

DIEGO SILVÉRIO DA SILVA

VIDROS DE GERMANATO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E  
SEMICONDUTORAS DOPADOS COM TERRAS-RARAS PARA  
APLICAÇÕES EM FOTÔNICA

SÃO PAULO

2010

DIEGO SILVÉRIO DA SILVA

VIDROS DE GERMANATO COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E  
SEMICONDUTORAS DOPADOS COM TERRAS-RARAS PARA  
APLICAÇÕES EM FOTÔNICA

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo  
para a obtenção do título de Mestre em  
Engenharia.

Área de concentração:  
Microeletrônica

Orientador:  
Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

SÃO PAULO

2010

*Dedico este trabalho aos meus queridos pais, e  
aos meus amigos.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab, pela orientação, apoio, amizade demonstrados ao longo do trabalho.

Ao Prof. Dr. Pedro Kiyohara do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP, por ceder o laboratório para a realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

À Sra. Simone Perche do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP pela realização e análise das medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao Prof. Dr. José Roberto Martinelli do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN-SP, pela colaboração na realização de medidas complementares de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

À CAPES pela bolsa de Mestrado

À FATEC-SP, pelo espaço oferecido pelo Laboratório de Vidros e Datação e o Laboratório de Materiais à pesquisa.

À rede Nanofoton e ao Instituto Nacional de Fotônica, ambos do CNPq pela compra de reagentes e equipamentos necessários para as medidas de luminescência.

Aos amigos que ainda estão e aos que passaram pelo laboratório pela amizade e apoio em todos os momentos.

À minha família, especialmente aos meus pais, por terem me proporcionado o aprendizado, amizade e, sobretudo, o amor.

À todos os que, de alguma forma, foram importantes para a realização deste trabalho.

Agradeço também a Deus, pela vida!

*“Somente se aproxima da perfeição quem procura com sabedoria, com constância e sobretudo com muita humildade”*

*Jigoro Kano*

## RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo espectroscópico sobre vidros de germanato contendo nanopartículas (NPs) metálicas e semicondutoras dopados com íons de terras-raras (TRs)  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  visando o desenvolvimento de novos materiais para aplicações em fotônica. Estes vidros apresentam larga janela de transmissão (400-4500 nm), alto índice de refração ( $\sim 1,9$ ), baixa energia de fônon ( $700 \text{ cm}^{-1}$ ), alta resistência mecânica e durabilidade química. Com a finalidade de verificar a nucleação das NPs metálicas e semicondutoras, foram realizadas análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) que indicaram a presença de NPs metálicas e semicondutoras. As técnicas de espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDS – energy dispersive spectroscopy) e difração de elétrons comprovaram a natureza química das NPs. As medidas de absorção óptica evidenciaram a incorporação dos íons de TRs na forma trivalente, fenômeno responsável pela luminescência nos vidros, e permitiram as medidas das bandas de absorção relacionadas à ressonância dos plasmons superficiais e das bandas de absorção características de NPs de natureza semicondutora. Medidas de emissão foram realizadas através de diferentes procedimentos, que variaram de acordo com a natureza das TRs. Foram medidas intensas bandas de emissão da luz vermelha do  $\text{Eu}^{3+}$  relacionadas com as transições  ${}^7\text{F}_J$  ( $J=0$  a  $6$ )  $\rightarrow$   ${}^5\text{D}_0$ , bandas de emissão associadas à conversão ascendente de frequências do  $\text{Er}^{3+}$  em 530, 550 e 670nm relacionadas com as transições  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  e  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  respectivamente, e bandas de emissão de luz na região do infravermelho do  $\text{Nd}^{3+}$  em 900, 1076 e 1350 nm relacionadas com as transições  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  e  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ . Foi observado aumento significativo da luminescência da luz vermelha do  $\text{Eu}^{3+}$  nas amostras contendo NPs de prata, ouro, e prata juntamente com ouro. Nas amostras contendo NPs de silício foi observado aumento significativo da emissão associada à conversão ascendente de frequências do érbio. Os aumentos ocorridos na luminescência das amostras contendo NPs metálicas são provavelmente causados pelo aumento do campo local nas proximidades dos íons de TRs e pela transferência de energia entre as NPs e os íons de TRs. Os aumentos ocorridos na luminescência das amostras contendo NPs semicondutoras são provavelmente causados pela transferência eficiente de energia entre as NPs e os íons de TRs originada da recombinação de éxcitons dentro das NPs semicondutoras. Portanto, a presença das NPs desempenha um papel importante para o aumento da luminescência, permitindo o desenvolvimento de novos materiais com aplicações em nanofotônica.

Palavras-chave: Nanopartículas metálicas, Nanopartículas semicondutoras, íons de terras-raras, európio, érbio, neodímio, vidros.

## ABSTRACT

This work presents a spectroscopic study about  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  rare-earth doped germanate glasses containing metallic and semiconductor nanoparticles (NPs) aiming the development of new materials for photonic applications. These glasses have a large transmission window (400-4500 nm), high refractive index ( $\sim 1.9$ ), low phonon energy ( $700 \text{ cm}^{-1}$ ), high mechanic resistance and chemical durability. Transmission Electronic Microscopy analysis was performed to verify the metallic and semiconductor NPs nucleation, and indicated the presence of metallic and semiconductor NPs. X ray fluorescence by energy dispersive spectroscopic (EDS) and electron diffraction analysis showed the chemical nature of the NPs. Optic absorption measurement proved the trivalent incorporation of the rare-earth ions, the responsible phenomenon for the luminescence of the glasses that allowed the measurement of the absorption bands related to the superficial plasmon resonance. Emission measurements were performed with different procedures, related to nature of the rare-earth. High emission bands of  $\text{Eu}^{3+}$  were measured related to the  ${}^7\text{F}_J$  ( $J=0$  to  $6$ )  $\rightarrow$   ${}^5\text{D}_0$  transitions; emission bands associated to the frequency upconversion of  $\text{Er}^{3+}$  in 530, 550 and 670nm related to the  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  e  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  transitions were observed, and as well as emission bands of  $\text{Nd}^{3+}$  in 900, 1076 and 1350 nm related with the  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  e  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  transitions. A significant enhancement of the red light luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  was observed in the samples containing silver, gold, and silver together with gold NPs. For the samples containing silicon NPs it was observed a considerable enhancement of the frequency upconversion emission of the erbium. The luminescence enhancement of the samples with metallic NPs is due to the enhancement of the local field nearby the rare-earth ions and/or to the energy transfer between the NPs and the rare-earth ions. The luminescence enhancement of the samples with semiconductor NPs are due to the efficient energy transfer between the NPs and the rare-earth ions originated from the excitons recombination inside the semiconductor NPs. Therefore, the presence of the NPs plays an important role on the luminescence enhancement, allowing de development of new materials for nanophotonic applications.

Keywords: metallic nanoparticles, semiconductor nanoparticles, rare-earth ions, europium, erbium, neodymium, germanate glasses.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1- VITRAL 'CENAS DA VIDA DA VIRGEM' [3].....	19
FIGURA 2- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE AMOSTRA DE GERMANATO DOPADA COM $Pr^{3+}$ E NPS DE PRATA . OS CÍRCULOS FECHADOS REPRESENTAM AMOSTRA TRATADA POR 9H, OS QUADRADOS, POR 8H, OS TRIÂNGULOS POR 6H E A LINHA CHEIA, A AMOSTRA SEM TRATAMENTO TÉRMICO DE NUCLEAÇÃO [15].....	22
FIGURA 3- ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE UMA AMOSTRA DE GERMANATO. AS TRANSIÇÕES INDICADAS NA FIGURA SÃO REFERENTES AOS ÍONS DE $Er^{3+}$ . A BANDA DE PLASMON DA PRATA ESTÁ SITUADA EM 460 NM [17].....	23
FIGURA 4 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE FILMES FINOS DE GERMANATO CONTENDO NPS DE COBRE E DE $Cu_2O$ . FGF-7 CORRESPONDE AO FILME FINO TRATADO POR 7 HORAS E FGF-17, AO FILME TRATADO POR 17 HORAS [18]. ....	23
FIGURA 5 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE UMA AMOSTRA DE GERMANATO TRATADA TERMICAMENTE DE 1 A 72 HORAS. AS TRANSIÇÕES IDENTIFICADAS NO ESPECTRO CORRESPONDEM AOS ÍONS DE $Er^{3+}$ . A BANDA DE PLASMON DAS NPS DE PRATA PODE SER OBSERVADA PELO DETALHAMENTO NO CANTO SUPERIOR DIREITO DO ESPECTRO [9,23].....	24
FIGURA 6 - MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS GP DOPADAS COM $Tm^{3+}$ CONTENDO NPS DE PRATA, TRATADAS POR (A) 72 HORAS NÃO-CONTÍNUAS E (B) 72 HORAS CONTÍNUAS [25].....	25
FIGURA 7 - ESPECTRO DE EMISSÃO DE AMOSTRAS DE GERMANATO DE MESMA COMPOSIÇÃO, TRATADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS [25].....	25
FIGURA 8 - ANALOGIA BIDIMENSIONAL ESQUEMÁTICA, SEGUNDO ZACHARIASEN, PARA ILUSTRAR A DIFERENÇA ENTRE: ESTRUTURA REGULAR REPETIDA DO CRISTAL (À ESQ.) E A REDE CAÓTICA DO VIDRO DE MESMA COMPOSIÇÃO (À DIR.) [32].....	27
FIGURA 9- PROCESSO DE FORMAÇÃO DE VIDROS E CRISTAIS. ....	28
FIGURA 10– (A) GRÁFICO DE DENSIDADE PARA SISTEMAS BINÁRIOS DE SILICATOS-METAIS ALCALINOS. NESTE VIDRO, A ADIÇÃO DE METAIS ALCALINOS RESULTA EM UM CRESCIMENTO LINEAR DA DENSIDADE COM A CONCENTRAÇÃO DE ÓXIDOS DE METAIS ALCALINOS. SÓ SE NOTA UM AFASTAMENTO DO COMPORTAMENTO LINEAR PARA ALTAS CONCENTRAÇÕES DE ÓXIDOS DE METAIS ALCALINOS; (B) CURVA DE DENSIDADE PARA UM VIDRO DO SISTEMA BINÁRIO $Na_2O-GeO_2$ . OBSERVA-SE UM AUMENTO DA DENSIDADE ATÉ 15 MOL% DE $Na_2O$ , SEGUIDO POR UM DECLÍNIO COM A ADIÇÃO DE MAIOR CONCENTRAÇÃO DO ÓXIDO DE ÓXIDO DE METAL ALCALINO [9]. ....	31
FIGURA 11– NÍVEIS DE ENERGIA DA CONFIGURAÇÃO $4f^N$ DOS ÍONS TRIVALENTES [39].....	34
FIGURA 12 – FOTOGRAFIA DE UM LED DE $GaN:Eu$ EMITINDO LUZ VERMELHA [44].....	36
FIGURA 13 – DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA DO EURÓPIO [44]. ....	36
FIGURA 14 – DIAGRAMAS SIMPLIFICADOS DE NÍVEIS DE ENERGIA DO $Er^{3+}$ , MOSTRANDO OS PROCESSOS DE ABSORÇÃO DE APENAS UM FÓTON) [9].....	37
FIGURA 15 – DIAGRAMA DE ENERGIA SIMPLIFICADO DO $Er^{3+}$ , MOSTRANDO OS PROCESSOS DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS POR TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA (À ESQUERDA) E CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIAS POR ABSORÇÃO DO ESTADO EXCITADO (À DIREITA) [9]. ....	38
FIGURA 16 – DIAGRAMA SIMPLIFICADO DO $Er^{3+}$ , MOSTRANDO POSSÍVEIS EMISSÕES, QUANDO EXCITADO EM $1,48\mu m$ [9]. ....	38
FIGURA 17 – DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA DO $Nd^{3+}$ [12] .....	39

FIGURA 18– DIAGRAMA SIMPLIFICADO DO $Nd^{3+}$ COM EXCITAÇÃO NÃO RESSONANTE EM 1064 NM, AS LINHAS SÓLIDAS REPRESENTAM TRANSIÇÕES RADIATIVAS, AS LINHAS TRACEJADAS CORRESPONDEM A RELAXAÇÃO CRUZADA ENVOLVENDO PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA [50].	40
FIGURA 19 – ESQUEMA PARA A OSCILAÇÃO PLASMÔNICA DE UMA ESFERA, MOSTRANDO O DESLOCAMENTO DA NUVEM DOS ELÉTRONS DE CONDUÇÃO EM RELAÇÃO AO NÚCLEO [9].	41
FIGURA 20– ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE NPs DE OURO COM DIFERENTES TAMANHOS [13].	44
FIGURA 21– ABSORBÂNCIA DE NANOBARRAS DE OURO [13].	44
FIGURA 22– INTERFERÊNCIA DA FORMA DAS NPs NA POSIÇÃO DAS BANDAS DE ABSORÇÃO DOS PLASMONS SUPERFICIAIS, EM COLÓIDES COM NPs DE PRATA [56].	45
FIGURA 23– ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE PARTÍCULAS BIMETÁLICAS NA FORMA DE CASCA-NÚCLEO (À ESQUERDA) E NA FORMA DE LIGA (À DIREITA) [59].	47
FIGURA 24 – IMAGENS DE TEM MOSTRANDO A MORFOLOGIA DE NPs BIMETÁLICAS FORMADAS POR PRATA E OURO [58].	47
FIGURA 25– ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE NPs DE PRATA, OURO E LIGA OURO-PRATA COM VARIAÇÃO EM MOLS NA TAXA ENTRE OS DOIS ELEMENTOS. AS TAXAS DE OURO E PRATA SÃO RESPECTIVAMENTE: A (0:1); B (0.16:0.83); C (0.33:0.66), D (0.5:0.5), E (0.66:0.33), F (0.83:0.16), G (1:0) [60].	48
FIGURA 26– REPRESENTAÇÃO DO DIAGRAMA DE ENERGIA PARA OS DIFERENTES REGIMES DE CONFINAMENTO DEVIDO AO EFEITO DE TAMANHO. O TAMANHO DO MATERIAL AUMENTA DE R1 ATÉ R4 [62].	49
FIGURA 27– REPRESENTAÇÃO DA FORMAÇÃO DE UM ÉXCITON, BANDA DE VALÊNCIA, BANDA DE CONDUÇÃO E ENERGIA DE GAP [62].	49
FIGURA 28 – (A) MODELO ESQUEMÁTICO DE EXCITAÇÃO DO ÉRBIO, MOSTRANDO A ESTRUTURA DE NÍVEIS ELETRÔNICOS DO ÓXIDO DE SILÍCIO DOPADO COM NANOCRISTAIS DE SILÍCIO E OS NÍVEIS DE ENERGIA 4F DO ÍON DE ÉRBIO. (B) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ÓXIDO DE SILÍCIO CONTENDO ÍONS DE ÉRBIO (CRUZES) E NANOCRISTAIS (CÍRCULOS) [46].	51
FIGURA 29 – ESPECTRO DE LUMINESCÊNCIA A DIFERENTES TEMPERATURAS MOSTRANDO UMA LARGA BANDA DE ABSORÇÃO DAS NPs NO INTERVALO DE 600 E 1100NM E DUAS BANDAS ESTREITAS [46].	52
FIGURA 30 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO TÉRMICO UTILIZADOS PARA OBTENÇÃO DAS NPs METÁLICAS E SEMICONDUTORAS.	54
FIGURA 31– REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS.	54
FIGURA 32– ARRANJO EXPERIMENTAL PARA AS MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA	55
FIGURA 33– ESPECTRÔMETRO OCEAN OPTICS USADO PARA AS MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA.	55
FIGURA 34– ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA USADO NAS MEDIDAS DE EMISSÃO.	56
FIGURA 35– ARRANJO EXPERIMENTAL PARA AS MEDIDAS DE EMISSÃO.	56
FIGURA 36– ESQUEMA DO ARRANJO EXPERIMENTAL DAS MEDIDAS DE EMISSÃO REALIZADAS NAS AMOSTRAS [25].	57
FIGURA 37– IMAGEM DO ARRANJO EXPERIMENTAL DAS MEDIDAS DE EMISSÃO REALIZADAS NAS AMOSTRAS [25].	57
FIGURA 38 – IMAGEM DO ARRANJO EXPERIMENTAL DAS MEDIDAS DE EMISSÃO REALIZADAS NAS AMOSTRAS [44].	59
FIGURA 39 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA GB2 DOPADAS COM 0,5% $Eu_2O_3$ E 1,0% $AgNO_3$ .	62
FIGURA 40 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA GB DOPADAS COM 0,5% $Eu_2O_3$ E 3,0% $AgNO_3$ .	62
FIGURA 41 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA GP DOPADAS COM 0,5% $Eu_2O_3$ E 3,0% $AgNO_3$ .	63
FIGURA 42 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA GB DOPADAS COM 0,5% $Eu_2O_3$ E 3,0% $Au_2O_3$ .	63

<i>FIGURA 43 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA GB2 DOPADAS COM 0,5%<math>Eu_2O_3</math>, 1,0%<math>AgNO_3</math> E 0,1%<math>Au_2O_3</math>.</i>	64
<i>FIGURA 44 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA GB2 DOPADAS COM 0,5%<math>Eu_2O_3</math>, 1,0%<math>AgNO_3</math> E 0,5%<math>Au_2O_3</math>.</i>	64
<i>FIGURA 45– ESPECTRO DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA GB DOPADAS COM 0,5%<math>Eu_2O_3</math>, 1,0%<math>AgNO_3</math> E 0,5%<math>Au_2O_3</math>.</i>	65
<i>FIGURA 46– MICROGRAFIAS DA AMOSTRA GP DOPADA COM 0,5%<math>Eu_2O_3</math> E 3,0%<math>AgNO_3</math> TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 3 HORAS.</i>	66
<i>FIGURA 47– DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DAS NPs DA AMOSTRA GP DOPADA COM 0,5%<math>Eu_2O_3</math> E 3,0%<math>AgNO_3</math> TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 3 HORAS.</i>	66
<i>FIGURA 48– MICROGRAFIAS DA AMOSTRA GP DOPADA COM 0,5%<math>Eu_2O_3</math> E 3,0%<math>AgNO_3</math> TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 72 HORAS.</i>	67
<i>FIGURA 49– DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DAS NPs DA AMOSTRA GP DOPADA COM 0,5%<math>Eu_2O_3</math> E 3,0%<math>AgNO_3</math> TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 72 HORAS.</i>	67
<i>FIGURA 50– MICROGRAFIAS DA AMOSTRA GP DOPADA COM 0,5% DE <math>Eu_2O_3</math> E 3,0% DE <math>AgNO_3</math> TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 72 HORAS. NA IMAGEM AMPLIFICADA AS LINHAS SÓLIDAS EM PRETO REALÇAM OS PLANOS CRISTALOGRAFICOS.</i>	68
<i>FIGURA 51 –MICROGRAFIAS DA AMOSTRA GB2 DOPADA COM 0,5% DE <math>Eu_2O_3</math> E 1,0% DE <math>AgNO_3</math> TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 3 HORAS.</i>	68
<i>FIGURA 52 – ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA GB DOPADA COM 0,5% DE <math>Eu_2O_3</math> E 1,0% DE <math>AgNO_3</math> TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 3 HORAS.</i>	69
<i>FIGURA 53–MICROGRAFIAS DA AMOSTRA GB DOPADA COM 0,5% DE <math>Eu_2O_3</math> E 3,0% DE <math>AgNO_3</math> TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 3 HORAS. A INSERÇÃO NA FIGURA MOSTRA A IMAGEM DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS. ...</i>	69
<i>FIGURA 54– DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DAS NPs DA AMOSTRA GB DOPADA COM 0,5%<math>Eu_2O_3</math> E 3,0%<math>AgNO_3</math> TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 3 HORAS.</i>	69
<i>FIGURA 55– ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA GB DOPADA COM 0,5% DE <math>Eu_2O_3</math> E 3,0% DE <math>AgNO_3</math> TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 3 HORAS.</i>	70
<i>FIGURA 56– MICROGRAFIAS DA AMOSTRA GB DOPADA COM 0,5%<math>Eu_2O_3</math> E 3,0%<math>Au_2O_3</math> TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 24 HORAS.</i>	70
<i>FIGURA 57– DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DAS NPs DA AMOSTRA GB DOPADA COM 0,5%<math>Eu_2O_3</math> E 3,0%<math>Au_2O_3</math> TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 24 HORAS.</i>	71
<i>FIGURA 58–MICROGRAFIAS DA AMOSTRA GB DOPADA COM 0,5% DE <math>Eu_2O_3</math> E 3,0% DE <math>Au_2O_3</math> TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 24 HORAS. NA IMAGEM AMPLIFICADA AS LINHAS SÓLIDAS EM PRETO REALÇAM OS PLANOS CRISTALOGRAFICOS E A LINHA PONTILHADA EM VERMELHO MOSTRA A DISTÂNCIA ENTRE OS PLANOS. ....</i>	71
<i>FIGURA 59 –MICROGRAFIAS DA AMOSTRA GB2 DOPADA COM 0,5% DE <math>Eu_2O_3</math>, 1,0% DE <math>AgNO_3</math> E 0,1% DE <math>Au_2O_3</math> TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 48 HORAS.</i>	72
<i>FIGURA 60– DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DAS NPs DA AMOSTRA GB DOPADA COM 0,5% DE <math>Eu_2O_3</math>, 1,0% DE <math>AgNO_3</math> E 0,1% DE <math>Au_2O_3</math> TRATADA TERMICAMENTE POR 48 HORAS.</i>	72

FIGURA 61–MICROGRAFIA DA AMOSTRA GB2 DOPADA COM 0,5% DE $Eu_2O_3$ , 1,0% DE $AgNO_3$ E 0,5% DE $Au_2O_3$ TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 3 HORAS. A INSERÇÃO NA FIGURA MOSTRA A IMAGEM DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS. ....	73
FIGURA 62– ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA GB2 DOPADA COM 0,5% DE $Eu_2O_3$ , 1,0% DE $AgNO_3$ E 0,5% DE $Au_2O_3$ TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 3 HORAS. ....	73
FIGURA 63–MICROGRAFIA DA AMOSTRA GB2 DOPADA COM 0,5% DE $Eu_2O_3$ , 1,0% DE $AgNO_3$ E 0,5% DE $Au_2O_3$ TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 72 HORAS. ....	74
FIGURA 64– DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DAS NPS DA AMOSTRA GB2 DOPADA COM 0,5% $Eu_2O_3$ , 1,0% $AgNO_3$ E 0,5% DE $Au_2O_3$ TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 72 HORAS. ....	74
FIGURA 65– ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA GB2 DOPADA COM 0,5% DE $Eu_2O_3$ , 1,0% DE $AgNO_3$ E 0,5% DE $Au_2O_3$ TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 72 HORAS. ....	74
FIGURA 66– MICROGRAFIA DA AMOSTRA GB DOPADA COM 0,5% DE $Eu_2O_3$ , 1,0% DE $AgNO_3$ E 0,5% DE $Au_2O_3$ TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 72 HORAS. A INSERÇÃO NA FIGURA MOSTRA A IMAGEM DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS. ....	75
FIGURA 67– DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DAS NPS DA AMOSTRA GB2 DOPADA COM 0,5% $Eu_2O_3$ , 1,0% $AgNO_3$ E 0,5% DE $Au_2O_3$ TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 72 HORAS. ....	75
FIGURA 68– ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA GB DOPADA COM 0,5% DE $Eu_2O_3$ , 1,0% DE $AgNO_3$ E 0,5% DE $Au_2O_3$ TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 72 HORAS. ....	75
FIGURA 69– ESPECTRO DE EMISSÃO DO SISTEMA GB PREPARADO COM 0,5% DE $Eu_2O_3$ E 3,0% DE $AgNO_3$ SUBMETIDO A DIFERENTES PERÍODOS DE TRATAMENTO TÉRMICO. ....	76
FIGURA 70– ESPECTRO DE EMISSÃO DO SISTEMA GB PREPARADO COM 0,5% DE $Eu_2O_3$ E 3,0% DE $Au_2O_3$ SUBMETIDO A DIFERENTES PERÍODOS DE TRATAMENTO TÉRMICO. ....	77
FIGURA 71– ESPECTRO DE EMISSÃO DO SISTEMA GP PREPARADO COM 0,5% DE $Eu_2O_3$ E 3,0% DE $AgNO_3$ SUBMETIDO A DIFERENTES PERÍODOS DE TRATAMENTO TÉRMICO. ....	77
FIGURA 72- ESPECTRO DE EMISSÃO DO SISTEMA GB2 PREPARADO COM 0,5% DE $Eu_2O_3$ E 1,0% DE $AgNO_3$ SUBMETIDO A DIFERENTES PERÍODOS DE TRATAMENTO TÉRMICO. ....	77
FIGURA 73– ESPECTRO DE EMISSÃO DO SISTEMA GB2 PREPARADO COM 0,5% DE $Eu_2O_3$ , 1,0% DE $AgNO_3$ E 0,1% DE $Au_2O_3$ SUBMETIDOS A DIFERENTES PERÍODOS DE TRATAMENTO TÉRMICO. ....	78
FIGURA 74– ESPECTRO DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA GB DOPADAS COM 0,5% $Er_2O_3$ E 0,2% $Si$ . ....	81
FIGURA 75– ESPECTRO DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA GB DOPADAS COM 1,0% $Er_2O_3$ E 0,5% $Si$ . ....	81
FIGURA 76– ESPECTRO DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS DO SISTEMA GB DOPADAS COM 0,5% $Nd_2O_3$ E 0,5% $Si$ . ....	82
FIGURA 77– MICROGRAFIAS DA AMOSTRA GB DOPADA COM 0,5% DE $Er_2O_3$ E 0,2% DE $Si$ TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 3 HORAS. ....	83
FIGURA 78– DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DAS NPS DA AMOSTRA GB DOPADA COM 0,5% DE $Er_2O_3$ E 0,2% DE $Si$ TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 3 HORAS. ....	83
FIGURA 79– ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA GB DOPADA COM 0,5% DE $Er_2O_3$ E 0,2% DE $Si$ TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 3 HORAS. ....	83
FIGURA 80– MICROGRAFIA DA AMOSTRA GB DOPADA COM 1,0% DE $Er_2O_3$ E 0,5% DE $Si$ TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 3 HORAS. A INSERÇÃO NA FIGURA MOSTRA A IMAGEM DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS. ....	84

<i>FIGURA 81– ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA GB DOPADA COM 1,0% DE ER<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E 0,5% DE SI TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 3 HORAS.</i> .....	84
<i>FIGURA 82– MICROGRAFIA DA AMOSTRA GB DOPADA COM 1,0% DE ER<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E 0,5% DE SI TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 24 HORAS. A INSERÇÃO NA FIGURA MOSTRA A IMAGEM DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS.</i> .....	85
<i>FIGURA 83– ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA GB DOPADA COM 1,0% DE ER<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E 0,5% DE SI TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 24 HORAS.</i> .....	85
<i>FIGURA 84–MICROGRAFIA DA AMOSTRA GB DOPADA COM 1,0% DE ER<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E 0,5% DE SI TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 48 HORAS.</i> .....	85
<i>FIGURA 85– ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA GB DOPADA COM 1,0% DE ER<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E 0,5% DE SI TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 48 HORAS.</i> .....	86
<i>FIGURA 86–MICROGRAFIA DA AMOSTRA GB DOPADA COM 0,5% DE ND<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E 0,5% DE SI TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 24 HORAS. A INSERÇÃO NA FIGURA MOSTRA A IMAGEM DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS.</i> .....	86
<i>FIGURA 87– ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA GB DOPADA COM 0,5% DE ND<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E 0,5% DE SI TRATADA TERMICAMENTE DURANTE 24 HORAS.</i> .....	86
<i>FIGURA 88– ESPECTRO DE EMISSÃO DO SISTEMA GB PREPARADO COM 0,5% DE ER<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E 0,2% DE SILÍCIO SUBMETIDO A DIFERENTES PERÍODOS DE TRATAMENTO TÉRMICO.</i> .....	87
<i>FIGURA 89– ESPECTRO DE EMISSÃO DO SISTEMA GB PREPARADO COM 1,0% DE ER<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E 0,5% DE SILÍCIO SUBMETIDO A DIFERENTES PERÍODOS DE TRATAMENTO TÉRMICO.</i> .....	88
<i>FIGURA 90– ESPECTRO DE EMISSÃO DO SISTEMA GB PREPARADO COM 0,5% DE ND<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E 0,5% DE SILÍCIO SUBMETIDO A DIFERENTES PERÍODOS DE TRATAMENTO TÉRMICO.</i> .....	88
<i>FIGURA 91- CURVA DE CED SISTEMA GP PREPARADO COM 0,5% DE EU<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E 3,0% DE AGNO<sub>3</sub></i> .....	79
<i>FIGURA 92- CURVA DE CED SISTEMA GB PREPARADO COM 0,5% DE EU<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E 3,0% DE AU<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	79
<i>FIGURA 93- CURVA DE CED SISTEMA GB2 PREPARADO COM 0,5% DE EU<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,1% DE AU<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E 1,0%AGNO<sub>3</sub>.</i> .....	79
<i>FIGURA 94-CURVA DE CED SISTEMA GB PREPARADO COM 0,5% DE ER<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E 0,2% DE SILÍCIO.</i> .....	89

## LISTA DE TABELAS

<i>TABELA 1 – ÓXIDOS FORMADORES DE VIDRO.</i> .....	28
<i>TABELA 2 – ÓXIDOS FORMADORES DE REDE.</i> .....	29
<i>TABELA 3 – ÓXIDOS INTERMEDIÁRIOS.</i> .....	29
<i>TABELA 4 – ÓXIDOS MODIFICADORES DE REDE.</i> .....	30
<i>TABELA 5– ENERGIA DE FÔNON DE ALGUNS ÓXIDOS FORMADORES DE REDE [38].</i> .....	32
<i>TABELA 6 – CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA E ESTADO FUNDAMENTAL DOS ELEMENTOS TRS.</i> .....	33
<i>TABELA 7 – CÓDIGO E COMPOSIÇÃO DOS SISTEMAS VÍTREOS PRODUZIDOS:</i> .....	53
<i>TABELA 8 – AMOSTRAS DO SISTEMAS GP E GB DOPADAS COM <math>Eu^{3+}</math> CONTENDO NPs DE PRATA E OURO E SUAS RESPECTIVAS CONCENTRAÇÕES EM PESO.</i> .....	61
<i>TABELA 9– AMOSTRAS DOS SISTEMAS GB E GB2 DOPADAS COM <math>Er_2O_3</math> E <math>Nd_2O_3</math> CONTENDO NPs DE SILÍCIO.</i> .....	80

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

aC	Antes de Cristo
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCD	Charge-Coupled Device
CED	Calorimetria exploratória diferencial
CLA	Centro de Lasers e Aplicações
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CVD	Chemical Vapor Deposition
EDFA	Erbium Doped Fiber Amplifier
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
FATEC-SP	Faculdade de Tecnologia de São Paulo
GB	$\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$
GP	$\text{GeO}_2\text{-PbO}$
IFUSP	Instituto de Física da USP
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares
IV	Infravermelho
LED	Light Emitting Diode
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
NP	Nanopartícula
PS	Plasmons de Superfície
QD	Quantum Dot
RPS	Ressonância dos Plasmons Superficiais
TR	Terra-rara
SHG	Second Harmonic Generation
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

$2\lambda L$	Constante característica do feixe de elétrons do microscópio.
$d_{hkl}$	Distância interplanar característica de cada elemento
$E_1$	Nível fundamental
$E_2$	Nível excitado
$m_e^*$	Massa efetiva do elétron
$m_h^*$	Massa efetiva do buraco
$N_e$	Número de elétron
$q$	Fração do volume das partículas metálicas
$R$	Raio da partícula
$T_c$	Temperatura de cristalização
$T_f$	Temperatura de fusão
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$\hbar$	Constante reduzida de Planck
$\epsilon_m$	Função dielétrica do material constituinte da partícula
$v_f$	Velocidade de Fermi
$\sigma_{sp}$	Seção de choque de espalhamento
$\sigma_{ext}$	Seção de choque de extinção
$\sigma_{abs}$	Seção de choque de absorção
$\tau$	Tempo de relaxação
$\tau_c$	Tempo de colisão
$\omega$	Frequência angular
$\omega_p$	Frequência de oscilação do plasma
$\omega_r$	Frequência de ressonância de oscilação do plasma



# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>19</b>
HISTÓRICO DO GRUPO E O ESTADO DA ARTE	22
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>27</b>
2.1 VIDROS	27
1.2. VIDROS DE GERMANATO	30
1.3. ÍONS DE TERRAS-RARAS	32
EURÓPIO	36
ÉRBIO	37
NEODÍMIO	39
1.4. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E PLASMÔNICA	40
1.5. NANOPARTÍCULAS SEMICONDUTORAS	48
<b>2 METODOLOGIA</b>	<b>52</b>
2.1 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS	52
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	55
MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA	55
MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA	56
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	58
CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (CED):	60
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>60</b>
3.1 RESULTADO DAS AMOSTRAS PREPARADAS COM $\text{AgNO}_3$ E $\text{Au}_2\text{O}_3$ .	60
MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA DAS AMOSTRAS PREPARADAS COM $\text{AgNO}_3$ E $\text{Au}_2\text{O}_3$ .	62
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DAS AMOSTRAS PREPARADAS COM $\text{AgNO}_3$ E $\text{Au}_2\text{O}_3$ .	66
MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA DAS AMOSTRAS COM $\text{AgNO}_3$ E $\text{Au}_2\text{O}_3$	76

MEDIDA DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (CED) DAS AMOSTRAS PREPARADAS COM AgNO <sub>3</sub> E Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79
<b>3.2 RESULTADO DAS AMOSTRAS PREPARADAS COM SI.</b>	<b>80</b>
MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA DAS AMOSTRAS PREPARADAS COM SI	81
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DAS AMOSTRAS PREPARADAS COM SI	82
MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA DAS AMOSTRAS COM SI	87
MEDIDA DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (CED) DAS AMOSTRAS PREPARADAS COM SI	89
<b><u>4. CONCLUSÕES</u></b>	<b><u>90</u></b>
<b><u>5. PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS</u></b>	<b><u>91</u></b>
<b><u>6. PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS</u></b>	<b><u>92</u></b>
<b><u>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u></b>	<b><u>93</u></b>

# 1. INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados possuem propriedades físicas e químicas excepcionais em comparação com materiais usuais. Essas propriedades são dependentes não somente do tamanho, mas também da morfologia e distribuição espacial do material em escala nanométrica. Tal fenômeno tem atraído a atenção de pesquisadores em todo o mundo, dada as amplas possíveis aplicações deste tipo de estrutura [1]

Apesar de o estudo das propriedades da matéria em escala nanométrica ter somente algumas décadas, na antiguidade já se produziam vidros contendo NPs sem mesmo que seus fabricantes soubessem das suas propriedades [2]. Os vitrais das grandes e antigas catedrais espalhadas pela Europa, entre outros artefatos, apresentam vidros que produzem efeitos diferentes quando interagem com a luz. Um bom exemplo, o qual já foi estudado por pesquisadores é o vitral de uma antiga igreja inglesa da era medieval chamado de ‘cenas da vida da virgem’. Os artistas que fizeram o vitral adicionaram compostos contendo ouro e prata a matriz durante a fusão do vidro, que serviram como precursores das NPs. De acordo com a excitação das NPs presentes na matriz, o vidro pode espalhar e transmitir luz em determinadas faixas de comprimento de onda, como mostra a figura 1.

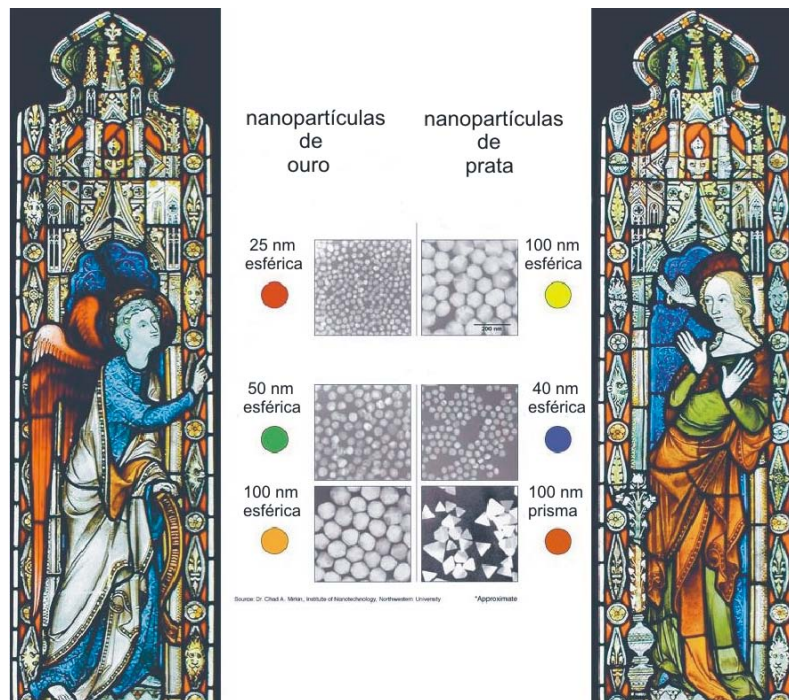


Figura 1- Vitral 'Cenas da vida da virgem' [3]

A imagem mostra que as cores refletidas pelo vitral dependem tanto da composição química quanto do tamanho e forma das NPs presentes na matriz.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a interferência das NPs metálicas e semicondutoras nas propriedades espectroscópicas dos vidros de germanato dopados com íons de TRs.

Trabalhos envolvendo materiais vítreos germanatos dopados com íons de TRs contendo NPs metálicas e semicondutoras nucleadas por tratamento térmico são escassos na literatura, o que motivou o trabalho em questão.

Vidros de germanato apresentam larga janela de transmissão (400-4500 nm), alto índice de refração ( $\sim 1,9$ ) e baixa energia de fônon ( $700 \text{ cm}^{-1}$ ). Essas características tornam esses materiais atraentes para diversas aplicações tecnológicas, como meio ativo em lasers, fibras ópticas, guias de onda, dentre outras aplicações [4]. Foram preparadas neste trabalho as matrizes binárias GP ( $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ ) e GB ( $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ), onde o chumbo e o bismuto atuam como formadores de rede que proporcionam as características de vidro de óxido de metal pesado às matrizes.

Vidros dopados com TRs têm sido grande alvo de estudos na área de óptica e fotônica. Vidros dopados com európio têm apresentado efeitos de não linearidade óptica fotoinduzida e as transições bem definidas do európio já possibilitaram o cálculo de parâmetros de Judd-Ofelt necessários para estimar propriedades radiativas [5-8]. Vidros dopados com Érbio têm sido utilizados para o estudo de conversão ascendente do íon de terra-rara e para aplicações em dispositivos amplificadores ópticos como as fibras dopadas com érbio (erbium doped fiber amplifier – EDFA) [9, 10]. Vidros dopados com Neodímio têm sido estudados tanto como meio ativo para lasers que atuam na região ultravioleta através de conversão ascendente do íon de terra-rara, quanto meio ativo para lasers que atuam na região do infravermelho devido à emissão na região de 1300 nm característica do íon de terra-rara na forma trivalente [11, 12].

No capítulo 1, são expostas algumas justificativas e apresentados alguns trabalhos realizados pelo grupo pertinentes ao assunto abordado no trabalho, assim como os fundamentos teóricos para o entendimento do trabalho, abordando tópicos como tecnologia dos vidros, plasmônica e confinamento de cargas dentro de semicondutores em escala nanométrica.

No Capítulo 2, é apresentado o detalhamento das etapas de produção dos materiais vítreos investigados, bem como as técnicas de caracterização utilizadas para o estudo das propriedades dos vidros nanoestruturados.

O Capítulo 3 apresenta os resultados e discussões. Finalmente são apresentadas as conclusões do trabalho no Capítulo 4.

Finalmente são apresentadas as publicações em periódicos, participações em congressos e as referências bibliográficas consultadas.

### *Histórico do Grupo e o Estado da Arte*

Materiais vítreos com nanoestruturas metálicas e semicondutoras têm sido pouco estudados, de forma que a literatura carece de estudos de NPs metálicas e semicondutoras em vidros das famílias de germanatos dopados com íons de TRs. Nanoestruturas metálicas causam o aumento da luminescência dos íons de TRs usados como dopantes bem como da não linearidade do índice de refração [13], características importantes para dispositivos fotônicos. Nanoestruturas semicondutoras também aumentam a luminescência dos íons de TRs, por transferência de energia [14]. Os resultados pioneiros obtidos nos últimos anos pelo grupo, com nanopartículas metálicas em matrizes vítreas de teluretos e germanatos motivam a pesquisa em questão [4]. A seguir, serão apresentados alguns destes resultados envolvendo matrizes vítreas de germanato (GP e GB) escolhidas para serem utilizadas neste trabalho.

Em 2005 foi publicado o primeiro estudo da interferência da presença de NPs de prata na emissão de íons de  $\text{Pr}^{3+}$  em vidros de germanato do sistema binário GP ( $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ ). Foram observadas NPs de diâmetro médio de 2 nm e agregados menores que 100 nm. Os íons de  $\text{Pr}^{3+}$  apresentam intensa emissão em torno de 480 nm e em 610 nm. Foi observada uma intensa banda de plasmon das NPs de prata em torno de 464 nm, como mostra a figura 2 [15].

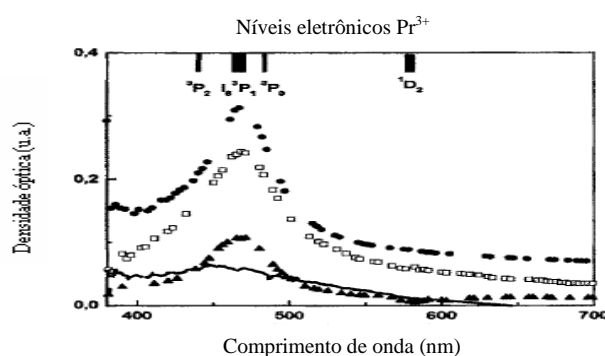


Figura 2- Espectro de absorção de amostra de germanato dopada com  $\text{Pr}^{3+}$  e NPs de prata . Os círculos fechados representam amostra tratada por 9h, os quadrados, por 8h, os triângulos por 6h e a linha cheia, a amostra sem tratamento térmico de nucleação [15].

A presença de NPs de prata de 2 nm em vidros de germanato do sistema binário GP dopados com íons de érbio já foi reportada pelo grupo. Nesse estudo, foi observado pela primeira vez o aumento da emissão luminescente dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  proveniente de um processo de conversão ascendente de energia. As amostras vítreas foram submetidas por diversas horas de tratamento térmico (metodologia adotada pelo grupo na obtenção dessas NPs, com temperatura próxima a de transição vítrea) e observou-se um aumento superior a 100% da

emissão em 550 nm característica dos íons de  $\text{Er}^{3+}$ . Nesse estudo também foi observada a banda de plasmon da prata, em torno de 460 nm, fenômeno característico da presença das NPs [9, 16], como é possível observar na figura 3. Essas amostras foram também preparadas usando o dopante  $\text{Yb}^{3+}$  para verificar a interferência das NPs de prata no processo de energia entre  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  [17].

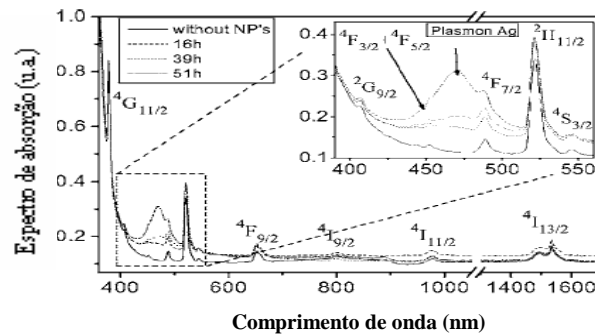


Figura 3- Espectro de absorção de uma amostra de germanato. As transições indicadas na figura são referentes aos íons de  $\text{Er}^{3+}$ . A banda de plasmon da prata está situada em 460 nm [17].

As propriedades ópticas não-lineares de filmes finos de germanato do sistema binário GP contendo NPs de cobre de tamanho compreendido entre 1 a 15 nm, obtidos a partir da técnica de deposição “sputtering”, também foram estudadas pelo grupo [18]. Nessas amostras foi observada a presença das bandas de plasmon das NPs de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e Cu metálico em filmes finos, como mostra a figura 4. Em ambas as amostras, a banda de plasmon se encontra em aproximadamente 460 nm, indicando a presença de NPs de  $\text{Cu}_2\text{O}$  [19]. O ombro situado em 580 nm é característico de NPs constituídas de cobre metálico [20]. Outros estudos de não linearidade em filmes de germanato (GP) sem NPs metálicas também foram reportados pelo grupo e mostraram a possibilidade de aplicações com chaves ópticas ultra-rápidas e limitadores ópticos [21, 22].

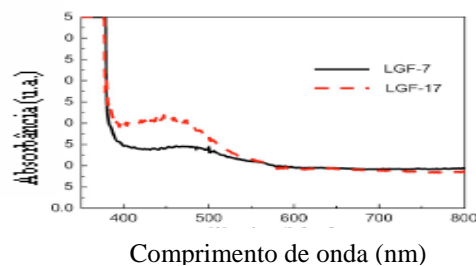
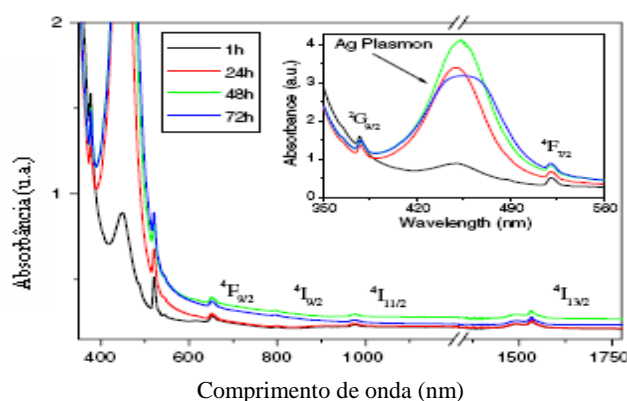


Figura 4 - Espectro de absorção de filmes finos de germanato contendo NPs de cobre e de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . FGF-7 corresponde ao filme fino tratado por 7 horas e FGF-17, ao filme tratado por 17 horas [18].

Vidros de germanato do sistema binário GP dopados com íons de  $\text{Er}^{3+}$  e NPs de prata foram alvo de estudo para a geração do segundo harmônico (SHG – Second harmonic generation) [23], fenômeno não-linear observado a baixas temperaturas (4,2 K), que é proporcional à susceptibilidade não-linear de segunda ordem dos materiais baseados na duplicação de frequências, o que permite a obtenção de dispositivos baseados na conversão óptica não-linear de frequências. Materiais vítreos normalmente não apresentam o fenômeno SHG, pois são observados com frequência em materiais cristalinos produzidos por processos caros e sofisticados [24]. As amostras vítreas tratadas termicamente por 72 horas geraram um alto sinal de polarização, atribuídas à simetria interna do campo elétrico local influenciado pelo formato e tamanho das NPs de prata. A presença dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  também aumentou o fator de polarizabilidade das amostras. Na figura 5 é possível observar a banda de plasmon das NPs de prata no detalhamento do espectro, no canto superior direito. A banda situa-se em torno de 450 nm e sofre alterações na intensidade e na posição em função do tratamento térmico. Nesse caso, o tamanho médio das NPs na amostra tratada por 1 hora é de 2,5 nm e teve seu tamanho médio aumentado para 9,5 nm na amostra tratada por 72 horas. Esta última apresentou o melhor resultado na produção de SHG [9]. Este trabalho foi realizado em colaboração com o Instituto de Física da Polônia.



*Figura 5 - Espectro de absorção de uma amostra de germanato tratada termicamente de 1 a 72 horas. As transições identificadas no espectro correspondem aos íons de  $\text{Er}^{3+}$ . A banda de plasmon das NPs de prata pode ser observada pelo detalhamento no canto superior direito do espectro [7,23].*

Recentemente foi realizado pelo grupo um estudo sobre investigação da metodologia adequada de tratamento térmico para nucleação de NPs metálicas de prata em vidros de germanato do sistema binário GP dopados com  $\text{Tm}^{3+}$  e codopados com  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  [25]. Este estudo foi realizado visando o controle da variação da forma e do tamanho das NPs a partir da



variação dos parâmetros de processo como temperatura e tempo de tratamento, de modo a se obter maior domínio sobre a luminescência dos íons de TRs. Foi constatado que nos tratamentos contínuos há maior tendência para a formação de aglomerados que coalescem formando agregados. Para tratamentos não contínuos foi observado fragmentação das NPs. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (figura 6) mostram a diferença do tamanho das NPs de prata em amostras GP preparadas com  $Tm^{3+}$  para tratamentos contínuos e não contínuos de 72 horas. A figura 7 também mostra o aumento da luminescência para tratamentos contínuos e não contínuos de 72 horas.

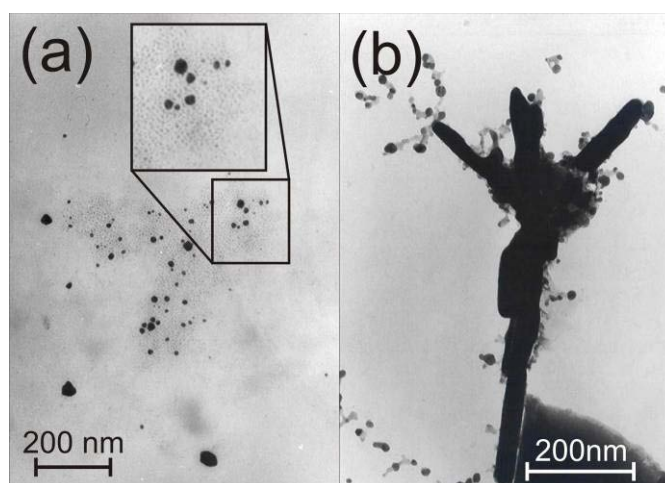


Figura 6 - Micrografias das amostras GP dopadas com  $Tm^{3+}$  contendo NPs de prata, tratadas por (a) 72 horas não-contínuas e (b) 72 horas contínuas [25].

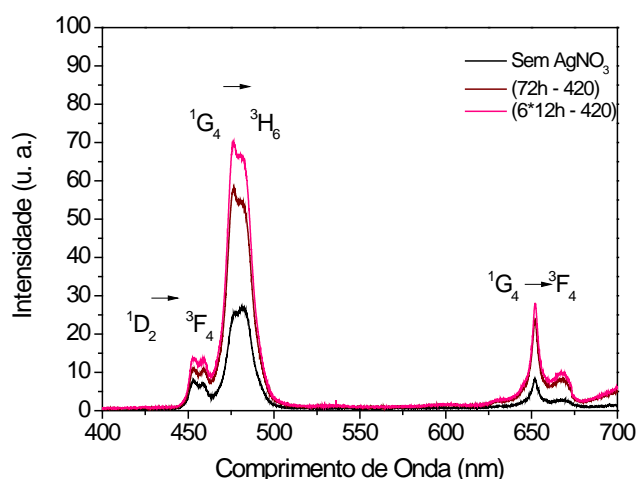


Figura 7 - Espectro de emissão de amostras de germanato de mesma composição, tratadas em diferentes temperaturas [25].

Por este motivo optou-se pelo uso do tratamento térmico não contínuo para nucleação das NPs, em temperaturas próximas a de transição vítrea, que foi usado com sucesso nos

trabalhos citados anteriormente e realizados pelo grupo. Cabe acrescentar também que normalmente para partículas menores os efeitos do aumento do campo local são maiores, o que pode favorecer o aumento da luminescência [13].

Recentemente o sistema GP foi usado para construção de guias de onda passivas. Foram feitas estruturas na forma rib para os quais os resultados obtidos indicaram que o material é adequado para uso em optoeletrônica e fotônica, com baixas perdas por propagação em 633 nm, comparados a resultados da literatura [26].

O sistema vítreo GB ( $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) foi também estudado recentemente pelo grupo [27,28] e foi então escolhido para ser estudado neste trabalho mostrando-se eficiente para a incorporação das NPs de ouro.

Cabe acrescentar que o sistema vítreo GP não se mostrou eficiente para a nucleação do ouro, pois o reagente  $\text{Au}_2\text{O}_3$  não se mistura de forma homogênea com os precursores da matriz GP, formando apenas grandes aglomerados de ouro. Com sucesso, conforme será visto, foi observada a nucleação do ouro em amostras do sistema GB.

O trabalho em questão tem como objetivo estudar pela primeira vez, em matrizes de germanato (GP e GB), a interferência de NPs de prata, ouro e prata com ouro na luminescência de íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e de NPs de silício na luminescência dos íons de  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . Neste último caso ressalta-se que a literatura normalmente apresenta resultados da interferência das NPs de silício na luminescência do infravermelho. No trabalho em questão é estudada a interferência das NPs de silício na região do visível e do infravermelho.

Acrescenta-se ainda que esse é o primeiro trabalho do grupo para o estudo da nucleação de NPs de Si e de NPs bimetálicas em germanatos.

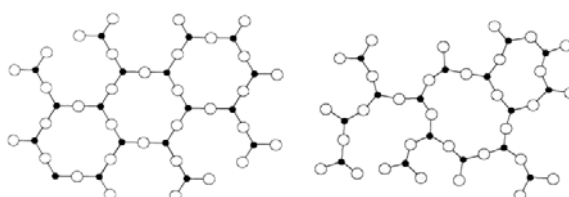
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Vidros

Na antigüidade, os vidros existiam na região da Mesopotâmia (3000 aC) como material para confecção de objetos decorativos; o vidro também esteve presente em diversas civilizações (egípcia, grega, romana, etc.) ao longo do tempo. Atualmente, ele apresenta um papel fundamental na ciência e tecnologia [9].

Hoje são diversos os métodos de fabricação de vidros, mas a maioria deles se baseia na fusão e resfriamento rápido da massa fundida, porém outras técnicas de fabricação de vidro são possíveis, como a utilização de CVD (chemical vapor deposition), sol-gel, sputtering, e processamento por microondas [29-31].

Vidros, segundo Zachariasen, são materiais que possuem grupos de átomos ou moléculas em um arranjo amorfo, sem periodicidade ou ordenamento tridimensional de longo alcance [32], como mostra a figura 8.



*Figura 8 - Analogia bidimensional esquemática, segundo Zachariasen, para ilustrar a diferença entre: estrutura regular repetida do cristal (à esq.) e a rede caótica do vidro de mesma composição (à dir.) [32].*

Este material exibe uma transição onde a fase amorfa possui uma descontinuidade nas propriedades termodinâmicas derivativas [33]. Essa transição é comumente chamada de ‘transição vítrea’ e decorre de resfriamento rápido do material em fase líquida, de modo que ele passe para fase sólida sem que haja tempo de o material cristalizar-se. Durante o processo de resfriamento rápido do material em fase líquida, a temperatura e o volume devem decrescer quase que continuamente. Caso ocorra descontinuidade na queda da temperatura na região da temperatura de cristalização ( $T_c$ ), como mostra a figura 9, uma mudança abrupta no diagrama volume/temperatura deve ocorrer, devido ao arranjo parcialmente ou totalmente cristalino do material. A  $T_c$  pode não ter apenas um valor, que é dependente da composição do material. Entretanto, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) pode variar não só com a composição, mas

também com a taxa de resfriamento, ou seja, quanto maior for esta taxa, maior será a  $T_g$ , representado por  $T_{g1}$  e  $T_{g2}$  na Figura 9.

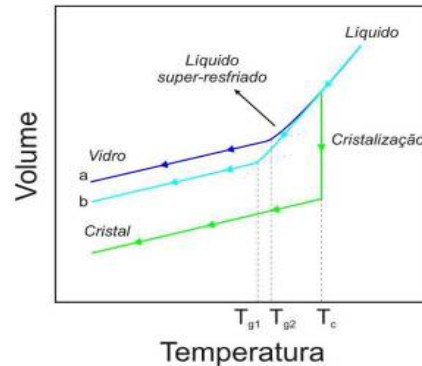


Figura 9- Processo de formação de vidros e cristais.

Pesquisadores têm proposto teorias ao longo do tempo para identificar a  $T_g$  em função da temperatura de fusão em alguns grupos de materiais, mas não existe teoria válida para definir  $T_g$  para todos os sistemas vítreos possíveis [33].

Apesar de muitos pesquisadores terem estabelecido diferentes critérios ao longo do tempo para a formação do vidro, como estabelecer um valor para a razão entre o cátion e o ânion que compõem as coordenações tetraédricas e triangulares da matriz e considerar a relação de valência entre esses íons [34, 35]; são as regras empíricas impostas por Zachariasen as utilizadas hoje em dia para explicar a estrutura de óxidos vítreos. Segundo estas regras, para que um óxido com fórmula geral  $A_mO_n$  forme um vidro, é necessário que:

- O número de átomos de oxigênio que circundam o cátion seja pequeno;
- Cada átomo de oxigênio esteja ligado a dois cátions no máximo;
- As estruturas poliédricas formadas por estes átomos devem compartilhar somente os vértices e nunca as arestas ou faces;
- Cada poliedro deve compartilhar, pelo menos, três vértices com outros poliedros [32].

Observando essas regras, apenas poucos óxidos são capazes de formar vidro. Entre eles estão os óxidos formados pelas famílias IVA e VIA e os dispostos na tabela que segue.

Tabela 1 – Óxidos formadores de vidro.

Óxidos	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	BaO	MgO	PbO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Nº de coordenação dos Cátions	4	4	3	2	2	2	2	1	1

Os cátions capazes de produzir os vidros são classificados em três classes e apresentados nas tabelas que seguem:

- **Formadores de reticulado**, capazes de produzirem vidros na ausência de outros reagentes.
- **Modificadores de rede**, que não formam vidros sozinhos, mas podem entrar nos espaços vazios do reticulado.
- **Intermediários**, que podem entrar no reticulado do vidro.

Tabela 2 – Óxidos formadores de rede.

Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions	Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions
PbO	2	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
GeO <sub>2</sub>	4	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4
SiO <sub>2</sub>	4	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4	ZrO <sub>2</sub>	6

Tabela 3 – Óxidos intermediários.

Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions	Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions
TiO <sub>2</sub>	6	ZrO <sub>2</sub>	4
PbO	2	CdO	4
ZnO	2	Ga <sub>2</sub> O	4
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
ThO <sub>2</sub>	8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
BeO	4		

Tabela 4 – Óxidos modificadores de rede.

Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions	Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions	Óxidos	Nº de coordenação dos Cátions
ScO <sub>5</sub>	6	PbO <sub>2</sub>	6	SrO	8
La <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7	MgO	6	CdO	4
Y <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8	Li <sub>2</sub> O	4	Na <sub>2</sub> O	6
SnO <sub>2</sub>	6	PbO	4	K <sub>2</sub> O	9
Ga <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6	ZnO	4	Rb <sub>2</sub> O	10
In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6	BaO	8	HgO	6
ThO <sub>4</sub>	12	CaO	8	Cs <sub>2</sub> O	12

## 1.2. Vidros de Germanato

O Dióxido de germânio é um material que é forte candidato para fabricação de matrizes vítreas e mídias ópticas. A habilidade de formar vidro do dióxido de germânio foi reconhecida primeiramente em 1926 por Dennis e Laubengayer que sintetizaram um vidro de dióxido de germânio; seguidos por Kakrau em 1939. No entanto, estudos detalhados sobre vidros de germanato tem sido realizados somente nas últimas décadas.

Uma das propriedades dos vidros de germanato é a habilidade de transmitir luz na região do infravermelho, tornando-o um material adequado para aplicações em telecomunicações, em fibras de baixa perda, por exemplo [34].

O vidro de germanato tem sua estrutura formada por tetraedros de GeO<sub>4</sub>, estrutura similar aos vidros de óxido de silício. Entretanto, esta estrutura básica pode ser alterada para uma estrutura octaédrica (GeO<sub>6</sub>), dependendo da composição do vidro. Ivanov & Evstropiev (1962) e Murthy & Ip (1964) atribuíram ao conteúdo alcalino na matriz a causa desta mudança na coordenação dos tetraedros de GeO<sub>4</sub> para octaedros de GeO<sub>6</sub> [37]. Esta alteração estrutural dos vidros de germanato em função da estequiometria provoca mudanças nas propriedades do vidro (temperatura de transição vítrea, viscosidade, coeficiente de expansão térmica, densidade, condutividade elétrica, etc) e é mais observado em vidros do tipo  $X_2O-GeO_2$ , onde  $X = Li, Na, K, Rb$  e  $Cs$ . Este fenômeno é conhecido como ‘anomalia do germanato’ A figura 1.4 mostra a mudança atípica na densidade de um vidro de Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> em função da concentração de Na<sub>2</sub>O no vidro.

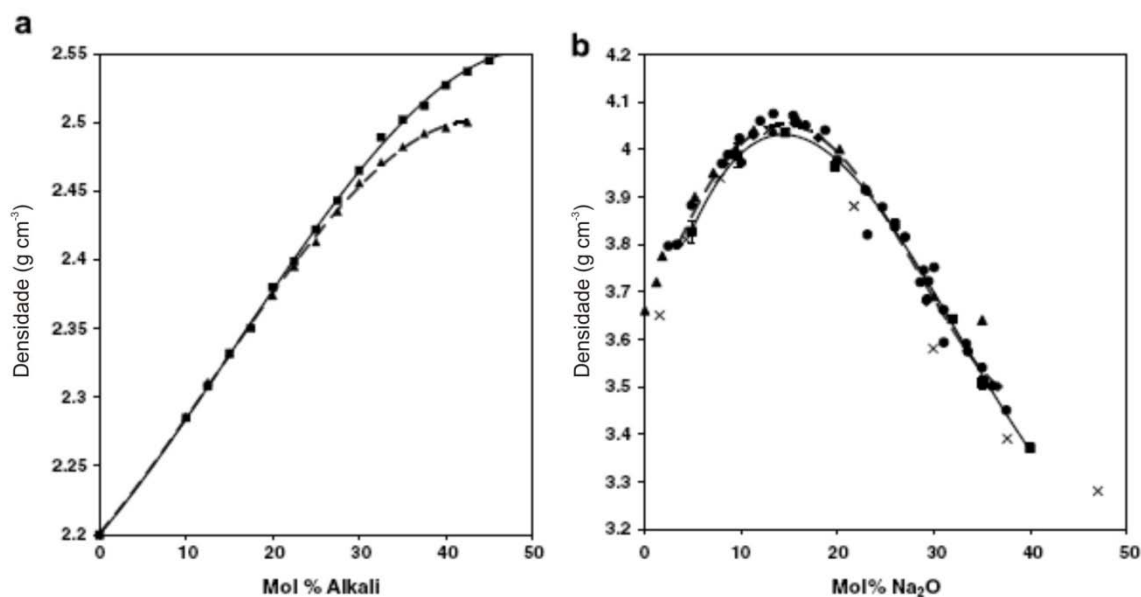


Figura 10– (a) Gráfico de densidade para sistemas binários de silicatos-metais alcalinos. Neste vidro, a adição de metais alcalinos resulta em um crescimento linear da densidade com a concentração de óxidos de metais alcalinos. Só se nota um afastamento do comportamento linear para altas concentrações de óxidos de metais alcalinos; (b) Curva de densidade para um vidro do sistema binário  $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ . Observa-se um aumento da densidade até 15 mol% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , seguido por um declínio com a adição de maior concentração do óxido de metal alcalino [9].

A inclusão de Pb e Bi aos vidros de germanato em concentrações catiônicas superiores a 50% forma uma matriz de óxido de metal pesado com propriedades comuns como:

- alta densidade (geralmente superior a  $5,0 \text{ g/cm}^3$ );
- alto índice de refração (superior a 1,8);
- alta expansão térmica (entre  $100$  e  $200 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ );
- baixa temperatura de transformação (entre  $250$  e  $450^\circ\text{C}$  para temperatura de transição vítrea e entre  $350$ - $550^\circ\text{C}$  para temperatura de cristalização) e
- excelente transmissão desde o visível até o infravermelho médio (chegando a atingir  $10\mu\text{m}$ ) [9].

Essas propriedades estão relacionadas aos altos valores de massa, baixa energia de ligação e alta polarizabilidade do chumbo e do bismuto. Tais propriedades também fornecem aos vidros de germanato em questão, energia de modos vibracionais relativamente baixas, que tem como consequência importante: 1- Baixas taxas de transições não radiativas entre níveis eletrônicos energeticamente próximos em íons triplospositivos; 2- a janela de transparência na região do infravermelho é estendida [38]. Podemos comparar os valores de energia de fônon do germanato com outros óxidos formadores de rede na tabela 5.

Tabela 5– Energia de fônons de alguns óxidos formadores de rede [38].

Vidros	Energia de fônons ( $\text{cm}^{-1}$ )
Silicato	1000-1100
Borato	1350-1480
Fosfato	1100-1350
Telureto	600-850
Fluoreto	500-600
Calcogeneto	200-300
Gemanato	700-900

### 1.3. Íons de terras-raras

Os íons de TRs são candidatos naturais para servirem como íons ativos em materiais de lasers de estado sólido, pois apresentam uma gama de transições fluorescentes que cobrem praticamente toda a região do visível e infravermelho próximo do espectro eletromagnético. Essas linhas de emissão são bastante finas, mesmo na presença dos fortes campos locais dos cristais, devido ao efeito de “blindagem” a que os elétrons da subcamada 4f estão submetidos [9].

As propriedades espectroscópicas das TRs, estudadas desde o começo do século passado, encontraram importantes aplicações nas áreas industriais, desenvolvidas a partir da década de sessenta, dentre as quais se destacam o televisor em cores, a lâmpada fluorescente, a radiologia médica e os lasers.

Os elementos TRs são compostos por quinze membros da série Lantanídica (do Lantânio ao Lutécio), mais dois membros do grupo IIIB (Escândio e Ítrio) que possuem a camada eletrônica 4f completa. A configuração eletrônica e o estado fundamental de cada elemento lantanídeo podem ser vistos na tabela 6.



Tabela 6 – Configuração eletrônica e estado fundamental dos elementos TRs.

Número Atômico	Íon de TR	Configuração	Estado Fundamental
58	Céριο, Ce <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>
59	Praseodímio, Pr <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>
60	Neodímio, Nd <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>
61	Promécio, Pm <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>
62	Samário, Sm <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>
63	Európio, Eu <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>
64	Gadolínio, Gd <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>
65	Térbio, Tb <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>
66	Disprósio, Dy <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>
67	Hólmio, Ho <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>
68	Érbio, Er <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>
69	Túlio, Tm <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>
70	Itérbio, Yb <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>
71	Lutécio, Lu <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>

Entre os Lantanídeos, todos podem apresentar o estado de oxidação 3+, alguns no entanto, aparecem também em estados 2+ e 4+. Os orbitais 4f parcialmente preenchidos dos íons tri positivos de TRs encontram-se blindados ao seu redor pelos orbitais 5s e 5p. Sendo assim os níveis eletrônicos são apenas ligeiramente afetados pelo campo cristalino presente no interior das matrizes ou ligantes nos quais estão inseridos. Isto faz com que a influência da matriz nas transições ópticas seja pequena, porém muito importante na determinação das características espectroscópicas dos materiais contendo tais íons [39]. A figura 11 apresenta os níveis de energia originados da configuração 4f<sup>n</sup> em função de n para os íons trivalentes.

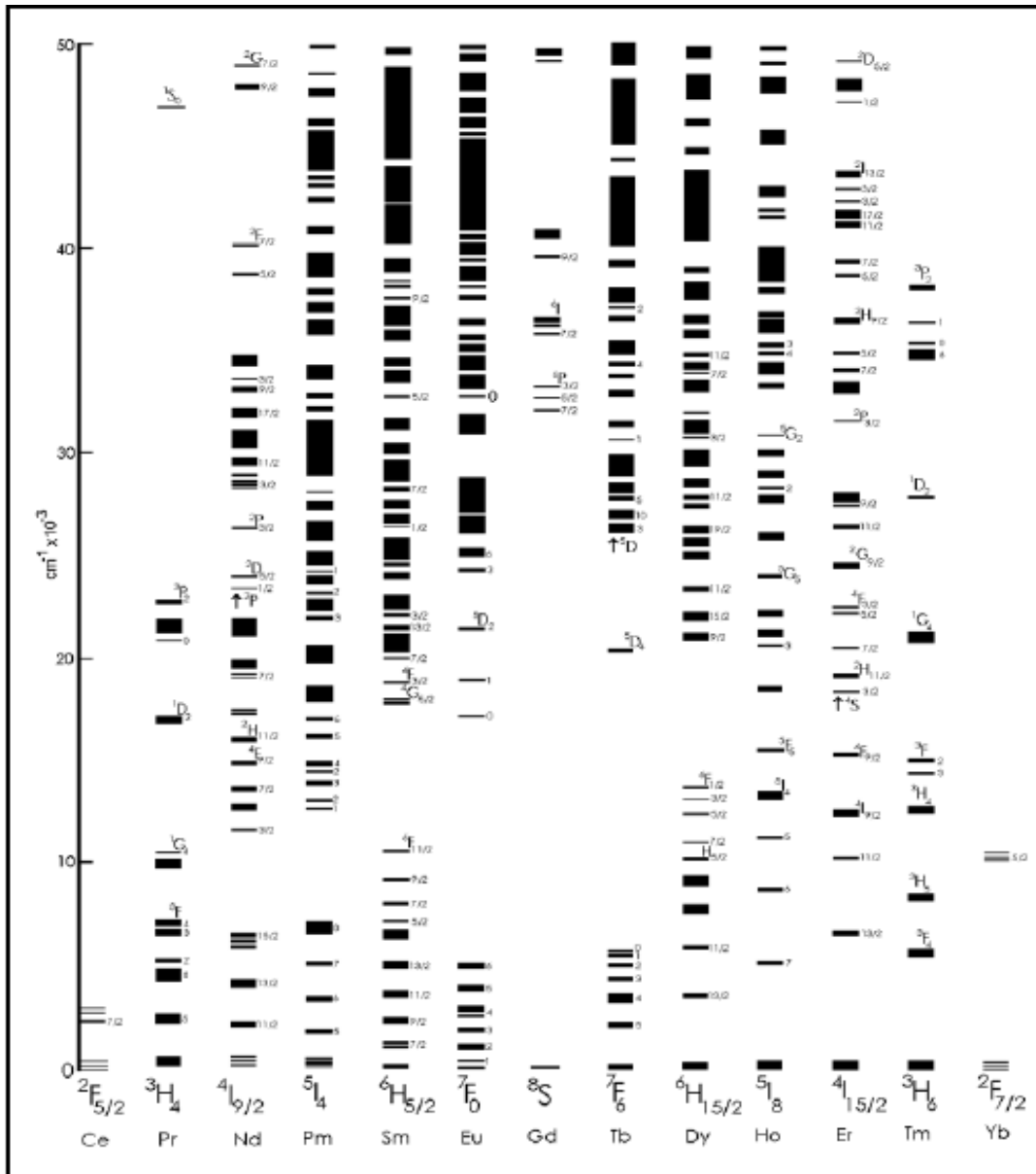


Figura 11– Níveis de energia da configuração  $4f^n$  dos íons trivalentes [39].

Os níveis de energia são descritos pelos símbolos  $^{2S+1}L_J$ , onde L representa o número quântico de momento angular orbital, (cujos valores podem ser 0, 1, 2, 3, 4... correspondendo respectivamente às letras S, P, D, F), S representa o número de momento angular de spin, o qual é um número positivo ou múltiplo de  $\frac{1}{2}$  e J corresponde ao número quântico total ( $J=L+S$ ). O J varia de  $L+S$  à  $L-S$ .

As camadas externas totalmente preenchidas tornam as TRs quimicamente muito semelhantes. As diferenças aparecem nas propriedades físicas como, por exemplo, as estruturas cristalinas formadas por um único elemento, as propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada 4f e principalmente as propriedades óticas [40].

As propriedades espectroscópicas dos íons de TRs têm sido teorizadas ao longo do tempo conforme cientistas e pesquisadores estudavam a respeito; B. Judd e G. Ofelt [41, 42] trabalhando independentemente consideraram as transições nos íons de TRs como oriundas de uma mistura de estados da configuração  $4f^n$  e  $5d$ . Desta mistura surge o conceito de transição de dipolo elétrico forçado e as transições podem ser explicadas tanto qualitativamente como quantitativamente. Laporte [43] verificou que as transições  $4f-4f$  são proibidas por paridade. Portanto, as transições que ocorrem são caracterizadas por serem estreitas, de baixa intensidade e longo tempo de vida, e os níveis energéticos por serem “fixos” independente do material utilizado como hospedeiro para os íons de TR.

Neste trabalho não é apresentada uma abordagem detalhada destas teorias; ao invés disso são investigadas as propriedades espectroscópicas dos íons de TRs através de caracterização de absorção e emissão óptica das amostras. Através da observação desses dois fenômenos pode-se entender o processo de luminescência que ocorre da seguinte maneira:

A radiação da excitação é absorvida pelo íon de TR, passando do nível fundamental (E1) para um nível excitado (E2). A emissão ocorre com o retorno do nível excitado (E2) para o nível fundamental (E1) através de luminescência e (ou) dissipação de calor. Antes de decair radiativamente para o estado fundamental, pode haver um decaimento não radiativo para um estado intermediário, diminuindo a eficiência do processo radiativo, havendo portanto produção de radiação térmica. Este é o conceito básico de fluorescência de tais íons.

Levando se em conta o fenômeno de fluorescência, podemos classificar os íons triplos de TR em três grupos distintos, em virtude de suas faixas de emissão [40]:

- Emissores fortes ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$ ): Todos esses íons têm fluorescências na região visível. ▲
- Emissores fracos ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ ): Todos esses íons têm fluorescência na região do infravermelho próximo. A fraca luminescência desses íons é atribuída ao fato de que eles possuem níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, fazendo com que as transições não radiativas sejam favorecidas.
- Não emissores ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ): Esses íons não exibem fluorescência porque seu primeiro nível excitado está muito acima dos níveis de tripleto de qualquer matriz ou ligante usado comumente.

A seguir é apresentada uma abordagem das TRs utilizadas neste trabalho. Com isto teremos como objetivo fazer a exposição das possíveis aplicações dessas TRs de forma a fundamentar a nossa escolha

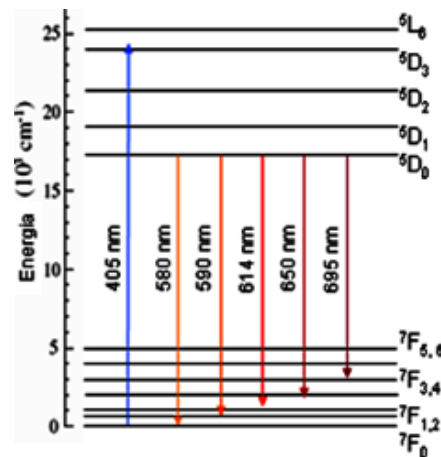
## *Európio*

Este elemento é o mais reativo dentre as TRs. Suas aplicações iniciaram se na década de sessenta, como elemento absorvente de nêutrons para controle de reatores nucleares, sendo empregado posteriormente em ampla escala como ativador de ortovanadato de ítrio na indústria de televisores a cores. Atualmente é usado em lâmpadas tricromáticas e em telas de televisores de alta definição. Também é usado como um agente para a produção de vidros fluorescentes e tem atraído muita atenção dos pesquisadores devido suas várias aplicações em dispositivos ópticos como lasers, LEDs e dispositivos de armazenamento de dados devido sua forte emissão no vermelho (614 nm), que está substituindo dispositivos contendo fósforo, que tem emissão em torno de 610 nm [44], como mostra a figura 12.



*Figura 12 – Fotografia de um LED de GaN:Eu emitindo luz vermelha [44].*

Um diagrama de níveis de energia do Európio é apresentado na figura 13 mostrando a distância energética entre os níveis  $^5D_0$  e  $^7F_J$  ( $J = 0 \rightarrow 6$ ).



*Figura 13 – Diagrama de níveis de energia do Európio [44].*

As transições de dipolo elétrico,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$  têm intensidades sensíveis ao campo local em torno dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$ . Isto não ocorre com grande significância para as transições de dipolo magnético,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,3}$ . Em geral, a razão de intensidade entre as transições de dipolo-

elétrico e dipolo-magnético é usada para estudo da ligação química entre anions e os íons de TRs [45].

Conforme será visto, a luminescência em 614 nm é estudada neste trabalho por meio de amostras preparadas com NPs de prata, ouro e prata com ouro pela primeira vez.

### Érbio

O érbio tem uma peculiaridade que é a possibilidade do surgimento de novas emissões de acordo com o número de fótons absorvidos, por conversão ascendente de frequências. Esse íon na forma trivalente pode absorver radiação em 980 nm e 1480 nm. A transição correspondente ao 1,5 $\mu$ m (terceira janela de comunicação) oferece a possibilidade para aplicações tecnológicas bastante interessantes em telecomunicações como a aplicação do íon em sistemas amplificadores ópticos e fibras de sílica ou de fosfato. Outra aplicação do érbio como amplificador consiste na elaboração de filmes finos através de processos fotolitográficos adequados e lâminas de silício dopados com érbio para aplicações em optoeletrônica [46, 48].

No caso da transição em 2,7  $\mu$ m, o érbio oferece a possibilidade para aplicações em aparelhos médicos hospitalares, devido a sua banda de absorção ter proximidade com uma das bandas de absorção da molécula H<sub>2</sub>O [9].

O diagrama simplificado de níveis de energia do Er<sup>3+</sup> mostrando o mecanismo de absorção de apenas um fóton é apresentado na figura 14.

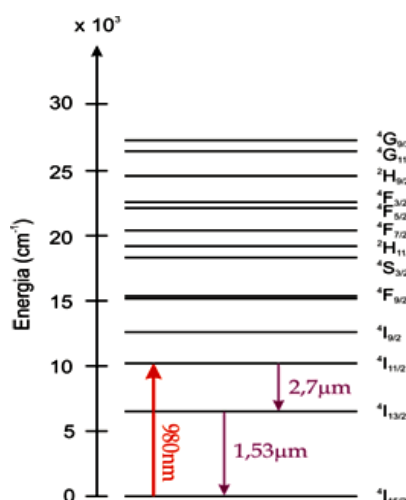


Figura 14 – Diagramas simplificados de níveis de energia do Er<sup>3+</sup>, mostrando os processos de absorção de apenas um fóton) [9].

Os diagramas simplificados de níveis de energia do  $\text{Er}^{3+}$  mostrando o mecanismo de conversão ascendente de frequências por absorção do estado excitado e por processo de transferência de energia, ambos utilizando bombeamento por radiação de 980 nm é mostrado na figura 15. O mecanismo de absorção do estado excitado é predominante em amostras com baixa concentração de dopante.

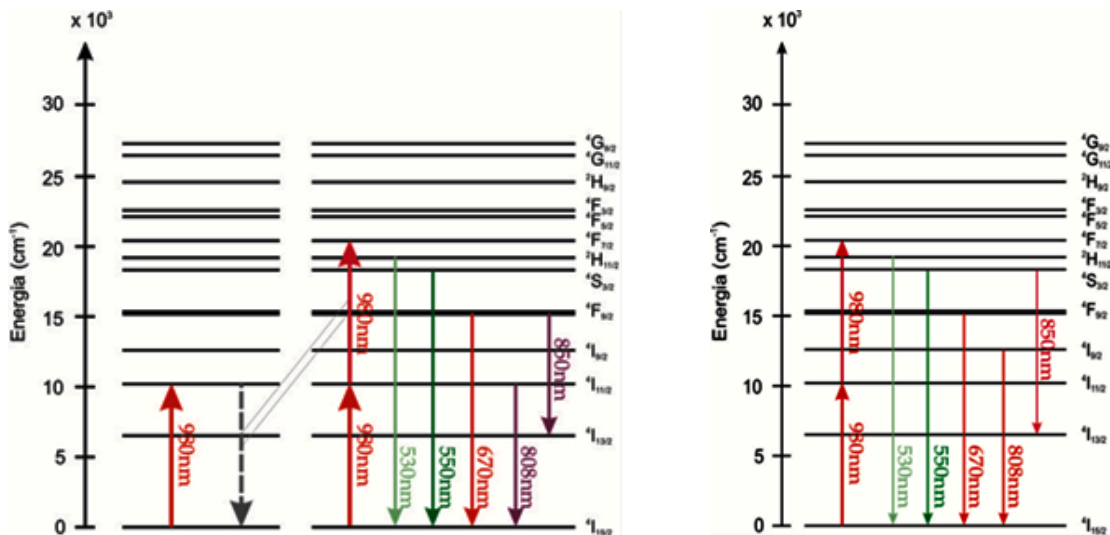


Figura 15 – Diagrama de energia simplificado do  $\text{Er}^{3+}$ , mostrando os processos de conversão ascendente de frequências por transferência de energia (à esquerda) e conversão ascendente de frequências por absorção do estado excitado (à direita) [9].

A figura 16 mostra todas as possíveis emissões do érbio quando excitado com  $1,48 \mu\text{m}$  obtidas por mecanismo de conversão ascendente de frequências.

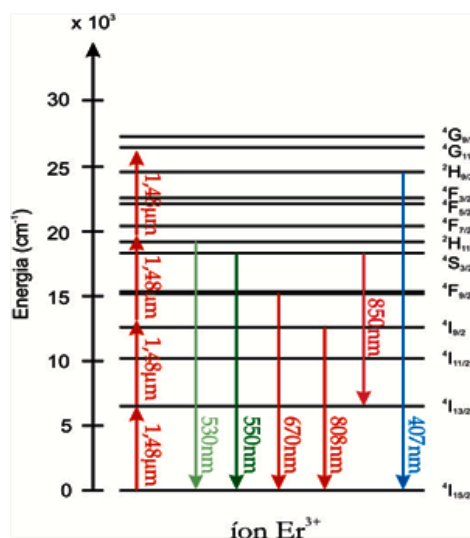


Figura 16 – Diagrama simplificado do  $\text{Er}^{3+}$ , mostrando possíveis emissões, quando excitado em  $1,48 \mu\text{m}$  [9].



os níveis energéticos dos íons de neodímio como probabilidades de transição, tempo de vida radiativo e taxa de ramificação, já foram realizados em vidros de calcogenetos visando a obtenção de materiais com características adequadas para aplicação em fotônica [51].

A figura 18 apresenta o diagrama simplificado de energia do  $\text{Nd}^{3+}$ , onde é possível observar tanto transições radiativas quanto o fenômeno de relaxação cruzada envolvendo processo de transferência de energia.

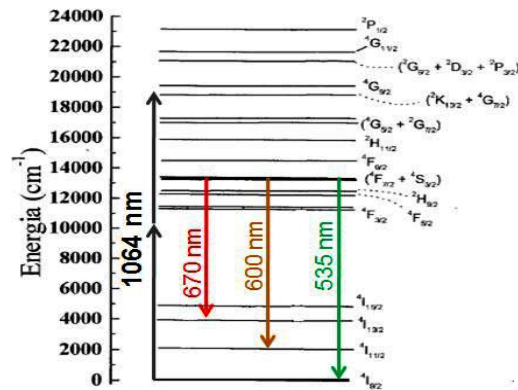


Figura 18– Diagrama simplificado do  $\text{Nd}^{3+}$  com excitação não ressonante em 1064 nm, as linhas sólidas representam transições radiativas, as linhas tracejadas correspondem a relaxação cruzada envolvendo processos de transferência de energia [51].

Conforme será mostrado, a luminescência do  $\text{Nd}^{3+}$  é estudada neste trabalho, por meio de amostras com NPs de Si.

#### 1.4. Nanopartículas metálicas e Plasmônica

O confinamento da matéria em escala nanométrica e sua interação com a luz têm sido assunto amplamente abordado por indústrias e centros de pesquisas. Inúmeras são as possíveis aplicações de materiais orgânicos e inorgânicos nanoestruturados [13]. Neste trabalho, estamos interessados nos efeitos causados pela absorção de luz pelas NPs metálicas, que resultam de fenômenos eletrodinâmicos e da modificação do ambiente dielétrico, e na influência das NPs na luminescência dos íons de TRs.

As NPs metálicas apresentam, em geral, propriedades ópticas, elétricas e mecânicas que diferem das propriedades de materiais usuais. A susceptibilidade óptica não-linear apresentada nos vidros contendo NPs de prata, ouro e cobre também tornam estes materiais interessantes para aplicações em dispositivos fotônicos como chaves e limitadores ópticos [9]. Um dos desafios de produzi-los com as propriedades desejadas é a necessidade de evitar a



aglomeração das NPs e encontrar meios opticamente transparentes onde elas possam ser efetivamente incorporadas. Entre os materiais que satisfazem essa necessidade estão os vidros. Vários métodos são apresentados na literatura para a fabricação destes sistemas vítreos: método sol-gel, método de implantação iônica, método de sputtering, irradiação com UV ou raios X, e fusão dos reagentes com resfriamento do material fundido, seguido de processos de tratamento térmico [52, 53]. Este último é o método mais simples e mais utilizado para promover a nucleação e crescimento de nanocristais, na preparação de vidros contendo NPs metálicas ou semicondutoras. A etapa de tratamento térmico para a formação das nanoestruturas metálicas influencia no tamanho das NPs. A dispersão de tamanho é de extrema importância para que as não linearidades sejam suficientemente altas. A literatura reporta casos de tratamentos térmicos formados por duas etapas para a redução da dispersão de tamanho das NPs [54].

Surgiu, nos últimos anos, um considerável interesse atrelado ao estudo dos fenômenos associados à interação da luz com as NPs metálicas. Neste trabalho, estamos interessados nos efeitos causados pela absorção de luz das NPs metálicas, que é descrita por uma oscilação coerente dos elétrons, induzida por interação com o campo eletromagnético [25]. A interação do campo elétrico da radiação eletromagnética com as NPs metálicas provoca oscilações coletivas nos elétrons livres. A estas oscilações dá-se o nome de *plasmons superficiais* (PS). Quando a frequência da luz for a mesma da oscilação dos PS, observa-se o aparecimento de uma banda de absorção devido à ressonância [13]. A figura 19 ilustra o comportamento dos PS na presença de um campo elétrico externo nas NPs metálicas.

A frequência de ressonância dos plasmons superficiais (RPS) depende de várias características [9]:

- do tipo de material (tipicamente prata, ouro, cobre, platina, etc);
- da distribuição de tamanhos das NPs;
- da forma das NPs e
- do ambiente químico do hospedeiro onde as NPs estão incluídas.

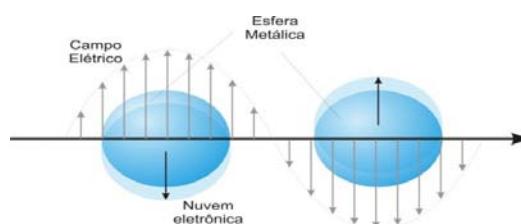


Figura 19 – Esquema para a oscilação plasmônica de uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução em relação ao núcleo [9].

Gustav Mie foi o primeiro a racionalizar a interação da luz com uma dispersão de partículas de ouro em 1908. Em sua teoria, Mie assume que a distribuição das partículas e o meio hospedeiro são homogêneos; assim, ele descreve ambos pelas funções dielétricas ópticas do material hospedeiro. Resolvendo as equações de Maxwell, deduz-se a expressão da seção de choque de extinção das NPs metálicas,  $\sigma_{\text{ext}}$  ( $\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{esp}}$  : seção de choque de absorção + seção de choque de espalhamento), onde podemos verificar a interferência de oscilações elétricas e magnéticas [9].

A teoria de Mie parte do princípio que as partículas não possuem nenhum tipo de interação entre si, suposição aplicável quando se tratam de partículas em suspensões coloidais diluídas.

A teoria clássica de Mie para o espalhamento da luz e a teoria do elétron livre de Drude [55] explicam as características das bandas de absorção do plasmon. Na equação de Mie o coeficiente de absorção é dado por:

$$\alpha(\omega) = \frac{9qn^2\omega}{c} \frac{\epsilon_{m2}(\omega)}{[\epsilon_{m1}(\omega) + 2n^2]^2 + \epsilon_{m2}(\omega)^2} \quad (1)$$

Na equação acima  $n$ ,  $q$ ,  $\epsilon_m = (\epsilon_{m1} + i\epsilon_{m2})$ ,  $c$  e  $\omega$  representam, respectivamente, o índice de refração do material hospedeiro, a fração do volume das partículas metálicas, a função dielétrica do material constituinte da partícula, a velocidade da luz e a frequência angular da radiação incidente. A teoria de Mie é aplicada somente nos casos de NPs que não interagem, que estão bem separadas entre si, ou para baixas concentrações de NPs em dispersão. De acordo com a teoria de Drude para o elétron livre,  $\epsilon_m$  é expresso por:

$$\epsilon_m(\omega) = 1 + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 - i\omega\tau)} \quad (2)$$

Na equação acima  $\tau$  representa o tempo de relaxação e  $\omega_p = [(N_e e^2) / (\epsilon_0 m)]^{1/2}$  é a frequência de oscilação do plasma ( $N_e$ ,  $e$ , e  $m$  representam o número, a carga e a massa do elétron respectivamente). Doyle e Kreibig [56] propuseram que para uma partícula esférica muito menor do que o caminho livre médio dos elétrons no material, as colisões dos elétrons de condução com a superfície da partícula tornam-se importantes como um processo de relaxação adicional. Sendo assim o caminho livre médio torna-se restrito ao tamanho da

partícula dada por  $2R$  ( $R$  representa o raio da partícula). Desta forma o tempo de relaxação pode ser substituído pelo tempo de colisão dado por  $\tau_c = 2R/v_f$  [56]. Nesta equação  $v_f = 1,39 \times 10^8 \text{ cm/s}$  representa a velocidade de Fermi. Podemos, a partir das equações (1) e (2), obter as relações que seguem, considerando  $\omega\tau_c \gg 1$ .

$$\alpha(\omega) = \frac{9qn^2}{c(1+2n^2)} \frac{\frac{\omega^2\omega_r^2}{\tau_c}}{(\omega^2 - \omega_r^2)^2 + \left(\frac{\omega_r^2}{\omega\tau_c}\right)^2} \quad (3)$$

$$\omega_r^2 = \frac{\omega_p^2}{1+2n^2} \quad (4)$$

A equação (3) nos mostra a dependência do coeficiente de absorção do plasmon,  $\alpha$ , com o tamanho da partícula por meio do termo  $\tau_c$  que depende de  $R$ , raio da partícula. Nesta equação (4),  $\omega_r$  representa a frequência de ressonância do plasmon superficial.

Cabe acrescentar que, para partículas com formas diferentes, a equação de  $\tau_c$  altera-se e com isto é possível termos a dependência do coeficiente de absorção do plasmon,  $\alpha$ , com a forma da partícula.

Sendo a largura da banda de absorção na região da metade de sua intensidade dada por  $\Delta\omega_{1/2} = 1/\tau_c$ , podemos então obter a seguinte relação.

$$2R = \frac{v_f}{\Delta\omega_{1/2}} \quad (5)$$

A equação 5 relaciona o raio das NPs esféricas com a velocidade de Fermi do elemento químico que a compõe e com a largura da banda de plasmon.

A geração dos PS dá origem a um campo elétrico oscilante na superfície da NP, denominado campo elétrico evanescente, apresentando um decaimento exponencial com a distância. Quando as NPs se aproximam de forma a compor aglomerados, os campos evanescentes sofrem interferências que geram ressonâncias em energias menores, o que explica o surgimento de novas bandas deslocadas em direção ao IV e também o seu alargamento. Sabe-se que quando as partículas metálicas apresentam-se desprovidas de uma camada de passivação (camada que evita o crescimento da NP) eficiente, que as estabilizaria eletrostaticamente ou esfericamente, o fenômeno de agregação é observado [25].

Um estudo sistemático das propriedades ópticas das NPs metálicas revelou as seguintes características:

- Para partículas extremamente pequenas ( $<25$  nm para ouro), o deslocamento do pico da banda de absorção dos PS é pequena. No entanto, um alargamento do pico é observado.
- Para partículas maiores ( $>25$  nm para ouro), o pico da banda de absorção dos PS apresenta deslocamento para regiões de maior comprimento de onda, em direção ao vermelho. A figura 20 ilustra esse comportamento para uma série de partículas de ouro com diferentes dimensões.
- Para NPs com formato de barras, a banda de plasmon se dividiu em duas, correspondendo à oscilação dos elétrons livres no sentido longitudinal e transversal do eixo das nanobarras. A figura 21 ilustra esse comportamento.
- O modo ressonante transversal possui comportamento semelhante às NPs, mas o modo longitudinal possui um expressivo deslocamento para regiões de maior comprimento de onda, que possui forte dependência da relação entre comprimento e espessura da nanobarra [13].

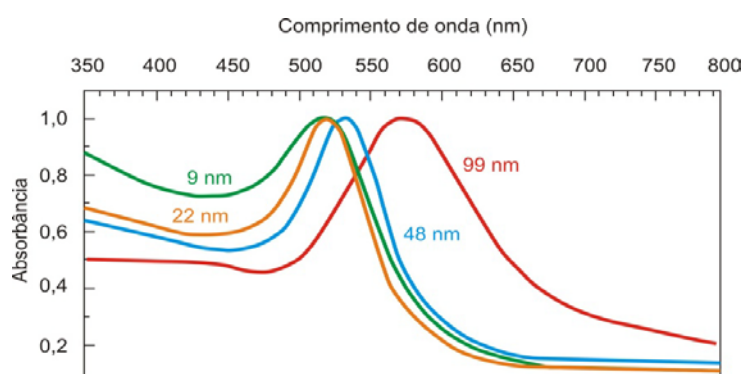


Figura 20– Espectro de Absorção de NPs de ouro com diferentes tamanhos [13].

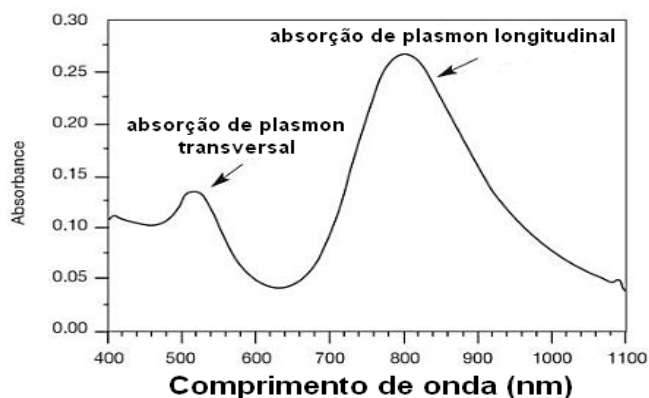
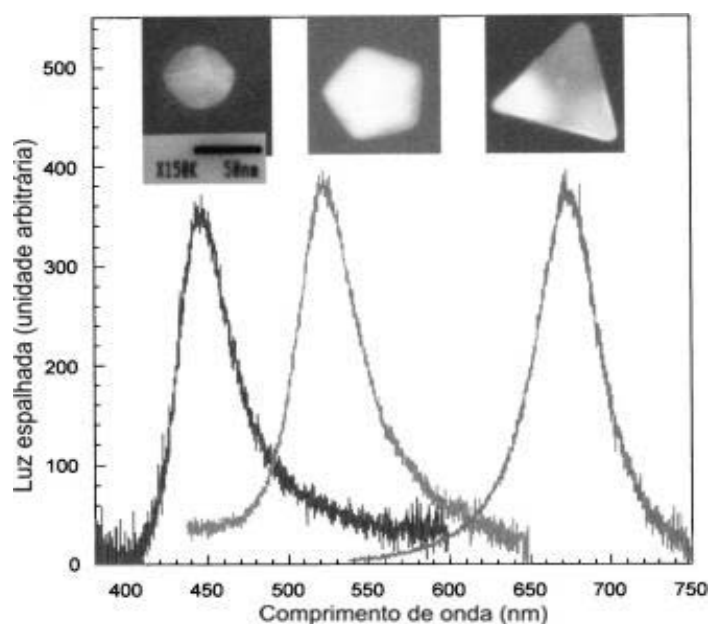


Figura 21– Absorbância de nanobarras de ouro [13].

A figura 22 apresenta a interferência do formato das NPs de prata no posicionamento das bandas de plasmon em colóides. NPs esféricas apresentam bandas de absorção entre 300 e 450 nm; as pentagonais apresentam bandas entre 500 e 600 nm e as com formato de prisma triangular apresentam bandas entre 600 e 750 nm [57]. Quando o tamanho da NP aumenta, ocorre o deslocamento da banda de plasmon para comprimentos de onda maiores conforme explicado anteriormente. Este exemplo nos dá um maior entendimento sobre como as diferenças de tamanho, forma e morfologia das NPs contidas no vitral da figura 1 apresentado no capítulo 1 deste trabalho atuam nas diferentes cores refletidas pelo vitral.



*Figura 22– Interferência da forma das NPs na posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais, em colóides com NPs de prata [57].*

Plasmons relativos a nanopartículas metálicas podem alterar a luminescência produzida pelos íons de TRs. Os três diferentes tipos de efeitos plasmônicos que podem interferir nas propriedades radiativas e não radiativas de íons de TRs são:

- Aumento do Campo Local – O aumento do campo local em torno dos íons de TR devido à presença das NPs metálicas concentra a densidade de excitação local ao redor dos íons, aumentando a emissão luminescente. NPs facetadas e de tamanho inferior a 5 nm intensificam o aumento do campo local [44].
- Transferência de energia entre os íons de TRs e as NPs – Esta interação introduz um canal adicional de decaimento não-radiativo, que depende da distância entre o íon e a NP [44].

- Aumento da Taxa Radiativa – Interação entre o íon de terra-rara e uma nanoestrutura metálica que aumenta a taxa radiativa intrínseca do íon de terra-rara. A taxa de decaimento radiativo é descrita pela Regra de Ouro de Fermi. Portanto, íons mais próximos do que 5 nm da superfície das NP têm geralmente sua luminescência diminuída.

Para distâncias compreendidas entre 5 nm e 20 nm, o aumento da luminescência pode ser favorecido, tanto pelo aumento do campo local, como pelo aumento das taxas radiativas; neste último caso o tempo de vida diminui [44].

Outros tipos de NP metálica que recebem grande atenção da comunidade científica recentemente são as NPs com núcleo e casca contendo dois tipos de materiais diferentes, e as NPs formadas por liga entre dois metais. NPs formadas por casca e núcleo são muitas vezes chamadas de NPs hetero estruturadas. Assim como as NPs e nanobarras citadas anteriormente, as propriedades ópticas desse tipo de NP são governadas por ressonâncias plasmônicas. No entanto, neste caso as ressonâncias plasmônicas são tipicamente deslocadas para comprimentos de onda mais distantes em comparação com NPs metálicas de apenas um elemento [13].

NPs bimetálicas formadas por ligas e (ou) núcleo e casca são mais atraentes em comparação com nanocristais monometálicos porque eles exibem performances catalíticas, elétricas e ópticas improvisadas. Eles possuem um degrau de liberdade adicional, que é composição. Sendo assim o aumento da luminescência de íons de TR por efeito plasmônico de NPs bimetálicas pode ser um novo paradigma na área da plasmônica [54].

Cálculos teóricos para obtenção de propriedades ópticas de NPs bimetálicas de prata e ouro na forma de casca-núcleo e na forma liga já foram realizados buscando entendimento da interação da luz com esse tipo de estrutura [59].

A figura 23 mostra o espectro calculado para partículas bimetálicas na forma de casca-núcleo e na forma de liga.

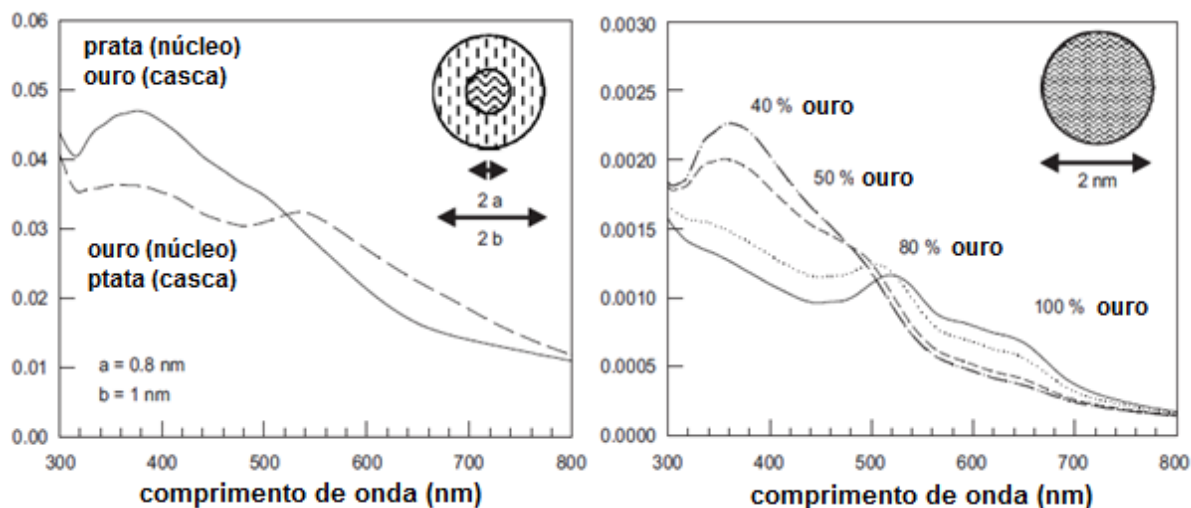


Figura 23– Espectro de absorção de partículas bimetálicas na forma de casca-núcleo (à esquerda) e na forma de liga (à direita) [59].

A presença de NPs bimetálicas do tipo casca-núcleo pode acarretar a presença de duas bandas de plasmon, enquanto as do tipo liga devem causar o deslocamento da banda [60]. Isto pode ser visto na figura 23 situada à esquerda. Na figura 23 à direita a banda associada à liga é única e desloca para a direita com o aumento da concentração do ouro.

A caracterização de vidros de antimônio dopados com samário contendo NPs de ouro e prata na forma de casca-núcleo já foi realizada por pesquisadores [60]. O aumento da luminescência da TR samário foi atribuído ao aumento do campo local e transferência de energia das NPs para os íons de TR. A figura 24 mostra imagens de MET de tais amostras.

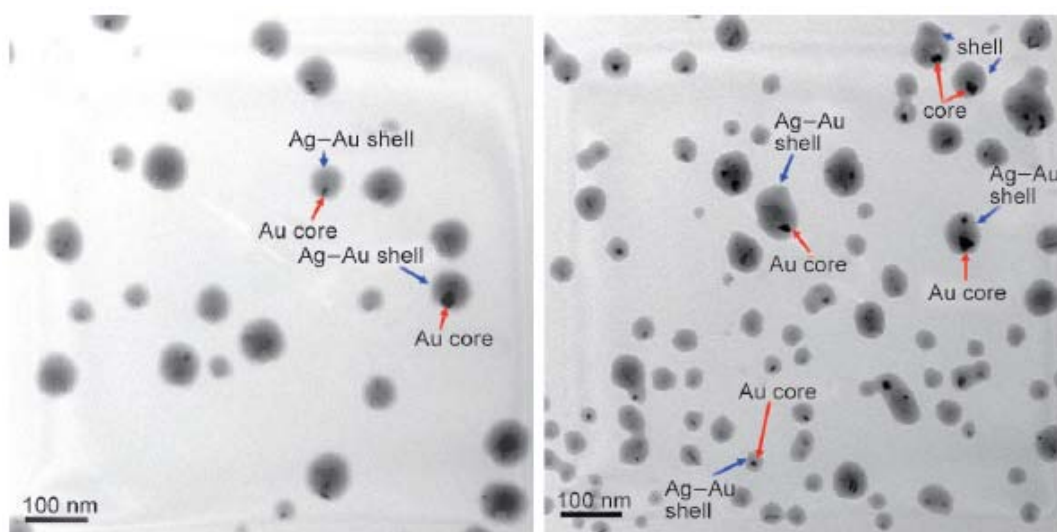


Figura 24 – Imagens de MET mostrando a morfologia de NPs bimetálicas formadas por prata e ouro [60].

A síntese dessas NPs de natureza bimetálica pode ser feita também em meios que não sejam vítreos. A figura 25 mostra um espectro de absorção de NPs de prata, ouro, e liga entre esses elementos dispersas em uma solução polimérica [61].

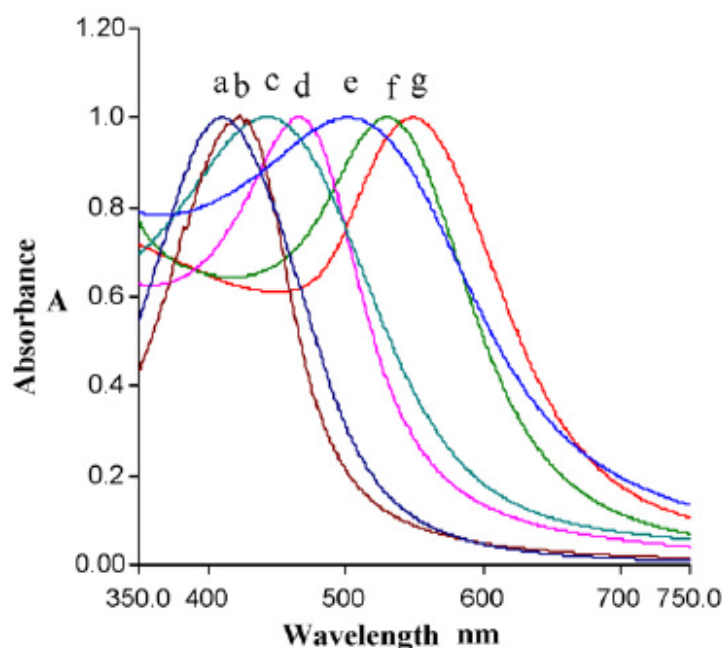


Figura 25– Espectro de absorção de NPs de prata, ouro e liga ouro-prata com variação em mols na taxa entre os dois elementos. As taxas de ouro e prata são respectivamente: a (0:1); b (0.16:0.83); c (0.33:0.66), d (0.5:0.5), e (0.66:0.33), f (0.83:0.16), g (1:0) [61].

### 1.5. Nanopartículas semicondutoras

O expressivo progresso na fabricação de estruturas semicondutoras de pequena dimensão nas últimas décadas possibilitou o estudo e observação do fenômeno de confinamento quântico em sistemas de duas dimensões (poços quânticos), uma dimensão (fios quânticos), ou apenas pontual (pontos quânticos); e das diferentes propriedades ópticas e eletrônicas dessas estruturas. Estas diferentes propriedades ópticas e eletrônicas fizeram com que os semicondutores se tornassem materiais promissores para possíveis aplicações em dispositivos na área de microeletrônica e óptica não linear [62].

O confinamento quântico altera de forma significativa as propriedades ópticas dos materiais, pois os leva a ter uma estrutura eletrônica que consiste em estados discretos, assemelhando-se ao estado eletrônico de átomos e moléculas, diferente dos ‘quase-contínuos’ de energia presentes em semicondutores tipo ‘bulk’. Os portadores por terem sua movimentação limitada ao interior de uma dimensão reduzida geram um aumento da própria energia cinética. Isto faz com que os estados permitidos de energia sofram deslocamentos



entre si, o que determina o aumento do ‘gap’ de absorção para energias maiores. Quanto menor o raio do material ( $R$ ), maior é o afastamento entre os níveis de energia, tornando-os discretos. O efeito de tamanho leva a diferentes regimes de confinamento, como pode ser observado na figura 26.

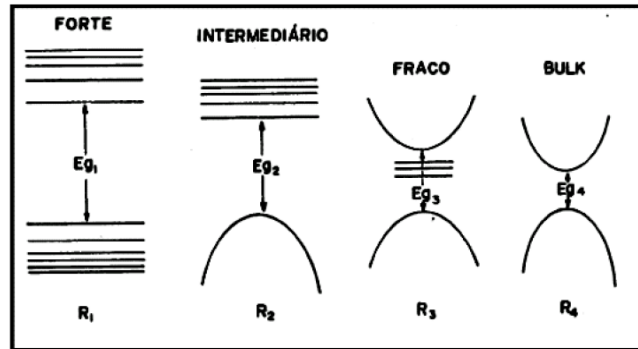


Figura 26– Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho. O tamanho do material aumenta de  $R_1$  até  $R_4$  [63].

Quando o material semiconductor em escala nanométrica absorve luz, um elétron pode ser promovido da banda de valência para a banda de condução, formando um sistema denominado ‘éxciton’. Adotando-se o modelo de Bohr para o éxciton, enquanto o elétron se desloca de maneira orbital em torno do buraco, os dois transladam na estrutura cristalina da rede semicondutora, formando assim um sistema hidrogenóide. O éxciton é análogo a um átomo de hidrogênio e pode ser comparado ao estado eletrônico menos excitado de um sólido. Os níveis de éxciton em relação à banda de condução podem ser visualizados na figura 27.

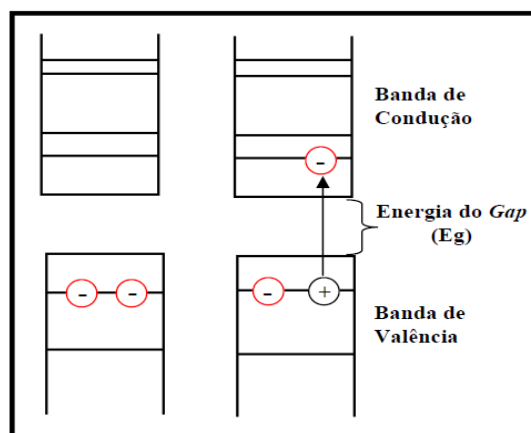


Figura 27– Representação da formação de um éxciton, banda de valência, banda de condução e energia de gap [63].

Para o cálculo dos estados eletrônicos em quantum dots (QDs), vários esquemas têm sido usados com diferentes níveis de sofisticação, mas para QDs de forma aproximadamente esférica; o confinamento quântico tridimensional pode ser explicado suficientemente pelo modelo do movimento da partícula em uma caixa. Assume-se assim que o poço quântico ou QD neste caso é esférico, de raio  $R$ , e está embebido em um meio material com energia de banda proibida (“gap”) mais elevada. Isto corresponde a aproximar as diferenças das energias de gap do ponto quântico e do material circundante como uma barreira de potencial de altura infinita. Esta aproximação justifica-se para QDs dispersos num meio material com uma energia de gap muito superior à do semiconductor [64].

Na aproximação de massa efetiva, que é a massa real do objeto revestida das interações entre ele e o meio, Brus e colaboradores demonstraram para NPs semicondutoras que a dependência com o tamanho da energia da primeira transição eletrônica do éxciton (ou o deslocamento do gap da banda com respeito ao valor típico bulk) pode ser aproximadamente calculada usando a relação:

$$\Delta E \cong \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (6)$$

A equação 6 é uma aproximação analítica para a primeira transição eletrônica de um éxciton, que pode ser escrita pelo Hamiltoniano hidrogenóide,

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon |r_e - r_h|} \quad (7)$$

Na equação 6,  $\hbar$  é a constante reduzida de Planck,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio, ‘e’ é a carga do elétron,  $R$  é o raio da NP,  $m_e^*$  e  $m_h^*$  são as massas efetivas do elétron e do buraco respectivamente.

Na equação acima, o termo Coulombiano desloca o primeiro estado excitado eletrônico para baixas energias, enquanto os termos de localização quânticos deslocam o estado para energias maiores. Conseqüentemente, a primeira transição eletrônica (ou gap da banda) aumenta em energia com a diminuição do diâmetro da partícula, como já dito anteriormente. Esta predição tem sido confirmada experimentalmente para uma grande variedade de nanopartículas semicondutoras [65].

Os primeiros sistemas de pontos quânticos que existiram foram provavelmente feitos a centenas de anos atrás por pessoas que criavam vidros coloridos pela fusão de certos tipos de materiais semicondutores tais como ZnS e ZnSe juntamente com o material vítreo usual. O

sistema de cristais semicondutores formados no vidro pela adição desses compostos possivelmente era bem diluído, fazendo com que os cristais absorvessem luz com comprimentos de onda característicos, levando a diferentes colorações do vidro. O tamanho dos cristais nesses vidros antigos obviamente não era controlado, levando a uma distribuição substancial de tamanho e composição do material. Existem atualmente técnicas para síntese de cristalitos semicondutores em demais meios como solventes líquidos, matrizes cristalinas, materiais iônicos, filmes poliméricos e semicondutores [62].

As primeiras evidências da existência de nanocristais em vidros submetidos a tratamentos térmicos foram dadas Por Rocksby por volta de 1930. Desde a segunda metade do século XX companhias como a Corning Glass Industries, Schott Optical Glass, Hoya e Toshiba, utilizam vidros dopados com pontos quânticos [63].

Processos mais controlados para obtenção de pontos quânticos em outros tipos de material hospedeiro começaram a ser realizados em meados dos anos setenta, e tem se intensificado desde então. Originalmente, a maioria das pesquisas teve como hospedeiro matrizes vítreas e soluções coloidais [13].

Estudos já mostraram um possível meio de excitação de íons de érbio em lâminas de óxido de silício por mecanismo de recombinação de éxcitons dentro dos nanocristais de silício. Este meio de excitação é mostrado na figura 28 que mostra um diagrama de níveis de energia de óxido de silício contendo nanocristais de silício e íons de érbio. Primeiro, um fóton é absorvido pelo nanocristal, ocorrendo a geração de um éxciton dentro do nanocristal. Esse éxciton pode recombinar-se radiativamente, emitindo um fóton com energia que depende do tamanho do nanocristal. Se um íon de érbio estiver suficiente próximo ao nanocristal, o éxciton pode recombinar-se não-radiativamente, levando ao íon de érbio a seus estados excitados [46].

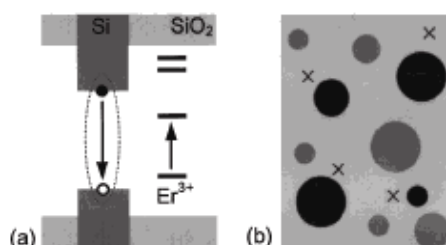


Figura 28 – (a) Modelo esquemático de excitação do érbio, mostrando a estrutura de níveis eletrônicos do óxido de silício dopado com nanocristais de silício e os níveis de energia 4f do íon de érbio. (b) representação esquemática do óxido de silício contendo íons de érbio (cruzes) e nanocristais (círculos) [46].

No trabalho citado acima foi feito um espectro luminescente do sistema em diferentes temperaturas, como mostra a figura 29. A larga banda que se situa entre 600 e 1100 nanômetros corresponde a NPs de silício com diâmetros entre 2 e 5 nanômetros. Os picos situados a 982 nm e 1536 nm são relativos ao érbio.

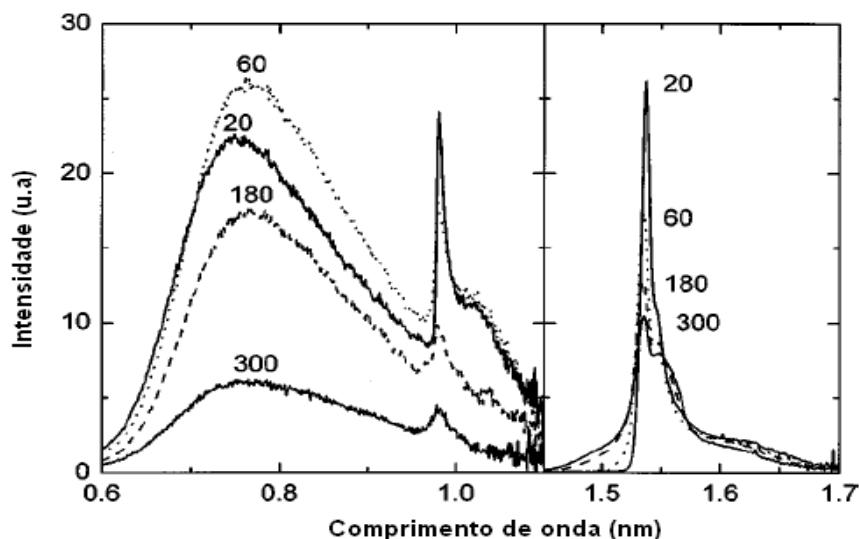


Figura 29 – Espectro de luminescência a diferentes temperaturas mostrando uma larga banda de absorção das NPs no intervalo de 600 e 1100nm e duas bandas estreitas [46].

A banda observada é atribuída à recombinação não radiativa de éxcitons dentro do nanocristal, onde não houve transferência de energia eficiente para a TR. Tal transferência eficiente de energia deve ocorrer neste sistema a altas densidades de NPs, onde a máxima distância entre um íon de érbio e a NP mais próxima é de 1 nm [46].

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Produção das amostras vítreas

Neste trabalho foram produzidos diversos conjuntos de amostras de germanato, pertencentes a sistemas vítreos binário, com diferentes concentrações de dopantes (óxido de Európio, Érbio e Neodímio) e reagentes metálicos e semicondutores (Nitrato de prata, óxido de ouro e nanopó de silício). Estes últimos serviram como precursores das NPs. As diferentes matrizes vítreas pertencentes aos sistemas binários utilizados neste trabalho e as concentrações em peso dos reagentes utilizados na confecção das amostras estão nas tabelas 7:

Tabela 7 – Código e composição dos sistemas vítreos produzidos:

Composição (% em peso)	Código
GP	40,28% GeO <sub>2</sub> – 59,72% PbO
GB	58,4% GeO <sub>2</sub> – 41,6% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
GB2	52% GeO <sub>2</sub> – 48% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Cabe acrescentar que as concentrações de dopante foram determinadas empiricamente.

As amostras foram preparadas com reagentes da Fluka e Sigma Aldrich, com pureza superior a 99,99 %, no Laboratório de Vidros e Datações da FATEC – SP. Os reagentes foram pesados em balança com precisão de  $\pm 0,01$  mg, introduzidos em cadinho de alumina pura, misturados e homogeneizados, para então, serem levados ao forno de fusão. Após o período de fusão, o material fundido foi resfriado rapidamente sendo conformado em molde de latão pré-aquecido à temperatura de tratamento para, em seguida, ser introduzido em um segundo forno para tratamento térmico. Após este procedimento, o forno é desligado, e a amostra permanece em seu interior até que a temperatura ambiente seja alcançada. Este processo permite que as tensões internas sejam diminuídas e que o vidro obtenha maior resistência mecânica. Em seguida as amostras são lixadas até espessura de 2 mm e polidas, em ambas faces. Estas são cortadas em quatro partes, com dimensões similares, para que sejam realizados os tratamentos térmicos para a nucleação das NPs. Assim, cada conjunto de amostras possui quatro partes distintas que foram submetidas a diferentes tempos de tratamento.

A figura 30 mostra o processo de tratamento térmico usado para obtenção das NPs, onde  $T_A$  é a temperatura ambiente,  $T_T$  é a temperatura de tratamento térmico (abaixo da  $T_g$ ) e  $T_F$  é a temperatura de fusão. Como é possível observar, a etapa referente ao tratamento térmico, para nucleação, é descontínua, isto é, são feitos sucessivos tratamentos até que seja atingido o tempo desejado.

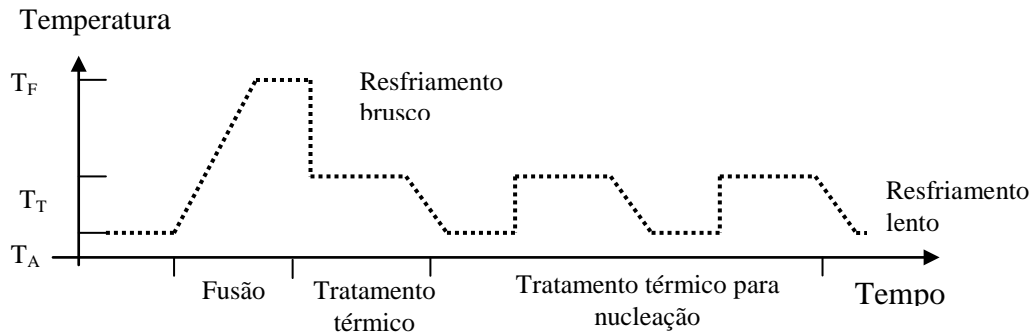


Figura 30 – Representação esquemática dos processos de tratamento térmico utilizados para obtenção das NPs metálicas e semicondutoras.

A figura 31 apresenta as etapas do processo de produção. Cabe acrescentar os cuidados tomados durante o preparo das amostras; os moldes de latão são sempre lixados e limpos antes de sua utilização; são usadas diferentes espátulas, sendo estas descartáveis, na pesagem de cada reagente no intuito de evitar eventuais contaminações.

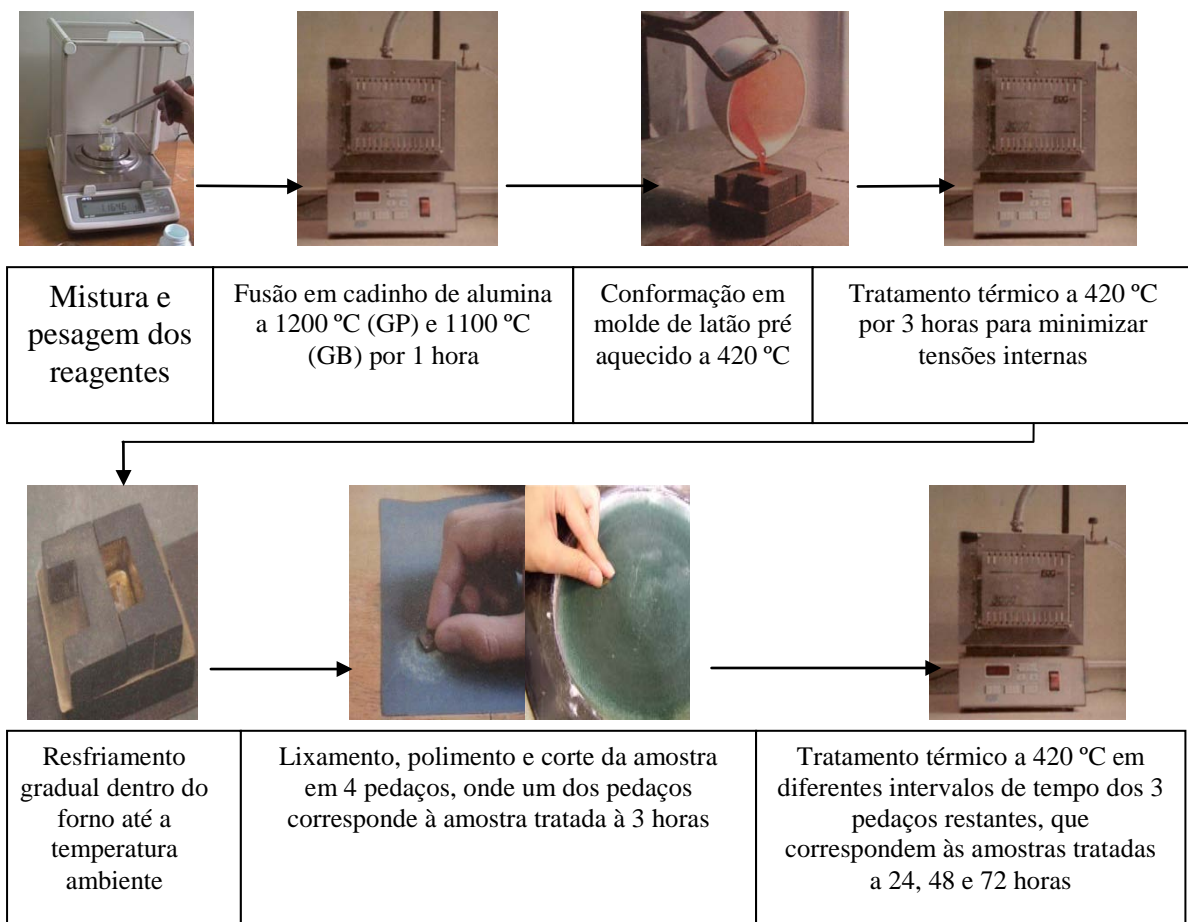


Figura 31– Representação esquemática do processo de produção das amostras.

## 2.2 Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização utilizadas buscaram comprovar a presença das NPs metálicas e semicondutoras nos vidros de germanato e a interferência das mesmas nas emissões dos íons de TRs e nos processos de absorção óptica.

### *Medidas de Absorção Óptica*

Para a realização das medidas de absorção óptica é necessário que as amostras tenham as faces paralelas e polidas para que as perdas relativas à refração sejam minimizadas. O diagrama experimental é mostrado na figura 32.

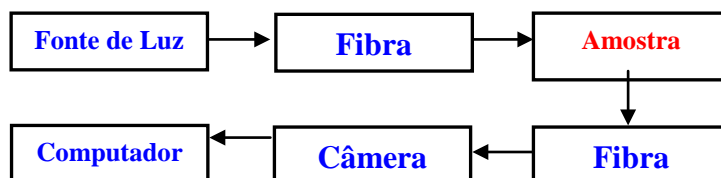


Figura 32– Arranjo experimental para as medidas de absorção óptica

Pelo diagrama acima, observa-se que, um feixe de luz passa por uma fibra óptica e é direcionado para o porta amostra, incidindo na amostra, que absorve determinados comprimentos de onda (dependendo da dopagem da amostra). A luz que atravessa a amostra segue por outra fibra óptica e é direcionada até uma câmera CCD que converte o espectro e passa para o computador, onde é possível fazer o tratamento dos dados. As medidas foram realizadas utilizando-se o equipamento Ocean Optics, à temperatura ambiente, no Laboratório de Vidros e Datação da FATEC-SP, mostrado na figura 33.

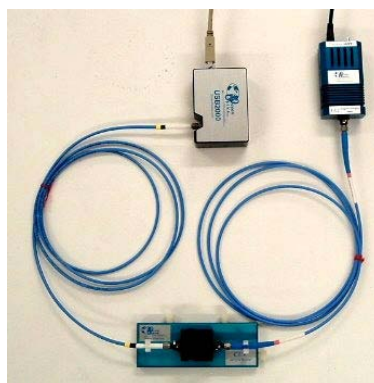


Figura 33– Espectrômetro Ocean Optics usado para as medidas de absorção óptica.

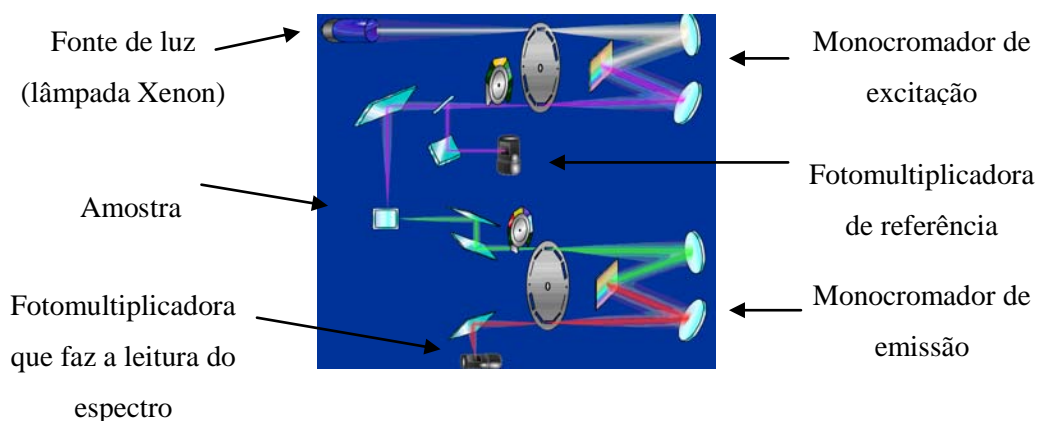
### *Medidas de Luminescência*

As medidas de emissão foram realizadas de dois modos distintos, que variaram de acordo com o modo de excitação das TRs e o espectro de emissão das mesmas. As medidas de emissão das amostras contendo  $\text{Eu}^{3+}$  foram feitas com excitação de 405 nm através de um espectrômetro de fluorescência (Cary Eclipse), com lâmpada de Xenon de pulsos de 2 a 3  $\mu\text{s}$ , em temperatura ambiente, no Laboratório de Vidros e Datação da FATEC-SP, como mostra a figura 34.



*Figura 34– Espectrômetro de fluorescência usado nas medidas de emissão.*

A luz da lâmpada Xenon passa por uma fenda e os comprimentos de onda são separados por um monocromador (de excitação). A luz que sai do monocromador é dividida em dois feixes: o primeiro é direcionado para uma fotomultiplicadora para ser usada como referência (possibilitando a redução do ruído); o segundo feixe é utilizado para excitar a amostra. A luz emitida pela amostra é direcionada para uma fenda e um segundo monocromador (de emissão), sendo finalmente desviada para a fotomultiplicadora que fará a leitura do sinal. A figura 35 apresenta o esquema do arranjo experimental utilizado pelo fluorímetro.



*Figura 35– Arranjo experimental para as medidas de emissão*



As medidas de emissão normal das amostras contendo  $\text{Er}^{3+}$  foram realizadas usando o arranjo experimental do laboratório de vidros e datações da FATEC-SP, mostrado na figura 36. A fonte de excitação para as amostras contendo  $\text{Er}^{3+}$  é um laser de diodo, operando em 980 nm. O feixe incidente do laser é colimado por uma lente, de modo que a amostra seja bombeada perpendicularmente à direção do detector (bombeio lateral). O laser de diodo é pulsado por um gerador de função que tem como propósito evitar efeitos térmicos na amostra e a interferência da luz ambiente (60 Hz) na medida. O esquema do arranjo experimental e uma foto do mesmo podem ser vistos nas figuras 36 e 37. Para as medidas na região do visível foi utilizada uma fotomultiplicadora como detector e para as medidas na região do infravermelho foi utilizado um foto diodo de germânio.

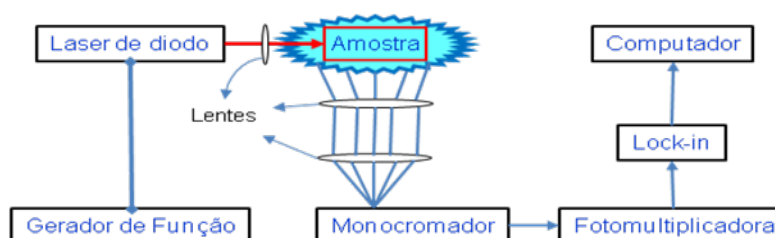


Figura 36– Esquema do arranjo experimental das medidas de emissão realizadas nas amostras [25].

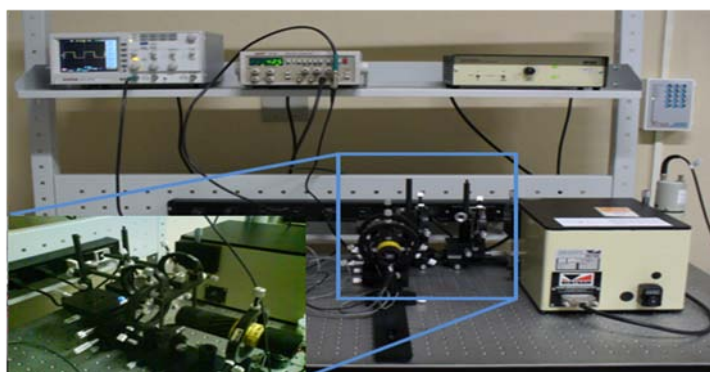


Figura 37– Imagem do arranjo experimental das medidas de emissão realizadas nas amostras [25].

Para realizar as medidas de luminescência utilizando o arranjo experimental descrito na figura 36 e 37 foi necessário o desenvolvimento de um software para interpretação dos dados obtidos através do lock-in. O software utilizado é o National Instruments LabView 8.5. O ambiente gráfico e a programação visual foram projetados pelo grupo. As medidas de emissão nas amostras dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$  com excitação em 808 nm e com emissões na região do infravermelho foram realizadas no centro de lasers e aplicações (CLA) do instituto de

pesquisas energéticas e nucleares (IPEN), com um arranjo experimental semelhante ao da figura 37.

### ***Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)***

Para a obtenção das imagens das MET foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão em colaboração com o Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP, modelo Philips CM 200 operado a 200 kV, um microscópio modelo JEM 2100 LaB6 da marca Jeol operado a 200kV, do instituto de pesquisas energéticas e nucleares (IPEN), e um microscópio modelo Tecnai-Osiris operado a 200kV , da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

O princípio de funcionamento dos equipamentos é semelhante, sendo diferente apenas parâmetros como tipo do catodo (tungstênio, hexaboreto de lantânio), anteparo fluorescente ou digital para visualização das imagens, potência de operação, etc.

Em geral o microscópio possui um catodo, que ao ser aquecido emite elétrons que são acelerados pelo anodo e colimadores pelo cilindro de Wehnelt. O feixe eletrônico divergente é focalizado sobre a amostra por um arranjo de lentes condensadoras. Assim, os elétrons deixando a ponta do catodo são focalizados na posição da amostra em uma mancha pequena com diâmetro na ordem de micrometros. Com os feixes passando através da abertura da objetiva, é formada a primeira imagem ampliada da amostra, a ampliação total é obtida pela multiplicação dos aumentos individuais da série de lentes, sendo a imagem final ampliada visível sobre o anteparo fluorescente final ou sistema digital de imagem. Importante ressaltar que a colimação do feixe de elétrons só é eficaz quando o sistema está em alto vácuo. O que garante a identificação da composição da amostra é a difração por feixes de elétrons que o microscópio gera durante o ensaio e através da equação 8 são identificados os elementos da difração eletrônica.

$$d_{hkl} = \frac{2\lambda L}{2R} \quad (8)$$

onde  $d_{hkl}$  são as distâncias interplanares características de cada elemento,  $2R$  são obtidos através das distâncias de pontos e/ou anéis da difração e  $2\lambda L$  é a constante de câmara característica do feixe de elétrons do microscópio.

A preparação das amostras para microscopia é feita através de moagem e diluição em água. Apenas as partículas sobrenadantes, são colocadas em uma microtela com carbono previamente depositado.

As partículas metálicas e semicondutoras espalham muito mais o feixe de elétrons do que o vidro, e por este motivo, podem ser identificadas pelo contraste claro-escuro das micrografias. A composição das nanoestruturas é também identificada pela difração de elétrons realizada pelo próprio microscópio.

A figura 38 apresenta os principais tipos de figuras de difração que podem ser obtidas para os diferentes materiais: monocristais, policristais e materiais amorfos. A análise de figuras de difração do tipo mostrado na figura 38, através da disposição dos pontos brilhantes obtidos na imagem, permite a determinação da estrutura cristalina e dos respectivos parâmetros de reticulado, assim como a orientação da micro região analisada. Se a área selecionada para análise possuir duas fases, por exemplo, um precipitado disperso em uma matriz, a figura de difração formada será a superposição dos diagramas de difração das duas fases e, serão observados anéis, como mostra a figura 38. Neste caso é possível determinar, adicionalmente, as relações de orientação (epitáxie) entre os planos cristalinos das duas fases e concluir se o precipitado é coerente ou incoerente com a matriz. Já a figura de difração de um material amorfo é difusa, ou seja, não é possível determinar a posição, distância entre anéis de difração ou quantidade de anéis [44].

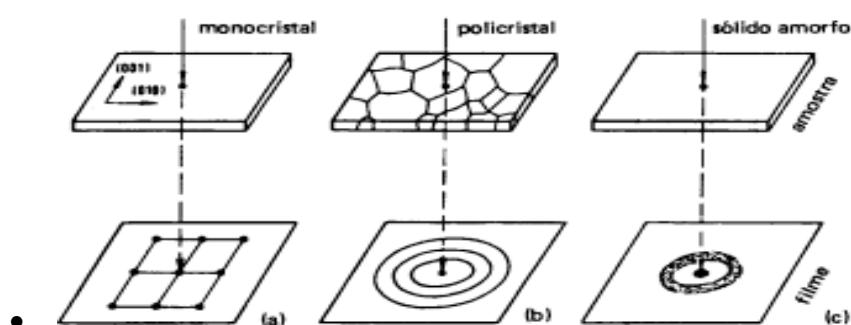


Figura 38 – Imagem do arranjo experimental das medidas de emissão realizadas nas amostras [44].

Outra técnica complementar para a identificação da composição das NPs metálicas e semicondutoras é o EDS (espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva). Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MET (Microscopia

eletrônica de transmissão) mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que estrutura está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição de NPs em amostras de tamanhos muito reduzidos ( $< 5 \mu\text{m}$ ), permitindo uma análise quase que pontual. Para este trabalho serão apresentados os espectros de EDS de amostras vítreas dopadas com NPs de ouro, prata e silício.

### ***Calorimetria Exploratória Diferencial (CED):***

A técnica de CED ou DSC (Differential Scanning Calorimetry) é um método cinético, que é capaz de fornecer informações sobre temperaturas típicas em sistemas vítreos como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e temperatura de fusão ( $T_f$ ), que estão relacionados à estabilidade do vidro [47]. A técnica consiste em comparar o aquecimento de uma amostra e de uma referência em função do tempo, a curva resultante de fluxo de calor por temperatura ou tempo fornece as temperaturas de transformação exotérmica e endotérmica do material.

A técnica foi realizada utilizando o equipamento da marca Setaram, modelo Labsys EVO do laboratório de materiais da FATEC-SP. Para tanto as amostras foram moídas e aquecidas a  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  por minuto, no intervalo de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Todas as análises foram realizadas em cadinho de alumina.





























## **3. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

A seguir são apresentados separadamente os resultados referentes às amostras produzidas neste trabalho que foram descritos na Tabela 7.

### **3.1 Resultado das amostras preparadas com $\text{AgNO}_3$ e $\text{Au}_2\text{O}_3$ .**

Foram estudadas diversas amostras contendo diferentes concentrações de ouro e prata. As imagens e as concentrações de dopantes utilizados são mostradas na tabela seguir:

Tabela 8 – Amostras do sistemas GP e GB dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  contendo NPs de prata e ouro e suas respectivas concentrações em peso.

Amostra	Tempo de Tratamento			
	3 horas	24 horas	48 horas	72 horas
GP – 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 3,0% $\text{AgNO}_3$				
Amostra	Tempo de Tratamento			
	3 horas	24 horas	48 horas	72 horas
GB – 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 3,0% $\text{AgNO}_3$				
Amostra	Tempo de Tratamento			
	3 horas	24 horas	48 horas	72 horas
GB – 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 3,0% $\text{Au}_2\text{O}_3$				
Amostra	Tempo de Tratamento			
	3 horas	24 horas	48 horas	72 horas
GB2 – 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 1,0% $\text{AgNO}_3$				
Amostra	Tempo de Tratamento			
	3 horas	24 horas	48 horas	72 horas
GB2 – 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 1,0% $\text{AgNO}_3$ 0,1% $\text{Au}_2\text{O}_3$				
Amostra	Tempo de Tratamento			
	3 horas	24 horas	48 horas	72 horas
GB2 – 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 1,0% $\text{AgNO}_3$ 0,5% $\text{Au}_2\text{O}_3$				
Amostra	Tempo de Tratamento			
	3 horas	24 horas	48 horas	72 horas
GB – 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 1,0% $\text{AgNO}_3$ 0,5% $\text{Au}_2\text{O}_3$				

Nota-se, que ocorre uma mudança de cor com o tratamento térmico nas amostras do sistema GP, um dos indícios da nucleação das NPs de prata. O sistema GB não apresentou variação de cor tão significativa, mas as caracterizações ópticas comprovaram a presença de NPs metálicas em algumas das amostras.

Nas figuras a seguir a incorporação do európio na sua forma iônica trivalente é observada devido à presença das bandas de absorção do óxido de terra rara, cujas transições associadas são mostradas. O espectro da amostra da matriz dopada somente com európio é mostrado para comparação.

### *Medidas de Absorção Óptica das amostras preparadas com $\text{AgNO}_3$ e $\text{Au}_2\text{O}_3$ .*

As figuras a seguir apresentam os resultados dos espectros de absorção das amostras preparadas com  $\text{AgNO}_3$ .

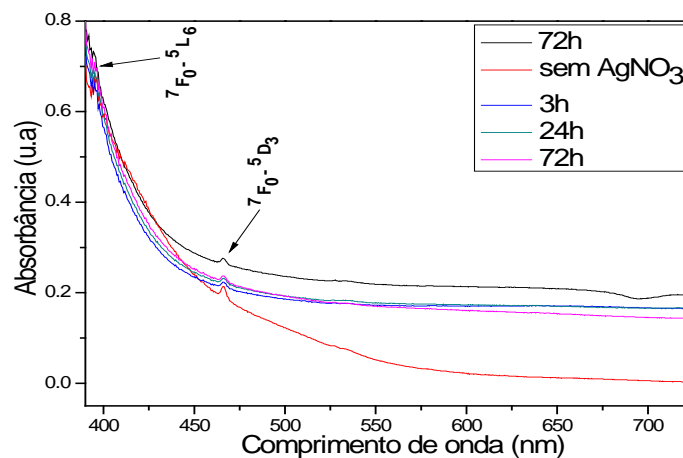


Figura 39 – Espectro de absorção das amostras do sistema GB2 dopadas com 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 1,0% $\text{AgNO}_3$

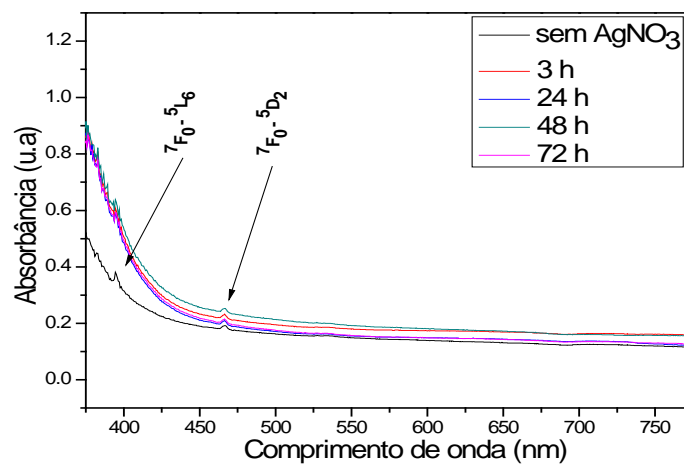


Figura 40 – Espectro de absorção das amostras do sistema GB dopadas com 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% $\text{AgNO}_3$ .

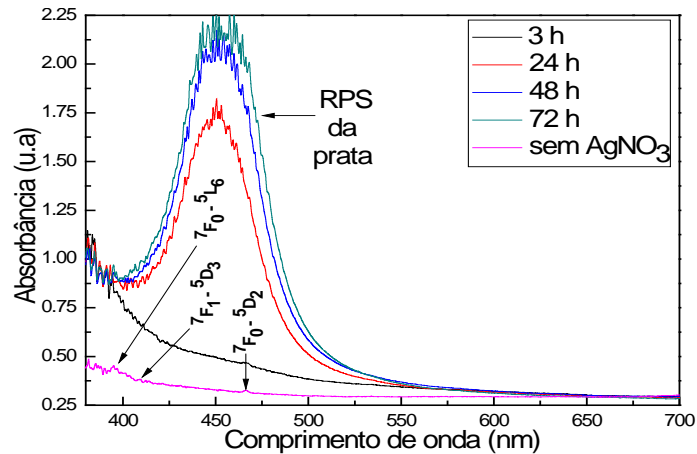


Figura 41 – Espectro de absorção das amostras do sistema GP dopadas com 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% $\text{AgNO}_3$ .

Uma larga banda adicional, localizada em torno de 450 nm na matriz GP dopada com 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% $\text{AgNO}_3$  está presente devido à banda de RPS das NPs de prata. É notado um alargamento desta banda de RPS com a variação do tempo de tratamento térmico; este efeito pode ocorrer devido a maior dispersão para o tamanho das NPs metálicas de prata.

Através da equação 5 foi possível relacionar as bandas de plasmon com a dimensão das NPs. Considerando-se NPs esféricas, conforme observado através das imagens de MET, e um valor para a velocidade de Fermi ( $v_f$ ) da prata de aproximadamente  $1,39 \times 10^8 \text{ cm/s}$  foi encontrado um valor de diâmetro ( $2R$ ) para as NPs de 3,278 nm, 3,387 nm e 3,0576 nm a partir das bandas de plasmon observadas no espectro de absorção das amostras tratadas a 24, 48 e 72 horas respectivamente.

A seguir são exibidos os resultados das medidas de absorção óptica e dos diâmetros das NPs para as amostras preparadas com  $\text{Au}_2\text{O}_3$ .

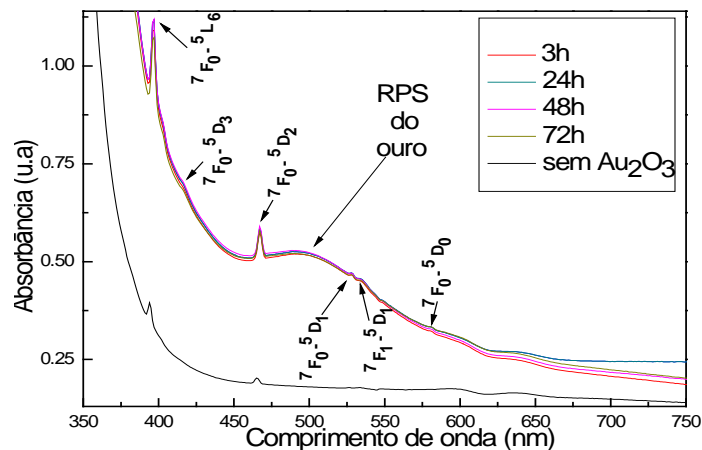


Figura 42 – Espectro de absorção das amostras do sistema GB dopadas com 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% $\text{Au}_2\text{O}_3$ .

Uma larga banda adicional, localizada em torno de 500 nm na matriz GB dopada com 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% $\text{Au}_2\text{O}_3$  está presente devido à banda de RPS das NPs de ouro. Possivelmente grande parte de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  foi reduzida e sofreu nucleação já na amostra com três horas de tratamento. Isto explica o não aumento da intensidade da banda de absorção.

Através da equação 5 foi possível relacionar as bandas de plasmon com a dimensão das NPs. Considerando-se conforme feito anteriormente NPs esféricas, formato observado através das imagens de MET, e valor para a velocidade de Fermi ( $v_f$ ) do ouro de aproximadamente  $1,39 \times 10^8 \text{ cm/s}$  foi encontrado o valor do diâmetro ( $2R$ ) das NPs de 2,328 nm a partir das bandas de plasmon obtidas no espectro de absorção das amostras tratadas a 3, 24, 48 e 72 horas respectivamente.

A seguir são exibidos os resultados das medidas de absorção óptica e dos diâmetros das NPs para as amostras preparadas com  $\text{AgNO}_3$  juntamente com  $\text{Au}_2\text{O}_3$ .

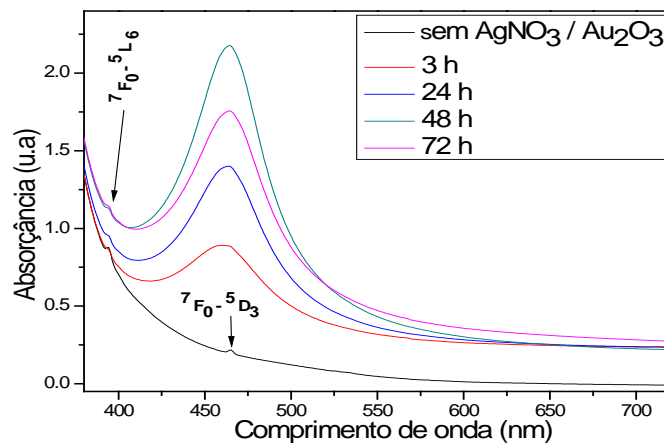


Figura 43 – Espectro de absorção das amostras do sistema GB2 dopadas com 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1,0% $\text{AgNO}_3$  e 0,1% $\text{Au}_2\text{O}_3$ .

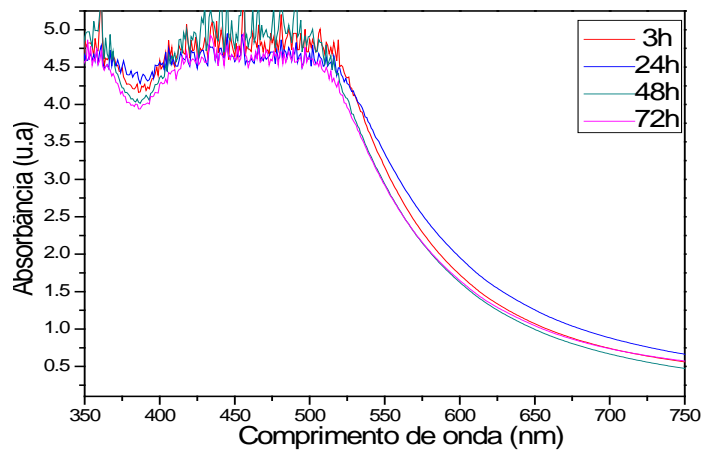


Figura 44 – Espectro de absorção das amostras do sistema GB2 dopadas com 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1,0% $\text{AgNO}_3$  e 0,5% $\text{Au}_2\text{O}_3$ .



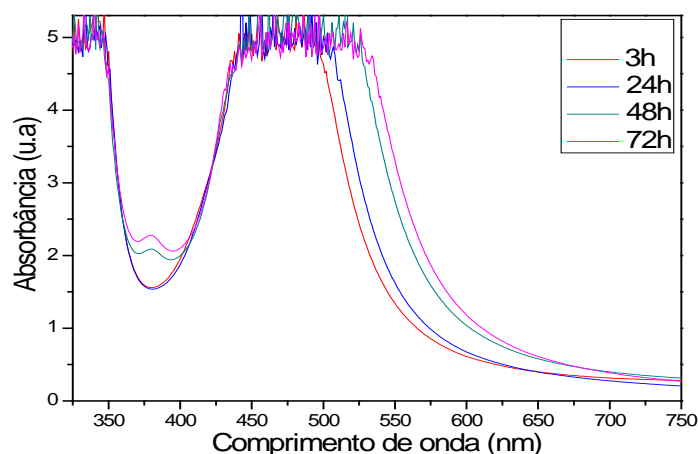


Figura 45– Espectro de absorção das amostras do sistema GB dopadas com 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1,0% $\text{AgNO}_3$  e 0,5% $\text{Au}_2\text{O}_3$ .

É notado no sistema GB2 uma expressiva mudança no espectro de absorção com a adição de pequenas quantidades de ouro ao sistema preparado com uma porcentagem fixa de prata. Uma banda de absorção surge em torno de 475 nm para a amostra GB2 com 1,0% $\text{AgNO}_3$  e 0,1% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  proveniente da RPS da prata. Isto ocorre muito provavelmente pelo fato de termos uma liga de prata/ouro com alta concentração de prata, conforme mostrado na literatura [59]. Essa banda aumenta sua intensidade para tratamento até 48 horas, indicando aumento da nucleação. Em seguida diminui em função da mudança de comportamento da nucleação.

Através da equação 5 foi possível relacionar as bandas de plasmon com a dimensão das NPs. Assim como para os casos anteriores foi encontrado o valor do diâmetro ( $2R$ ) das NPs de 3,535 nm, 3,1 nm, 3,3 nm e 3,56 nm a partir das bandas de plasmon obtidas no espectro de absorção das amostras tratadas a 3, 24, 48 e 72 horas respectivamente.

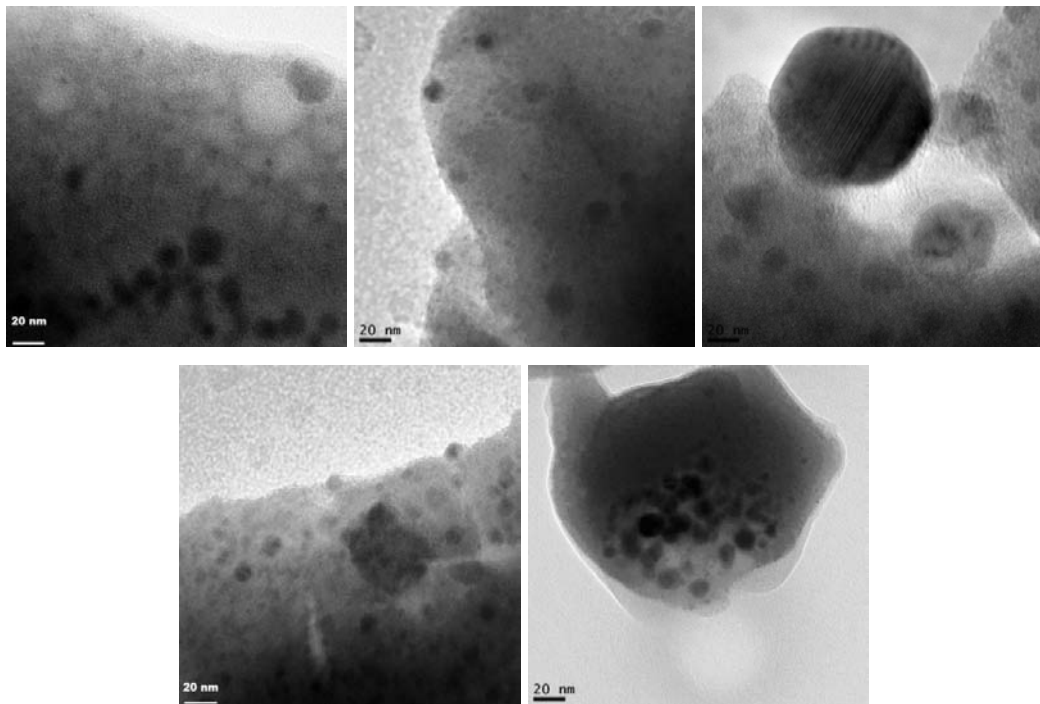
A amostra GB2 com 1,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 0,5% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  ficou demasiadamente escura, isto pode ser visto pela larga banda de absorção que abrange quase todo o espectro visível, que impediu a detecção dos picos de absorção relativos da TR, mostrando que as propriedades ópticas deste sistema são altamente influenciadas pelas concentrações de prata e ouro respectivamente. Esta banda larga indica a nucleação de NPs de diferentes tamanhos.

Na tentativa de se obter uma amostra de igual concentração de ouro e prata, porém com maior transparência, foi feita uma amostra do sistema GB com 1,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 0,5% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$ . O espectro de absorção de tal amostra revela uma larga banda de absorção entre 400 nm e 600 nm, e uma banda de absorção menor em torno de 375 nm que cresce nas amostras tratadas a 48 e 72 horas. De acordo com a literatura a existência de NPs casca – núcleo origina 2 bandas distintas conforme visto na figura 45. [59]. As amostras GB2 e GB dopadas com

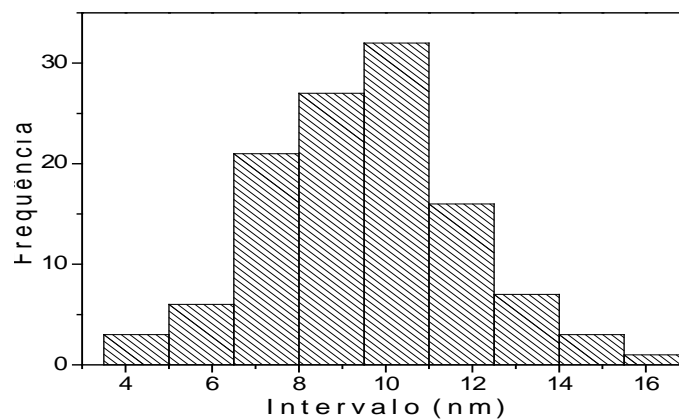
0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 0,5%  $\text{Au}_2\text{O}_3$  e 1,0% de  $\text{AgNO}_3$  ficaram demasiadamente escuras. Não foi possível determinar a intensidade exata da banda de absorção dessas duas amostras, sendo assim não é exibido a relação dada pela equação 5 para essas amostras.

A seguir são exibidos os resultados da análise de microscopia eletrônica de transmissão das amostras preparadas com prata.

***Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das amostras preparadas com  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{Au}_2\text{O}_3$ .***



*Figura 46– Micrografias da amostra GP dopada com 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% $\text{AgNO}_3$  tratada termicamente durante 3 horas.*



*Figura 47– Distribuição de tamanhos das NPs da amostra GP dopada com 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% $\text{AgNO}_3$  tratada termicamente durante 3 horas.*

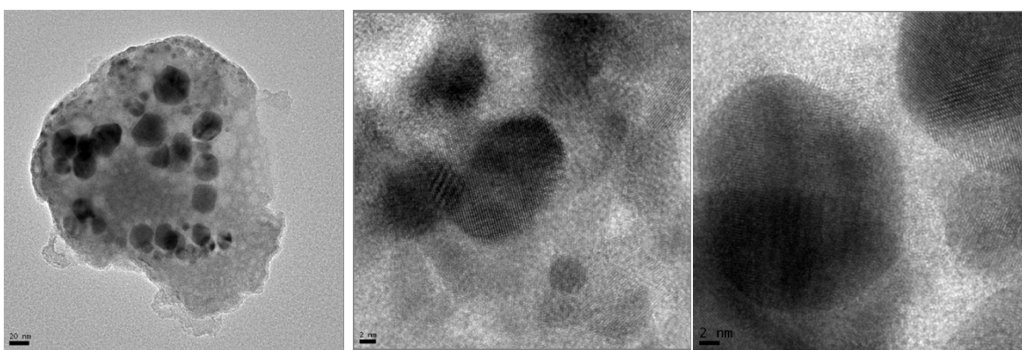


Figura 48– Micrografias da amostra GP dopada com 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% $\text{AgNO}_3$  tratada termicamente durante 72 horas.

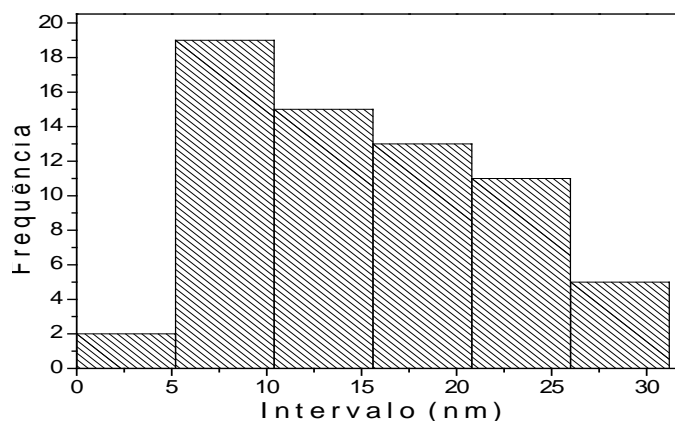
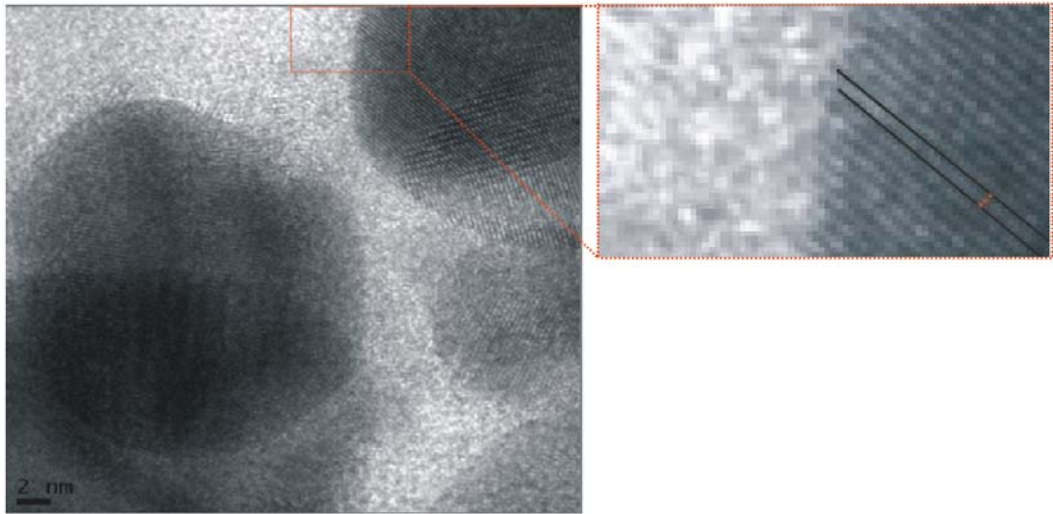


Figura 49– Distribuição de tamanhos das NPs da amostra GP dopada com 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% $\text{AgNO}_3$  tratada termicamente durante 72 horas.

Observando as imagens de MET e os histogramas das amostras tratadas termicamente a 3 e 72 horas é observado que o tamanho médio das partículas não sofre variação com o tratamento térmico, porém a distribuição de tamanho sim, levando a um alargamento da banda RPS, como é observado no espectro de absorção da figura 49. A distribuição de tamanhos observada no histograma foi realizada com auxílio do programa gráfico Corel Draw.

Na caracterização por MET não foi realizado análise por EDS ou difração de elétrons; porém podemos afirmar que as NPs exibidas nas imagens são de natureza metálica pelo valor das distâncias interplanares conforme passamos a expor. A figura 50 corresponde à ampliação de uma das imagens da figura 48 onde foi mensurada, com o auxílio de software gráfico, a distância entre as linhas correspondentes aos planos interplanares que constituem a rede cristalina da NPs. Após a medição de todas as linhas disponíveis na figura, foi encontrado uma distância média de 2,5034 Å entre os planos, segundo equações envolvendo os índices de Miller e o valor da distância entre planos atômicos, este valor se aproxima de uma série de

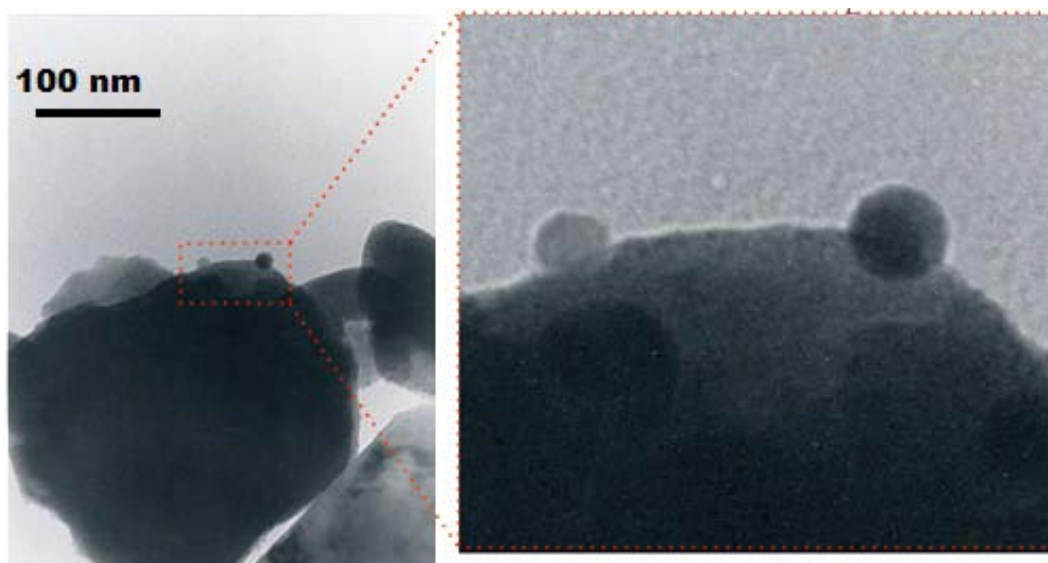
sistemas cristalinos formados pela prata, como o da prata hexagonal (100), que é de 2,5000 Å [67].



*Figura 50– Micrografias da amostra GP dopada com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  tratada termicamente durante 72 horas. Na imagem amplificada as linhas sólidas em preto realçam os planos cristalográficos.*

Vale lembrar que as imagens acima foram obtidas utilizando-se o microscópio JEM 2100 LaB6 do IPEN.

A seguir são apresentadas as imagens de MET, difração de elétrons e EDS obtidas com o microscópio Philips CM 200 do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP.



*Figura 51 –Micrografias da amostra GB2 dopada com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 1,0% de  $\text{AgNO}_3$  tratada termicamente durante 3 horas.*

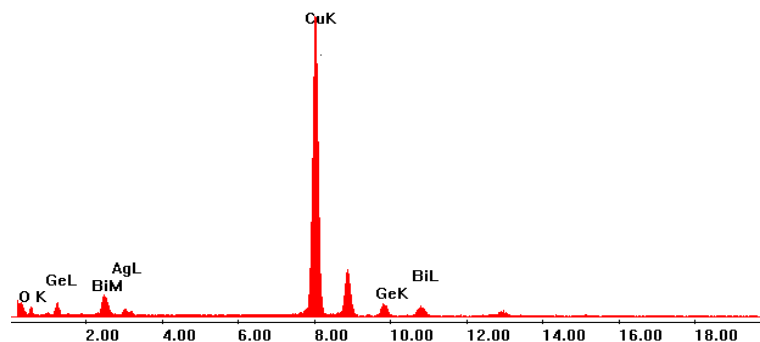


Figura 52 – Espectro de EDS da amostra GB dopada com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 1,0% de  $\text{AgNO}_3$  tratada termicamente durante 3 horas.

Não foi possível obter uma imagem de difração de elétrons de modo a identificar as NPs de prata, porém sabe-se pela região de onde foi feita o EDS, que as partículas redondas e escuras da imagem são constituídas de prata. Na imagem ampliada da figura 51 é possível observar com clareza tais partículas. Não é apresentado histograma com tamanho médio das partículas, dado o pequeno número de partículas detectáveis na imagem de MET.

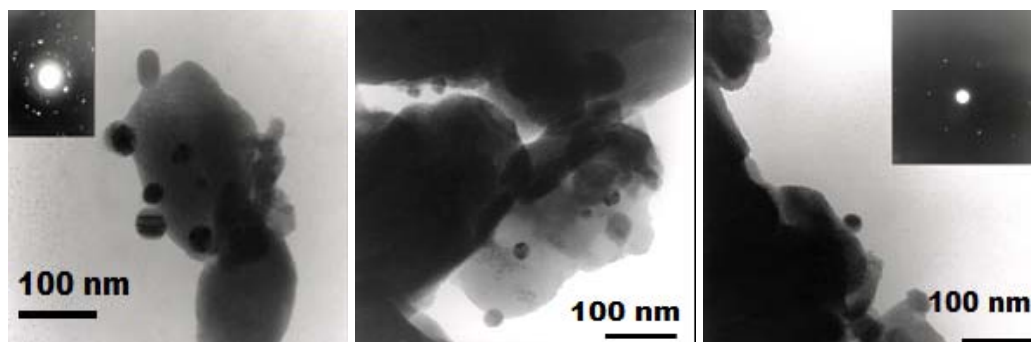


Figura 53–Micrografias da amostra GB dopada com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  tratada termicamente durante 3 horas. A inserção na figura mostra a imagem de difração de elétrons.

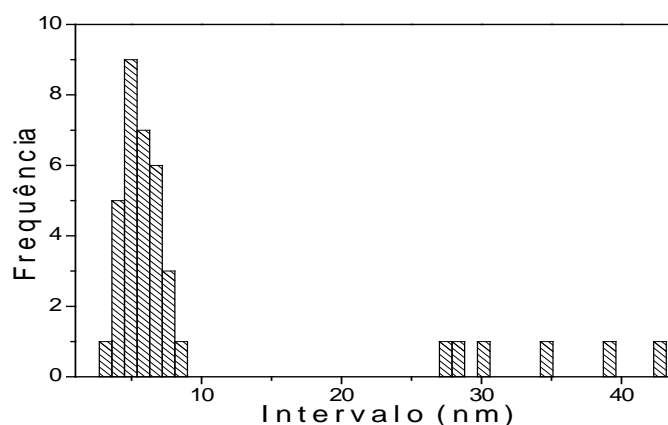


Figura 54– Distribuição de tamanhos das NPs da amostra GB dopada com 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% $\text{AgNO}_3$  tratada termicamente durante 3 horas.

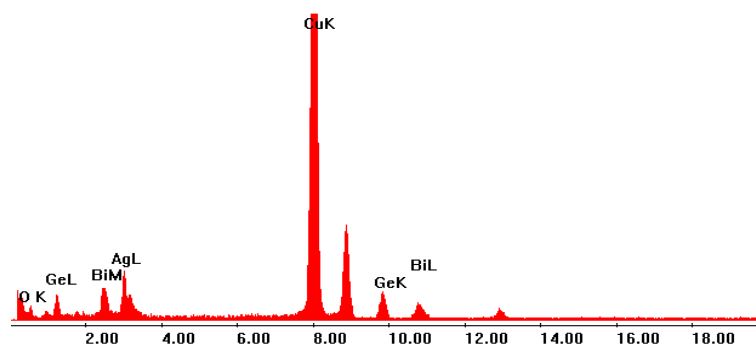


Figura 55– Espectro de EDS da amostra GB dopada com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  tratada termicamente durante 3 horas.

É observado nas imagens e no histograma que há partículas com diâmetro em torno de 5 nm em média, porém são observadas também partículas de diâmetro em torno de 25 a 45 nm. Sabe-se pela área de onde foi feita o EDS, que as partículas redondas e escuras da imagem são prata. Pelo comportamento da difração de elétrons, que aparece no canto superior esquerdo e direito em duas imagens da figura 53, sabemos que as NPs possuem estrutura monocristalina, devido ao modo como os pontos se encontram na imagem. Através da análise dos padrões de difração foram identificados três possíveis composições para o material cristalino: Ag cúbico,  $\text{Ag}_{0,15}\text{Ge}_{0,85}$  cúbico e  $\text{Ag}_{0,045}\text{Ge}_{0,95}$  cúbico.

A seguir são exibidos os resultados da análise de microscopia eletrônica de transmissão das amostras preparadas com ouro.

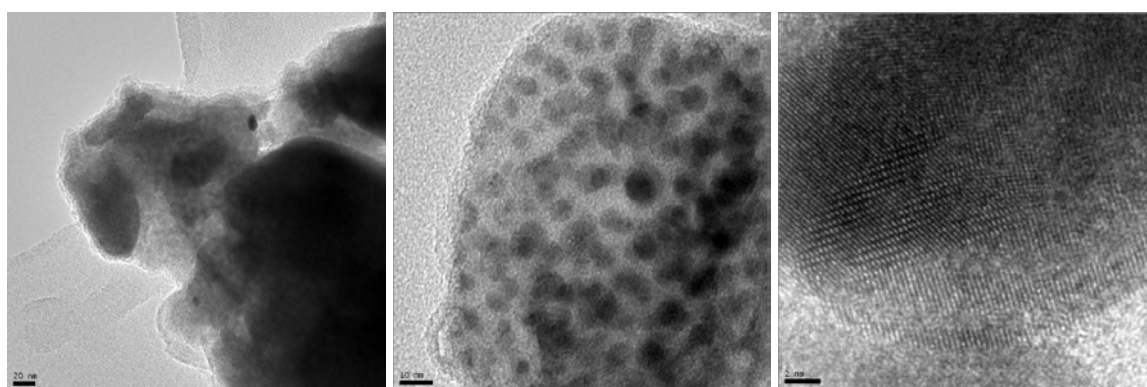


Figura 56– Micrografias da amostra GB dopada com 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% $\text{Au}_2\text{O}_3$  tratada termicamente durante 24 horas.

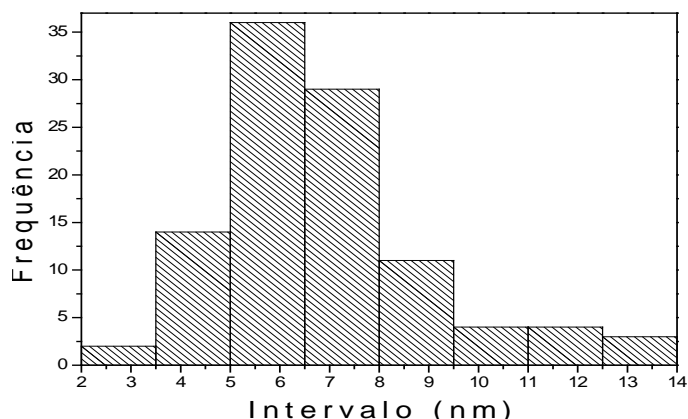


Figura 57– Distribuição de tamanhos das NPs da amostra GB dopada com 0,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% $\text{Au}_2\text{O}_3$  tratada termicamente durante 24 horas.

Nas imagens de MET da figura acima observa-se um intervalo de distribuição de tamanho entre 2 e 14 nanômetros. O histograma da figura 57 revela um tamanho médio entre 5 e 6 nm.

Assim como a amostra GP dopada com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% de  $\text{AgNO}_3$ , a amostra em questão também não foi caracterizada por EDS ou difração de elétrons. Sendo assim a natureza química das NPs é estimada novamente por medição das distâncias entre as linhas correspondentes aos planos interplanares que constituem a rede cristalina da NPs. Foi então calculada uma distância média de 2,3516 Å, segundo equações envolvendo os índices de Miller e o valor da distância entre planos atômicos, este valor se aproxima de uma série de sistemas cristalinos formados pela ouro, como o ouro fcc (111), que é de 2,354 Å [67].

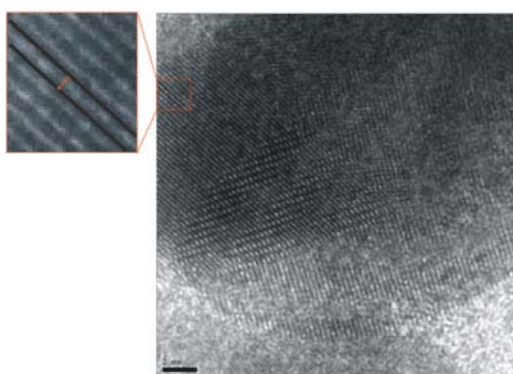


Figura 58–Micrografias da amostra GB dopada com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  tratada termicamente durante 24 horas. Na imagem ampliada as linhas sólidas em preto realçam os planos cristalográficos e a linha pontilhada em vermelho mostra a distância entre os planos.

A seguir são exibidos os resultados da análise de microscopia eletrônica de transmissão das amostras preparadas com prata e ouro.

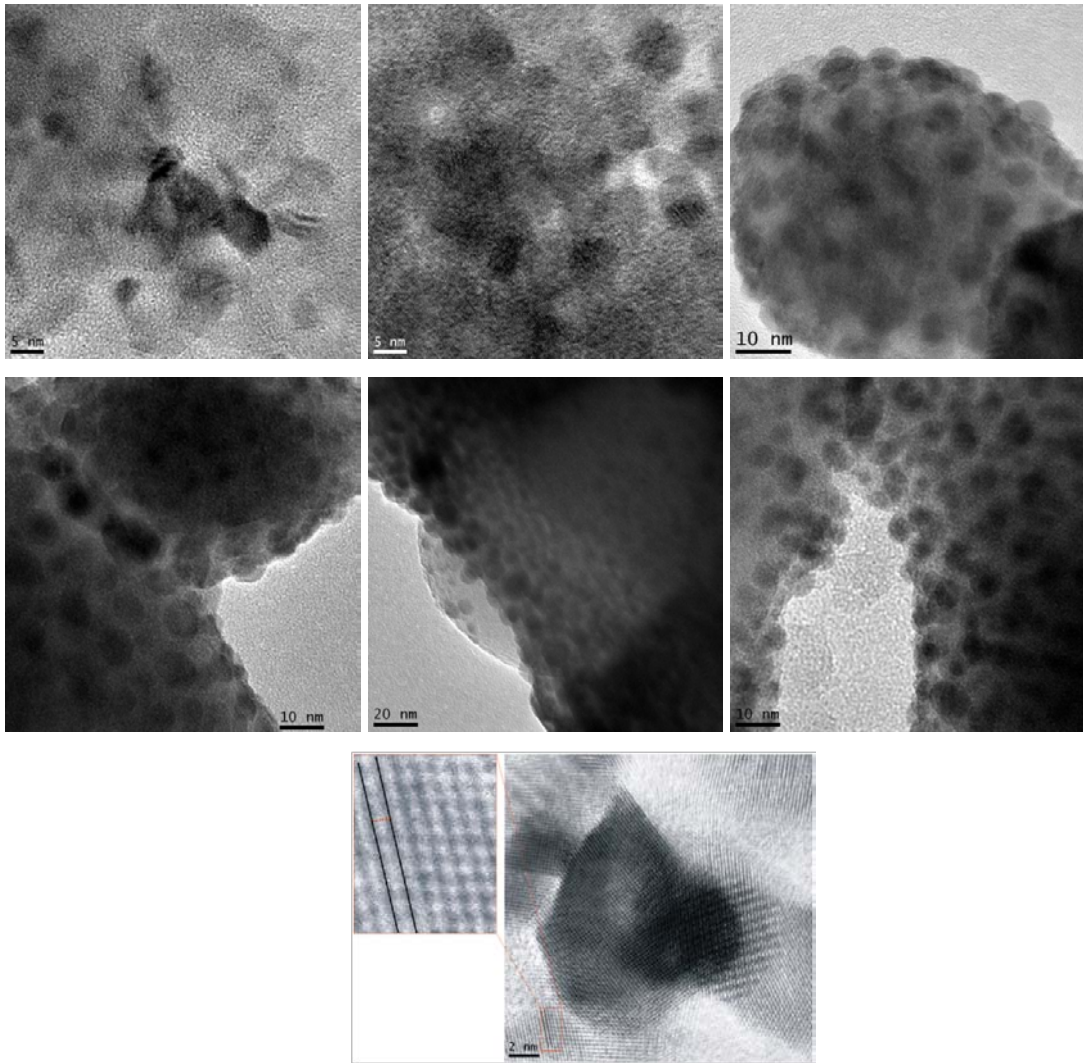


Figura 59 – Micrografias da amostra GB2 dopada com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 0,1% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  tratada termicamente durante 48 horas.

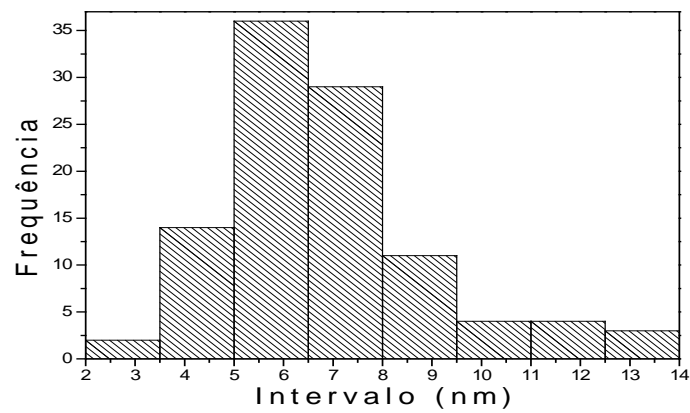
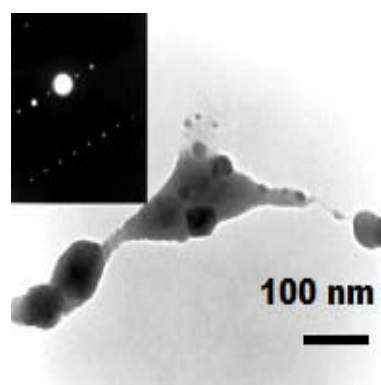


Figura 60 – Distribuição de tamanhos das NPs da amostra GB dopada com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 0,1% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  tratada termicamente por 48 horas.

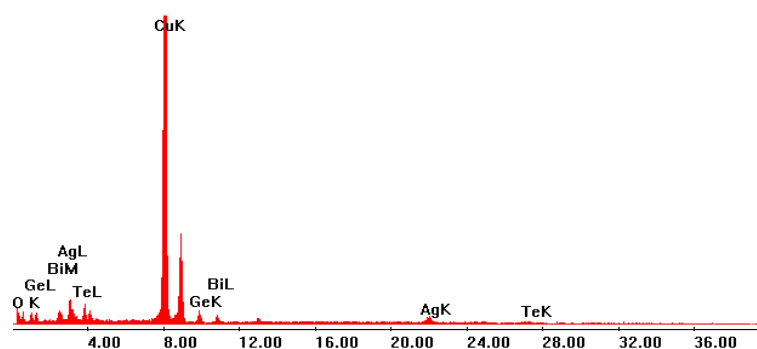


A amostra em questão também não foi caracterizada por EDS ou difração de elétrons. Sendo assim a natureza química das NPs é estimada novamente por medição das distâncias entre as linhas correspondentes aos planos interplanares que constituem a rede cristalina da NPs. Foi então calculada uma distância média de 2,2 Å. Segundo equações envolvendo os índices de Miller e o valor da distância entre planos atômicos, este valor se aproxima de uma série de sistemas cristalinos formados pela ouro e pela prata.

Vale lembrar que as imagens acima foram obtidas utilizando-se o microscópio JEM 2100 LaB6 do IPEN.



*Figura 61–Micrografia da amostra GB2 dopada com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 0,5% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  tratada termicamente durante 3 horas. A inserção na figura mostra a imagem de difração de elétrons.*



*Figura 62– Espectro de EDS da amostra GB2 dopada com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 0,5% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  tratada termicamente durante 3 horas.*

Na imagem são notadas partículas em torno de 10 a 70 nm. Não foi feito histograma com tamanho médio das amostras por haver um pequeno número de partículas a serem contadas na imagem. O espectro de EDS apresenta picos relativos da prata. Pelo comportamento da difração de elétrons, que aparece no canto superior esquerdo da figura 61, sabemos que as NPs possuem estrutura monocristalina, devido ao modo como os pontos se

encontram na imagem. Através da análise dos padrões de difração foram identificados três possíveis composições para o material cristalino:  $\text{Au}_{50}\text{Ag}_{50}$  cúbico,  $\text{Ag}_3\text{Ge}$  hexagonal e  $\text{Au}_3\text{Ge}$  hexagonal.

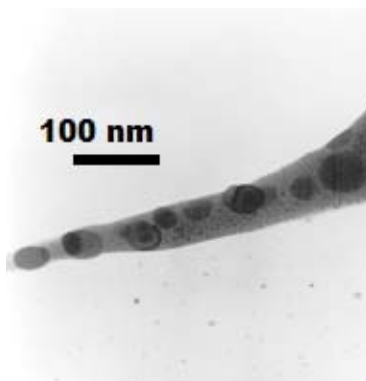


Figura 63–Micrografia da amostra GB2 dopada com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 0,5% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  tratada termicamente durante 72 horas.

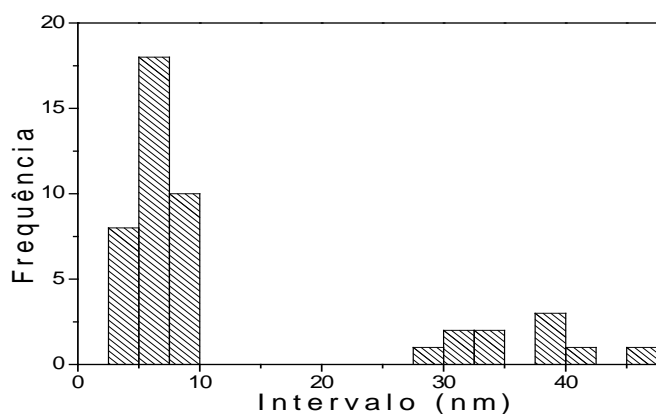


Figura 64– Distribuição de tamanhos das NPs da amostra GB2 dopada com 0,5%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1,0%  $\text{AgNO}_3$  e 0,5% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  tratada termicamente durante 72 horas.

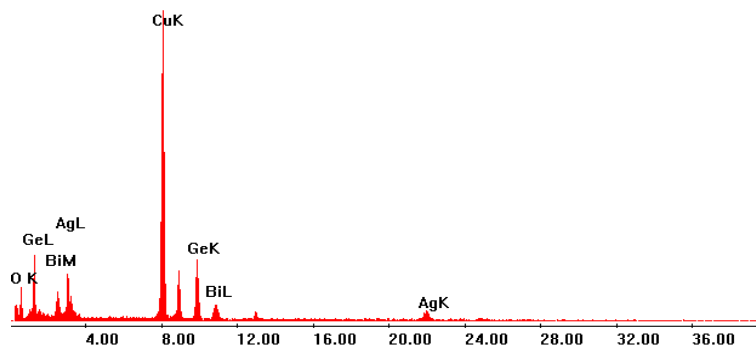


Figura 65– Espectro de EDS da amostra GB2 dopada com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 0,5% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  tratada termicamente durante 72 horas.

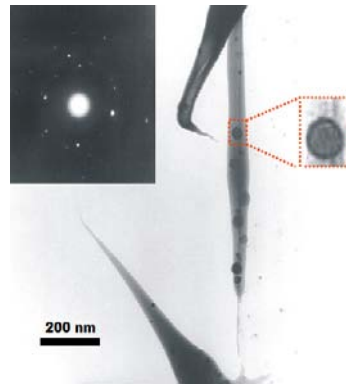


Figura 66– Micrografia da amostra GB dopada com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 0,5% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  tratada termicamente durante 72 horas. A inserção na figura mostra a imagem de difração de elétrons.

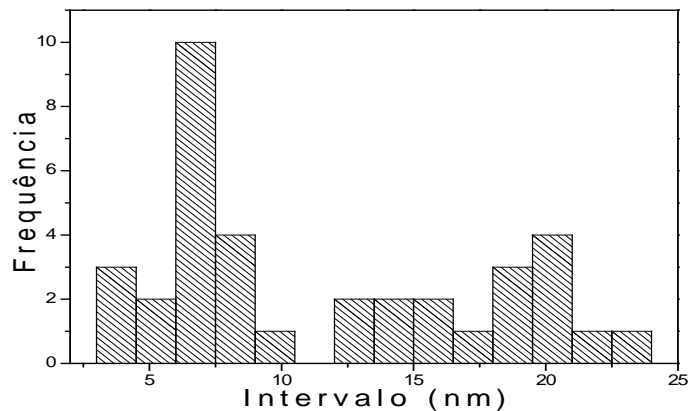


Figura 67– Distribuição de tamanhos das NPs da amostra GB2 dopada com 0,5%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1,0%  $\text{AgNO}_3$  e 0,5% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  tratada termicamente durante 72 horas.

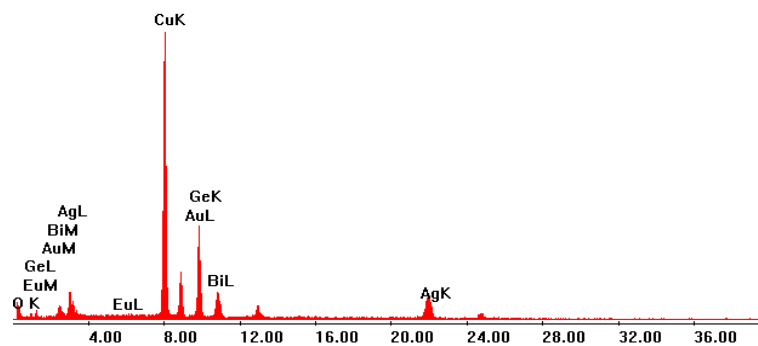


Figura 68– Espectro de EDS da amostra GB dopada com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 0,5% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  tratada termicamente durante 72 horas.

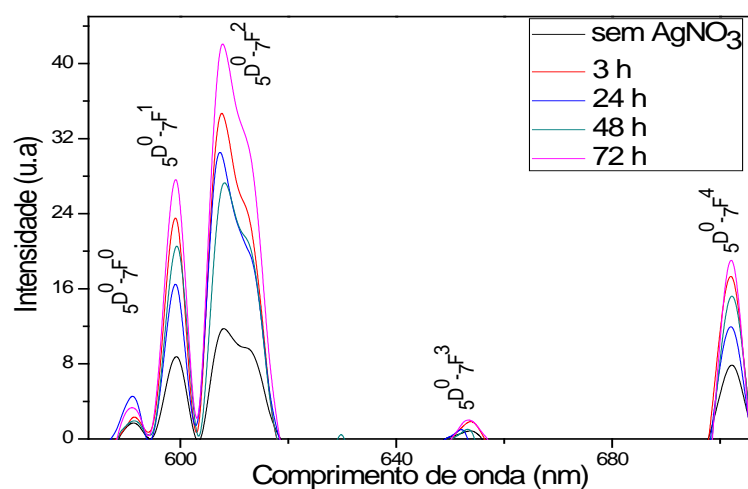
É notado nas amostras contendo ouro e prata uma maior distribuição de tamanho. É notado também uma mudança no gradiente de cor das partículas maiores, em torno de 20 a 40 nm nas amostras tratadas até 72 horas, como pode ser na ampliação da figura 66, podendo isso ser um indício de mudança ou mistura de fases na partícula. Pelo comportamento da

difração de elétrons, que aparece no canto superior esquerdo da figura 66, sabemos que as NPs possuem estrutura monocristalina, devido ao modo como os pontos se encontram na imagem. O espectro de EDS da amostra GB dopada com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 0,5% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  tratada termicamente durante 72 horas mostra pico relativo ao ouro e à prata, revelando a incorporação destes elementos na matriz.

A seguir são apresentadas as medidas de luminescência das amostras dopadas com  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{Au}_2\text{O}_3$ . Vale lembrar que essas amostras foram dopadas com európio e foram excitadas e medidas no fluorímetro.

### ***Medidas de Luminescência das amostras com $\text{AgNO}_3$ e $\text{Au}_2\text{O}_3$***

A seguir, são apresentados os espectros de emissão das amostras contendo ouro e prata. Em todos os espectros apresentados é possível observar as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ , características dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e a influência das NPs metálicas nas mesmas.



*Figura 69– Espectro de emissão do sistema GB preparado com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  submetido a diferentes períodos de tratamento térmico.*

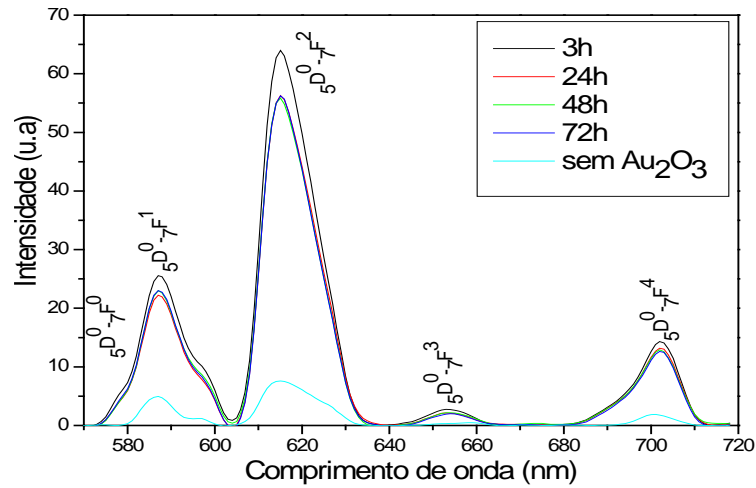


Figura 70– Espectro de emissão do sistema GB preparado com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  submetido a diferentes períodos de tratamento térmico.

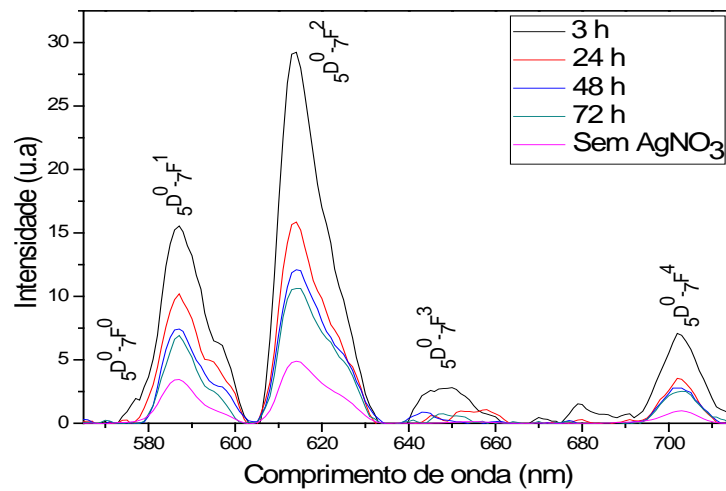


Figura 71– Espectro de emissão do sistema GP preparado com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  submetido a diferentes períodos de tratamento térmico.

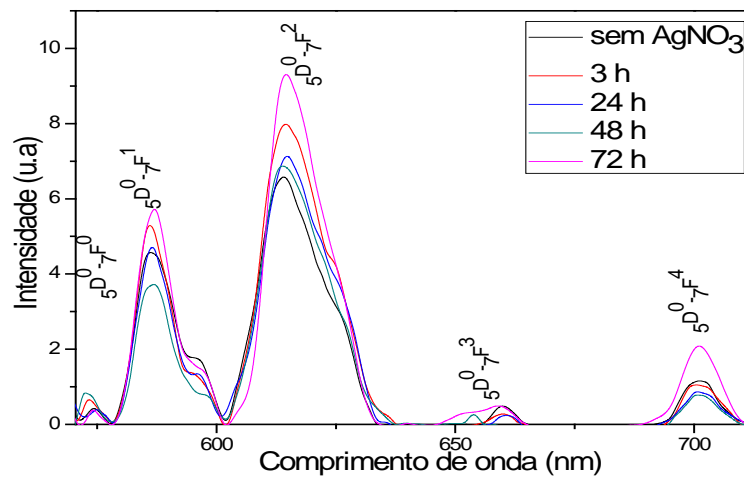


Figura 72- Espectro de emissão do sistema GB2 preparado com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 1,0% de  $\text{AgNO}_3$  submetido a diferentes períodos de tratamento térmico.

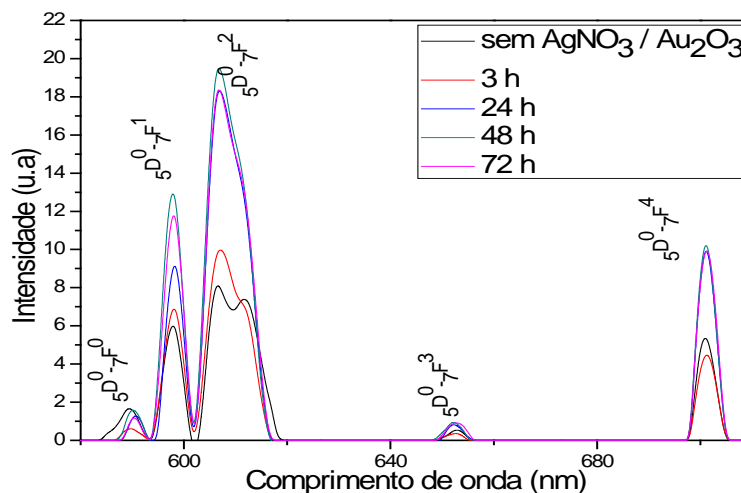


Figura 73– Espectro de emissão do sistema GB2 preparado com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 0,1% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  submetidos a diferentes períodos de tratamento térmico.

Os espectros de emissão das amostras GB e GB2 dopadas com 1,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 0,5% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  não são exibidos pois as amostras ficaram escuras, não sendo possível detectar claramente a luminescência da TR.

É notado nas demais amostras um aumento significativo da luminescência com a presença das NPs de natureza metálica. Para a região do espectro referente à transição de dipolo elétrico, em torno de 614 nm; a emissão tende a ser mais influenciada pelo tratamento térmico do que a emissão referente à transição de dipolo magnético, em torno de 590 nm, pois as transições de dipolo elétrico deste íon de TR são hipersensitivas ao efeito de campo local ocasionado pelas NPs de natureza metálica quando estas sofrem interação com o campo elétrico da luz.

Ao observar os resultados das amostras do sistema GB2, nota-se que o aumento luminescente cresce de maneira apreciável quando se adiciona apenas 0,1% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  a matriz que já contém 1,0% de  $\text{AgNO}_3$ .

De acordo com os melhores resultados referentes ao aumento da emissão luminescente, foram escolhidas quatro amostras para a realização da técnica de CED, para averiguar as temperaturas  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_f$  de tais amostras. A seguir são apresentadas as curvas de CED obtidas.

**Medida de Calorimetria Exploratória Diferencial (CED) das amostras preparadas com  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{Au}_2\text{O}_3$**

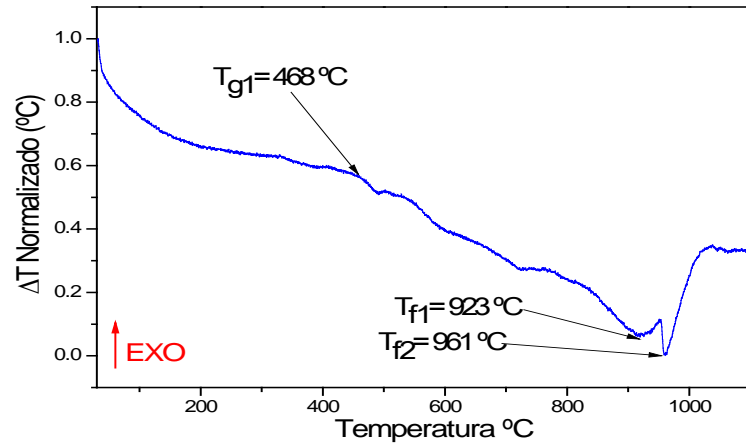


Figura 74- Curva de CED sistema GP preparado com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% de  $\text{AgNO}_3$

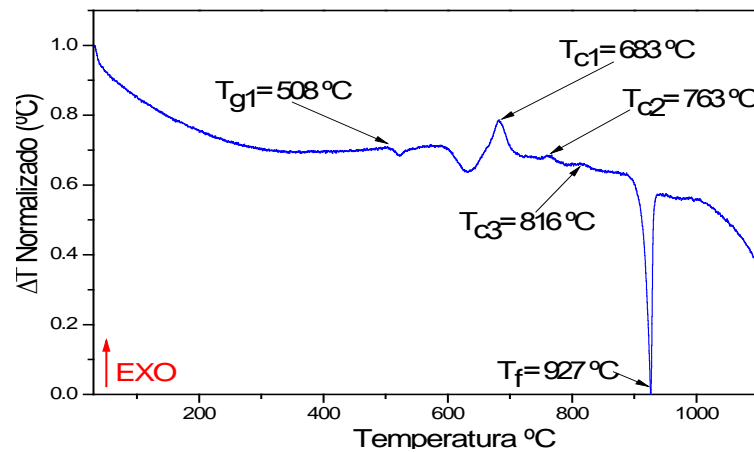


Figura 75- Curva de CED sistema GB preparado com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 3,0% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$

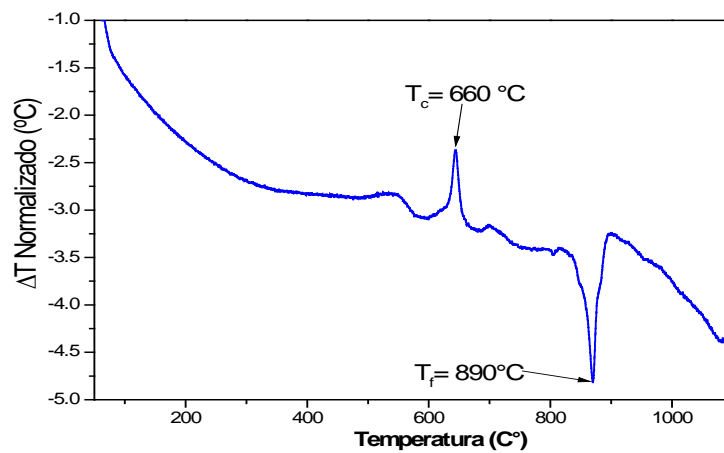


Figura 76- Curva de CED sistema GB2 preparado com 0,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 0,1% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  e 1,0%  $\text{AgNO}_3$

O surgimento de mudanças na linha base e de picos endotérmicos e exotérmicos revelaram temperaturas relacionadas às transições vítreas, reações de fusão e mudanças de fase cristalina. É notado em todos os casos, que a temperatura de tratamento térmico para a nucleação das NPs foi abaixo da  $T_g$ .













A seguir são exibidos os resultados referentes às amostras preparadas com Si.

### 3.2 Resultado das amostras preparadas com Si.

A incorporação do érbio e neodímio na sua forma iônica trivalente é observada devido à presença das bandas de absorção do óxido de TR, cujas transições associadas são mostradas a seguir. Em algumas das amostras é possível observar uma larga banda de absorção, relacionada provavelmente com as NPs de silício.

As imagens das amostras e as concentrações de dopantes utilizados são mostradas a seguir:

Tabela 9– Amostras dos sistemas GB e GB2 dopadas com  $Er_2O_3$  e  $Nd_2O_3$  contendo NPs de Silício.

Amostra	Tempo de Tratamento			
	3 horas			
GB – 0,5% $Er_2O_3$ 0,2% Si				
Amostra	Tempo de Tratamento			
	3 horas	24 horas	48 horas	72 horas
GB – 1,0 % $Er_2O_3$ 0,5% Si				
Amostra	Tempo de Tratamento			
	3 horas	24 horas	48 horas	72 horas
GB – 0,5% $Nd_2O_3$ 0,5% Si				



### Medidas de Absorção Óptica das amostras preparadas com Si

Assim como as amostras com NP metálicas, a localização e a intensidade das bandas de absorção ocasionadas pelas NP semicondutoras podem nos revelar características das NPs como tamanho e morfologia. A seguir são exibidos os espectros de absorção das amostras apresentadas na tabela 9.

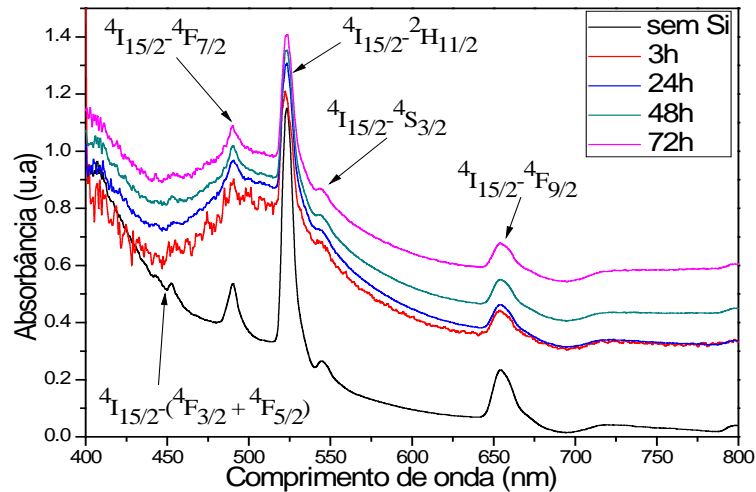


Figura 77– Espectro de absorção das amostras do sistema GB dopadas com 0,5%Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,2% Si.

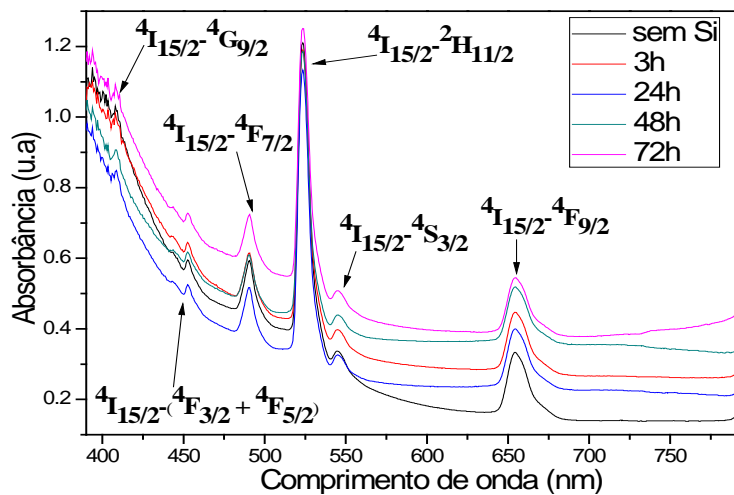


Figura 78– Espectro de absorção das amostras do sistema GB dopadas com 1,0%Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,5% Si.

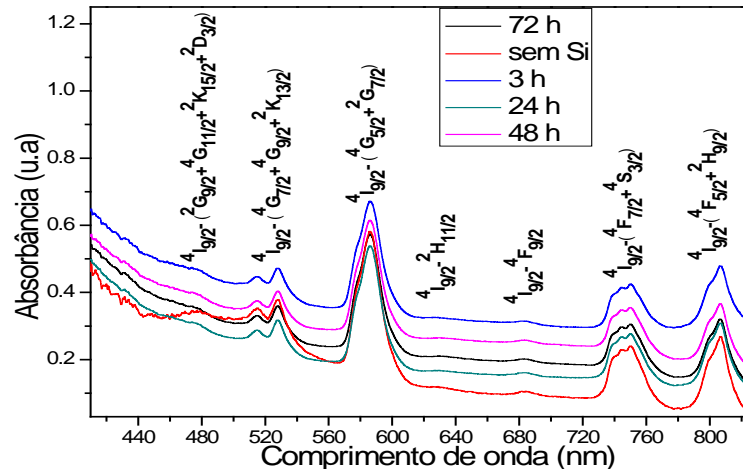


Figura 79– Espectro de absorção das amostras do sistema GB dopadas com 0,5%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,5% Si.

Nas três amostras é possível observar as bandas associadas às transições relativas dos íons de TR. Na amostra dopada com menor concentração de silício (0,2%) é observado uma banda de absorção entre 420 nm e 650 nm, ocasionada provavelmente pela presença do silício na matriz. Segundo cálculos realizados utilizando a equação 6 para partículas de forma esférica, puramente de silício, e utilizando-se parâmetros de massa efetiva a temperatura de 300 °K a banda de absorção da figura 74 corresponde a partículas de diâmetro compreendido entre 1,6 nm e 2 nm.

### ***Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das amostras preparadas com Si***

A seguir são apresentadas as imagens de MET, difração de elétrons e EDS feitas com o microscópio Tecnai-Osiris operado a 200 kV, da Unversidade Federal de Pernambuco (UFPE).

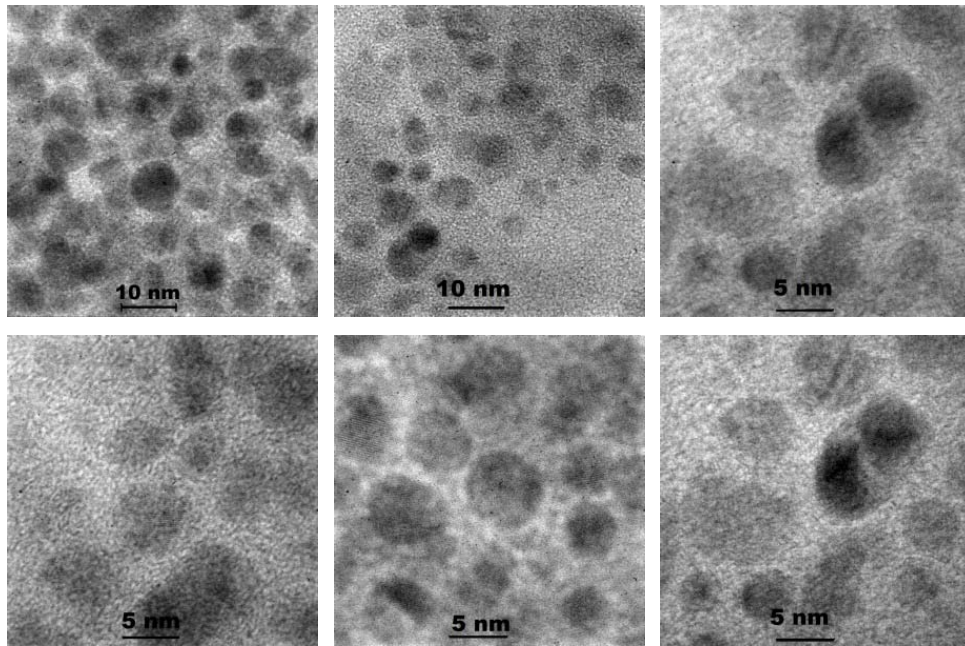


Figura 80– Micrografias da amostra GB dopada com 0,5% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2% de Si tratada termicamente durante 3 horas.

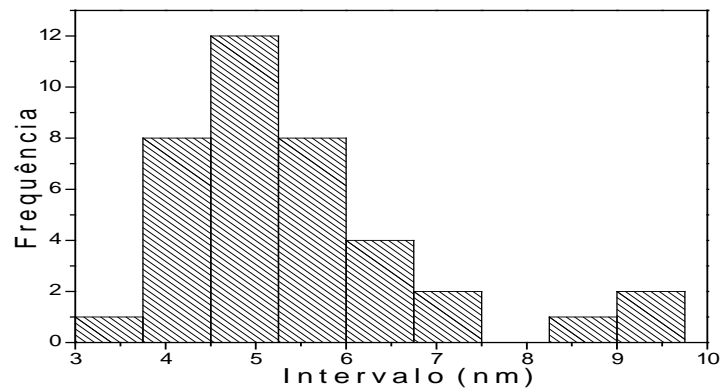


Figura 81– Distribuição de tamanhos das NPs da amostra GB dopada com 0,5% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2% de Si tratada termicamente durante 3 horas.

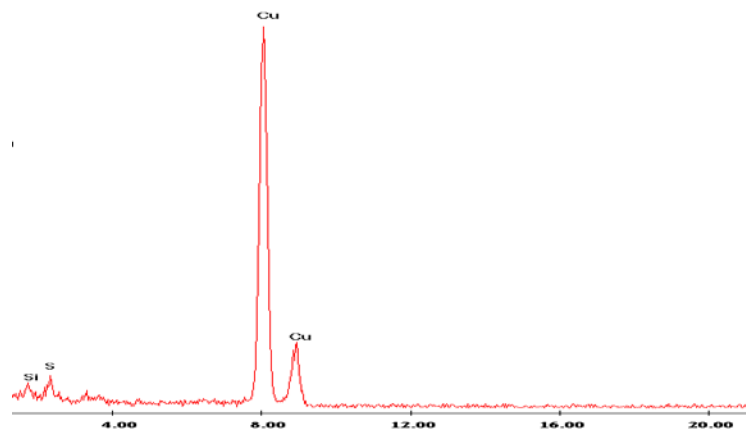


Figura 82– Espectro de EDS da amostra GB dopada com 0,5% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2% de Si tratada termicamente durante 3 horas.

Nas imagens de TEM é possível observar NPS esféricas em torno de 3 a 4 nm. Sabe-se pela região da amostra na qual foi feita o EDS, que as partículas redondas e escuras da imagem são de silício.

A seguir são apresentadas as imagens de TEM, difração de elétrons e EDS feitas com o microscópio Philips CM 200 do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP das amostras:

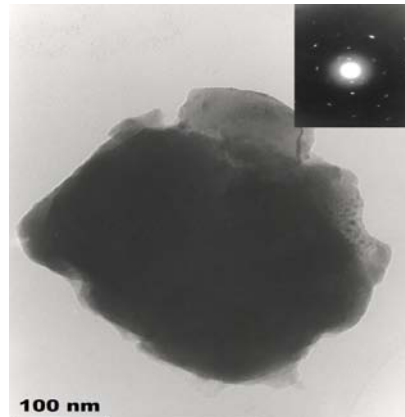


Figura 83– Micrografia da amostra GB dopada com 1,0% de  $Er_2O_3$  e 0,5% de Si tratada termicamente durante 3 horas. A inserção na figura mostra a imagem de difração de elétrons.

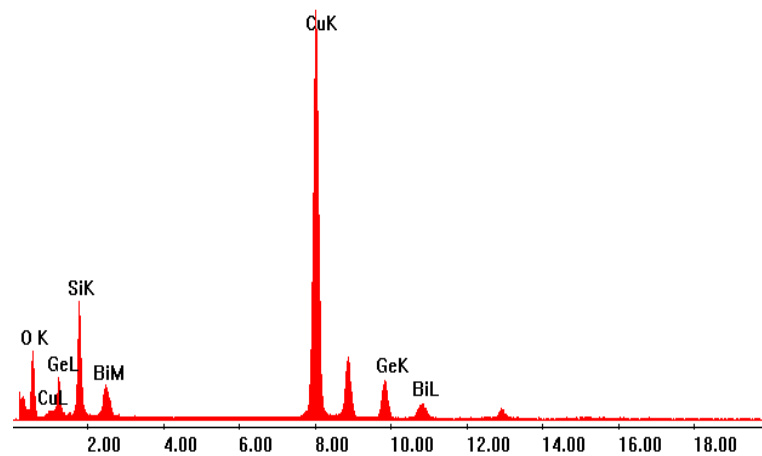


Figura 84– Espectro de EDS da amostra GB dopada com 1,0% de  $Er_2O_3$  e 0,5% de Si tratada termicamente durante 3 horas.

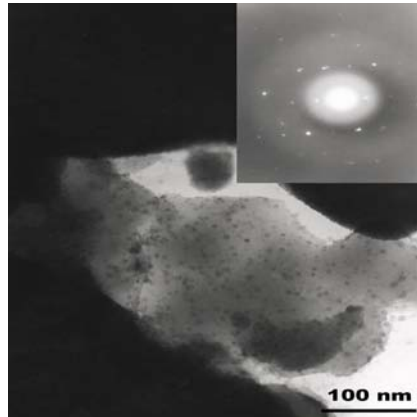


Figura 85– Micrografia da amostra GB dopada com 1,0% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,5% de Si tratada termicamente durante 24 horas. A inserção na figura mostra a imagem de difração de elétrons.

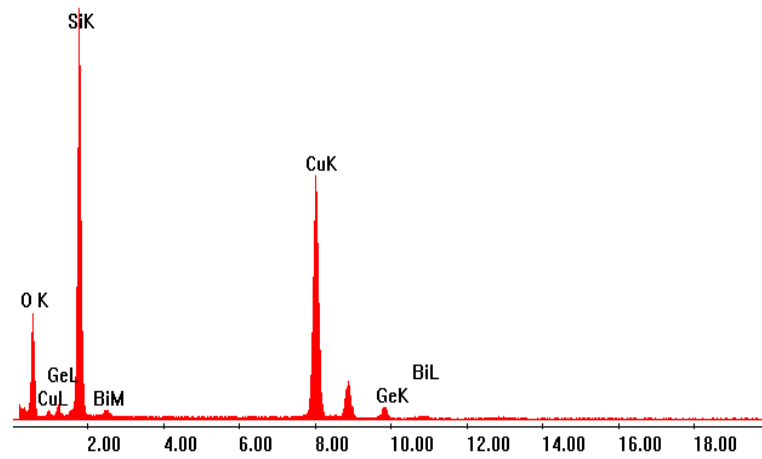


Figura 86– Espectro de EDS da amostra GB dopada com 1,0% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,5% de Si tratada termicamente durante 24 horas.

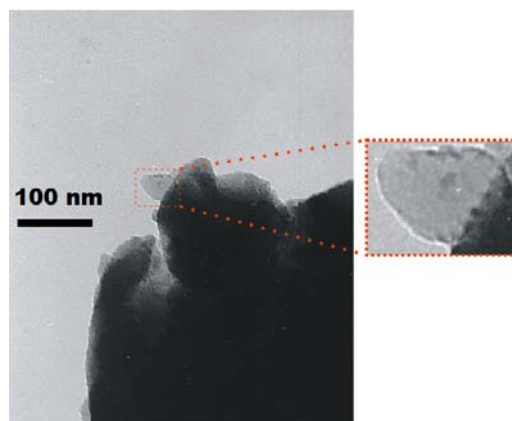


Figura 87– Micrografia da amostra GB dopada com 1,0% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,5% de Si tratada termicamente durante 48 horas.

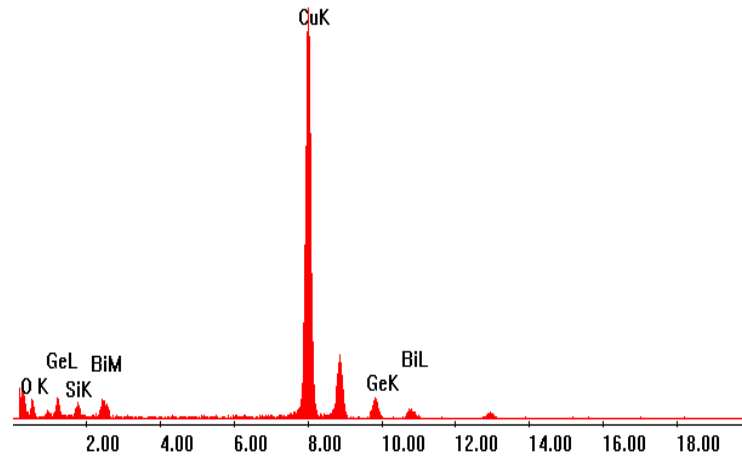


Figura 88– Espectro de EDS da amostra GB dopada com 1,0% de  $Er_2O_3$  e 0,5% de Si tratada termicamente durante 48 horas.

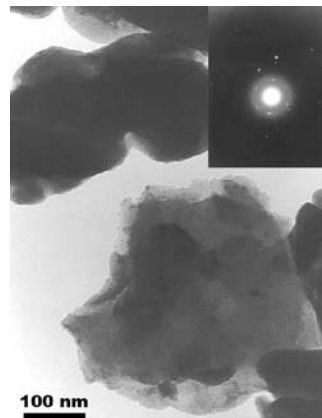


Figura 89– Micrografia da amostra GB dopada com 0,5% de  $Nd_2O_3$  e 0,5% de Si tratada termicamente durante 24 horas. A inserção na figura mostra a imagem de difração de elétrons.

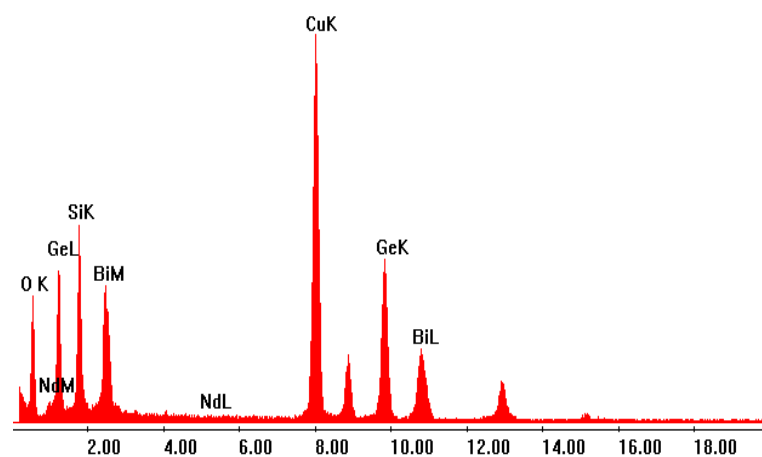


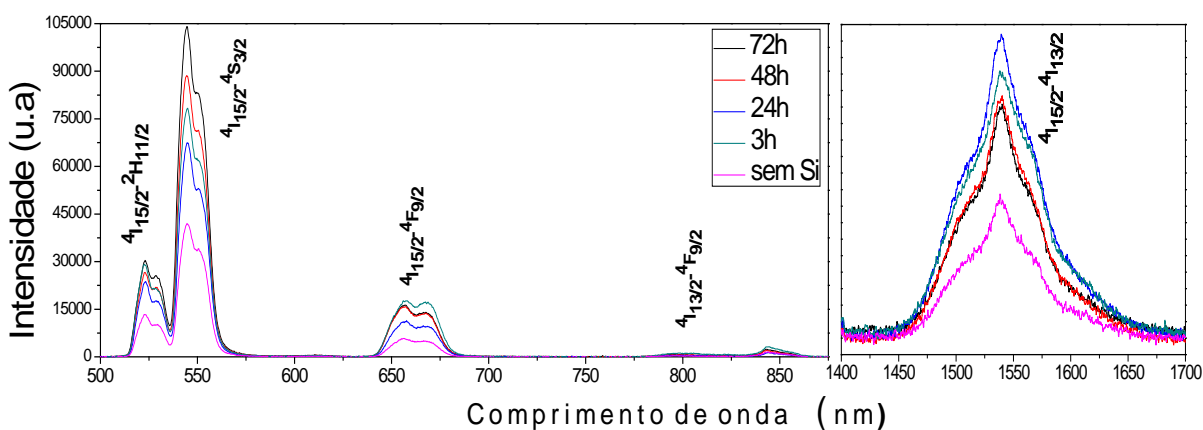
Figura 90– Espectro de EDS da amostra GB dopada com 0,5% de  $Nd_2O_3$  e 0,5% de Si tratada termicamente durante 24 horas.

A imagem de MET das amostras com 0,5% de silício mostram partículas grandes, da ordem de centenas de nanômetros. A imagem da figura 84 nos revela que existem partículas com diâmetro em torno de ~30 nm. O EDS por sua vez revelou que as partes mais claras das partículas são silício, e as mais escuras são referentes à matriz. Pelo comportamento da difração de elétrons, que aparece no canto superior direito nas figuras 82 e 86, sabemos que as NPs nas amostras possuem estrutura monocristalina, devido ao modo como os pontos se encontram na imagem.

A seguir, são apresentados os espectros de emissão das amostras contendo silício. Vale lembrar que essas amostras foram dopadas com érbio ou neodímio e foram excitadas utilizando-se o arranjo experimental do laboratório de vidros e datações da FATEC-SP.

### *Medidas de Luminescência das amostras com Si*

A seguir, são apresentados os espectros de emissão das amostras contendo silício. É possível observar as transições  $^4I_{15/2}-^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$  e  $^4I_{13/2}-^4F_{9/2}$  características dos íons de  $Er^{3+}$ , e as transições  $^4F_{3/2}-^4I_{9/2}$ ,  $^4F_{3/2}-^4I_{11/2}$  características dos íons de  $Nd^{3+}$ . A influência das NPs semicondutoras na emissão dos íons de TR também pode ser observada.



*Figura 91– Espectro de emissão do sistema GB preparado com 0,5% de  $Er_2O_3$  e 0,2% de silício submetido a diferentes períodos de tratamento térmico.*

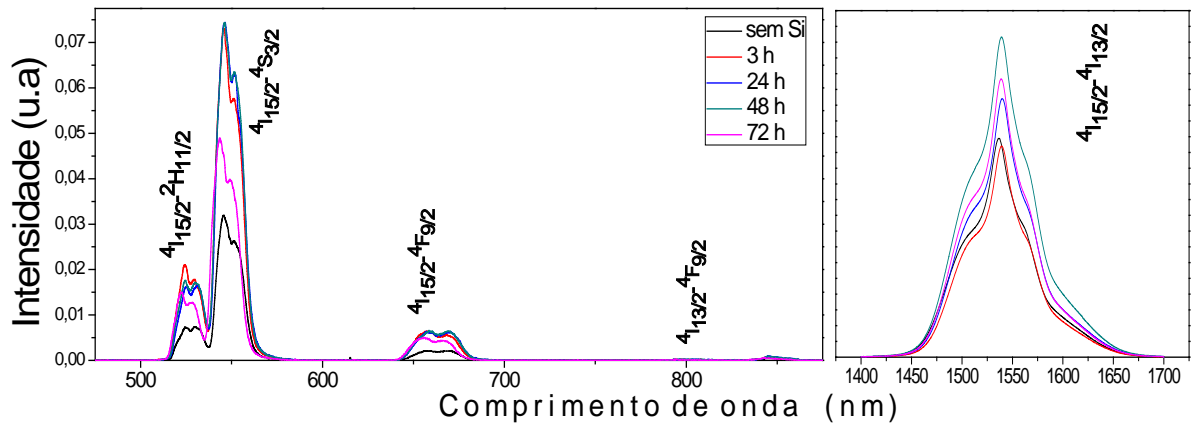


Figura 92– Espectro de emissão do sistema GB preparado com 1,0% de  $Er_2O_3$  e 0,5% de silício submetido a diferentes períodos de tratamento térmico.

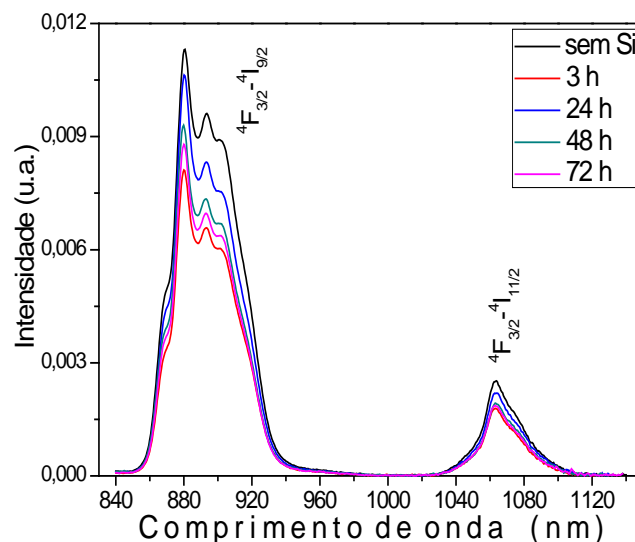


Figura 93– Espectro de emissão do sistema GB preparado com 0,5% de  $Nd_2O_3$  e 0,5% de silício submetido a diferentes períodos de tratamento térmico.

É notado nas amostras preparadas com silício um aumento significativo da luminescência com a presença das NPs de natureza semicondutora. Este aumento pode ser atribuído a uma possível transferência eficiente de energia das NPs semicondutoras para os íons de érbio em decorrência de a distância entre NPs e íons de TRs ser da ordem de 1 nm [14]. Isto pode ser conseguido com alta densidade de NPs de Si com tamanho ideal para transferência de energia eficiente aos íons de TR.

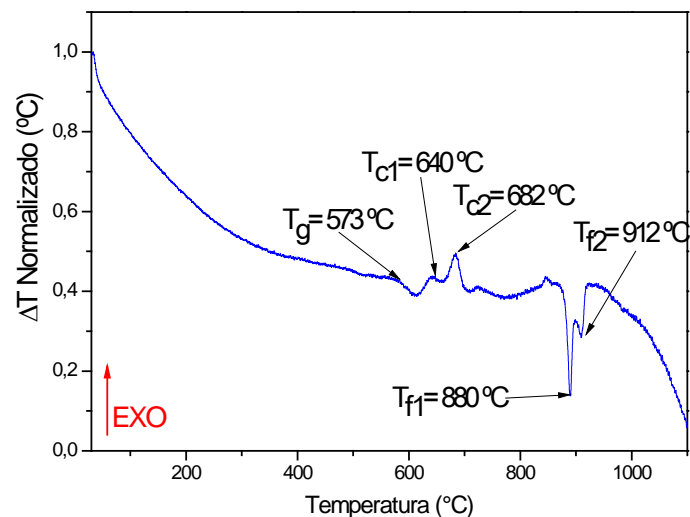
Na amostra preparada com silício e neodímio esta interferência das NPs semicondutoras causa diminuição da luminescência. Nestes casos muito provavelmente não ocorre transferência de energia pois as distâncias entre NPs e íons de TRs são superiores a 1 nm



e(ou) a dimensão das partículas não favorece a formação de éxcitons com energia apropriada para excitação dos íons de TRs [14].

De acordo com os melhores resultados referentes ao aumento da emissão luminescente, foram escolhidas quatro amostras para a realização da técnica de CED, para averiguar as temperaturas  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_f$  de tais amostras. A seguir são apresentadas as curvas de CED obtidas.

### *Medida de Calorimetria Exploratória Diferencial (CED) das amostras preparadas com Si*



*Figura 94-Curva de CED sistema GB preparado com 0,5% de  $Er_2O_3$  e 0,2% de silício.*

O surgimento de mudanças na linha base e de picos endotérmicos e exotérmicos revelaram temperaturas relacionadas às transições vítreas, reações de fusão e mudanças de fase cristalina. É notado em todos os casos, que a temperatura de tratamento térmico para a nucleação das NPs foi abaixo da  $T_g$ .

#### 4. CONCLUSÕES

O aumento da luminescência das amostras dopadas com európio e NPs metálicas é significativo em comparação às amostras dopadas somente com európio; ressaltam-se as amostras dopadas com 3% de  $\text{AgNO}_3$  e as amostras dopadas com 3% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  dos sistemas GP e GB respectivamente. Nestas amostras, não apenas as emissões relativas às transições de dipolo elétrico são influenciadas pelos efeitos plasmônicos decorrentes das NPs metálicas, mas também as transições de dipolo magnético. A presença das NPs metálicas nas amostras é comprovada pelas medidas de absorção, MET, difração de elétrons e EDS.

Foi observada mudança espectroscópica nas amostras dos sistemas GB e GB2 preparadas com ouro e prata juntos. As largas bandas de absorção de todas as amostras dopadas com ouro e prata indicam uma possível presença de NPs de liga de prata e ouro. A banda de absorção adicional em torno de 375 nm que cresce nas amostras tratadas a 48 e 72 horas no sistema GB com 1,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 0,5% de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  indica uma possível presença de estrutura casca e núcleo [59, 60]. O espectro de EDS comprova a presença dos dois elementos na matriz.

O aumento da luminescência (550 nm) ocasionado nas amostras do sistema GB dopadas com 1,0% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,5% de silício é significativo em comparação com as amostras dopadas apenas com 1,0% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Este fenômeno é ocasionado pela presença de NPs de silício com tamanhos ideais para transferência eficiente de energia aos íons de TR. Nas amostras do sistema GB dopadas com 5,0% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e 0,2% de silício é possível observar uma banda de absorção é associada às NPs de silício de pequena dimensão, da ordem de 1 a 2 nanômetros de acordo com cálculos teóricos. Houve neste caso também aumento da luminescência em 550 nm. As imagens de MET nos revelam NPs de tamanhos variados, na ordem de dezenas e centenas de nanômetros. Os cálculos teóricos realizados através das equações 5 e 6, que resultam na ordem de grandeza de NPs metálicas e semicondutoras esféricas forneceram resultados em boa concordância com o tamanho das NPs obtido por meio da análise de MET.

Os materiais estudados neste trabalho tem características promissoras para aplicações em dispositivos fotônicos e optoeletrônicos.

## 5. PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS

- L. R. P. Kassab, D. S. Silva, C. B. de Araújo, **Influence of metallic nanoparticles on electric-dipole and magnetic-dipole transitions of  $\text{Eu}^{3+}$  doped germanate glasses**, Journal of Applied Physics, 107 (2010) 113506;
- D. S. da Silva, R. de Almeida, L. R. P. Kassab, C. B. de Araújo, **Estudo da fotoluminescência de vidros de germanato dopados com európio contendo nanopartículas de prata**, Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, 28 (2010) 25;
- L. R. P. Kassab, D. S. da Silva, R. de Almeida, C. B. de Araújo, **Photoluminescence enhancement by gold nanoparticles in  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  glasses**, Applied Physics Letters, 94 (2009) 101912;

## 6. PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

- D. S. da Silva, L. R. P. Kassab, C.B. de Araújo, **Eu<sup>3+</sup> Luminescence in PbO-GeO<sub>2</sub> glasses containing silver nanoparticles**, XII International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids & 9<sup>th</sup> International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, Foz do Iguaçu-PR, 2009.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 J. Zhang, Z. L. Wang, J. Liu, S. Chen, G. Y. Liu, **Self-Assembled Nanostructures** (Kluwer, New York, 2003);
- 2 L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, A. Gasparotto, S. Gross, C. Maragno, E. Tondello, **Recent trends on nanocomposites based on Cu, Ag and Au clusters: A closer look**, Coordination Chemistry Reviews, 250, (2006), 1294;
- 3 The New York Times, disponível em <http://www.nytimes.com/2005/02/22/science/22nano.html?pagewanted=1&r=1>. (Acesso em 20 de Janeiro de 2010);
- 4 L. R. P. Kassab, C. B. de Araújo, **Germanate and tellurite glasses for photonic applications**, in Photonics Research Developments (Nova Science Publishers, New York, 2008), Capítulo 13, 385;
- 5 L. R. P. Kassab, R. de A. Pinto, R.A. Kobayashi, M. Piasecki, P. Bragiel, I. V. Kityk, **Photoinduced non-linear optics of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-PbO glasses**, Journal of Physics. D: Applied Physics, 40, (2007), 1642;
- 6 R. Chakrabarti, M. Das, B. Karmakar, K. Annapurna, S. Buddhudu, **Emission analysis of Eu<sup>3+</sup>: CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass**, Journal of Non Crystalline Solids, 353, (2007), 1422;
- 7 R. Balakrishnaiah, R. Vijaya, P. Babu, C.K. Jayasankar, M.L.P. Reddy; **Characterization of Eu<sup>3+</sup> doped fluorophosphate glasses for red emission**, Journal of Non Crystalline Solids, 353, (2007), 1397;
- 8 S. Balaji, P. Abdul Azeem, R.R. Reddy, **Absorption and emission properties of Eu<sup>3+</sup> ions in Sodium fluoroborate glasses**, Physica B, 394, (2007), 62;
- 9 D. M. da Silva, **Produção e caracterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de érbio para aplicações em fotônica**, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007;

- 10 G. P. Agrawal, **Nonlinear Fiber Optics** (Academic Press, San Diego, 1995);
- 11 R. Piramidowicz, P. Witonski, M. Klimczak, M. Malinowski, **Analysis of up-converted UV fluorescence dynamics in Nd<sup>3+</sup> doped ZBLAN glasses**, *Optical Materials*, 28, (2006), 152;
- 12 É. Pecoraro, L. A. O. Nunes, **Estudo espectroscópico de vidros de aluminato de cálcio contendo Nd<sup>3+</sup>**, *Química Nova* 2, (2000), 23;
- 13 Paras N. Prasad, **Nanophotonics** (Wiley-Interscience, New Jersey, 2004);
- 14 P. G. Kik, M. L. Brongersma, A. Polman, **Strong exciton-erbium coupling in Si nanocrystal-doped SiO<sub>2</sub>**, *Applied Physics Letters*, 76, (2000), 17;
- 15 L. P. Naranjo, C. B. de Araújo, O. L. Malta, P. A. Santa Cruz, L. R. P. Kassab, **Enhancement of Pr<sup>3+</sup> luminescence in PbO-GeO<sub>2</sub> glasses containing silver nanoparticles**, *Applied Physics Letters*, 87, (2005), 241914;
- 16 D. M. da Silva, L. R. P. Kassab, S. R. Luthi, C. B. de Araújo, A. S. L. Gomes, M. J. V. Bell, **Frequency upconversion in Er<sup>3+</sup> doped PbO-GeO<sub>2</sub> glasses containing metallic nanoparticles**, 90, (2007), 081913;
- 17 F. A. Bonfim, **Produção e caracterização de vidros de óxidos de metais pesados dopados com terras-raras e nanopartículas metálicas**. Dissertação de mestrado. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Universidade de São Paulo, 2009;
- 18 D. M. da Silva, W. G. Hora, L. R. P. Kassab, L. A. Gomes, F. E. P. dos Santos, C. B. de Araújo, **Near-infrared third-order nonlinearity of PbO-GeO<sub>2</sub> films containing Cu and CuO<sub>2</sub> nanoparticles**, *Applied Physics Letters* 92, (2008), 141916;

- 19 T. Lutz C. Estournès, J. C. Merle, J. L. Guille, **Optical properties of copper-doped silica gels**, Journal of Alloys and Compounds, 262, (1997), 438;
- 20 O. O. Yeshchenko, A. Pinchuk, I. M. Dmitruk, A. A. Alexeenko, L. Y. Mykhaylo, A. V. Kotko, **Photoluminescence from silver nanoparticles enhanced by surface Plasmon resonance**, Material Science Engineering, 137, (2007), 247;
- 21 C. B. de Araújo, A. Humeau, G. Boudebs, V. D. Cacho, L. R. P. Kassab, **Giant third-order nonlinearity of lead and germanium based films in the visible and in the infrared**, Journal Applied Physics, 101, (2007), 66103;
- 22 D. Rativa, R. E. de Araújo, C. B. de Araújo, A. S. L. Gomes, L. R. P. Kassab, **Femtosecond nonlinear optical properties of lead-germanium oxide amorphous films**, Applied Physic Letters, 90, (2007), 231906;
- 23 L. R. P. Kassab, R. Miedzinski, I. V. Kityk, J. Ebothe, D.M. da Silva, Ali H. Reshak, **Electron beam induced second-harmonic generation in Er<sup>3+</sup> doped PbO-GeO<sub>2</sub> glasses containing silver nanoparticles**, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 20, (2009), 87;
- 24 Q. Liu, C. Gao, H. Li, X. Zhao, **The generation and stability of second-harmonic in electron-beam irradiated GeS<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CdS chalcogenide glasses**, Applied Physic Letters 88, (2006), 241919;
- 25 T. A. A. Assumpção, **Desenvolvimento de técnica para nucleação de nanopartículas metálicas em vidros de germanato dopados com íons de Túlio para aplicações em dispositivos fotônicos**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010;
- 26 V. D. Cacho, **Produção e caracterização de guias de onda de telureto e germanato para aplicações em optoeletrônica**. Dissertação de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010;

- 27 L. R. P. Kassab, A. de Oliveira Preto, W. Lozano, F. X. Sá, G.S. Maciel, **Optical properties and infrared-to-visible upconversion in Er<sup>3+</sup>-doped GeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and GeO<sub>2</sub>-PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses**, Journal of Non-Crystalline Solids, 351, (2005), 3468;
- 28 D. S. da Silva, **Vidros de Germanato com nanopartículas metálicas dopados com európio**, trabalho de conclusão de curso. FATEC-SP. São Paulo, 2008;
- 29 K. J. Rao, **Structural Chemistry of Glasses** (Elsevier, India, 2002);
- 30 A. R. Boccaccini, P. Veronesi, C. Leonelli, **Microwave processing of glass matrix composites containing controlled isolated porosity**, Journal of the European Ceramic Society, 21, (2001), 1073;
- 31 J. Zarzycki, **Glasses and the vitreous state** (Cambridge University Press, Grã-Bretanha, 1991);
- 32 W. H. Zachariasen, **The Atomic Arrangement in Glass**, Journal of American Chemical Society, 54, (1932), 3841;
- 33 A. Margaryan, M.A. Piliavin, **Germanate Glasses: Structure, Spectroscopy and Properties** (Artech House, Boston, 1993);
- 34 V. M. Goldschmidt, **Crystal structure and chemical constitution**, Transactions of Faraday Society, 25, (1929), 253;
- 35 E. Plumet, **La formation de systemes pseudo-vitreux et pseudo-cristallins**, Silicon Industry, 32, (1967), 5;
- 36 A.O. Ivanov, K.S. Evstropiev, **On the question of simple germanate glasses**, Doklady Akademiyi Nauk SSSR, 145, (1962), 797;
- 37 M.K. Murthy, J. Ip, **Some physical properties of alkali germanate glasses**, Nature, 201, (1964), 285;



- 38 J. S. Wzang, E. M. Vogel, E. Snitzer, **Tellurite glass: a new candidate for fiber devices**, *Optical Materials*, 3, (1994), 187;
- 39 F. C. Cassanjes, **Vidros a base de óxido de Telúrio para Dispositivos Fotônicos**. Tese de Doutorado. Instituto de química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2003;
- 40 W. G. Quirino, **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos  $\beta$ -dicetonatos de Terras-Raras**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio. Rio de Janeiro, 2007;
- 41 B. R. Judd, **Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions**, *Physical Review*, 128, (1962), 750;
- 42 G. S. Ofelt, **Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions**, *Journal of Chemical*, 37, (1962), 511;
- 43 O. Laporte, W. F. Meggers, **Some rules of spectral structure**, *Journal of the Optical Society of America*, 11, (1925), 459;
- 44 R. A. Pinto, **Síntese e caracterização de vidros de telureto dopados com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  com nanopartículas metálicas**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009;
- 45 H. Xia, J. Zhang, J. Wang, Y. Zhang, **The optical spectra and local structure of  $\text{Eu}^{3+}$  ion doped in  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$  glasses**. *Chinese Optics Letters*, 4, (2006), 476;
- 46 P. G. Kik, M. L. Brongersma, A. Polman, **Strong exciton-erbium coupling in Si nanocrystal-doped  $\text{SiO}_2$** , *Applied Physics Letters*, 76, (2000), 17;

- 47 P. K. Gallagher, M. E. Brown, R. B. Kemp, **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry** (Elsevier, Amsterdam, 2003), Capítulo 2, 177;
- 48 C. E. Chryssou, A. J. Kenyon, T. S. Iwayama, **Evidence of energy coupling between Si nanocrystals and Er<sup>3+</sup> in ion-implanted silica thin films**, Applied Physics Letters, 75, (1999), 14;
- 49 M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamoto, **1.54  $\mu\text{m}$  photoluminescence of Er<sup>3+</sup> doped into SiO<sub>2</sub> films containing Si nanocrystals: Evidence for energy transfer from Si nanocrystals to Er<sup>3+</sup>**, Journal of Applied Physics, 84, (1998), 4525;
- 50 D. S. Funk, J. W. Carlson, J. G. Eden, **Room-temperature fluorozirconate glass fiber laser in the Violet (412 nm)**, Optical Letters, 20, (1995), 13;
- 51 V. K. Rai, C. B. de Araújo, Y. Ledemi, B. Bureal, M. Poulain, Y. Messaddeq, **Optical spectroscopy and upconversion luminescence in Nd<sup>3+</sup> doped Ga<sub>10</sub>Ge<sub>25</sub>S<sub>65</sub>**, Journal of applied Physics 106, (2009), 103512;
- 52 J. Zhang, W. Dong, J. Sheng, J. Zheng, J. Li, L. Qiao, L. Jiang, **Silver nanoclusters formation in ion-exchanged glasses by thermal annealing, UV-laser and X-ray irradiation**, Journal of crystal growth, 310, (2008), 234;
- 53 B. Ghosh, P. Chakraborty, B. Sundaravel, C. Vijayan, **Saturable absorption in gold implanted fused silica**, NIMB Beam interaction with & atoms, 266, (2008), 1356;
- 54 E. Hutter, J. H. Fendler, **Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance**, Advanced Materials, 16, 19, (2004), 1685;
- 55 A. Abdolvand, **Modification of optical and structural properties of glass containing silver nanoparticles via dc electric field and moderately elevated temperatures**. Dissertação de Doutorado. ULB Sachsen-Anhalt. Alemanha, 2006;

- 56 T. Hayakawa, S.T. Selvan, M. Nogami, **Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu<sup>3+</sup> doped SiO<sub>2</sub> glass**, Applied Physics Letters, 74, (1999), 1513;
- 57 J.J Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, S. Schultz, **Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles**, Journal of Chemical Physics, 116, (2002), 6755;
- 58 T. Som, B. Karmakar, **Core-Shell Au-Ag Nanoparticles in Dielectric Nanocomposites with Plasmon-Enhanced Fluorescence: A New Paradigm in Antimony Glasses**, Nano research, 2 , (2009), 8;
- 59 L. B. Scaffardi, J. O. Tocho, **Absorption spectra of tiny gold and silver objects**, Journal of luminescence, 128, (2008), 828;
- 60 A. Pal, S. Shah, S. Devi, **Synthesis of Au, Ag and Au-Ag alloy nanoparticles in aqueous polymer solution**, Colloids and surfaces A, 302, (2007), 51;
- 61 L. Bányai, S. W. Koch, **Semiconductor quantum dots** (World Scientific Publishing, Singapore, 1993);
- 62 P. M. N. de Paula, **Análises das propriedades Ópticas, Morfológicas e Estruturais de Pontos Quânticos de PbS Sintetizados a Partir de Diferentes Concentrações de Dopantes**. Dissertação submetida ao programa de pós graduação em Física da universidade federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Física. Uberlândia, Minas Gerais, 2006;
- 63 M. J. M. Gomes, **Notas didáticas de apoio à disciplina de Materiais Nanoestruturados e Amorfos**, 4º ano da Licenciatura em Física da Universidade do Minho. Minho, Portugal, 2004;
- 64 L. Brus, **Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory**, Journal of Physical Chemistry. 90, (1986), 2555;

- 65 S. M. Rezende, **Materiais e Dispositivos eletrônicos** (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004);
- 66 B. D. Cullity, **Elements of X-ray diffraction** (Notre Dame, Indiana, 1956).