uso de pulsos laser ultracurtos, os quais produzem estruturas de tamanhos micrométricos na superfície ou no interior de materiais ópticos visando diferentes aplicações, entre as quais alguma delas estão apresentadas neste trabalho (ver apêndice I). Na superfície do material ocorre a ablação o que resulta em micro ranhuras. No processo de microfabricação destes filmes finos foi utilizado um laser de femtosegundo com pulsos de 50fs, provenientes de um oscilador laser de Ti:Safira, com comprimento de onda centrado em 800nm com repetição de 5MHz ( Maiores detalhes no Apêndice I). A potência do laser foi variada visando encontrar qual faixa de potência produziria melhores resultados. Podemos observar uma ilustração da montagem experimental utilizada para as microfabricações na figura 4.4, em sequência as figuras 4.5 e 4.6 mostram fotografias do equipamento utilizado para microfabricações.

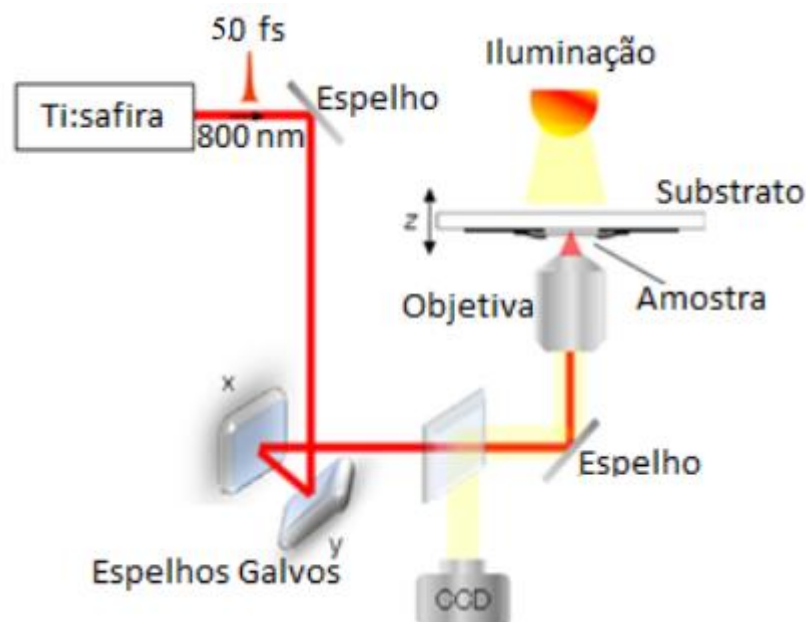


Figura 4.4 – Ilustração da montagem experimental utilizada para microfabricações a laser de femtosegundo [20].

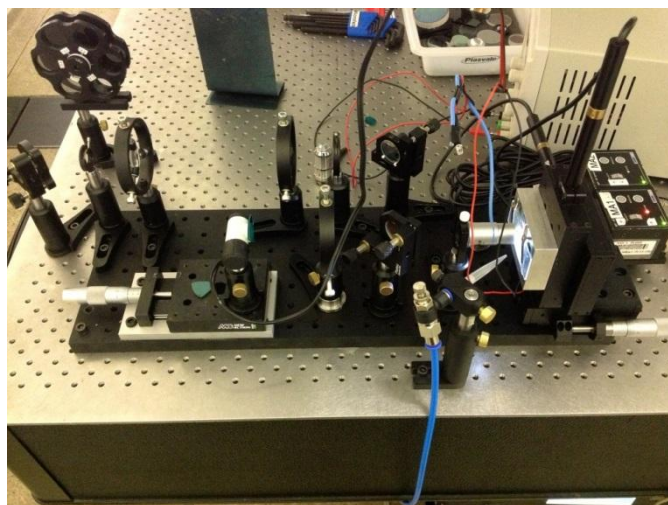


Figura 4.5 – Fotografia da montagem experimental que permite microfabricar a amostra nas direções  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

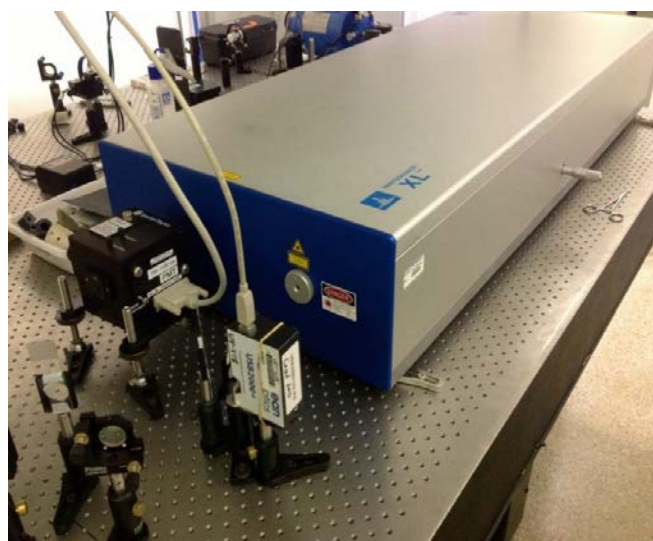


Figura 4.6 – Fotografia do equipamento (caixa) que contém o oscilador laser de Ti:Safira utilizado na microfabricação.

## 5. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### 5.1. Espectroscopia de Absorção UV/VIS

A análise que permite comparar a radiação absorvida ou transmitida por um determinado material é conhecido como Espectroscopia. A absorção depende da estrutura da molécula que compõem o material, portanto é uma característica de cada substância.

Incidindo sobre uma amostra de faces paralelas um feixe monocromático de radiação com intensidade inicial  $I_0$ , parte desta radiação pode ser absorvida, refletida, e/ou espalhada. Estes fenômenos dependem de diversos fatores como o índice de refração do meio, ângulo de incidência, qualidade óptica da superfície incidente, estes processos de interação da radiação com uma determinada amostra de material é mostrada na figura 5.1. Se a energia fornecida pela radiação for absorvida, é dito que as moléculas que absorveram tal energia estão excitadas. Esta energia absorvida pode ser convertida de diversas formas pelas moléculas do material, como, por exemplo, calor devido às colisões moleculares ou mesmo reemitida na forma de fluorescência.

Desta forma a intensidade do feixe transmitido,  $I_t$ , deve ser menor ou igual à intensidade do feixe incidente  $I_0$ , Podemos relacionar estes fenômenos através da equação 3.

$$I_0 = I_r + I_e + I_a + I_t \quad (3)$$

Sendo:

$I_0$  = Intensidade do feixe incidente;

$I_r$  = Intensidade do feixe refletido;

$I_e$  = Intensidade do feixe espalhado;

$I_a$  = Intensidade do feixe absorvido;

$I_t$  = Intensidade do feixe transmitido.

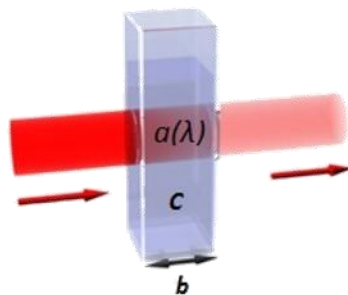


Figura 5.1 – Representação dos processos de interação da luz-matéria sobre uma amostra de determinada espessura.

A intensidade do feixe antes e depois da interação com o material da amostra é relacionada pela Lei de Lambert-Beer [21], conforme equação 4.

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4)$$

Em que:

$I$  = Intensidade do feixe de luz após atravessar a amostra;

$I_0$  = Intensidade inicial do feixe de luz;

$x$  = Espessura da amostra;

$\alpha$  = Coeficiente de absorção do material.

Em posse desta lei é possível determinar algumas características do material em análise a exemplo da densidade óptica, transmitância e coeficiente de absorção.

A Densidade óptica é a capacidade intrínseca de determinado material absorver radiações em frequência específica, sendo definida pelo logaritmo décimo do quociente entre a intensidade da luz incidente e a luz transmitida. Sendo assim a densidade óptica (D.O.) é definida pela equação 5 que segue:

$$DO = \text{Log} \frac{I_0}{I} \quad (5)$$



A transmitância de um determinado material é dado pela fração de luz incidente com um determinado comprimento de onda específico que atravessa o material. Tal parâmetro está diretamente relacionado com a densidade óptica

$$DO = -\text{Log } T \quad (6)$$

Através da equação 7 é possível determinar o coeficiente de absorção do material ( $\alpha$ )

$$\alpha = \frac{-\text{Log}(\frac{I}{I_0})}{x \cdot \text{Log}(e)} \quad (7)$$

Dado  $\frac{1}{\text{Log}(e)} = 2.303$ ;

$$\alpha = \frac{-2.303(DO)}{x} \quad (8)$$

## 5.2. Espectrofotômetro de Absorção Óptica

Nesta pesquisa desenvolvida, o equipamento utilizado para as medidas de absorção UV/VIS foi um Espectrofotômetro de Absorção UV/VIS Varian Cary 50, figuras 5.2 e 5.3.

De forma geral os espectrofotômetros são instrumentos que possuem uma fonte de radiação eletromagnética, em conjunto com componentes ópticos que encaminham a radiação da fonte até a amostra em estudo. A amostra é mantida em um compartimento com um ou mais detectores os quais medem a intensidade da radiação transmitida pela amostra. Junto ao espectrofotômetro está acoplado um computador responsável pela aquisição de dados, com um software o qual fornece gráficos do espectro da densidade óptica em função do comprimento de onda emitida pela fonte de radiação. Neste instrumento foi caracterizada a densidade óptica dos filmes finos de GPTS-TEOS dopados com Rodamina-B.

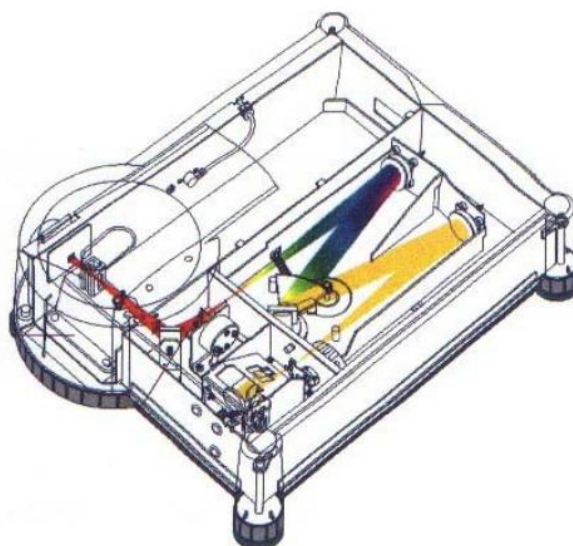


Figura 5.2 – Diagrama do espectrofotômetro de absorção UV/VIS Varian Cary 50.



Figura 5.3 – Fotografia do espectrofotômetro de absorção UV/VIS Varian Cary 50 utilizado com computador para aquisição de dados ao fundo.

### 5.3. Espectroscopia de Emissão UV/VIS

A espectroscopia de emissão óptica, também conhecida como espectroscopia de luminescência esta baseada no fenômeno que os elétrons que compõem a matéria após serem excitados retornam ao seu estado fundamental, emitindo a energia excedente na forma de fótons. Existem dois tipos de processos de emissão, conhecidos como fluorescência e fosforescência. Durante o processo de fluorescência o tempo de vida do fenômeno de absorção e emissão de um fóton é da ordem de  $10^{-9} \sim 10^{-5}$  segundos,

entretanto durante o processo de fosforescência este tempo é da ordem de  $10^{-3} \sim 10$  segundos ou mesmo maior. Tais processos podem ser exemplificados através dos diagramas de Jablonski, conforme mostrado na figura 5.4.

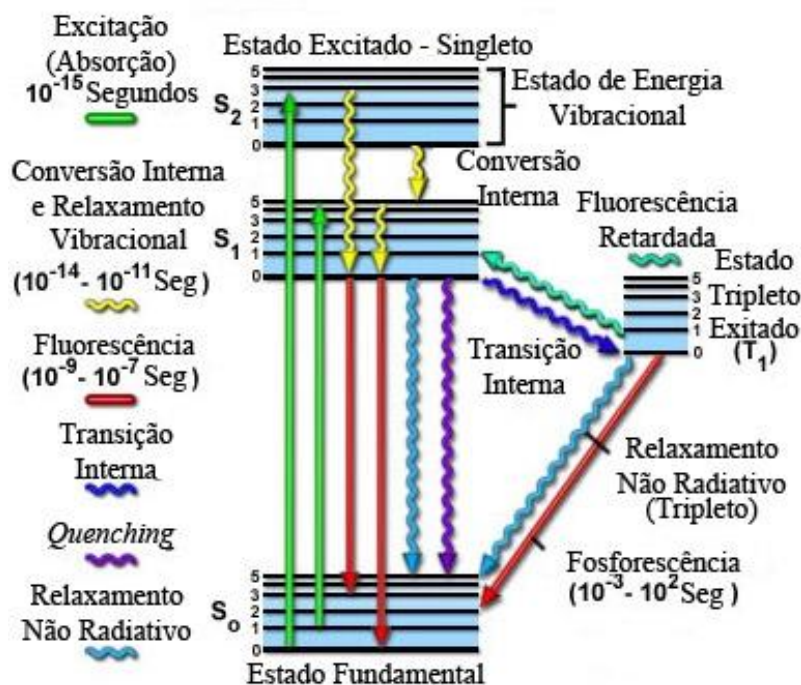


Figura 5.4 – Diagrama de Jablonski, indicando os diferentes processos quânticos de excitação eletrônica.

Como é sabido os elétrons se encontram em um estado de baixa energia, conhecido como estado fundamental, após a absorção de fótons pode haver transferência de um ou mais elétrons para outros estados conhecidos como estados excitados. Após algum tempo no estado excitado os elétrons podem retornar ao estado fundamental ou mesmo absorver outro fóton permanecendo no estado excitado. O elétron retornar ao estado fundamental através do processo de relaxação que pode ser radioativa ou não. Caso seja radioativa ocorre a emissão de um fóton. Este processo de emissão pode ser caracterizado através dos Espectros de Excitação e do Espectro de Emissão.

No Espectro de Emissão observamos a intensidade da luz emitida pelo material em cada comprimento de onda. Para a obtenção deste espectro, que também é chamado de espectro de fluorescência, geralmente é escolhido um comprimento de onda com o qual a amostra será excitada.

No Espectro de Excitação é fixado um determinado comprimento de onda de emissão da amostra, geralmente aquele no qual a amostra emite com maior intensidade,

neste caso o comprimento de onda de excitação é variado para verificar com qual comprimento de onda a amostra terá sua emissão maximizada.

Via de regra durante o processo de excitação e emissão, o comprimento de onda do fóton emitido é maior que o de excitação, e isso pode ser explicado através da relaxação não radiativa do sistema. Tal diferença entre as energia de excitação e emissão é conhecida como “Deslocamento Stokes”.

#### **5.4. Espectrofotômetro de Emissão**

O espectrofotômetro utilizado para a medição dos espectros de emissão(fluorescência) e de excitação pode ser dividido em duas classes distintas. Um modelo que contém uma fonte de excitação com emissão de modo contínuo, conhecido como foto-estacionário, com o qual é obtido os espectros eletrônicos de emissão ou excitação. E outro modelo que opera de forma pulsada, na qual as espécies são excitadas através de pulsos de radiação, sendo possível de tal forma obter os tempos de decaimento dos estados eletrônicos excitados e os espectros resolvidos no tempo.

Nesta pesquisa foi utilizado um espectrofotômetro de fluorescência Varian Carry Eclipse, figuras 5.5 e 5.6. De forma geral os espectrofotômetros de emissão são compostos por dois monocromadores, um relativo à emissão e outro a excitação, além de um sistema de excitação e um sistema de detecção. Junto a este espectrofotômetro está acoplado um computador para a aquisição de dados. As medidas de luminescência da amostra são apresentadas com intensidade em unidades arbitrárias em função do comprimento de onda. Neste instrumento foram caracterizadas as fluorescências das amostras de GPTS-TEOS na forma de *sol* dopadas com Rodamina-B e a fluorescência dos filmes finos.

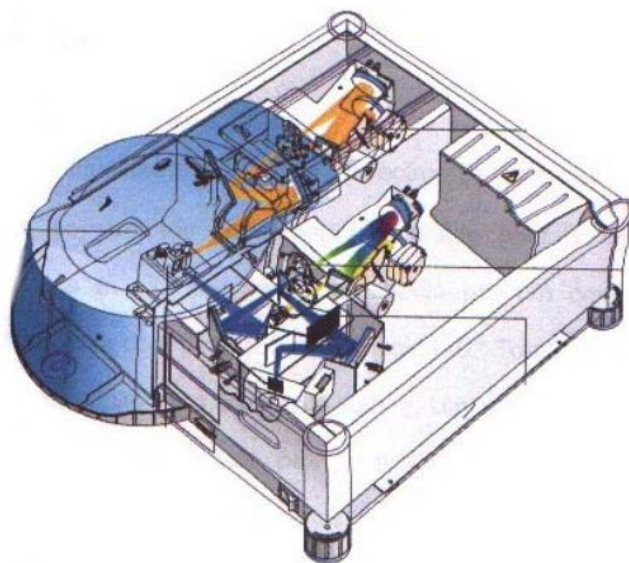


Figura 5.5 – Diagrama do espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse.



Figura 5.6 – Fotografia do espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse utilizado com computador para a aquisição de dados.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. GPTS-TEOS (*Sol*) dopado com Rodamina-B

#### 6.1.1. Estudo e Caracterização da Fluorescência em Função da Concentração de Rodamina-B

A respeito de matérias com propriedades fluorescentes é de interesse realizar medidas de excitação da amostra. Desta maneira podemos determinar qual comprimento de onda a amostra pode ou não ser excitada, e mais, podemos determinar o qual comprimento de onda de excitação resultará em um sinal mais intenso. Através da literatura sabemos que o pico de emissão da Rodamina-B se situa nas proximidades dos 600 nm. Desta maneira o espectro de excitação foi obtido analisando o pico de 600nm para a amostra de numeração 06 de GPTS-TEOS (*Sol*) dopada com Rodamina-B. O espectro obtido pode ser observado na figura 6.1.

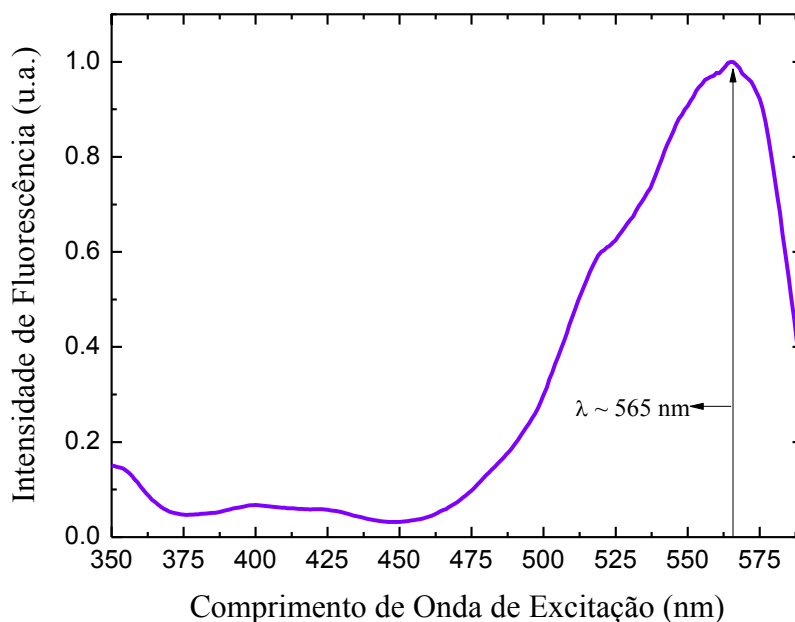


Figura 6.1 – Espectro de Excitação da amostra de Sílica/orgânico a base de GPTS-TEOS (*sol*) dopado com  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  de Rodamina-B, evidenciando o pico de 565nm, comprimento de onda de excitação em que a amostra emite com maior intensidade.

Através deste espectro verificamos que o melhor comprimento de onda para excitação das amostras está nas proximidades de 565nm. Porém este não será o comprimento de onda utilizado para excitar nossas amostras. Neste trabalho foi utilizado para excitação das amostras o comprimento de onda de 460nm devido a dois fatores:

1° - A Rodamina-B desloca o pico de emissão em função da concentração, quando dissolvida em etanol [22], e este pico pode aumentar ou diminuir. Se tal comportamento se comprovar em nossa matriz, o comprimento de onda de excitação de 565 nm pode ficar muito próximo ou sobre o pico de emissão da amostra, resultando em medidas incorretas devido a interferências.

2° - É de conhecimento o alto rendimento quântico da Rodamina-B, sendo assim queremos mostrar também que utilizando um comprimento de onda que resulta em pouca excitação da amostra, em relação a outros comprimentos de onda, ainda assim obteremos um sinal forte das amostras.

Definido o comprimento de excitação a ser utilizado e os motivos os quais nos levaram a tal escolha podemos analisar os demais resultados obtidos.

Utilizando as diferentes amostras de GPTS-TEOS dopadas com Rodamina-B em concentrações distintas, foram realizadas medidas do espectro de emissão destas amostras. Os resultados obtidos podem ser vistos na figura 6.2, cada curva representa o espectro de uma determinada amostra e sua respectiva concentração.

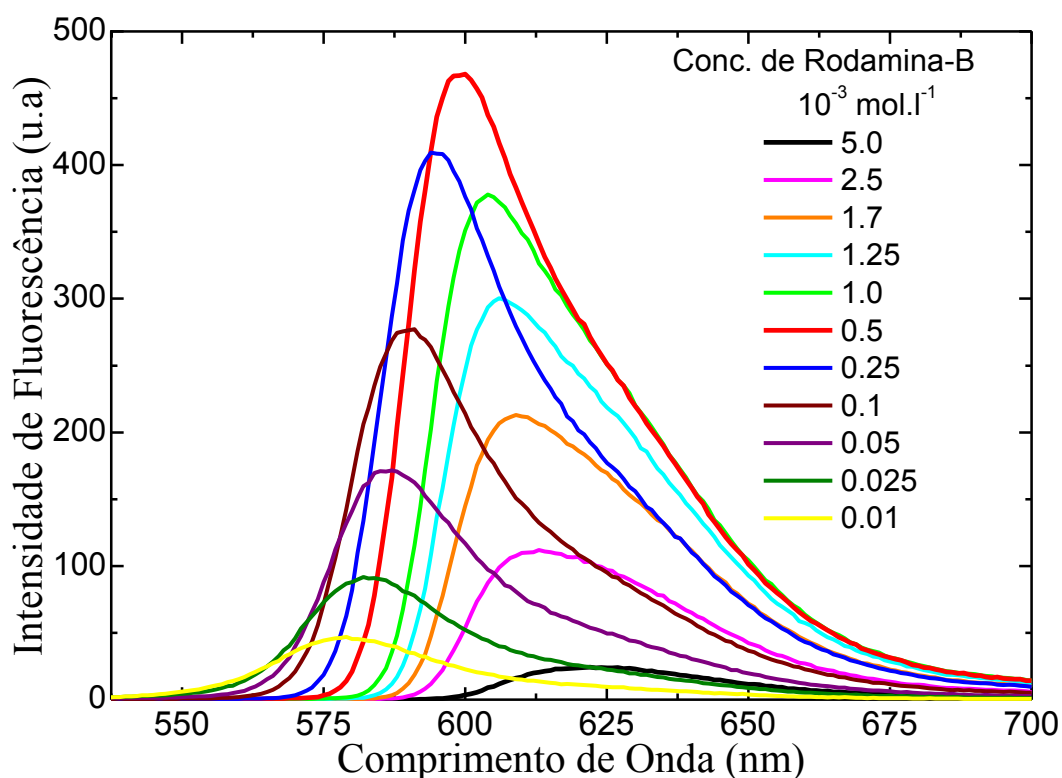


Figura 6.2 – Espectros de Emissão das amostras Híbridas de Sílica/orgânico a base de GPTS-TEOS (*sol*) dopadas com Rodamina-B.

Verificamos que para as amostras de GPTS-TEOS (*sol*) dopadas com Rodamina-B a intensidade de emissão e o comprimento de onda do pico de emissão variam em função da concentração de Rodamina-B. Visando uma melhor análise e explicação para tais fenômenos, podemos construir dois novos gráficos com os dados experimentais já obtidos, um gráfico da intensidade máxima fluorescência de cada amostra em função da concentração e outro que relaciona o comprimento de onda da máxima fluorescência em função da concentração.

Inicialmente analisaremos o gráfico da máxima intensidade de fluorescência em função da concentração de Rodamina-B nas amostras, conforme segue na figura 6.3.



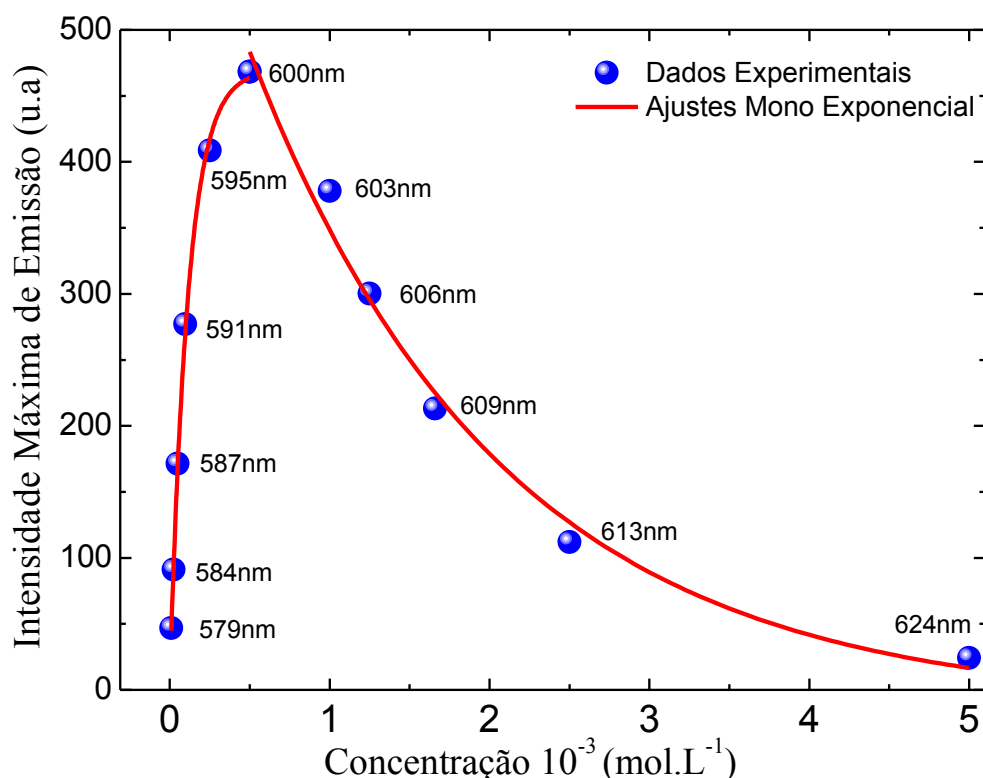


Figura 6.3 – Intensidade Máxima de fluorescência em função da concentração de Rodamina-B em cada amostra de Silica/orgânico a base de GPTS-TEOS (*sol*), e o ajuste mono-exponencial. Os números representam a posição do pico de emissão.

\*Parâmetros de Ajustes em 6.1.2

Podemos observar que a medida que a concentração de Rodamina-B aumenta a intensidade de fluorescência aumenta até determinado valor, seguido de uma diminuição acentuada. Isso pode ser explicado devido a dois fenômenos distintos. Inicialmente a concentração de Rodamina-B é demasiada pequena, portanto conforme sua concentração é aumentada a intensidade de fluorescência também aumenta. Porém a partir de uma determinada concentração, neste caso  $0.5 \times 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ , a quantidade de Rodamina-B cresce ao ponto que a fluorescência produzida por uma molécula é absorvida por outra e a energia vai sendo dissipada através de decaimentos não radiativos, resultando na diminuição da intensidade de emissão (a curva de ajuste gráfico será abordada no item 6.1.2).

Na seqüência podemos analisar o comportamento do comprimento de onda da máxima intensidade de fluorescência em função da concentração da amostra, conforme a figura 6.4.

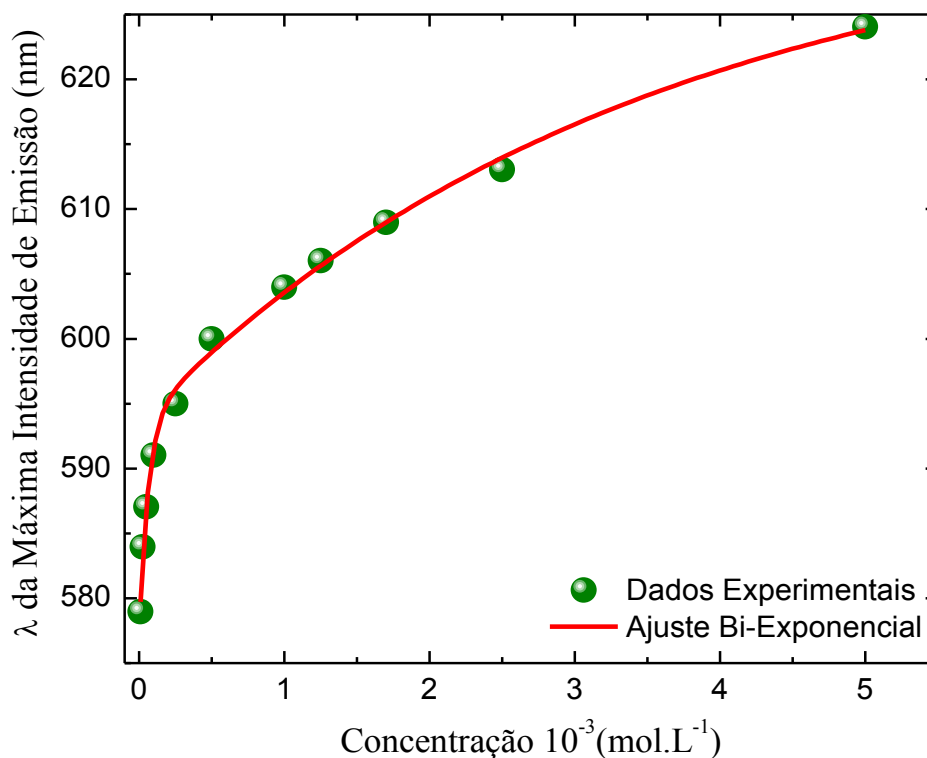


Figura 6.4 – Comprimento de onda de Máxima Intensidade de Emissão em função da concentração de Rodamina-B em cada amostra Híbrida de Sílica/orgânico a base de GPTS-TEOS (*sol*), e ajuste gráfico bi-exponencial.

\*Parâmetros de Ajustes em 6.1.2

É possível verificar que o comprimento de onda se desloca em função da maior concentração. O comprimento de onda é inversamente proporcional a energia do respectivo fóton, desta forma a medida que aumentamos a concentração de Rodamina-B a energia emitida através dos fótons da fluorescência é menor, e isso pode ser explicado devido ao fato das moléculas orgânicas como a Rodamina-B poderem formar dímeros, trímeros e até polímeros [22], desta forma as moléculas se ligam e surgem novos modos vibracionais, fazendo com que a energia dissipada por relaxação não radiativa seja maior, ocasionando um *red shift* nos fótons emitidos pelas amostras (o ajuste gráfico será abordado no item 6.1.2).

### 6.1.2. Modelagem Matemática da Intensidade de Emissão e do Comprimento de Onda do Pico de Emissão em função da Concentração de Rodamina-B

Ao observar os dados experimentais na figura 6.3 e 6.4 podemos inferir que tal comportamento pode ser descrito através da solução de uma equação diferencial linear não homogênea de primeira ordem, mostrada em (9).

$$\frac{d\lambda(C)}{dC} = -k\lambda(C) + b \quad (9)$$

Tal equação diferencial nos leva a uma solução do tipo\*:

$$\lambda(C) = De^{-kC} + E \quad (10)$$

Esta solução é utilizada para ajustes mono-exponenciais, porém podemos ir além e generalizar a situação para soluções bi-exponenciais.

Sabemos que se determinada equação diferencial possui mais de uma solução, a combinação destas soluções também é uma solução da equação diferencial. Desta maneira temos:

$$\lambda(C) = N_1\lambda_1(C) + N_2\lambda_2(C) \quad (11)$$

A qual toma a forma\*:

$$\lambda(C) = M_1e^{-k_1C} + M_2e^{-k_2C} + M_3 \quad (12)$$

\*Solução completa no Apêndice II

Esta solução é utilizada para ajustes bi-exponenciais.

Ambas as equações mostradas em 10 e 12, fornecem o comprimento de onda de emissão em função da concentração da amostra. Utilizando um ajuste gráfico conforme mostrado nas imagens 6.3 e 6.4, podemos obter os valores dos termos das equações 10 e 12 respectivamente. Conforme mostrado abaixo.

### **Ajuste Mono-Exponencial:**

Para a imagem 6.3 temos duas equações uma para o aumento e outra para a diminuição da intensidade máxima de emissão, mostrados respectivamente em 13 e 14.

$$I(C) = -463,47e^{-8717,86C} + 469,59 \quad (13)$$

\*Parâmetro de qualidade  $r = 0,998$

$$I(C) = 680,41e^{-666,66C} - 11,61 \quad (14)$$

\*Parâmetro de qualidade  $r = 0,981$

### **Ajuste Bi-Exponencial:**

Para a imagem 6.4 temos uma única equação a qual descreve o comportamento do comprimento de onda da máxima intensidade de emissão em função da concentração, equação (15):

$$\lambda(C) = -16,50e^{-16,26C} - 39,38e^{-0,29C} + 633,02 \quad (15)$$

\*Parâmetro de qualidade  $r = 0,995$

Desta maneira, utilizando estas equações podemos determinar qual será a intensidade máxima de emissão, e qual será o comprimento de onda no pico de emissão da amostra para concentração de Rodamina-B

## 6.2. Filmes Finos de GPTS-TEOS dopados com Rodamina-B

Utilizando uma amostra de GPTS-TEOS dopada com Rodamina-B foram preparados filmes finos através da técnica de *dip-coating* em uma *glove-box* com atmosfera controlada de nitrogênio. Estes filmes apresentaram excelente qualidade óptica, sem trincas ou falhas e as propriedades fluorescentes da Rodamina-B também são mantidas, conforme figuras 6.5 e 6.6 respectivamente.



Figura 6.5 – Fotografia de filme fino Híbrido de Sílica/Orgânico a base de GPTS-TEOS dopado com Rodamina-B. O filme depositado sobre lâmina de vidro apresenta excelente qualidade óptica.



Figura 6.6 – Fotografia de filme fino Híbrido de Sílica/Orgânico a base de GPTS-TEOS dopado com Rodamina-B durante excitação por luz ultravioleta (Luz Negra comercial  $\lambda \approx 470\text{nm}$ ). As propriedades de luminescência da Rodamina-B são mantidas no filme.

### 6.2.1 – Caracterização da Densidade Óptica

Foram produzidos filmes utilizando a amostra 06 de GPTS-TEOS dopada com  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  de Rodamina-B, a utilização desta amostra se deve ao fato da mesma apresentar a maior intensidade de emissão em relação as outras amostras. A caracterização da densidade óptica é mostrada na figura 6.7.

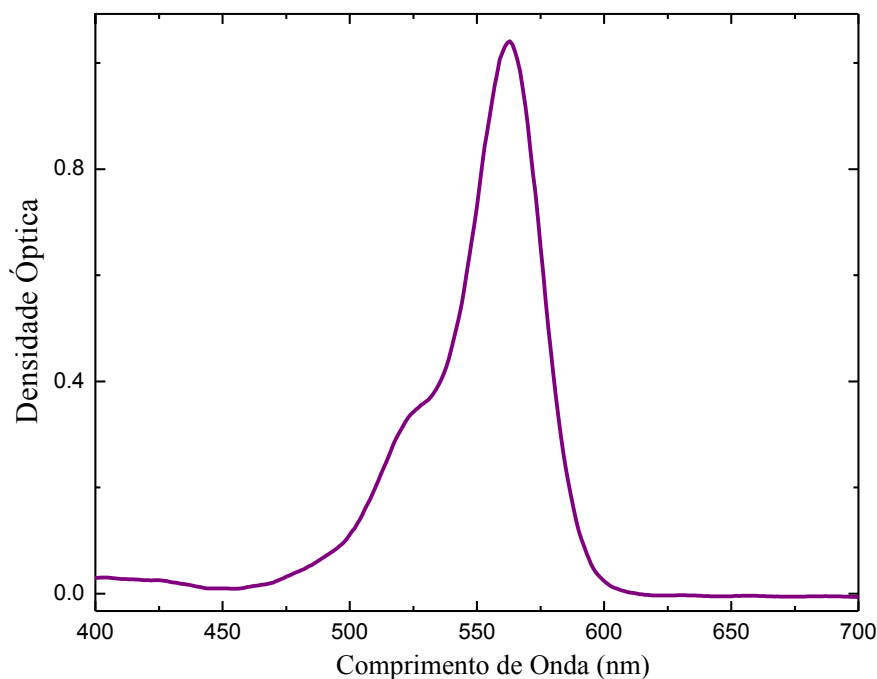


Figura 6.7 – Espectro da densidade óptica do filme fino híbrido de Sílica/orgânico preparado através da solução 06 de GPTS-TEOS (*sol*) dopado com  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  Rodamina-B.

Conforme mostrado no gráfico temos uma máxima absorção da amostra em torno de 565 nm, o que era esperado com base na figura 6.1 que mostra o gráfico de excitação da amostra, o qual havia evidenciado que em 565nm ocorria a melhor excitação da amostra.

### 6.2.2 – Caracterização da Fluorescência

Assim como este filme fino possui uma densidade óptica característica o mesmo ocorre para a fluorescência que é mostrada na figura 6.8

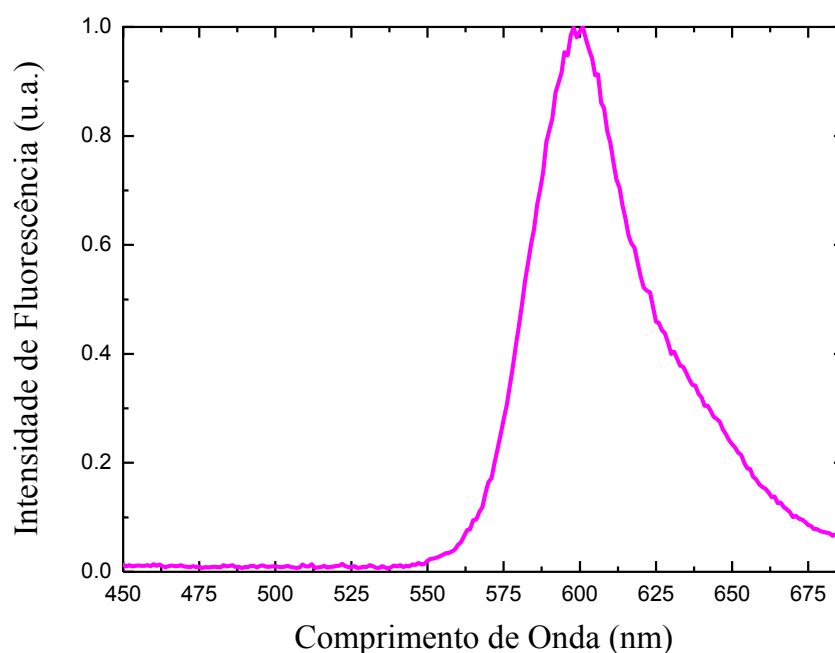


Figura 6.8 – Espectro da emissão do filme fino híbrido de Sílica/orgânico preparado através da solução 06 de GPTS-TEOS (*sol*) dopado com  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  Rodamina-B.

Conforme mostrado no gráfico a intensidade máxima de emissão fica em torno dos 600nm com uma pequena flutuação conforme esperado.

### 6.3. Microfabricações em Filmes Finos Híbridos de Sílica/Orgânico dopados com Rodamina-B

Utilizando a técnica de microfabricação com laser de femtosegundo, foram realizadas microfabricações sobre os filmes finos. O objetivo era verificar se estes filmes finos poderiam ser microfabricados, e em caso positivo, se tais amostras possuiriam grande potencial para aplicações em fotônica como guias de onda ou redes de difração, por exemplo. As amostras foram microfabricadas seguindo o mesmo padrão de linhas paralelas feitas por ablação da superfície do filme. Para este procedimento foi utilizado um laser de Ti:Safira centrado em 800nm com pulso de 50fs,

frequência de 5 Mhz e potência variável. A figura 6.9 mostra imagens de microscopia óptica para as microfabricações realizadas sobre o filme fino.

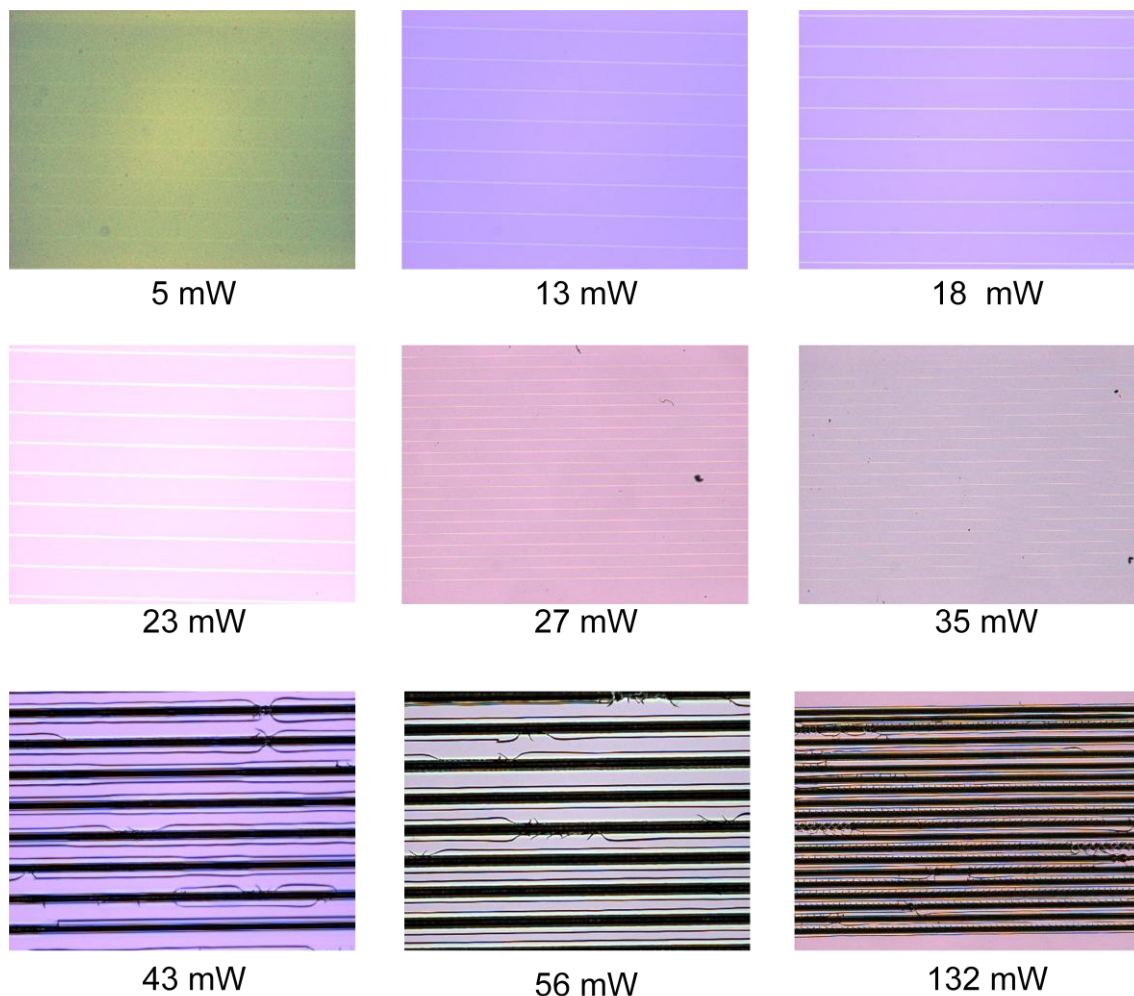


Figura 6.9 – Imagens de Microscopia Óptica mostrando as ranhuras criadas na superfície dos filmes microfabricados com laser de Ti:Safira utilizando diferentes potências ( 5mW ~ 132mW).

Observamos que existe uma faixa de potência na qual é possível realizar o procedimento de microfabricação sem comprometer a amostra. Tal faixa se situa de 5mW à 35mW, valores superiores de potência inevitavelmente inutilizam as amostra devido as trincas e a degradação/queima que ocasionam ao material (região escura).



O perfil da microestrutura gerada pelo laser sofre alteração dependendo da potência utilizada. Podemos comprovar isso através da figura 6.10 onde temos os perfis da microfabricação realizada nos filmes com potência de 18mW e 35mW, respectivamente.

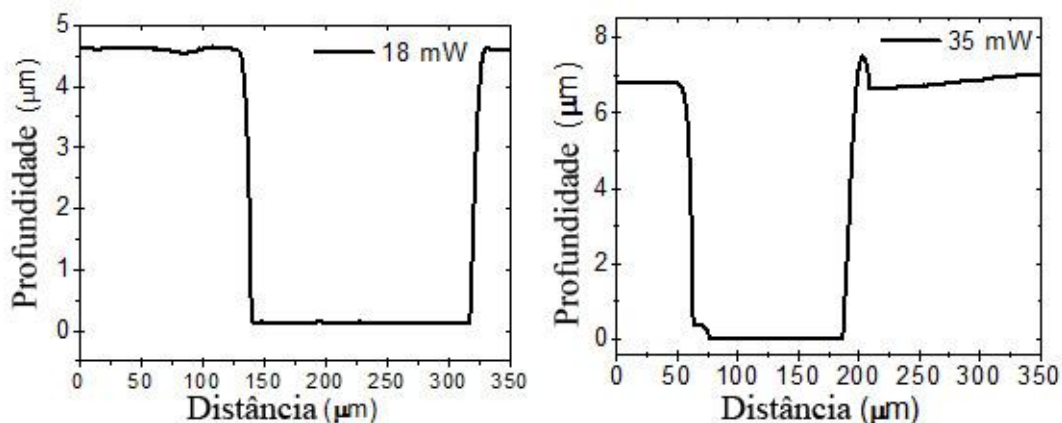


Figura 6.10 – Representação gráfica dos perfis das microfabricações geradas no filme pelo laser com potência de 18mW e 35mW respectivamente.

A ablação do material é maior à medida que se eleva a potência do laser, resultando em uma maior profundidade, porém é observado uma ablação secundária na superfície ao redor da ranhura microfabricada quando se utiliza uma potência mais elevada, causando distorções na borda da ranhura, devido a trincas e/ou degradação do material. Isto evidencia o comprometimento da amostra à medida que aumentamos a potência (potência > 35mW).

## 7. CONCLUSÕES

Através do processo *Sol-Gel* foi obtido uma matriz híbrida de Sílica/Orgânico a base de GPTS-TEOS, a qual foi dopada com Rodamina-B em concentrações distintas.

Foi verificado que o comprimento de onda de 565nm proporciona a maior intensidade de emissão da amostra, proporcionando otimização da fluorescência, entretanto mesmo com comprimentos de ondas diferentes as amostras apresentam alta fluorescência.

Dentre as amostras estudadas de GPTS-TEOS na forma de *sol* dopadas com Rodamina-B foi verificado e caracterizado a dependência entre a intensidade de fluorescência e o comprimento de onda do pico de fluorescência em função da concentração de Rodamina-B nas amostras. Tais fenômenos são explicados pela dimerização e polimerização das moléculas, fato este que modifica os modos de vibração, gerando novos modos nos quais há maior dissipação energética por relaxamento não radioativo. A amostra de numeração 06, a qual possui concentração de  $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  de Rodamina-B na Matriz de GPTS-TEOS apresentou a maior intensidade de fluorescência, mostrando que tal concentração é o limiar que otimiza a fluorescência das amostras. Através de modelagem matemática também foi obtido uma equação do comprimento de onda do pico de fluorescência em função da concentração, equação com a qual é possível prever qual será o comprimento de onda emitido por uma determinada amostra dependendo da concentração da mesma.

Utilizando uma solução de GPTS-TEOS dopada com Rodamina-B foi preparado filmes finos através da técnica de *dip-coating*, estes filmes possuem excelente qualidade óptica, sem trincas ou falhas, e os mesmo mantiveram as propriedades de fluorescência da Rodamina-B. Estes filmes foram caracterizados através da espectroscopia de absorção e de emissão, mostrando assim suas características.

Estes filmes também passaram pelo processo de microfabricação utilizando um laser de Ti:Safira centrado em 800nm com diferentes potências, através deste processamento foi possível concluir que os filmes podem ser fabricados entre a faixa de potência de 5mW até 35mW sem causar danos as amostras. Tais filmes microfabricados possuem grande potencial para aplicações em fotônica como guias de ondas.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, San Diego: Academic Press Inc, 1990.
- [2] SAKKA, S. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications**, Kluwer Academic Publishers, v. I-III, 2005.
- [3] SEUNG-WOO, L.; WOLFGANG, M. S. **AFM study of repulsive van der Waals forces between Teflon AF<sup>TM</sup> thin film and silica or alumina**, Colloids and Surfaces, v. 204, p. 43-50, 2002.
- [4] GERHARD, S. **Hybrid Sol-Gel Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials**, Chem. Mater., v. 13, p. 3422-3435, 2001.
- [5] CLEMENT, S.; PHILIPPE, B.; MICHAEL, P.; LIONEL, N. **Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market**, Chem. Soc. Rev., v. 40, p. 696-753, 2011.
- [6] BENEDICTE, L.; PLINIO, I. **Hybrid materials for optics and photonics**, Chem. Soc. Rev., v. 40, p. 886-906, 2011.
- [7] RITVA, L.; JOHAN, S.; GÖRAN, S. **Preparation of silica particles utilizing the sol-gel and the emulsion-gel process**, Colloids and Surfaces, v. 99, p. 77-88, 1995.
- [8] RYAN, T. B.; DENNIS, J. T. **Sol-gel Derived Microstructured Fiber: Fabrication and Characterization**
- [9] NICOLÁS, R. F.; MANUEL, P.; LUIS, E. **Organic-Inorganic Hybrid Materials from Sonogels**, 2002

- [10] ROSARIO, P.; MARCOS, Z.; DAVID, L. **Thin film photochromic materials: Effect of the sol-gel ormosil matrix on the photochromic properties of naphthopyrans**, C. R. Chemie, 2009
- [11] ROSARIO, P.; MARCOS, Z.; DAVID, L. **Photochromic organic-inorganic hybrid materials**, Chem. Soc. Rev, v. 40, p. 672-687, 2011.
- [12] HAN, X. M.; LIN, J.; XING, R. B.; FU, J.; WANG, S. B. **Patterning and optical properties rhodamine B-doped organic-inorganic silica films fabricated by sol-gel soft lithograph**, Materials Letter, v. 57, p. 1355-1360, 2003.
- [13] ALBERT, M. B. **Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution**, Pure Appl. Chem., v. 83, n. 12, p. 2213-2228, 2011.
- [14] YU, Y.; MINQUAN, W.; GUODONG, Q.; ZHIYU, W. XIANPING, F. **Laser properties and photostabilities of laser dyes doped in ORMOSILs**, Optical Materials, v. 24, p. 621-628, 2004.
- [15] BONSE, J.; Baudach, S.; Krüger, J.; Kautek, W.; Lenzner, M. **Femtosecond laser ablation of silicon-modification thresholds and morphology**, Appl. Phys. A., v. 74, p. 19-25, 2002.
- [16] KLEIN, L.; **Sol-Gel Process, Engineered Materials Handbook**, Ceramics and Glasses, ASM Internacional, v. 4, p. 209-213, 1991.
- [17] BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C.; ROTHWELL, I. P.; SINGH, A. **Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals**, Elsevier, 2001.
- [18] ZHAO, D.; FENG, J. HUO, Q. MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H. CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. **Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores**, Science, v. 279, p. 548-552, 1998.

[19] RAMAN, N. K.; ANDERSON, M. T.; BRINKER, C. J. **Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas**, Chem. Mater. v. 8, p. 1682-1701, 1996.

[20] OTUKA, A. J. G. **Fabricação de microestruturas com múltiplas dopagens via fotopolimerização por absorção de dois fótons**, Dissertação de Mestrado, em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, 2012.

[21] CUSTODIO, R.; KUBOTA, L. T.; ANDRADE, J. C. **Lei dos Processos de Absorção da Radiação**, Campinas: Chemkeys, 1999. Disponível em <<http://chemkeys.com/br/2000/03/18/lei-dos-processos-de-absorcao-da-radiacao>> Acesso em: 10 maio 2014.

[22] FIKRY, M.; Omar, M. M.; ISMAIL, L. **Effect of Host Medium on the Fluorescence Emission Intensity of Rhodamine B in Liquid and Solid Phase**, Journal of Fluorescence, v. 19, n. 4, p. 741-746, 2009.

[23] DEL CACHO, V. D. **Produção e Caracterização de Guias de Onda de Telureno e Germanato para Aplicações em Optoeletrônica**, Tese de Doutorado em Engenharia, 2010.

[24] **Laser Damage Threshold**, Disponível em <<http://www.semrock.com/laser-damage-threshold.aspx>> Acesso em: 20 novembro 2014

## 9. APÊNDICE I

### 9.1 Laser

Por definição o Laser (*Light Amplification by Stimulated Emission Radiation*), possui características bem específicas dentre as quais estão o comprimento de onda bem definido (luz monocromática), possui coerência, ou seja, os fótons que compõem o feixe estão em fase, e a luz é colimada.

Quanto ao modo de operação um laser pode ser classificado como contínuo ou pulsado o qual é descrito

#### 9.1.1 Laser Pulsado

Um laser pulsado emite luz em uma série de pulsos, estes com uma determinada duração e frequência (Taxa de Repetição). Como estes lasers são gerados em pulsos, eles possuem uma potência de pico e uma potência média a qual normalmente é tomada como referência nas medidas, neste trabalho a exemplo, na figura 6.9 as potências mostradas são potências médias.

As características dos pulsos gerados e suas relações são mostradas na figura 9.1 e na tabela 5.

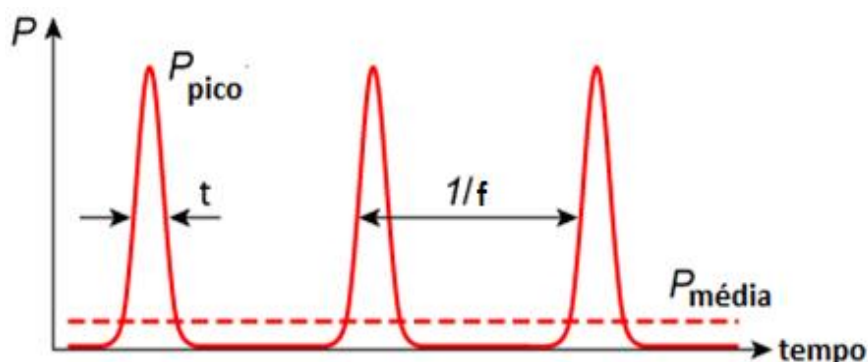


Figura 9.1 – Potência dos pulsos gerados pelo laser em função do tempo, mostrando a Potência de Pico ( $P_{\text{pico}}$ ), Potência Média ( $P_{\text{média}}$ ), Duração do Pulso ( $t$ ) e Tempo entre um pulso e outro ( $1/f$ )[24].

Tabela 5 – Características do Laser pulsado com seus respectivos símbolos e relações entre as grandezas

Característica	Símbolo	Relações
Duração do Pulso	$t$	$T = D/f$
Frequência (Taxa de Repetição)	$f$	$f = D/t$
Ciclo de Trabalho	$D$	$D = f \times t$
Energia	$E$	$E = P_{\text{pico}}/t = P_{\text{média}}/f$
Potência de Pico	$P_{\text{pico}}$	$P_{\text{pico}} = E/t$
Potência Média	$P_{\text{média}}$	$P_{\text{média}} = P_{\text{pico}} \times D = E \times f$
Intensidade de Pico	$I_{\text{pico}}$	$I_{\text{pico}} = P_{\text{média}}/(\text{Área de foco do Laser})$
Intensidade Média	$I_{\text{média}}$	$I_{\text{média}} = P_{\text{média}}/(\text{Área de foco do Laser})$

Normalmente para microfabricação os lasers pulsados são utilizados em conjunto com uma lente objetiva para focalização do feixe, como a área focada é infinitesimal o laser pode atingir grandes intensidades. Outra característica é que devido a lente, o feixe pode ser utilizado para microfabricação na superfície do material ou na parte interna do mesmo, conforme mostrado na figura 9.2.

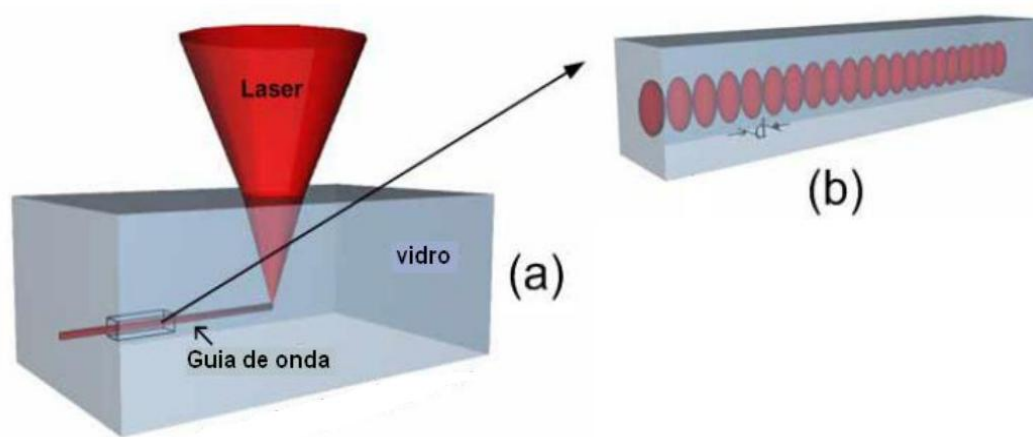


Figura 9.2 – Ilustração do processo de fabricação de guias de onda por laser pulsado (a), e a ampliação da estrutura, na qual “d” representa a dimensão linear entre a microfabricação de um pulso e outro (b)[23].

Portanto, é possível realizar diversos tipos de microfabricações visando diferentes aplicações, sendo algumas delas apresentadas neste trabalho.



## 10. APÊNDICE II

No capítulo 6, foi apresentada uma equação diferencial não homogênea de primeira ordem conforme segue abaixo na equação (I.1):

$$\frac{d\lambda(C)}{dC} = -k\lambda(C) + b \quad (\text{I.1})$$

Esta equação pode ser resolvida através das seguintes etapas mostradas abaixo..

$$\frac{d\lambda(C)}{dC} = -k(\lambda(C) - b/k) \quad (\text{I.2})$$

Substituindo  $-b/k$  por  $E$  temos:

$$\frac{d\lambda(C)}{dC} = -k(\lambda(C) - E) \quad (\text{I.3})$$

Sendo  $\lambda(C) - E = u(C)$ , logo  $d\lambda(C) = du(C)$  portanto:

$$\frac{du(C)}{dC} = -k(u(C)) \quad (\text{I.4})$$

$$\frac{du(C)}{u(C)} = -k dC \quad (\text{I.5})$$

$$\int \frac{1}{u(C)} du(C) = -k \int dC \quad (\text{I.6})$$

$$\ln(u(C)) = -kC + a \quad (\text{I.7})$$

$$u(C) = e^{-kC + a} \quad (\text{I.8})$$

Substituindo  $u(C)$  por  $\lambda(C) - E$ , a equação toma a forma mostrada em I.9:

$$\lambda(C) - E = e^{-kC+a} \quad (\text{I.9})$$

$$\lambda(C) = e^{-kC} \cdot e^a + E \quad (\text{I.10})$$

Substituindo  $e^a$  por  $D$  chegamos a solução na forma mostrada em I.11:

$$\lambda(C) = De^{-kC} + E \quad (\text{I.11})$$

Esta é uma solução para ajustes mono-exponenciais. Porém sabemos que se determinada equação diferencial possui mais de uma solução, a combinação linear destas soluções também é uma solução da equação diferencial. Desta maneira temos:

$$\lambda(C) = N_1\lambda_1(C) + N_2\lambda_2(C) \quad (\text{I.12})$$

A qual finalmente toma a forma:

$$\lambda(C) = M_1e^{-k_1C} + M_2e^{-k_2C} + M_3 \quad (\text{I.13})$$

Esta é a solução para ajustes bi-exponenciais. Sendo os coeficientes desta equação determinados segundo os valores experimentais.

## 11. ANEXO I

Neste Anexo se encontram todos os trabalhos apresentados e publicados durante a graduação no Laboratório Novos Materiais/IGCE - UNESP, campus de Rio Claro.

### Publicação em Periódico Internacional

- FERREIRA, P.; OTUKA, A. J. G.; BARBANO, E. C.; MANOEL, D. S.; VOLLET, D. R.; DONATTI, D. A.; DE VICENTE, F. S.; MISOGUTI, L.; MENDONÇA, C. R. **Femtosecond laser fabrication of waveguides in Rhodamine B-doped GPTS/TEOS-derived organic/Silica monolithic xerogel**, Optical Materials. (artigo submetido a periódico internacional 2015).

### Participação de Congressos com Publicação de Trabalho

- MANOEL, D. S.; DE VICENTE, F. S.; DONATTI, D. A.; MELLO, T. B.; LANZONI, E. M. **Identificação de Efeitos Fotocrômicos e Termocrômicos em Filmes de GPTS/TEOS Dopados com Azocorantes**, XXIII Congresso de Iniciação Científica. 1ª e 2ª Fase, São Pedro-SP, 2011.
  - Menção Honrosa - Trabalho Premiado em 2º Lugar na 2ª Fase
- MANOEL, D. S.; DE VICENTE, F. S.; DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R. **Estudo da Fotossensibilidade em Filmes Híbridos de Sílica dopados com o Azocorante *Methyl Orange***, 19º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, São Carlos-SP, 2011.
- BATISTA, C. V.; MANOEL, D. S.; DE VICENTE, F. S.; DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R. **Fotossensibilidade em Filmes Híbridos de Sílica derivados de GPTS-TEOS dopados com Azocorante *Methyl Red***, 19º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, São Carlos-SP, 2011.
- MANOEL, D. S.; DE VICENTE, F. S.; DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R. **Cinética de Fotoisomerização em Filmes Híbridos de Sílica de GPTS-TEOS dopados com Azocorantes**, XIX Congresso de Iniciação Científica da UFSCar, São Carlos-SP, 2011.
- MANOEL, D. S.; DE VICENTE, F. S.; DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R. **Photoisomerization kinetics in Silica/Organic Hybrid films doped with Methyl Red Azo dye using white LED**, XI Encontro da SBPMat - Brazilian MRS Meeting, Florianópolis-SC, 2012.
- MANOEL, D. S.; DE VICENTE, F. S.; DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R. **Fotocromismo e Determinação das Constantes de Tempo em Filmes**

**Híbridos de Sílica/orgânico dopados com azobenzeno Methyl Orange**, XXIV Congresso de Iniciação Científica da Unesp, Rio Claro-SP, 2012.

- MANOEL, D. S.; DE VICENTE, F. S.; DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R.; OTUKA, A. J. G., **Estudo do Comportamento Luminescente da Rodamina-B em Híbridos de Sílica/Orgânico e Preparo de Filmes Finos Aplicados a Fotônica**, XXV Congresso de Iniciação Científica da Unesp, Rio Claro-SP, 2013.
- MANOEL, D. S.; DE VICENTE, F. S.; DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R.; **Estudo da Fotoisomerização de Azobenzenos em Filmes Finos Híbridos de Sílica/Orgânico a Base de GPTS/TEOS**, XX Congresso de Iniciação Científica da UFSCar, São Carlos-SP, 2013.
- MANOEL, D. S.; DE VICENTE, F. S.; DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R.; OTUKA, A. J. G.; FERREIRA, P. H. D.; MENDONÇA, C. R., **Rhodamine B-doped Organic/Silica Hybrid Materials prepared by sol-gel: Study of Luminescence and films preparation for photonics applications**, XII Encontro da SBPMat - Brazilian MRS Meeting, Campos do Jordão-SP, 2013.
- TASSO, K. MANOEL, D. S.; DE VICENTE, F. S.; DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R.; MENDONÇA, C. R.; OTUKA, A. J. G., **Study of Photosensitivity in Triacrylate Films doped with Disperse Red**, XII Encontro da SBPMat - Brazilian MRS Meeting, Campos do Jordão-SP, 2013.
- MANOEL, D. S.; DE VICENTE, F. S.; DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R.; OTUKA, A. J. G.; FERREIRA, P. H. D.; MENDONÇA, C. R., **Rhodamine B-doped Organic/Silica Films prepared by sol-gel: Temperature Dependence of the Optical Properties**, XIII Encontro da SBPMat - Brazilian MRS Meeting, João Pessoa-PB, 2014.
- TASSO, K. MANOEL, D. S.; DE VICENTE, F. S.; DONATTI, D. A.; VOLLET, D. R., **On the reversible photoisomerization kinetics in azo dyes-doped gpts-teos-derived hybrid films**, XIII Encontro da SBPMat - Brazilian MRS Meeting, João Pessoa-PB, 2014.