DANIELA COELHO DE OLIVEIRA

Filmes finos híbridos orgânicos-inorgânicos para fotônica.

Couches minces hybrides organiques-inorganiques pour la photonique

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química. Tese em francês apresentada à Université d'Angers, em co-tutela, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador (Brasil): Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro
Orientador (França): Prof. Dr. Jean-Michel Nunzi

Araraquara, Angers
2006

Às pessoas que eu amo...
Às pessoas que me amam...
Só por elas isso tudo foi possível!

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador Dr. Sidney José Lima Ribeiro pela orientação, pela força e por mostrar que possibilidades existem a todo momento;

- Je remercie mon directeur de thèse Dr. Jean-Michel Nunzi du laboratoire POMA (Proprietés Optiques des Materiaux et Aplications) de l'Université d'Angers, France, pour avoir accepté de diriger ce tavail en cotutelle;

- Je remercie le professeur Dr. Denis Gindre du laboratoire POMA pour sa gentillesse et pour son aide constante à la fois sur le plan professionnel et personnel lors de mon séjour en France;

- Un grand merci à Adrien Vésperini du laboratoire POMA, pour son amitié et pour son aide lors des mesures et analyses réalisées pendant cette thèse;

- Je remercie le rapporteur Alain Fort, pour avoir accepté de lire ma thèse dans un si bref délai;

- Agradeço o professor Cid Bartolomeu de Araújo por aceitar ser também relator mesmo sabendo que o tempo seria curto;

- Alessia Quatela, mi amica italiana, te voglio bene;

- Katherine Pacheco, mi querida amiga venezolana, gracias por la compañía alegre, por la fuerza e por los momentos inolvidables que pasamos en Angers.

- A professora Dra. Lucila Cescato do Instituto de Física Gleb Wataglin (IFGW) da UNICAMP pelo auxílio em seu laboratório mas principalmente pelo carinho, amizade e receptividade demonstrada desde o primeiro dia em que conversamos (o mundo precisa de mais pessoas assim);

- Aos professores Dr. Luiz Carlos Guedes Valente, Dra. Adriana Triques e Dr. Marco Cremona da PUC-Rio de Janeiro pelo auxílio nos testes iniciais de obtenção de redes de difração e pela colaboração nas discussões;

- Ao professor Dr. Máximo Siu Li do Instituto de Física da USP de São Carlos pela colaboração em várias ocasiões na caracterização de amostras e pelas sugestões durante o trabalho;

- Ao professor Dr. Karim Dahmouche, atualmente no IMA do Rio de Janeiro, pelo auxílio nas discussões de dados, durante diversas ocasiões;

- A professora Dra. Rogéria Rocha Gonçalves atualmente na Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP de Ribeirão Preto, pelo auxílio no laboratório e principalmente pela amizade, alegria e incentivo;

- Ao Gaël Poirier e ao Fernando Sigoli pelo auxílio com traduções;

- Ao professor Dr. Younes Messaddeq e a Dra. Sandra Helena Messaddeq pelo incentivo em diversos momentos;

- Aos professores da banca, pelas sugestões que já vieram e que virão;

- A FAPESP pelo apoio financeiro;

- Aos funcionários do IQ sempre muito carinhosos;
- A todos os amigos dos mezaninos que conheci durante esses quatro anos de pós-graduação na Unesp de Araraquara;
- Ao Neto, pelas diferentes formas de apoio e incentivo e pela companhia durante todos esses anos;
- A minha família que sempre torce por mim.

RESUMO

O material estudado neste trabalho é um híbrido orgânico-inorgânico denominado "di-ureasil" formado por uma cadeia tipo poliéter unida em ambas extremidades a um grupo siloxano por pontes de uréia. As curvas de SAXS mostram um pico de interferência característico, atribuído a uma correlação espacial existente entre as partículas de siloxanos. Um complexo formado entre zircônio e ácido metacrílico foi adicionado ao material base e o aumento do teor deste complexo leva a um alargamento das bandas e um deslocamento de q para valores maiores. O alargamento é devido ao aumento na dispersão das distâncias interpartículas e o deslocamento pode ser devido a interação do zicônio com a região polimérica levando a uma diminuição das distâncias entre as partículas de siloxanos. As mesmas informações podem ser obtidas a partir das curvas de difração de raios X. A desconvolução gaussiana das curvas experimentais indica a formação de nanodomínios de óxido de zircônio. As curvas de transmissão na região do infravermelho mostram a interação dessas espécies de zircônio com a região polimérica da matriz híbrida. Entretanto, a competição pela água do meio reacional entre espécies de Zr e Si levam a uma diminuiçào no grau de condensação das espécies de siloxano evidenciada pelo aparecimento de bandas relativas a silanóis residuais apenas para amostras com alta concentração de zircônio. Este fato é confirmado pelas análises de RMN de ^{29}Si. As propriedades ópticas dos di-ureasis também foram estudadas. Uma banda larga de emissão que cobre a parte do visível do espectro eletromagnético é devida à combinação de duas componentes atribuídas à processos de recombinação doador-aceptor, que ocorre entre grupos NH das ligações uréia e nos centros de siloxanos. Com a adição de Zr-AMA, um alargamento é observado. A espectroscopia de luminescência mostra que a adição de complexos de Eu^{3+} fortemente emissores, do tipo β-dicetonato, $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, (onde tta significa tenoiltrifluoroacetonato) ao di-ureasil tem levado a propriedades interessantes. A abilidade de coordenação da matriz permite a substituição das moléculas de água por átomos de oxigênio do tipo éter do híbrido na primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} melhorando a eficiência quântica de emissão. Filmes foram obtidos pela técnica de spin-coating. Foram obtidas redes por holografia e litografia utilizando-se lâmpada, laser contínuo e pulsado, todos na região do UV. A emissão laser do tipo DFB ou *distributed feedback* foi estudada em filmes dopados com rodamina 6G. Uma montagem do tipo espelho de Lloyd foi utilizada para se criar espelhos de Bragg dinâmicos que contribuem para a emissão estimulada. Além dos modos laser longitudinais que dependem do período da rede, foram observados modos transversais. O número de picos está de acordo com o número de modos observados pela técnica de acoplamento por prisma.

Palavras-chaves: Materiais híbridos, fotônica, sol-gel.

ABSTRACT

The base material studied is the organic-inorganic host termed "di-ureasil" formed by poly(ether)-based chains grafted at both ends to a siloxone backbone through urea cross linkages. SAXS curves display a characteristic interference peak attributed to the spatial correlation between siloxane nanoparticles. A methacrylate modified zirconium alcoxide (Zr-AMA) was added to this base host and the increasing addition leads to broadening and q shift to higher values. Broadening is due to increasing dispersion in the interparticle distances and the shift could be due to zirconium interaction with the polymeric part leading decreasing distances between siloxane particles. Essentially the same information is obtained from XRD curves. Gaussian deconvolution of the experimental curves indicate the formation of zirconium oxide based nanodomains. FT-IR spectra analysis have shown the interaction of the zirconium based species with the polymeric part of the hybrid host. Moreover competition for water between Si and Zr species lead to decrease on the condensation degree of siloxane species as evidenced by the appearence of characteristic silanol bands only for higher Zr content. This fact is confirmed by ^{29}Si NMR. The optical properties of the di-ureasils were also studied. A broad emission band covering the visible part of the electromagnetic spectrum is attributed to the convolution of two components assigned to radiative recombination processes typical of donor-acceptor pairs occurring in the NH groups of the urea cross-links and in the siliceous nanodomains. With the addition of Zr-AMA broadening is observed. Luminescence spectroscopy shows that the addition of highly emitting Eu^{3+} β -diketonate complex $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ (where tta stands for thenoiltrifluoribetadiketonate) to the di-ureasil host has lead to interesting features. The coordinating ability of the host allows substitution of ether type oxygen atoms for the water molecules in the first coordination shell of the Eu^{3+} ion enhancing the emission quantum efficiencies. Films were obtained by spin-coating technique on glass substrates. Gratings were obtained from holography and lithography techniques using lamps, continuous and pulsed lasers in UV region. Distributed feedback laser emission was studied in rhodamine-6G doped films. A Lloyd mirror set up was used in order to create dynamic Bragg mirrors which contribute to the stimulated emission. In addition to the longitudinal laser modes which depend on the grating period, transversal modes were observed. The number of lines agree with the number of guided modes observed by prism coupling techniques.

Keywords: Hybrid materials, photonic, sol-gel.

RÉSUMÉ

Ce travail présente la préparation et la caractérisation de matériaux hybrides organiques inorganiques pour applications en la photonique. La théorie associée à la préparation des matériaux est décrite et quelques résultats d'autres travaux déjà publiés concernant ces matériaux sont présentés. La structure du matériau obtenu après hydrolyse et condensation est détaillée en présence de différentes quantités de zirconium. Les analyses de rayons X mettent en évidence les particules qui formant ce matériau et l'influence du zirconium sur la forme de cette particule. La spectroscopie dans la région de l'infrarouge a permis l'étude des liaisons caractéristiques du matériau et les modifications structurelles liées à l'ajout de la phase inorganique. Les caractéristiques du matériau ont été analysées par résonance magnétique nucléaire. Les caractéristiques spectroscopiques du matériau sont détaillées, notamment la luminescence intrinsèque du matériau et l'influence du zirconium. On montre que l'introduction de l'ion europium confère de nouvelles propriétés et permet aussi une évaluation structurelle complémentaire du matériau. Diverses applications du matériau étudié sous la forme de couches minces sont présentées. Nous avons obtenu des réseaux de diffraction par holographie, par lithographie, et également un effet laser à contre-réaction répartie dans des films dopés avec la rhodamine 6G.

Mots-clés: matériaux hybrides, photonique, sol-gel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Representação da obtenção de híbridos de classe I e II a partir de uma fase orgânica (traços) e uma fase inorgânica (pontos).

Figura 2.1.1 Síntese do híbrido U600.

Figura 2.1.2 Representação da reação de hidrólise do híbrido U600, onde PEG_{500} = Polietilenoglicol ($-CH_2-CH_2-O-$), peso molecular 500.

Figura 2.1.3 Representação da reação de condensação do híbrido U600.

Figura 2.1.4 Estrutura do complexo formado entre o alcóxido de zircônio e o ácido metacrílico.

Figura 2.1.5 Representação do cluster $Zr_6O_4(OH)_4(OMc)_{12}$, onde os átomos de zircônio estão destacados em rosa.

Figura 2.1.6 Representação do cluster $[Zr_6O_4(OH)_4(OMc)_7(OAc)_5]_2$, com estrutura semelhante ao da figura anterior.

Figura 2.1.7 Estrutura do cluster $Zr_6(OH)_4O(OMc)_{12}(PrOH)_3McOH$; as ligações de hidrogênio dos ácidos metacrílicos foram omitidos para maior clareza.

Figura 2.1.8 Estrutura do cluster $Zr_6(OH)_4O_4(OBz)_{12}(PrOH)_4BzOH$. As ligações de hidrogênio do ácido benzóico foram omitidas para maior clareza.

Figura 2.2.1 Arranjo experimental utilizado na coleta de dados de SAXS no LNLS: (A) Fonte de luz, (B) amostra, (C) anteparo,(D) distância entre amostra e detector; (E) detector, (F) ponto de detecção do ângulo mínimo e (G) ponto de detecção do ângulo máximo.

Figura 2.2.2 Curvas de SAXS das amostras (a)U600, (b) Z15, (c) Z40, (d) Z50 (e) Z60, (f) Z75 e (g)Z85.

Figura 2.2.3 Ajustes realizados nas curvas experimentais de SAXS utilizando-se o modelo de Beaucage: (a) U600, (b) Z15, (c) Z40, (d) Z50, (e) Z60, (f) Z75, (g) Z85.

Figura 2.3.1 Difratograma de raios X dos compostos U600 puro e contendo diferentes concentrações de zircônio: (a) U600, (b)Z15, (c)Z25, (d)Z40, (e)Z50, (f)Z60, (g)Z75, (h)Z85 e (i) Zr puro.

Figura 2.3.2 Ajuste gaussiano aos picos a baixos ângulos das curvas dos compostos obtidos; (a) híbrido U600 puro e (b) Z15 a Z85.

Figura 2.3.3 Posição do pico a baixos ângulos e distância entre heterogeneidades em função da concentração de zircônio nas amostras.

Figura 2.3.4 Esquema da morfologia dos di-ureasis; R indica o raio dos domínios siliciosos nanométricos (que pode ser estimado por medidas de SAXS) e d_s a distância média entre estes domínios.

Figura 2.3.5 Difratogramas dos compostos híbridos contendo diferentes relações Zr:Si na região de altos ângulos ($2\theta>10$), com ajustes de curvas gaussianas.

Figura 2.4.1 Espectros de transmissão no infravermelho: (a)híbrido U(600) e precursores (b) jeffamine e (c) isotreos.

Figura 2.4.2 Espectros de transmissão na região do infravermelho para as amostras(a) U600 puro e contendo diferentes concentrações de zircônio (b)Z15, (c)Z25, (d)Z40, (e)Z50, (f)Z60, (g)Z75, (h)Z85 e (i) Z100.

Figura 2.4.3 Espectros de transmissão na região do infravermelho. Detalhe da região de 4000 a 2500 cm^{-1}; (a)U600, (b)Z25, (c) Z50 e (d) Z75.

Figura 2.4.4 Espectro de transmissão na região do infravermelho: (a) U600, (b)Z25, (c) Z50 e (d) Z75.

Figura 2.4.5 Desconvolução das bandas da região amida I e amida II do híbrido U600.

Figura 2.4.6 Desconvolução das bandas amida I e amida II, Z15 (a) a Z85 (g)

Figura 2.4.7 Representação das pontes de hidrogênio presentes nos di-ureasis U600, onde R e R' representam os componentes orgânicos e inorgânicos na estrutura do híbrido.

Figura 2.4.8 Desconvolução das bandas do U600 na região 100-1200cm^{-1}.

Figura 2.4.9 Desconvolução das bandas na região de poliéter dos compostos Z15-Z85.

Figura 2.5.1 Curvas de RMN de ^{29}Si de sólidos (Z15 a Z85, indicados na figura).

Figura 2.6.1 Estrutura da matriz híbrida de zircônio e silício obtida a partir de alcóxido de zircônio coordenado a ácido metacrílico e do híbrido U600.(a) híbrido U600; (b) matriz formada pelas reações de hidrólise e condensação do híbrido U600; (c) matriz com baixa concentração de zircônio; (d) matriz com alta concentração de zircônio.

Figura 3.1.1 Espectros de emissão obtidos para o híbrido U600. Os números indicam o comprimento de onda (nm) de excitação. A desconvolução em componentes gaussianas é discutida no texto.

Figura 3.1.2 Variação da posição de máximo da componente gaussiana de maior energia em função do comprimento de onda de excitação (λ_{EXC}).

Figura 3.1.3 Espectros de emissão obtidos para as amostras Z15, Z50 e Z75 para diferentes comprimentos de onda de excitação; para Z15, a=330, b=340, c=350, d=360, e=370, f=380, g=390, h=409, i=429, j=466nm; para Z50 e Z85, a=300, b=310, c=320, d=330, e=360, f=370, g=380, h=390, i=405, j=420, l=430, m=450, n=480nm.

Figura 3.1.4 Espectros de emissão obtidos sob excitação em 350 nm para: (a) U600; (b) Z15; (c) Z25; (d) Z40; (e)Z50; (f) Z60; (g) Z75; (h) Z85.

Figura 3.2.1 Representação dos níveis de energia do íon Eu^{3+}.

Figura 3.2.2 Ordem de grandeza (valores aproximados) das energias associadas aos hamiltonianos originados da teoria da perturbação aplicada à configuração $4f^6$ do íon európio; conf= configuracional, re= repulsão eletrônica, so= spin-órbita

Figura 3.2.3 Espectros de emissão obtidos para: (a) solução aquosa de Eu^{3+}; (b) sol Z50:Eu^{3+} λ_{EXC}= 345nm; (c) sol Z50 λ_{EXC}= 394nm e (d)sol Z50 λ_{EXC}= 464nm.

Figura 3.2.4 Espectros de excitação do (a) solução de cloreto de európio em solução e (b) sol Z50:Eu^{3+}

Figura 3.2.5 Decaimento de emissão em função do tempo para (a) Z40:Eu^{3+}; (b) Z50:Eu^{3+} e (c) Z60:Eu^{3+} (λ_{EXC}=394 nm e λ_{EM}= 612 nm).

Figura 3.2.6 Espectros de emissão (λ_{EXC}= 350nm) (a) complexo $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$ puro e (b-f) híbridos dopados com Eu-TTA, sendo (b) Z15, (c) Z40, (d) Z50, (e) Z60 e (f) Z85.

Figura 3.2.7 Espectros de excitação (a)[$Eu(TTA)_3(H_2O)_2$], e materiais dopados com o complexo: (b) híbrido U600, (c) Z15, (d) Z40, (e)Z50, (f) Z60, (g) Z85, com emissão fixada em 614nm.

Figura 3.2.8 Curvas de decaimento do estado excitado $^5D_0$ dos íons európio contidos nas amostras indicadas.

Figura 4.1 Esquema de acoplamento de um feixe de luz incidente sobre um guia de onda planar na superfície do qual foi construída uma rede de difração. (a) acoplamento do feixe do exterior para dentro do guia. (b) acoplamento do feixe do guia para o exterior.

Figura 4.2 Princípio da retroação distribuída: o meio (índice N) possui uma periodicidade representada no gráfico $2I_0$ x z; as curvas m=1, 2 e 4 representam o campo elétrico das ondas de ordem m que podem se propagar nesse meio.

Figura 4.1.1 Representação do experimento de exposição das amostras sob lâmpada de Hg utilizando-se máscaras.

Figura 4.1.2 Microscopia óptica das redes de difração de uma amostra, obtidas por litografia: as escalas são idênticas nas figuras (a), (b) e (c), variando-se apenas o aumento.

Figura 4.1.3 Representação da medida de eficiência de difração por transmissão: laser He-Ne (L), rede de difração gravada no filme (R) e detector posicionado nas ordens +1 e -1 (D).

Figura 4.1.4 Parâmetros da máscara: a = tamanho da parte escura; b = tamanho da parte clara; d = tamanho da parte escura+clara.

Figura 4.2.1 Representação (a) da medida de eficiência de difração em função do tempo (onde L1=laser no UV, L2=laser He-Ne, E=espelho de Lloyd e D=detector) e (b) detalhe do espelho de Lloyd.

Figura 4.2.2 Eficiência de difração em função do tempo de gravação das redes das amostras (a)Z85, (b)Z50 e (c)Z15. Potência do laser usado para gravação das redes = 400mW.

Figura 4.3.1 (a) Montagem utilizada para obtenção de redes de difração: F=filme, E=espelho, R=rede de difração, L=laser; (b)esquema de produção de uma rede de difração pela interferência de duas ondas planas - o período Λ é definido pelo ângulo θ.

Figura 4.3.2 Imagem de AFM da formação das redes por exposição ao laser por 45s escala 0-100μm.

Figura 4.3.3 Imagem de AFM das redes formadas por exposição ao laser por 45s; escala 0-10μm.

Figura 4.3.4 Imagem de AFM das redes formadas por exposição ao laser por 4min; escala 0-5μm.

Figura 4.3.5 Imagem de AFM das redes formadas por exposição ao laser por 45s; escala 0-3μm.

Figura 4.4.1 Interferência construtiva e destrutiva gerada por duas ondas que interagem.

Figura 4.4.2 Reflexão nos planos semi-refletores sucessivos de uma rede de Bragg. E_0 é o campo incidente, E_1 e E_2 os campos refletidos e E_t o campo transmitido.

Figura 4.4.3 (a) Estrutura da rodamina 6G; (b) espectro de emissão da rodamina 6G, na amostra Z50, com excitação em 532nm.

Figura 4.4.4 Arranjo experimental utilizado na obtenção do efeito laser DFB em filmes dopados com rodamina 6G.

Figura 4.4.5 Variação do ângulo(a) e do comprimento de onda do laser(b) em função do período da grade formada (m = ordem).

Figura 4.4.6 Imagem capturada pela câmera CCD, escala em pixels. (a) imagem exportada, (b) espectro correspondente.

Figura 4.4.7 Gráfico resultante obtido pelo tratamento de imagens pelo Matlab.

Figura 4.4.8 Modos possíveis de um laser corante com uma cavidade de tamanho "L" .

Figura 4.4.9 Emissão laser da amostra Z75 dopada com rodamina 6G variando-se a ordem k; (a) e (b)k=4 com ângulo próximo a 20°; (c) e (d) k=3 com ângulo próximo a 27°; (e) e (f)k=2 com ângulo próximo a 43,3°.

Figura 4.4.10 Emissão laser da amostra Z25 (n=1,51).

Figura 4.4.11 Formação de picos laseres em amostras da composição Z75 para diferentes espessuras (th) indicadas na figura.

Figura 4.4.12 Modos guiados obtidos por m-lines da amostra Z75, utilizando-se laser de 543,5nm; as espessuras dos filmes são (a) 3μm e (b) 1,5μm.

Figura I.1 Guia de onda planar; o sistema é infinito nas direções y e z; n é o índice de refração ($n_2>n_3>n_1$).

Figura I.2 Trajetória do feixe luminoso em função do número do modo. À direita estão representadas as distribuições relativas do campo elétrico nas diferentes regiões.

Figura I.3 Configuração para o acoplamento via prisma.

Figura I.4 Espectro m-lines da amostra Z75 com laser He-Ne operando em 632,8nm.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.2.1 Parâmetros obtidos a partir das curvas apresentadas, *k* utilizando-se o modelo de Beaucage

Tabela 2.3.1 Posição do primeiro pico de difração das amostras e distância das unidades estruturais obtidas a partir do pico em baixos ângulos.

Tabela 2.3.2 Valores do comprimento de correlação (L_c) obtidos a partir do pico a baixos ângulos ($2\theta<10^o$) e altos ângulos ($2\theta\sim20^o$).

Tabela 2.4.1 Atribuições referentes às bandas dos espectros de transmissão no infravermelho dos compostos U600, jeffamine e isotreos.

Tabela 2.4.2 Atribuições das bandas do espectro de transmissão na região do infravermelho do composto U600.

Tabela 2.4.3 Posição das principais bandas obtidas através da desconvolução das curvas na região onde são coincidentes as bandas amida I e amida II com as bandas C=C e COO^- do zircônio com o ácido metacrílico (AMA).

Tabela 2.5.1 Porcentagens de T_1, T_2 e T_3 e grau de condensação obtidos de RMN de Si de amostras com diferentes relações Zr:Si.

Tabela 3.2.1 Valores de tempo de vida médio obtidos para os híbridos contendo o complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

Tabela 3.2.1 Tempos de vida experimentais e teóricos, eficiência quântica e o cálculo do número de moléculas de água para os híbridos

Tabela 4.1.1 Potências dos feixes de laser medidas nas ordens de difração de uma rede.

Tabela 4.3.1 Distâncias horizontal (período) e vertical (altura) das redes formadas nos filmes expostos ao laser e analisados por microscopia de força atômica.

Tabela 4.4.1 Ângulos teóricos para obtenção de emissão laser da rodamina 6G em filmes híbridos

Tabela I.1 Valores obtidos dos índices de refração dos guias de onda híbridos contendo Zr e U600.

SUMÁRIO

1.	O PROCESSO SOL-GEL E MATERIAIS HÍBRIDOS.	15
1.1.	Estado da arte, motivação e objetivos.	19
2.	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.	21
2.1.	Preparação das amostras.	22
2.2.	Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS).	28
2.3.	Difração de raios X.	34
2.4.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.	40
2.5.	Ressonância Magnética Nuclear.	53
2.6.	A estrutura da matriz híbrida.	56
3.	LUMINESCÊNCIA.	59
3.1.	Híbridos U600-ZrAMA.	59
3.2	Híbridos U600-ZrAMA-Eu^{3+}.	62
4.	APLICAÇÕES.	74
4.1.	Redes de difração por litografia: lâmpada.	77
4.2.	Redes de difração por holografia: laser contínuo.	80
4.3.	Redes de difração por holografia: laser pulsado.	82
4.4.	Redes dinâmicas e lasers DFB.	85
5.	CONCLUSÕES, CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.	103
6.	REFERÊNCIAS.	106
	ANEXO I: Caracterização dos filmes por espectroscopia m-lines.	114
	ANEXO II: Versão em francês apresentada na Université d'Angers.	119

CAPÍTULO 1.

O PROCESSO SOL-GEL E MATERIAIS HÍBRIDOS.

O processo sol-gel para a síntese de compostos híbridos (orgânico-inorgânicos) tem ganhado interesse em muitos campos de pesquisa para muitas aplicações, por possibilitar a combinação adequada de propriedades dos compostos orgânicos com a rigidez e resistência de compostos inorgânicos.

O processo sol-gel descreve uma rota química para a preparação de materiais sólidos a partir de hidrólise e condensação de precursores líquidos. *Sol* é uma suspensão coloidal de partículas em um líquido. Estas partículas podem sofrer reações de condensação e se o produto formado se estende a toda solução, pode haver a formação de um *gel*. A eliminação do solvente leva ao *xerogel*. Quando o solvente é removido em condições supercríticas, materiais com baixa densidade e alta área superficial (aerogéis) podem ser obtidos. A partir de cada fase podem ser obtidos muitos materiais diferentes como filmes, que podem ou não ser densificados, cerâmicas, xerogéis, aerogéis, fibras, partículas, etc, o que estende as possíveis aplicações para o processo sol-gel. [AVNIR, 1995; GONÇALVES, 2001]

As várias características do processo sol-gel (precursores organometálicos, solventes orgânicos, baixa temperatura) permitem a introdução de moléculas orgânicas "frágeis" em matrizes inorgânicas. Componentes orgânicos e inorgânicos podem ser misturados em escala molecular levando a formação dos chamados nanocompósitos híbridos. Esses híbridos são extremamente versáteis em sua composição, preparação, propriedades mecânicas e ópticas [LEBEAU, 1999].

A metodologia sol-gel tem sido largamente utilizada no desenvolvimento desses materiais híbridos, especialmente na forma de guias de onda planares para o uso em circuitos ópticos integrados [ORIGNAC,*et al.* 2001; BENATSOU, *et al.*, 1997; STROHHÖFER, *et al.*, 1998; DUVERGER, *et al.*, 1999; ORIGNAC, *et al.*, 1999; SHIMIDT, 1994; SOREK, *et al.*, 1993; RIBEIRO, *et al.*, 2000]. Algumas das importantes razões para isso são: a possibilidade do controle do tamanho da partícula do material precursor; o controle relativamente simples do índice de refração e da densificação do material. Em geral, é possível produzir partículas

com tamanho suficientemente pequeno para manter as perdas ópticas em níveis aceitáveis [STROHHÖFER, *et al.*, 1998; DUVERGER, *et al.*, 1999; ORIGNAC, *et al.*, 1999; SHIMIDT, 1994; SOREK, *et al.*, 1993; RIBEIRO, *et al.*, 2000; ALMEIDA, *et al.*, 1997]. Além disso, as propriedades de estado sólido das nanopartículas podem dar ao sistema propriedades especiais de índice de refração, aumento da resistência mecânica e controle de parâmetros ópticos [STROHHÖFER, *et al.*, 1998; BARALDI, 2003; CHANG, 2002; SCHMIDT, 1997, CHEN, *et al.*, 1998; OUBAHA, *et al.* 2003].

As propriedades de interesse podem ser obtidas de acordo com a metodologia de preparação desses materiais, pois é conhecido que a estrutura micro e macroscópica é dependente das condições de hidrólise e condensação a que são submetidos os precursores, entre elas o pH, volume de água e solvente. Quando o pH é baixo, a hidrólise é mais lenta e o material tende a apresentar uma estrutura polimérica linear; com o aumento do pH, a hidrólise torna-se mais rápida, o que provoca a formação de partículas aglomeradas poliméricas (clusters) ligados entre si [BRINKER, 1990]

O controle do aspecto final do material torna-se um pouco mais complicado quando se trata de materiais híbridos, posto que existe um número maior de variáveis a serem estudadas. O importante é que se obtenha materiais com tamanho de partículas que não provoque espalhamento de luz expressivo, para que o material seja transparente, propriedade fundamental para aplicações em fotônica.

Os materiais híbridos têm sido mais estudados recentemente para este tipo de aplicação. Eles são classificados em dois tipos, segundo *Sanchez* e *Ribot* [SANCHEZ, *et al*., 1994]: (i) classe I, onde os componentes orgânicos e inorgânicos estão apenas unidos fisicamente, não existe ligação química; uma parte pode conter a outra encapsulada, ou seja, interagem fracamente, através de ligações de hidrogênio, forças de *Van der Waals* ou eletrostáticas; e (ii) classe II, onde os constituintes estão mais fortemente ligados do que na classe I, através de ligações covalentes. A figura 1.1 é uma representação dos dois diferentes tipos de híbridos possíveis a partir de uma mistura de uma fase inorgânica (pontos) com uma fase orgânica (traços).

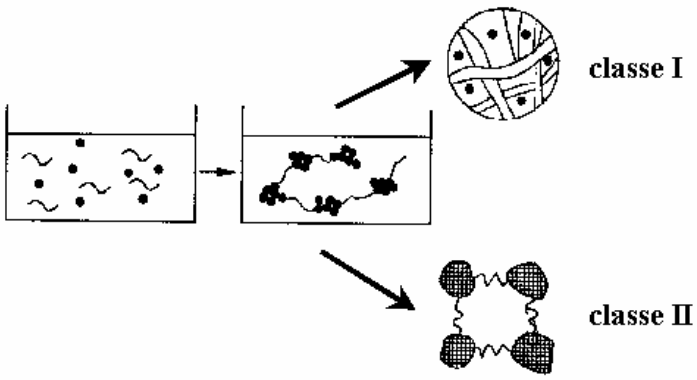


Figura 1.1: *Representação da obtenção de híbridos de classe I e II a partir de uma fase orgânica (traços) e uma fase inorgânica (pontos).*

A combinação adequada das condições de processamento com a escolha apropriada dos precursores orgânicos e inorgânicos permite o sinergismo das propriedades buscando sintonização fina das dimensões dos domínios inorgânicos, da topologia e da morfologia dos materiais, tornando-se potenciais candidatos para aplicações em optoeletrônica, janelas inteligentes, armazenamento óptico de informação, dispositivos baseados em óptica não linear, revestimentos protetores, ou aplicações mecânicas e biológicas. Apesar das aplicações comerciais serem ainda escassas, existem alguns híbridos já comercialmente disponíveis e utilizados como precursores na produção de dispositivos.

Em materiais para fotônica é essencial o controle do índice de refração (além de transparência e homogeneidade), para a definição da propriedade de guiar a luz. Em materiais híbridos é possível o controle local do índice de refração, ou seja, pode-se conseguir um gradiente de índices em uma pequena porção do material. Lentes de Grin (do inglês "gradient index lenses") podem ser obtidas desse controle [OLIVEIRA, *et al.*, 1996].

Filmes finos ou depósitos em diferentes substratos preparados pela metodologia sol-gel têm sido utilizados como sensores ópticos, como hospedeiros para cristais líquidos, em tecnologia para uso com lasers, em aplicações para energia solar, em óptica não linear, como protetores ópticos (como anti-reflexão, filtros para raios ultravioleta e infravermelho), superfícies refletoras e materiais termocrômicos e fotocrômicos [VILLEGAS, 2001].

Depósitos obtidos por sol-gel para fins ópticos são preparados à temperatura ambiente. Porém a completa densificação, desejável para a otimização das propriedades ópticas, só é conseguida com tratamentos térmicos realizados a temperaturas moderadas. Os híbridos orgânicos-inorgânicos podem eventualmente ser densificados a temperatura ambiente, quer seja pela ação da luz em grupos fotopolimerizáveis, que seja pelo tratamento térmico a temperaturas menores que 200^{o}C. Pode-se portanto incorporar outros grupos orgânicos como

moléculas de corantes, moléculas fotoativas, etc, o que seria impossível no material obtidos por exemplo da hidrólise de um alcóxido como tetraetilortossilicato [VILLEGAS, 2001].

A presença de uma parte orgânica permite variar a composição, a micro ou nanoestrutura e consequentemente, as propriedades dos materiais híbridos. O esqueleto inorgânico pode ser modificado partindo-se de diferentes alcóxidos, com diferentes grupos funcionais, que influenciam propriedades ópticas, mecânicas e térmicas, ou com a presença de monômeros ou polímeros orgânicos, que respondem pela flexibilidade e processabilidade. A parte inorgânica pode constituir-se de partículas que são mais ou menos dispersáveis em determinado meio dependendo-se da parte orgânica a que se está associada [SCHOTNER, 2001].

Dentre esses materiais híbridos com propriedades controláveis de acordo com a cadeia orgânica, destacam-se os compostos di-ureasis, que tem sido estudados nos últimos anos [ANDRÉ, 2001; BERMUDEZ *et. al.*,1999, 2001; CARLOS *et. al.*, 2000a,b, 2001a,b, 2003, 2004; FERREIRA, *et. al.*, 2001, 2003; GONÇALVES *et. al.*, 2002; MOLINA *et. al.*, 2003b, 2004; RIBEIRO *et. al.*, 2000]. Os compostos di-ureasis são assim chamados por possuírem uma parte orgânica, um siloxano, ligada a uma parte orgânica, um polióxido de etileno, via uma ponte de uréia. São portanto, híbridos de classe II.

Esses materiais são bastante versáteis e têm sido muito utilizados por vários motivos: (a) suas ligações Si-O e Si-C são estáveis, (b) os precursores utilizados são reativos, puros e homogêneos, (c) a sua estrutura final pode ser controlada através de parâmetros como quantidade de água e/ou álcool durante a hidrólise, temperatura, tipo de catalisador, tipo de solvente, (d) a presença do silício confere boa resistência mecânica, boa estabilidade térmica e caráter amorfo, (e) filmes e monolitos de várias espessuras podem ser preparados e (f) é possível acrescentar grupos orgânicos a baixas temperaturas de processamento [BERMUDEZ, 1999]. A variedade de grupos que podem ser acrescentados é imensa, o que aumenta a possibilidade de aplicações desses materiais, inclusive para fins ópticos.

Os di-ureasis podem ser preparados a partir de precursores como siloxanos modificados por um grupo propil isocianato e o polímero polióxido de etileno modificado por grupos amina. A reação entre os grupos amina (do polímero) e isocianato do siloxano é a responsável pela ligação entre a parte orgânica e a parte inorgânica dos di-ureasis. Em trabalhos publicados nos últimos anos estes materiais são denominados pela sigla U(Y) onde U refere-se à uréia e Y indica o peso molecular aproximado do polímero utilizado [ANDRÉ, 2002; CARLOS *et. al.*, 2001b; CORREIA, *et al.*, 2002].

1.1. Estado da arte, motivação e objetivos.

O interesse nos híbridos orgânicos-inorgânicos está associado à síntese de materiais multifuncionais avançados, formados pela união de componentes orgânicos e inorgânicos num só material a uma escala nanométrica. O sinergismo que surge da união dos componentes individuais nos híbridos orgânicos-inorgânicos pode suprir perspectivas no estudo de materiais e novas tecnologias, unindo interesses como facilidades de preparação e processabilidade com propriedades facilmente controláveis.

O estudo de novos materiais tem sido reportado na literatura em relação a vários aspectos, como aplicações em fotônica de híbridos orgânicos-inorgânicos baseados em siloxanos e nanocompósitos, e sua estrutura e propriedades têm sido estudadas paralelamente a diversos sistemas híbridos [RIBEIRO *et. al.*, 2000; GONÇALVES *et. al.*, 2002; NAJAFI *et. al.*, 1998; ANDRÉ, 2002]. Muitos trabalhos têm sido publicados em relação a híbridos funcionalizados pelo grupo amina como os aminosis, obtidos a partir do 3-aminopropiltrietoxisilano ou APTES, [BEKIARI *et. al.*, 1998a; BEKIARI *et. al.*, 1998b] e também os di-ureasis [FERREIRA *et. al.*, 1999; CARLOS *et. al.*, 1999; CARLOS *et. al.*, 2001b; CARLOS, *et. al.*, 2000a,b] e di-uretanosis [CARLOS *et. al.*, 2004] obtidos a partir do 3-isocianatopropiltrietoxisilano ou ICPTES.

Em trabalhos anteriores [ANDRÉ, 2002], os híbridos orgânicos-inorgânicos do tipo di-ureasis e di-uretanosis foram caracterizados estrutural e morfologicamente, e ainda tiveram suas propriedades de luminescência estudadas. [CARLOS *et. al.*, 2004; CARLOS *et. al.*, 2000a; FERREIRA *et. al.*, 1999; FERREIRA *et. al.*, 2001]. Dentre esses materiais, caracterizados como emissores de luz branca, se destaca o interesse tanto na otimização das propriedades intrínsecas do material quanto o seu uso como matrizes para emissores contendo complexos de terras raras. Assim, os trabalhos avançaram no sentido de se determinar as propriedades de luminescência dessas matrizes híbridas modificadas ou não por complexos de íons lantanídeos, do estudo de propriedades mecânicas, do controle da cristalinidade e do limite de dopagem desses materiais com sais, complexos e óxidos de interesse [CORREIA *et. al.*, 2002; CORREIA *et. al.*, 2003]. Dentre os trabalhos voltados para o estudo das propriedades ópticas e espectroscópicas desses materiais, muitos foram publicados demonstrando a interação dessas matrizes com complexos do tipo β-dicetonatos, que atuam como antenas no processo de transferência de energia para íons como o európio, que são emissores de luz visível. Os mecanismos de transferência de energia que ocorrem entre a matriz e os íons Eu^{3+} têm origem em dois processos distintos: banda de transferência de carga

e centros emissores da rede (grupos NH e domínios de silício). Foram publicados também trabalhos envolvendo lantanídeos emissores na região do infravermelho, como neodímio e érbio [CARLOS *et. al.*, 2000a; FERREIRA *et. al.*, 2003; CORREIA *et. al.*, 2003; ANDRÉ, 2002]. Visto que di-ureasis são emissores de luz branca, o estudo espectroscópico visa atualmente obter num só material emissão sintonizável entre a região espectral do visível e do infravermelho [CARLOS *et. al.*, 2000a; FERREIRA *et. al.*, 2003].

Posteriormente, os trabalhos publicados em relação aos di-ureasis voltaram-se para o estudo estrutural utilizando-se técnicas como absorção, difração e espalhamento de raios X (EXAFS, DRX e SAXS respectivamente) e ainda espectroscopia vibracional na região do infravermelho e absorção na região do UV-Vis, bem como espectroscopia com íon európio visando o estudo estrutural do material [MOLINA, 2003a]. Foi demonstrado que esses híbridos dopados com pequenas quantidades de íons európio possuem estrutura fractal contendo pequenas partículas de síloxano, e que para dopagens maiores, a estrutura se modifica, podendo-se observar a formação de agregados apresentando correlação espacial entre si.

Em relação às aplicações voltadas para a fotônica, algumas publicações relataram que é possível a obtenção de guias de onda planares e guias em forma de canais de boa qualidade, quando são adicionados em quantidades variadas materiais fotossensíveis como o γ-metacriloxipropiltrimetoxissilano ou MPTMS [MOLINA, 2003a; MOLINA *et. al.*, 2005].

Assim, do conjunto de resultados obtidos desses e de outros trabalhos com materiais híbridos, foi demonstrada a necessidade do conhecimento mais detalhado da estrutura dos di-ureasis, para possibilitar o controle de suas propriedades e para conhecer a sua compatibilidade com aplicações de alta tecnologia unindo-se com materiais promissores que têm sido estudados recentemente [NAJAFI *et. al.*, 1998]. Além disso, tornou-se necessário o conhecimento do potencial de aplicação desses materiais em fotônica e em matrizes para laseres, dopados ou não com íons lantanídeos e ainda com outros materiais, como corantes.

O objetivo deste trabalho consiste em estudar sistematicamente os materiais propostos [MOLINA, 2003a] em que consistem basicamente do híbrido di-ureasil e do alcóxido de zircônio modificado por ácido metacrílico. A adição da fase rica em zircônio possibilita o controle das propriedades locais do material, e o ácido metacrílico confere propriedades fotossensíveis que possibilita aplicações na confecção de guias de onda planares e redes de difração pela ação da luz. A adição de corantes orgânicos ou complexos de íons lantanídeos permite estender o campo de aplicações para luminóforos mais eficientes e materiais para lasers DFB.

CAPÍTULO 2.

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.

A caracterização das interações químicas existentes em materiais híbridos, o grau de cristalinidade e a correlação entre as diferentes fases é de fundamental importância no controle de suas propriedades físico-químicas. Neste capítulo a estrutura local dos híbridos di-ureasil-zircônio será abordada utilizando-se técnicas de difração de raios X [KICKELBICK *et. al.*, 1999; CORREIA *et. al.*, 2002; SCHUBERT *et. al.*, 2002; CARLOS *et. al.*, 2003; CORREIA *et. al.*, 2003; GONÇALVES *et. al.*, 2004; MOLINA *et. al.*, 2005; SILVA, 2002], espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) [DAHMOUCHE , *et. al.*, 2002; DAHMOUCHE *et al.*, 2001; KAMMLER *et. al.*, 2005; BEAUCAGE, *et. al.*, 1995; ANDRÉ, 2002; SILVA, 2002], espectroscopia na região do infravermelho [CORREIA *et. al.*, 2002; CIN *et. al.*, 2002; BERMUDEZ *et. al.*, 1999; SILVERSTEIN, 2000; BERMUDEZ *et. al.*, 2001; MOLINA, 2003a; MOLINA *et. al.*, 2003b; TADANAGA *et. al.*, 2000] e ressonância magnética nuclear de estado sólido [OUBAHA *et. al.*, 2003; CARLOS *et. al.*, 2000b]. As medidas de difração de raios X foram realizadas utilizando-se um equipamento Siemens D-5000 no IQ-Unesp. As medidas de espalhamento de raios X a baixos ângulos foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP. Foram utilizados um monocromador de Si (111) e comprimento de onda λ=1,608Å. Um detector sensível a raios X e um analisador multicanal foram usados para registrar a intensidade SAXS. As medidas de absorção na região do infravermelho foram realizadas no espectrômetro de Transformada de Fourier FT - IR Perkin Elmer Spectrometer Spectrum 2000 no IQ-Unesp. Os espectros foram coletados na faixa de 4000-400 cm^{-1} com resolução de 4cm^{-1} e 50 scans. As amostras (~2 mg) foram dispersas em aproximadamente 400 mg brometo de potássio Merck e preparadas as pastilhas. A linha de base foi obtida para todos os casos onde a absorção não foi significantemente detectada. Antes de se obter os espectros, as pastilhas foram deixadas em dessecador a vácuo contendo sílica gel como secante por uma noite As medidas de ressonância magnética nuclear foram realizadas no equipamento Varian 300MHz (7,4T) – Unity Inova, sonda de 7mm CPMAS, com rotor de Zr e referência de TMOS.

2.1. Preparação das amostras.

Preparação do híbrido U600.

A síntese do híbrido U600 foi realizada conforme descrito na literatura. Em um balão de fundo redondo foram adicionados 19,0mL (0,033 mols) de o,o-bis(2-aminopropil)polietilenoglicol 500 (jeffamine) dissolvidos em 40mL de tetrahidrofurano, e 17,5mL (0,066mols) de 3-isocianatopropiltrietoxissilano 95% (*isotreos*) vagarosamente sobre a mistura inicial. Após refluxo a 80ºC por 24H o solvente foi extraído e o di-ureasil obtido (U600) foi armazenado. A figura 2.1.1 a seguir esquematiza a síntese:

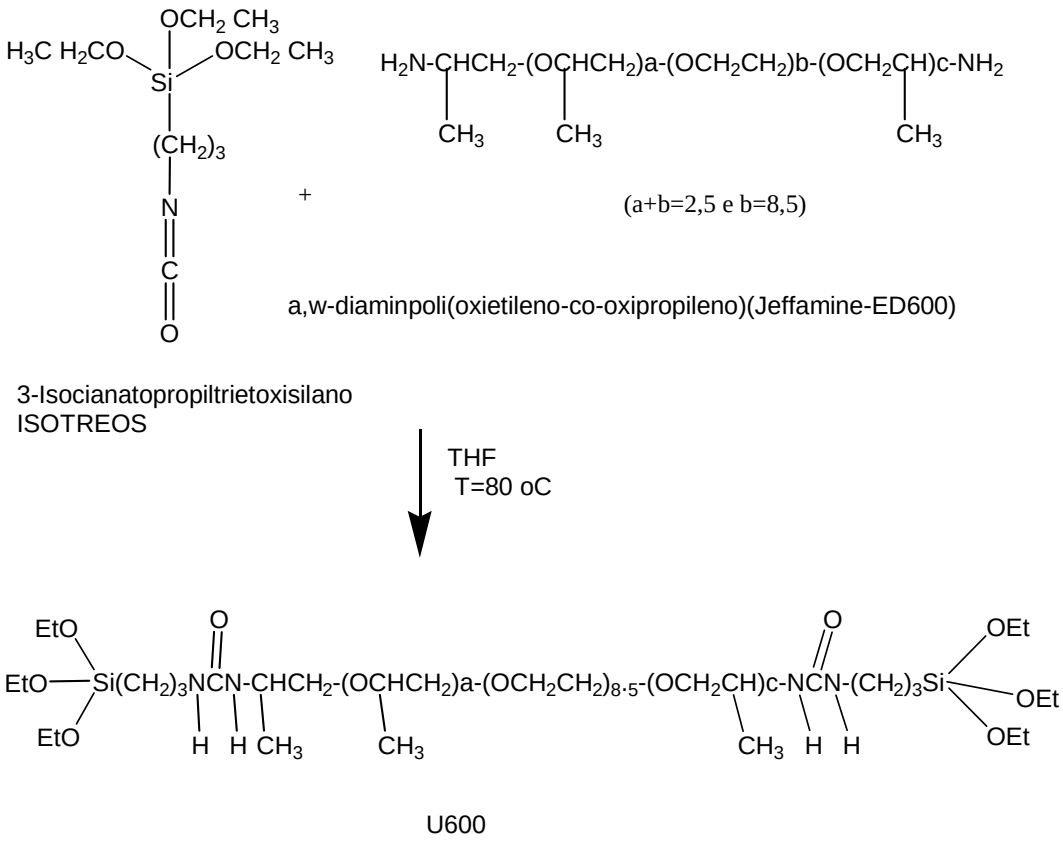


Figura 2.1.1: *Síntese do híbrido U600.*

As figuras 2.1.2 e 2.1.3 representam as reações de hidrólise e condensação deste precursor híbrido que levam ao di-ureasil que foi então misturado ao precursor de zircônio.

A modificação do alcóxido de zircônio com ácido metacrílico é proposta na literatura para o sistema fotossensível que vem sendo mais utilizado na última década [SCHMIDT, *et.*

al., 1991]. A suspensão de nanopartículas é adicionada ao siloxano modificado por grupos acrilato (metacriloxipropiltrietoxissilano - MPTS). Esta composição é então utilizada para a preparação de filmes e posterior densificação pela ação da luz sobre os grupamentos acrilato presentes. A densificação pela luz permite a construção de padrões no filme uma vez que a parte exposta à luz tem seu índice de refração alterado. Além disso as partes exposta e não exposta apresentam propriedades químicas diferentes. A solubilidade é diferenciada e assim pode-se lixiviar a parte não exposta para uma posterior deposição de um segundo filme.

Em trabalhos anteriores [MOLINA, 2003a] foram preparadas amostras a partir do sistema alcóxido de zircônio - MPTS com diferentes quantidades do híbrido U600. Este trabalho teve origem quando filmes de boa qualidade óptica foram obtidos substituindo-se totalmente o MPTS pelo híbrido U600 utilizando-se butanol como solvente, sob catálise ácida com HCl.

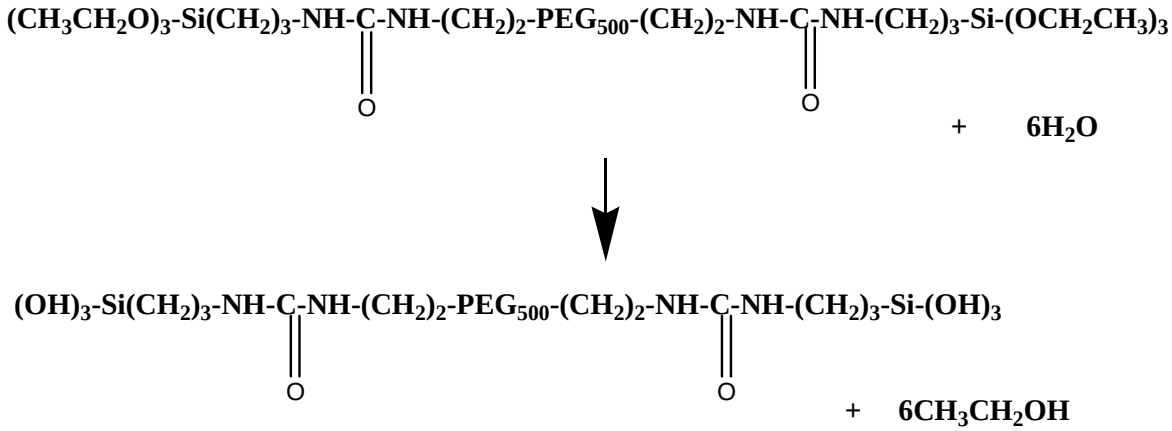


***Figura 2.1.2**: Representação da reação de hidrólise do híbrido U600, onde PEG_{500} = Polietilenoglicol ($-CH_2-CH_2-O-$), peso molecular 500.*

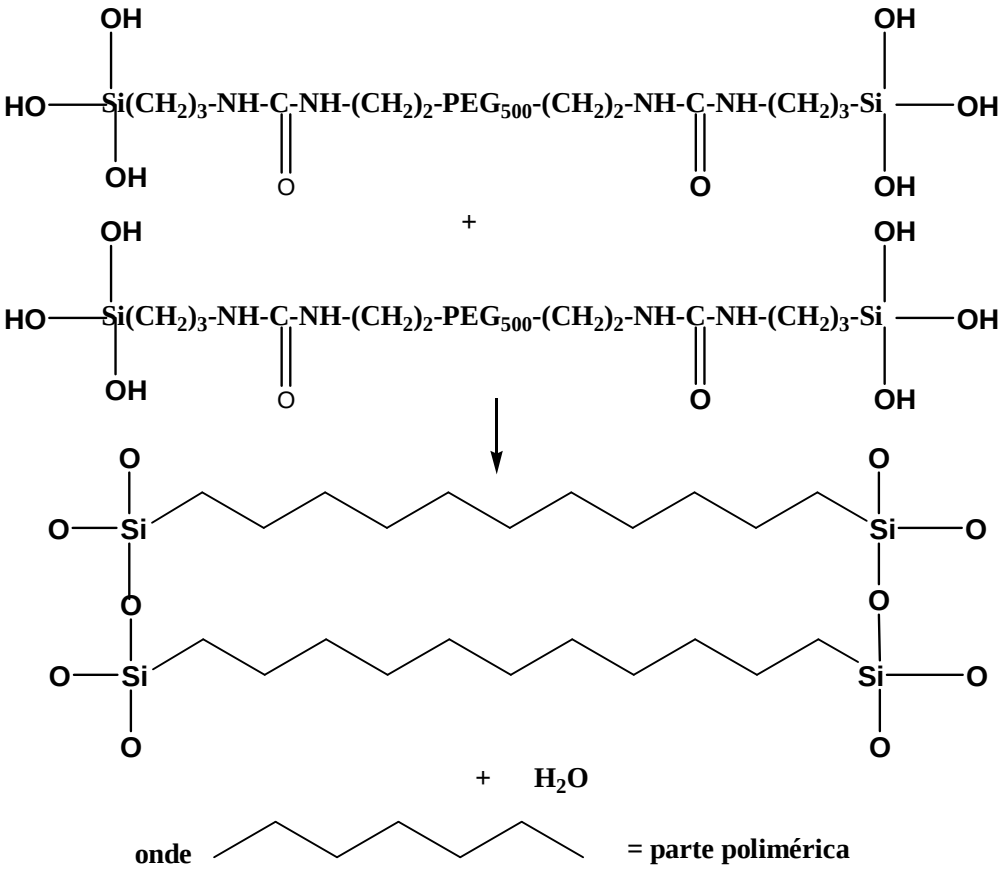


Figura 2.1.3: *Representação da reação de condensação do híbrido U600.*

Preparação dos híbridos U600-ZrAMA.

A figura 2.1.4 ilustra o complexo formado pelo interação do ácido metacrílico (AMA) com o alcóxido de zircônio. Na literatura este sistema tem sido estudado sistematicamente e variando-se as condições experimentais pelo menos três espécies poliméricas diferentes tem sido caracterizadas. [KICKELBICK, *et al.*, 1999; TRIMMEL, *et al.*, 2000; SCHUBERT, 2004].

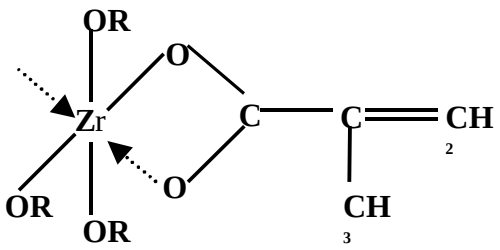


Figura 2.1.4: *Estrutura do complexo formado entre o alcóxido de zircônio e o ácido metacrílico.*

O tamanho e a forma dos clusters pode ser influenciado até certo ponto pelas condições reacionais. O parâmetro mais importante é a relação molar alcóxido/ácido

carboxílico. Para uma determinada proporção, o mesmo cluster é obtido com alta reprodutibilidade [SCHUBERT, 2004].

A figura 2.1.5 mostra o cluster $[Zr_6(OH)_4O_4(OMc)_{12}]_2$ (Mc = grupo metacrilato) obtido quando são utilizadas baixas concentrações de ácido metacrílico (1 a 4 vezes em excesso em relação à concentração de Zr). Aos raios X, a estrutura cristalina do cluster formado é ortorrômbica [KICKELBICK *et. al.*, 1999]

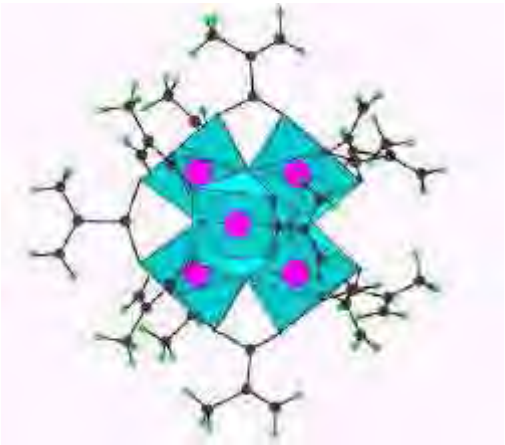


Figura 2.1.5: *Representação do cluster $Zr_6O_4(OH)_4(OMc)_{12}$, onde os átomos de zircônio estão destacados em rosa. [extraído de SCHUBERT, 2004]*

O cluster representado nesta figura ($Zr_6O_4(OH)_4(OMc)_{12}$,) pode ser obtido com reprodutibilidade quando se utiliza tetrabutóxido de zircônio como reagente de partida. A estrutura espacial do zircônio é octaédrica [SCHUBERT, 2004]. Ao redor dos átomos de zircônio têm-se os octaedros formados pelo alcóxido, e as estruturas em preto e verde são os metacrilatos ligados.

A figura 2.1.6 mostra o cluster $[Zr_6O_4(OH)_4(OMc)_7(OAc)_5]_2$, obtida a partir da mesma relação molar de Zr:AMA = 1:4, substituindo-se o ácido metacrílico por outro ácido carboxílico.

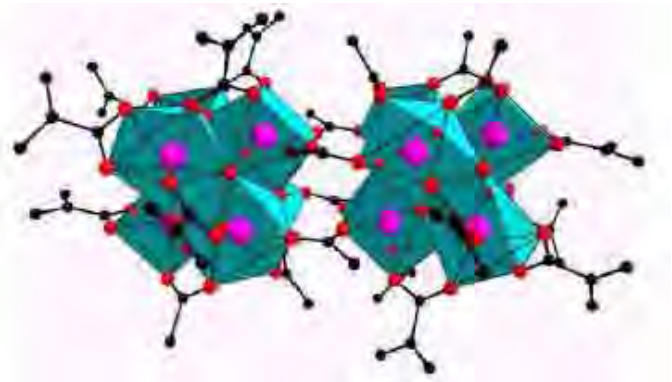


Figura 2.1.6: *Representação do cluster $[Zr_6O_4(OH)_4(OMc)_7(OAc)_5]_2$, com estrutura semelhante ao da figura anterior. [extraído de SCHUBERT, 2004]*

Quando o ácido metacrílico é substituído por ácido acrílico, ácido propiônico ou ácido vinilacético sob as mesmas condições experimentais, são obtidos clusters diméricos como mostra essa figura. As estruturas dos clusters diméricos consistem dos mesmos clusters centrais $Zr_6O_4(OH)_4$ monoméricos. No entanto, os ligantes carboxilatos alteram suas ligações mudando o modo de coordenação e construindo duas unidades do cluster para formar o dímero [SCHUBERT, 2004]. Aumentando-se aos poucos a concentração de ácido metacrílico há a formação de outro tipo de estrutura. Porém, em concentrações intermediárias, também pode ser observada esta estrutura dimérica, quando a concentração de ácido metacrílico é de aproximadamente 6,5 vezes a de zircônio [KICKELBICK *et. al.*, 1999].

O segundo tipo de estrutura pode ser obtido quando se utiliza aproximadamente 9 vezes o excesso de ácido metacrílico. A figura 2.1.7 mostra o aspecto do cluster.

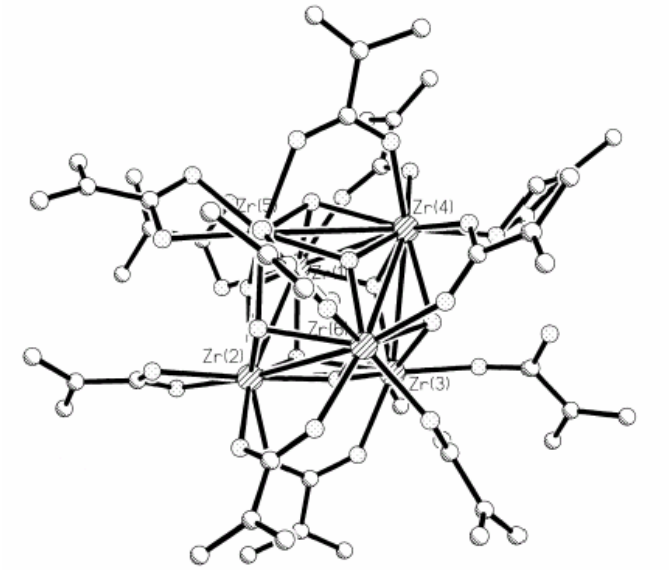


Figura 2.1.7: *Estrutura do cluster $Zr_6(OH)_4O(OMc)_{12}(PrOH)_3McOH$; as ligações de hidrogênio dos ácidos metacrílicos foram omitidos para maior clareza. [extraído de KICKELBICK et. al., 1999]*

A estrutura observada é $Zr_6(OH)_4O(OMc)_{12}(PrOH)_3McOH$ (Mc = metacrilato, Pr = propanol do alcóxido de partida, tetrapropóxido de zircônio). Enquanto a molécula de propanol permanece ligada ao núcleo do cluster, as moléculas de ácido metacrílico são unidas por ligações de hidrogênio à sua periferia. A diferença entre a estrutura mostrada na figura anterior e da mostrada nesta figura e é que uma ligação do grupo metacrilado da primeira é convertida em um ligante monodentado e o aumento das distâncias Zr-O mostra que não há mais grupos propóxidos e sim moléculas de propanol coordenadas [KICKELBICK *et. al.*, 1999].

A terceira estrutura pode ser obtida quando se adiciona um excesso de 20 vezes o ácido benzóico. A figura 2.1.8 mostra o aspecto do cluster obtido.

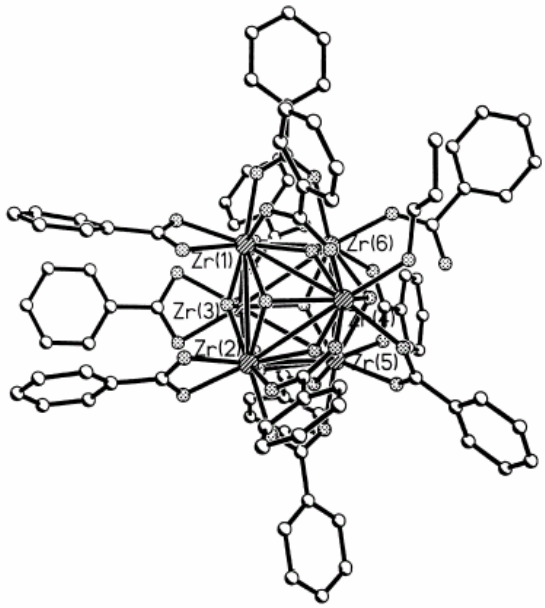


Figura 2.1.8: *Estrutura do cluster $Zr_6(OH)_4O_4(OBz)_{12}(PrOH)_4BzOH$. As ligações de hidrogênio do ácido benzóico foram omitidas para maior clareza. [extraído de KICKELBICK et. al., 1999]*

A estrutura e a composição do cluster foram determinadas por difração de raios X [KICKELBICK *et. al.*, 1999]. A diferença entre esta estrutura e a segunda mostrada é que aqui existe um ácido extra ligado na região periférica do cluster.

Todas essas estruturas são consideradas formadoras de ZrO_2, e estão estabilizadas por átomos de hidrogênio ou por ligantes carboxilados [KICKELBICK *et. al.*, 1999].

Para o complexo Zr:AMA 1:1 o tamanho da região rica em zircônio no complexo é de aproximadamente 1 nm [SCHUBERT, 2001]. Os clusters formados pelos complexos também são abordados nas análises estruturais apresentadas.

Os filmes foram preparados variando-se a relação molar Zr:Si. A hidrólise dos compostos U600 e tetrapropóxido de zircônio foi realizada separadamente. As quantidades de água utilizadas foram as mínimas necessárias para o prosseguimento da reação: relações molares de $Si:H_20=4,0:0,5$ e $Zr:H_20=4,0:0,5$, adicionadas sob a forma de solução de HCl 0,1mol/L. O solvente utilizado foi o butanol, pois amostras com grandes quantidades de zircônio não podiam ser obtidas utilizando-se etanol. A identificação das amostras foi realizada considerando-se a quantidade de zircônio em relação ao total de Zr+Si, ou seja, Z25 contém 25% de Zr em relação ao total Zr+Si=100, e portanto Z25 corresponde a Zr:Si = 25:75.

Para o estudo estrutural por espectroscopia, os sóis foram dopados com o íon európio (1,7% Eu/ (Zr+Si)) a partir de solução de cloreto de európio ou do complexo $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$; foram dopados ainda com rodamina 6G na concentração de 1mg de rodamina por 1g de U600+TPZ, ou seja, aproximadamente 10^{-4}mol/L. Dos sóis preparados foram obtidos géis e filmes a partir da secagem a 80ºC por aproximadamente 15H.

Foram obtidos filmes multicamadas a partir dos sóis recém-preparados para todas as composições variando-se número de camadas e tratamento térmico. Os depósitos foram realizados pela técnica de *dip-coating* com velocidade de 100cm/min; o tratamento térmico foi realizado entre cada depósito à temperatura de 80ºC durante 15 a 20 minutos. O número de camadas obtidas foi otimizado para que houvesse ao menos um modo guiado no infravermelho. Os substratos utilizados foram de borossilicato, lavados com solução de extran, água destilada e propanol. Foram determinadas as características ópticas dos filmes e características espectroscópicas dos filmes dopados com európio ou rodamina, através de espectros de excitação e emissão. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente.

2.2. Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS).

A técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS, das iniciais das palavras em inglês Small-Angle X-ray Scattering) é uma técnica útil para o estudo de estruturas de nanohíbridos devido à natureza desordenada desses materiais e o contraste de densidade eletrônica entre a matriz orgânica e a parte inorgânica [DAHMOUCHE , *et. al.*, 2002]. O espalhamento a baixos ângulos ocorre em materiais onde há esse contraste. As partículas podem se comportar como uma solução diluída, caso estejam suficientemente separadas, ou apresentar algum tipo de correlação espacial. Essa técnica pode dar informações estruturais para partículas limitadas a certos tamanhos, aproximadamente entre 10Å e 1000Å pois quanto maior o tamanho da partícula, menor o ângulo de espalhamento, e assim a medida fica limitada pelo ângulo.

A amplitude de uma onda espalhada elasticamente por um átomo é proporcional a e^{iqr} onde o vetor de espalhamento q é $q=k-k_0$ sendo k o vetor de onda espalhado e k_0 o vetor de onda incidente e r é a distância do átomo. Considerando que o ângulo de espalhamento é 2θ e o comprimento de onda é $\lambda=2\pi/k$ então tem-se:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} sen\theta \qquad \text{(eq. I)}$$

A curva obtida da análise de SAXS é dada pela intensidade de espalhamento *I(q)* em função do vetor de espalhamento *q*. Como será visto a seguir, para sistemas que apresentam correlação espacial entre as partículas como é o caso dos híbridos estudados, a curva I(q) apresenta um pico devido às interferências das ondas espalhadas, e a distância média entre as partículas, *d*, pode ser obtida a partir do máximo do pico, $q_{máx}$:

$$d=2\pi/q_{máx} \qquad \text{(eq. II)}$$

Para a análise dos dados o sistema pode ser aproximado a um modelo de uma matriz homogênea com baixa concentração (sistema diluído) de partículas coloidais esféricas de distribuição espacial aleatória. As partículas devem ser idênticas, com centro de simetria, e densidade eletrônica ρ_p, diluídas em uma matriz de densidade eletrônica ρ_m. Assim, quando os valores de q tendem a zero, a intensidade espalhada depende apenas do tamanho das partículas, e a intensidade de espalhamento pode ser dada pela lei de Guinier:

$$I(q)=G\exp(q^2Rg^2/3) \qquad \text{(eq. III)}$$

No caso de partículas esféricas, $Rg=(3/5)^{1/2}R$, sendo R o raio da partícula [DAHMOUCHE *et al.*, 2001]. O parâmetro G é dado por $G=N(\rho_p-\rho_m)^2V^2$, sendo N o número de partículas, V o volume de partículas e ρ_p e ρ_m as densidades eletrônicas da partícula e da matriz. Essa lei pode ser aplicada para baixos valores de q, pois a altos q a curva tem um comportamento oscilatório devido ao fato que as partículas na realidade não são esféricas.

Para altos valores de q, aplica-se a lei de Porod:

$$I(q)=B/q^P \qquad \text{(eq. IV)}$$

onde $B=2\pi N(\rho_p-\rho_m)^2S$ [KAMMLER *et. al.*, 2005]. O termo *S* é a área da interface entre as duas fases por unidade de volume; ρ_p e ρ_m são as densidades eletrônicas da partícula e da matriz, respectivamente. O termo P, de Porod, pode assumir diferentes valores de acordo com a interface entre as duas fases de densidades eletrônicas diferentes. Para sistemas que obedecem a lei de Porod, o termo P assume valor igual a 4. *Beaucage* [BEAUCAGE, *et. al.*, 1995] apresenta uma expressão mais geral para sistemas que não obedecem à lei de *Porod*. Estes sistemas podem ser descritos por uma lei de potência da forma $I(q)\propto q^{-P}$. Na sua maioria, os sistemas com superfície fractal possuem *P* entre 3 e 4; nos sistemas fractais em massa, $P<3$, enquanto que sistemas com interfaces difusas podem ter $P>4$.[SILVA, 2002].

Beaucage e colaboradores [BEAUCAGE, *et. al.*, 1995] desenvolveram uma equação geral que pode ser facilmente aplicada para sistemas híbridos. Seu modelo considera partículas aproximadamente esféricas com tamanhos próximos, que exibem comportamentos

de acordo com as leis de Guinier e Porod ao mesmo tempo. A equação consiste de dois componentes:

$$I(q) = \left\{ G.e^{-R^2\frac{q^2}{3}} + B.\left[\frac{\left(erf\left(q.\frac{Rg}{\sqrt{6}}\right)\right)^3}{q} \right]^P \right\}.\left\{ \frac{1}{1+K\frac{3.\{[sen(q.d)]-[(q.d).(\cos(q.d))]\}}{(q.d)^3}} \right\} \quad \text{(eq.V)}$$

O primeiro termo é um decaimento de forma gaussiana da intensidade de espalhamento a baixos valores de q. Este termo depende do raio de giro da partícula (Rg) e é constituído do fator de forma de Guinier (G) e do termo de Porod (P). O segundo termo consiste de um fator que considera a estrutura do material, de onde se pode obter o fator de compacidade, denominado K ($K_{máx}$=5,9 - para estruturas esféricas altamente compactas).

A partir desta equação são obtidos o raio de giro da partícula (Rg) e distância entre as partículas espalhadoras (d), que pode ser obtida ainda através de difratogramas de raios X calculando-se a partir do primeiro pico de difração pela relação de Bragg, $d=\lambda/(2\text{sen}\theta)$.

Esse modelo teórico fornece uma curva que pode ser ajustada aos dados experimentais obtidos. Quando mais próximo o ajuste, mais próxima é a estrutura real do modelo teórico. Se o ajuste não é adequado, outros modelos podem ser utilizados para que se descubra a real estrutura do material híbrido estudado.

As medidas de espalhamento de raios X a baixos ângulos foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas – SP, conforme a figura 2.2.1:

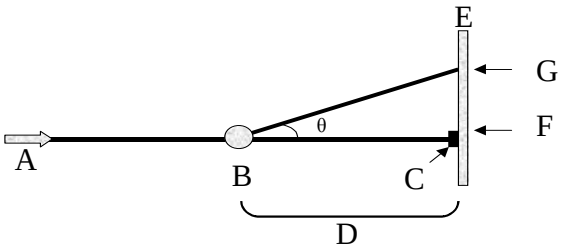


Figura 2.2.1: *Arranjo experimental utilizado na coleta de dados de SAXS no LNLS: (A) Fonte de luz, (B) amostra, (C) anteparo,(D) distância entre amostra e detector; (E) detector, (F) ponto de detecção do ângulo mínimo e (G) ponto de detecção do ângulo máximo.*

A figura 2.2.2 mostra as curvas obtidas de SAXS (originais) para os híbridos. A figura 2.2.3 mostra o ajuste obtido utilizando-se a equação de Beaucage [BEAUCAGE, *et. al.*, 1995].

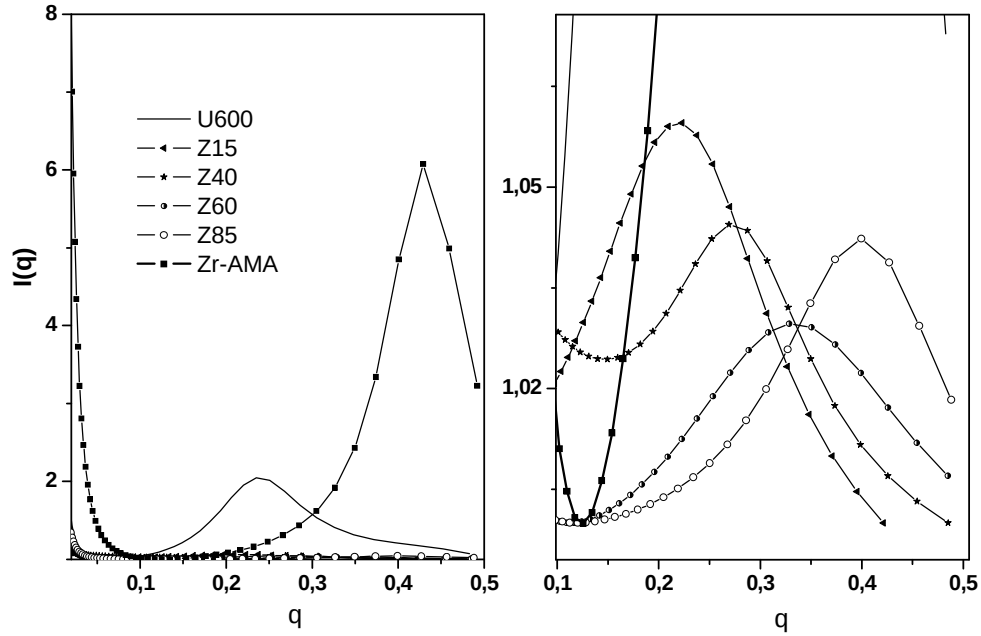


Figura 2.2.2: *Curvas de SAXS das amostras U600, Z15, Z40, Z60, Z85, Zr-AMA.*

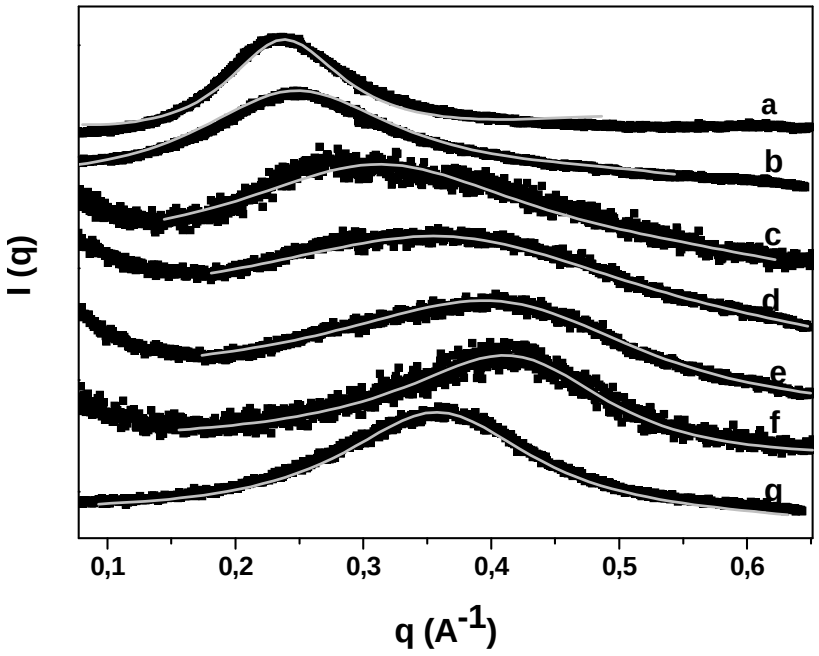


Figura 2.2.3: *Ajustes realizados nas curvas experimentais de SAXS utilizando-se o modelo de Beaucage: (a) U600, (b) Z15, (c) Z40, (d) Z50, (e) Z60, (f) Z75, (g) Z85.*

Como já conhecido na literatura a curva obtida para o híbrido puro apresenta um pico de interferência associado à existência de correlação espacial entre nanodomínios de Si

localizados nas extremidades das cadeias. A introdução de uma pequena quantidade de Zr-AMA (Z15) leva a um deslocamento do pico para maiores valores de q. Para as amostras com concentração intermediária de Zr, (Z40, Z50 e Z60) ocorre a perda de correlação espacial, observada pelo alargamento do pico. O alargamento do pico de correlação indica maior dispersão na distância entre as partículas de siloxanos. Observa-se também a contribuição importante do espalhamento para baixos valores de q (q=0,01) indicando a existência de heterogeneidades maiores, que também espalham raios X. Mas nessas amostras intermediárias, poucas informações importantes podem ser relevadas, pois os modelos de SAXS consideram que existem apenas duas fases com contraste de densidades eletrônicas, e para essas amostras, existem 3 fases: a fase polimérica, a fase rica em silício e a fase rica em zircônio. Na amostra com alta quantidade de zircônio o pico torna-se mais fino, indicando que existe novamente correlação espacial entre os centros espalhadores. Mas agora os centros espalhadores não podem ser considerados os centros ricos em siloxanos, pois a formação do pico é devida à correlação espacial entre as partículas de zircônio.

A amostra preparada sem o híbrido U600 (Zr puro) também apresentou um pico de correlação. O contraste observado provavelmente foi devido aos átomos de zircônio em relação à estrutura orgânica referente ao ácido metacrílico coordenado, utilizado na preparação de todas as amostras.

Em relação à intensidade do pico, podem ser feitas algumas observações relativas à diferença de densidades eletrônicas entre as duas fases existentes. A amostra U600 possui alto contraste entre a fase polimérica (menor densidade eletrônica) e a fase rica em siloxanos (maior densidade eletrônica). Esse contraste é evidenciado pela formação de um pico intenso. Com a introdução de zircônio, que possui maior densidade eletrônica que o silício, ocorre a diminuição do contraste entre as fases. Isso é um indício de que o zircônio deposita-se sobre a fase polimérica do híbrido U600, pois pouca quantidade de zircônio já provoca uma considerável diminuição no contraste de densidades eletrônicas. Essas observações podem ser consideradas mesmo sabendo-se que existem mais de duas fases, pois são características puramente qualitativas.

As distâncias entre as partículas ($d=2\pi/q_{máx}$) , o raio de giro (Rg) e o fator de compacidade (k) foram obtidos das análises das curvas de SAXS. São apresentados na tabela 2.2.1 os valores destes parâmetros obtidos a partir do ajuste realizado na figura 2.2.2:

Tabela 2.2.1: Parâmetros obtidos a partir das curvas apresentadas, *k* utilizando-se o modelo de Beaucage [BEAUCAGE *et. al.*, 1995].

Amostra	Rg (Å)	k	d (Å)
U600	4,1	5,2	26,6
Z15	3,9	2,7	25,3
Z40	1,9	2,1	22,9
Z50	2,4	1,7	16,2
Z60	3,8	3,3	15,3
Z75	5,1	5,2	14,8
Z85	3,1	5,3	17,2

As distâncias obtidas para os domínios siliciosos calculadas a partir do pico de SAXS mostram um valor de 26,6Å para o híbrido U600 puro. Esses resultados estão de acordo com a literatura, onde foram obtidos valores aproximados para híbridos ureasis de cadeias de tamanhos variados: 27,1Å para o U600, 29,1Å para o U900 e 40Å para o U2000 [ANDRÉ, 2002]. Para os híbridos contendo zircônio a distância entre os centros espalhadores diminui com o aumento de zircônio. Nas amostras com 40 a 60% de Zr (curvas c, d, e), o aumento do valor de q máximo indica que a distância entre heterogeneidades diminui, o que pode ser explicado pela atuação do Zr na parte polimérica, onde há formação de agregados mais compactos, diminuindo a distância calculada entre as partículas através da formação de ZrO_2. As distâncias obtidas para as amostras intermediárias podem não expressar a realidade do sistema, visto que existem aí 3 fases predominantes com 3 diferentes densidades eletrônicas. Mas a comparação da distância de 26.6 Å para o híbrido U600 com a distância de 17,2 Å para a amostra Z85 reforça o modelo de que o contraste observado para amostras com alto teor de zircônio é entre o zircônio e o resto do material, podendo este último ser aproximado a um sistema bifásico.

O aumento do raio de giro não acompanha o aumento do teor de zircônio. Isso indica que o zircônio adicionado não coordena-se ao redor das partículas de siloxanos, o que poderia contribuir efetivamente para o aumento do tamanho das partículas dos domínio siliciosos. Essa dispersão no tamanho do Rg também pode indicar a formação de precipitados de ZrO_2, que influenciam no contraste do material e nos resultados dos tamanhos de partículas.

As distâncias entre as heterogeneidades diminuem com o aumento do teor de zircônio. Se houvesse deposição de zircônio ao redor dos domínios siliciosos, ocorreria apenas aumento do raio de giro, sem alteração das distâncias. A variação da distância também é um indício de que há ligação do zircônio na fase polimérica, pois esses depósitos poderiam induzir um maior enovelamento do polímero causando então a diminuição das distâncias entre os domínios siliciosos. As distâncias poderiam também ser artificialmente alteradas por haver precipitação de ZrO_2 na região polimérica, o que seria visto pelos raios X também como uma

partícula com alta densidade eletrônica como os siloxanos, o que causaria a diminuição nas distâncias calculadas.

O fator de compacidade, que diminui e depois aumenta, reforça o modelo de que o pico é formado inicialmente por contraste entre partículas de siloxanos, posteriormente ocorre deposição de ZrO_2 na região polimérica, dificultando a obtenção de valores adequados obtidos para amostras intermediárias, e por último existe o contraste entre o zircônio e o resto do material.

2.3. Difração de raios X.

As medidas de difração de raios X foram realizadas utilizando-se um equipamento Siemens D-5000 em com radiação K_α de Cu (λ=1.54Å), com coleta de dados a cada 0,02º durante 3s no intervalo de 2 a 90º. As amostras foram analisadas na forma de pó e foram submetidas a tratamento térmico de 70ºC por 6H antes das análises. A figura 2.3.1 mostra os difratogramas para o híbrido puro e para diferentes concentrações de zircônio.

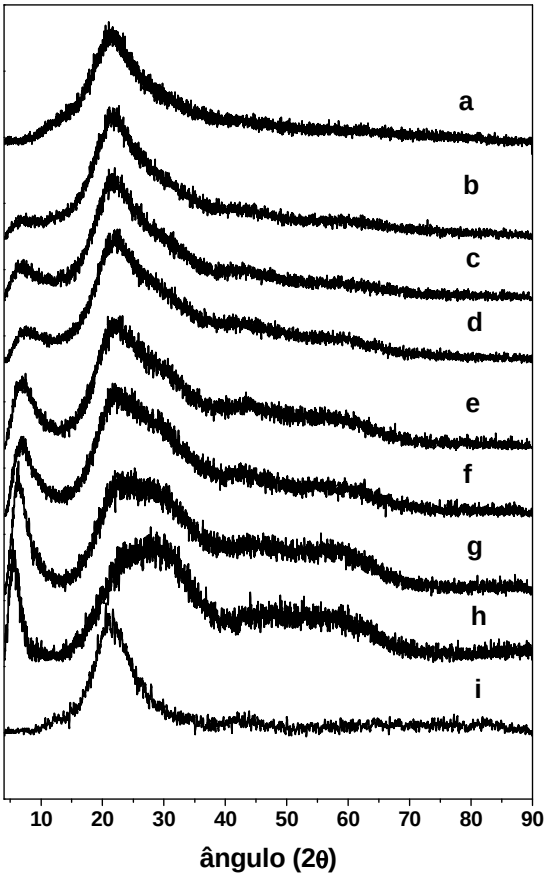
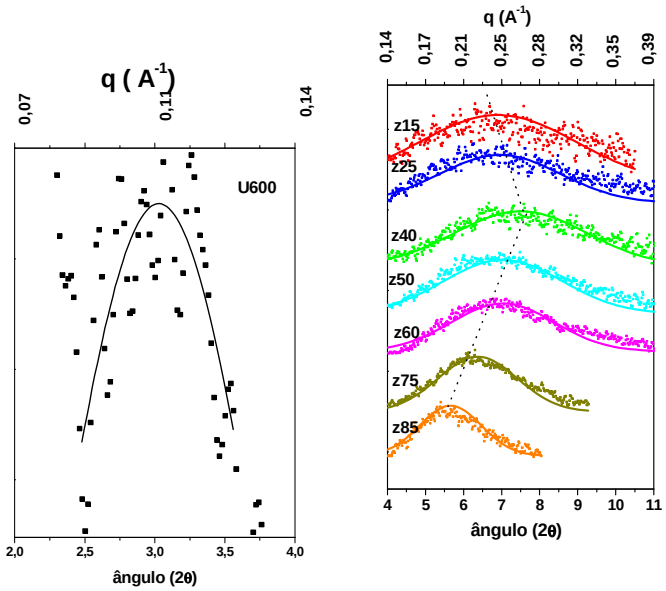


Figura 2.3.1: *Difratograma de raios X dos compostos U600 puro e contendo diferentes concentrações de zircônio: (a) U600, (b)Z15, (c)Z25, (d)Z40, (e)Z50, (f)Z60, (g)Z75, (h)Z85 e (i) Zr puro.*

Como pode ser observado, o difratograma do híbrido U600 caracteriza-se por uma banda larga na região de 2θ=21º aproximadamente. Na região de baixos ângulos (2θ<10º) existe um pico de baixa intensidade quase não pode ser detectado na amostra do híbrido U600 puro, mas observa-se a dependência da posição e intensidade deste pico de correlação com a adição do sol de zircônio. Esse pico corresponde ao pico de correlação entre os domínios de siloxano, já observado nas medidas de SAXS. Até 40% de zircônio há um deslocamento para ângulos maiores. Acima desta concentração a intensidade relativa deste pico aumenta e ele é deslocado para ângulos menores.

A figura 2.3.2 mostra o ajuste gaussiano aos difratogramas obtidos, na região de baixos ângulos:



(a) (b)

Figura 2.3.2: *Ajuste gaussiano aos picos a baixos ângulos das curvas dos compostos obtidos; (a) híbrido U600 puro e (b) Z15 a Z85.*

Os ajustes mostrados foram realizados em função do vetor de espalhamento q=(4π/λ).senθ, onde θ é ângulo de espalhamento e λ é comprimento de onda da radiação utilizada. O aumento de intensidade do pico de correlação em 2θ<10º sugere o aumento do contraste de densidades eletrônicas entre as espécies responsáveis pelo espalhamento e o restante da matriz. No híbrido puro essas espécies têm sido identificadas como domínios siliciosos resultantes das reações de hidrólise e condensação. O aumento do contraste de densidades eletrônicas pode ser explicado considerando que as espécies ricas em zircônio interagem diretamente com os domínios siliciosos contribuindo para o aumento da densidade eletrônica nessa região, aparentemente contrariando o que foi observado pelas medidas de

SAXS. Mas essa observação não contraria de fato o que foi observado, pois esse aumento de contraste é observado nas amostras com altos teores de zircônio. Existe então indícios de que o zircônio se liga preferencialmente à região polimérica do híbrido U600 (que é a região dos grupamentos poliéter, na região da cadeia mais distante dos centros de silício) e posteriormente ocorre interação com a região rica em domínios siliciosos (região do grupo uréia, -NH-C=O-NH-).

Da mesma forma que nas curvas de espalhamento de raios x a distância entre as unidades estruturais pode ser obtida aplicando-se a lei de Bragg:

$$d_s = \frac{\lambda}{2sen\theta} \qquad \text{(eq. VI)}$$

onde d_s é a distância no espaço real, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (1,54Å) e θ é o ângulo de difração. Os resultados estão apresentados na tabela 2.3.1 e na figura 2.3.3.

Tabela 2.3.1: Posição do primeiro pico de difração das amostras e distância das unidades estruturais obtidas a partir do pico em baixos ângulos.

Amostra	Relação molar Zr:Si	Posição do pico (2θ)	Distância (Å) $d_s=\lambda/(2sen\theta)$
U600 puro	*0:100*	*3,028*	*29,1*
Z15	15:85	7,079	12,5
Z25	25:75	7,082	12,5
Z40	40:60	7,597	11,6
Z50	50:50	7,128	12,4
Z60	60:40	7,080	12,5
Z75	75:25	6,405	13,8
Z85	85:15	5,697	15,5

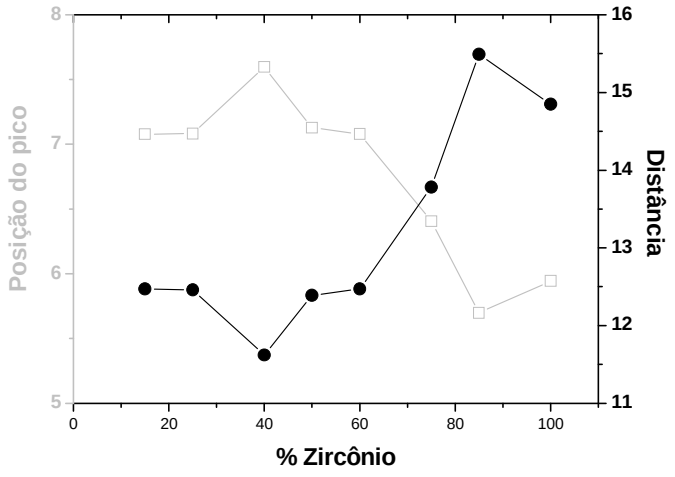


Figura 2.3.3: *Posição do pico a baixos ângulos e distância entre heterogeneidades em função da concentração de zircônio nas amostras.*

O valor obtido para o híbrido U600 (29,1 Å) concorda com o obtido por SAXS e com valores anteriormente descritos na literatura, correspondendo às distâncias entre nanodomínios de silício separados pelas cadeias poliméricas. Os valores para amostras intermediárias não estão de acordo com os dados obtidos por SAXS, provavelmente devido ao modelo de SAXS utilizado.

A figura 2.3.4 extraída de [ANDRÉ, 2002] mostra de maneira esquemática a estrutura proposta para os di-ureasis.

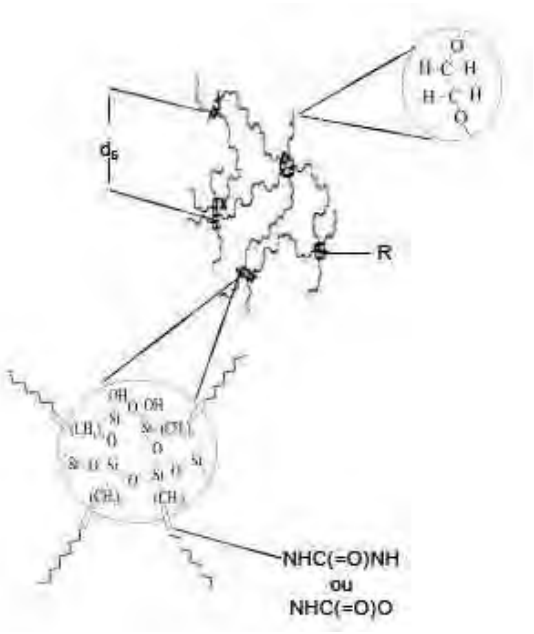


Figura 2.3.4*: Esquema da morfologia dos di-ureasis; R indica o raio dos domínios siliciosos nanométricos (que pode ser estimado por medidas de SAXS) e d_s a distância média entre estes domínios [ANDRÉ, 2002].*

Os centros espalhadores de raios X considerados são os nanodomínios de Si em destaque na figura; esses centros são os responsáveis pelo espalhamento de raios X a baixos ângulos, e pelo mesmo pico que aparece na difração de raios X em aproximadamente $2\theta=3^{o}$. Os nanodomínios ricos em Si apresentam uma certa ordem que dá origem ao pico largo de difração observado em ângulos maiores ($2\theta \sim 21^{o}$). A ordem de grandeza dessas estruturas pode ser comparada a planos cristalinos de silício dentro de uma nanopartícula. Esse valor encontrado para o híbrido puro é de 4,07Å e está próximo aos obtidos pela literatura, onde se têm 4,2Å para o U600, 4,4Å para o U900 e 4,1Å para o U2000, além de 4,2Å para a sílica vítrea [ANDRÉ, 2002]. Esses valores são maiores do que o comprimento das ligações Si-O (1,62Å), Si-Si (3,12Å) e O-O (2,65Å), o que indica a existência de ordem à uma distância maior do que a primeira esfera de coordenação [ANDRÉ, 2002].

O comprimento de correlação L_c, ou seja, a distância ou o comprimento ao longo do qual a unidade estrutural considerada existe, pode ser estimado a partir da fórmula de Sherrer [ALVES *et. al.*, 2000]:

$$L_c = 0{,}9\lambda/B\cos\theta_B \qquad \text{(eq. VII)}$$

onde L_c é o comprimento de correlação, λ é o comprimento de onda da radiação (1,54 Å), B é a largura do pico, em radianos, onde o valor da intensidade corresponde à metade da intensidade máxima e θ_B é o ângulo onde a intensidade é máxima. As distâncias d_s na ordem de 4Å e os comprimentos de correlação L_c calculados a partir dos mesmos picos no difratograma estão relacionados às regiões dentro dos nanodomínios de silício, que contribuem para a formação da banda em ângulos maiores.

O difratograma obtido para o híbrido U600 apresenta também um ombro que pode ser identificado na banda larga, relativo a segunda ordem do pico principal, em $2\theta=43{,}6^o$. Com a adição do sol de zircônio, pode-se observar o alargamento das bandas do híbrido U600 e o aparecimento de novas bandas. A banda em $2\theta=21{,}4^o$ (d=4,14Å) corresponde aos nanodomínios de silício também observados para o híbrido puro. A segunda ordem desse pico pode ser observada em $2\theta=42{,}8^o$. Uma banda com máximo em $2\theta=29{,}9^o$ (d=2,98Å) é identificada nos compostos contendo zircônio; a segunda ordem dessa banda pode ser observada nos compostos contendo alto teor de Zr (Z75 e Z85 da figura 2.3.1) na região de $2\theta=59{,}8^o$. Essa banda intermediária entre as bandas do silício (em 21,4 e 42,8º) pode ser atribuída a nanodomínios de zircônia monoclínica que são formados com o aumento da concentração de zircônio; isso pode ser confirmado observando-se o aumento da intensidade dessa banda com o aumento do teor de zircônio nas amostras. A figura 2.3.5 mostra essa região dos difratogramas com os ajustes gaussianos realizados:

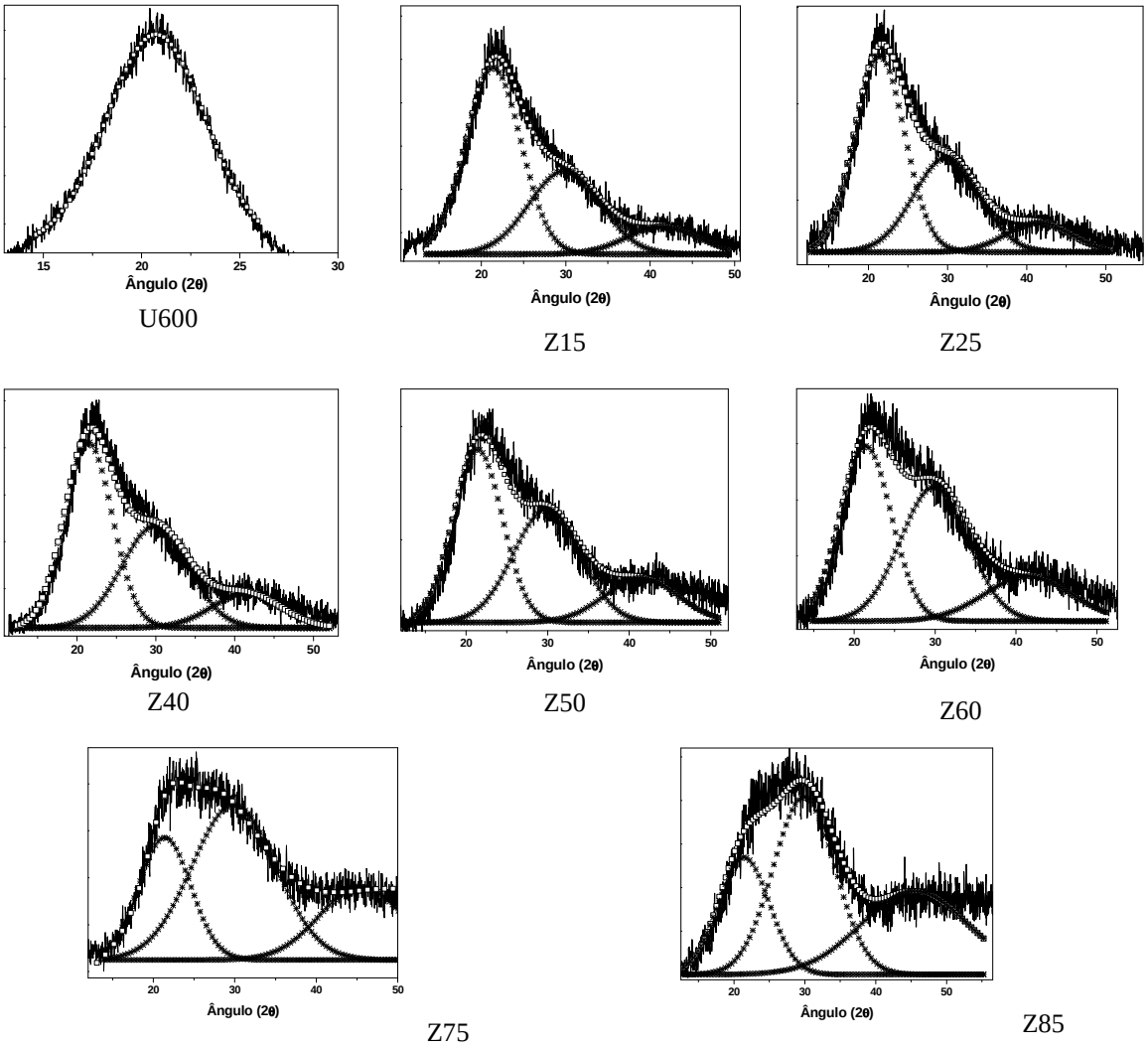


Figura 2.3.5: *Difratogramas dos compostos híbridos contendo diferentes relações Zr:Si na região de altos ângulos (2θ>10), com ajustes de curvas gaussianas.*

O comprimento de correlação L_c também pode ser estimado a partir da fórmula de Sherrer [ALVES *et. al.*, 2000]. Os valores de L_c para os picos a baixos ângulos correspondem à distância entre os domínios de silício (partículas maiores); os valores de L_c para os picos a altos ângulos correspondem à distância entre os pequenos centros de silício dentro das partículas maiores. A tabela 2.3.2 mostra os valores obtidos.

Tabela 2.3.2: Valores do comprimento de correlação (L_c) obtidos a partir do pico a baixos ângulos (2θ<10º) e altos ângulos (2θ~20º).

Amostras	(L_c) para pico a altos ângulos (Å)	(L_c) para pico a baixos ângulos (Å)
U600	24	*106*
Z15	24	41
Z25	25	55
Z40	33	47
Z50	27	53
Z60	25	60
Z75	25	77
Z85	22	106
Z100	-	*126*

Calculando-se os comprimentos de correlação L_c para os picos a baixos ângulos, pode-se afirmar que os valores entre 41 e 106Å mostram a distância para a qual essas unidades estão correlacionadas, e contribuem para a formação do pico de espalhamento. Com a adição de zircônio, o comprimento de correlação aumenta, o que indica que o zircônio contribui para o aumento da ordem ao longo do sistema.

Para os picos a altos ângulos, o comprimento de correlação encontrado varia entre 22 a 33Å. A variação do comprimento de correlação aumenta com o aumento de zircônio até a amostra Z40 e depois diminui. Esses valores estão de acordo com a literatura, onde os comprimentos de correlação para os híbridos U600, U900 e U2000 são respectivamente 16,6Å, 16,1Å e 20,5Å [ANDRÉ, 2002]. Mas o aumento do L_c não ocorre de forma linear com o aumento do teor de Zr, o que indica que não há interações diretas Zr-Si nessa escala de tamanhos. Como será demonstrado a seguir, as curvas de RMN de ^{29}Si também mostram que não há heterocondensação Zr-O-Si.

2.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

A figura 2.4.1 mostra o espectro do composto híbrido sintetizado, U600, e de seus precursores: o,o-bis(2-aminopropil)polietilenoglicol 500 (Jeffamine) e 3-isocianatopropiltrietoxissilano (Isotreos). A tabela 2.4.1 indica as atribuições relativas a esta figura.

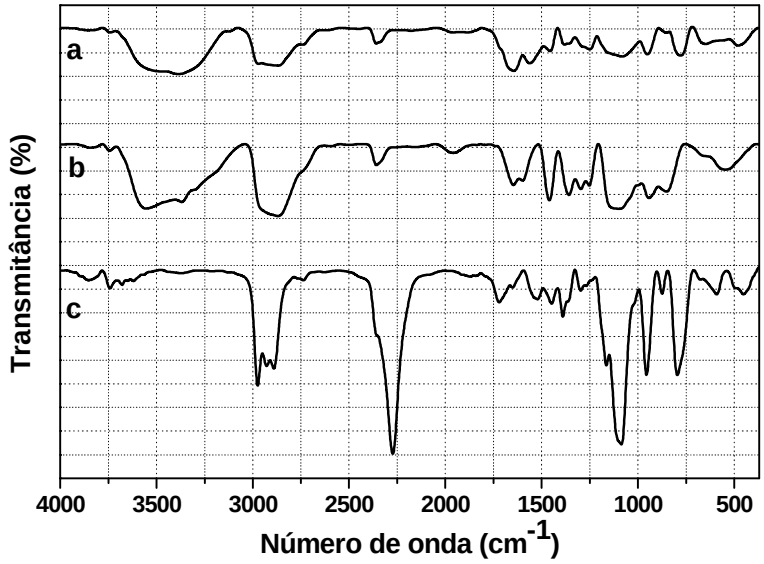


Figura 2.4.1: *Espectros de transmissão no infravermelho: (a)híbrido U(600) e precursores (b) jeffamine e (c) isotreos*

Tabela 2.4.1: Atribuições referentes às bandas dos espectros de transmissão no infravermelho dos compostos U600, jeffamine e isotreos.

bandas (cm^{-1})	atribuição	bandas (cm^{-1})	atribuição
967	Si-O-Et	1648	amida I (CO)
1074	Si-O-Et	1650-1515	amida II (NH_2 e NH)
1157	Si-O-Et	2273	isocianato - NCO
1592	δ NH_2	3361	ν_{ass} NH_2

Para a confirmação da síntese do híbrido U600 podem-se considerar como indicativas as bandas do grupo isocianato (presente no isotreos), e as bandas características para a amida resultante (bandas "Amida I" e "Amida II") [CORREIA *et. al.*, 2002]. A banda em 2273cm^{-1}, característica do grupo isocianato - NCO [CIN *et. al.*, 2002], desaparece quando o U(600) é sintetizado. A reação deste grupo terminal com o grupo amina da Jeffamine leva a formação do híbrido com a "ponte de uréia" unindo as partes orgânica e inorgânica. As bandas fracas da jeffamine que aparecem em 3361 e 1592cm^{-1} correspondem respectivamente ao estiramento assimétrico e deformação dos grupos NH_2 terminais (que não estão presentes nem no U600 nem no isotreos) [BERMUDEZ *et. al.*, 1999]. No U600 nota-se que a banda de 1592cm^{-1} desaparece, o que indica novamente que houve ligação para formar a ponte de uréia. As bandas características do precursor isotreos, a primeira forte aparecendo em 1074 cm^{-1} e duas outras de média intensidade em 1157 e 967cm^{-1}, correspondem às vibrações do grupo etóxi [BERMUDEZ *et. al.*, 1999]; no U600, essas bandas são encobertas pelas bandas mais intensas de estiramento C-O (também presentes na jeffamine) estiramento C-C e deformação δ_r do CH_2, que estão na mesma região.

As bandas correspondentes aos grupos amida (Amida I e Amida II) são de difícil atribuição pois envolvem a contribuição de diferentes movimentos como o estiramento C=O, estiramento C-N e deformação C-C-N. As posições destas bandas variam com o grau de ligações de hidrogênio possíveis de existirem no híbrido e com o estado físico do composto [SILVERSTEIN, 2000]. Muitos autores, como *Jada* [*apud*. BERMUDEZ *et. al.*, 1999], que atribuiu uma banda em 1635cm^{-1} no espectro da 1,3-dimetiluréia, e *Iijima et al.* [*apud.* BERMUDEZ *et. al.*, 1999] que atribuíram a banda de 1650cm^{-1} do espectro da poliuréia, têm investigado em detalhes a absorção de infravermelho das amidas. Como mencionado acima as amidas têm suas bandas conhecidas na literatura como "banda de amida I", que pode de uma maneira simplista ser atribuída à absorção da carbonila, e "banda de amida II", que da mesma maneira é atribuída à deformação angular de NH_2 ou NH. De acordo com *Bermudez et al.* [BERMUDEZ *et. al.*, 1999], o espectro das amidas é drasticamente modificado quando o comprimento da cadeia é alterado, mas é possível atribuir a banda de 1648cm^{-1} à "Amida I" do híbrido U600. As bandas de "Amida II" ocorrem na região de 1650-1515cm^{-1}

[BERMUDEZ *et. al.*, 1999]; em sólidos em suspensão ou em pastilhas, ocorrem entre 1655-1626cm^{-1} [SILVERSTEIN, 2000], sendo muitas vezes encoberta pela banda de amida I.

De acordo com as modificações observadas no espectro de infravermelho, pode-se afirmar que o híbrido U600 foi obtido satisfatoriamente.

Para os compostos híbridos de Zr e Si, os resultados obtidos pela difração de raios X sugerem a interação das espécies de zircônio nas proximidades dos domínios siliciosos de tal maneira que pelo menos para baixas concentrações de zircônio os centros espalhadores são os mesmos que aqueles presentes no híbrido puro, com o contraste diminuído pela presença dos átomos de zircônio. Não há indício de heterocondensação envolvendo os domínio siliciosos e espécies de zircônio e portanto existem basicamente duas regiões na parte polimérica da rede com as quais a interação com espécies de zircônio é mais provável. Uma delas é a região da ponte de uréia localizada próxima aos domínios ricos em silício, e a outra região é a da cadeia de poliéter ao longo da parte polimérica. Para confirmar os dados de SAXS e DR-X referentes a esta questão, foi realizada a investigação do espectro do híbrido e dos compostos contendo zircônio, na região do infravermelho [BERMUDEZ *et. al.*, 1999; BERMUDEZ *et. al.*, 2001; MOLINA *et. al.*, 2003b].

Os espectros dos compostos contendo diferentes relações molares de Zr:Si são apresentados na figura 2.4.2.

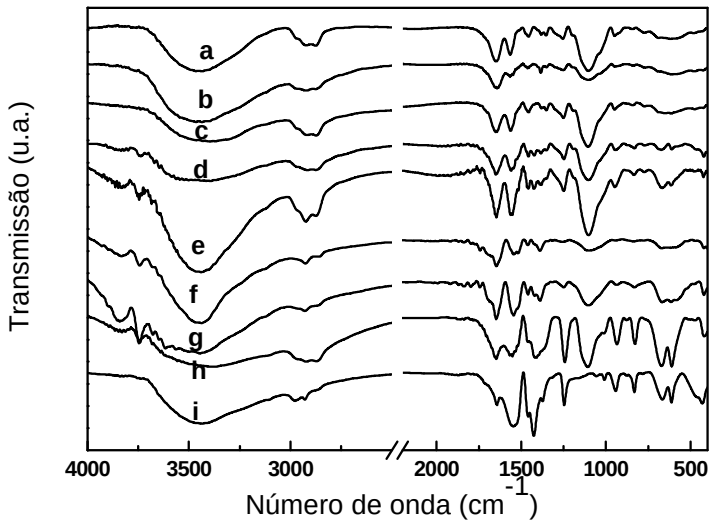


Figura 2.4.2: *Espectros de transmissão na região do infravermelho para as amostras(a) U600 puro e contendo diferentes concentrações de zircônio (b)Z15, (c)Z25, (d)Z40, (e)Z50, (f)Z60, (g)Z75, (h)Z85 e (i) Z100.*

As bandas na região amida I (~1670 cm^{-1}) e amida II (~1565 cm^{-1}) são coincidentes com as bandas de C=C do ácido metacrílico (1650 cm^{-1}) e de COO^{-} (1550 cm^{-1}) formado

entre o Zr-n-propóxido e o ácido metacrílico [TADANAGA *et. al.*, 2000]. Portanto essa região é de difícil atribuição.

A região correspondente a heterocondensação de Zr-O-Si, em aproximadamente 1080 cm^{-1}, é encoberta pela banda relativa a νCO, não sendo possível por essa técnica determinar se ocorreu ou não a heterocondensação.

A intensidade das bandas em aproximadamente 1150, 1300, 1320, 1420 e 1450 cm^{-1} aumenta com o aumento da quantidade de zircônio. Esse aumento é devido ao aumento da concentração do grupo metacrilato, ligado ao átomo de zircônio adicionado ao híbrido. O alargamento das bandas na região de 1500 a 1200 cm^{-1} é devido à distribuição aleatória dos grupos metacrilato entre as estruturas do híbrido U600.

A tabela 2.4.2 resume as atribuições realizadas nos espectros da região do infravermelho que serão discutidas por regiões:

Tabela 2.4.2: Atribuições das bandas do espectro de transmissão na região do infravermelho do composto U600.

Bandas (cm^{-1})	Atribuição	Bandas (cm^{-1})	Atribuição
3749	Si-OH	1629	amida I
3648	Si-OH	1598	δ NH_2
3536	Si-OH	1564	amida II
3451	νNH da região amida II	1550	COO^- do Zr+AMA
3370	ν_a NH_2	1351	estrutura amorfa
3351	bandas de uréia	1151	νCO e δCH_2
3116	bandas de uréia	1110	νCO
2972	$\nu_a CH_3$	1040	ν_aC-N
2917	$\nu_a CH_2$	1037	νCC, νCO e δCH_2
2877	$\nu_s CH_2$	941	estrutura amorfa
1677	amida I	935	νCC e δCH_2
1656	amida I	462	δCOC e δCCO da cadeia polimérica
1650	C=C do AMA		

A figura 2.4.3 mostra o espectro de transmissão do composto U600 e de amostras contendo diferentes teores de Zr na região de 4000-2500 cm^{-1}:

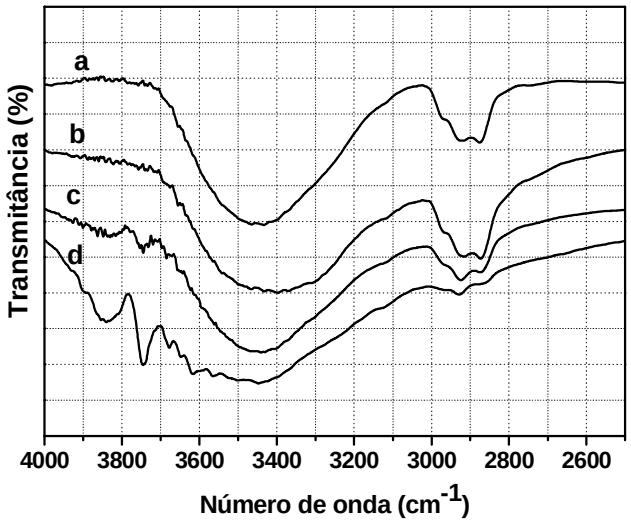


Figura 2.4.3: *Espectros de transmissão na região do infravermelho. Detalhe da região de 4000 a 2500 cm^{-1}; (a)U600, (b)Z25, (c) Z50 e (d) Z75.*

No espectro obtido para o híbrido U600 a banda em 3451 cm^{-1} é atribuída ao estiramento NH_2; a banda em 2972 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico do grupo CH_3 e as bandas em 2917 e 2877cm^{-1} correspondem a estiramentos de grupamentos CH_2, respectivamente assimétrico e simétrico.

Observando-se as bandas relativas aos estiramentos de grupos CH_2 e CH_3 (2972, 2917 e 2877 cm^{-1}), podemos observar que o aumento de zircônio na matriz para as amostras mais concentradas (Z75 e Z85) provoca a diminuição da intensidade das bandas nessa região devido ao efeito da concentração crescente de zircônio e decrescente de híbrido.

A figura 2.4.4 mostra o espectro de transmissão no infravermelho do composto U600 e de amostras contendo diferentes teores de Zr na região de 2000-400cm^{-1}.

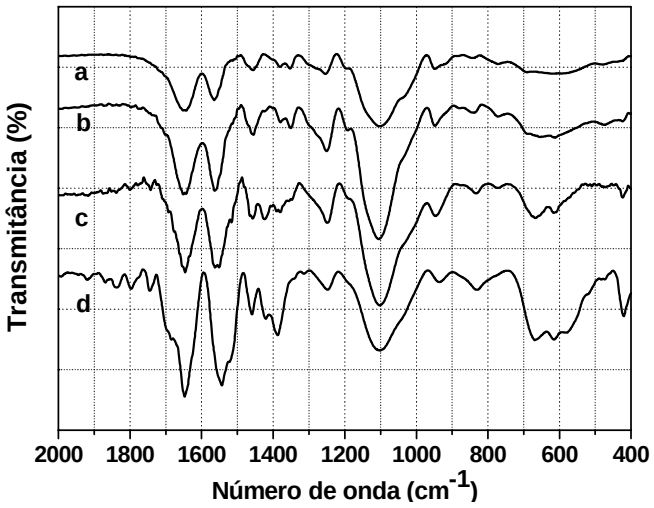


Figura 2.4.4: *espectro de transmissão na região do infravermelho: (a) U600, (b)Z25, (c) Z50 e (d) Z75.*

Na figura 2.4.4(a), a análise espectral dessa região pode fornecer informações sobre a característica amorfa do material [BERMUDEZ *et. al.*, 1999]. Algumas bandas são indicativas da presença de regiões desordenadas. A banda na região de 941 cm^{-1} é na verdade composta de duas bandas indicativas do estado amorfo. Essa banda é detectada também nos compostos com cadeias médias, como o U900 (922 e 915 cm^{-1} [BERMUDEZ *et. al.*, 1999]. Outras bandas são também indicativas do estado amorfo, mas normalmente não são detectadas (810 e 1322 cm^{-1}).

A banda fraca em 935 cm^{-1} pode ser atribuída a modos de vibração de estiramento CC e torção CH_2 da cadeia polimérica do híbrido puro U(600). As bandas fracas em 462 cm^{-1} estão em uma região onde são atribuídas as vibrações de deformação COC e CCO da cadeia polimérica. As bandas mais fortes localizadas entre 1200 e 1000 cm^{-1}, são também referentes às absorções mais intensas da cadeia polimérica do U(600); esta região inclui um ombro a 1151 cm^{-1}, originado do acoplamento do estiramento CO e da torção do CH_2, uma banda forte característica próxima de 1110 cm^{-1}, atribuída ao estiramento CO, e um pico de intensidade média próximo de 1037 cm^{-1}, associado com uma mistura de estiramentos CC e CO e torção CH_2 [BERMUDEZ *et. al.*, 1999].

Observando-se a região de 1351 cm^{-1}, que é indicativa do caráter amorfo do híbrido U600, com o aumento da quantidade de Zr há a diminuição da intensidade dessa banda. Isso indica que o Zr contribui para a diminuição do caráter amorfo do híbrido U600, pois diminui sua mobilidade. Moléculas semi-rígidas tendem a formar regiões ordenadas, conferindo ao di-ureasil regiões de ordem com pequeno alcance. Isso foi observado pelos difratogramas de raios X, onde a adição de Zr indica a formação de partículas de ZrO_2.

A banda na região de 1040 cm^{-1} é encoberta pela banda mais forte em 1110 cm^{-1} (estiramento CO). Essa banda em 1040 cm^{-1} é a banda mais característica do estiramento assimétrico do grupo C-N, que corresponde a uma amina primária alifática ligando-se a um carbono α.

Bandas da região amina.

Devido ao número de unidades (OCH_2CH_2) repetidas na estrutura do híbrido, os grupos NH_2 terminais dão origem a apenas duas bandas: uma em 3370cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico, e outra em 1598 cm^{-1} referente à deformação dos grupos [BERMUDEZ *et. al.*, 1999]. O estiramento simétrico não é detectado.

Outra banda muito característica das aminas primárias alifáticas ligadas a carbono α também não pode ser vista no espectro do U600 puro. É a banda em 1040cm^{-1}, referente ao

grupo C-N, que é encoberta pela banda em 1110 cm^{-1}, referente ao estiramento CO. No entanto, quando são observados os espectros do U600 contendo zircônio, essa banda pode ser detectada por um ombro em sua posição de 1040 cm^{-1}. É observado também o alargamento da banda em 1110 cm^{-1} (relativo à região poliéter) indicando portanto alteração das ligações nessa região, e a diminuição da sua intensidade relativa, com o aumento do teor de zircônio, causada apenas pelo efeito de concentração de Zr nas amostras.

Bandas dos grupos silanóis.

As bandas resultantes dos grupos silanóis residuais, Si-OH, usualmente estão presentes na região de 3200-3600 cm^{-1} [BERMUDEZ *et. al.*, 1999]. Um conhecido alcóxido, o tetrametóxidosilano (TMOS), absorve em 3750, 3660 e 3540 cm^{-1} segundo *Orcel et. al.* [*apud.* BERMUDEZ *et. al.*, 1999]. As bandas do estiramento dos silanóis nos espectros dos di-ureasis não são facilmente detectadas. Existe um alargamento nessa região, provocado pela quantidade de bandas, provenientes além do Si-OH, também dos estiramentos N-H de ligações cruzadas de uréia, e do estiramento O-H da água residual e/ou absorvida. Existe também uma outra região de absorção dos silanóis em 830-950 cm^{-1} atribuída aos estiramentos C-C e CH_2, sendo identificadas em alcóxidos simples como o TMOS.

Quando se observam os espectros obtidos para os híbridos, é possível a identificação dessas bandas nas amostras com maior quantidade relativa de zircônio. Podem existir três efeitos. (i) o zircônio interage com os grupos N-H por estar se ligando nessa região; (ii) os compostos com mais zircônio possuem mais silanóis residuais (não condensados) porque o zircônio reage com a água mais rapidamente que o silício; (iii) o ponto isoelétrico da sílica é ultrapassado modificando o favorecimento de reações de condensação para reações de hidrólise. Assim, nas amostras contendo maior quantidade de zircônio, é possível observar algumas das bandas de silanóis residuais em 3749, 3648 e 3536 cm^{-1}.

Bandas dos grupos amida.

Informações relativas a pontes de hidrogênio nas amostras de U600 contendo diferentes concentrações de zircônio podem ser obtidas da análise espectral das famílias dos nanohíbridos nas regiões espectrais referentes ao grupo amida. As chamadas regiões Amida I e Amida II também são sensíveis à coordenação dos íons lantanídeos com os átomos de oxigênio do grupo carbonila.

Nos di-ureasis os componentes individuais encontrados dentro da região de banda larga na região amida I evidenciam a presença de pontes de hidrogênio envolvendo interações

entre grupos NH dos grupos uréia e átomos de oxigênio da carbonila de um grupo uréia vizinho ou ainda átomos de oxigênio do tipo éter dos segmentos poliméricos [BERMUDEZ, *et al.* 1999].

No espectro obtido para o híbrido puro U600 (figura 2.4.4a), na região amida I observa-se uma banda intensa em aproximadamente 1646 cm^{-1}. Essa banda é bastante modificada com o aumento da quantidade de zircônio incorporada no híbrido (figura 2.4.4b). Mas esse efeito pode ser devido à coincidências com bandas do Zr-AMA.

Para determinar os valores das frequências das componentes das bandas, foi realizada a desconvolução em gaussianas pelo software Origin. A figura 2.4.5 mostra a desconvolução das bandas para o composto U600 na região conhecida como amida I e amida II.

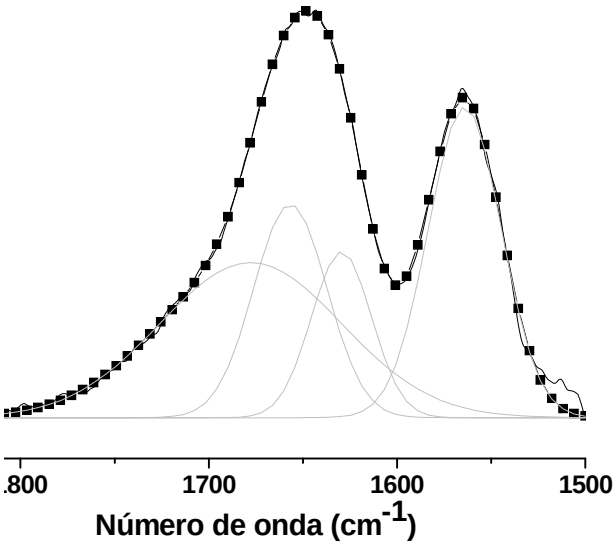


Figura 2.4.5: *Desconvolução das bandas da região amida I e amida II do híbrido U600.*

Para o composto U600 puro foram encontradas as bandas em 1677, 1656 e 1629 cm^{-1} para a região amida I. Esta última, bastante intensa, é atribuída ao fenômeno de auto-ordenamento uréia-uréia possível pelo elevado número desses grupos neste compostos. As outras duas componentes da banda são atribuídas a movimentos vibracionais de interações menos ordenadas uréia-poliéter. Todos estes resultados sugerem que nem o grupo C=O nem N-H estão livres neste materiais [BERMUDEZ, *et al.* 1999]. Pode haver interação com pontes de hidrogênio unindo moléculas do U600 por pontes uréia-uréia ou uréia-poliéter, ou ainda haver interação com o complexo de zircônio nessa mesma região. A banda em 1564 cm^{-1} foi atribuída para a região amida II.

Para os compostos contendo diferentes concentrações de zircônio, a figura 2.4.6 mostra a desconvolução das bandas nessa região.

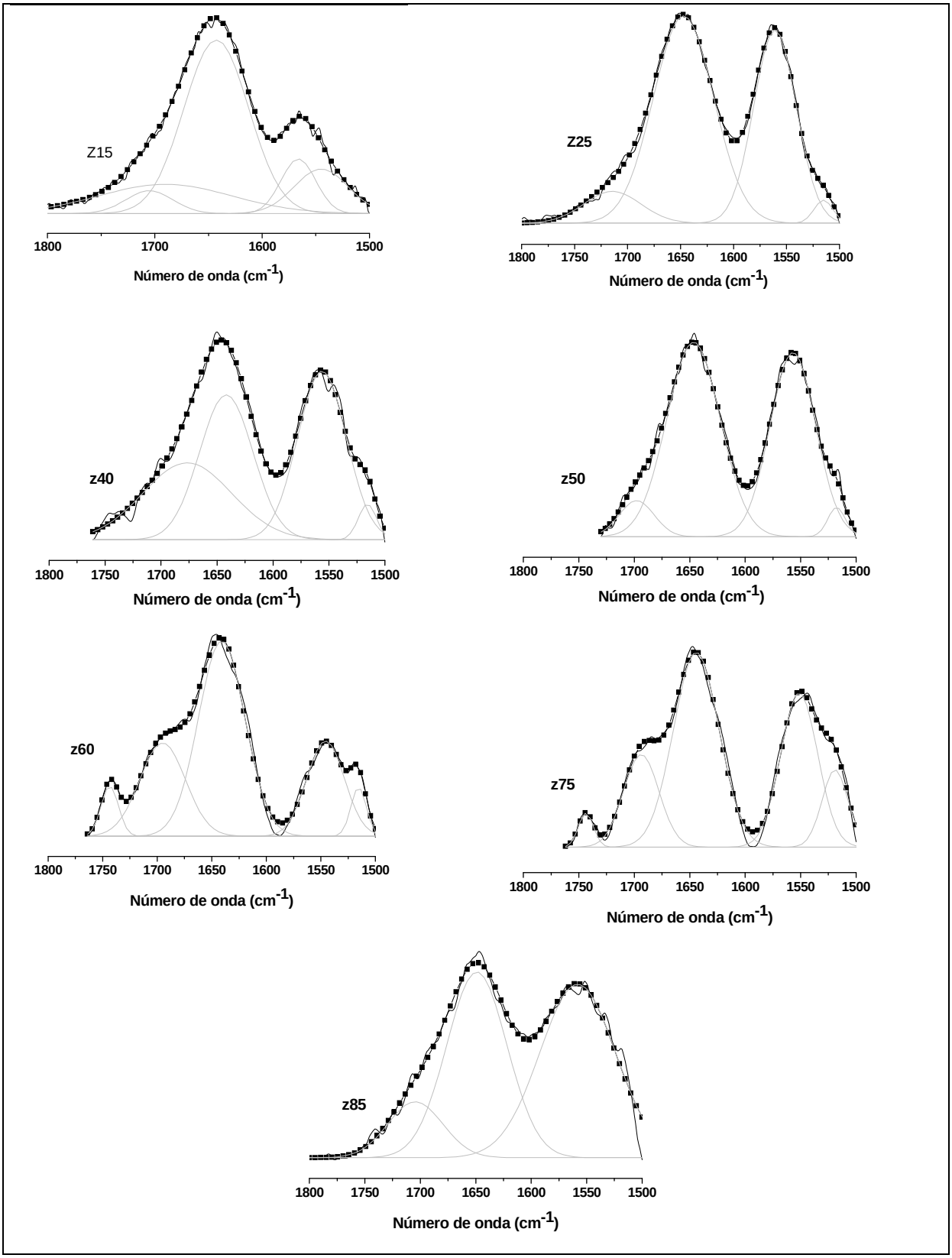


Figura 2.4.6: *Desconvolução das bandas amida I e amida II, Z15 (a) a Z85 (g)*

Para os compostos contendo diferentes concentrações de zircônio, os resultados são apresentados na tabela 2.4.3:

Tabela 2.4.3: Posição das principais bandas obtidas através da desconvolução das curvas na região onde são coincidentes as bandas amida I e amida II com as bandas C=C e COO^- do zircônio com o ácido metacrílico (AMA).

amostra	***amida II***		***amida I***			
U600 puro	***1564***		***1630***	***1657***	***1678***	
Z15	1545	1566	1643	1690	1705	
Z25	1515	1561	1647		1715	
Z40	1516	1556	1642	1677		
Z50	1517	1557	1647	1698		
Z60	1515	1545	1641	1695		1743
Z75	1519	1551	1644	1694		1744
Z85		1558	1649		1705	
Z100 (Zr puro)		***1550***	***1640***			
		bandas do Zr+AMA COO^-	***bandas do Zr+AMA C=C***			

A banda em 1550 cm^{-1} referente à coordenação do zircônio com o ácido metacrílico (COO^-) aparece desde as primeiras composições contendo zircônio. A primeira banda da região amida II (em 1564 cm^{-1}) vai sendo deslocada e desaparece na amostra com maior quantidade de zircônio (Z85). A sua área relativa no composto puro, que é em torno de 37%, cai para a metade na amostra contendo 15% de zircônio e depois para aproximadamente 3% para as outras amostras, até desaparecer. Ao mesmo tempo, a banda em 1566 cm^{-1} no composto Z15, que é uma contribuição do Zr+AMA, passa de 11% da área total nesta amostra para 46% da área total na amostra Z50 e para 72% na amostra Z85, confirmando dessa maneira as atribuições realizadas.

Para a região amida I, enquanto as bandas próximas a 1657 e 1678 cm^{-1} desaparecem, a banda na região de 1630 (referente à amida I) que é coincidente com a banda em 1640 (referente ao Zr+AMA) tem sua intensidade diminuída e depois aumentada, dificultando a exata atribuição de suas componentes.

A adição do zircônio deve desfavorecer a formação de pontes de hidrogênio entre os grupos N-H do híbrido U600, entre os grupos uréia e poliéter. Isso se deve ao fato de haver menos N-H próximos com o aumento do teor de zircônio, tanto pela ocupação dessas regiões pelos átomos de zircônio, quanto pelo impedimento estérico causado pelo afastamento das cadeias. A figura 2.4.7 mostra a formação das pontes de hidrogênio nessa região.

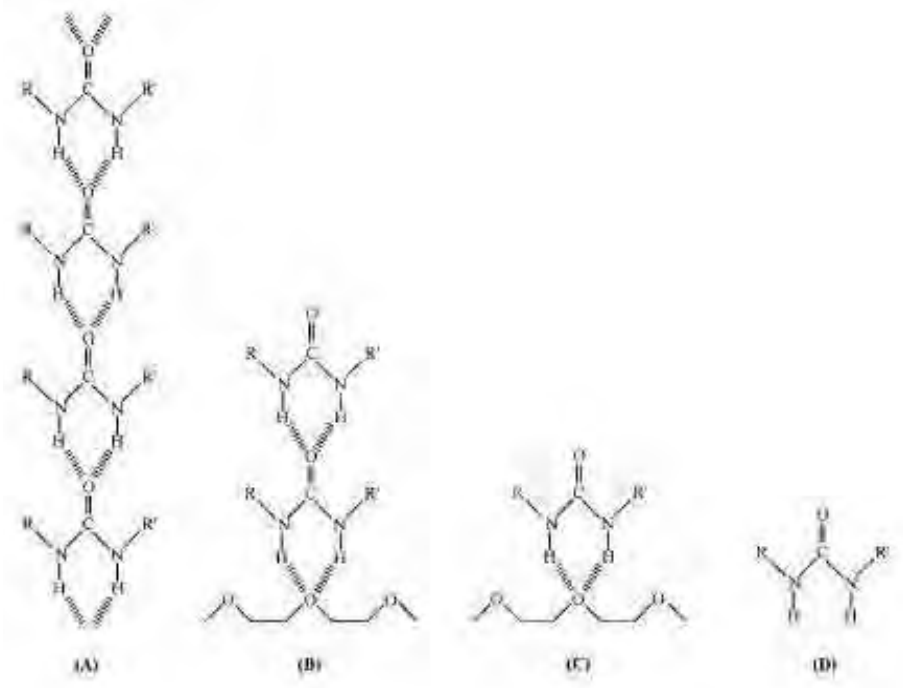


Figura 2.4.7: *Representação das pontes de hidrogênio presentes nos di-ureasis U600, onde R e R' representam os componentes orgânicos e inorgânicos na estrutura do híbrido.[MOLINA, 2003a]*

A natureza exata das pontes de hidrogênio uréia-poliéter ainda não é bem conhecida. Na região denominada amida II (1500-1600 cm^{-1}) apenas uma banda é observada no espectro do U600 puro, em 1563cm^{-1}. Essa banda de amidas secundárias acíclicas é formada por contribuições de vibrações N-H e C-N que interagem consideravelmente, originando uma forte absorção próximo de 1550 cm^{-1}. Alguns espectros mostram essa banda constituída de duas componentes, principalmente nas amostras contendo maiores quantidades de zircônio. Essa componente pode ser atribuída à coordenação do zircônio com o ácido metacrílico (COO^-), que aparece na figura 2.4.4b nas amostras com maiores quantidades de zircônio, e nas desconvoluções das curvas apresentadas na figura 2.4.6.

A banda em 1255 cm^{-1} (figura 2.4.4a) aprece na região denominada amida III. Ela envolve o estiramento do grupo C-N, mas acopla-se com os modos de deformação do grupo N-H.

A região polioxietileno do U600 apresenta suas bandas características centradas em 1110 cm^{-1}. A desconvolução dessas bandas é apresentada na figura 2.4.8:

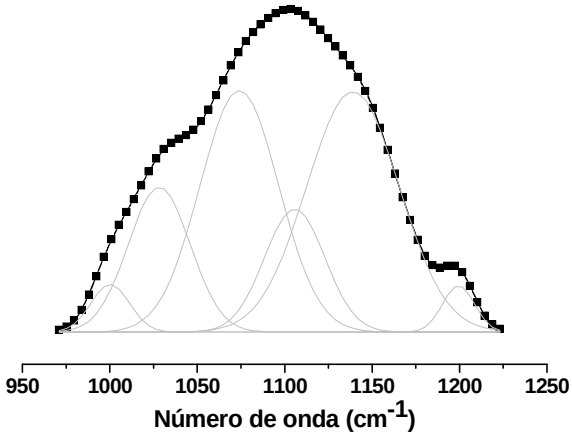


Figura 2.4.8: *Desconvolução das bandas do U600 na região 100-1200cm^{-1}.*

A região do estiramento CO (1110 cm^{-1}) é uma das mais importantes para o estudo estrutural desses híbridos, pois através dela é possível saber se há a complexação entre o zircônio e as cadeias poliéter. A ligação de cátions à cadeia poliéter resulta em um deslocamento muito visível da banda para menores números de onda.

A figura 2.4.8 mostra que a banda do híbrido U600 está centrada em aproximadamente 1110 cm^{-1} e possui um ombro em 1140 cm^{-1}, que correspondem respectivamente ao modo vibracional do estiramento CO e ao acoplamento do estiramento CO e CH_2 [MOLINA, *et al.* 2003b].

A figura 2.4.9 mostra a desconvolução das bandas da região poliéter dos compostos Z15-Z85.

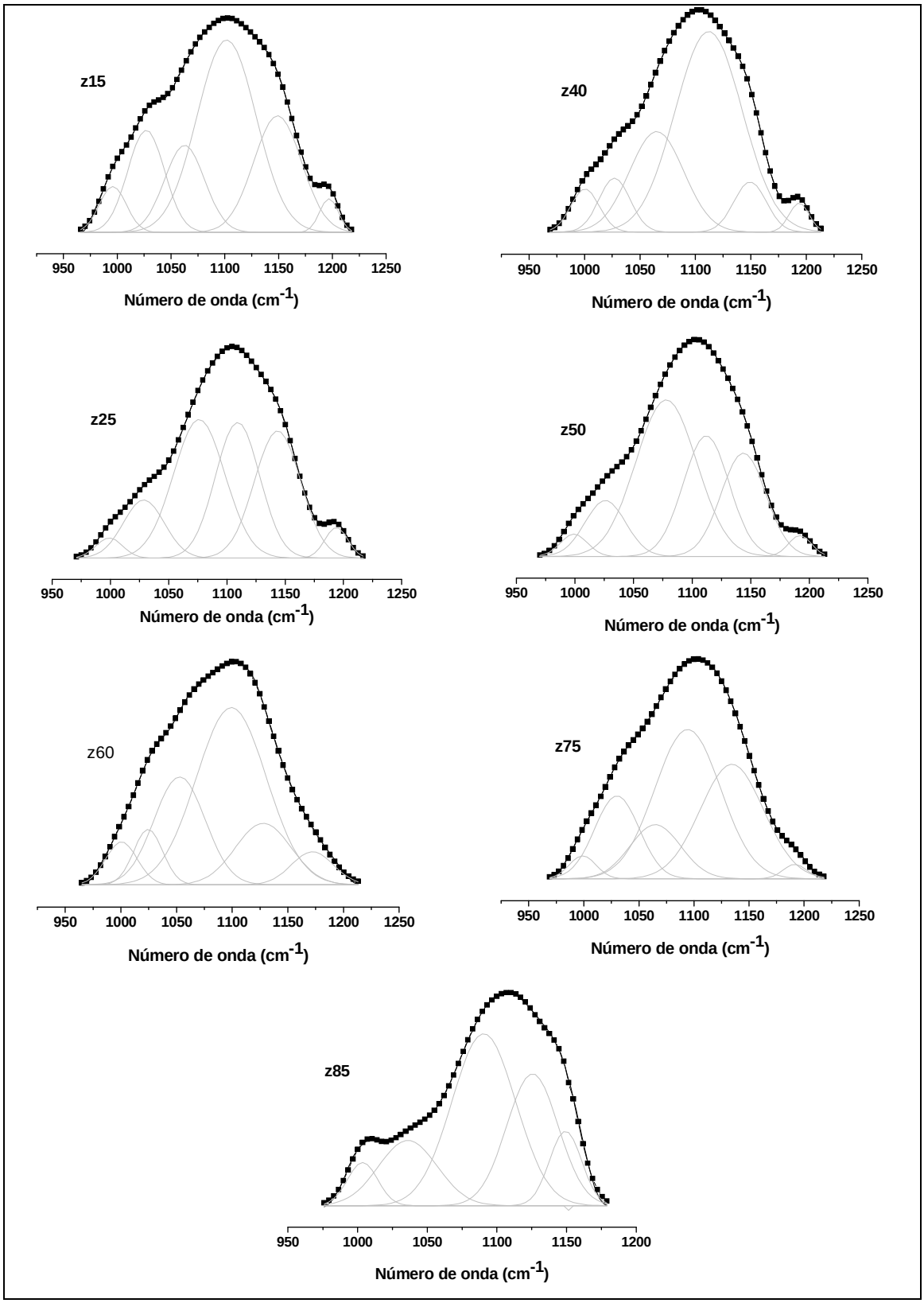


Figura 2.4.9: *Desconvolução das bandas na região de poliéter dos compostos Z15-Z85.*

A intensidade o ombro em aproximadamente 1140 cm^{-1} diminui com o aumento de zircônio para amostras até 60% de zircônio, e depois aumenta sua intensidade. A posição da banda vai de 1139cm^{-1} para o híbrido puro até 1129 cm^{-1} para a amostra Z60, o que indica

coordenação de cátions nessa região, e depois aumenta para 1149 cm^{-1} para a amostra Z85, que pode ser explicado por coincidência de bandas com o Zr-AMA.

É conhecido da literatura [MOLINA, *et al.* 2003b] que com a coordenação de cátions pela cadeia poliéter o ombro observado na região de 1100 cm^{-1} tem sua intensidade relativa aumentada. Esse aumento é uma evidência de que existe coordenação com os oxigênios do tipo éter da cadeia polimérica provavelmente pela substituição de moléculas de água. Como esse efeito é observado para todas as amostras estudadas aqui, pode-se concluir que para as amostras menos concentradas, a ligação do zircônio ocorre preferencialmente nas regiões poliéter, localizadas na região polimérica, e posteriormente na região amida, próxima aos nanodomínios de silício.

2.5. Ressonância Magnética Nuclear.

As análises de RMN de sólidos foram realizadas no equipamento Varian 500. A posição dos picos e a população relativa dos sítios de silício foram quantitativamente estimadas através da desconvolução das curvas obtidas. A notação T_n (onde n=1, 2 ou 3) identifica o número de ligações Si-O-Si presentes. As estruturas correspondentes são $(SiO)Si(CH_2)_3(OH)_2$ para T_1, $(SiO)_2Si(CH_2)_3(OH)$ para T_2 e $(SiO)_3Si(CH_2)_3$ para T_3 [FU *et. al.*, 2004]. A figura 2.5.1 mostra as curvas obtidas para amostras com diferentes razões Zr:Si.

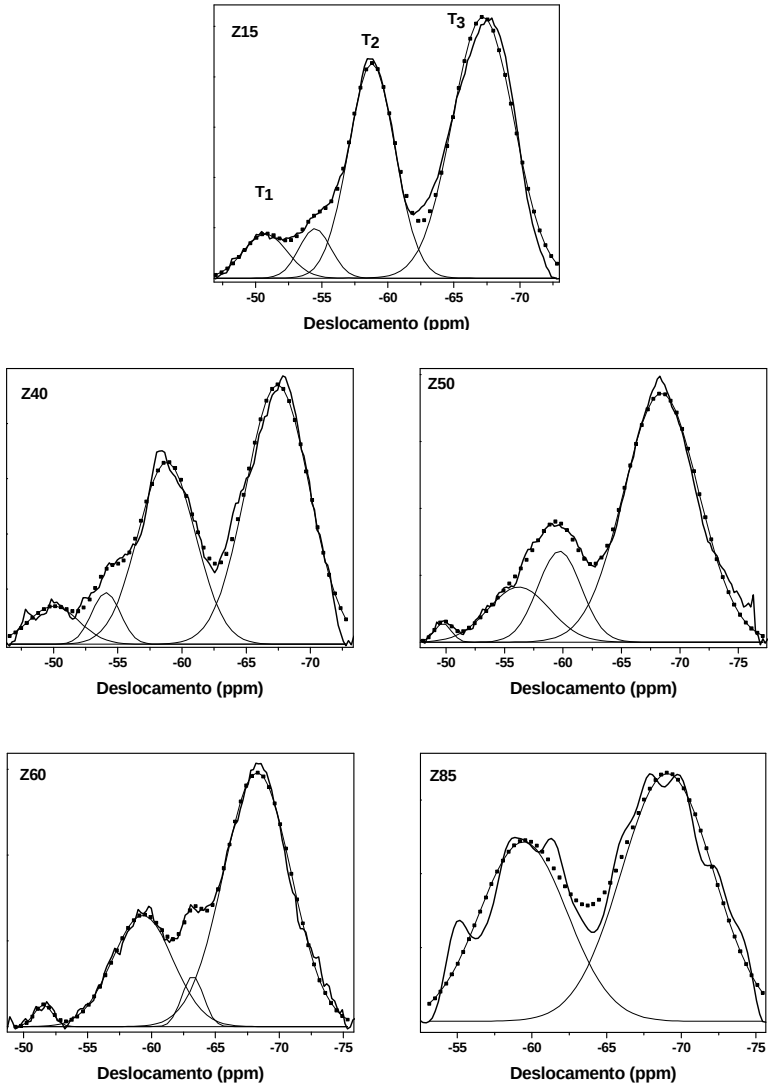


Figura 2.5.1: *Curvas de RMN de ^{29}Si de sólidos (Z15 a Z85, indicados na figura).*

Várias espécies foram distinguidas e suas atribuições foram baseadas em dados da literatura [OUBAHA *et. al.*, 2003; CARLOS *et. al.*, 2000b]. T_1, T_2 e T_3 foram atribuídas respectivamente a -50,5 ppm, -59,4 ppm e -68,7 ppm aproximadamente (indicado na amostra Z15). O grau de condensação foi então calculado através da expressão $C=1/3(\%T_1+2.\%T_2+3.\%T_3)$ [CARLOS *et. al.*, 2003].

A tabela 2.5.1 mostra os valores de deslocamentos químicos e do grau de condensação (C) de diferentes amostras:

Tabela 2.5.1: Porcentagens de T_1, T_2 e T_3 e grau de condensação obtidos de RMN de Si de amostras com diferentes relações Zr:Si.

amostra	T_1 (%)	T_2 (%)	T_3 (%)	C (%)
Z15	6,6	39,1	54,3	82,6
Z40	6,4	39,4	54,2	82,6
Z50	1,2	27,9	70,9	89,9
Z60	1,6	26,5	71,9	90,1
Z85	-	40,9	59,1	86,4

O RMN de ^{29}Si dos híbridos U600+Zr apresentam sinais alargados em três diferentes regiões, característicos de T_1, T_2 e T_3, cujas posições variam de δ= -45 a -52 ppm para T_1, δ= -58 a -60 ppm para T_2, e δ= -65 a -68 ppm para T_3 aproximadamente [CARLOS *et. al.*, 2000b]. A notação T_n (onde n=1, 2 ou 3) identifica o número de ligações Si-O-Si presentes. As estruturas correspondentes são $(SiO)Si(CH_2)_3(OH)_2$ para T_1, $(SiO)_2Si(CH_2)_3(OH)$ para T_2 e $(SiO)_3Si(CH_2)_3$ para T_3 [FU *et. al.*, 2004]. Em todas as amostras, as espécies T_3 são predominantes, indicando que o processo de condensação favorece a formação de estruturas ramificadas em detrimento de estruturas lineares, como também já reportado na literatura [ANDRÉ, 2002].

Pode-se observar que há variação na quantidade relativa de T_3/T_2 quando são variadas as relações Zr:Si. Ocorre a aumento de T_3 e o diminuição de T_2, indicando o aumento das reações de condensação do silício com o aumento de zircônio. Esse fato foi reportado por Oubaha e colaboradores [OUBAHA *et. al.*, 2003] onde a adição do zircônio nos sóis de MAPTMS (3-trimetoxissilano-propilmetacrilato) catalisa as reações de condensação, fazendo com que haja diminuição de até 50% na quantidade de espécies T_0 para formação de espécies T_1 e T_2, que aumentam em até 30%.

A tabela também mostra os valores do grau de condensação das amostras. Esses valores indicam um alto grau de condensação para estes materiais. Há ainda aumento do grau de condensação com o aumento do teor de zircônio. Isso indica que a presença de zircônio contribui para a formação de estruturas mais compactas, como também foi observado pelos dados de SAXS. Na literatura, os valores do grau de condensação para o híbrido U600 puro pode chegar até a 96% modificando-se o processo de preparação, e o aumento da cadeia tem o efeito de diminuição do grau de condensação [CARLOS *et. al.*, 2000b]. Os valores obtidos são similares àqueles reportados para híbridos preparados pelo mesmo processo sol-gel convencional [CARLOS *et. al.*, 2003] e também por solvólise [FU *et. al.*, 2004], e confirmam a similaridade com a estrutura desses materiais. Em contraste, na amostra Z85 um aumento do teor de zircônio resulta na diminuição do grau de condensação. Isso pode ocorrer devido ao excesso de grupos acrilatos provenientes do ácido metacrílico, usado para estabilizar o zircônio. Esses grupos podem polimerizar-se, diminuindo a mobilidade da estrutura, o que pode dificultar a condensação entre os grupos silanóis. Esse fato também foi relatado na literatura com híbridos U600+Zr+MAPTMS [MOLINA *et. al.*, 2004].

2.6. A estrutura da matriz híbrida.

O tamanho e a forma dos clusters de zircônio pode ser influenciado até certo ponto pelas condições reacionais. A adição de quantidades diferentes desses clusters de zircônio no híbrido U600 preparado resultou em uma matriz com características ligeiramente variáveis de acordo com a relação molar Zr:Si obtida, mas que possui características gerais que não dependem dessa relação.

De acordo com dados obtidos das curvas de SAXS, a presença de um pico de correlação devido aos nanodomínios de siloxanos indica que a sua distribuição é aproximadamente homogênea, com distâncias constantes entre esses domínios. Esse fato era esperado, devido à estrutura e conformação do híbrido U600, que possui dois átomos de silício ligados por uma cadeia orgânica de distância constante. A distância entre os átomos de silício da mesma molécula pouco varia, mas pode ser influenciada pela conformação da cadeia. A distância entre átomos de silício entre cadeias diferentes depende das condições reacionais de hidrólise e condensação dos precursores.

A adição de zircônio em diferentes concentrações foi analisada. Considerando-se a parte orgânica da estrutura do híbrido U600, foi demonstrado que existem três sítios de coordenação possíveis para as interações com as espécies de zircônio: (i) possível heterocondensação Zr-O-Si, (ii) a região do grupo uréia (-NH-C=O-NH-) localizada próximo aos nanodomínios de siloxanos, no início e no fim da cadeia e (iii) a região dos grupamentos poliéter, na parte polimérica da cadeia, mais distante dos centros de silício. Pelas análises apresentadas, foi observado que ocorre ligação do zircônio na região do grupo poliéter preferencialmente. Quando há saturação dessa região, ou seja, quando o teor de zircônio é alto, ocorre também formação de espécies ricas em ZrO_2 e ligação do zircônio na outra região da cadeia do U600, os grupamentos amida. Essa saturação parece ocorrer quando o teor de zircônio é próximo de 50% (% molar em relação ao silício) onde são observadas mudanças importantes no comportamento das amostras pelas análises de SAXS e difração de raios X.

A introdução de Zr-AMA leva a um deslocamento do pico de SAXS para maiores valores de q, o que significa diminuição nas distâncias entre os centros de silício. O alargamento do pico também indica que há maior variação nas distâncias provocada pela presença de zircônio. O aumento do raio das partículas não acompanha o aumento do teor de zircônio. Este fato confirma que não há deposição de zircônio ao redor das partículas de siloxanos, nem mesmo heterocondensação Zr-O-Si.

A figura 2.6.1 mostra de maneira esquemática a estrutura sugerida.

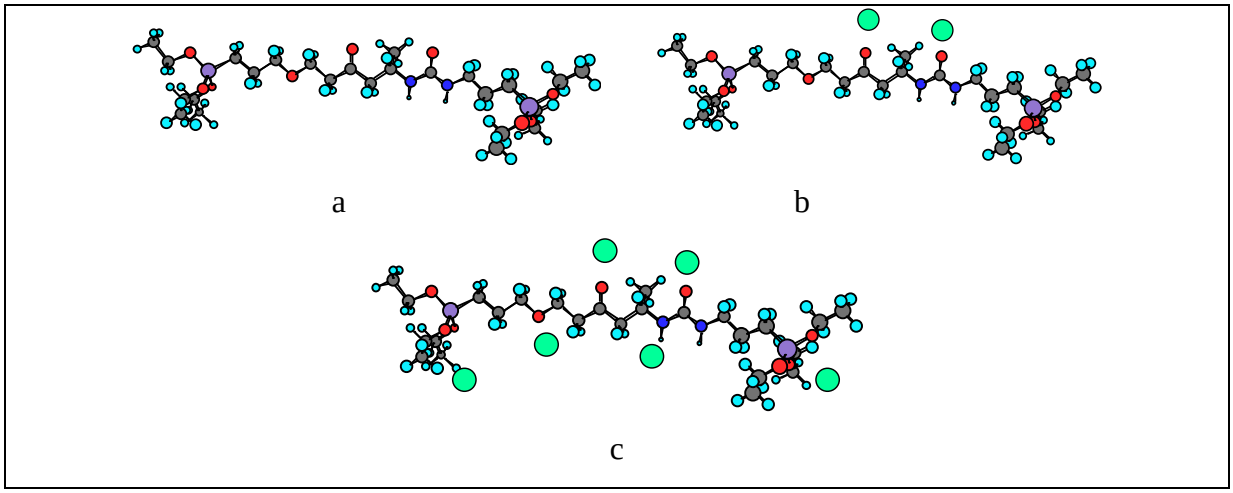


Figura 2.6.1.: *Estrutura da matriz híbrida de zircônio e silício obtida a partir de alcóxido de zircônio coordenado a ácido metacrílico e do híbrido U600.(a) híbrido U600; (b) matriz com baixa concentração de zircônio, onde o complexo (em verde) liga-se preferencialmente à regiões poliméricas; (c) matriz com alta concentração de zircônio, onde ocorre interação do complexo de Zr com regiões de siloxanos e formação de* ZrO_2 *na estrutura orgânica da matriz.*

As curvas de SAXS mostram ainda que, com o aumento do teor de zircônio, ocorre a diminuição do contraste entre as espécies ricas em silício e o restante da matriz. Espécies siloxanos são as responsáveis pela formação do pico inicialmente, pois possuem alta densidade eletrônica em relação à matriz. Com o aumento da concentração de zircônio observa-se a diminuição desse contraste. Portanto aqui também foi demonstrado que o zircônio está ligando-se na região polimérica, pois o zircônio possui alta densidade eletrônica e a diminuição do contraste indica que ele liga-se na região que tem baixa densidade eletrônica.

Por espectroscopia vibracional, observou-se que o aumento da quantidade de Zr provoca a diminuição do caráter amorfo do sistema, através da diminuição da intensidade das bandas referentes ao estado amorfo. Moléculas semi-rígidas tendem a formar regiões ordenadas, conferindo ao di-ureasil regiões de ordem com pequeno alcance, o que foi observado por SAXS. Nos difratogramas de raios X foi observada formação de picos correspondentes às fases cristalinas de zircônio, com o aumento do teor de zircônio nas amostras.

Foi observado ainda nas curvas de infravermelho que o zircônio provoca o aumento de estruturas correspondentes à siloxanos residuais. Quando se observam os espectros obtidos para os híbridos, é possível a identificação dessas bandas nas amostras com maior quantidade relativa de zircônio. Podem existir três efeitos. (i) o zircônio interage com os grupos N-H por estar se ligando nessa região; (ii) os compostos com mais zircônio possuem mais silanóis

residuais (não condensados) porque o zircônio reage com a água mais rapidamente que o silício; (iii) o ponto isoelétrico da sílica é ultrapassado modificando o favorecimento de reações de condensação para reações de hidrólise. A adição do zircônio desfavorece a formação de pontes de hidrogênio entre os grupos N-H do híbrido U600, entre os grupos uréia e poliéter. Isso se deve ao fato de haver menos N-H próximos com o aumento do teor de zircônio, tanto pela ocupação dessas regiões pelos átomos de zircônio, quanto pelo impedimento estérico causado pelo afastamento das cadeias.

O último indício importante para confimar que o zircônio liga-se tanto nas regiões ricas em silício quanto na região polimérica do híbrido relaciona-se com as bandas poliéter observadas nas curvas de infravermelho. O aumento da intensidade dessas bandas (que ocorre com o aumento do teor de Zr) é uma evidência de que existe coordenação com os oxigênios do tipo éter da cadeia polimérica provavelmente pela substituição de moléculas de água.

Em relação à heterocondensação Zr-O-Si, por espectroscopia vibracional na região do infravermelho não foi possível determinar se esta ocorreu ou não. A região correspondente a heterocondensação de Zr-O-Si, em aproximadamente 1080 cm^{-1}, é encoberta pela banda relativa à νCO. Mas as curvas de RMN de ^{29}Si mostram que não há heterocondensação Zr-O-Si.

Pelas curvas de RMN também pode ser observado que em todas as amostras, as espécies T_3 são predominantes, indicando que o processo de condensação favorece a formação de estruturas ramificadas em detrimento de estruturas lineares, como já reportado na literatura. O efeito catalítico do zircônio nas reações de condensação do silício também pôde ser observado por esses dados.

A estrutura assim obtida constitui-se de centros de silício dispersos com distâncias regulares, unidos por cadeias orgânicas que constituem o híbrido U600; nessa matriz, quando adicionado zircônio em baixa concentração, pode-se observar a diminuição do contraste de densidades eletrônicas na estrutura. A ligação do zircônio na matriz ocorre via região polimérica e não hé heterocondensação Zr-O-Si. A mesma matriz, quando contém alta concentração de zircônio apresenta uma estrutura mais compacta, com tendência a formação de nanocristais de ZrO_2, e maior variação na distância entre os centros espalhadores, que com alta concentração de zircônio são na verdade os centros de Zr contrastando com o resto do material.

CAPÍTULO 3.

LUMINESCÊNCIA.

A caracterização espectroscópica fornece informações importantes sobre a estrutura dos híbridos. Os híbridos "di-ureasis", como já descrito na introdução desta tese, apresentam como característica principal uma banda de emissão que cobre praticamente toda a região do visível do espectro eletromagnético quando excitados no UV. Neste capítulo serão apresentados resultados relativos a esta emissão de banda larga e também a emissão de compostos de Eu^{3+} (cloreto e um betadicetonato) e do corante rodamina 6G incorporados aos híbridos, bem como os efeitos observados devido a presença das nanopartículas de oxi-hidróxido de zircônio modificadas por ácido metacrílico [CARLOS *et. al.*, 2001a, 2003, 2004; FERREIRA *et. al.*, 1999, 2001; FU *et. al.*, 2004; GONÇALVES *et. al.*, 2004; MOLINA *et. al.*, 2005].

3.1. Híbridos U600-ZrAMA.

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos a temperatura ambiente utilizando-se um espectrofluorímetro SPEX Fluorolog F2121 com lâmpada de Xenônio contínua de 450W como fonte de radiação, monocromadores duplos SPEX modelo 1680 na excitação e emissão e fotomultiplicadora R928 Hamamatsu. As medidas de decaimento de emissão foram obtidas com os mesmos monocromadores utilizando-se lâmpada de Xe pulsada (5mJ/pulso de 3μs). As medidas foram processadas pelo fosforímetro SPEX mod. 19340.

O híbrido U600.

A figura 3.1.1 apresenta alguns espectros de emissão obtidos para o híbrido U600 para diferentes comprimentos de onda de excitação (λ_{EXC}) . Observa-se uma banda larga que cobre uma faixa apreciável da parte visível do espectro eletromagnético e que se desloca para comprimentos de onda maiores quando λ_{EXC} aumenta. A figura mostra também uma tentativa

de desconvolução da banda larga em componentes gaussianas. Em concordância com observações anteriores [ANDRÉ, 2002; CARLOS *et. al.*, 2000a, 2001a, 2001b; DAHMOUCHE, *et. al.*, 2001] uma das componentes ao redor de 530 nm não tem sua posição apreciavelmente alterada com a variação no λ_{EXC}. O deslocamento da banda larga para maiores comprimentos de onda conforme λ_{EXC} aumenta se deve principalmente ao deslocamento da segunda componente de 428 nm (para λ_{EXC}=310 nm) até 508 nm (para λ_{EXC}=450 nm).

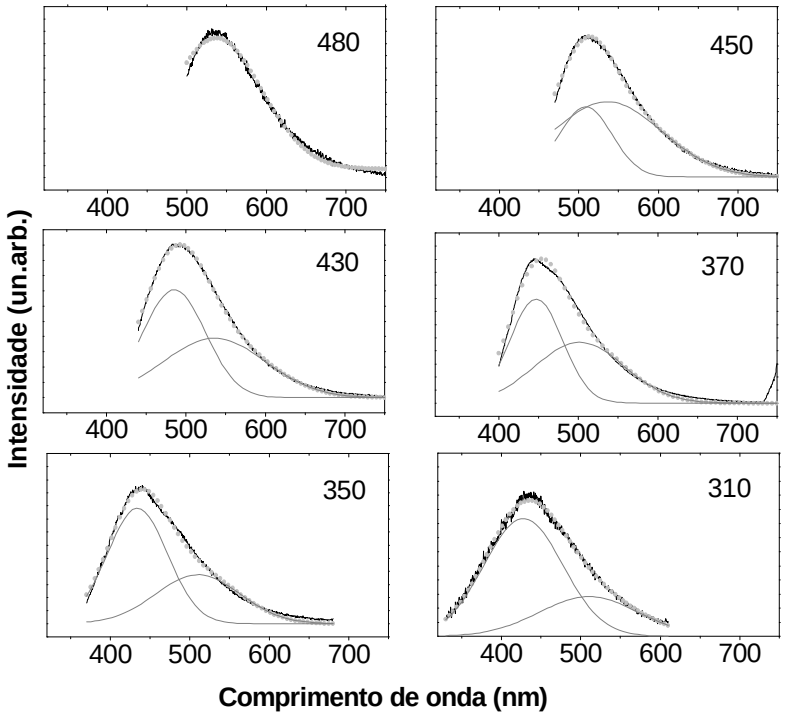


Figura 3.1.1*: Espectros de emissão obtidos para o híbrido U600. Os números indicam o comprimento de onda (nm) de excitação. A desconvolução em componentes gaussianas é discutida no texto.*

A figura 3.1.2 apresenta a posição do máximo para a componente gaussiana em função do λ_{EXC}. Observa-se que para valores de λ_{EXC} até aproximadamente 350 nm não há variação grande na posição da banda de emissão. Para maiores valores de λ_{EXC} a componente se desloca para menores valores de energia. Estes resultados estão em completo acordo com aqueles apresentados por Ferreira André [ANDRÉ, 2002] que estudou de maneira sistemática o processo. Processos de recombinação doador-aceitador parecem contribuir para o aparecimento da banda larga. A componente de menor energia está relacionada a grupos NH. A radiação induz processos de transferência de prótons gerando defeitos do tipo NH_2^+ e N^- [ANDRÉ, 2002]. A componente da banda que se desloca em função do λ_{EXC} é atribuída a defeitos de oxigênio que se formam à medida que as reações de hidrólise e condensação vão se processando para a formação de grupos siloxanos. Ferreira André observa ainda a relação

da posição desta banda com o tamanho dos domínios ricos em silício que pode ser determinado por SAXS como apresentado no capítulo 2 desta tese. O aumento do tamanho dos domínios está associado a um deslocamento da banda para menores energias e a observação experimental desse deslocamento reforça portanto a sua atribuição.

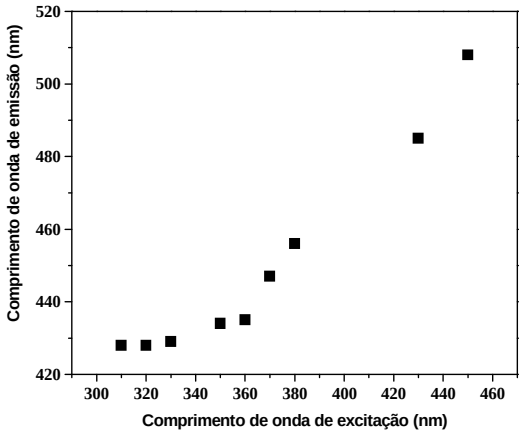


Figura 3.1.2: *Variação da posição de máximo da componente gaussiana de maior energia em função do comprimento de onda de excitação (λ_{EXC}).*

A figura 3.1.3 mostra os espectros de emissão obtidos para os híbridos U600-ZrAMA: Z15, Z50 e Z85 para diferentes comprimentos de onda de excitação. Observa-se essencialmente as mesmas características já observadas para a amostra U600 ou seja, com o aumento em λ_{EXC} a banda de emissão é deslocada para menores energias. O efeito da adição de ZrAMA é visível nos espectros obtidos para menores comprimentos de onda.

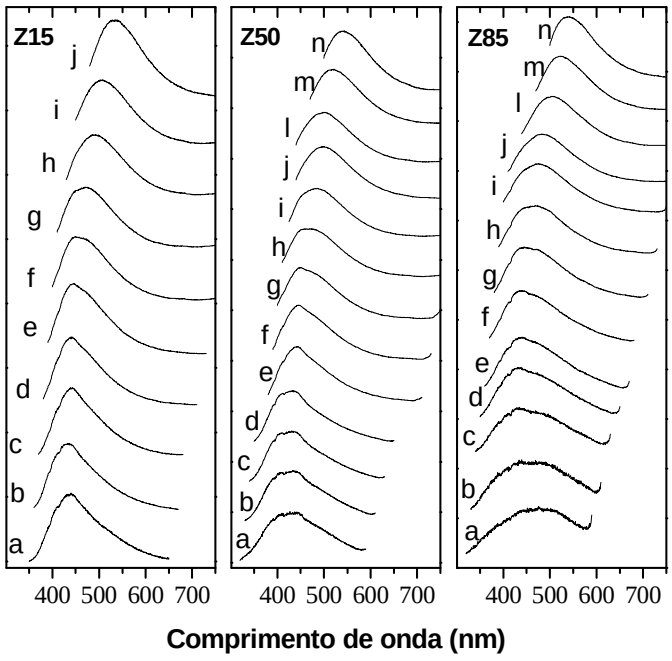


Figura 3.1.3: *Espectros de emissão obtidos para as amostras Z15, Z50 e Z75 para diferentes comprimentos de onda de excitação; para Z15, a=330, b=340, c=350, d=360, e=370, f=380, g=390, h=409, i=429, j=466nm; para Z50 e Z85, a=300, b=310, c=320, d=330, e=360, f=370, g=380, h=390, i=405, j=420, l=430, m=450, n=480nm.*

A figura 3.1.4 mostra os espectros obtidos para diferentes concentrações relativas de U600 e ZrAMA para um único comprimento de onda de excitação (λ_{EXC}=350 nm). O alargamento que ocorre com o aumento da concentração relativa de ZrAMA pode ser devido a um aumento na contribuição para emissão total da componente de menor energia ao redor de 480 nm ou a uma diminuição na contribuição para a emissão total da componente de maior energia ao redor de 430 nm

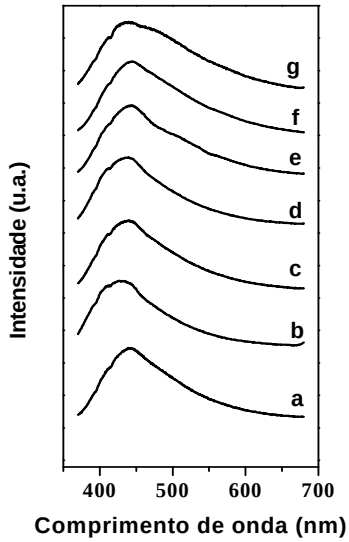


Figura 3.1.4: *Espectros de emissão obtidos sob excitação em 350 nm para: (a) U600; (b) Z15; (c) Z25; (d) Z40; (e)Z50; (f) Z60; (g) Z75; (h) Z85.*

3.2 Híbridos U600-ZrAMA-Eu^{3+}.

Os lantanídeos são os elementos da tabela periódica com número atómico variando 57 a 71, caracterizados por apresentarem em sua configuração eletrônica o preenchimento gradual dos orbitais 4f. Os espectros de absorção ou emissão nas regiões do infravermelho próximo, visível e ultravioleta apresentam em geral linhas finas e fracas devidas às transições eletrônicas dentro da camada 4f parcialmente preenchida. A proteção propiciada pelos elétrons mais externos 5s e 5p é responsável pela pequena interação dos orbitais f com o ambiente. Variações no ambiente em que o íon lantanídeo está localizado são em geral refletidas por pequenas variações nas energias de seus níveis eletrônicos.

A interpretação dos espectros eletrônicos pode fornecer informações sobre o campo dos ligantes ao redor dos íons lantanídeos, que são portanto utilizados como sonda estrutural. Nesse sentido o Eu^{3+} tem sido extensivamente utilizado devido principalmente aos seguintes fatos: (a) estados excitados ^5D_J (J = 0, 1, 2 e 3) são bem separados dos estados de menor energia ^7F_J, (J = 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6); (b) o nível emissor principal, $^5D_0$, e o estado fundamental,

$^7F_0$, são não-degenerados, levando a uma única transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ quando o íon Eu^{3+} ocupa um único sítio cristalográfico. Este fato facilita na interpretação dos dados espectrais e fornece informação na eventual existência de mais de um sítio de simetria ocupado pelo íon Eu^{3+}; (c) a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é usualmente dada como transição de referência devido ser permitida por mecanismo de dipolo-magnético, e consequentemente a intensidade da transição não é consideravelmente alterada por perturbação do campo cristalino; (d) longo tempo de decaimento para o nível $^5D_0$ (milisegundos) [BÜNZLI, *et. al.*,1989; BLASSE, 1994].

A figura 3.2.1 representa os principais níveis de energia do íon Eu^{3+}. As setas na figura representam os níveis a partir dos quais é possível de se observar luminescência.

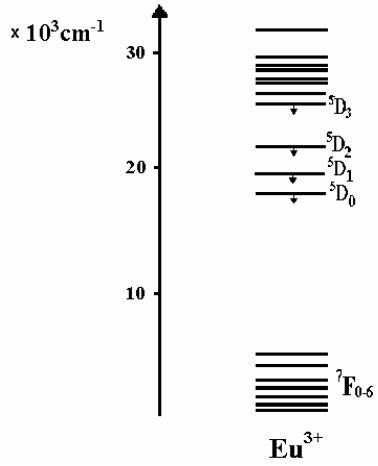


Figura 3.2.1: *Representação dos níveis de energia do íon* Eu^{3+}.

Os níveis de energia do íon livre podem ser descritos pela contribuição de três componentes ao Hamiltoniano de energia. Assim o Hamiltoniano do Campo Central (H_{Conf}) leva em conta a interação de cada um dos elétrons independentemente com o núcleo, e com restante dos elétrons do átomo, dando origem as diferentes configurações possíveis. Em seguida a repulsão intereletrônica (H_{re}) atua como perturbação na degenerescência das diferentes configurações dando origem aos termos espectroscópicos que na representação de momento angular são rotulados pelo símbolo ^{2S+1}L onde S e L são os momentos angulares totais de spin e orbital respectivamente. O Hamiltoniano de acoplamento spin-órbita (H_{SO}) atua perturbando a degenerescência dos termos levando aos níveis $^{2S+1}L_J$ onde J é o momento angular total. A figura 3.2.2 mostra um esquema com a ordem de grandeza destas diferentes perturbações. A figura mostra também o efeito do campo cristalino, ou seja, o potencial criado pelos átomos vizinhos e que pode quebrar a degenerescência dos níveis em até 2J+1 subníveis "Stark" se o número de elétrons f é par e J+1/2 subníveis se o número de elétrons f é ímpar.

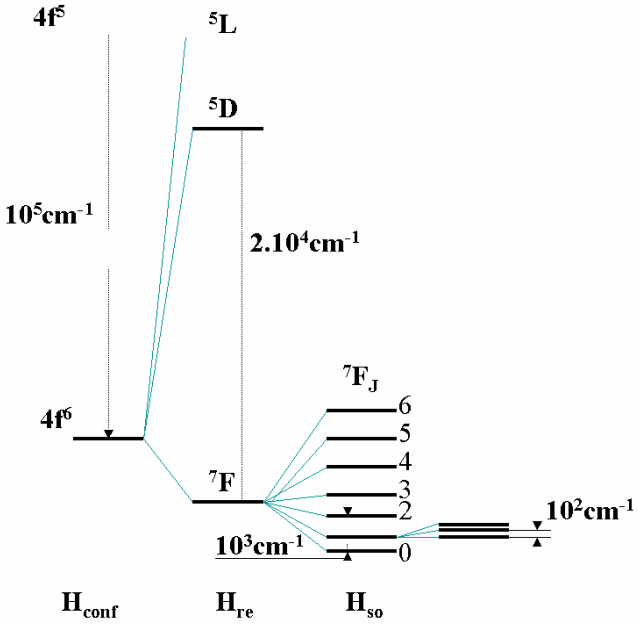


Figura 3.2.2: *Ordem de grandeza (valores aproximados) das energias associadas aos hamiltonianos originados da teoria da perturbação aplicada à configuração $4f^6$ do íon európio; conf= configuracional, re= repulsão eletrônica, so= spin-órbita*

Híbridos U600-ZrAMA-$EuCl_3$

A figura 3.2.3 apresenta alguns espectros de emissão obtidos para a solução aquosa de cloreto de európio e para as amostras obtidas pela adição da solução de Eu^{3+} ao sol Z50.

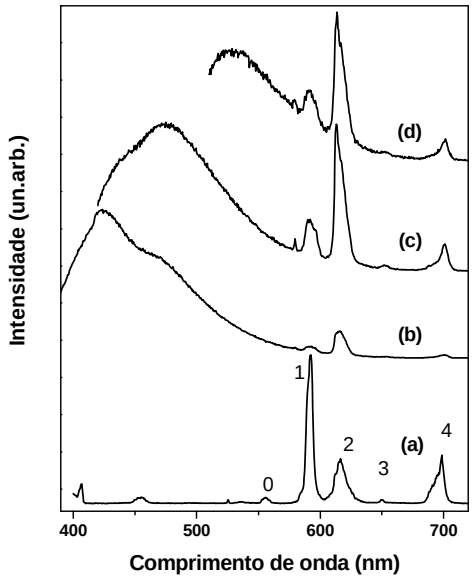


Figura 3.2.3: *Espectros de emissão obtidos para: (a) solução aquosa de Eu^{3+}; (b) sol Z50:Eu^{3+} λ_{EXC}= 345nm; (c) sol Z50 λ_{EXC}= 394nm e (d)sol Z50 λ_{EXC}= 464nm.*

O espectro da figura 3.2.3(a) da solução precursora foi obtido sob excitação em 394nm que corresponde a transição $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do Eu^{3+} (níveis de energia na Figura 3.2.2).

As bandas observadas correspondem a emissão a partir do estado excitado $^5D_0$ para os diferentes multipletes de mais baixa energia. Os números na figura correspondem aos valores de J dos diferentes níveis ^7F_J. A maior intensidade relativa é observada para a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ com máximo em 592,5nm. Como conhecido na literatura o espectro corresponde ao equilíbrio entre espécies de Eu^{3+} coordenadas a 8 e 9 moléculas de água num arranjo de alta simetria que faz com que a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ apresente baixa intensidade. Em geral considera-se a razão de intensidades entre as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como uma medida da assimetria da primeira esfera de coordenação do Eu^{3+}. Quanto maior este número mais afastado de uma simetria com centro de inversão está o sítio ocupado pelo íon metálico.

Em relação aos espectros obtidos para a matriz híbrida contendo Eu^{3+} (Figuras 3.2.3 b-d), da mesma forma que observado anteriormente para o híbridos U600 contendo Eu^{3+} [FERREIRA, *et. al.*, 2001; ANDRÉ, 2002; MOLINA, 2003a] a figura mostra uma banda larga devida a matriz conforme detalhado anteriormente, e as bandas relativamente mais finas atribuídas as transições do Eu^{3+}. Em relação ao observado para a solução aquosa, a relação de intensidades entre as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é invertida, ou seja, a transição $D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é a que apresenta maior intensidade. A interação entre o Eu^{3+} e a matriz híbrida é assim evidenciada.

A banda larga se desloca para menores energias na medida em que o comprimento de onda de excitação aumenta conforme observado para as amostras que não contém Eu^{3+}. Além disso, a intensidade relativa entre a banda de emissão da matriz híbrida e as bandas típicas do európio é fortemente dependente do comprimento de onda utilizado para excitação da amostra. As linhas do íon európio aparecem mais fortemente quando a excitação é feita em regiões de menores energias do espectro. A dependência da intensidade relativa entre banda larga e linhas do európio é provavelmente associada com a ativação e desativação de processos de transferência de energia entre centros doadores (matriz híbrida) e centros aceptores (íon európio) [FERREIRA, *et. al.*, 2001; ANDRÉ, 2002; MOLINA, 2003a]

A Figura 3.2.4 apresenta os respectivos espectros de excitação monitorados nos comprimentos de onda referentes aos máximos de emissão de cada espécie.

Para a solução aquosa (Figura 3.2.4(a)) observam-se linhas finas que podem ser atribuídas a transições a partir do estado fundamental $^7F_{0,1}$ para os estados excitados da configuração $4f^6$ (Figura 3.2.2). O máximo de excitação é observado em 394 nm que corresponde a transição $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$.

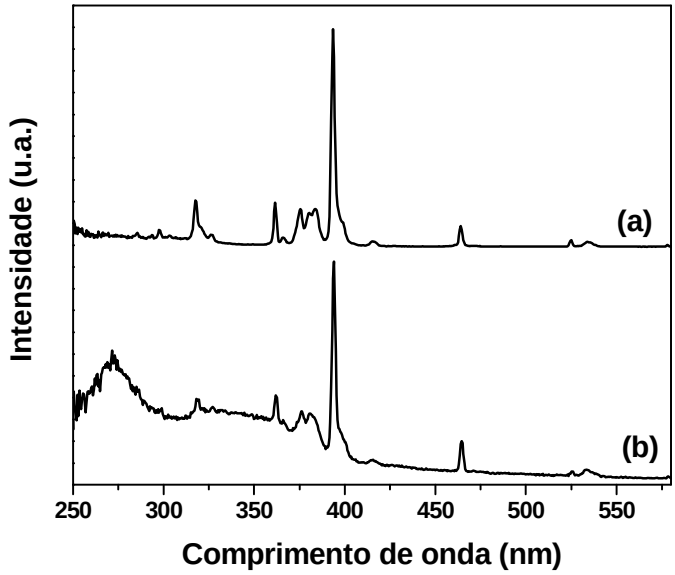


Figura 3.2.4: *Espectros de excitação do (a) solução de cloreto de európio em solução e (b) sol Z50:Eu^{3+}*

Para a amostra Z50 pode-se observar uma banda larga que se estende de 250 a 400 nm devido a excitação via matriz.

A figura 3.2.5 apresenta as curvas de decaimento obtidas para as amostras Z40, Z50 e Z60 com excitação em 394nm (transição $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) e a emissão em 612 nm (transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$).

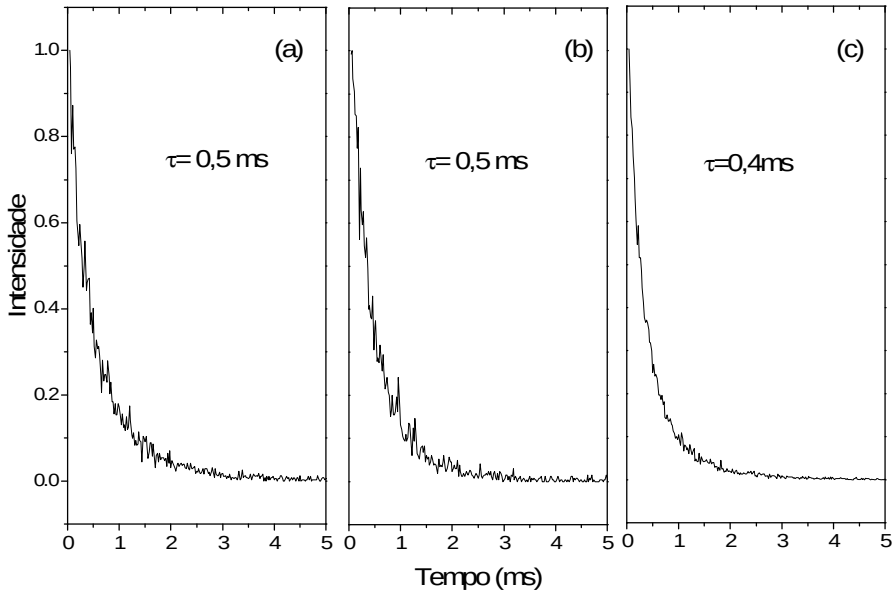


Figura 3.2.5: *Decaimento de emissão em função do tempo para (a) Z40:Eu^{3+}; (b) Z50:Eu^{3+} e (c) Z60:Eu^{3+} (λ_{EXC}=394 nm e λ_{EM}= 612 nm).*

As curvas não seguem um decaimento exponencial e por essa razão um tempo de vida médio foi obtido e é apresentado nas figuras. Em comparação com o valor de 0,18ms obtido

anteriormente [MOLINA, 2003a] para o híbrido U600 pode-se dizer que a presença de Zr^{4+} contribui para o aumento do tempo de vida.

Híbridos U600-ZrAMA-[Eu(TTA)$_3$.(H$_2$O)$_2$]

O complexo formado entre Eu^{3+} e o ligante tenoiltrifluoroacetonato (TTA) — diaquatris(tenoiltrifluoroacetonato)európio (III), $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$ — é conhecido desde os anos 60 [CHARLES, *et. al.*, 1965]. Este complexo exibe forte emissão de luz avermelhada quando excitado no UV e foi inclusive utilizado nos primeiros trabalhos propondo a utilização de soluções de complexos de Eu^{3+} em laser líquidos. A utilização de ligantes orgânicos quelantes como os beta-dicetonatos impede a interação entre o íon Eu^{3+} e as moléculas de água reduzindo as perdas de energia dos estados excitados via modos vibracionais. A forte absorção de luz no UV e a transferência de energia ligante $\rightarrow Eu^{3+}$ levam a sensibilização da emissão e este efeito é conhecido como efeito antena.

O ligante TTA foi preparado seguindo-se a metodologia descrita em [WHITE, 1976]. Foram dissolvidos 0,03 mol de tenoiltrifluoracetona em 75 mL de etanol e em seguida foram adicionados 0,03 mol de NH_4OH (dissolvidos em 30mL de água). A esta solução foi adicionado 0,01mol de $EuCl_3$ (dissolvidos em 120mL de água). O sistema foi deixado em repouso até se formar um sólido, que foi filtrado e seco a vácuo. Depois de seco o composto foi recristalizado em acetona, e lavado com pentano, em seguida seco novamente a vácuo e caracterizado.

A figura 3.2.6 apresenta os espectros obtidos para o complexo precursor e as amostras obtidas da incorporação do complexo à matriz híbrida.

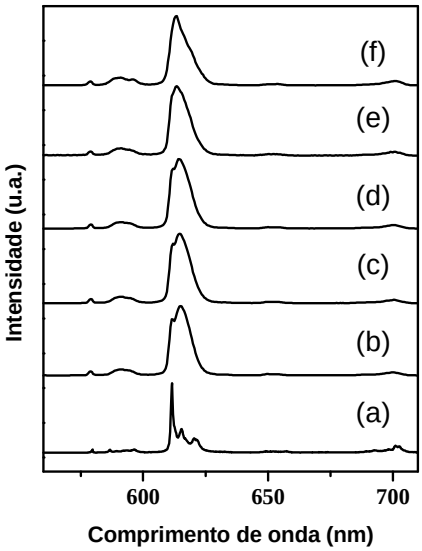


***Figura 3.2.6**: Espectros de emissão (λ_{EXC}= 350nm) (a) complexo [Eu(TTA)$_3$(H$_2$O)$_2$] puro e (b-f) híbridos dopados com Eu-TTA, sendo (b) Z15, (c) Z40, (d) Z50, (e) Z60 e (f) Z85.*

Para o complexo $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$ o espectro corresponde ao apresentado na literatura para este composto. A emissão é dominada pela transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ que aparece desdobrada com máximos 611,5, 615,4 e 621 nm. Na estrutura deste complexo os íons Eu^{3+} são coordenados por 8 átomos de oxigénio dispostos num antiprisma quadrado distorcido [WHITE, 1976]. A intensidade pronunciada observada para a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ tem sido interpretada como devida a contribuição importante do mecanismo de acoplamento dinâmico causado pela elevada polarizabilidade do ambiente químico, composto dos ligantes betadicetonatos e água [MALTA *et. al.*, 1997].

Na figura 3.2.6(b-f) são apresentados os espectros obtidos para as amostras híbridas. Observa-se principalmente o alargamento das bandas em relação ao complexo precursor sugerindo uma distribuição de sítios para o íon Eu^{3+} resultantes portanto da interação do complexo com a matriz.

A figura 3.2.7 apresenta os espectros de excitação obtidos para as mesmas amostras.

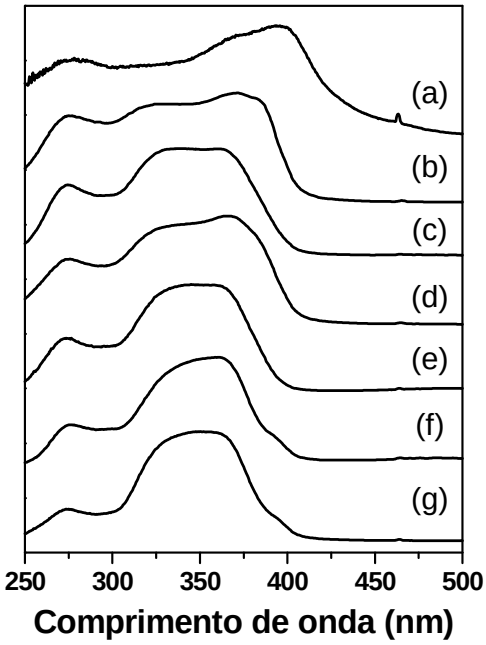


Figura 3.2.7: *Espectros de excitação (a)[$Eu(TTA)_3(H_2O)_2$], e materiais dopados com o complexo: (b) híbrido U600, (c) Z15, (d) Z40, (e)Z50, (f) Z60, (g) Z85, com emissão fixada em 614nm.*

Para o complexo $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$ (Figura 3.2.7a) o espectro é dominado por uma banda larga que se extende do UV até o visível. As bandas finas referentes a transições dentro da configuração $4f^6$ são encobertas pela banda larga. Uma banda fina é ainda observada em 464 nm e um multiplete de baixa intensidade relativa na região de 530nm. A banda larga é atribuída a absorção da radiação incidente pelos ligantes TTA. O processo é seguido de transferência de energia para o Eu^{3+} e a forte emissão no vermelho (efeito antena). Quando o

complexo é incorporado aos híbridos a banda larga no UV é modificada, sugerindo a interação com a matriz. Juntamente com a banda larga também são observadas as linhas finas atribuídas a transições do nível fundamental $^7F_0$ e os estados excitados da configuração $4f^6$.

Como pode-se observar, o espectro de excitação do híbrido U600 dopado com $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$ é deslocado para comprimentos de onda menores em relação ao complexo puro. Com a adição de ZrAMA há um aumento da contribuição relativa da componente da banda na região de 350 nm.

Em todos espectros de excitação observa-se a banda larga e linhas finas do Eu^{3+} referentes a transições para os níveis $^5D_2$ e $^5L_6$. A intensidade relativa entre a banda larga e as linhas do Eu^{3+} podem em princípio ser tomada como uma medida da eficiência do processo de transferência de energia ligantes-Eu^{3+}. Nesse sentido a eficiência aumenta quanto maior a quantidade relativa de Zr^{4+}.

Em trabalhos anteriores o efeito do híbrido U600 nas propriedades de emissão deste complexo foram estudadas [MOLINA, 2003a; MOLINA *et. al.*, 2003b]. Verificou-se intensificação da emissão devido a substituição das duas moléculas de água da primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} por átomos de oxigénio tipo éter da matriz.

A banda larga de emissão referente a matriz híbrida não é observada sugerindo que a presença do complexo de Eu^{3+} leve a supressão desta transição.

Tempo de vida

Os tempos de decaimento do estado excitado $^5D_0$ do íon európio foram medidos para diferentes amostras variando-se a concentração de zircônio. A excitação foi realizada em 394nm e a emissão em 612nm. Os gráficos obtidos são mostrados na figura 3.2.8:

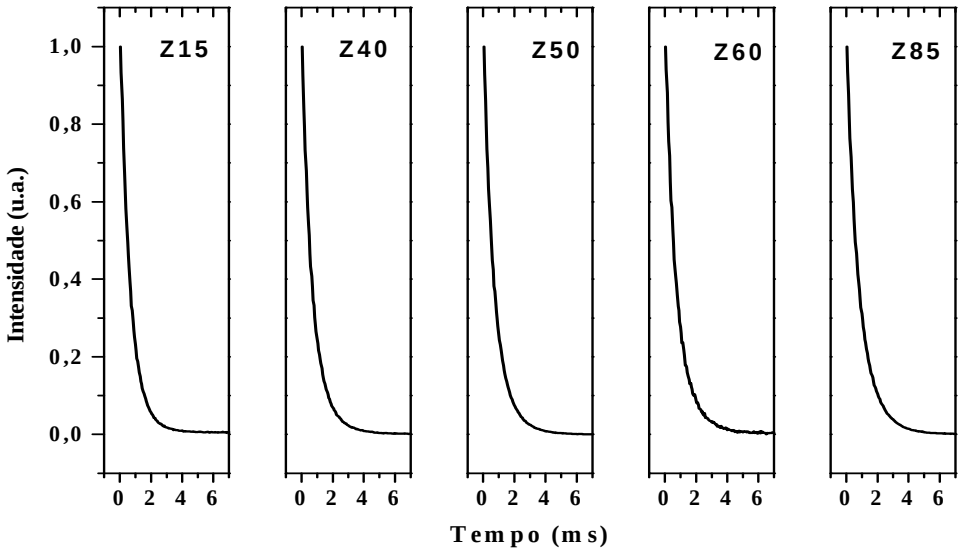


Figura 3.2.8: *Curvas de decaimento do estado excitado $^5D_0$ dos íons európio contidos nas amostras indicadas.*

As curvas apresentam decaimento exponencial de primeira ordem até o tempo de 2,5ms indicado no eixo x da figura 3.2.8. A partir desse tempo a curva apresenta comportamento exponencial, mesmo em escala logarítmica, o que indica a presença de diferentes sítios para o íon európio, com diferentes tempos de vida. O comportamento da curva varia com o aumento da concentração de zircônio nas amostras. Para amostras mais concentradas, a curva de decaimento tende a uma reta quando a escala é logarítmica, indicando a diminuição do número de sítios.

Os tempos de vida foram calculados considerando-se a média dos tempos de vida, através da determinação da área sob a curva. As curvas não apresentam decaimento exponencial e da mesma forma que para as amostras contendo cloreto de Eu^{3+} um tempo médio pôde ser calculado. A tabela 3.2.1 apresenta os resultados. Há um aumento no valor do tempo de vida com o aumento na concentração relativa de Zr^{4+}

Tabela 3.2.1: Valores de tempo de vida médio obtidos para os híbridos contendo o complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

amostra	τ exp (ms)
Z15	0,70
Z40	0,72
Z50	0,73
Z60	0,79
Z85	0,85

Os tempos de vida podem ser não exponenciais não apenas devido à presença de diferentes sítios ao redor do íon európio, mas também por causa do processo de retrotransferência de energia, que altera artificialmente o tempo de vida.

Eficiência quântica (η).

O tempo de vida de estado excitado é obtido de medidas experimentais de decaimento de luminescência, ou seja, a curva de decaimento da intensidade da emissão em função do tempo depois de cessada a excitação. Se um estado excitado (j) possui uma população correspondente a Nj_0 (número de espécies no estado excitado, no tempo t=0), e cada espécie emitindo um fóton por emissão espontânea decai para o estado fundamental através de um processo de primeira ordem, pode-se descrever a velocidade de despopulação como:

$$\frac{dN_j}{dt} = -kN_{j0} \qquad \text{(eq. VIII)}$$

ou

$$N_{jt} = N_{j0}e^{-k_j t} \qquad \text{(eq. IX)}$$

A intensidade de emissão é diretamente proporcional ao número de espécies no estado excitado e então a equação torna-se:

$$I_{j(t)} = I_{j(0)} e^{-k_j t} \qquad \text{(eq. X)}$$

onde:

$I_{j(t)}$ = intensidade de emissão no tempo t

$I_{j(0)}$ = intensidade de emissão no tempo t=0

k_j = constante de velocidade do decaimento

O inverso da constante de velocidade, k_j, é o tempo de vida do estado excitado τ, ou seja o tempo decorrido para que a intensidade de emissão decaia a 1/e do valor inicial.

$$\tau = \frac{1}{k_j} \qquad \text{(eq. XI)}$$

Se o único mecanismo envolvido na desexcitação do estado excitado j for o de emissão radiativa, a constante de velocidade k na expressão acima será dada exatamente pelo coeficiente de emissão espontânea de Einstein A(i,j). O inverso do coeficiente de emissão espontânea é conhecido como tempo de vida radiativo, τ_{RAD}.

Na prática entretanto, todos processos que contribuam para a despopulação do estado excitado (processos não radiativos- $k_{N\text{-}RAD}$ e processos de transferência de energia- k_{TE}, por exemplo) estarão incluídos no valor experimental de k, somados ao decaimento puramente radiativo. Se de alguma forma consegue-se separar os diferentes mecanismos contribuindo para a constante de decaimento algumas informações importantes sobre o sistema em estudo podem ser obtidas.

A comparação do tempo de vida experimental com aquele obtido pelo inverso da probabilidade de transição radiativa, ou coeficiente de emissão espontânea de Einstein, é uma medida da eficiência quântica η do nível ($\eta = \tau_{EXP}/\tau_{RAD}$). No caso do Eu^{3+} o coeficiente de emissão espontânea pode ser facilmente obtido a partir dos espectros de emissão.

A intensidade integrada, I(i,j), de cada banda de emissão referente a transição entre estados i e j é dada por:

$$I = h\upsilon A_{0\text{-}J} \approx S \qquad \text{(eq. XII)}$$

onde a intensidade I(i,j) é a intensidade da banda, *h* é a constante de Planck , υ é o número de onda da transição e S é a área da banda

Para as transições a partir do nível $^5D_0$ do Eu^{3+} tem-se:

$$I_{0\text{-}J} = h\upsilon_{0\text{-}J} A_{0\text{-}J} \qquad \text{(eq. XIII)}$$

onde J refere-se aos níveis ^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6).

Os coeficientes de emissão espontânea podem ser obtidos da relação de áreas entre as bandas de um espectro de emissão:

$$\frac{S(0,J)}{S(0,1)} = \frac{A(0,J)h\overline{\upsilon}(0,J)}{A(0,1)h\overline{\upsilon}(0,1)} \quad \text{(eq. XIV)}$$

onde A(0-J) é o coeficiente de emissão espontânea para a transição $^5D_0$-^7F_J, S são as áreas, υ é o baricentro da banda desejada (em cm^{-1}). A avaliação de intensidades absolutas a partir de espectros de emissão é difícil uma vez que a emissão é isotrópica. O cálculo é facilitado pelo fato que no espectro de emissão do Eu^{3+} existe uma transição que ocorre pelo mecanismo de dipolo magnético ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ em aproximadamente 590 nm). É talvez a única transição, entre todas as outras transições observadas nos espectros de todos os lantanídeos, que tem este caráter. Todas as demais ocorrem por mecanismo de dipolo elétrico ou apresentam contribuição dos dois mecanismos. O fato importante é que sendo uma transição de dipolo magnético a intensidade da banda observada experimentalmente não deve depender do ambiente químico onde se encontra o Eu^{3+}. Esta banda pode então ser usada como uma referência interna para o cálculo de intensidades e coeficientes de emissão.

O coeficiente de emissão espontânea de Einstein pode ser diretamente obtido do coeficiente calculado no vácuo e o índice de refração, n ($A_{01}=15.n^3$). Desta forma o valor de 34,4 s^{-1} é obtido para A_{01} em água.

De posse de todos os A(0,J) pode-se obter o coeficiente de emissão espontânea total para o nível $^5D_0$, que será dado por:

$$A_T = \Sigma\, A(0,J) = A(0,0) + A(0,1) + A(0,2) + A(0,3) + A(0,4) \quad \text{(eq. XV)}$$

Como não são observadas experimentalmente as bandas referentes às transições $^5D_0$-$^7F_{5,6}$, os valores de A(0,5) e A(0,6) podem ser considerados muito pequenos. O tempo de vida radiativo, τ_{RAD}, será dado pelo inverso do coeficiente de emissão espontânea total:

$$\tau_{RAD} = \frac{1}{\sum_J A(0,J)} \quad \text{(eq. XVI)}$$

Assim, pode ser obtida a eficiência quântica de emissão para o estado excitado, que é a razão entre o tempo de vida experimental e o tempo de vida radiativo:

$$\eta = \tau_{EXP} / \tau_{RAD} \quad \text{(eq. XVII)}$$

Considerando-se aproximação de que a contribuição não-radiativa para o decaimento seja devida somente à transferência de energia para os osciladores OH de moléculas de água, pode-se estimar a partir de medidas de tempo de vida, o número de moléculas de água presentes na primeira esfera de coordenação do Eu^{3+}.

No método de Horrocks determina-se o tempo de vida em soluções aquosas e em soluções de água pesada (D_2O). Analisando os resultados obtidos para compostos com estrutura conhecida Horrocks observou que a diferença nos valores obtidos podia ser correlacionada ao número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do Eu^{3+}. Em água o tempo de vida do estado $^5D_0$ é igual a 0,12±0,01 ms. Em D_2O obtém-se 3,20±0,01 ms. A fórmula empírica obtida por Horrocks é:

$$q = 1.05\left[\frac{1}{\tau(H_2O)} - \frac{1}{\tau(D_2O)}\right] \qquad \text{(eq. XVIII)}$$

onde q é o número de moléculas de água, $\tau(H_2O)$ é o tempo de vida (ms) em água, correspondente ao tempo experimental, e $\tau(D_2O)$ é o tempo de vida em D_2O, correspondente ao tempo de vida radiativo. Recentemente uma correção da fórmula foi proposta pelo próprio Horrocks:

$$q = 1.11\left[\frac{1}{\tau_{\exp}} - \frac{1}{\tau_{rad}} - 0.31\right] \quad \text{(eq. XIX)}$$

Os resultados dos tempos de vida experimentais e teóricos, eficiência quântica e o cálculo do número de moléculas de água são apresentados na tabela 3.2.1, em função da concentração de zircônio nas amostras:

Tabela 3.2.1: Tempos de vida experimentais e teóricos, eficiência quântica e o cálculo do número de moléculas de água para os híbridos

amostra	τ exp (ms)	τ rad (ms)	η (%)	nº moléculas de água (± 1,0)
U600	0,57*	0,96	59	0,4
Z15	0,70	1,04	67	0,2
Z40	0,72	1,20	60	0,3
Z50	0,73	1,22	59	0,3
Z60	0,79	1,49	53	0,3
Z85	0,85	1,54	55	0,2

* [MOLINA, 2003A]

A quantidade de água em todas as amostras, segundo os cálculos realizados é de no máximo 1 molécula de água na esfera de coordenação do íon európio, Os resultados sugerem que a adição de zircônio no híbrido U600 contribui para a diminuição da quantidade de água e portanto, para o aumento da eficiência de emissão.

CAPÍTULO 4.

APLICAÇÕES.

Materiais fotossensíveis são obtidos com a utilização de precursores que contenham grupos epoxi, como o GLYMO ou GPTS (γ-glicidiloxipropiltrimetoxissilano) ou grupos acrilato , como o MAPTS ou MPTS (γ- metacriloxipropiltrimetoxissilano). Esses grupos, quando submetidos a radiação UV, na presença de um fotoiniciador, podem levar a reações de polimerização e portanto à densificação do material. A iluminação por luz ultravioleta torna o material solúvel em alguns solventes e portanto é possível também criar padrões em filmes e dispositivos para a fotônica [SCHMIDT, 1994].

Na literatura siloxanos modificados por grupos acrilato ou epoxi são utilizados juntamente com suspensões de nanopartículas de zircônio ou titânio modificadas por diferentes acrilatos para a obtenção de materiais fotossensíveis. Outros materiais podem ser adicionados durante a preparação de compostos pelo processo sol-gel, como moléculas orgânicas contendo grupamentos especiais, moléculas do tipo β-dicetonas ou íons emissores de luz, pois o processo de densificação ocorre a baixas temperaturas.

Os híbridos orgânicos-inorgânicos preparados contendo diferentes relações molares Zr:Si foram estudados em relação à fotossensibilidade, utilizando-se diferentes processos e diferentes fontes de luz. A partir dos filmes preparados, foram realizados estudos para obtenção de redes de difração e laseres DFB.

É importante salientar que as medidas que serão apresentadas em relação à eficiência de difração não devem ser consideradas em relação aos valores absolutos obtidos. As condições experimentais utilizadas nas medidas não foram otimizadas, o que provoca um resultado significativamente abaixo dos resultados mostrados na literatura tanto para polímeros quanto para materiais híbridos. Os resultados são apenas qualitativos e comparativos de uma amostra em relação à outra, sob as mesmas condições.

Redes de difração.

Redes de difração são modulações periódicas permanentes seja do índice de refração, seja da espessura, ao longo de uma fibra ou superfície transparente ou refletora, e que podem ser formadas pela irradiação de luz UV sobre um material fotossensível (método holográfico) [FERRARO *et. al.*, 2002; PETERS *et. al.*, 2000]. Estas redes podem ser obtidas através da impressão de um padrão em um material fotossensível, onde a parte iluminada pode ter sua *solubilidade* diferente da parte não iluminada. Após a remoção da parte solúvel, uma nova camada recobre a rede e tem-se a variação do índice de refração entre os dois depósitos. Outros materiais que modificam suas propriedades que não a solubilidade também podem ser utilizados, e a rede é obtida apenas com a gravação por fonte de luz, sem a necessidade de remoção de material. O processo de remoção da parte não exposta à luz pode ser evitado desde que haja a formação de um gradiente de índice. A impressão pode ser feita através de máscaras ou feixes de laser em interferência, criando o padrão desejado.

Uma rede de difração pode ser construída no próprio filme F, depositado no substrato S, e pode ser utilizada para acoplar o feixe incidente com potência P_{in} no interior do guia de onda (figura 4.1(a)). Uma segunda rede de difração pode ser construída para a retirada do feixe do guia e seu direcionamento para outro ponto do circuito óptico (Figura 4.1(b)).

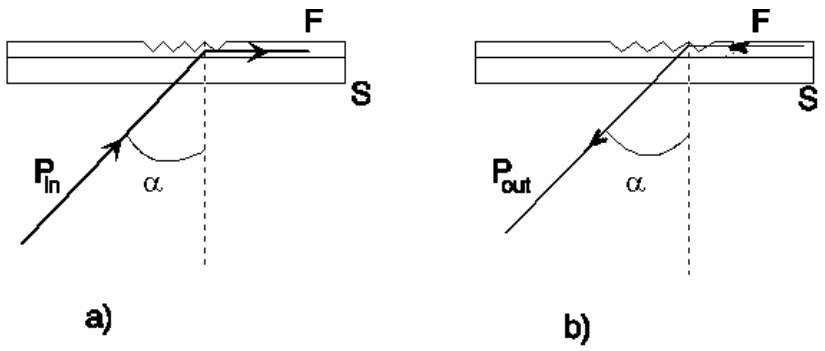


Figura 4.1: *Esquema de acoplamento de um feixe de luz incidente sobre um guia de onda planar na superfície do qual foi construída uma rede de difração. (a) acoplamento do feixe do exterior para dentro do guia. (b) acoplamento do feixe do guia para o exterior.*

Na literatura, diversos trabalhos têm sido publicados em relação à obtenção e utilização de redes de difração. Gangopadhyay [GANGOPADHYAY, 2004] apresentou resultados da utilização de redes de Bragg em fibras como sensores de vibração, substituindo-se materiais piezelétricos. Rao [RAO, 1999] apresenta também resultados da aplicação de redes de Bragg em fibras como sensores. Resultados do uso de redes de Bragg em fibras e

como aplicações em laseres DFB também são apresentados por Canning [CANNING, *in press*]. Em 1995, Tennant e colaboradores. [TENNANT *et. al.*, 1995] obtiveram redes pelo processo de litografia, utilizando-se máscaras. Makovetsky e colaboradores [MAKOVETSKY, *et. al.*, 2005] obtiveram redes de Bragg em filmes de AgCl-Ag através da irradiação por laser polarizado. Redes reversíveis, em relevo sobre filmes de azo-corantes, foram obtidas através de holografia por Fiorini [FIORINI *et. al.*, 2000]. Messaddeq e colaboradores [MESSADDEQ, *in press*] obtiveram redes de difração utilizando-se o espelho de Lloyd em amostras vítreas de $Ga_{10}Ge_{25}S_{65}$. Freschi e colaboradores [FRESCHI *et. al.*, 2002] obtiveram redes em fotorresinas através da superposição de padrões holográficos em processos de multiexposição.

Como pode ser observado, a variedade de materiais e metodologias utilizadas para a obtenção de redes e outros padrões em materiais como fibras e filmes têm aumentado o interesse na aplicação e no estudo desses fenômenos. O trabalho aqui apresentado mostra a obtenção de redes de Bragg por diferentes métodos já conhecidos visando aplicações do hibrido U600 como material base no estudo de fontes de microlaseres ou lasers DFB.

Laser DFB (distributed feedback).

Laser DFB ou laser de ganho distribuído pode ser obtido quando um meio possuiu uma periodicidade induzida, que seleciona o comprimento de onda que pode existir naquele meio. As ondas que estão se propagando em fase com a periodicidade do meio são amplificadas em detrimento da perda de energia das outras ondas. Essas ondas que estão em fase são as que participam da emissão estimulada, obtida através da presença de um composto emissor de luz. A figura 4.2 ilustra esse fenômeno:

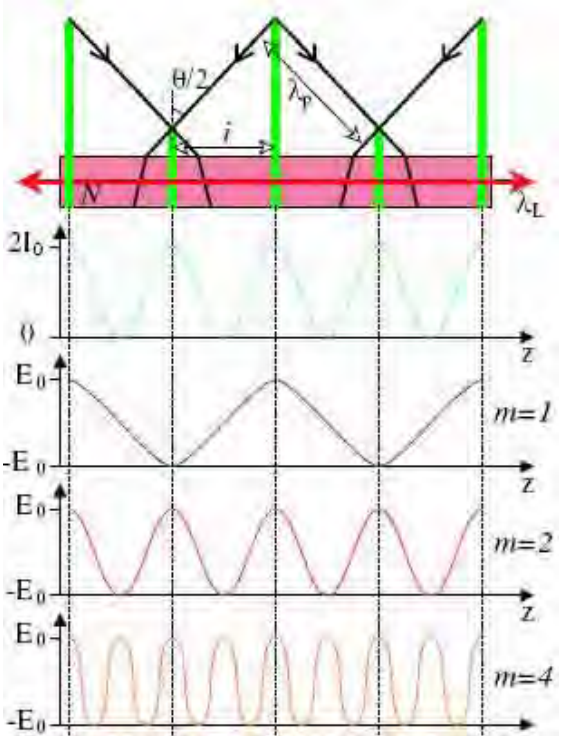


Figura 4.2: *Princípio da retroação distribuída: o meio (índice N) possui uma periodicidade representada no gráfico $2I_0$ x z; as curvas m=1, 2 e 4 representam o campo elétrico das ondas de ordem m que podem se propagar nesse meio [extraído de GOUDKET, 2004].*

4.1. Redes de difração por litografia: lâmpada.

A obtenção de redes permanentes por litografia foi realizada na Unicamp, no Instituto de Física Gleb Wataglin (IFGW) no laboratório da profa. Dra. Lucila Cescato. As redes de difração foram obtidas a partir de máscaras posicionadas em contato com as amostras e iluminadas com uma lâmpada de Hg (λ~350nm) por 30 minutos, com potência de 15mW/cm^2, como mostra a figura 4.1.1:

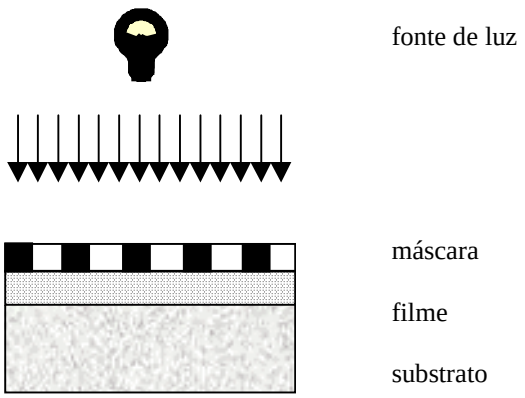
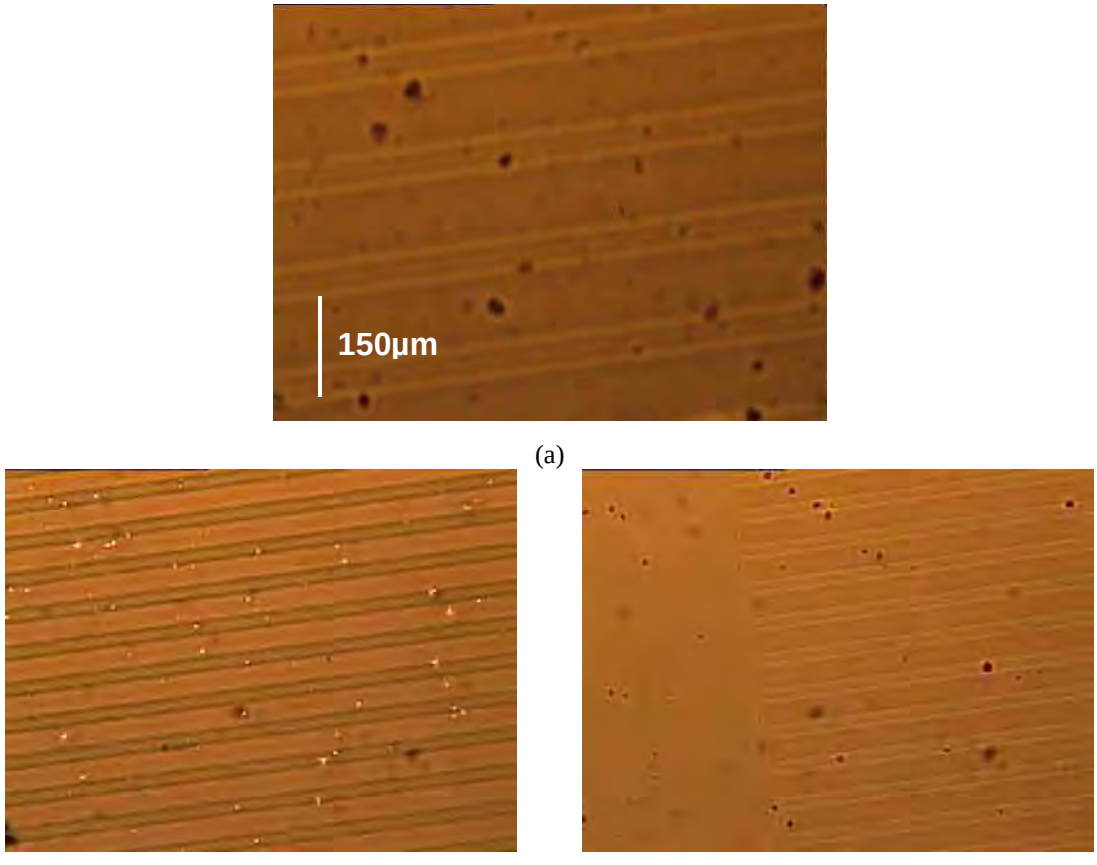


Figura 4.1.1: *Representação do experimento de exposição das amostras sob lâmpada de Hg utilizando-se máscaras.*

As amostras testadas foram as da série Z50, e apresentaram aquecimento em função da potência e do tempo de exposição da lâmpada. Para verificar se a variação da temperatura era o fator responsável pela gravação das redes, algumas amostras foram aquecidas antes da exposição na luz UV. Não houve alteração perceptível em relação às amostras anteriores, portanto foi verificado que a temperatura não era responsável pela formação das redes. As amostras foram ainda aquecidas após a gravação das redes, para verificar se poderiam ser apagadas, e não houve alteração, as redes permaneceram inalteradas. Outras redes foram gravadas por cima das mesmas amostras, a 90º uma da outra, para verificar se uma segunda gravação apagaria a primeira. Tanto a primeira quanto a segunda rede permaneceram nas amostras; as redes obtidas foram do tipo permanentes.

A qualidade dessas redes gravadas e as medidas da altura do relevo formado foram determinadas. A qualidade foi verificada por microscopia óptica (IQ-UNESP da Unesp) e pela medida de eficiência relativa de difração (a eficiência é a porcentagem de iluminação incidente que é difratada para formar a imagem) A figura 4.1.2 mostra o aspecto das redes obtidas:



(a)

(b) (c)

***Figura 4.1.2**: Microscopia óptica das redes de difração de uma amostra, obtidas por litografia: as escalas são idênticas nas figuras (a), (b) e (c), variando-se apenas o aumento.*

Para as medidas de eficiência de difração foi utilizado um laser He-Ne cujo feixe foi posicionado através da rede gravada, e as intensidades das ordens 0, +1 e -1 (respectivamente I_o, I_{+1} e I_{-1}) foram medidas (figura 4.1.3):

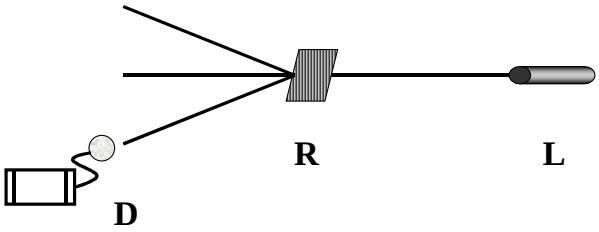


Figura 4.1.3: *Representação da medida de eficiência de difração por transmissão: laser He-Ne (L), rede de difração gravada no filme (R) e detector posicionado nas ordens +1 e -1 (D).*

Os resultados para amostras da série Z50 são apresentados na tabela 4.1.1:

Tabela 4.1.1: Potências dos feixes de laser medidas nas ordens de difração de uma rede.

	I_o	I_{+1}	I_{-1}	Eficiência relativa*
difração por transmissão	3,66μW	1.50nW	1,87nW	0,05%
difração por reflexão (após recobrimento com alumínio)	2,54μW	10,40nW	14,90nW	0,50%

* a eficiência foi calculada utilizando-se a média entre as ordens +1 e -1; a variação entre essas ordens deve-se ao fato da oscilação do laser.

Os resultados obtidos estão em acordo com os encontrados na literatura para a primeira ordem de difração em materiais contendo grupamentos acrilato. São encontrados valores em torno de 0,01% em ciano-azobenzeno polimetacrilato ou PC6 [RODRIGUES *et. al.*, 2006] e entre 0,01-0,2% para polímeros do tipo polifenilvinileno [KREBS *et. al.*, 2006].

O recobrimento com alumínio confirma que a rede formada apresenta alteração no relevo, e não apenas alteração de índice de refração, visto que continua a existir difração após o recobrimento da superfície da rede. Para estimar a altura da rede formada, utiliza-se um cálculo [MENDES *et. al.*, 1984] onde são necessários os parâmetros da máscara (relação de tamanho da parte clara e da parte escura) e da amostra (índice de refração e espessura), além dos valores de I_o e I_n. Os parâmetros são indicados na figura 4.1.4:

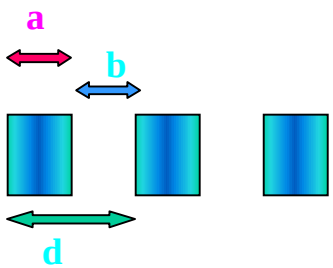


Figura 4.1.4: *Parâmetros da máscara: a = tamanho da parte escura; b = tamanho da parte clara; d = tamanho da parte escura+clara.*

O cálculo da modulação é realizado a partir da fórmula:

$$\cos(2\sigma) = 1 - \frac{I_n / I_0}{2(a/d)^2 . sinc^2(N.a/d) + (I_n / I_0).2.(1 - a/d) - (a/d)} \qquad \text{(eq. XX)}$$

onde:

2σ = modulação;

sinc x = (sen(x))/x em radianos;

I_n e I_0 = intensidade das ordens de difração.

A Modulação é o processo onde um sinal principal (portadora) tem sua forma alterada, em freqüência, fase ou amplitude, através de um sinal secundário (moduladora). Neste caso, o laser tem sua forma alterada pelo padrão da rede de difração. O cálculo da modulação, ou seja, a maneira pela qual a onda se adapta aos padrões da rede para que haja difração, permite encontrar o valor da altura (*h*) do relevo da rede:

$$2\sigma = \frac{2\pi}{\lambda} . \Delta n . h \qquad \text{(eq. XXI)}$$

onde:

λ = comprimento de onda do laser usado para media a difração (a unidade de λ é a mesma de h);

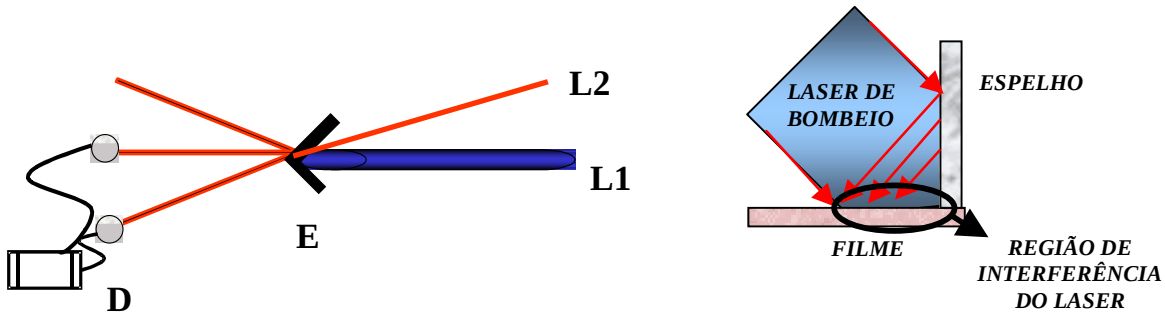
Δn = diferença de índice de refração entre a parte iluminada e a não iluminada;

h = altura do relevo.

O valor da altura foi obtido para uma das amostras. Os parâmetros utilizados foram: I_1/I_0 = 0,0084, máscara com a/d=1/2, Δn=0,529 e λ=633nm. A altura determinada do relevo da rede de difração foi de 5,5 nm.

4.2. Redes de difração por holografia: laser contínuo.

A obtenção de redes de difração com laser contínuo foi realizada no Instituto de Física da USP - São Carlos, no laboratório do prof. Dr. Máximo Siu Li. Foram realizados experimentos com um laser de kriptônio multiline no UV com λ=337,5 350,7 e 356,4nm, em três séries de amostras: Z85, Z50 e Z15 onde as redes de difração foram gravadas utilizando-se uma montagem simplificada do Espelho de Lloyd. Um laser He-Ne foi utilizado para acompanhar a formação da rede em tempo real (figura 4.2.1):



(a) (b)

Figura 4.2.1: *Representação (a) da medida de eficiência de difração em função do tempo (onde L1=laser no UV, L2=laser He-Ne, E=espelho de Lloyd e D=detector) e (b) detalhe do espelho de Lloyd.*

Tanto a intensidade dos feixes difratados de ordem zero quanto os de ordem 1 foram coletados durante toda a medida, e os gráficos de eficiência de difração em função do tempo são apresentados na figura 4.2.2:

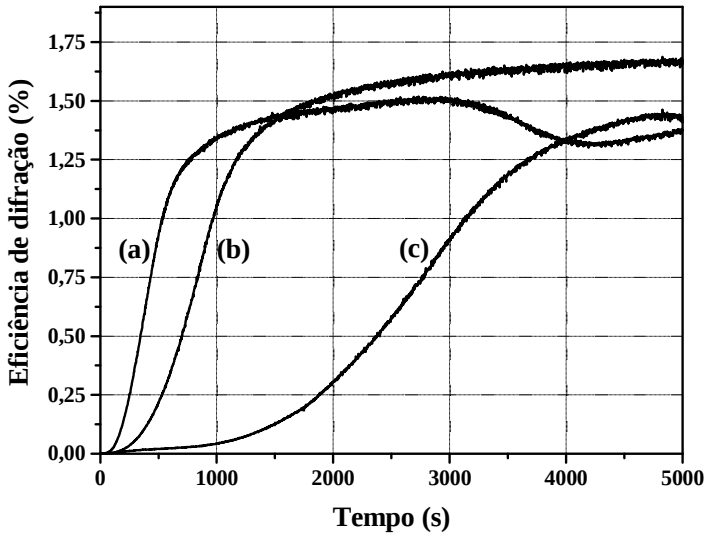


Figura 4.2.2: *Eficiência de difração em função do tempo de gravação das redes das amostras (a)Z85, (b)Z50 e (c)Z15. Potência do laser usado para gravação das redes = 400mW.*

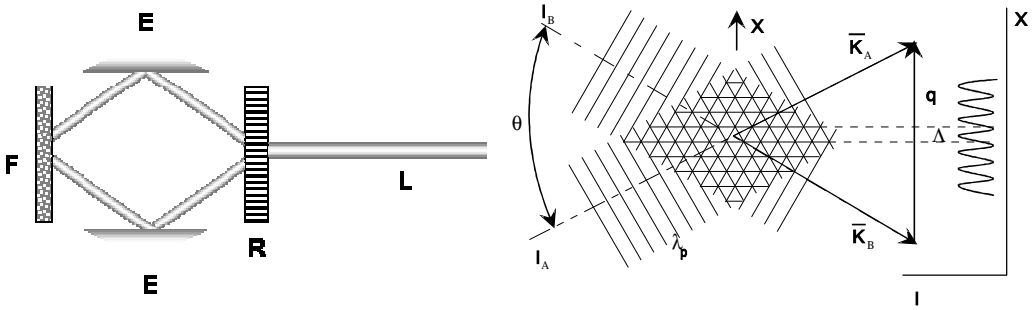
Observa-se que amostras com concentração de zircônio maiores aumentam rapidamente a eficiência de difração. Isso deve-se provavelmente ao fato de o zircônio estar coordenado ao ácido metacrílico, o qual polimeriza na presença de luz UV, mudando a estrutura química local e formando assim uma estrutura periódica mais bem definida. Após certo tempo de exposição, as curvas de eficiência atingem praticamente o mesmo valor e comparando-se amostras de diferentes concentrações Zr:Si, a influência do híbrido U600 não aparece, e portanto não é esclarecida nesta análise.

Este valor para o qual a eficiência de difração tende (aproximadamente 1,5%) indica o ponto de saturação do material. Esse ponto pode significar que não ocorre mais reação química de polimerização nos grupos acrilato do material. Se a incidência do laser persistir, pode ocorrer reação química por todo o material, o que provocaria a diminuição da eficiência de difração, visto que todo o material atingiria o mesmo índice de refração final.

4.3. Redes de difração por holografia: laser pulsado.

Os ensaios de gravação de redes de Bragg com laser pulsado foram realizados na PUC- Rio de Janeiro nos laboratório do Prof. Luiz Carlos Guedes Valente com o auxílio da Dra. Adriana Triques.

A figura 4.3.1 mostra de maneira esquemática a iluminação das amostras pelo padrão de interferência, e como é possível o controle do padrão a ser formado com o ângulo de incidência dos feixes de luz sobre a superfície**.**



(a) **(b)**

Figura 4.3.1: *(a) Montagem utilizada para obtenção de redes de difração: F=filme, E=espelho, R=rede de difração, L=laser; (b)esquema de produção de uma rede de difração pela interferência de duas ondas planas - o período Λ é definido pelo ângulo θ.*

Na montagem utilizada (a), a divisão do feixe de luz do laser é feita através de uma rede de difração; uma porção dos feixes difratados na ordem 1 da rede foi refletida através de dois espelhos simétricos e recombinada sobre a amostra. Os feixes de luz laser incidentes na amostra interferem de forma a produzir um campo modulado de luz, uma "rede de interferência". Se o material sobre o qual incide este campo modulado é fotossensível, as regiões de interferência construtiva e destrutiva serão sensibilizadas de maneira diferente e uma rede holográfica pode ser construída. O ângulo θ define o período Λ da rede formada. Por outro lado, se o laser incidente é de alta potência, a parte orgânica pode decompor-se com

o mesmo período Λ e a rede formada será uma rede em volume, com vales e cristas, como mostrado nas imagens de microscopia de força atômica a seguir.

Utilizou-se filmes depositados sobre substratos de vidro por *spin-coating*, a partir da composição Z85, preparada a partir dos sóis de zircônio e do híbrido U600, além de fotoiniciador irgacure 184. O sistema utilizado foi montado de maneira que as redes gravadas apresentassem períodos de 532nm (estimativa). Utilizou-se um laser de Nd-YAG (266nm) pulsado (largura de pulso de 4ns, frequência de 20Hz) e potência de 20-30mW. Os tempos de exposição foram de 15, 30 e 45s ou 1, 2 e 3 min em diferentes regiões de uma mesma amostra. Redes de dimensões de 1 mm foram gravadas em cada ensaio.

Os materiais obtidos foram caracterizados por microscopia de força atômica- AFM (UFSCAR - São Carlos). A figura 4.3.2 mostra o aspecto da rede na superfície do filme.

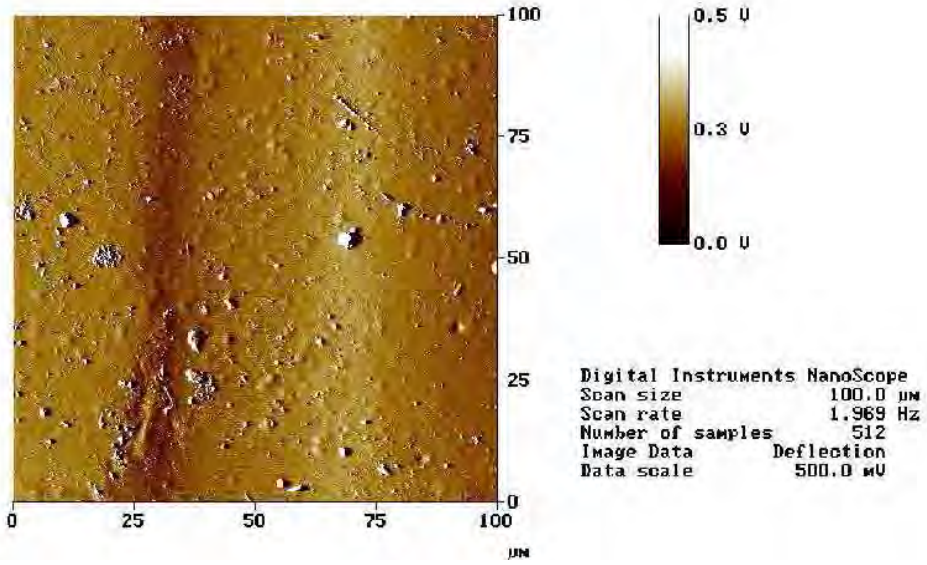


***Figura 4.3.2**: Imagem de AFM da formação das redes por exposição ao laser por 45s; escala 0-100μm.*

Observa-se que a rede está situada em um nível abaixo da superfície do filme, indicando a provável abrasão do material. A construção de padrões em superfície de polímeros por abrasão a laser é conhecida e bastante utilizada [DYER *et. al.*, 1996]. Nestas amostras os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, pois as redes foram formadas com a incidência do laser por apenas alguns segundos. As figuras 4.3.3, 4.3.4 e 4.3.5 mostram outras imagens obtidas.

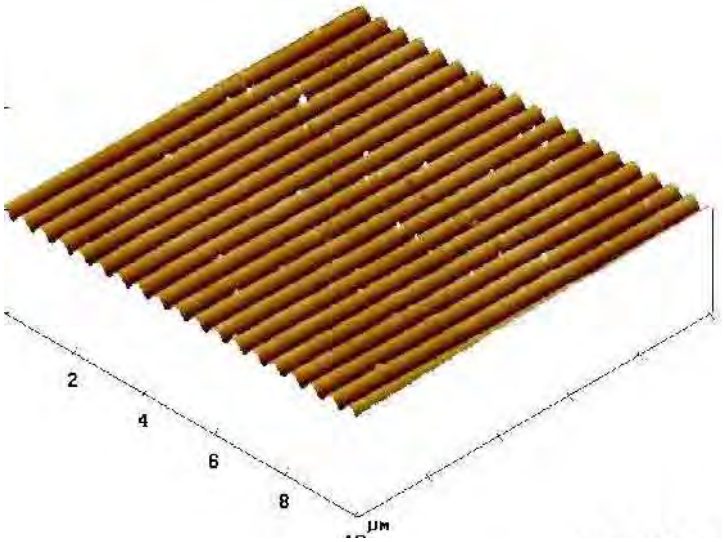


Figura 4.3.3: *Imagem de AFM das redes formadas por exposição ao laser por 45s; escala 0-10µm.*

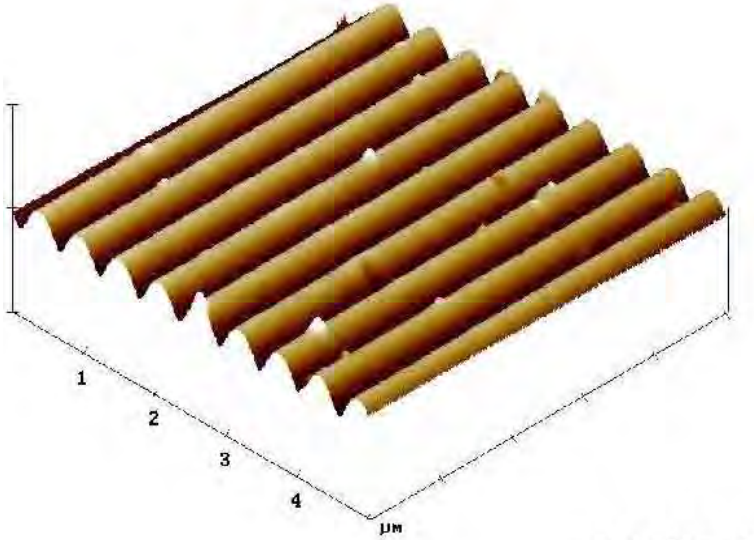


Figura 4.3.4: *Imagem de AFM das redes formadas por exposição no laser por 4min; escala 0-5µm.*

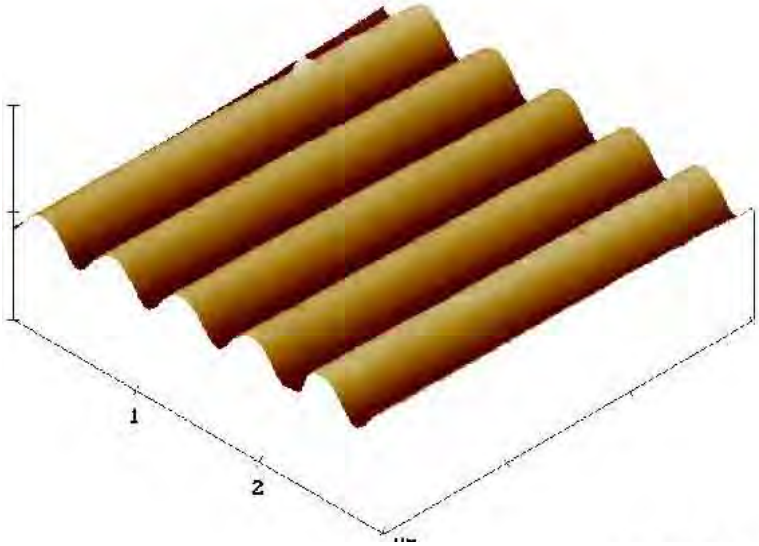


Figura 4.3.5: *Imagem de AFM das redes formadas por exposição no laser por 45s; escala 0-3µm.*

É possível a observação de grãos na superfície das amostras, que podem ser devidos à própria composição da amostras (eventuais precipitados de sais ou óxido de zircônio por exemplo). As redes, entretanto, foram formadas satisfatoriamente.

As distâncias entre as cristas e suas alturas foram determinadas pelo equipamento e estão na tabela 4.3.1. O período obtido para a rede coincide com o previsto pelo arranjo experimental dos espelhos.

Tabela 4.3.1: Distância horizontal (período) e vertical (altura) das redes formadas nos filmes expostos ao laser e analisados por microscopia de força atômica.

filme/exposição	período (nm)	altura (nm)
f1e1 500rpm / 60s	527	14
f2 500rpm / 45s	562	25
f4 1000rpm / 45s	556	30

Após as análises apresentadas foi verificado que é possível a formação da rede através de técnicas distintas no mesmo material, obtendo-se uma rede holográfica de fase quer pela variação no índice de refração quer pela variação na espessura do filme.

4.4. Redes dinâmicas e lasers DFB.

Os testes para aplicação em laser DFB foram realizados no laboratório POMA (Proprietés Optiques des Materiaux et Aplications) na Universidade de Angers, França, com o prof. Dr. Jean-Michel Nunzi, o Dr. Denis Gindre e o doutorando Adrien Vésperini.

Corantes orgânicos quando incorporados nos géis pelo processo sol-gel luminescem intensamente. Os espectros de emissão dependem de diversos parâmetros como a concentração (aumento da concentração aumenta a intensidade de emissão até a concentração crítica), a quantidade de água no gel (a água causa desativação dos centros emissores por processos não radiativos) e a natureza da matriz (também pode causar desativação dos centros emissores). O estudo de propriedades ópticas dos corantes inseridos nos géis pode ser uma maneira de conhecer as propriedades destes, pois seus espectros mostram a qualidade óptica do material de suporte dos centros emissores. Esses géis oferecem numerosas possibilidades no campo de aplicação em lasers, em particular sob a forma de filmes [DESHPANDE *et. al.*,, 2002; YANG *et. al.*, 2004; SAINI *et. al.*, 2005].

A emissão estimulada foi descrita por Einstein em 1917 e realizada como o primeiro laser de rubi em 1960 por T. Maiman [MAIMAN, 1960]. Desde então novas descobertas surgiram e diversos materiais para aplicações em laseres continuam sendo estudados [GOUDKET, 2004].

A pesquisa em lasers no campo da óptica integrada em materiais orgânicos poliméricos ou híbridos orgânico-inorgânicos preparados pelo processo sol-gel, dopados com corantes orgânicos tem sido bastante desenvolvida por diversos grupos de pesquisa [WANG *et. al.*, 2005; GOUDKET, 2004; SOBEL *et. al*, 2004]. De maneira geral tanto materiais orgânicos como híbridos que são utilizados como matrizes hospedeiras não devem diminuir a eficiência de emissão dos corantes. Assim os materiais orgânicos emergiram como alternativas promissoras para uma variedade dos dispositivos que são fabricados tradicionalmente a partir de materiais inorgânicos ou semicondutores. Técnicas como a fotolitografia e micromoldagem podem ser usadas para preparar dispositivos leves e de baixo custo em materiais orgânicos em substratos lisos ou de diversas formas [GOUDKET, 2004].

Existem vantagens adicionais para lasers baseados em materiais orgânicos, tais como auto-absorção mais baixa e a fraca dependência das características do laser em relação à temperatura, incluindo o comprimento de onda da emissão e o limiar de emissão [GOUDKET, 2004].

A confecção de lasers em matrizes inorgânicas a partir de síntese química implica na necessidade de aquecimento do material a temperaturas normalmente acima de 500°C. Neste caso os corantes orgânicos não poderiam ser utilizados. Os materiais obtidos a partir do processo sol-gel são uma alternativa para que se consiga obter materiais inorgânicos dopados com corantes, pois sua preparação não degrada os materiais ativos empregados. A união das facilidades do processo sol-gel com as características próprias dos materiais orgânicos, em um material híbrido, pode permitir a confecção de lasers de ganho distribuído ou lasers DFB com características vantajosas.

Dispositivos que utilizam o sistema DFB são largamente empregados em lasers devido a sua facilidade de fabricação [SOBEL *et. al.*, 2004; VESPERINI, 2006; OKI *et. al.*, 2002]. Um aspecto importante de estruturas DFB é que o período da rede (Λ) seleciona o comprimento de onda da emissão laser segundo a relação:

$$\lambda = \frac{2\Lambda n_{eff}}{m} \qquad \text{(eq. XXII)}$$

onde n_{eff} é o índice de refração do modo que guia o laser e m é a ordem de difração responsável pelo efeito *feedback*. Assim, o comprimento de onda da emissão do laser pode ser ajustado dentro da banda de emissão do meio ativo. O ganho pode ser deslocado por todo o visível e infravermelho próximo de acordo com o corante utilizado [SOBEL *et. al.*, 2004; VESPERINI, 2006; GOUDKET, 2004].

A teoria que envolve os lasers de ganho distribuído ou DFB foi apresentada inicialmente por H. Kogelnik e C. V. Shank [KOGELNIK, *et. al.*, 1972; SHANK *et. al.*, 1971], que tratavam da emissão laser que acontece em um meio periódico. O meio periódico pode ser uma rede de Bragg inscrita na superfície de um guia de onda. Consideremos duas ondas que se propagam numa rede inscrita, em sentidos opostos; pode-se observar a interação entre elas, que resulta em uma onda que muda progressivamente sua amplitude:

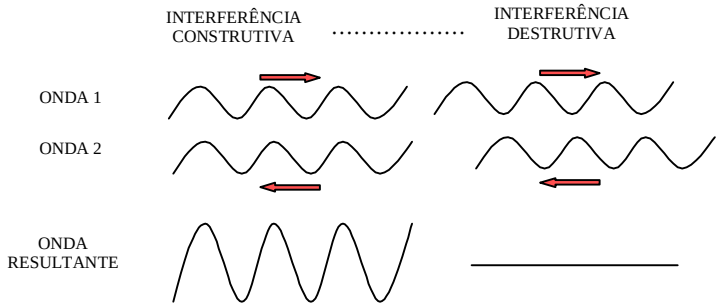


Figura 4.4.1: *Interferência construtiva e destrutiva gerada por duas ondas que interagem.*

Como elas estão se propagando dentro da rede, a interação entre elas vai ser multiplicada em cada ponto por causa da reflexão de Bragg. Isso é chamado de mecanismo de feedback, que ocorre por toda a estrutura periódica.

Devido à presença de dopantes emissores no meio, a estrutura periódica se comporta como várias microcavidades laseres, onde o comprimento de onda do laser está relacionado ao tamanho da microcavidade, chamado de “passo da rede”.

Considerando-se outro fenômeno que também ocorre, a reflexão de duas ondas por dois planos sucessivos no caso de uma rede com um passo Λ, pode-se observar a existência de uma defasagem entre as duas ondas:

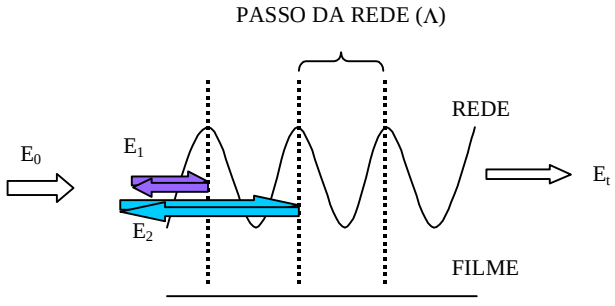


Figura 4.4.2: *Reflexão nos planos semi-refletores sucessivos de uma rede de Bragg. E_0 é o campo incidente, E_1 e E_2 os campos refletidos e E_t o campo transmitido.*

A defasagem entre os dois feixes refletidos é chamada de $\Delta\varphi$ e é dependente do material (constante de propagação β) e do tamanho do passo da rede, Λ: [GOUDKET, 2004; HALLIDAY *et. al.*, 2002]

$$\Delta\varphi = \beta \times 2\Lambda = \frac{4\pi n_{eff}\Lambda}{\lambda} \qquad \text{(eq. XXIII)}$$

onde n_{eff} é o índice de refração do material do filme e λ é o comprimento de onda do laser de bombeio.

A condição para que haja interferência construtiva entre duas ondas refletidas é que a defasagem entre elas deve ser um número múltiplo de seu comprimento de onda, ou seja, $\Delta\varphi = 2k\pi$, onde k é um numero inteiro. Esta é a condição de Bragg, que pode ser escrita como :

$$2n_{eff}\Lambda = k\lambda \quad \text{(eq. XXIV)}$$

No caso da emissão laser DFB, o comprimento de onda que será emitido pelo laser ($\lambda_{emiss)}$ será o favorecido pela rede de Bragg. Assim temos:

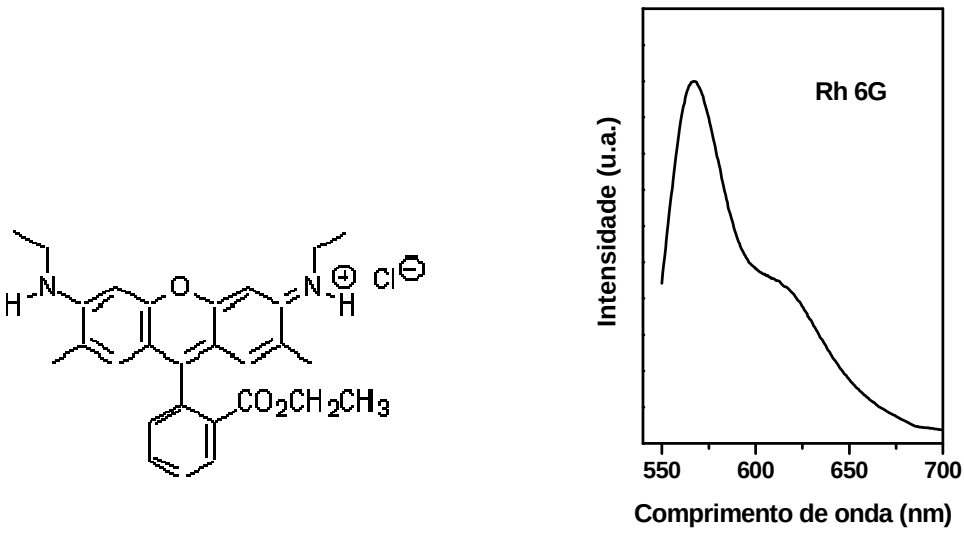
$$\lambda_{émis} = \frac{2n_{eff}\Lambda}{k} \text{ (eq. XXV)}$$

Assim podemos selecionar o comprimento de onda da emissão laser variando-se o passo da rede de Bragg.

Para os testes realizados, foram utilizados filmes dopados com Rodamina 6G. As rodaminas são os corantes mais estudados pois possuem um bom rendimento quântico e a largura espectral da banda é até de algumas dezenas de nanômetros. Isso graças à estrutura química e às diversas vibrações que ocorrem na molécula, o que propicia um alargamento da banda de emissão [GOUDKET, 2004]. Por serem compostos orgânicos, a estabilidade térmica desses materiais é menor que 110ºC.

Para que esses compostos possam gerar efeito laser por emissão estimulada é necessário que a população de moléculas excitadas no meio seja superior à de moléculas no estado fundamental, e que uma emissão espontânea inicie o processo. Para que isso ocorra, a inversão da população é realizada por laser ou flashes de luz [GOUDKET, 2004].

A figura 4.4.3 mostra a estrutura e o espectro de emissão da rodamina 6G na matriz estudada, com excitação em 532nm. A banda de emissão da rodamina quase não varia em função da relação Zr:Si das amostras.



(a) **(b)**

Figura 4.4.3: *(a) Estrutura da rodamina 6G; (b) espectro de emissão da rodamina 6G, na amostra Z50, com excitação em 532nm.*

A região entre aproximadamente 550 e 650 nm, onde a intensidade das bandas é maior, é a melhor região para obtenção do efeito laser. Quanto mais próximo do máximo da emissão, maior o número de fótons disponíveis e maior a probabilidade de emissão estimulada. A emissão estimulada é mais difícil de ser obtida quanto mais distante do máximo for o comprimento de onda selecionado para o efeito laser. Se o efeito laser for ajustado fora das regiões de alta absorção, será observada apenas a emissão espontânea.

Os testes para obtenção de lasers DFB foram realizados em três conjuntos de amostras: Z25, Z50 e Z75, com índices de refração menor, igual e maior que o substrato, respectivamente. Todas as amostras testadas foram preparadas contendo o corante orgânico Rodamina 6G. O laser de bombeio utilizado consiste de um laser pulsado, com duração de pulso de 35ps, frequência de 1Hz, e emite no infravermelho; foi utilizado um cristal para dobrar a frequência e o comprimento de onda obtido foi de λ=532,8nm. A montagem experimental utilizada inclui em Espelho de Lloyd e aparato para coleta do sinal de emissão. De acordo com o ângulo de incidência do laser em relação ao espelho, o período da rede formada varia de tamanho, e de acordo com o tamanho do período da rede, as diferentes ordens de emissão são favorecidas. Portanto, foram calculados os ângulos teóricos de incidência do laser de bombeio para a obtenção do efeito laser no filme nas diferentes ordens. A figura 4.4.4 mostra o arranjo experimental utilizado; a figura 4.4.5 mostra o detalhe do espelho de Lloyd.

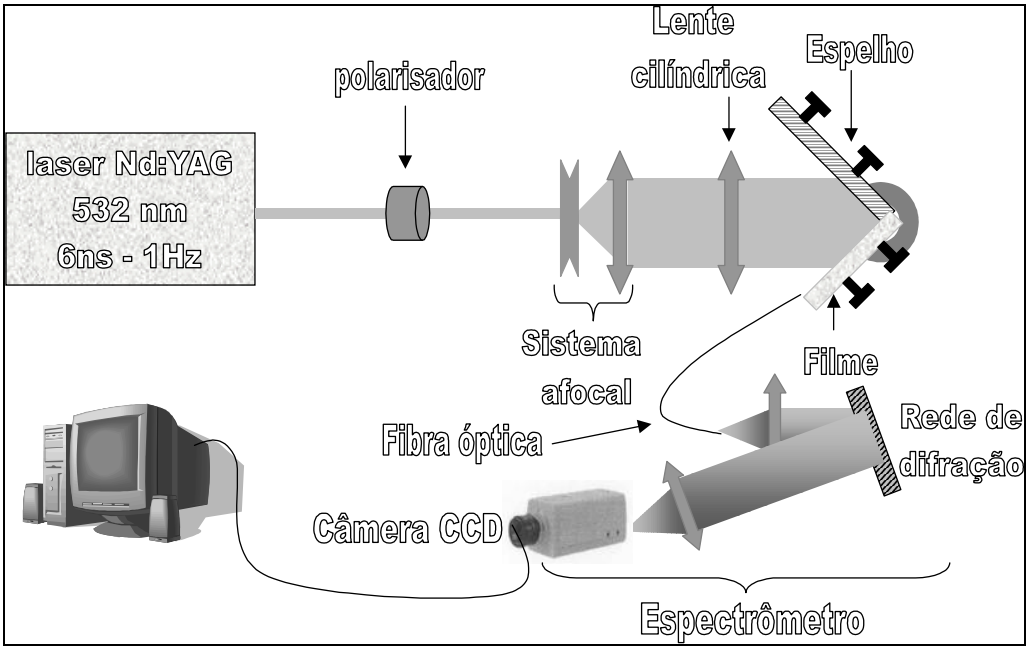


Figura 4.4.4: *Arranjo experimental utilizado na obtenção do efeito laser DFB em filmes dopados com rodamina 6G.*

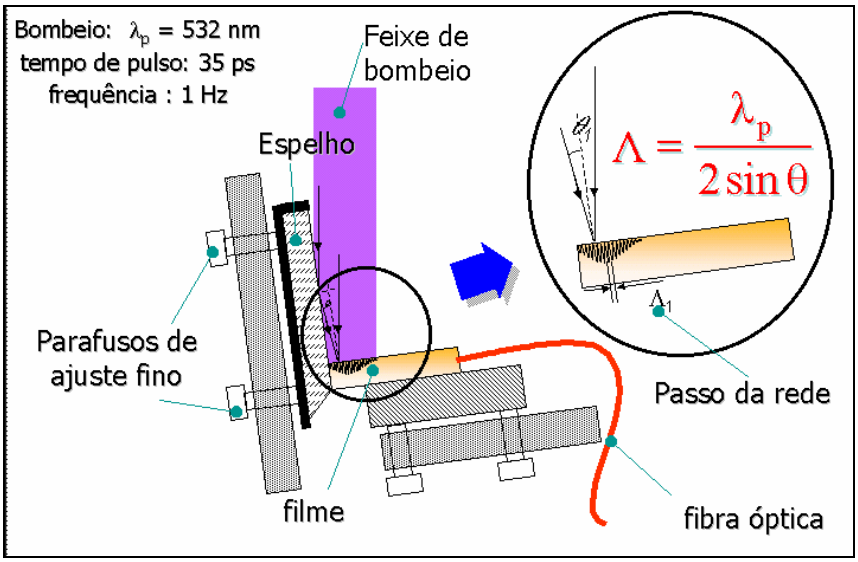


Figura 4.4.5: *Detalhe do espelho de Lloyd e do controle do tamanho do passo em função do ângulo de incidência do laser de bombeio [VESPERINI, 2006]*

O ângulo é determinado tendo-se conhecimento do comprimento de onda de emissão do corante ($\lambda_{émis}$), o comprimento de onda do laser usado para excitação ($\lambda_{bombeio}$), o índice de refração do filme (n_{eff}) e a ordem da emissão laser (k):

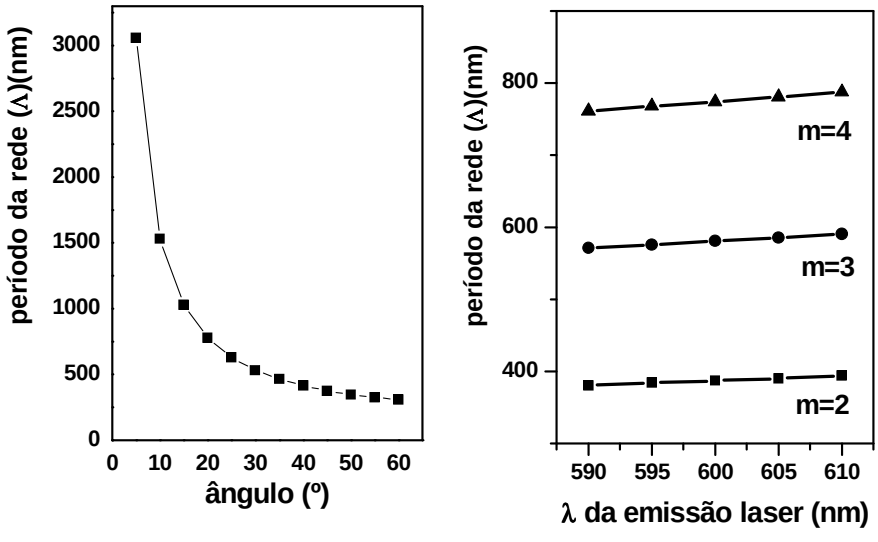
$$\lambda_{émis} = \frac{n_{eff}\,\lambda_{bombeio}}{k \operatorname{sen}\theta} \qquad \text{(eq. XXVI)}$$

Variando-se o comprimento de onda de bombeio, o ângulo de obtenção do efeito laser não será mais o mesmo. Essas variações tanto no ângulo de bombeio quanto no comprimento de onda permitem o ajuste do comprimento de onda do efeito laser; mas isso não significa que se pode obter o pico laser em qualquer comprimento de onda. Quando o ajuste do ângulo é realizado para que o efeito laser seja centrado na banda de fluorescência, esta é "absorvida" pelo laser, ou seja, os fótons são emitidos preferencialmente em emissão estimulada, e a fluorescência desaparece enquanto o pico laser é intenso. Quando o laser é deslocado espectralmente para perto dos limites da banda de luminescência e portanto é menos intenso, a fluorescência está presente. Após o limite da banda de fluorescência, o efeito laser não mais ocorre, pois o comprimento de onda favorecido está fora da banda de emissão e não há ganho suficiente para que ocorra este efeito.

Para as diferentes composições Zr:Si contendo rodamina 6G, os ângulos calculados (entre o feixe laser de bombeio e o espelho) são apresentados na tabela 4.4.1 e sua variação na figura 4.4.6:

Tabela 4.4.1: Ângulos teóricos para obtenção de emissão laser da rodamina 6G em filmes híbridos:

amostra	n	k	ângulo calculado
(Z75)	1,55	2	43,4°
		3	27°
		4	20°
(Z50)	1,52	2	42,4°
		3	26,7°
		4	19,7°
(Z25)	1,51	2	42°
		3	26,5°
		4	19,6°



(a) ***(b)***

Figura 4.4.6: *Variação do ângulo(a) e do comprimento de onda do laser(b) em função do período da grade formada (m = ordem).*

A emissão laser da ordem 1 não pode ser visualizada pela montagem de Lloyd, visto que para a obtenção desta emissão, seria necessário um ângulo cujo valor de seno é maior que 1, o que é fisicamente impossível.

No caso da emissão laser DFB, é necessário haver uma estrutura periódica sobre o material afim de garantir a reflexão da luz. Para isso, as redes podem ser inscritas definitivamente, utilizando-se materiais fotossensíveis. Neste caso o comprimento de onda do laser emitido ficaria restrito a apenas um valor, visto que o tamanho da cavidade laser seria fixo. A dificuldade na regulagem do espelho dificultaria a obtenção do passo exato da rede inscrita. Por isso, a estrutura periódica mais utilizada é a rede temporária ou dinâmica, que é inscrita no material ao mesmo tempo em que se faz o bombeio para a emissão laser, e com o mesmo laser sendo utilizado tanto para gravação quanto para bombeio. A regulagem é feita *in situ* o que facilita a obtenção do efeito laser.

Assim, foi utilizada a montagem conhecida como espelho de Lloyd, apresentado anteriormente na figura 4.2.1. O ângulo entre o espelho e o filme é de 90°. A interferência entre a parte do feixe que chega diretamente sobre o filme e a parte que é refletida pelo espelho gera uma perturbação periódica sobre a superfície do filme, e forma a rede. O ângulo entre o espelho e o laser determina o passo da rede inscrita.

O interferômetro é montado sobre um goniômetro que permite um ajuste de ângulo entre o laser e o espelho com precisão de um minuto. Possui também parafusos micrométricos nas placas onde ficam presos o espelho e a amostra para assegurar a ortogonalidade entre ambos e também com o laser incidente. Estes ajustes permitem um maior controle sobre o passo da rede a ser inscrita.

A luz emitida pelo laser é guiada e é detectada por uma fibra óptica acoplada na lateral do filme. A fibra captura a luz emitida e a transporta para um espectrômetro Huet M25 que contém uma rede de difração de 800 linhas/mm. A luz decomposta pela rede é analisada por uma câmera CCD Hamamatsu C4547-95. A câmera contém 1024 x 1024 pixels, e pode ser ajustada para capturar a imagem durante 132 µs à 10s, com tamanho de imagem a ser selecionado. A imagem bidimensional selecionada capturada (figura 4.4.7) é exportada como um arquivo “.img”.

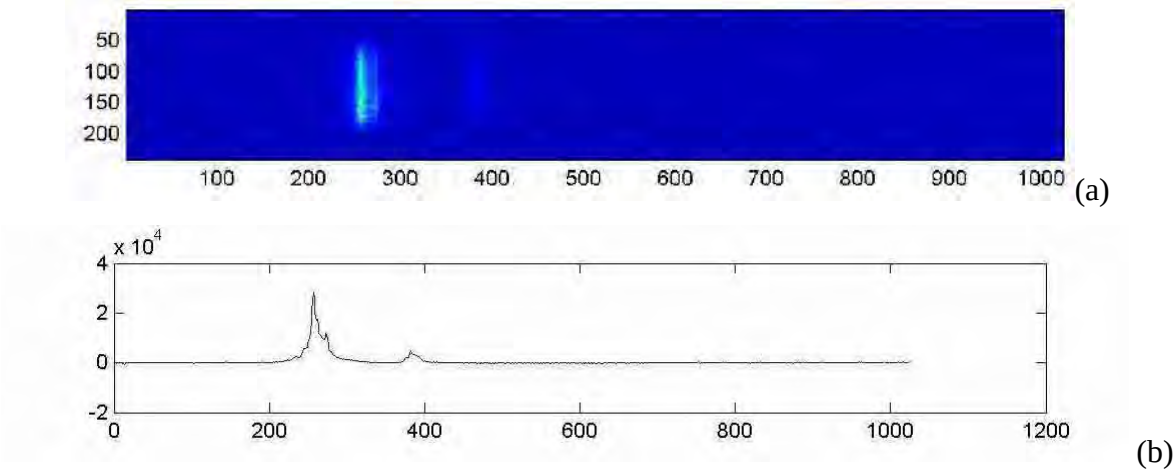


Figura 4.4.7: *Imagem capturada pela câmera CCD, escala em pixels. (a) imagem exportada, (b) espectro correspondente.*

O tratamento das imagens é realizado através do software Matlab. As imagens são inicialmente convertidas em arquivos compatíveis com o Matlab (matrizes) e depois tratadas. A conversão das imagens é feita transformando-se cada pixel da câmera em um valor (a_{ij}) de uma matriz. Um ponto escuro resulta em um valor baixo, e um ponto claro em um valor alto, ambos arbitrários. No eixo das abscissas da imagem tem-se uma escala arbitrária em comprimento de onda, que é posteriormente calibrada. Cada valor é então convertido pelo Matlab em pontos coloridos, indo do azul para o mais baixo até o vermelho para o mais alto. Vários espectros podem ser colocados em serie, formando então uma imagem gráfica, como será visto a seguir.

Considerando o efeito laser de uma rede de difração inscrita em um guia de onda, o número de modos de emissão laser depende então da espessura do filme, do índice de refração e de um terceiro parâmetro, o tamanho da cavidade laser. Considerando uma cavidade de tamanho L, o número de modos vai ser a quantidade de múltiplos de $\lambda/2$, onde λ são os comprimentos de onda possíveis de se obter o efeito laser dentro da cavidade L. A cavidade é portanto responsável pela seleção das frequências de ressonância do laser.

Quando um corante é utilizado como meio ativo nesta mesma cavidade L, a banda larga de emissão do corante se sobrepõe aos modos possíveis do laser, e todos os modos que estão contidos na banda do corante poderão existir dentro desta cavidade [SOBEL, 2001], como mostra a figura 4.4.8.

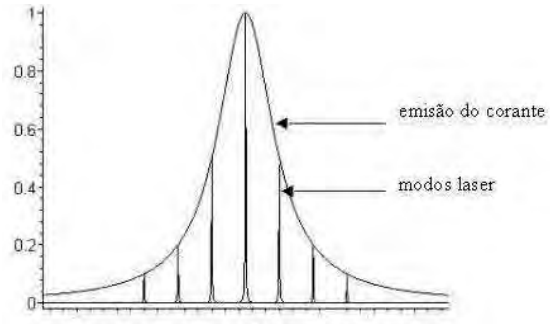


Figura 4.4.8: *Modos possíveis de um laser corante com uma cavidade de tamanho "L" [extraído de SOBEL, 2001].*

Como explicado anteriormente, os modos laser podem existir também fora da banda de emissão (modos teóricos), mas o efeito laser depende do número de fótons disponíveis. Fora da banda de emissão do corante não haverá fótons suficientes para que ocorra o efeito laser.

Variação da ordem k.

Os resultados obtidos são apresentados nas figuras a seguir. As figuras 4.4.9 mostram a emissão laser da amostra Z75; no eixo y tem-se o ângulo do espelho de Lloyd em relação ao laser de bombeio.

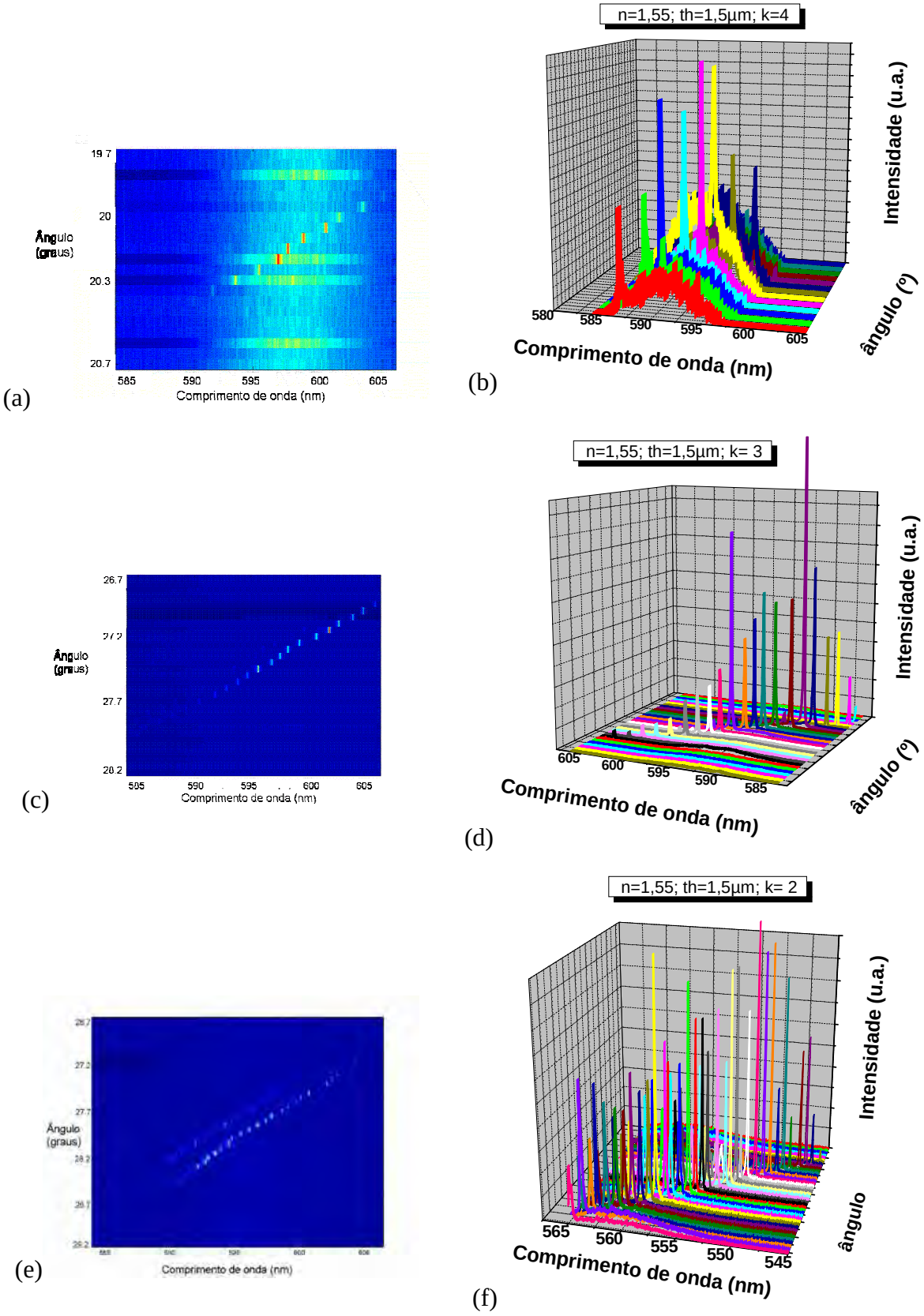


Figura 4.4.9: *Emissão laser da amostra Z75 dopada com rodamina 6G variando-se a ordem k; (a) e (b)k=4 com ângulo próximo a 20°; (c) e (d) k=3 com ângulo próximo a 27°; (e) e (f)k=2 com ângulo próximo a 43,3°.*

A emissão laser ocorre aproximadamente entre 593 e 605 nm para a ordem k=4, entre 590 e 606nm para k=3 e entre 587 e 606nm para k=2. Nesta figura pode-se observar que a menor intensidade do efeito laser obtido possibilita o aparecimento da emissão espontânea. As linhas mais claras na figura 4.4.9(a) são essas bandas de emissão espontânea, e as marcas em vermelho são os picos laseres. Na figura 4.4.9(b) o posicionamento do pico laser, que é pouco intenso nessa ordem, sobre a banda de emissão espontânea pode ser bem visualizado. Para ordens menores (c-f) o pico laser é mais intenso e a visualização da banda de emissão é mais difícil.

Pelos gráficos obtidos, percebe-se que a emissão mais intensa é a de ordem mais baixa. Na figura 4.4.9(a) observa-se em certas posições que só existe a emissão espontânea. O aumento da intensidade da emissão laser faz com que a emissão espontânea diminua até que deixe de existir, como observado na figura 4.4.9(f) (ordem 2). Isso se deve ao fato que a luz emitida torna-se cada vez mais coerente e os fótons estão em fase.

O intervalo de existência do efeito laser varia de acordo com a ordem selecionada. Para a ordem 4 o efeito laser existe durante 13nm, para a ordem 3 durante 17nm e para a ordem 2 durante 20nm. Esse estreitamento da faixa de existência do laser com o aumento da ordem k está diretamente relacionado com a diminuição da intensidade de emissão, o que diminui o número de fótons para que haja o efeito de emissão estimulada.

Emissão de ordem 2.

São apresentados os resultados da emissão do híbrido U600 contendo zircônio e dopado com rodamina 6G, referentes às amsotras Z50 e Z25. A amostra Z50 apresenta um índice de refração suficiente para que o filme apresente propriedades de guias de onda. A amostra Z25 apresenta o índice de refração inferior ao do substrato. Os espectros da amostra Z25 são apresentados na figura 4.4.10.

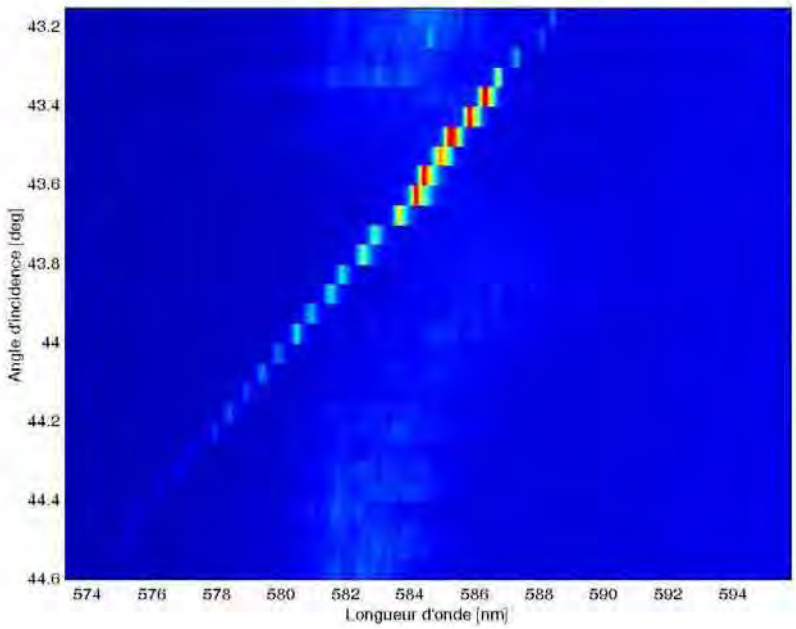


Figura 4.4.10*: Evolução do comprimento de onda da emissão do laser para uma rede de ordem 2 em função do ângulo de incidência para o híbrido Z25.*

O máximo da emissão é observada em aproximadamente 588nm. A existência do efeito laser, denominada *acordabilidade*, cobre aproximadamente 15nm do espectro, utilizando-se baixa potência do laser para evitar a degradação da rodamina.

A figura 4.4.11 mostra os espectros da amostra Z50.

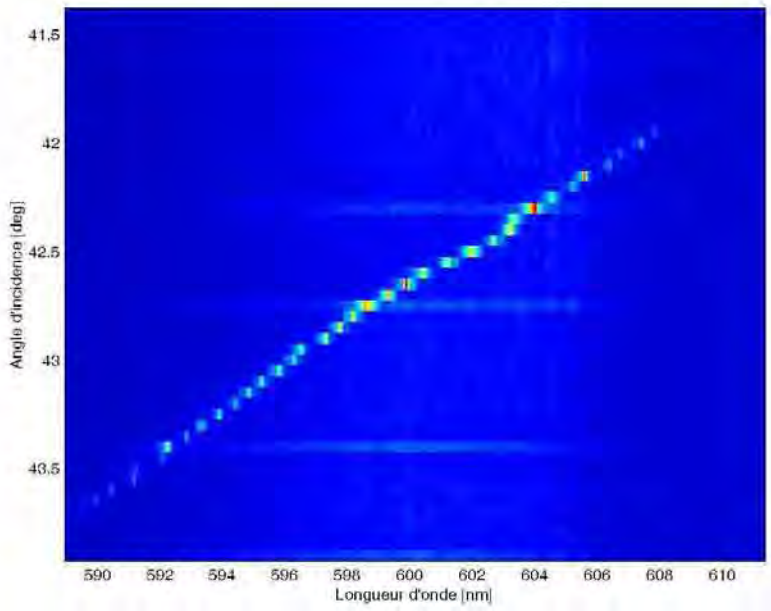


Figura 4.4.11: *Evolução do comprimento de onda de emissão laser para uma rede de ordem 2 em função do ângulo de incidência para o híbrido Z50 [VESPERINI, 2006].*

O aumento do índice de refração evidencia um deslocamento do efeito laser para regiões do vermelho em relação à amostra anterior. A alteração pode ser provocada tanto pela mudança de matriz, visto que esta amostra possui uma maior quantidade de zircônio, quanto

pela alteração do índice de refração, visto que esta amostra possui propriedades de guias de onda, e a amostra anterior não é um guia. A acordabilidade observada para esta amostra cobre aproximadamente 20nm do espectro.

Emissão para ordens superiores a 2.

São apresentados os resultados da emissão para ordens 3 e 4. Este estudo foi realizado para as mesmas amostras Z50 e Z25. O efeito laser não pode ser observado para ordens altas quando o índice de refração é inferior ao índice do substrato. A evolução mais rápida do comprimento de onda em função do ângulo quando a ordem aumenta foi verificada, e o aumento da ordem não causa variação notável da acordabilidade. A intensidade mínima do laser de bombeio em função da ordem e do índice de refração foi estudada para duas amostras, e os resultados são apresentados na tabela 4.4.2.

Tabela 4.4.2 : Evolução do comprimento de onda de emissão laser em função da ordem e do índice de refração.

Ordem	*2*	*3*	*4*
threshold para amostra Z40 (mJ/cm^2)	*<1*	*4*	
threshold para amostra Z75 (mJ/cm^2)	*<1*	*9*	*25*

Variação do índice de refração n.

Diminuindo-se o índice de refração da amostra, a intensidade do efeito laser diminui, e assim fica mais difícil visualizar as diferentes ordens. No caso da amostra Z25 não se observam outras ordens, visto que o índice de refração do filme é inferior ao índice do substrato. Isso modifica a característica do pico laser. O pico passa a ser menos intenso e deixa de ser um pico único (Figura 4.4.12).

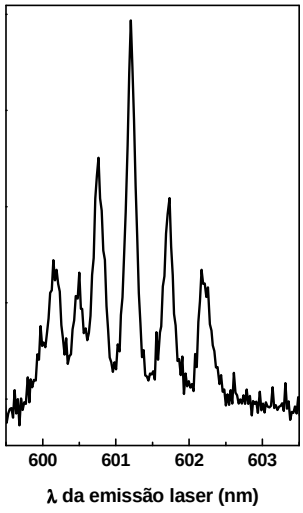


Figura 4.4.12: *Emissão laser da amostra Z25 (n=1,51).*

De acordo com a variação do índice de refração do filme em relação ao substrato, foram observadas variações no pico laser obtido. Para os filmes da série Z75, com índice de refração maior que o substrato, o laser é guiado no filme e o sinal coletado mostra um pico fino. Com a diminuição do índice de refração, o pico laser é um pouco mais alargado, onde o índice do filme é praticamente o mesmo do substrato. Nas amostras Z25, onde o índice de refração do filme é menor que o do substrato, o laser não pode ser guiado dentro do filme. O que ocorre é que o laser é guiado pelo ganho do próprio meio. Assim, o que se observa são picos de todas as ordens ao mesmo tempo, e de fundo tem-se a emissão espontânea amplificada. Isso diminui a intensidade do laser, pois o número de fótons em fase é menor.

Variação da espessura th.

Em um guia de onda não pode haver mais do que certa quantidade de modos que dependem da estrutura do guia, e o comprimento de onda que se propaga deve ser inferior à espessura do filme. Esses são os modos transversais, que são definidos a partir de condições de reflexão total da onda nas interfaces que separam as diferentes camadas. A figura 4.4.13 apresenta as ordens calculadas [VESPERINI, 2006] e as medidas experimentais realizadas para a amostra Z75.

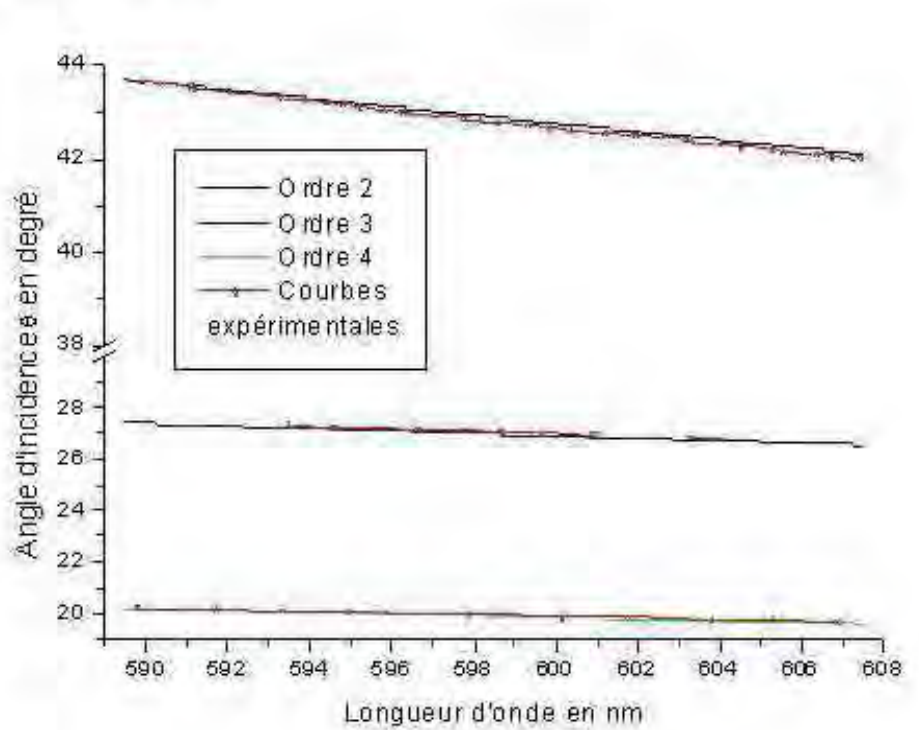


Figura 4.4.13 : *Amostra Z75. No eixo y são indicados os ângulos entre o espelho e o laser de excitação; no eixo x são indicados os comprimentos de onda. As ordens teóricas e os pontos experimentais obtidos são representados na figura. [extraído de VESPERINI, 2006].*

O número de modos do guia que pode existir é diretamente ligado à espessura do filme onde a luz se propaga. A relação entre ordens do laser e modos do guia é apresentada a seguir.

A figura 4.4.14 mostra a emissão laser da amostra Z75 para a ordem k=2; Para diferentes espessuras o aparecimento dos picos laseres é influenciado.

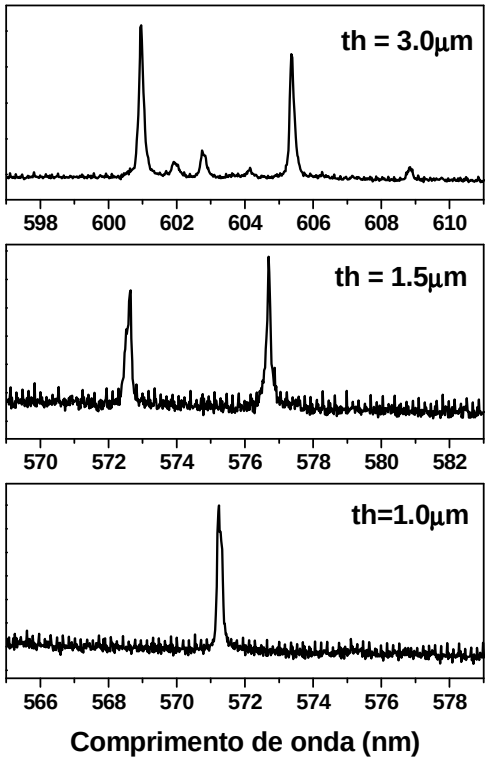


Figura 4.4.14: *Formação de picos laseres em amostras da composição Z75 para diferentes espessuras (th) indicadas na figura.*

Para amostras com espessuras diferentes, o número de modos laseres encontrados ao mesmo tempo, no mesmo ângulo, é coincidente com o número de modos guiados observados por m-lines nas amostras não dopadas. Assim, aumentando-se a espessura, o número de picos aumenta.

A figura abaixo mostra os modos guiados obtidos por espectroscopia m-lines, da amostra Z75 não dopada com rodamina 6G.

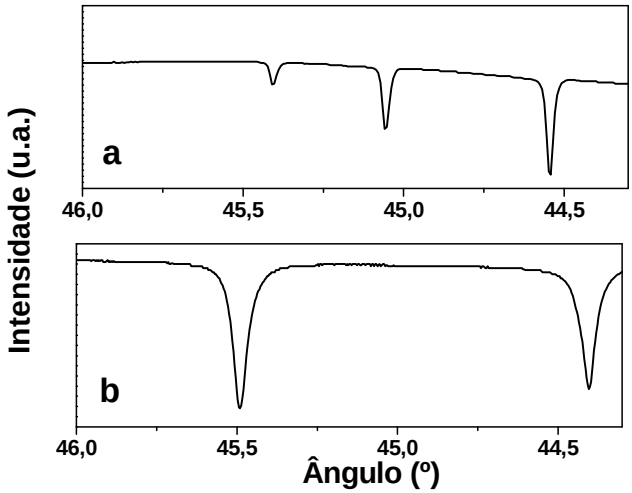


Figura 4.4.15: *Modos guiados obtidos por m-lines da amostra Z75, utilizando-se laser de 543,5nm; as espessuras dos filmes são (a) 3μm e (b) 1,5μm.*

As pequenas diferenças observadas devem-se ao fato de que os filmes utilizados para obtenção do efeito laser são dopados com rodamina 6G e apresentam, portanto uma pequena variação no índice de refração em relação à amostra não dopada utilizada nas medidas de m-lines. Além disso, existem também diferenças nos comprimentos de onda dos laseres verdes utilizados; para o efeito laser foi utilizado o laser em 532nm e para o m-lines em 543,5nm. Mais detalhes da técnica de m-lines e dos resultados obtidos com as amostras aqui estudadas estão apresentados no anexo I.

O efeito da espessura no número de modos laser foi observado também por H. Goudket [GOUDKET, 2004]. Seus resultados mostram que o aumento da espessura aumenta a absorção e a emissão dos corantes utilizados em seu trabalho (rodamina 6G e B) e no caso da rodamina B, o espectro desloca-se para o vermelho. Outros estudos mostraram filmes de polimetilmetacrilato (PMMA) dopados com rodamina 6G e de polivinilcarbazol (PVK) dopados com o corante DCM [DUMARCHER, *et. al.,* 2000]. Seus resultados mostraram o efeito laser obtido em filmes depositados sobre substrato de vidro. Os índices dos polímeros são 1,5 para o PMMA e 1,6 para o PVK, o que limita a intensidade do pico laser, pois os índices são próximos aos do substrato.

Em relação a esses materiais e outros materiais poliméricos utilizados e já reportados na literatura, o híbrido U600 apresenta algumas vantagens: (i) sua resistência mecânica é maior devido aos átomos de silício presentes na cadeia; (ii) suas propriedades podem ser ajustadas variando-se o comprimento da cadeia orgânica (U900, U2000, etc); (iii) a solubilidade de centros emissores no híbrido é alta, sejam eles de origem puramente orgânica (como a rodamina 6G), sejam complexos (como o $Eu(TTA)_3.(H_2O)_2$) ou sais de íons

lantanídeos ($EuCl_3$); (iv) são encontradas poucas moléculas de água residual após o processo de secagem, o que melhora as propriedades de luminescência; (v) sua estabilidade térmica é maior do que a maioria dos compostos orgânicos poliméricos conhecidos, o que permite ainda maior densificação do material e maior tempo de tratamento térmico para melhoria das qualidades do filme. Além disso, quando são adicionadas diferentes proporções de ZrAMA no U600, as propriedades térmicas e mecânicas são melhoradas, além da possibilidade de um controle efetivo no índice de refração do material variando-se o teor de zircônio. Podem ser ainda inseridos materiais com propriedades fotossensíveis, o que possibilita a obtenção de redes permanentes ou dinâmicas no mesmo material.

CAPITULO 5.

CONCLUSÕES, CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.

O híbrido U600 é descrito por uma estrutura bifásica de clusters de dimensões nanométricas de siloxanos correlacionados espacialmente, dispersos e localizados nas pontas da estrutura das cadeias poliméricas. Com o acréscimo das espécies a base de zircônio e ácido metacrílico observa-se um aumento do raio de giro determinado por SAXS. Isso indica que o zircônio adicionado coordena-se preferencialmente ao redor das partículas de siloxanos, contribuindo efetivamente para o aumento do tamanho das partículas dos domínios siliciosos. As distâncias entre as heterogeneidades diminuem o que pode ser explicado pela interação do zircônio também com a fase polimérica levando à ligações cruzadas e um maior enovelamento do polímero.

As curvas de SAXS obtidas para todas as amostras apresentaram o pico de correlação característicos desses híbridos. A adição de Zr^{4+} leva em princípio a um alargamento do pico indicando a dispersão nas distâncias das amostras. Para as amostras mais concentradas em Zr^{4+} (Z75, Z85) a diminuição na largura do pico sugere a organização do sistema.

Considerando-se a parte orgânica da estrutura do híbrido U600 existem dois sítios de coordenação possíveis para as interações com as espécies de zircônio sem se considerar a possível heterocondensação Zr-O-Si. Um deles é a região do grupo uréia (-NH-C=O-NH-) localizada próximo aos nanodomínios de silício, no início e no fim da cadeia. A outra região é a dos grupamentos poliéter, na região da cadeia mais distante dos centros de silício. A análise dos espectros de absorção no infravermelho sugere a interação das espécies de zircônio com os grupos uréia da matriz híbrida que por sua vez se encontram próximos dos domínios siliciosos.

Os espectros de absorção no infravermelho apresentam uma diminuição relativa da banda referente a frequência de estiramento CO (1110 cm^{-1}) para as amostras com maior concentração relativa de zircônio (Z75 e Z85). Este aumento pode estar relacionado à interação das espécies de zircônio na região polimérica do híbrido U600 devido à saturação

das posições preferenciais próximas aos domínios de silício, havendo inclusive início de formação de zircônia cristalina, como mostrado por difração de raios X.

A adição de zircônio leva a uma diminuição relativa no grau de condensação dos grupamentos siloxanos, como foi observado pelos espectros de RMN de ^{29}Si. Isso ocorre quando a quantidade de água utilizada para hidrólise não é suficiente para os dois precursores, pois altera as reações de hidrólise e condensação, e modifica a estrutura local dos nanodomínios de Si, modificando toda a estrutura do híbrido.

A luminescência observada apresenta as mesmas características já observadas anteriormente para os ureasis. Uma banda de emissão larga que se extende por toda a região do visível e que apresenta características de processos de recombinação elétron-buraco, atribuída a grupamentos NH e aos siloxanos. A adição de Zr^{4+} não altera as características gerais embora o alargamento das bandas e o deslocamento para menores energias sejam observados.

A banda larga de emissão também é observada para amostras contendo Eu^{3+}. Como observado anteriormente para os di-ureasis a banda larga é acompanhada da emissão característica do Eu^{3+} no vermelho do espectro. Processos de transferência de energia matriz$\rightarrow$ Eu^{3+} puderam ser identificados pela presença de bandas largas de excitação observadas na região do UV.

O complexo $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$ foi adicionado aos novos híbridos e a intensificação da luminescência foi evidenciada pelas medidas de eficiência quântica. O aumento da quantidade relativa de zircônio levou a uma intensificação da emissão, além do aumento no tempo de vida e na eficiência quântica. O número de moléculas de água, determinado pelo método adaptado de Horrocks, sugere que há substituição de moléculas de água por átomos de oxigênio da matriz. As alterações importantes observadas nos espectros de excitação com a variação na composição da matriz sugerem a interação efetiva do complexo com as espécies de zircônio.

Foram obtidas redes holográficas nestes novos materiais fotossensíveis quer pela variação no índice de refração quer pela variação na espessura do filme. As redes em volume obtidas por lâmpadas são formadas por contração do material. As redes em volume obtidas por laseres potentes são formadas por abrasão do material.

O efeito laser obtido a partir de amostras dopadas com rodamina constitui-se em um promissor objeto de estudos para futuros trabalhos. As amostras são de fácil preparação e as aplicações possíveis justificam um estudo detalhado voltado para esse campo.

Como perspectivas deste trabalho podem ser citadas a preparação de novos sistemas híbridos para estudos aplicados em lasers, utilizando-se ou não de materiais fotossensíveis, e ainda a preparação de padrões na superfície de filmes com o objetivo de preparação de sistemas aplicáveis através de holografia e litografia. Através do estudo de materiais baratos, pode-se inclusive obter aplicações comerciais em materiais com estruturas parecidas.

Para uma fase de estudos visando à aplicação final deste material, sugere-se ainda o estudo térmico e mecânico dos materiais nas suas diversas formas (bulk, filmes, etc). Os materiais aqui estudados são potencialmente interessantes, pelo que foi observado através destes estudos preliminares em diversas aplicações. Portanto novas caracterizações e estudos para novas aplicações podem ser realizados com sucesso, mesmo que o sistema original não seja alterado em sua composição.

Esses materiais poderiam ainda ser utilizados na proteção de superfícies especiais, devido ao controle da sua resistência mecânica, como suportes de outros materiais para aplicações em catálise e em detecções analíticas como sensores. Suas propriedades ópticas permitem ainda que se faça um estudo para aplicação desse material como memória óptica.

CAPÍTULO 6.

REFERÊNCIAS.

ALMEIDA, R. M.; MORAIS, P. J.; VASCONCELOS, H. C. Optical loss mechanisms in nanocomposite sol-gel planar waveguides **SPIE**, v. 3136, p. 296-303, 1997.

ANDRÉ, M. R. A. S. F. **Estrutura e luminescência de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos modificados por iões lantanídeos**. 2002. 226 f. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2002.

AVNIR, D. Organic chemistry within ceramic matrixes: doped sol-gel materials. **Accounts of Chemical Research**, v. 28, p. 328-334, 1995.

BARALDI, A.; CAPELLETTI, R.; CASALBONI, M.; MORA, C.; PAVESI, M.; PIZZOFERRATO, R.; PROSPOSITO, P.; SARCINELLI, F. Effects of composition and catalyst on the optical properties of ZrO_2-based ormosil films. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 317, p. 231-240, 2003.

BEAUCAGE, G.; ULIBARRI, T. A.; BLACK, E. P.; SCHAEFER, D. W. **Hybrid organic-inorganic composites**. Washington: American Chemical Society, 1995. 430 p.

BEKIARI, V.; LIANOS, P. Tunable photoluminescence from a material made by the interaction between (3-aminopropyl)triethoxysilane and organic acids. **Chemistry of Materials**, v. 10, p. 3777-3779, 1998a.

BEKIARI, V.; LIANOS, P. Characterization of photoluminescence from a material made by interaction of (3-aminopropyl)triethoxysilane with acetic acid. **Langmuir,** v. 14, p. 3459-3461, 1998b.

BENATSOU, M.; CAPOEN, B.; BOUAZAOUI, M.; TCHANA, W.; VILCOT, J. P. Preparation and characterization of sol-gel derived Er^{3+}:Al_2O_3-SiO_2 planar waveguides. **Applied Physics Letters,** v. 71, p. 429-430, 1997.

BERMUDEZ, V. Z.; CARLOS, L. D.; ALCÁCER, L. Sol-gel derived urea cross-linked organically modified silicates. 1. Room temperature mid-infrared spectra. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 569-580, 1999.

BERMUDEZ, V. Z.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; MOLINA, C.; DAHMOUCHE, K.; RIBEIRO, S. J. L. Coordination of Eu^{3+} ions in siliceous nanohybrids containing short polyether chains and bridging urea cross-links. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 3378-3386, 2001.

BLASSE, G. **Luminescent materials.** Berlim: Springer-Verlag, 1994. 232 p.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol gel science:** the physics and chemistry of sol gel processing. 2nd ed. London: Academic Press, 1990. 908 p.

BÜNZLI, J. C. G.; CHOPPIN, G. R. **Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences:** theory and practice. Amsterdam: Elsevier, 1989. 432 p.

CANNING, J. Fibre lasers and related technologies. **Optics and lasers in engineering.** In press.

CARLOS, L. D.; BERMUDEZ, V. Z.; FERREIRA, R. A. S.; MARQUES, L.; ASSUNÇÃO, M. Sol-gel derived urea cross-linked organically modified silicates. 2. blue-light emission. **Chemistry of Materials,** v. 11, p. 581-588, 1999.

CARLOS, L. D.; FERREIRA, R. A. S.; BERMUDEZ, V. Z. An intra-Nd^{3+} visible to infrared conversion process in hybrid xerogels. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 1555-1560, 2000a.

CARLOS, L. D.; FERREIRA, R. A. S.; ORION, I.; BERMUDEZ, V. Z.; ROCHA, J. Sol–gel derived nanocomposite hybrids for full colour displays. **Journal of Luminescence,** v. 87-89, p. 702-705, 2000b.

CARLOS, L. D.; FERREIRA, R. A. S.; BERMUDEZ, V. Z. Coordenação local do Eu(III) em híbridos orgânicos/inorgânicos emissores de luz branca. **Química Nova,** v. 24, n. 4, p. 453-459, 2001a.

CARLOS, L. D.; FERREIRA, R. A. S.; BERMUDEZ, V. Z.; RIBEIRO, S. J. L. Full-color phosphors from amine-functionalized crosslinked hybrids lacking metal activator ions **Advanced Functional Materials**, v. 11, n. 2, p. 111-115, 2001b.

CARLOS, L. D.; FERREIRA, R. A. S.; BERMUDEZ, V. Z. Light emission from organic-inorganic hybrids lacking activating centers. In: NALWA, H. S. **Handbook of organic-inorganic hybrid materials and nanocomposites.** California: American Scientific Publishers, 2003. v. 1, cap. 9, p. 353-380.

CARLOS, L. D.; FERREIRA, R. A. S.; PEREIRA, R. N.; ASSUNÇÃO, M.; BERMUDEZ, V. Z. White-light emission of amine-functionalized organic/inorganic hybrids: emitting centers and recombination mechanisms. **Journal of Physics Chemistry B**, v. 108, p. 14924-14932, 2004.

CHANG, T. C.; WANG, Y. T.; HONG, Y. S.; CHIU, Y. S. Effects of inorganic components on the structure and thermo-oxidative degradation of PMMA modified metal alkoxide-EAA complex. **Termochimica Acta**, v. 390, p. 93-102, 2002.

CHEN, Y.; JIN, L.; XIE, Y. Sol-gel processing of organic-inorganic nanocomposite protective coatings. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 13, p. 735-738, 1998.

CIN, M. D.; DAVALLI, S.; MARCHIORO, C.; PASSARINI, M.; PERINI, O.; PROVERA, S.; ZARAMELLA, A. Analytical methods for the monitoring of solid phase organic synthesis. **Farmaco**, v. 57, p. 497-510, 2002.

CORREIA, S. M. G.; BERMUDEZ, V. Z.; SILVA, M. M.; BARROS, S.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; ALMEIDA, A. P. P.; SMITH, M. J. Morphological and conductivity studies of di-ureasil xerogels containing lithium triflate. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 2421-2428, 2002.

CORREIA, S. M. G.; BERMUDEZ, V. Z.; SILVA, M. M.; BARROS, S.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; ALMEIDA, A. P. P.; SMITH, M. J. Sol-gel derived POE/siliceous hybrids doped with Na^{+} ions: morphology and ionic conductivity. **Solid State Ionics**, v. 156, p. 85-93, 2003.

DAHMOUCHE, K.; CARLOS, L. D.; SANTILLI, C. V.; BERMUDEZ, V. Z.; CRAIEVICH, A. F. Small-angle X-ray scattering study of gelation and aging of Eu^{3+}-doped sol-gel-derived siloxane-poly(oxyethylene) nanocomposites. **Journal of Physical Chemistry B,** v. 106, p. 4377-4382, 2002.

DAHMOUCHE, K.; CARLOS, L. D.; BERMUDES, V. Z.; FERREIRA, R. A. S.; SANTILLI, C. V.; CRAIEVICH, A. F. Structural modelling of Eu^{3+}-based siloxane-poly(oxyethylene) nanohybrids. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 3249-3257, 2001.

DESHPANDE, A. V.; KUMAR, U. Effect of method of preparation on photophysical properties of Rh-B impregnated sol–gel hosts. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 306, p. 149-159, 2002.

DUMARCHER, V.; ROCHA, L.; DENIS, C.; FIORINI, C.; NUNZI, J.- M.; SOBEL, F.; SAHRAOUI, B.; GINDRE, D. Polymer thin-film distributed feedback tunable lasers. **Journal of Optics A: Pure Applied Optics,** v. 2, p. 279-283, 2000.

DUVERGER, C.; FERRARI, M.; MAZZOLENI, C.; MONTAGNA, M.; PUCKER, G.; TURRELL, S. Optical spectroscopy of Pr^{3+} ions in sol–gel derived GeO_2–SiO_2 planar waveguides. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 245, p. 129-134, 1999.

DYER, P. E.; FARLEY, R. J.; GIEDL, R.; KARNICKI, D. M. Excimer laser ablation of polymers and glasses for grating fabrication. **Applied Surface Science,** v. 96/98, p. 537-549, 1996.

ETTIENNE, P.; COUDRAY, P.; PORQUE, J.; MOREAU, Y. Active erbium-doped organic–inorganic waveguide**. Optics Communications,** v. 174, p. 413-418, 2002.

FERRARO, P.; NATALE, G. On the possible use of optical fiber Bragg gratings as strain sensors for geodynamical monitoring. **Optics and Laser in Engeneering,** v. 37, p. 115-130, 2002.

FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; BERMUDEZ, V. Z. Excitation energy dependence of luminescent sol-gel organically modified silicates. **Thin Solid Films,** v. 343-344, p. 476-480, 1999.

FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; GONÇALVES, R. R.; RIBEIRO, S. J. L.; BERMUDEZ, V. Z. Energy-transfer mechanisms and emission quantum yields in Eu^{3+}-based siloxane-poly(oxyethylene) nanohybrids. **Chemistry of Materials,** v. 13, p. 2991-2998, 2001.

FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; BERMUDEZ, V. Z.; MOLINA, C.; DAHMOUCHE, K.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Room temperature visible/infrared emission and energy transfer in Nd^{3+}-based organic/inorganic hybrids. **Journal of Sol-gel Science and Tecnology**, v. 26, n. 1/3, p. 315-319, 2003.

FIORINI, C.; PRUDHOMME, N.; DE VEYRAC, G.; MAURIN, I.; RAIMOND, P.; NUNZI, J. M. Molecular migration mechanism for laser induced surface relief grating formation. **Synthetic Metals,** v. 115, p. 121-125, 2000.

FRESCHI, A. A.; SANTOS, F. J.; RIGON, E. L.; CESCATO, L. Phase-locking of superimposed diffractive gratings in photoresists. **Optics Communications,** v. 208, p. 41–49, 2002.

FU, L.; FERREIRA, R. A. S.; SILVA, N. J. O.; CARLOS, L. D. Photoluminescence and quantum yields of urea and urethane cross-linked nanohybrids derived from carboxylic acid solvolysis. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 1507-1516, 2004.

GANGOPADHYAY, T. K. Prospects for fibre bragg gratings and Fabry-Perot interferometers in fibre-optic vibration sensing. **Sensors and Actuators A,** v. 113, p. 20-38, 2004.

GONÇALVES, M. C.; BERMUDEZ, V. Z.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; OSTROVSKII, D.; ROCHA, J. Optically functional di-urethanesil nanohybrids containing Eu^{3+} ions. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 13, p. 2530-2543, 2004.

GONÇALVES, R. R. **Preparação e caracterização de filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos.** 2001. 303 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

GONÇALVES, R. R.; CARTURAN, G.; SCARPARI, S.; OLIVEIRA, D. C.; BUENO, L. A.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y.; FERRARI, M.; MONTAGNA, M.; RAINHO, J. P.; CARLOS, L. D. Inorganic nanoparticles in organic-inorganic hybrid hosts for planar waveguides. **Proceedings of SPIE,** v. 4805, p. 134-139, 2002.

GOUDKET, H. **Étude de matériaux polymères, organiques et organo-minéraux, dopés par des colorants organiques:** appication à la réalisation de souces laser integrées. 2004. 260 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Université Paris XI Orsay, Paris, França, 2004.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física.** 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. v. 4, 356 p.

IMADA, M.; CHUTINAN, A.; NODA, S.; MOCHIZUKI, M. Multidirectionally distributed feedback photonic crystal lasers. **Physical Review B,** v. 65, p. 195306/1-195306/8, 2002.

KAMMLER, H. K.; BEAUCAGE, G.; KOHLS, D. J.; AGASHE, N.; ILAVSKY, J. Monitoring simultaneously the growth of nanoparticles and aggregates by in situ ultra-small-angle x-ray scattering. **Journal of Applied Physics,** v. 97, p. 054309/1-054309/11, 2005.

KICKELBICK, G.; WIEDE, P.; SCHUBERT, U. Variations in capping the $Zr_6O_4(OH)_4$ cluster core: X-ray structure analyses of $[Zr_6(OH)_4O_4(OOC–CH=CH_2)_{10}]_2(\mu\text{-}OOC–CH=CH_2)_4$ and $Zr_6(OH)_4O_4(OOCR)_{12}(PrOH)$ (R = Ph, CMe = CH_2). **Inorganica Chimica Acta,** v. 284, p. 1-7, 1999.

KOGELNIK, H.; SHANK, C. V. Coupled-wave theory of distributed feedback lasers. **Journal of Applied Physics**, v. 43, n. 5, p. 2327-2335, 1972.

KOGELNIK, H.; SHANK, C. V. Stimulated emission in a periodic structure. **Applied Physics Letters**, v. 18, n. 4, p. 152-154, 1971.

KREBS, F. C.; RAMANUJAM, P. S. Holographic recording in a series of conjugated polymers. **Optical Materials,** v. 28, p. 350–354, 2006.

LEBEAU, B.; SANCHEZ, C. Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics. **Current Opinion in Solid State & Materials Science,** v. 4, p. 11-23, 1999.

MAIMAN, T. Stimulated optical radiation in ruby. **Nature,** v. 187, p. 493-494, 1960.

MAKOVETSKY, E. D.; MILOSLAVSKY, V. K. Peculiarities of the spontaneous grating formation in light-sensitive waveguide films near a magic angle of laser beam incidence. **Optics Communications,** v. 244, p. 445-454, 2005.

MALTA, O. L.; BRITO, H. F.; MENEZES, J. F. S.; SILVA, F. R. G.; ALVES JR., S.; FARIAS JR., F. S.; ANDRADE, A. V. M. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetonate)$_3$2(dibenzylsulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **Journal of Luminescence,** v. 75, p. 255-268, 1997.

MENDES, G. F.; CESCATO, L.; FREJLICH, J**.** Gratings for metrology and process control. 2: thin film thickness measurement. **Applied Optics,** v. 23, n. 4, p. 576-583, 1984.

MESSADDEQ, S. H.; SIU LI, M.; INOUE, S.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Photoinduced effect in Ga–Ge–S based thin films. **Applied Surface Science.** In press.

MOLINA, C. **Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos como matrizes para compostos luminescentes de íons lantanídios.** 2003. 181 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003a.

MOLINA, C.; DAHMOUCHE, K.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; SILVA, M. A. P.; BERMUDEZ, V. Z.; CARLOS, L. D. Enhanced emission from Eu(III) β-diketone complex combined with ether-type oxygen atoms of di-ureasil organic-inorganic hybrids. **Journal of Luminescence**, v. 104, p. 93-101, 2003b.

MOLINA, C.; MOREIRA, P. J.; GONÇALVES, R. R.; FERREIRA, R. A. S.; MESSADDEQ, Y.; SOPPERA, O.; LEITE, A. P.; MARQUES, P. V. S.; BERMUDEZ, V. Z.; CARLOS, L. D. Planar and UV written channel optical waveguides prepared with siloxane-poly(oxyethylene)-zirconia organic-inorganic hybrids: structure and optical properties. **Journal of Materials Chemistry,** v. 15, p. 3937-3945, 2005.

MOLINA, C.; FERREIRA, R. S.; DAHMOUCHE, K.; RIBEIRO, S. J. L.; GONÇALVES, R. R.; BERMUDEZ, V. Z.; CARLOS, L. D. Photoluminescence study of organic/inorganic hybrids for integrated optic devices. **MRS Proceedings,** v. 847, p. EE10/1-7, 2004.

NAJAFI, S. I.; TOUAM, T.; SARA, R.; ANDREWS, M. P.; FARDAD, M. A. Sol-gel glass waveguide and grating on silicon**. Journal of Lightwave Technology**, v. 16, n. 9, p. 1640-1646, 1998.

OKAMOTO, K. **Fundamentals of optical waveguides**. Hardcover: Academic Press, 2000. 428 p.

OKAMURA, Y.;YOSHINAKA, S.; YAMAMOTO, S. Measuring mode propagation losses of integrated optical waveguides: a simple method. **Applied Optics**, v. 22, p. 3892-3894, 1983.

OKI, Y.; MIYAMOTO, S.; TANAKA, M.; ZUO, D.; MAEDA, M. Long lifetime and high repetition rate operation from distributed feedback plastic waveguided dye lasers. **Optics Communications,** v. 214, p. 277-283, 2002.

OLIVEIRA, P. W.; KRUG, H.; MÜLLER, P.; SCHMIDT, H. Fabrication of GRIN-materials by photopolymerization of diffusion- controlled organic-inorganic nanocomposite materials. **MRS Symposia Proceedings**, v. 435, p. 553-558, 1996.

OLIVIER, M.; PENZIN, J. C.; DANEL, J. S.; CHALLETON, D. Absorption spectra of garnet films between 1.0 and 1.8 μm by guided-wave optical spectroscopy. **Applied Physics Letters,** v. 38, p. 79-81, 1981.

ORIGNAC, X.; BARBIER, D.; DU, X. M.; ALMEIDA, R. M. Fabrication and characterization of sol-gel planar waveguides doped with rare-earth ions. **Applied Physics Letters**, v. 69, p. 895-897, 1996.

ORIGNAC, X.; BARBIER, D.; DU, X. M.; ALMEIDA, R. M.; MCCARTY, O.; YEATMAN, E. Sol–gel silica/titania-on-silicon Er/Yb-doped waveguides for optical amplification at 1.5 μm. **Optical Materials**, v. 12, p. 1-18, 1999.

OUBAHA, M.; SMAIHI, M.; ETIENNE, P.; COUDRAY, P.; MOREAU, Y. Spectroscopic characterization of intrinsec losses in an organic-inorganic hybrid waveguide synthesized by the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 318, p. 305-313, 2003.

PETERS, K.; PATTIS, P.; BOTSIS, J.; GIACCARI, P. Experimental verification of response of embedded optical fiber Bragg grating sensors in non-homogeneous strain fields. **Optics and Laser in Engineering,** v. 33, p. 107-119, 2000.

RAO, Y. J. Recent progress in applications of in-fibre Bragg grating sensors. **Optics and Lasers in Engineering,** v. 31, p. 297-324, 1999.

RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y.; GONÇALVES, R. R.; FERRARI, M.; MONTAGNA M.; AEGERTER, M. A. Low optical loss planar waveguides prepared in an organic–inorganic hybrid system. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 22/24, p. 3502-3504, 2000.

RIGHINI, G. C.; PELLI, S. Sol-gel glass waveguides. **Journal of Sol-gel Science and Technology,** v. 8, p. 991-997, 1997.

RODRÍGUEZ, F. J.; SÁNCHEZ, C.; VILLACAMPA, B.; ALCALÁ, R.; CASES, R.; MILLARUELO, M.; ORIOL, L.; LÖRINCZ, E. Red light induced holographic storage in an azobenzene polymethacrylate at room temperature. **Optical Materials,** v. 28, p. 480–487, 2006.

SAINI, G. S. S.; KAUR, S.; TRIPATHI, S. K.; MAHAJAN, C. G.; THANGA, H. H.; VERMA, A. L. Spectroscopic studies of rhodamine 6G dispersed in polymethylcyanoacrylate. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, p. 653-658, 2005.

SANCHEZ, C.; RIBOT, F. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. **New Journal of Chemistry**, v. 18, p. 1007-1047, 1994.

SCHMIDT, H. Inorganic-organic composites for optoelectroncs. In: KLEIN, L. C. **Sol-gel optics - processing and applications**. Boston: Kluwer Academic, 1994. p. 451-481.

SCHMIDT, H. K. Organically modified silicates and ceramics as two-phasic systems: synthesis and processing. **Journal of Sol -Gel Science and Technology**, v. 8, p. 557-565, 1997.

SCHMIDT, H.; KRUG, H.; KASEMANN, R.; TIEFENSEE, F. Development of optical waveguides by sol-gel techniques for laser patterning. **SPIE**: **Submolecular Glass Chemistry and Physics,** v. 1590, p. 36-43, 1991.

SCHOTTNER, G**.** Hybrid sol-gel-derived polymers: applications of multifunctional materials. **Chemistry of Materials,** v. 13, p. 3422-3435, 2001.

SCHUBERT, U. Organofunctional metal oxide clusters as building blocks for inorganic-organic hybrid materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology,** v. 31, p. 19-24, 2004.

SCHUBERT, U. Cluster-crosslinked inorganic-organic hybrid polymers In: MRS SPRING MEETING, 2002, San Francisco, **MRS Proceedings.** San Francisco: MRS, 2002. p. 1-4.

SCHUBERT, U. Polymers reinforced by covalently bonded inorganic clusters. **Chemistry of Materials,** v. 13, p. 3487-3494, 2001.

SHANK, C. V.; BJORKHÖLM, J. E.; KOGELNIK, H. Tunable distrubuted feedback dye laser. **Applied Physics Letters,** v. 18, n. 9, p. 395-396, 1971.

SILVA, N. J. O. **Estrutura e magnetismo de híbridos orgânicos-inorgânicos modificados por iões de Ferro e Neodímio.** 2002. 124 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2002.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 460 p.

SOBEL, F.; GINDRE, D.; NUNZI, J. –M.; DENIS, C.; DUMARCHER, V.; DEBUISSCHERT, C. F.; KRETSCH, K. P.; ROCHA, L. Multimode distributed feedback laser emission in a dye-doped optically pumped polymer thin-film**. Optical Materials,** v. 27, n. 2, p. 199-201, 2004.

SOBEL, F. **Effet laser à contre réaction répartie (DFB) excité par voie optique dans les films minces polymères**. 2001. Tese (Doutorado em Física) - Laboratório POMA, Université d'Angers, Angers, França, 2001.

SOREK, Y.; REISFELD, R.; FINKELSTEIN, I.; RUSCHIN, S. Sol-gel glass waveguides prepared at low temperature. **Applied Physics Letters**, v. 63, p. 3256-3258, 1993.

STROHHÖFER, C.; FICK, J.; VASCONCELOS, H. C.; ALMEIDA, R. M. Active optical properties of Er-containing crystallites in sol–gel derived glass films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 226, p. 182-191, 1998.

TADANAGA, K.; ELLIS, B.; SEDDON, A. B. Structural changes during thermally induced polymerization of ormosil films from trimethoxysilylpropylmethacrylate and zirconium-n-propoxide modified with methacrylic acid. **Proceedings of SPIE: Sol-Gel Optics V**, v. 3943, p. 228-235, 2000.

TENNANT, D. M.; FEDER, K.; DREYER, K. F.; GNALL, R. P.; KOCH, T. L.; KOREN, U.; MILLER, B. I.; YOUNG, M. G. Phase grating masks for photonic integrated circuits fabricated by e-beam writing and dry etching: challenges to commercial applications. **Microelectronic Engineering,** v. 27, p. 427-434, 1995.

TIEN, P. K. Integrated optics and new wave phenomena in optical waveguides. **Review of Modern Physics,** v. 49, p. 361-420, 1977.

TRIMMEL, G.; FRATZL, P.; SCHUBERT, U. Cross-linking of poly(methyl methacrylate) by the metracrylate-substituted oxozirconium cluster $Zr_6(OH)_4O_4$(methacrylate)$_{12}$. **Chemical Materials,** v. 12, p. 602-604, 2000.

VÉSPERINI, A. **Etude du spectre d'émission de lasers à rétroaction répartie dans des couches minces de polymères excités par plusieurs faisceaux**. 2006. Tese (Doutorado em Física). Laboratoire POMA, Université d'Angers, Angers, França, 2006.

VILLEGAS, M. A. Chemical and microstructural characterization of sol–gel coatings in the ZrO_2–SiO_2 system. **Thin Solid Films**, v. 382, p. 124-132, 2001.

WANG, J.; WEIMANN, T.; HINZE, P.; ADE, G.; SCHNEIDER, D.; RABE, T.; RIEDL, T.; KOWALSKY, W. A continuously tunable organic DFB laser. **Microelectronic Engineering,** v. 78–79, p. 364–368, 2005.

WHITE, J. G. The crystal structure of europium tris [4, 4, 4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione] dihydrat. **Inorg. Chim. Acta,** v. 16, p. 159, 1976.

WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic properties of rare earth.** New York: Interscience, 1965. 244 p.

YANG, Y.; WANG, M.; QIAN, G.; WANG, Z.; FAN, X. Laser properties and photostabilities of laser dyes doped in ORMOSILs. **Optical Materials**, v. 24, p. 621-628, 2004.

ANEXO I

CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POR ESPECTROSCOPIA M-LINES.

Esta técnica permite a determinação dos modos do guia de onda em função do ângulo de incidência da luz laser. Um *guia de onda* é um condutor de luz que consiste de um filme, fita ou fibra; um guia *planar* consiste de filme dielétrico de índice de refração n_2 e espessura d (da ordem de micrômetros) é depositado sobre um substrato de índice n_3. A figura I.1 esquematiza esta situação onde a região 1 é constituída por ar (n_1=1). O sistema é ainda considerado infinito nas direções y e z.

Figura I.1: *Guia de onda planar; o sistema é infinito nas direções y e z; n é o índice de refração ($n_2>n_3>n_1$).*

Para que a luz seja guiada, é necessário que o índice de refração do meio por onde ela passa seja maior que os meios que tocam a sua superfície, para que haja reflexão da luz. Essa condição é conhecida como lei de Snell. A lei de Snell pode ser descrita das equações de Maxwell [OKAMOTO, 2000]. Para o fenômeno de refração, é necessário que os índices n_1 e n_2 dos meios e os ângulos θ_1 e θ_2 da luz obedeçam a seguinte condição:

$$\text{sen}\theta_1/\text{sen}\theta_2 = n_2/n_1 \quad \text{(eq. XXVII)}$$

O ângulo limite a partir do qual a luz não consegue ir para o outro meio é o ângulo limite para a reflexão da luz. A partir desse ângulo a luz fica confinada nesse meio, e tem-se assim um guia de luz. A condição necessária (mas não suficiente) para a propagação dos modos normais é portanto que $n_2>n_1$ e $n_2>n_3$. No caso usual que o superstrato é o ar teremos ainda $n_3>n_1=1$. Isto implica na existência de dois ângulos limites θ_{ar} (nas interfaces 1-2 entre o filme e o ar) e θ_{subs} (nas interfaces 2-3 entre o filme e o substrato) para as reflexões totais.

Para ângulos de incidência pequenos menores que θ_{ar} e θ_{subs}, a luz incidente a partir do substrato é refratada de acordo com a Lei de Snell e sai do guia pela interface com o ar. Este modo não confinado da luz é chamado *modo da radiação*. Quando o ângulo de incidência de um dos meios é maior que θ_{ar} e θ_{subs}, a luz é totalmente refletida (*modo guiado*). Se ocorre reflexão apenas na interface filme-ar, tem-se o *modo do substrato*. Portanto a condição para que se observe reflexão total nas interfaces 1-2 e 2-3 será:

$$n_2 sen(\theta) \geq n_1 \quad e \quad n_2 sen(\theta) \geq n_3 \quad \text{(eq. XXVIII)}$$

A outra condição para a existência de um modo normal no guia é que a soma das fases de ida e volta de uma interface a outra (considerando o modo transverso ao longo de x) seja igual a um múltiplo de 2π. Esta condição é dita de ressonância transversa.

Os modos normais a partir dos parâmetros fundamentais (índices de refração e espessuras das camadas) [ANDRÉ, 2002] que podem ser calculados a partir da óptica geométrica, também podem ser obtidos da resolução direta das equações de Maxwell., de onde obtem-se a forma dos modos em um filme, que pode ser visualizada na figura I.2 abaixo:

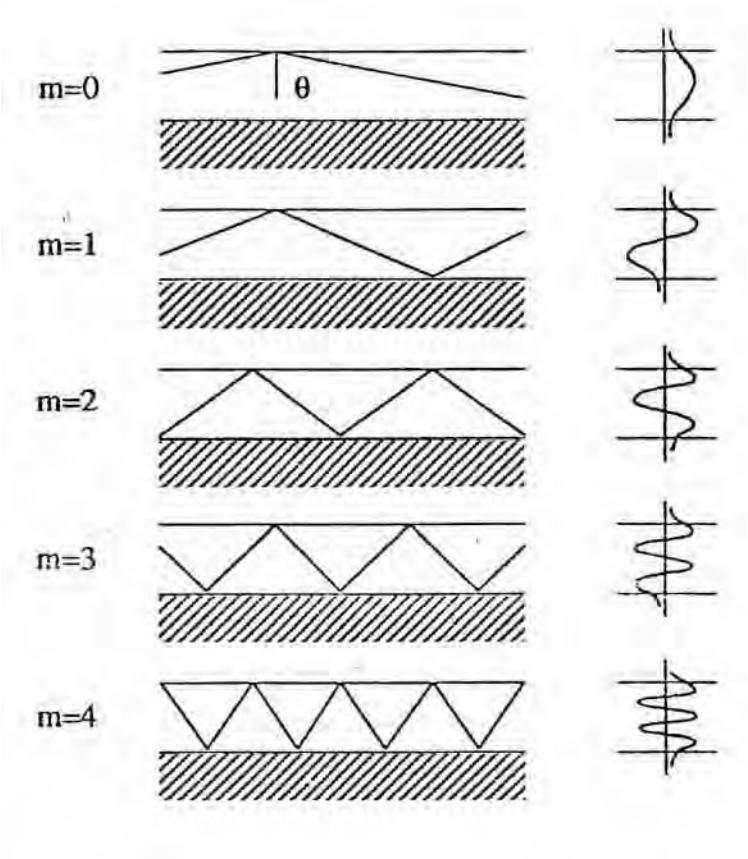


Figura I.2: *Trajetória do feixe luminoso em função do número do modo. À direita estão representadas as distribuições relativas do campo elétrico nas diferentes regiões.*

Como se observa na figura I.2 a ordem do modo representa também o número de nós do modo estendido. Note-se que os modos guiados possuem uma "cauda" do tipo exponencial que se estende além do filme tanto para o substrato como para o ar.

A partir do conhecimento dos modos teóricos do guia, pode-se excitar estes modos a partir de alguns métodos. O método utilizado foi o acoplamento via prisma, conhecido por espectroscopia m-lines. A configuração utilizada está esquematizada na figura I.3 a seguir:

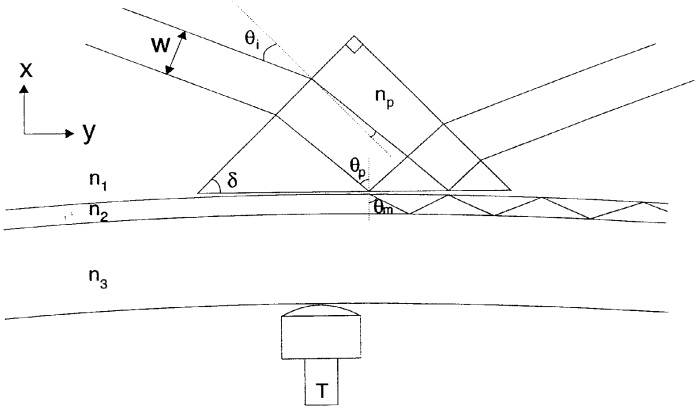


***Figura I.3**: Configuração para o acoplamento via prisma.*

O guia é mantido em contato com o prisma com o auxílio do pistão T. O feixe de laser de tamanho W incide na superfície do prisma, que tem índice de refração n_p, penetrando segundo as leis normais de refração. É necessário que n_p seja maior que n_2, para que o feixe possa sofre reflexão total na face do prisma que está em contato com o guia. Nestas condições a projeção ao longo de y do vetor de onda do feixe laser no prisma vale $\beta_p=kn_p sen(\theta_p)$. Neste ponto para a excitação seletiva de um modo do guia basta variar o ângulo θ_p (variando o ângulo θ_i de incidência da luz laser) de modo que para certos θ_{pm} se verifique a relação [OKAMOTO, 2000; MOLINA, 2003a]:

$$\beta_{pm} = kn_p sen(\vartheta_{pm}) = kn_2 sen(\vartheta_m) = \beta_m \qquad \text{m=1,2,3,...- ordem do modo (eq. XXIX)}$$

onde a projeção ao longo de y da constante de propagação da luz no prisma deve ser igual a um dos valores discretos permitidos pela constante de propagação β_m no filme. Em outras palavras deve haver um "acordo de fases".

Como visto anteriormente, os modos possuem uma cauda exponencial que é chamada cauda evanescente, que se estende além da interface 1-2 por uma distância equivalente a um comprimento de onda da luz. Da mesma maneira o campo elétrico presente no prisma e que se encontra em reflexão total na sua base, possui também uma cauda análoga. Como se pode observar na figura I.3 existe uma camada de ar entre o guia e o prisma e, portanto existe uma

sobreposição apenas parcial destas caudas exponenciais que permitem transferência de energia prisma-guia. Este processo é análogo a um efeito túnel quântico. A zona onde ocorre esta transferência (onde a pressão do pistão T é maior) é chamada ponto de acoplamento. Fala-se neste caso de acoplamento fraco no sentido que nestas condições a presença do prisma não altera os modos normais do guia, podendo ser considerada como uma pequena perturbação. Um "gap" ótimo de ar é encontrado variando-se a pressão do prisma sobre o guia.

Neste estudo os filmes finos foram preparados visando a obtenção de guias de luz. A sua caracterização foi iniciada pela técnica de acoplamento por prisma. Dependendo das características do filme (qualidade óptica, índice de refração e espessura) esta técnica permite a determinação da espessura, índice de refração e atenuação da luz no interior do filme [TIEN, 1977; OKAMURA, *et al.*, 1983; OLIVIER, *et al.*, 1981].

Os filmes obtidos a partir de híbridos de zircônio foram caracterizados pela técnica de acoplamento por prisma. O equipamento utilizado da Metricon, modelo 2010 permite a identificação dos modos guiados da luz no visível - 543,5nm, 632,8nm (lasers de He-Ne) - e no infravermelho - 1550nm (laser de diodo) - com polarização TE e TM, além da medida direta de atenuação utilizando-se um detetor montado numa fibra óptica. O prisma utilizado foi um GGG (Gadolinium Gallium Garnet) com índice de refração de 1,9644 em 632,8nm. O aparelho é equipado com detectores de Si e Ge para coletar a luz na região do visível e infravermelho próximo, respectivamente. De posse dos índices de refração efetivos é possível o cálculo do índice de refração bem como da espessura dos filmes. O perfil do ínidice de refração na profundidade do filme e o confinamento da luz nos três comprimentos de onda utilizados também são parâmetros simples de serem obtidos.

O índice de refração e a espessura podem ser calculados simultaneamente desde que haja pelo menos 2 modos guiados na amostra. Quando há apenas um modo guiado, este cálculo também pode ser feito através dos valores obtidos quando se utiliza a luz no modo transversal elétrico (TE - vetor campo elétrico paralelo ao plano do guia) e transversal magnético (TM - vetor campo magnético paralelo ao plano do guia).

A figura I.4 apresenta o gráfico de m-lines obtido para uma das amostras da composição Z75. A tabela I.1 mostra os valores de índice de refração (η) obtidos das amostras em função das diferentes relações molares Zr:Si.

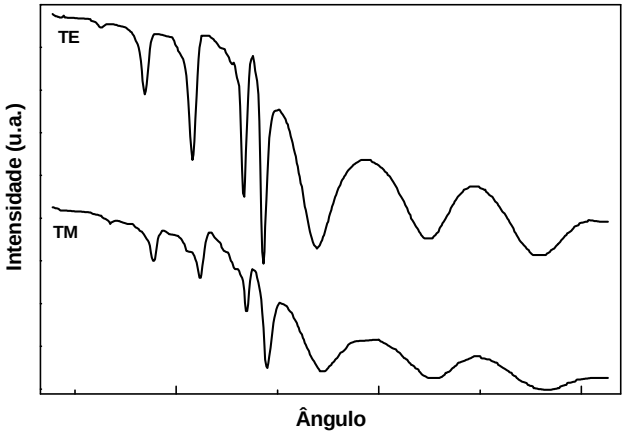


Figura I.4: *Espectro m-lines da amostra Z75 com laser He-Ne operando em 632,8nm.*

Tabela I.1: Valores obtidos dos índices de refração dos guias de onda híbridos contendo Zr e U600.

Amostra	Zr:Si	$\eta_{543,5nm\ TE\ +0,001}$	$\eta_{632,8nm\ TE\ +0,001}$	$\eta_{1550nm\ TE\ +0,001}$
Z85	85:15	1,557	1,552	1,534
Z75	75:25	1,565	1,559	1,533
Z60	60:40	1,551	1,546	1,530
Z50	50:50	1,535	1,529	1,519
Z40	40:60	1,516	1,510	1,497
Z15	15:85	1,500	1,496	1,478

Podemos observar que o índice pode ser controlado variando-se a composição da matriz. Há um aumento do índice com o aumento da quantidade relativa de Zr. Medidas preliminares de atenuação levaram aos resultados de 3dB/cm para o híbrido Z75 e de 2dB/cm para o híbrido Z50.

Université d'Angers – Ecole Doctorale d'Angers

Résumé en Français

THESE

En co-tutelle

Pour obtenir les grade de

Docteur de l'UNESP (Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho), Sao Paulo, Brésil
Spécialité : Chimie

Docteur de l'Université d'Angers
Spécialité : Physique

Présentée et soutenue publiquement par

Daniela Coelho de Oliveira
le 16 juin 2006
à Araraquara, Brésil

Couches minces hybrides organiques-inorganiques pour la photonique

Composition du jury

Rapporteurs	
Mr. Cid de Araújo	Professeur, Recife (Brésil)
Mr. Alain Fort	Directeur de recherche CNRS, Strasbourg
Examinateurs	
Mr. Sidney J. L. Ribeiro	Professeur, Araraquara (Brésil), *Directeur de thèse*
Mr. Jean-Michel Nunzi	Professeur, Angers, *Directeur de thèse*
Mr. Luis D. Carlos	Professeur, Aveiro (Portugal)

Chapitre 1

Sol-Gel et matériaux hybrides.

Les matériaux hybrides obtenus par la technique sol-gel sont d'un grand intérêt pour combiner de manière appropriée les propriétés des composés organiques avec la rigidité et la résistance de composés inorganiques. Avec la méthodologie sol-gel, on peut obtenir des matériaux solides par l'utilisation de précurseurs liquides. Le sol est une suspension colloïdale de particules dans un liquide. Pour le gel, les liaisons sont tridimensionnelles partout dans la solution. Après la disparition du solvant, le matériau s'appelle xérogel. [AVNIR 1995; GONÇALVES 2001].

Les caractéristiques du procédé sol-gel permettent l'introduction de molécules organiques fragiles dans les matrices inorganiques. Les composantes organiques et inorganiques peuvent être mélangées pour former des nanocomposites hybrides. Ces hybrides sont versatiles au niveau de la composition, de la préparation et des propriétés mécaniques et optiques [LEBEAU 1999].

La procédure sol - gel est très utilisée pour réaliser des guides d'onde planaires pour les circuits optiques intégrés [ORIGNAC 2001; BENATSOU 1997; STROHHÖFER 1998; DUVERGER 1999; ORIGNAC 1999; SHIMIDT 1994; SOREK 1993; RIBEIRO 2000]. Les propriétés de l'état solide des nanoparticules peuvent donner au système des propriétés spéciales d'indice de réfraction, d'augmentation de la résistance mécanique et de contrôle des paramètres optiques [STROHHÖFER 1998; BARALDI 2003; CHANG 2002; SCHMIDT 1997, CHEN 1998; OUBAHA 2003].

Les matériaux hybrides sont classés en deux types par l'équipe de Sanchez [SANCHEZ 1994]: la classe I, où les composantes organiques et inorganiques sont liées physiquement, et la classe II, où les composantes sont plus fortement liées que dans la classe I, par des liaisons chimiques. La figure 1.1 représente les deux types d'hybrides formés par une partie inorganique (points) et organique (traces).

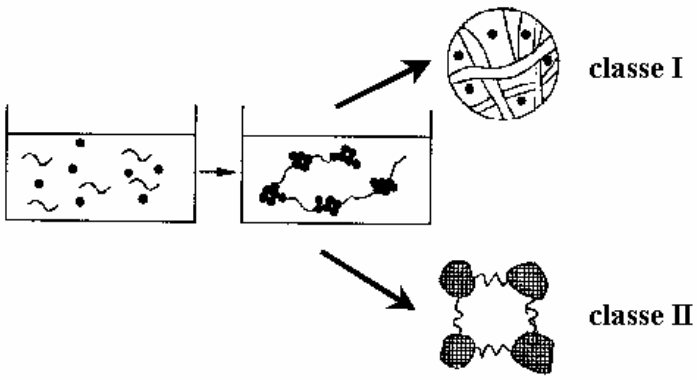


***Figure 1.1**: Représentation des hybrides classe I et II où la phase organique sont les traces et la phase inorganique sont les points.*

Les dépôts obtenus par voie sol-gel sont préparés à température ambiante. Pour obtenir la densification complète, il faut des traitements thermiques à température modérée. Les hybrides spéciaux avec des groupes photopolymérisables peuvent substituer ce traitement [VILLEGAS 2001].

Parmi ces matériaux hybrides avec des propriétés contrôlables conformément à la chaîne organique, se détachent les composés di-ureasils, qui ont été étudiés par quelques groupes ces dernières années [ANDRÉ 2001; BERMUDEZ 1999 et 2001; CARLOS 2000, 2001, 2003, 2004]. Les composés sont appelés di-ureasils parce qu'ils ont une partie organique, un siloxane, liée à une partie organique, une polyoxyde d'éthylène, par un pont d'urée. Ils sont donc hybrides de classe II.

Ces matériaux sont très versatiles et ont été très utilisés par plusieurs raisons : (a) leurs liaisons Si-O et Si-C sont stables, (b) les précurseurs utilisés sont réactifs, purs et homogènes, (c) sa structure finale peut être contrôlée par des paramètres comme : la quantité d'eau et d'alcool pendant l'hydrolyse, la température, le type de catalyseur, le type de solvant; (d) la présence du silicium confère une bonne résistance mécanique, une bonne stabilité thermique et un caractère amorphe, (e) des films et des monolithes de plusieurs épaisseurs peuvent être préparés et (f) il est possible d'ajouter des groupes organiques à basse température de traitement [BERMUDEZ 1999]. La variété des groupes qui peuvent être ajoutés est immense, donc augmente la possibilité d'applications de ces matériaux, même pour des fins optiques.

État de l'art, motivation et objectifs.

Dans des travaux précédents [ANDRÉ 2002], les hybrides organiques et inorganiques du type di-ureasils et di-uretanosils ont été caractérisés structurellement et

morphologiquement [CARLOS 2000 et 2004; FERREIRA 1999 et 2001]. Dans ces matériaux qui sont émetteurs de lumière blanche, se détache l'intérêt dans l'optimisation des propriétés intrinsèques du matériel et son utilisation comme des matrices par des complexes de terres rares.

L'objectif de ce travail consiste à déterminer la structure de l'hybride U600 pur, en utilisant des techniques comme la RMN de 29Si, la spectroscopie vibrationnelle dans la région de l'infrarouge et la diffraction des rayons X. Pour l'étude structurelle basique, a été proposé aussi l'insertion de zirconium dans cette matrice, parce que le zirconium permet le contrôle des propriétés mécaniques et de l'indice de réfraction du matériau.

Chapitre 2

Caractérisation structurelle.

L'étude des nouveaux matériaux est très importante pendant la préparation et aussi en relation à leur utilisation. La connaissance des liaisons chimiques peut éclaircir l'interaction du matériau avec les dopants présents, et il peut aider le contrôle des propriétés optiques, mécaniques, thermiques et électriques.

Préparation du matériau.

L’hybride U600 a été obtenu par réaction entre le 3-isocyanatepropyltrietoxisilane 95% (isotreos) et le o,o-bis(2-aminepropyl)polyethyleneglicol 500 (jeffamine). La figure 2.1.1 montre la préparation. La préparation du matériau final est réalisée avec l’ajout du zirconium coordonné avec l’acide méthacrylique (Figure 2.1.2). [KICKELBICK 1999; TRIMMEL 2000].

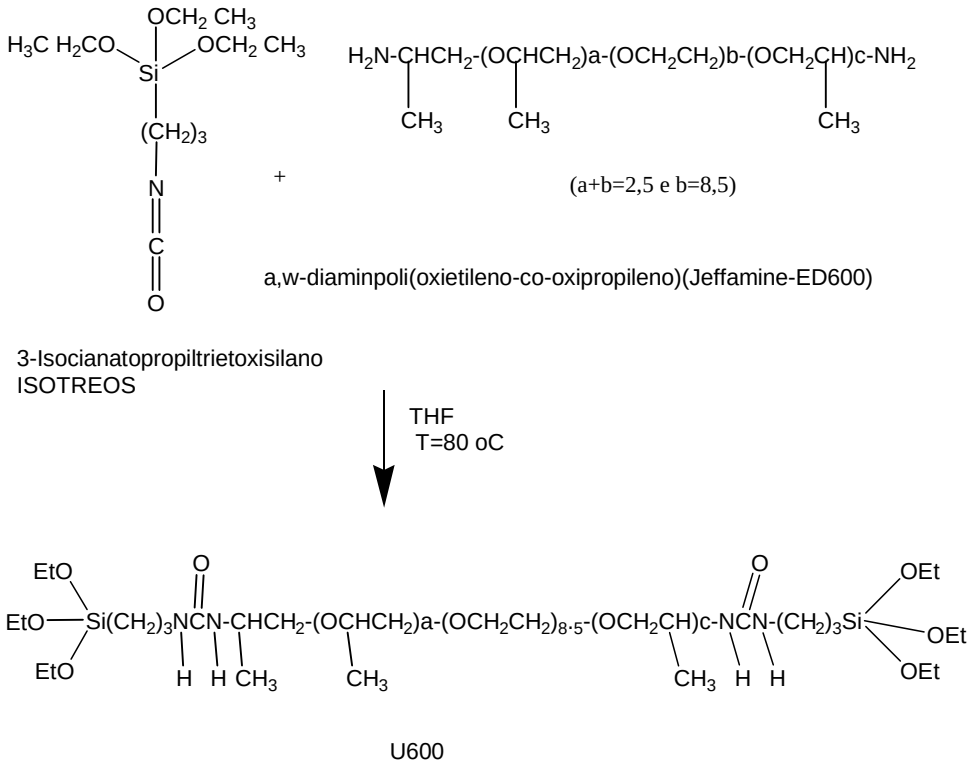


Figure 2.1.1*: Préparation du hybride U600 (THF est le solvant tétrahydrofurane)*

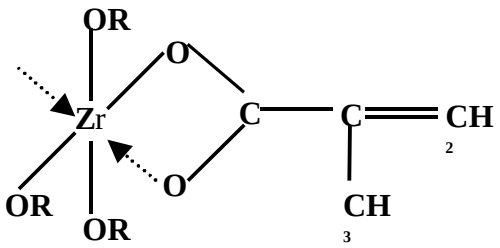


Figure 2.1.2: *Structure du complexe Zr- AMA.*

Les films ont été obtenus avec différents rapports Zr:Si. L'identification des échantillons a été réalisée par le pourcentage de zirconium (ex. Z25 contient 25% de Zr et le total est tel que Zr + Si = 100, donc Z25 correspond à Zr:Si = 25:75). Pour l'étude structurelle par spectroscopie, les échantillons ont été dopées avec l'ion europium (1,7% Eu/ (Zr+Si)) à partir du complexe Eu(TTA)3.2H2O ou avec de la rhodamine 6G.

Présentation de la technique SAXS (Diffraction des rayons X aux petits angles).

La diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS pour Small-Angle X-ray Scattering) utilise le contraste de la densité électronique pour connaître la structure des matériaux. [DAHMOUCHE 2002]. Les mesures ont été réalisées au Laboratoire National de

Lumière Synchrotron à Campinas au Brésil. La figure 2.2.1 montre les résultats obtenus pour différents hybrides.

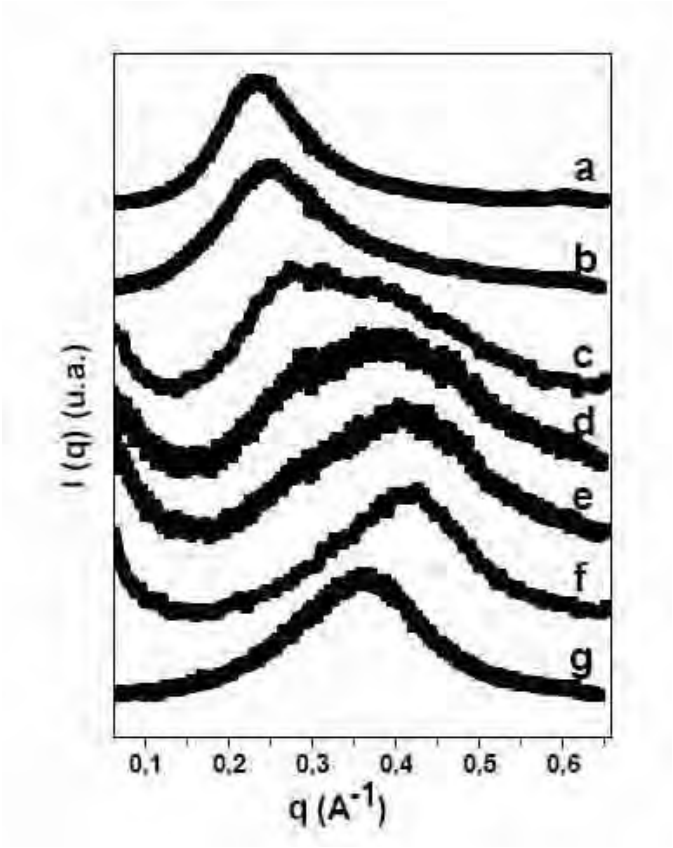


Figure 2.2.1: *Courbes de SAXS des échantillons: (a)U600, (b) Z15, (c) Z40, (d) Z50 (e) Z60, (f) Z75 et (g)Z85.*

Tous les échantillons présentent une élévation qui correspond à la corrélation des distances entre les particules de silicium. Le maximum est variable avec la concentration de zirconium. Cette augmentation indique que le système n'est pas complètement désorganisé. Le zirconium est certainement le responsable de cette petite organisation. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature, où les tailles des particules de silicium sont plus au moins de 27Å pour l'hybride U600 pur [ANDRÉ 2002].

Diffraction de rayons X

Les échantillons ont été analysés en poudre [KICKELBICK 1999; CORREIA 2002; SCHUBERT 2002; CARLOS 2003; CORREIA 2003; GONÇALVES 2004; MOLINA 2005]. La figure 2.3.1 montre les courbes obtenues pour les échantillons indiqués.

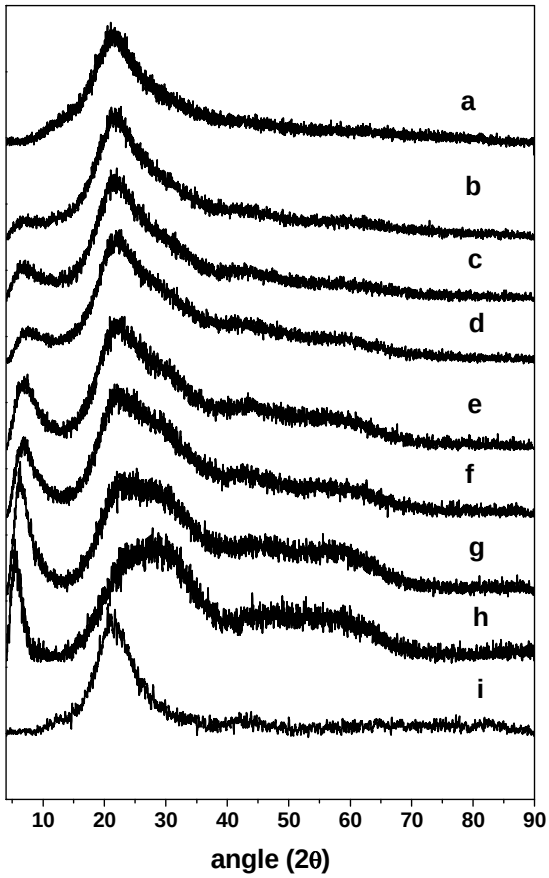


Figure 2.3.1*: Courbes de diffraction des rayons X pour des hybrides.*

La courbe du U600 montre une bande large dans la région de 2θ=21º. Dans la région de 2θ<10° une petite bande est visible, et sa localisation est liée à concentration de zirconium. On peut calculer la distance de corrélation Lc pour les bandes aux petits angles : $L_c = 0{,}9\lambda/B\cos\theta_B$ où L_c est la distance de corrélation, λ est la longueur d'onde (0,154 nm), B est la largeur de la bande et θ_B est l'angle où l'intensité est maximale. Les valeurs obtenues entre 4.1 et 10.6 nm montrent la distance pour laquelle il existe une corrélation entre les particules de silicium. Avec l'augmentation de zirconium dans le système, l'ordre augmente; cette relation indique que le zirconium contribue à augmenter l'ordre dans le système.

Spectroscopie vibrationnelle dans la région de l'infrarouge.

La figure 2.4.1 montre les spectres des hybrides.

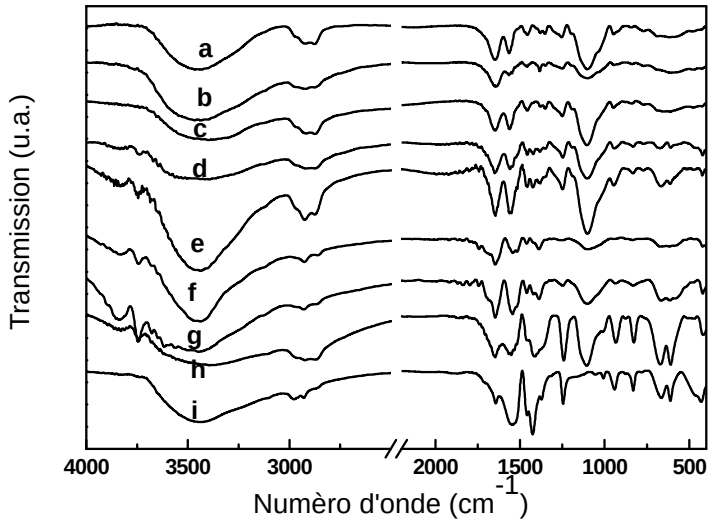


Figure 2.4.1: *Spectres de transmission dans l'infrarouge par les échantillons: (a) U600 (b)Z15, (c)Z25, (d)Z40, (e)Z50, (f)Z60, (g)Z75, (h)Z85 et (i) Z100.*

L'addition du zirconium doit défavoriser la formation de ponts d'hydrogène entre les groupes N-H parce qu'il y a moins de N-H proches avec l'augmentation de la concentration de zirconium. La coordination des cations sur la partie organique est observé à 1100 cm-1 est elle très importante pour savoir où le zirconium fait la liaison avec l'hybride [MOLINA 2003b]. Quand l'intensité de cette bande augmente, ça veut dire que il y a des choses qui sont liées dans les oxygènes de type éther qui se trouvent dans la partie moyenne de la molécule. On peut observer cette augmentation sur l'échantillon Z60, parce pour cette concentration de zirconium, l'oxyde de zirconium formé va se déposer dans la partie organique de la structure.

En dessous de cette concentration de zirconium, on peut dire que le zirconium va se lier à la partie inorganique de l'hybride, et donc que les liaisons urée sont proches de l'atome de silicium. C'est donc préférable d'utiliser le zirconium quand il n'est pas trop concentré.

Résonance Magnétique Nucléaire.

Les analyses ont été faites avec l'équipement Varian 500. La notation Tn (où n=1, 2 ou 3) indique le numéro des liaisons Si-O-Si qui sont présentes. Les structures sont $(SiO)Si(CH_2)_3(OH)_2$ pour T1, $(SiO)_2Si(CH_2)_3(OH)$ pour T2 et $(SiO)_3Si(CH_2)_3$ pour T3 [FU 2004]. La figure 2.5.1 montre les courbes obtenues.

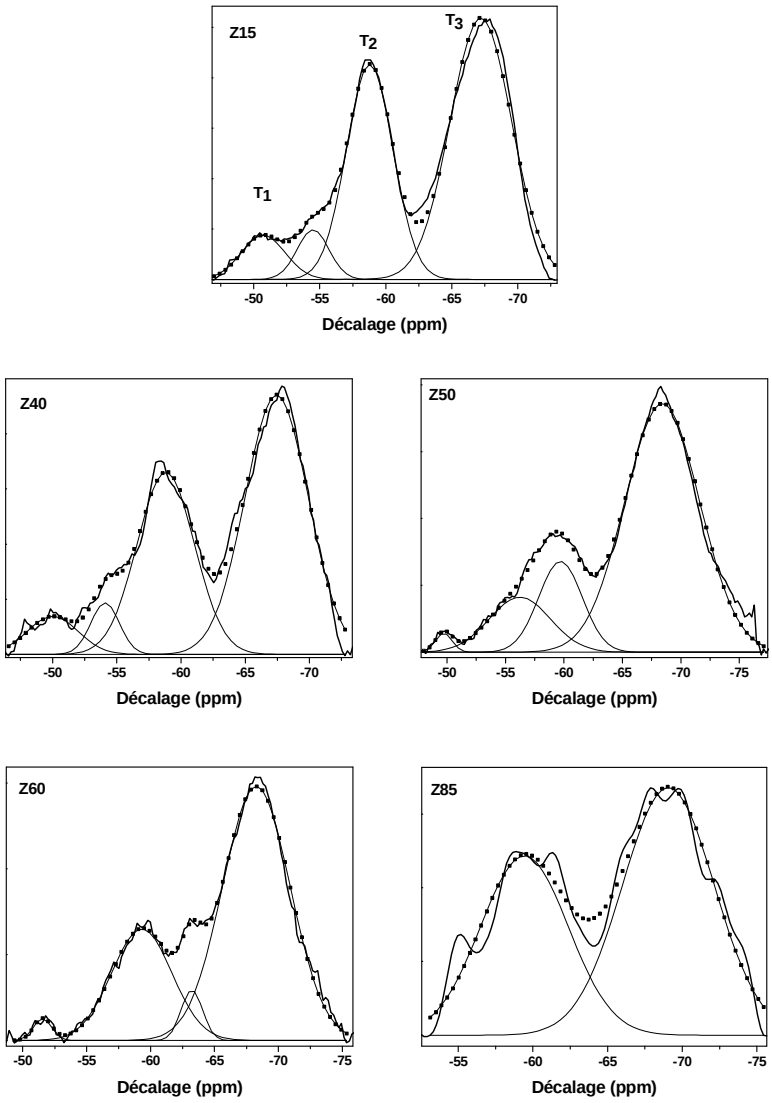


Figure 2.5.1*: Courbes de RMN de 29Si des solides (Z15 à Z85, indiqués dans la figure).*

Le degré de condensation a été calculé par l'expression C=1/3(%T1+2.%T2+3.%T3) [CARLOS 2003 et 2000b; OUBAHA 2003]. Le tableau indique les valeurs du pourcentage de la région de la courbe et du degré de condensation (C) des échantillons.

Pour tous les échantillons, les espèces T3 sont prédominantes. Ça veut dire que la réaction de condensation favorise la formation de structures ramifiées, et non des structures linéaires [ANDRÉ 2002]. On peut observer l'augmentation dans la relation T3/T2 lors de l'augmentation du zirconium. Cette augmentation indique l'effet catalytique du zirconium dans les réactions de condensation du silicium [OUBAHA 2003]. L'augmentation du degré de condensation indique aussi que le zirconium peut contribuer à la formation de structures plus compactes, comme celles observées par SAXS. En contraste, l'échantillon Z85 présente la

diminution du degré de condensation. Ça s'explique par l'excès de l'acide méthacrylique. Sa polymérisation peut diminuer la mobilité de la structure et donc peut rendre difficile l'obtention de la condensation entre les groupes de silicium [MOLINA 2004].

échantillons	T_1 (%)	T_2 (%)	T_3 (%)	C (%)
Z15	6,6	39,1	54,3	82,6
Z40	6,4	39,4	54,2	82,6
Z50	1,2	27,9	70,9	89,9
Z60	1,6	26,5	71,9	90,1
Z85	-	40,9	59,1	86,4

Tableau 2.5.1: Pourcentages de T1, T2 et T3 et degré de condensation obtenu par RMN de ^{29}Si des solides.

Structure de la matrice hybride.

La taille et la forme des particules de zirconium sont définies pour les conditions de réaction. Les donnés de SAXS indiquent que les régions riches en silicium ont leur distribution homogène en relation avec la distance. Cette homogénéité est due à la structure de l'hybride U600 qui a deux atomes de silicium au début et à la fin de la structure avec des distances constantes. Cette distance peut être un peut variée avec la concentration de zirconium, qui change la conformation de la structure.

Si on considère juste la structure de l'hybride, sauf la possibilité d'hétérocondensation Zr-OSi, il y a deux positions où le zirconium peut faire la liaison. La première est la région du groupe urée (-NH-C=O-NH-) qui est proche du silicium au début et à la fin de la chaîne. La deuxième est la région des groupes polyéthers plus distants du silicium. Les analyses présentées indiquent que le zirconium a la préférence pour la région urée. Quand cette région est saturée, le zirconium va se déposer sur la deuxième région, les groupes polyéthers. Les donnés de la diffraction des rayons X et de SAXS indiquent que cette saturation peut se produire après l'échantillon Z50, où sont observées quelques modifications. La figure 2.6.1 montre la structure suggérée.

La spectroscopie dans l'infrarouge indique que le zirconium forme une liaison avec des deux régions possibles sur l'hybride, comme l'indique les études par SAXS. Les enregistrements de diffraction des rayons X montre l'augmentation de la cristallisation du système avec l'augmentation de zirconium dans l'hybride. Les courbes de RMN de 29Si indiquent qu'il n'existe pas d'hétérocondensation Zr-O-Si et montrent que les espèces T3 sont prédominantes. Donc la structure obtenue est formée par les centres de silicium distribués avec des distances régulières, liés par chaînes organiques que forme l'hybride U600. Dans

cette matrice, quand le zirconium est additionné en faibles quantités, on peut observer la liaison du zirconium dans les régions riches en silicium. Quand le zirconium est additionné en fortes quantités, on peut observer une structure plus compacte avec plus des distances différentes entre les centres de silicium parce que le zirconium forme une liaison avec la région polymère.

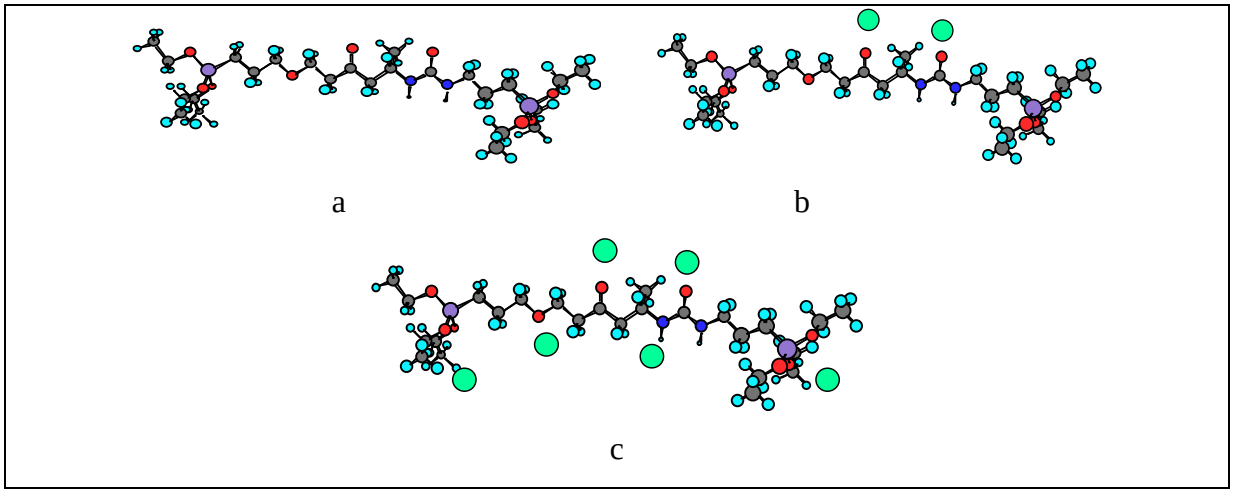


Figure 2.6.1.: *Structure schematise de la matrice hybride:.(a) hybride U600; (b) matrice hybride avec faible concentration de zirconium. Le complex Zr-AMA en vert est localisé plutot sur la parti polmère; (c) matrice hybride avec haute concentration de zirconium. Le complexe Zr-AMA est distribué pour toute la structure.*

Chapitre 3

Luminescence

Hybrides U600-ZrAMA

Les spectres ont été obtenus avec un équipement SPEX Fluorolog F2121 avec une lampe de Xe de 450W, des monochromateurs SPEX modèle 1680 et photomultiplicateur R928 Hamamatsu. Le déclin d'émission a été fait avec une lampe pulsée (5mJ/pulse de 3µs) et un phosphorimètre SPEX modèle 19340.

L'hybride U600

La figure 3.1.1 présente les courbes d'émission du hybride U600 obtenue avec différentes longueurs d'onde d'excitation (λ_{EXC}). La bande large observée se décale quand

λ_{EXC} augmente. Les deux composantes observées sont différentes. La première (530nm) ne se décale pas quand le longueur d'onde d'excitation augmente, alors que la deuxième se décale de 428 à 508 nm quand la longueur d'onde d'excitation augmente de 310 à 450nm [ANDRÉ 2002; CARLOS 2000a, 2001a et 2001b; DAHMOUCHE 2001].

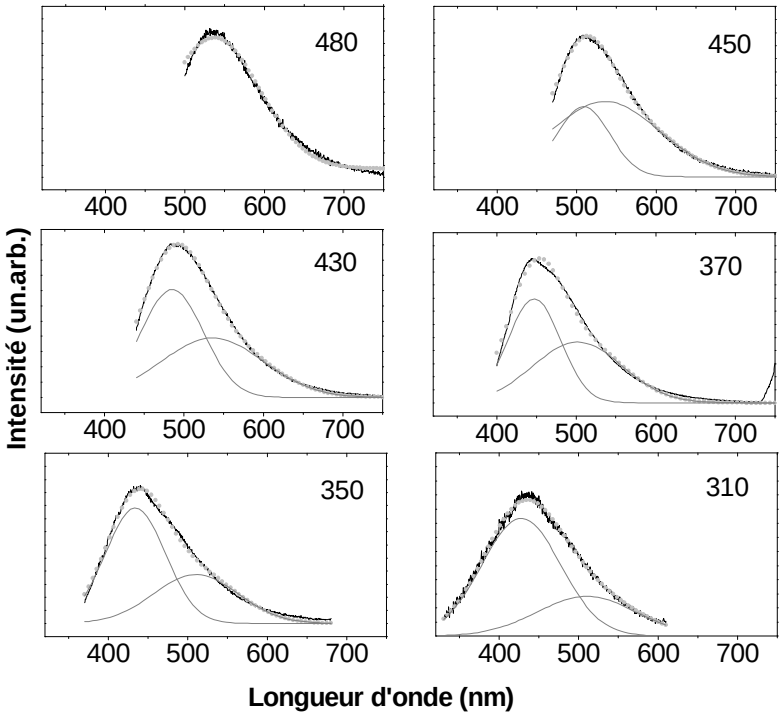


Figure 3.1.1: *Spectres d'émission du hybride U600. La longueur d'onde d'excitation est indiquée dans chaque figure.*

La figure 3.1.2 présente la position du maximum du pic d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Par les valeurs de λ_{EXC} jusqu'à 350 nm, la variation de la position n'est pas observée. La bande large est due à des processus de recombinaison donneurs-accepteurs. La composante d'énergie la plus basse est en relation avec les groupes NH [ANDRÉ 2002]. La composante qui se décale est en relation avec les défauts d'oxygènes formés pendant les réactions d'hydrolyse et de condensation.

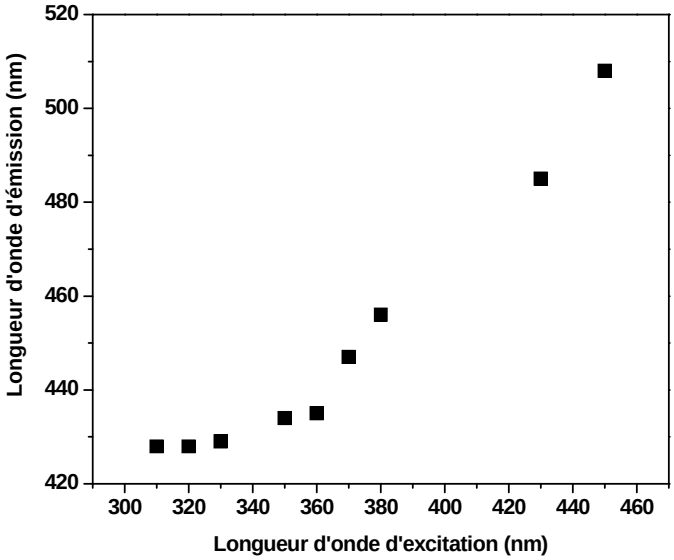


***Figure 3.1.2**: Position du maximum de la composante d'énergie la plus haute en fonction de la longueur d'onde d'excitation.*

La figure 3.1.3 montre les spectres obtenus des hybrides avec différentes quantités de zirconium. On peut observer les mêmes caractéristiques que l'hybride U600 pur. L'effet du zirconium peut être observé dans les spectres obtenus avec des longueurs d'onde plus basses.

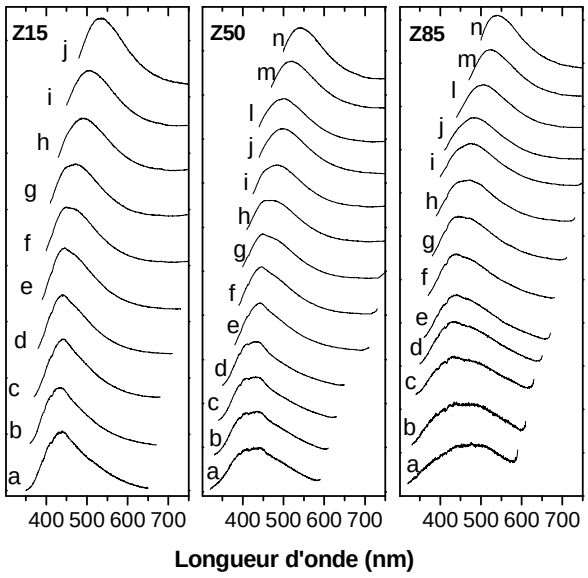


***Figure 3.1.3**: Spectres d'émission obtenus avec des échantillons Z15, Z50 e Z85; les longueurs d'onde d'excitation (nm) sont pour le Z15, a=330, b=340, c=350, d=360, e=370, f=380, g=390, h=409, i=429, j=466; pour le Z50 et Z85, a=300, b=310, c=320, d=330, e=360, f=370, g=380, h=390, i=405, j=420, l=430, m=450, n=480.*

Hybrides U600-ZrAMA-[Eu(tta)$_3$.(H$_2$O)$_2$]

Le complexe formé entre l'ion europium Eu^{3+} et le tenoiltrifluoroacetonate (tta) iaquatris(tenoiltrifluoroacetonate)europium (III), [Eu(tta)$_3$(H$_2$O)$_2$] présente une émission forte dans la région rouge quand l'excitation est faite dans l'UV [CHARLES 1965]. Les complexes diminuent l'interaction de l'europium avec l'eau donc diminue les pertes d'energie par des modes vibrationnels.

La figure 3.2.1 présente les spectres obtenus des échantillons avec le complexe.

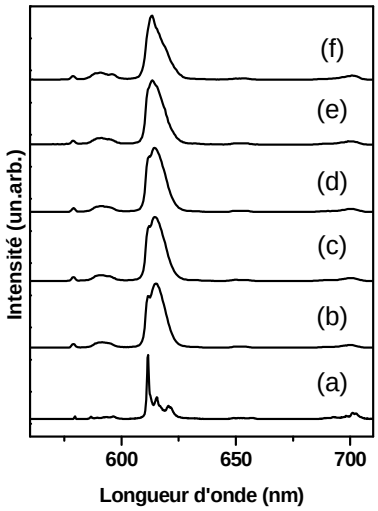


***Figure 3.2.1**: Spectres d'émission (λ_{EXC}= 350nm) (a) complexe [Eu(tta)$_3$(H$_2$O)$_2$] pur (b-f) hybrides (b) Z15, (c) Z40, (d) Z50, (e) Z60 e (f) Z85.*

L'émission du complexe pur présente une transition $^5D_0$-$^7F_2$ plus forte, à 611,5, 615,4 et 621 nm. Les bandes d'émission des hybrides sont plus larges. Ça veut dire que l'europium a des interactions avec la matrice.

La figure 3.2.2 présente les spectres d'excitation des mêmes échantillons:

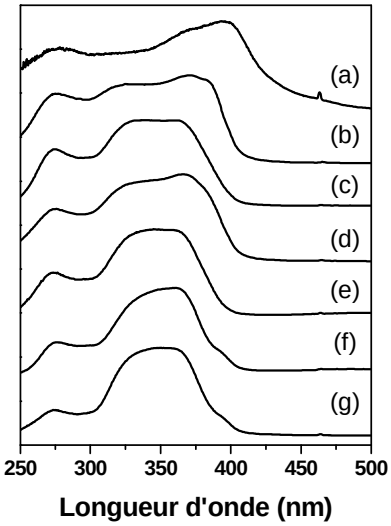


Figure 3.2.2: *Spectres d'excitation de (a)[Eu(tta)$_3$(H$_2$O)$_2$] pur et [Eu(tta)$_3$(H$_2$O)$_2$]avec des échantillons (b) hybride U600, (c) Z15, (d) Z40, (e)Z50, (f) Z60, (g) Z85; longueur d'onde d'émission à 614nm.*

Le spectre du complexe va de l'UV jusqu'au visible. La petite bande fine observée à 464nm est due à des transitions du niveau fondamental $^7F_0$ aux états excités de la configuration $4f^6$. Quand cette transition disparaît ou diminue on peut suggérer que c'est du à l'interaction de l'europium avec la matrice. L'intensité relative de la bande large et les raies de l'europium peut être un indice de l'efficacité du processus de transfert d'énergie. Donc, quand on augmente le zirconium, on peut dire qu'on augmente l'efficacité de ce processus.

Temps de vie

Les temps de décroissance de l'état excité $^5D_0$ de l'ion europium ont été mesurés pour différents échantillons en changeant la concentration du zirconium (λ_{EXC}=394nm, λ_{EM}=612nm). Les courbes sont présentées sur la figure 3.2.3.

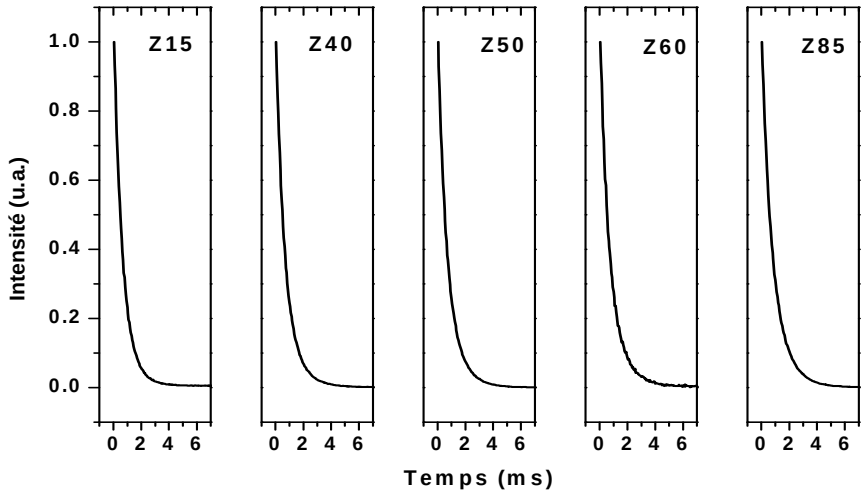


Figure 3.2.3*: Courbes de décroissance de l'état excité $^5D_0$ des ions europium dans les échantillons indiqués.*

Les temps de vie moyens ont été obtenus dans la région au-dessus de la courbe. Le tableau 3.2.1 présent les résultats. Il y a une croissance du temps de vie avec l'augmentation de la concentration du zirconium.

échantillons	τ exp (ms)
Z15	0,70
Z40	0,72
Z50	0,73
Z60	0,79
Z85	0,85

Tableau 3.2.1: Temps de vie (τ) pour les hybrides avec le complexe $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

Efficacité quantique (η).

La mesure de l'efficacité quantique est tirée de la comparaison du temps de vie expérimental avec le temps obtenu par l'inverse de la probabilité de transition radiatif ou le coefficient d'émission spontanée d'Einstein ($\eta=\tau_{EXP}/\tau_{RAD}$). Le coefficient d'émission spontanée de l'europium peut être obtenu à partir des spectres d'émission. Si on considère que la contribution non radiative de la décroissance est due exclusivement au transfert d'énergie à des molécules d'eau, on peut calculer le nombre de molécules d'eau qui sont présentes dans la première sphère de coordination de l'europium. Les résultats de temps de vie expérimental et théoriques (radiatif), l'efficacité quantique (η) et le nombre de molécules d'eau sont indiquées dans le tableau 3.2.2.

échantillons	τ exp (ms)	τ rad (ms)	η (%)	Nb de molécules d'eau (± 1,0)
U600	0,57*	0,96	59	0,4
Z15	0,70	1,04	67	0,2
Z40	0,72	1,20	60	0,3
Z50	0,73	1,22	59	0,3
Z60	0,79	1,49	53	0,3
Z85	0,85	1,54	55	0,2

Tableau 3.2.2: Temps de vie expérimental et théorique (radiatif), efficacité quantique (η) et nombre de molécules d'eau pour les hybrides. * [MOLINA 2003A]

La quantité d'eau dans tous les échantillons obtenue par les calculs est d'au maximum une molécule dans la sphère de coordination de l'ion europium. Les résultats indiquent que l'addition de zirconium sur l'hybride U600 contribue à la diminution de la quantité d'eau et donc à la croissance de l'efficacité de l'émission.

Chapitre 4

Applications.

La photosensibilité des hybrides organiques-inorganiques obtenue avec différentes concentrations de zirconium a été étudiée avec diverses sources lumineuses. Les couches ont été utilisées pour obtenir des réseaux de diffraction et des lasers à rétroaction répartie (DFB).

Réseaux de diffraction par lithographie.

Les réseaux ont été inscrits à l'Université de Campinas (Brésil), dans le laboratoire de Physique "Gleb Wataglin" - IFGW- avec le professeur Dra. Lucila Cescato. La lampe utilisée est une lampe de Hg de longueur d'onde proche de 350 nm et de puissance 15mW/cm^2 (voir figure 4.1.1).

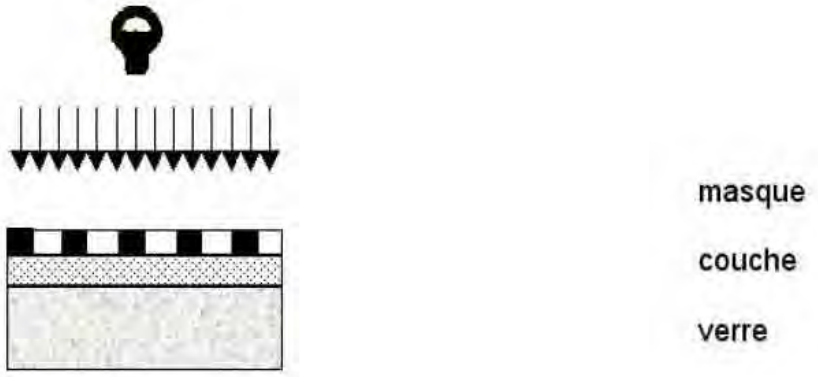


Figure 4.1.1*: Inscription d'une réseau de diffraction avec l'utilisation d'une lampe et d'un masque.*

Les réseaux ont été écrits deux fois sur le même échantillon (Z50). La deuxième gravure a été fait a 90º de la première, et la première gravure n'est pas effacée. Donc, les réseaux obtenus sont permanents. La qualité des réseaux a été vérifiée par microscopie optique à l'Institut de Chimie d'Araraquara et l'efficacité de diffraction a été calculée. La figure 4.1.2 montre différents réseaux obtenus.

Le résultat de la mesure de l'efficacité est présenté le tableau 4.1.1:

	I_o	I_{+1}	I_{-1}	Efficacité relatif*
diffraction en transmission	3,66μW	1.50nW	1,87nW	0,05%
diffraction en réflexion (couverture aluminium)	2,54μW	10,40nW	14,90nW	0,50%

Tableau 4.1.1*: Puissance des faisceaux lasers diffractés pendant les mesures d'efficacité de diffraction. (*on a utilisé la moyenne entre les ordres +1 et -1.)*

Les résultats sont en accord avec d'autres publications, où des efficacités de diffraction de 0,01% avec cyan-azobenzene polmethacrilate (PC6) [RODRIGUES 2006] et de 0,01- 0,2% avec polyphenylvinilene [KREBS 2006] ont été mesurées. La couverture avec de l'aluminium confirme que le réseau formé présente une modification du relief en surface et pas seulement de l'indice de réfraction.

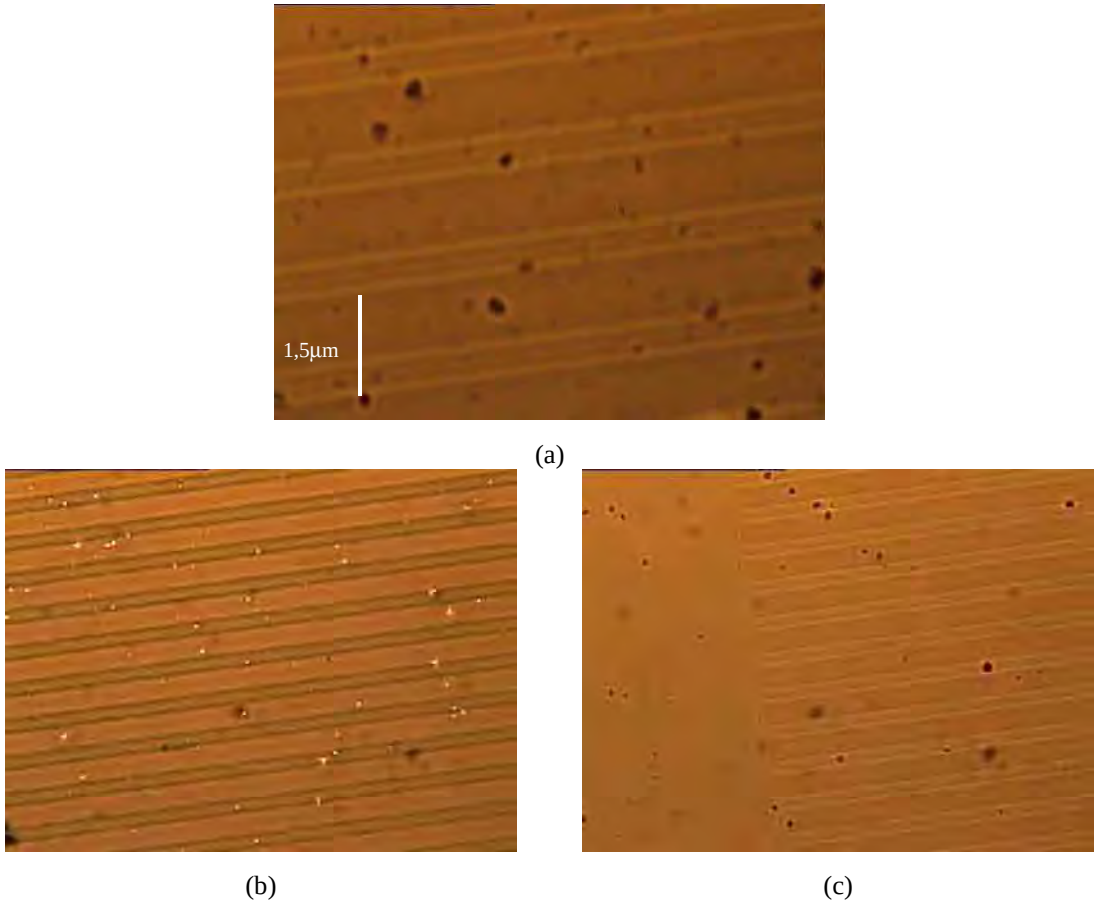


***Figure 4.1.2**: Microscopie optique des réseaux de diffraction obtenues par lithographie (lampe et masque). L'échelle indiqué sur la figure (a) est la même pour toutes les figures.*

Le calcul de la profondeur du réseau a été mené en utilisant la formule suivante [MENDES 1984]:

$$\cos(2\sigma) = 1 - \frac{I_n / I_0}{2(a/d)^2 .sinc^2(N.a/d) + (I_n / I_0).2.(1 - a/d) - (a/d)}$$

où:

2σ = modulation;

sinc x = sinus cardinal = sin(x)/x en radian;

I_n e I_0 = intensité des ordres de diffraction.

Le calcul de la modulation perme d'obtenir la hauteur (h) du réseau:

$$2\sigma = \frac{2\pi}{\lambda}.\Delta n.h$$

où:

λ = longueur d'onde du laser de mesure de la diffraction

Δn = différence d'indice entre la zone éclairée et la zone non éclairée

h = hauteur du relief.

On obtient ainsi une hauteur de 5,5 nm.

Réseaux de diffraction par holographie : laser continu.

Les réseaux ont été obtenus à l'Institut de Physique de l'Université de São Paulo (USP) au Brésil, avec le professeur Dr. Máximo Siu Li. Le laser utilisé a été un laser Kr multiraies avec λ =337.5, 350.7 et 356.4 nm. Les échantillons utilisés ont été les Z85, Z50 et Z15. La gravure a été faite avec un dispositif interférentiel appelé miroir de Lloyd. La figure 4.2.1 indique le montage utilisé. La figure 4.2.2 présente l'efficacité de diffraction en fonction du temps.

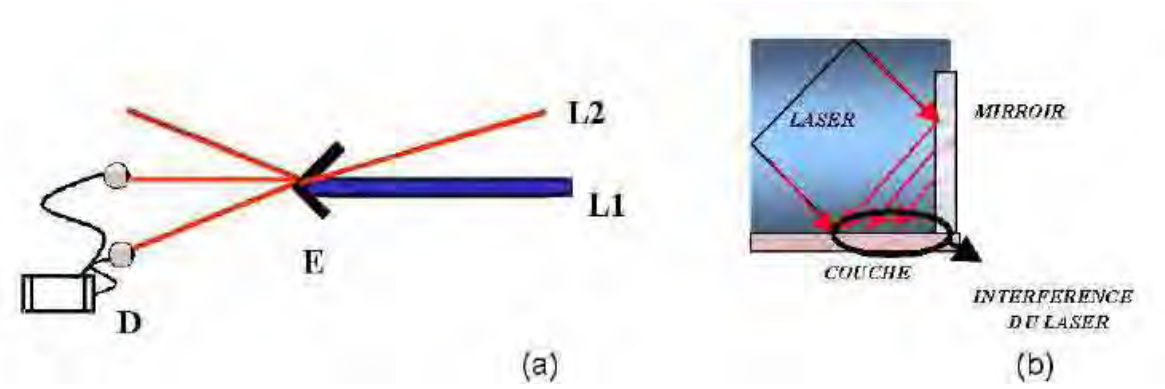


Figure 4.2.1: *(a) mesure de l'efficacité de diffraction en fonction du temps (L1 = laser UV, L2 = laser He- Ne, E = miroir de Lloyd et D = détecteur) et (b) détail du miroir de Lloyd.*

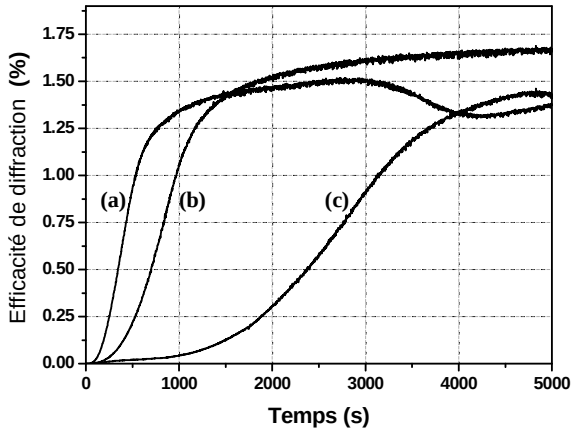


Figure 4.2.2*: Efficacité de diffraction en fonction du temps. Les échantillons sont (a)Z85, (b)Z50 et (c)Z15. La puissance utilisée pour la gravure a été 400 mW.*

On observe que les échantillons avec une forte concentration de zirconium ont une efficacité de diffraction qui augmente plus vite. Le valeur pour laquelle l'efficacité de diffraction converge (plus au moins 1,5%) indique le point de saturation du matériau.

Réseaux de diffraction par holographie: laser pulsé.

Les réseaux obtenus avec le laser pulsé ont été obtenus à l'Université PUC à Rio de Janeiro, Brésil, avec les professeurs Dr. Luiz Carlos Guedes Valente et Dra. Adriana Triques. La figure 4.3.1 montre le montage utilisé.

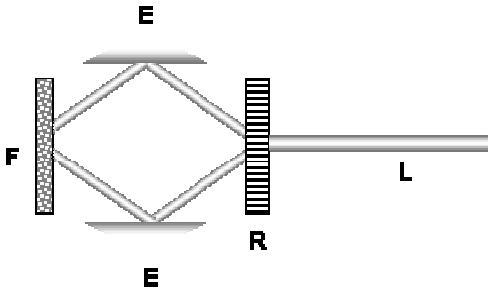


Figure 4.3.1*: Montage utilisé par l'obtention des réseaux de diffraction: F=couche, E=miroir, R=réseau de diffraction pour diviser le faisceau, L=laser*

Le laser Nd-YAG (λ = 266 nm) a été utilisé avec une puissance de 20-30 mW. On a fait varier les temps d'exposition. Les réseaux obtenus ont été observés par AFM (UFSCAR - São Carlos, Brésil). La figure 4.3.2 et 4.3.3 montrent un réseau obtenu.

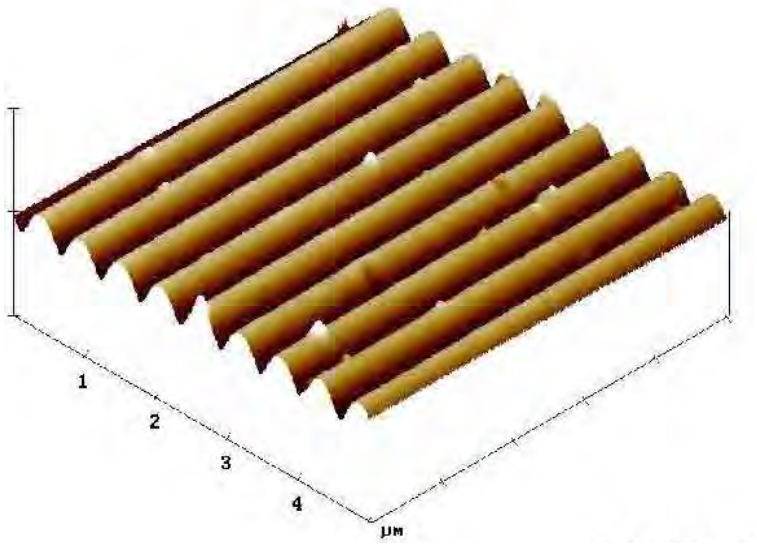


Figure 4.3.2*: scan AFM des réseaux obtenus par exposition pendant 4 minutes.*

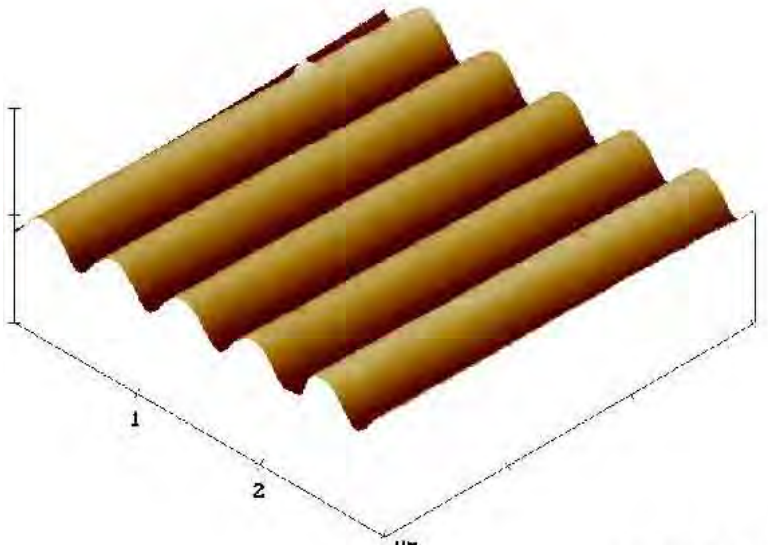


Figure 4.3.3*: scan AFM des réseaux obtenus par une exposition de 45 secondes.*

Les réseaux obtenus ont été réalisés par abrasion, donc par la variation d'épaisseur de la couche. Après analyses, nous avons vérifié qu'il est possible d'obtenir des réseaux par variation de l'indice de réfraction mais aussi par la variation de l'épaisseur de la couche dans le même matériau.

Réseaux dynamiques et lasers DFB.

Les essais sur l'effet laser DFB ont été réalisés au laboratoire POMA (Propriétés Optiques des Matériaux et Applications) à l'Université d'Angers, avec Pr. Jean-Michel Nunzi, Dr. Denis Gindre et Adrien Vesperini (doctorant). Pour les essais nous avons utilisé des

couches avec de la rhodamine 6G. La figure 4.4.1 montre le spectre d'émission de la rhodamine dans la matrice U600-Zr-AMA avec une excitation à λ = 532 nm.

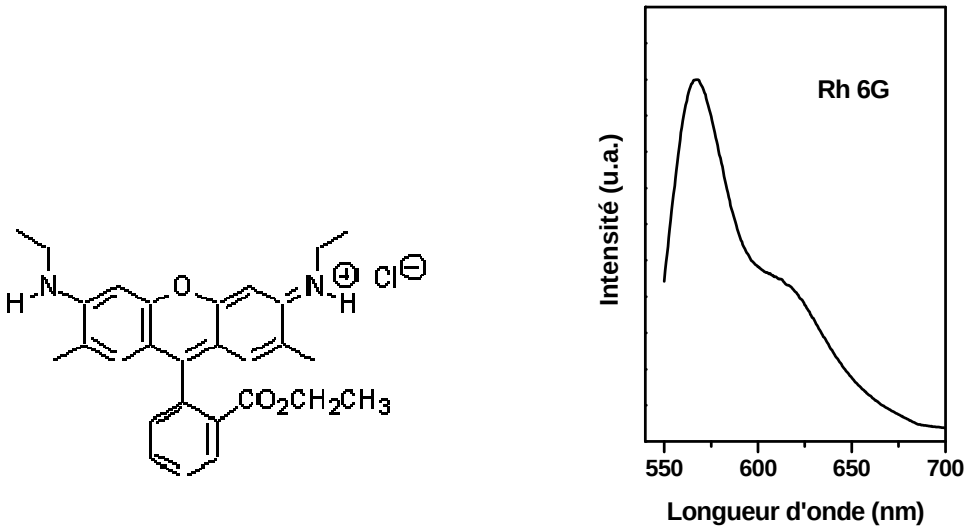


Figure 4.4.1: *(a) Rhodamine 6G; (b) Spectre d'émission de la Rhodamine 6G, dans l'échantillon Z50, avec excitation en 532nm.*

Les essais ont été faits avec les échantillons Z25, Z50 et Z75. Leurs indices de réfraction sont respectivement plus bas, égal et plus hauts que le verre. Le laser de pompage utilisé est un laser YAG:Nd pulsé (durée d'impulsion de 35ps), taux de répétition de 1Hz, et émettant dans l'infrarouge (λ = 1064 nm). Nous avons utilisé un cristal de KDP pour doubler la fréquence du rayonnement (λ =532 nm). Le montage utilise également un miroir de Lloyd et un dispositif pour collecter le signal (figure 4.4.2).

Variation de l'ordre k.

Les figures 4.4.3 montrent la variation en longueur d'onde de l'émission laser de l'échantillon Z75. On peut observer que l'émission est d'autant plus intense que l'ordre est bas. Dans la figure 4.4.3(a) ont peut observer le bruit de l'émission spontanée amplifiée (ASE).

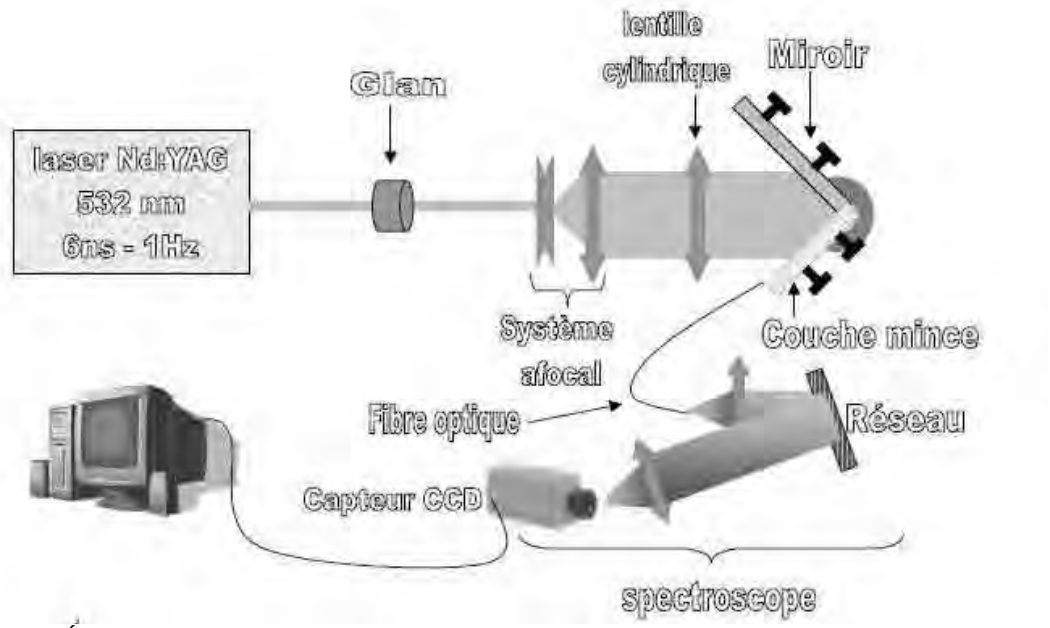


Figure 4.4.2: *Équipements utilisés pour l'obtention de l'effet laser DFB dans les couches des hybrides dopés avec la rhodamine 6G. L'angle utilisé détermine le pas du réseau. La lumière émise est guidée par une fibre optique jusqu'à un spectromètre couplé à une caméra CCD.*

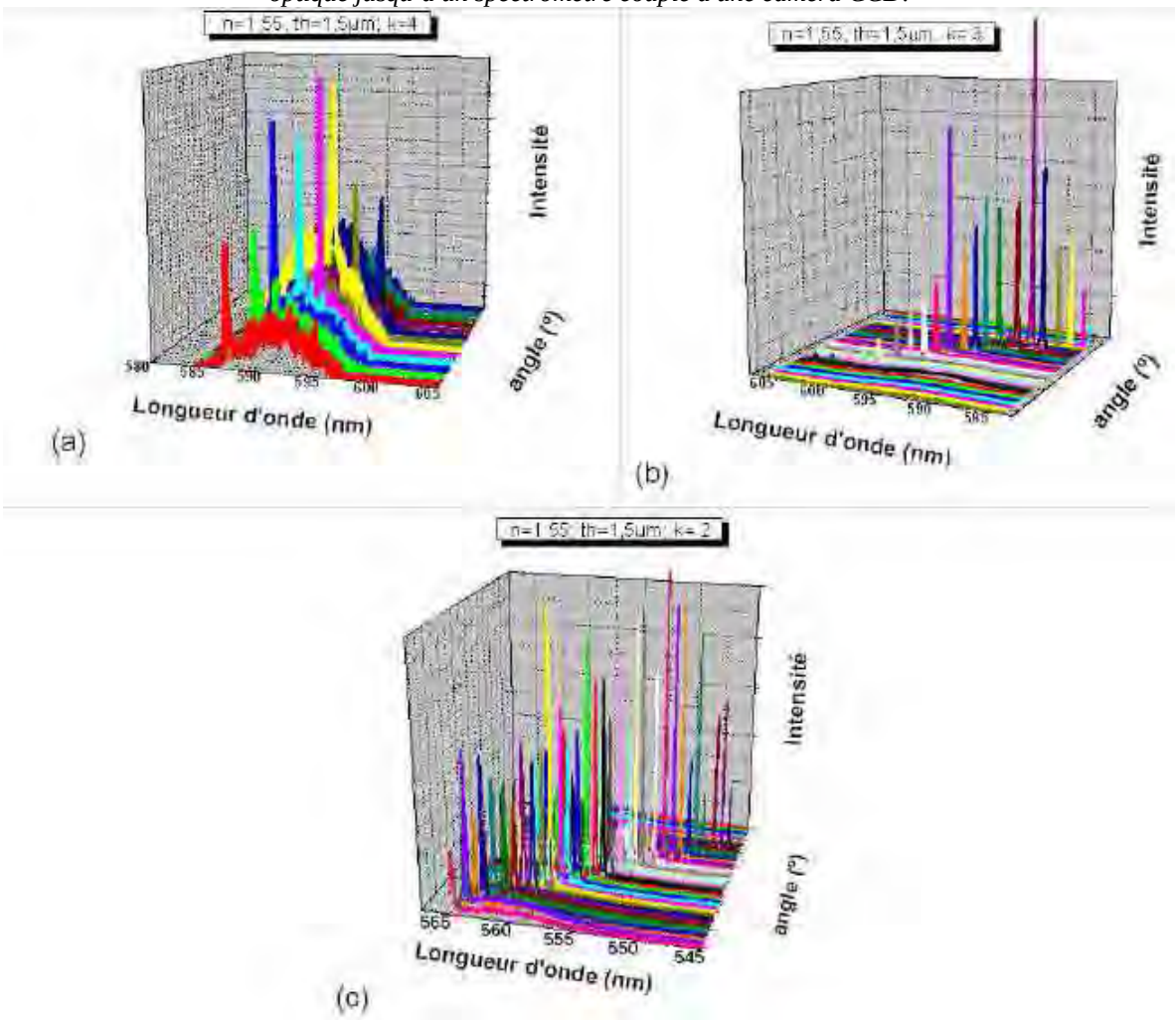


Figure 4.4.3: *Émission laser de l'échantillon Z75 avec rhodamine 6G. (a) ordre 4; (b) ordre 3; (c) ordre 2; Epaisseurs et indices de réfraction sont indiqués sur les légendes.*

Variation de l'indice de réfraction n.

Quand l'indice de réfraction diminue, l'intensité du pic laser diminue également. Donc c'est plus difficile de voir les différents ordres. Pour l'échantillon Z25 il n'y a pas les différents ordres, parce que l'indice de réfraction de la couche est plus petit que l'indice du verre. Donc le pic laser est moins intense et est formé de pics multiples. (Figure 4.4.4).

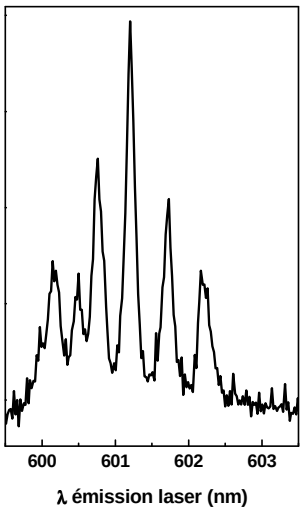


Figura 4.4.4: *Émission laser de l'échantillon Z25 (n=1,51).*

Variation de l'épaisseur (th).

La figure 4.4.5 montre l'émission laser de l'échantillon Z75 pour l'ordre k=2. Pour les différentes épaisseurs on peut observer différents pics lasers.

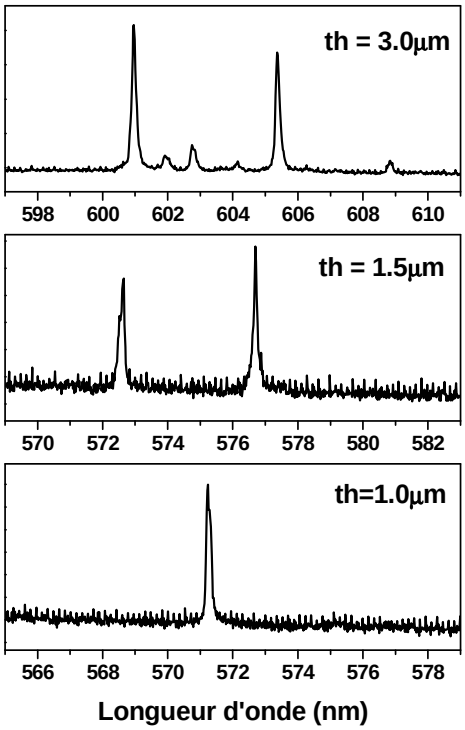


***Figure 4.4.5**: Pics laser dans l'échantillon Z75 (n=1.55) pour différentes épaisseurs (th est indiquée dans les légendes).*

Pour les mêmes échantillons, le nombre de pics laser obtenus pour un angle donné est égal au nombre de modes guidés observés par spectroscopie m-lines. Donc, quand l'épaisseur augmente, le nombre de pics augmente. La figure 4.4.6 montre les modes guidés obtenues par spectroscopie m-lines, pour l'échantillon Z75 sans rhodamine 6G.

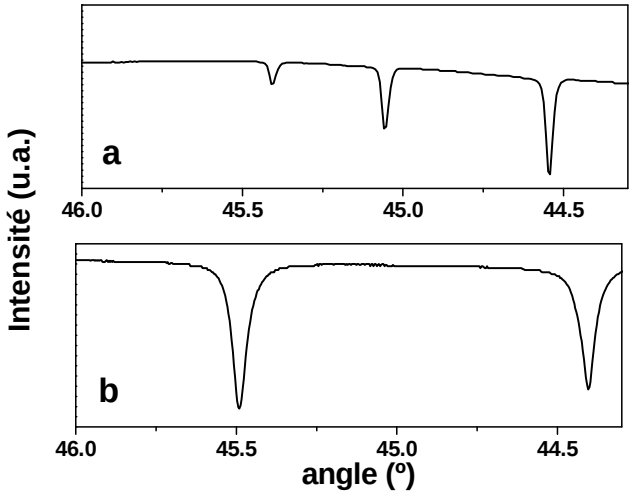


***Figure 4.4.6**: Modes guidés obtenues par m-lines (échantillon Z75, λlaser = 543,5nm, épaisseur (a) 3µm et (b) 1,5µm.*

Les petites différences observées entre la figure 4.4.6 et 4.4.5 sont dues d'une part, à des différences entre les longueurs d'onde utilisées et d'autre part, au fait que les couches sont dopés avec la rhodamine 6G pour la figure 4.4.5 et ne le sont pas pour la figure 4.4.6. L'effet de l'épaisseur dans le nombre de modes laser a été étudié par H. Goudket [GOUDKET, 2004]. Elle montre que la croissance de l'épaisseur augmente l'absorption et l'émission des colorants utilisés dans son travail (Rhodamine 6G et B). En comparant l'hybride U600-Zr-AMA avec d'autres matériaux polymères déjà étudiés, on voit que l'hybride présente quelques avantages: (i) sa résistance mécanique est excellente à cause du silicium présent dans la chaîne; (ii) leur propriétés générales peuvent être contrôlées en faisant varier le longueur de la chaîne organique (U900, U2000, etc); (iii) la solubilité des centres d'émissions dans l'hybride est forte, pour les composants organiques (comme la rhodamine 6G), pour les complexes (comme le [Eu(TTA)3.(H2O)2]) et pour les sels de lanthanides (EuCl3); (iv) La quantité résiduelle d'eau est très basse, ainsi les propriétés d'émission sont améliorées; (v) sa stabilité thermique est plus haute que pour la majorité des composants organiques et polymériques connus. Il y a également la possibilité de changer la proportion Si:Zr quand on change la quantité de Zr-AMA dans l'hybride. Ça veut dire que l'on peut contrôler les propriétés thermiques, mécaniques et optiques (indice de réfraction). On peut contrôler aussi l'ajout de matériaux photosensibles pour obtenir des réseaux permanents ou dynamiques dans le même matériau.

Chapitre 5

Conclusion, considérations finales et perspectives.

L'hybride U600 est décrit comme une structure de deux phases qui contient des especes siloxane corrélés spatialement. L'addiction du complexe Zr-AMA amene a des nouvelles propriétés, où la chaîne polymerique peut être modifiée. Par la technique SAXS, on observe que tous les échantillons présentent une corrélation des distances entre les particules siloxanes. La taille et la distance sont variables avec la concentration de zirconium. Le système n'est donc pas complètement désorganisé. Il y a deux positions où le zirconium peut faire la liaison avec l'hybride. La première est la région du groupe urée (-NH-C=O-NH-) qui est proche du silicium au début et à la fin de la chaîne organique. La deuxième est la région des groupes polyéthers plus distants de groupment siloxanes. Les analyses infrarouges présentées indiquent que le zirconium a la préférence pour la région urée.

Les données de la RMN et de l'infrarouge n'indiquent pas la présence d'hétérocondensation Zr-O-Si. La RMN indique que le zirconium peut contribuer à la formation de structures plus compactes, comme on l'a observé par SAXS. Avec la RMN on peut observer aussi l'effet catalytique du zirconium dans les réactions de condensation des atomes de silicium.

Les spectres d'émission de l'hybride non dopé présentent une bande large, qui est due à des processus de recombinaison donneurs-accepteurs. La composante d'énergie plus basse est en relation avec les groupes NH. La composante qui se décale est en relation avec les défauts des oxygènes formés pendant les réactions d'hydrolyse et de condensation.

Pour les spectres d'émission des hybrides dopés avec l'europium, l'intensité relative de la bande large et les raies de l'europium peut être un indice de l'efficacité du processus de transfert d'énergie. Donc, quand on augmente la quantité de zirconium, on peut dire que l'on augmente l'efficacité de ce processus.

Les réseaux obtenus dans les couches avec l'hybride ont été fait d'abord par abrasion, donc lorsque l'épaisseur de la couche varie. Les analyses ont permis de vérifier qu'il est possible d'obtenir des réseaux par variation de l'indice ainsi que par variation de l'épaisseur de la couche dans le même matériau.

L'effet laser DFB observé peut être l'objet d'étude pour de futurs travaux. Les échantillons sont faciles à préparer et la possibilité de nouvelles applications peut justifier des études ultérieures.

Comme perspectives, on peut étudier la préparation de nouveaux systèmes hybrides pour les lasers DFB; on peut essayer d'obtenir des réseaux par holographie et lithographie. On peut étudier des matériaux avec des structures proches mais qui sont moins coûteux pour des applications commerciales.

On peut également envisager l'étude des propriétés thermiques et mécaniques des hybrides avec le zirconium. On a vu que les matériaux sont potentiellement intéressants, parce que les études préliminaires que nous avons effectuées ont donné lieu à plusieurs applications.