UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DEPARTAMENTO DE FÍSICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FABIO LUIS HEGETO

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM VIDROS CÁLCIO BOROALUMINATO CODOPADAS COM ÉRBIO E PRATA

Maringá

2019

FABIO LUIS HEGETO

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM VIDROS CÁLCIO BOROALUMINATO CODOPADAS COM ÉRBIO E PRATA

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Orientador: ANTONIO MEDINA NETO

MARINGÁ

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP) (Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

H463e	Hegeto, Fabio Luis Estudo da formação de nanopartículas metálicas e da transferência de energia em vidros cálcio boroaluminato codopadas com érbio e prata / Fabio Luis Hegeto Maringá, PR, 2019. 78 f.: il. color., figs., tabs.
	Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.
	<ol> <li>Nanopartículas metálicas. 2. Ressonância plasmônica. 3. Absorção óptica. 4. Luminescência. 5. Vidro óptico. I. Medina Neto, Antonio, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós- Graduação em Física. III. Título.</li> </ol>
	CDD 23.ed. 530.412

Elaine Cristina Soares Lira - CRB-9/1202

### FABIO LUIS HEGETO

### ESTUDO DA FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM VIDROS CÁLCIO BOROALUMINATO CODOPADAS COM ÉRBIO E PRATA

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. ANTONIO MEDINA NETO Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. MARCIO JOSÉ BARBOZA Universidade Federal do Maranhão-Imperatriz

Prof. Dr. OTÁVIO AKIRA SAKAI Instituto Federal do Paraná-Umuarama

Prof. Dr. JURANDIR HILLMANN ROHLING Universidade Estadual de Maringá

> Prof. Dr. Marcelo Sandrini Universidade Estadual de Maringá

Dedico este trabalho aos meus pais, Sra. Suely P. Hegeto e Sr. Carlos Hegeto por todo amor e carinho.

### **Agradecimentos**

Aos meus irmãos, por sempre estarem presente na minha vida.

A minha esposa e filha, pela paciência, carinho e incentivo durante esse período.

Agradeço ao professor Dr. Antonio Medina Neto pela orientação, pela paciência, compreensão, e ensinamentos passados durante este trabalho.

Aos professores da pós-graduação em Física da UEM que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao grupo de pesquisa GEOPT/ GEFF da UEM e também para o grupo LEOF UFMA (Imperatriz) pela contribuição neste trabalho

Ao CNPq, Capes, Fundação Araucária, e Finep pelo apoio financeiro direto ou indiretamente.

"Viver é enfrentar um problema atrás do outro. O modo como você o encara é que faz a diferença." *Benjamin Franklin* 

#### RESUMO

Neste trabalho, apresenta-se um estudo da formação de nanopartículas de prata metálica e da transferência de energia em vidros cálcio boroaluminato codopados com érbio e prata, utilizando a espectroscopia de absorção e emissão óptica. O trabalho foi divido em três etapas: amostras dopadas com prata, dopadas com érbio e codopadas com prata e érbio. Para as amostras dopadas com prata foi fixada a concentração de 1,27% em mol (3wt%) e o método utilizado para a nucleação das nanopartículas foi o tratamento térmico, nos quais foram adotadas quatro temperaturas 580, 585, 590 e 600°C, para fornecer mobilidade aos íons de prata para a formação das nanopartículas. A espectroscopia de absorção óptica tornou possível a análise da formação das nanopartículas através da banda de extinção de luz na região de 420nm característica do efeito de ressonância plasmônica, e com análise de fotoluminescência estudou-se a emissão dos agregados dos íons de prata Ag<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>-Ag<sup>0</sup> e Ag<sup>+</sup>-Ag<sup>+</sup>. Para as amostras dopadas com érbio foram utilizadas as concentrações de 0,25, 0,5 e 1% em mol de Er, e analisadas as absorção e emissão dos níveis energéticos devido às transições dentro da camada 4f, no visível e no infravermelho, para os diferentes tratamentos térmicos. Na última etapa, com as amostras codopadas, foi analisado o comportamento da emissão do íon de érbio na região do visível e infravermelho, do nível <sup>2</sup>H<sup>11/2</sup> e <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> para o nível fundamental respectivamente, em função da presença dos agregados de prata, e das nanopartículas. Foi possível verificar que para esta matriz a interação dominante entre os dopantes se dá pelo processo de transferência de energia radiativa ressonante.

### Palavras-chave: Nanopartículas, Ressonância Plasmônica, Érbio, Absorção Óptica, Fotoluminescência

#### ABSTRACT

In this work, a study of the formation of metallic silver nanoparticles and the energy transfer in calcium boroaluminate glasses co-doped with erbium and silver using absorption and optical emission spectroscopy is presented. The work was separated in three stages: samples doped with silver, doped with erbium and co-doped with silver and erbium. For the samples doped with silver was fixed the concentration of 1.27mol% (3wt%) and the method used for the nucleation of the nanoparticles was the thermal treatment, at 580, 585, 590 and 600°C, to provide mobility to silver ions to form nanoparticles. Optical absorption spectroscopy made possible the analysis of nanoparticle formation by band in the 420nm characteristic of the plasmon resonance effect, and the photoluminescence analysis was used to study the emission of Ag +, Ag + Ag<sup>0</sup> and Ag <sup>+</sup> Ag <sup>+</sup>. For the erbium doped samples, concentrations of 0.25, 0.5 and 1 mol% of Er were used, and the absorption and emission inside the visible and infrared were analyzed for different thermal treatments. In the last step, with the co-doped samples, the behavior of the emission of the erbium ion in the region of the visible and infrared was analyzed. It was possible to verify that for this glass matrix the dominant interaction occurs by the radiative resonance energy transfer process.

# Keywords: Nanoparticles, Plasmon Resonance, Erbium, Optical Absortion, Photolumenscence

## Lista de Figuras

Figura 1: representação bidimensional de um sólido, A) arranjo simétrico cristalino; B)ausência de simetria amorfo<sup>[17]</sup> 19 Figura 2: Diagrama do volume em função da temperatura para o resfriamento do material fundido, mostrando a diferença na obtenção do cristal e do vidro. <sup>[17]</sup>\_\_\_\_\_ 20 21 Figura 3: Ilustração estrutural do anel boroxol Figura 4: Cronologia da descoberta dos terras raras. <sup>[27]</sup> 23 Figura 5: Divisões dos níveis energéticos atômicos. <sup>[25](modificada)</sup> \_\_\_\_\_\_ 26 Figura 6: Diagrama de energia 4f<sup>n</sup> completo dos lantanídeos <sup>[28]</sup>\_\_\_\_\_\_27 \_\_\_\_\_28 Figura 7: Níveis de energia do Érbio trivalente. <sup>[34]</sup> Figura 8: Densidade de estado energético para materiais metálicos. <sup>[36-37]</sup> Figura 9: Esquema de oscilação do plasmon na nanoesfera metálica. [6](modificado) \_\_\_\_\_\_ 33 Figura 10: Secção transversal de extinção em função do comprimento.<sup>[4]</sup> 36 Figura 11: Ilustração dos processos Top-Down e Botton-up para formação de nanopartículas. <sup>[48]</sup> 37 Figura 12: Dependência da banda de extinção em função da geometria da nanopartícula de prata. [49] 38 Figura 13 : Processo de nucleação da NPs de prata. <sup>[35]</sup>\_\_\_\_\_\_ \_\_\_\_39 Figura 14: Etapas da produção das amostras.<sup>[50]</sup> 40 Figura 15: Análise térmica diferencial (DTA) para a amostra Cabal dopada 1,27% AgNO<sub>3</sub> e 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em mol 42 43 Figura 16: Fotografia das amostras. Figura 17: Ilustração da montagem experimental para as medidas de fotoluminescência utilizando a lâmpada de Xe para excitação 44 Figura 18: Intensidade da lâmpada de Xe para cada comprimento de onda de excitação \_\_\_\_ 44 Figura 19: llustração da montagem experimental para as medidas de fotoluminescência utilizando o laser de Argônio para excitação 45 Figura 20: Coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda para o vidro CaBAl base e dopado com Ag na região do ultravioleta-visível. Detalhe: Gráfico de Tauc considerando gap direto utilizado para estimar o "Band Gap" das amostras\_\_\_\_ 47 Figura 21: Diferença entre os coeficientes de absorção óptica da amostra CaBAI\_Ag e CaBAI. Detalhe: Segunda derivada da diferença dos coeficientes de absorção em função do comprimento de onda. \_\_\_\_\_\_ 47 Figura 22: Coeficiente de absorção óptico para amostras CaBAI Ag sem tratamento térmico (STT) e após tratamento térmico por 3 horas em atmosfera inerte nas temperaturas 580, 585, 590 e 600ºC 49 Figura 23: a) área da curva; e b) comprimento de onda para o pico máximo de absorção ( $\lambda_{pico}$ ); em função da temperatura de tratamento térmico \_ 50 Figura 24: Ajuste do pico associado a ressonância plasmônica das nanopartículas de Ag nos espectros de absorbância para as amostras de CaBAI Ag com tratamento térmico por 3horas nas diferentes temperaturas.  $\Delta \omega$ : largura a meia altura do pico de ressonância plasmônica\_\_\_\_ 51 Figura 25: Diâmetro médio das nanopartículas de Ag<sup>0</sup> em função da temperatura de tratamento térmico para 52 as amostras de CaBAL Ag Figura 26: Espectros de absorbância para CaBAI dopado com diferentes concentração de Er+3. Detalhe: Área da banda e 1500nm em função da concentração de Er⁺³. 53 Figura 27: Espectro de absorbância para as amostras CaBAl codopadas com Ag e 0,25% (a), 0,50% (b) e 1,0% (c) de Er para as diferentes temperaturas de tratamentos térmico. 55 Figura 28: Intensidade do pico de ressonância plasmônica normalizada pelo valor da intensidade do pico para a amostra tratada em 580°C, na qual comparamos o comportamento da amostras dopada com prata

(CaBAl\_Ag) e das codopadas com Ag e Er (CaBAl\_Ag\_xEr). A linha tracejada é a média dos valores para as amostras co-dopadas e a região hachurada representa o desvio padrão. \_\_\_\_\_\_56 Figura 29: Espectros de luminescência para CaBAI\_Ag sem tratamento térmico com diferentes comprimentos de onda de excitação \_\_\_\_\_\_57

Figura 30: Espectro de luminescência para CaBAl_Ag em diferentes tratamentos térmicos excitado em 310nn	n.
No detalhe: área sob a curva de luminescência para as amostras não tratada (STT) e tratadas por 3h em 580,	,
585, 590 e 600°C	_ 58

Figura 31: Espectro de fotoluminescência para as amostras de CaBAI\_(x%)Er ( x = 0,25; 0,50 e 1,0mol%) sem tratamento térmico (STT) e tratadas por 3 horas nas diferentes temperaturas (580, 585, 590 e 600°C). Excitação em 488nm \_\_\_\_\_\_ 59

Figura 32: Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho (pico máximo em 1534nm) para as	
amostras de CaBAI_(x%)Er ( x = 0,25; 0,50 e 1,0mol%) sem tratamento térmico (STT) e tratadas por 3 horas .	nas
diferentes temperaturas (580, 585, 590 e 600ºC). Excitado em 488nm	_ 60
Figura 33: (a) Área sob a curva de emissão no infravermelho em função da concentração do Er <sup>+3</sup> para amos	tra
sem tratamento térmico (STT) e tratada a 600 °C por 3 horas; (b) Área sob a curva de emissão no infraverma	elho
e (C) Eficiência quântica de fluorescência para a transição ⁴I $_{13/2}$ →⁴I $/_{15/2}$ em função da temperatura de	
tratamento térmico para amostra de 1 mol% de Er	61

Figura 34: Espectros de luminescência na região do visível das amostras CaBAI codopadas com Er e Ag, com diferentes concentrações de Er e diferentes temperaturas de tratamento térmico. Todas as medidas foram realizadas com excitação em 488nm 63

Figura 35: Comparação dos espectros de luminescência na região do visível para as amostras codopadas com Ag e Er com as dopadas com Er sem tratamento e tratadas a 600°C por 3 horas.\_\_\_\_\_\_64 Figura 36: Espectros de fotoluminescência com emissão na região do infravermelho das amostras CaBAI codopadas com Er e Ag, com diferentes concentrações de Er e diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Todas as medidas foram realizadas com excitação em 488nm\_\_\_\_\_\_65 Figura 37: Comparação dos espectros de emissão na região do infravermelho das amostras dopadas com Er e codopadas com Er e Ag tratadas em 585ºC.\_\_\_\_\_66

Figura 38: Espectro de luminescência no visível das amostras dopadas com Er<sup>+3</sup> e codopadas com Er:Ag em diferentes condições de tratamento térmico, com excitação em 364nm.\_\_\_\_\_67

Figura 39: Espectros de absorção e luminescência e para as amostras CaBAI:1%Er e CaBAI\_1%Er\_Ag tratada a 600°C, respectivamente. \_\_\_\_\_\_68 Figura 40: Espectro de luminescência no visível das amostras dopado com Er<sup>+3</sup> e codopadas com excitação em

 Figura 40: Espectro de luminescencia no visível das amostras dopado com Er<sup>-3</sup> e codopadas com excitação em

 351nm
 \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_69

Figura 41: Fotoluminescência no infravermelho excitado em 351nm comparando as amostras dopadas com Er e as codopadas Er\_Ag em diferentes tratamentos térmicos. \_\_\_\_\_\_70

## Lista de Tabelas

Tabela 1: principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos 300 anos. [17]	17
Tabela 2: Configuração eletrônica dos Terras Raras	24
Tabela 3: Composição percentual das amostras em mol	41
Tabela 4: Largura a meia altura do pico de ressonância plasmônica e diâmetro médio estimado po nanopartículas	ıra as 52
Tabela 5: Parâmetros de Judd-Ofelt, tempo de vida calculado ( $ au_{cal}$ ) e experimental ( $ au_{exp}$ ) para o níve eficiência quântica ( $m\eta$ ) para a transição do <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> para o nível <sup>4</sup> I/ <sub>15/2</sub> , para as amostras CaBAI_1Er_A	el ⁴I <sub>13/2</sub> e Ig em
diferentes temperaturas de tratamento térmico	62

### Lista de abreviaturas e siglas

- UEM: Universidade Estadual de Maringá
- GEOPT: Grupo de Espectroscopia Óptica e Propriedades Termofísicas
- GEFF: Grupo de Estudo de Fenômenos Fototérmico
- LEOF: Laboratório de Espectroscopia Ótica e Fototérmica
- UFMA: Universidade Federal do Maranhão
- CNPq: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- Finep: Financiadora de Estudos e Projetos
- COMCAP: Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa
- IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry
- TR: Terras raras
- MT: Metais de transição
- a.C: Para designar os anos antes de Cristo
- d.C: Para designar depois de Cristo
- TL: temperatura de fusão
- Tg: temperatura de transição vítrea
- CaBAL Vidros Cálcio Boroaluminato
- CaBAl\_Er: Vidros Cálcio Boroaluminato dopado com Érbio
- CaBAl\_Ag: Vidros Cálcio Boroaluminato dopados com Prata
- CaBAl\_Er\_Ag: Vidros Cálcio Boroaluminato codopados com Érbio e Prata
- NP: Nanopartícula
- SP: Superfície plasmônica

UV: Região do ultravioleta do espectro eletromagnético

- VIS: Região do visível do espectro eletromagnético
- NIR: Região do infravermelho próximo do espectro eletromagnético
- $\sigma_{ex}$ : Coeficiente de extinção
- $\lambda$ : Comprimento de onda da luz
- ε<sub>m</sub>: Função dielétrica do meio
- ε<sub>p</sub>: Função dielétrica da NP
- ω<sub>p2</sub>: Frequência de oscilação da ressonância plasmônica
- Ne: Número de elétrons
- e: Carga do elétron
- m: Massa do elétron
- v<sub>f</sub>: Velocidade de Fermi
- $\tau_c$ : Tempo de relaxação da ressonância plasmônica

### Sumário

INTRODUÇÃO	14
Revisão Bibliográfica	16
2.1-Vidros	16
2.1.1 Vidros Cálcio Boroaluminato (CaBAl)	21
2.2 Terras Raras	22
2.2.1 - Propriedades Gerais dos Elementos Terra Raras	23
2.2.2 - Érbio	28
2.3 - Metais de transição	29
2.3.1 - Prata	30
2.4 - Nanopartículas metálica (NP) e ressonância plasmônica	30
2.4.1 Teoria de Mie – seção de choque de extinção	33
2.5 Luminescência acoplada ao plasmon	35
2.6 Método de nucleação de nanopartículas	37
Metodologia	40
3.1 - Método de preparação de amostras	40
3.2 - Técnicas de caracterização	43
3.2.1 - Absorção óptica	43
3.2.2 - Fotoluminescência	43
Resultados e discussões	46
4.1 - Absorção óptica	46
4.1.1 - CaBAl dopado com prata	46
4.1.2 CaBAl dopado com érbio	53
4.1.3 CaBAl codopado com Er e Ag	54
4.2 Fotoluminescência	56
4.2.1 - CaBAl dopado com prata	56
4.2.2 - CaBAl dopado com Érbio	58
4.2.3 - CaBAl codopado com Er e Ag	63
Conclusão	71
PERSPECTIVAS	72
Referências Bibliográficas	73

# <u>Capítulo 1</u>

## Introdução

Nas últimas décadas uma das principais áreas de pesquisa da física e desenvolvimento de materiais, são as produções de novos materiais para a utilização em dispositivos fotônicos e como meio ativo de Laser. Em particular, o desenvolvimento de materiais que apresentam fluorescência na região do infravermelho aproximadamente em 1500nm devido ao grande interesse da indústria de telecomunicações, e também na região de 2800nm para utilização na biomedicina.<sup>[1-4]</sup>

Para a produção desses novos materiais luminescentes com amplos potenciais de aplicação no comercio, indústrias e medicina, se destacam sistemas vítreos dopados com íons de terras raras (TR) e metais de transição (MT). A opção dos sistemas vítreos dopados com TR e MT para esses materiais luminescentes são devido a vários fatores como, por exemplo, facilidade de produção e redução de custo quando comparado com cristais, larga janela de transmissão óptica, resistência a choque térmico, alta eficiência quântica.

Destacam-se entre estes novos materiais os vidros que tem como formadores de rede o óxido de boro ( $B_2O_3$ ), pois apesar de possuir baixa temperatura de transição vítrea, baixa dureza mecânica e baixo módulo de elasticidade, quando comparado com outros formadores de rede, estes vidros tem uma grande resistência a cristalização, e uma boa estabilidade química.<sup>[5-6]</sup>

O íon de érbio é um dos terras raras de grande interesse de estudo entre os pesquisadores que buscam novos dispositivos luminescente na região do infravermelho mencionada acima, justamente por causa das sua grande eficiência quântica da luminescência na região da terceira janela da fibra óptica, que é a região de mínimo de perda óptica por quilômetro.

Para a região de 2800nm o érbio também é muito utilizado como meio ativo de laser devido a uma transição eletrônica entre níveis intermediários, é nesta região do infravermelho que a água e a hidroxiapatita são fortemente absorvedores por isso é utilizados para Laser de cirurgia.<sup>[4]</sup>

Outra linha de pesquisa que está em uma crescente entre os pesquisadores são as estrutura nanométricas em que algumas propriedades da matéria mudam drasticamente nesta dimensões em nanoescala. Em particular, as nanopartículas metálicas devido ao efeito de ressonância plasmônica de superfície.

Ressonância plasmônica é a interação do campo eletromagnético da luz incidente com os elétrons de condução da nanopartícula metálica, esse efeito é originalmente óptico e restrito a nanoescala. E a propriedade da ressonância plasmônica mais importância é a absorção da luz incidente. As nanopartículas metálicas de mais destaques em estudo científicos são a prata, o ouro, e o cobre, nas quais a ressonância da plasmônica está na região do visível do espectro eletromagnético.<sup>[7-8]</sup>

A superfície plasmônica é de interesse de pesquisa em vários ramos das ciências, as que se destacam físico, químico e sistema biológicos, sendo explorados por ter potencial em óptica, armazenamento de dados magnéticos ópticos, células solares, sensores biológicos, e outros. Portanto as nanopartículas são de grande interesse atual dos pesquisadores devido as suas propriedades ópticas e eletrônicas e suas aplicações. <sup>[7-9]</sup>

Logo vidros dopados com íons de terras raras e nanopartículas metálicas recebem um interesse porque as nanopartículas podem influenciar nas características espectroscópicas dos íons terras raras. Esse acoplamento dos íons terras raras e nanopartículas tem sido explorado na intenção que o efeito de ressonância plasmônica de superfície das nanopartículas aumente a eficiência da luminescência dos íons. Diversos sistemas vítreos dopados com o érbio e nanopartículas de prata tiveram bons resultados de transferência de energia da superfície de ressonância plasmônica para o íon. <sup>[10-15]</sup>

Portanto o objetivo deste trabalho foi realizar um estudo do vidro cálcio boroaluminato dopado com érbio e prata, investigando a nucleação das nanopartículas metálicas de prata e a transferência de energia do acoplamento do íon de érbio com a prata via espectroscopia de absorção óptica e fotoluminescência.

### Revisão bibliográfica

### 2.1-Vidros

Na sociedade contemporânea os vidros são materiais desenvolvidos para serem utilizados em diferentes circunstâncias e para atenderem diferentes necessidades. Podemos utilizá-los, desde utensílios domésticos como um copo, como decoração em janelas e em dispositivo fotônicos como, por exemplo, amplificadores e chaves ópticas.

Historicamente os primeiros vidros utilizados pelo homem foram os vidros naturais chamados de obsidian e tektites <sup>[16]</sup>, que permitiam que os homens da idade da Pedra o utilizasse como ferramenta para cortes, e para caça colocando em ponta de lança flecha etc. Os homens nesta época sabiam que quando os quebravam esses vidros naturais formavam fraturas conchoidal e afiadas. Esses vidros naturais são formados quando algumas rochas são expostas a uma temperatura elevada e depois resfriadas rapidamente, essas altas temperaturas eram provenientes de incêndios ou erupções vulcânicas.

Os primeiros vidros produzidos pelo homem foi em 8000 a.C<sup>[17]</sup>, pelos fenícios, os quais eram utilizados principalmente por utensílios domésticos e vasos de decoração, esses objetos eram modelados por moldes de areia ou argilas revestida por tecidos ou ataduras, depois com este núcleo enrolavam uma vareta de vidro aquecida até o estado plástico, raspavam a areia ou argila interna e gerava um utensílio oco da forma que desejada, com baixa qualidade e bolhas.

Somente em aproximadamente 200 a.C., na Babilônia e Sidon, desenvolveu-se a técnica da sopragem de vidro <sup>[17]</sup>, na qual utilizando um tubo de metal oco, retira-se uma massa do material do forno em fusão, e soprando na outra extremidade dando formas aos objetos ocos. Na Alexandria (100 d.C.) com a fabricação do vidro incolor introduzindo o óxido de manganês na composição e com o melhoramento dos fornos controlando a atmosfera e as altas temperaturas permitiu assim obter vidro de melhores qualidades.

A Arte do vidro migrou para Europa devido às conquistas do Império Romano de algumas civilizações do Oriente médio e assim aprenderam e aperfeiçoaram as técnicas de artesanato. No ano de 1200 na Alemanha iniciaram as primeiras fabricações de vidro plano, mas o auge dessa era do vidro aconteceu no século XV, com os vidros planos e coloridos devidos às impurezas, muitas vezes propositais, para as construções das janelas das catedrais, palácios, igrejas, etc. <sup>[18]</sup>

Em 1612 Neri faz um resumo para a fabricação de vidros com a publicação famosa chamada de "L'Arte Vetraria" que segundo Michael Cable não passava de uma receita de como fazer vidro sem entendimento dos fenômenos físico ou químico.<sup>[17]</sup>

Durante os séculos XVIII, XIX e XX, com o aumento da demanda da utilização dos vidros em várias áreas, houve um aumento pessoas pesquisando esses materiais, e ficaria inviável escrever toda evolução do vidro durante esses três séculos, por isso a tabela 1 resume os principais destaques segundo o caderno temáticos - química nova na escola (fevereiro 2001)<sup>[17]</sup>.

Data	Estudos e desenvolvimentos
1765	Início da produção do vidro com boa transparência.
1787	Utilização de aparelhos de vidro para estudo das propriedades física dos gases: Lei de Boyle e Charles
1800	Revolução industrial abre nova era na fabricação de vidros. Matérias- primas são usadas pela primeira vez. Vidros com propriedades controladas são disponíveis.
1840	Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para a produção em grande escala, produção de vidros planos.
1863	Processo "Sovay" reduz drasticamente o preço da principal matéria prima para fabricação de vidros: óxido de sódio
1875	Vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss. A Universidade de Jena, na Alemanha, torna-se o maior centro de ciência e engenharia do vidro. A química do vidro está em sua infância.
1876	Bauch & Lomb Optical Company é fundada em Rochester, Nova York.

Tabela 1: principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos 300 anos.<sup>[17]</sup>

	Tem início a fabricação de lentes e outros componentes ópticos.			
1881	Primeiro estudo sobre propriedades-composição de vidros para			
	construção de instrumentos ópticos, tais como o microscópio.			
1886	Desenvolvida por Ashley a primeira máquina para soprar vidros			
1915	A universidade de Sheffiel, na Inglaterra, funda o departamento de			
	tecnologia do vidro, hoje chamado Centro de pesquisa do Vidro.			
1920	Griggith propõe a teoria que permite compreender a resistência dos			
	bulbos de vidros, o que levou ao entendimento e aperfeiçoamento da			
	resistência dos vidros.			
1926	Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de			
	bulbo e invólucros de vidros em grande escala (1000 peças/minuto)			
1932	Zachariasen publica seu famoso trabalho sobre a hipótese de rede			
	aleatória e as regras para formação de vidros no Journal of American			
	Chemical Society.			
1950-1960	A companhia americana Ford Motor Co. funda o principal centro de			
	pesquisa de vidro. A ciência do vidro torna-se a sua maior área de			
	pesquisa			
1960	Turnbull e Cohen propõem modelo para a formação de vidros, baseado			
	no controle da cristalização através da taxa de resfriamento.			
1970	A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica,			
	usando técnica de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e			
	aumentar o sinal de transmissão.			
1984	Marcel e Michel Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros			
	fluoretos em Rennes, na França			

Hoje em dia os pesquisadores apesar de conhecerem outros processos para a fabricação de vidros como, por exemplo, processos químicos, deposição química de vapor, etc. A grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura utilizam os processos tradicionais, de fusão e resfriamento para formação de vidros.

Os primeiros estudos para a compreensão da estrutura dos formadores de vidro começaram em 1830 com Michael Faraday, para tentar definir o material vítreo os conceitos

eram baseados na viscosidade de sólidos, porque os vidros eram produzidos essencialmente por processo de fusão/ resfriamento.<sup>[17]</sup>

Para tentar definir os materiais vítreos vários pesquisadores utilizavam como sinônimos as expressões de sólido amorfo, sólido não cristalino e material vítreo. Em 1996 Gupta com o artigo "Non-Crystalline solids: Glasses and Amorphous solids" <sup>[19]</sup>, onde ele propõe que os sólidos não cristalinos são materiais que apresentam uma rede tridimensional com ausência de simetria como ilustra a figura 1-B (representação bidimencional), onde esses materiais podem ser divididos em duas classes em sólidos amorfos e vidros. A diferença entre os sólidos amorfos e os materiais vítreos seria que os vidros apresentam o fenômeno de transição vítrea, assim separando em dois tipos de materiais tendo diferença no ponto de vista geometria como da termodinâmico.



Figura 1: representação bidimensional de um sólido, A) arranjo simétrico cristalino; B)ausência de simetria amorfo<sup>[17]</sup>

No livro texto do autor J. E. Shelby (2005, pagina 03), <sup>[16]</sup> define o vidro como:

"Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro." Esse fenômeno de transição vítrea é uma faixa de temperatura onde tem o início da relaxação estrutural do material e algumas propriedades como a viscosidade e expansão térmica começam a ter um comportamento diferente do padrão.

Para a produção de vidros o método mais convencional é o de fusão/resfriamento. Esse processo envolve a fusão dos reagentes em altas temperaturas, na qual a massa fundida se comporta estruturalmente semelhante ao líquido e em seguida resfriando rapidamente o material, impedindo que o arranjo estrutural solidifique de forma organizada a longo alcance, um dos parâmetros que podemos pensar para explicar essas passagens de estado é o volume, como ilustra a figura 2.



Figura 2: Diagrama do volume em função da temperatura para o resfriamento do material fundido, mostrando a diferença na obtenção do cristal e do vidro.<sup>[17]</sup>

Considerando o sistema em alta temperatura, acima da temperatura de líquido  $T_L$  (temperatura de fusão), temos uma massa fundida no estado líquido em equilíbrio, se o caminho tomado for de deixar o fundido resfriar lentamente, ele diminuirá o seu volume rapidamente e os átomos se organizarão formando uma rede tridimensional organizada e assim formando um cristal. Por outro lado, se a massa do fundido for resfriada rapidamente, isto é, dando um choque térmico, não ocorre a cristalização e o sistema passa por um estado de líquido metaestável, fazendo com que os átomos percam a mobilidades antes de se ordenarem. Conforme a temperatura diminui de tal forma que a mobilidade atômica dentro

desse líquido metaestável fique limitada, os átomos fixam em suas posições, formando uma rede tridimensional desorganizada a longo alcance.<sup>[16]</sup>

Por definição a temperatura de transição vítrea é a extrapolação das linhas da região do vidro e o liquido metaestável e em seu ponto de intersecção é definida como a temperatura de transição vítrea como ilustra a figura 2.

### 2.1.1. - Vidros Cálcio Boroaluminato (CaBAl)

Nos vidros utilizando o óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como formadores de rede, a maioria da forma estrutural do vidro são anéis boroxol, como foi reportado por Mazzi e Warren <sup>[20]</sup> a partir dos resultados obtidos da técnica de fluorescência de raios-X e confirmados por Konijnendij e Stevel por espalhamento Raman <sup>[21]</sup>. Esses anéis são compostos por três átomos de boro e três átomos de oxigênio, e três átomos de oxigênio fora do anel ligado ao átomo de boro para ligação de outros elementos da rede estrutural, como mostrado a figura 3.

Contudo nos vidros borato podem aparecer diversas estruturas dependendo da sua temperatura de fusão, taxa de resfriamento, e da estequiometria do material. Sendo capaz de formar duas unidades fundamentais BO<sub>3</sub> e BO<sub>4</sub>, por exemplos: pentaborato, tetraborato, anéis e cadeiras de metaborato, grupo diborato, etc. <sup>[21-24]</sup>



Figura 3: Ilustração estrutural do anel boroxol

Com a adição do óxidos CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para formar o vidro cálcio boroaluminato (CaBAl), são provocados modificações na rede estrutural resultando em mudanças nas propriedades do vidro, como por exemplo, temperatura de fusão, coeficiente térmico, mudança na faixa de transição vítrea. Obtendo assim um material com boa combinação físicoquímica, sendo um material promissor para utilização em dispositivos fotônicos, por exemplo, amplificadores ópticos, e também como uso para meio ativo para Laser de estado sólido.<sup>[5, 25]</sup>

### 2.2. - Terras Raras

Os metais de terras raras são um grupo composto de dezessete elementos presentes na tabela periódica recomendado pela Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)<sup>[26]</sup>, quinze elementos da série Lantanídeos (Ln) com número atômico de 57 a 71 (La a Lu), os outros dois membros do grupo IIIB, o escândio (Sc) e o ítrio (Y) com número atômico 21 e 39, respectivamente, adicionados por terem propriedades semelhantes aos elementos da série de lantanídeos.<sup>[26]</sup>

A história dos elementos terras raras inicia-se em 1792, quando o cientista finlandês Johan Gadolin estudou o ytterbite, um mineral pesado e escuro, e identificou um óxido que foi denominado de ítrio, que na época se achava que era um único elemento, mas que hoje sabe que esse mineral é uma mistura de dez outros terras raras.

Com as dificuldades de separação dos elementos de terras raras devido as suas semelhanças físico-químicas somente em 1947 quase 160 anos depois das descobertas de Johan Gadolin conseguiu separar os dezessete terras raras, para melhor entendimento da cronologia da separação desses elementos visto na figura 4.<sup>[27]</sup>

Devida dificuldade de separar esses elementos dos minerais que o contém, essa série foi denominada como terras raras e não por causa da sua raridade de encontrar esses elementos químicos na natureza. A abundância desses elementos são relativamente altas, por exemplo, o túlio (Tm) número atômico 69 o terra rara menos abundante na litosfera é tão comum como o bismuto, e os mais abundantes são os cério (Ce), ítrio (Y), neodímio (Nd) e o lantânio (La).



Figura 4: Cronologia da descoberta dos terras raras.<sup>[27]</sup>

### 2.2.1 - Propriedades Gerais dos Elementos Terra Raras

Os terras raras apresentam distribuição eletrônica similares ao gás nobre Xenônio diferenciando no número de elétrons na camada  $4f^n$ . Para os terras raras, segundo o diagrama de Linus Pauli, a distribuição eletrônica são [Xe]  $4f^ns^2$  e [Xe]  $4f^{n-1}6s^2$ , onde n pode variar de 1 até 14. Todos os terras raras formam cátion trivalentes (R<sup>+3</sup>), porém alguns terras raras

também apresentam íons +II ( $R^{+2}$ ), +IV ( $R^{+4}$ ), porém, menos estáveis do que o cátions trivalentes.

Os terras raras apresentam uma diminuição do tamanho do raio atômico dos átomos e dos íons com o aumento do número atômico, este fenômeno é chamado de contração dos lantanídeos, assim o lantânio (La), com número atômico 57, tem maior raio atômico e o lutécio (Lu), número atômico 71, tem o menor tamanho.<sup>[26]</sup>

Esse fenômeno acontece devido a imperfeição da blindagem dos elétrons por outro dentro da camada 4*f*, por causa das formas dos orbitais, tal que, quando adicionamos elétron a carga nuclear efetiva aumenta, e consequentemente a redução de tamanho atômico.

A tabela 2 mostra as configurações eletrônicas referentes a cada elemento terra rara no estado fundamental.

Elemento	Número atômico	Configuração
Escândio (Sc)	21	$[Ar] 3d^14s^2$
Ítrio (Y)	39	$[Kr] 4d^15s^2$
Lantânio(La)	57	$[Xe] 4f^{0}5d^{1}6s^{2}$
Cério (Ce)	58	$[Xe] 4f^{1}5d^{1}6s^{2}$
Praseodímio (Pr)	59	$[Xe] 4f^36s^2$
Neodímio (Nd)	60	$[Xe] 4f^46s^2$
Promécio (Pm)	61	$[Xe] 4f^56s^2$
Samário (Sm)	62	$[Xe] 4f^66s^2$
Európio (Eu)	63	$[Xe] 4f^76s^2$
Gadolínio (Gd)	64	$[Xe] 4f^75d^16s^2$
Térbio (Tb)	65	$[Xe] 4f^96s^2$
Disprósio (Dy)	66	$[Xe] 4f^{10}6s^2$
Hólmio (Ho)	67	$[Xe] 4f^{11}6s^2$
Érbio (Er)	68	$[Xe] 4f^{12}6s^2$
Túlio (Tm)	69	$[Xe] 4f^{13}6s^2$
Itérbio (Yb)	70	$[Xe] 4f^{14}6s^2$
Lutécio (Lu)	71	$[Xe] 4f^{14}5d^16s^2$

Tabela 2: Configuração eletrônica dos Terras Raras

Devido a sua distribuição eletrônica onde os níveis eletrônicos mais externos estão completos, para os terras raras a sua camada 4*f* estar incompleta tem pouca importância nas propriedades químicas, contudo altera as suas propriedades magnéticas e os espectros eletrônicos. Logo quando formamos os cátions  $R^{+2}$ ,  $R^{+3}$  e  $R^{+4}$ , não estamos alterando a configuração dos elétrons nas camadas mais externas e, sim retirando elétrons da camada 4*f*. Como esses elétrons não participa de modo significante na ligação com a rede estrutural, e de certa forma ele são blindados pelos elétrons das camadas que fazem a ligações com a rede estrutural do material, e com isso seu espectro de absorção e emissão são semelhantes ao de um íon livre, apresentando um caráter de banda estreita e de alta intensidade.

As propriedades magnéticas e os espectros ópticos na região do visível e infravermelho desses íons são atribuídos a transições f-f, essas transições são proibidas, por mecanismo de dipolo elétrico, visto que os estados tem a mesma paridade, e assim violando a regra de seleção de Laporte, no entanto experimentalmente são observados emissões com alta intensidade devido a essas transições.

Em 1962, B.R. Judd <sup>[28]</sup> e G. S. Ofelt <sup>[29]</sup> em trabalhos independentes desenvolveram de maneira empírica um modelo para explicar essas transições eletrônicas dentro da camada 4f para os terras raras trivalentes com base nos espectros de absorção e emissão dos íons, e consequentemente o modelo ficou conhecido como a Téoria de Judd-Ofelt.

A teoria de Judd-Ofelt introduz um conceito de dipolo elétrico forçado, gerado pela pequena perturbação do campo cristalino, essa perturbação causada pelo campo cristalino é o suficiente para ocorrer uma mistura de estado da configuração  $4f^n$  e 5d gerando a mistura de paridade e quebrando a regra de seleção de Laporte.

Na prática a teoria de Judd-Ofelt é usada para determinar um conjunto de parâmetros,  $\Omega_{\lambda}$  ( $\lambda$ =2,4,6), ajustando pelas medidas experimentais de absorção ou emissão, e uma soma mínima da diferença de quadrados com a expressão de Judd-Ofelt. Os parâmetros de Judd-Ofelt obtidos, então podemos encontrar as probabilidades de transições de todos os estados excitados, e a partir dessa probabilidade calculamos o tempo de vida., e a eficiência quântica pode ser analisado pela razão entre o tempo de vida observado e o calculado pela teoria de Judd-Ofelt. <sup>[30]</sup>

Os estados eletrônicos de um átomo ou um íons na notação espectroscópica são dados por:

### <sup>(2S+1)</sup>L<sub>J</sub>,

Na qual (2S+1) representa a multiplicidade do spin do íon, e L é o momento orbital total (L=1, 2, 3, 4, ...) são representados por letras maiúsculas (S, P, D, F G, H, ...), e J é o momento angular total (J=L+S) dado pelo acoplamento spin óbita (LS) conhecido também por acoplamento Russell-Sanders. A figura 5 ilustra a interações atômica e divisões de níveis dos terras raras.

Nessa figura o primeiro termo Ho são as interações dos elétrons com o núcleo, o segundo Hc termo as interações elétron- elétron, Hso é a interação spin-órbita e o último termo Vo é a perturbação criada devido ao campo cristalino.



Figura 5: Divisões dos níveis energéticos atômicos. [25](modificada)

As medidas experimentais de níveis de energia  $4f^n$  dos íons trivalente dos terras raras foram realizados por Dieke e seus colaboradores entre 1950 e 1960 <sup>[31]</sup>, os resultados foram publicados em 1968, onde resumiu os níveis de energia em um diagrama, que ficou conhecido como o diagrama de Dieke. Esse diagrama permite a identificação rápida dos níveis de energia independente da matriz hospedeira que estes terras raras estão inserido, pois a energia varia muito pouco para diferentes matrizes.

Como utilizou como hospedeiro o cristal de LaCl<sub>3</sub>, e este não tinha uma boa transparência na região do ultravioleta, então W. T. Carnall et. al, utilizaram o cristal de LaF<sub>3</sub> devido a sua transparência na região UV e sua boa estabilidade química com o ar, publicado em um relatório em 1977 com o nome de "Blue Report".<sup>[32]</sup>

Em 2005 utilizando os dados de Carnall, P.S. Piejzel e colaboradores <sup>[33]</sup> realizaram simulações de espectros de absorção e emissão e com novos dados, fizeram um diagrama de energia completo das transições do nível  $4f^n$  para a série dos lantanídeos no cristal de LaF<sub>3</sub>, o qual é apresentado na figura 6.



Figura 6: Diagrama de energia 4f<sup>n</sup> completo dos lantanídeos <sup>[28]</sup>

### 2.2.2 - Érbio

O érbio (Er) foi descoberto por Monsander na Suécia em 1960, hoje o érbio é extraído dos minérios monazita, bastnazita e gadolinita, possui número atômico 68 e em seu estado neutro possui a configuração [Xe]  $4f^{12}6s^2$  então no estado trivalente (Er<sup>+3</sup>) a sua configuração eletrônica fica [Xe]  $4f^{11}$  e os elétrons da camada 4f ficam blindados pelas camadas externas  $5s^2 e 5p^6$ .

A figura 7 apresenta os níveis de energia do íon trivalente do érbio representado por Russel-Sanders ( $^{2S+1}L_J$ ), e seu nível fundamental sendo  $^4I_{15/2}$  descrito pelo acoplamento spin-órbita.



Figura 7: Níveis de energia do Érbio trivalente. [34]

Na figura 7 as setas com o sentido para cima representam os principais níveis de energia de excitação para os estudo de érbio, da esquerda para direita são o nível  ${}^{4}F_{7/2}$  (488nm),  ${}^{4}S_{3/2}$  (550nm),  ${}^{4}I_{9/2}(800nm), {}^{4}I_{11/2}(975nm)$ , e as setas com o sentido para baixo representam as emissões, são elas da esquerda para direita  ${}^{4}S_{3/2}$  (550nm) para o nível

fundamental,  ${}^{4}I_{11/2}(975nm)$ , para a  ${}^{4}I_{13/2}(1500nm)$  essa entre níveis intermediário com emissão em 2800nm e a terceira  ${}^{4}I_{13/2}(1500nm)$ , para o nível fundamental  ${}^{4}I_{15/2}$ .

A primeira emissão do fóton em aproximadamente em 550nm, na região do verde no espectro eletromagnético, tendo como maior aplicação combinado com outros emissores de luz para formar a dispositivos a luz branca.

As outras duas emissões do érbio ficam na região do infravermelho e tem interesse em aplicação na medicina (2800nm) e na telecomunicação e armazenamento de dados (1500nm).

Devido à alta absorção da água e da hidroxiapatita na região de 2800nm o laser de érbio é muito utilizado para cirurgias odontológicas, urologia, dermatologia e cirurgia óssea, possibilitando cortes precisos em tecido humano sem a necessidade de anestesia.<sup>[4]</sup>

A emissão em 1500nm coincide com a terceira janela de transmissão de dados de comunicação onde há menor perda de sinal na fibra de sílica de aproximadamente de 0.2 dB/km<sup>[35]</sup>, portanto utilizando essa emissão do érbio como amplificador do sinal das fibras ópticas na telecomunicação de longo alcance.

#### 2.3 - Metais de transição

O grupo dos metais de transição é composto por trinta elementos da tabela periódica, sendo os grupos 1 e 2 dos metais e os grupos de 13 ao 18 dos não metais, segundo a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry<sup>[26]</sup>.

A diferença dos metais de transição para os terras raras são que os metais de transição não têm a camada 5s e 5d totalmente preenchida, assim as transições do níveis d são influenciados diretamente pelo campo cristalino, não tendo a blindagem que ocorre com os terras raras. Logo as suas propriedades espectroscópicas dependem da matriz hospedeira, diferentemente do comportamento espectroscópico dos íons livres que depende essencialmente das interações núcleo-elétrons e elétrons-elétrons. Quando esses metais de transição são inseridos em matrizes vítreas apresentam um efeito de alargamento de banda devido à falta de simetria a logo alcance, e as propriedades espectroscópicas sendo dependente do sítio que a circunda.<sup>[36]</sup>

Os metais de transições apresentam uma faixa ampla de estados de oxidação comparado com outros grupos da tabela periódica, em alguns elementos o estado de oxidação cobre uma faixa de -3 a +7, como por exemplo, o Manganês.

### 2.3.1 - Prata

A prata é um metal de transição com o número atômico 47 e sua configuração eletrônica [Kr]  $4d^{10}5s^1$  e apresenta apenas o estado de oxidação +1, apesar da prata apresentar apenas um estado de oxidação, quando inserida em uma matriz hospedeira vítrea e excitada na região do ultravioleta tem um espectro de emissão que abrange uma larga banda de emissão quase cobrindo todo o espectro visível. <sup>[12,37-39]</sup>

Essa luminescência é devido transição 4d<sup>9</sup>5s para 4d<sup>10</sup>, que são possíveis devido ao acoplamento com a rede estrutural do vidro ou cristal, pois é estritamente para os íons de prata livre, e em particular para os vidros essas bandas de luminescência tende a se alargar devido aos vários sítios em que o íons estão alojados.

As luminescências do íon de prata nos vidros e cristais são pertencentes a três centros emissores, decorrentes dos íons  $Ag^+$  isolado, dos agregados de pares  $Ag^+-Ag^0$  e os pares de  $Ag^+-Ag^+$ , com emissão na região do ultravioleta, no visível aproximadamente em 520nm, e a outra aproximadamente em 600nm do espectro eletromagnético, respectivamente. <sup>[38-39]</sup>

Logo a precipitação dos íons de prata para Ag<sup>0</sup> em matrizes vítreas formando a prata metálica devido à grande mobilidade dos íons de prata com o tratamento térmico e mudando a cor do vidro, dando um tom amarelada ao vidro por causa do efeito da ressonância plasmônica.<sup>[40-41]</sup>

#### 2.4 - Nanopartículas metálica (NP) e ressonância plasmônica

Quando o tamanho de uma partícula metálica é reduzido a poucos nanômetros, as propriedades ópticas e magnéticas são alteradas de comportamento, diferente para metal de grande volume (bulk). O efeito de ressonância plasmônica é uma propriedade óptica de maior destaque de nanoestrutura metálica, é de interesse de diversas áreas de ciência, que vão desde físicos, químicos, cientistas de materiais, e biólogos. As NPs estão sendo explorado potenciais em óptica, armazenamento de dados magnetos-ópticos, microscopia e células solares, além de serem utilizados para a detecção de sensores biologicamente interessantes nas moléculas.<sup>[7, 42]</sup>

Com a nanotecnologia abre a possibilidade de amplificar, concentrar e manipular a luz em nanoescala, superar o limite da difração tradicional óptica, aumentar a resolução e a sensibilidade da óptica de prova.<sup>[9]</sup>

As mudanças ópticas dos metais começam com as densidades de estado de energia que mudam quando saímos da escala atômica para grandes volumes de átomos (bulk), em átomos quando isolados possui níveis eletrônico discretos. Quando temos aglomerados de poucos átomos observamos banda de energia mas, ainda temos uma densidade de energia discreta. Agora para nanopartículas temos as bandas de energias próximas a energia de Fermi, formando naquela região uma densidade de energia contínuo, mas suas extremidades ainda têm níveis de energia discretos. E em grande volume metálico (bulk) os níveis de energia se tornam contínuo, como ilustrado na figura 8.



Figura 8: Densidade de estado energético para materiais metálicos. [36-37]

Com essa diferença das configurações dos níveis eletrônicos, entre grande volume metálico (bulk) e NP interfere diretamente em suas propriedades ópticas e magnéticas. Como para metais a energia de Fermi se encontra no centro da banda de condução, onde a densidade de estados se aproxima do contínuo como nos grandes volumes, é importante uma redução nas dimensões metálicas para que essas modificações eletrônicas sejam observadas, pois os níveis discretos das nanopartículas metálicas se encontram nas extremidades.

E umas das suas propriedades ópticas que tem maior destaque na nanoestrutura metálica é a Superfície plasmônica (SP) ressonante que é a interação da onda eletromagnética

do ultravioleta ao infravermelho, onde é constituído de uma oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução excitados pelo campo eletromagnético da luz, este efeito de ressonância de SP é um fenômeno óptico, dificilmente conseguido por outro processo físico.<sup>[42]</sup>

Como a SP corresponde a interação da NP metálica e o campo eletromagnético da radiação, análise exata da SP implica em resolver as Equações de Maxwell com as condições de contorno apropriadas, mesmo a partícula sendo em escala nanométrica.

Uma NP metálica pode ser descrita como uma estrutura núcleo iônica com os elétrons da banda de condução se movendo livremente dentro da NP (Mar de Fermi). Quando incide luz na partícula, figura 9, o campo eletromagnético exerce uma força nesses elétrons, induzindo que eles se desloquem para a superfície da NP. Como os elétrons estão confinados dentro da NP se cria um dipolo. Este dipolo elétrico gera um campo elétrico oposto ao campo da luz incidente forçando sempre os elétrons voltarem a sua posição inicial como uma força restauradora, a posição de repouso. Quanto maior for o deslocamento dos elétrons maior será o campo dentro da partícula e consequentemente a força de restauração também será maior. A situação pode ser similar a um oscilador harmônico linear, quanto maior a distância do ponto de equilíbrio maior será a força de restauração.

Tecnicamente não podemos observar diretamente os movimentos dos elétrons para determinar suas amplitudes de oscilações. Mas como suas oscilações implicam em um aumento da energia cinética e do campo eletrostático que estão associadas aos movimentos do dipolo elétrico. Portanto, com a interação da radiação incidente na NP para excitar a SP, a intensidade da radiação incidente diminui parcialmente devido a interação dos campos entre a luz incidente e o dipolo induzido na NP. Quanto maior forem as oscilações dos elétrons na NP, maior será a extinção da radiação incidente, de modo que o espectro de absorção óptico permite observar extinção da radiação incidente devido a excitação da SP nas NP.



Figura 9: Esquema de oscilação do plasmon na nanoesfera metálica. [6](modificado)

### 2.4.1. - Teoria de Mie – seção de choque de extinção

O estudo científico da Superfície Plasmônica em nanopartículas começou em 1908 com o cientista alemão Gustav Mie, que resolveu o problema de espalhamento, absorção e a sua polarização, para partículas esféricas menores do que o comprimento de onda, pelo menos uma ordem de grandeza, conseguindo assim explicar todos os fenômenos ópticos que tinham observados para coloides metálicos. <sup>[43]</sup>

Gustav Mie ao tentar explicar as cores em uma solução contendo partículas de ouro, resolveu as equações de Maxwell para partículas esféricas submetidas a um campo eletromagnético. Mie com as condições de contorno apropriadas e supondo que as nanopartículas eram esféricas e não interagentes, conseguiu a solução exata para NP, como o método matemático implica na solução das funções de Bessel, na época Mie aproximou as funções para os três primeiros termos, hoje com a ajuda computacional temos a solução exata, a sua secção de extinção da teoria de Mie é dada pela equação 1.

$$\sigma_{ex} = \frac{2\pi}{|k^2|} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \cdot Re[a_l + b_l]$$
(1)

na qual,  $k = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_m}$ , com  $\lambda$  sendo o comprimento de onda da luz incidente e  $\varepsilon_m$  é a função dielétrica do meio onde a NP está inserida. Os coeficientes de espalhamento a<sub>l</sub> e b<sub>l</sub> são dados em termos da funções de Bessel, e a onda eletromagnética espalhada é a junção dos chamados modos normais eletromagnético, e a extinção da luz depende desses modos normais que são dependentes do tamanho da NP, índice de refração da NP e do meio que está inserida.

Uma aproximação muito utilizada é quando o raio da NP é muito pequeno comparado com o comprimento de onda da luz incidente ( $R << \lambda$ ), essa aproximação ficou conhecida

como aproximação de dipolo ou quase-estático, neste caso o campo dentro da partícula pode ser considerado constante, então a partícula se comporta como um dipolo elétrico uniforme, e esta aproximação dipolo ou quase-estástica é obtida fazendo que x seja pequeno o suficiente, assim na equação 1 podemos considerar apenas l=1, assim a série dos modos normais resulta somente no primeiro termo.

$$a_1 = -i\frac{2x^3}{3}\left(\frac{y^2 - 1}{y^2 + 2}\right) + O(x^5)$$
<sup>(2)</sup>

$$b_1 = -i\frac{x^5}{45}(y^2 - 1) + O(x^7)$$
(3)

Na qual, x = kR, onde R é o raio da NP, com  $\lambda$  sendo o comprimento de onda da luz incidente e  $\varepsilon_m$  é a função dielétrica do meio e  $\varepsilon_p$  é a função dielétrica da NP, assim a equação 1 torna-se:

$$\sigma_{ex} = \frac{6\pi R^2}{x^2} Re\left\{-i\frac{2x^3}{3}\left(\frac{y^2-1}{y^2+2}\right)\right\}$$
(4)

Utilizando a propriedade Re{iz}=Im{z} dos números imaginários onde z=ia+b, onde a e b são números reais, a equação 4 fica:

$$\sigma_{ex} = \frac{4\pi R^2}{x^2} Im\left\{x^3\left(\frac{y^2-1}{y^2+2}\right)\right\}$$
(5)

Supondo que o meio onde estão inseridas as NPs seja transparente para  $\lambda$ , implica que a parte imaginaria do índice de refração do meio é nula, isto é,  $n_m = \sqrt{\varepsilon_m}$ , logo o coeficiente de extinção fica

$$\sigma_{ext} = 4\pi x R^2 Im\left\{\left(\frac{y^2 - 1}{y^2 + 2}\right)\right\}$$
(6)

Substituindo x e y na equação 6 e definindo que  $\varepsilon_{p=} \varepsilon_{1+} \varepsilon_2$  temos que o coeficiente de extinção de Mie para uma aproximação quase-estática é dado pela equação 7.<sup>[7]</sup>

$$\sigma_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_1^2}$$
(7)

Observando a equação 5 para que haja a maior extinção da luz  $\varepsilon_1(\omega)_{=}-2\varepsilon_m$  essa é a condição de ressonância ou condição de Fröhlich. <sup>[42]</sup> E para a aproximação quase-estática o
coeficiente de extinção é igual ao coeficiente de absorção, isto é, que o espalhamento da luz devido a NPs são muito pequenos.<sup>[42]</sup>

Segundo a teoria de Drude para elétrons livres dada pela equação 8 e a teoria de Mie podem explicar o pico de absorção da luz devido á superfície de ressonância plasmônica.

$$\varepsilon_m(\omega) = 1 + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 - i\omega\tau)} \tag{8}$$

Na qual,  $\tau$  é a constante de relaxação,  $\omega_p^2 = (N_e e^2)/(\varepsilon_0 m)$ , é a frequência de oscilação da ressonância plasmônica (N<sub>e</sub>, *e* e m são o número, a carga e a massa dos elétrons, respectivamente,). Segundo Kreibig e Doyle o tempo de relaxação da ressonância plasmônica pode ser substituído pelo tempo de colisões dos elétrons, fica em função do diâmetro da partícula e a velocidade de Fermi (v<sub>f</sub>=1,39X10<sup>8</sup>cm/s).<sup>[44]</sup>

$$\tau_c = \frac{2R}{v_f} \tag{9}$$

Pela aproximação utilizando a teoria de Mie e Drude, a largura a meia altura (FWHM) da banda de extinção na condição de ressonância plasmônica é dado por  $\Delta \omega_{1/2} = 1/\tau_c$ , utilizando a equação 9 podemos estimar o tamanho da nanopartícula através do raio R pela equação:

$$2R = \frac{v_f}{\Delta \omega_{1/2}} \tag{10}$$

# 2.5. - Luminescência acoplada ao plasmon

É conhecido da fotofísica que a energia eletrônica de um doador excitado pode transferir para um aceitador próximo sem a necessidade de onda eletromagnética, a interação dos íons e moléculas emissores de luz e dos ressonância plasmônica da nanopartícula em um material se dá o nome de luminescência acoplada ao plasmon, essas interações nem sempre acarretaram em um aumento ou diminuição de emissão. Devido à complexidade do problema físico envolvido é difícil prever se a interação da nanopartícula com os íons emissores de luz aumentará a sua eficiência. A solução matemática é descrita pelas leis de Maxwell para o eletromagnetismo clássico e a teoria de Mie.<sup>[45-46]</sup>

Existem dois os processos para o melhoramento da luminescência proveniente da ressonância plasmônica da nanopartícula metálica. A primeira seria a mudança do campo

elétrico localizado devido aos dipolos ou multipolos induzido pela onda eletromagnética incidente e assim intensificando a excitação dos emissores as seu redor. Entretanto na condição de ressonância a extinção da luz devido ao campo elétrico é muito maior do que sua seção de choque física, a figura 10 mostra a secção transversal de extinção de vários elementos químicos em função do comprimento de onda para NP de 10nm. Para NP de metais como a prata, ouro e cobre, a secção transversal de extinção pode ser 10 vezes a sua secção geométrica, com isso a SP das NPs são capazes de absorver e espalhar fótons mesmo longe da sua posição física. <sup>[47-48]</sup>



Figura 10: Secção transversal de extinção em função do comprimento.<sup>[4]</sup>

A segunda método de melhorar a eficiência intensidade de luminescência por acoplamento seria a transferência direta de energia, isto é, a transferência de energia ressonante das nanopartículas para os centros emissores. <sup>[48]</sup> Visto que seja por transferência direta de energia ou pelo campo induzido na ressonância um dos fatores que determina o aumento ou a redução da intensidade de luminescência são as distâncias entre as nanopartículas e os íons e moléculas emissores. Assim há uma distância limite de aproximação entre a nanopartícula e o centro emissor para que haja uma melhora na intensidade, esta distância é de aproximadamente 6nm conforme aumenta ou diminui está distância a intensidade tente a diminuir. <sup>[45,49]</sup>

# 2.6. - Método de nucleação de nanopartículas

Com o desenvolvimento da nanotecnologia nas últimas três décadas e por apresentar aplicações em diversas áreas das ciências, neste período foram desenvolvidas várias técnicas para a formação de nanopartículas, por exemplo, a técnica de tratamento térmico, laser de altas energias, técnica do sol gel, e outras.<sup>[51-53]</sup>

Apesar de várias técnicas para obtenção das nanopartículas essas técnicas podem ser descritos por duas categorias: *Top-down ou Botton–up*. O primeiro processo tem como início o material a granel (bulk) e reduzindo essas matérias para nanopartículas através de processo físicos e químicos, se o segundo processo tem como partida átomos e moléculas para obter nanopartículas como ilustra a figura 11.



Figura 11: Ilustração dos processos Top-Down e Botton-up para formação de nanopartículas. [48]

As nanopartículas em geral tendem ao formato esférico por ser uma situação de menor energia, para nucleação de outras formas geralmente depende de uma interferência externa, onde o interesse de obter outras formas seria para deslocar a banda de absorção no espectro eletromagnético, a figura 12 mostra a dependência da banda de extinção em função da geometria da nanopartícula de prata, para as NPs com geometria esférica tem a extinção da luz na região do azul, as de forma de pentágono extingue a luz na região do verde, e a de geometria triangular tem a banda de absorção na região do vermelho no espectro eletromagnético. <sup>[54]</sup>



Figura 12: Dependência da banda de extinção em função da geometria da nanopartícula de prata.<sup>[49]</sup>

Para a nucleação das nanopartículas nas amostras deste trabalho foi partindo do processo *Botton-up* via tratamento térmico em vidro dopado com prata, no qual o controle das dimensões e distribuição das NPs, são definidos pelas condições de tratamento, como o tempo de tratamento e a temperatura de tratamento sem que interfira na qualidade óptica do vidro.

A figura 13 ilustra o nitrato de prata como reagente para formação do íon de prata no vidro com a fusão do vidro, e em seguida o tratamento térmico como energia de ativação para a nucleação das NPs no vidro. De modo a prata tem grande mobilidade em matrizes vítreas sendo capaz de gerar diferentes tamanhos de NPs e formação de agregados de íons de prata.<sup>[41]</sup>



Figura 13 : Processo de nucleação da NPs de prata. [35]

# Capitulo 3

# Metodologia

### 3.1 - Método de preparação de amostras

As amostras para a realização deste trabalho foram produzidas na Universidade Federal do Maranhão (UFMA) na cidade de Imperatriz, no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF).

Os reagentes utilizados para a fusão foram adquiridos da empresa SIGMA-ALDRICH<sup>[55]</sup> com o grau de pureza igual ou superior a 99%. A figura 14 mostra o diagrama de bloco com a sequência das etapas da produção e preparação das amostras.



Figura 14: Etapas da produção das amostras.<sup>[50]</sup>

A estequiometria dos vidros cálcio boroaluminato está representada na equação 11, os reagentes precursores foram pesados em um abalança analítica de precisão de 0,01mg para dar a porcentagem em mol e misturada para a homogeneização em almofariz de ágata.

$$[28,82 - (x + y)]CaO + 51,46B_2O_3 + 10,54Al_2O_3 + 9,18CaF_2 + xAgNO_3 + yErO_3$$
(11)

Na qual os valores de x e y são para amostras dopadas e codopadas, o valor de x foi fixado em 1,27% mol, que em porcentagem em massa é igual a 3%, essa quantidade de nitrato de prata foi escolhida devido ao trabalho de Tese do Marcelo Sandrini <sup>[56]</sup>, que para essa porcentagem obteve-se o maior controle de nucleação de NP, Acima dessa porcentagem a banda de extinção da ressonância plasmônica já se apresenta no tratamento térmico para a remoção do estresse mecânico do vidro.

As fusões das amostras foram realizadas em um forno com atmosfera não controlada e elevada a temperatura 1200°C e mantida por duas horas para melhor homogeneização dos reagentes, em seguida feito o choque térmico para formação do vidro em um molde préaquecido a 500°C e tratada por quatro horas na temperatura de 550°C para eliminar as tensões mecânicas das amostras. Depois as amostras foram cortadas e polidas em fatias de aproximadamente 2mm de espessura.

A tabela 3 apresenta a composição percentual em mol das amostras onde o percentual da prata foi mantido fixo, como mencionado acima, e a do terra rara érbio variando de 0,25% a 1% em mol.

	CaO	<b>B</b> <sub>2</sub> <b>O</b> <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Amostra	(mol%)	(mol%)	(mol%)	(mol%)	(mol%)	(mol%)
CaBAl_1	28,82	51,46	10,54	9,18	-	-
CaBAl_2	27,55	51,46	10,54	9,18	1,27	-
CaBAl_3	27,3	51,46	10,54	9,18	1,27	0,25
CaBAl_4	27,05	51,46	10,54	9,18	1,27	0,5
CaBAl_5	26,55	51,46	10,54	9,18	1,27	1
CaBAl_6	28,57	51,46	10,54	9,18	-	0,25
CaBAl_7	28,32	51,46	10,54	9,18	-	0,5
CaBAl_8	27,82	51,46	10,54	9,18	-	1

Tabela 3: Composição percentual das amostras em mol.

O tratamento térmico das amostras para a nucleação das nanopartículas foram estipulados por um tempo de três horas, visto que foram feitos tratamentos mais longos mas não teve muita melhora na nucleação, e também de acordo com trabalho do Marcelo Sandrini<sup>[56]</sup> o tempo de tratamento de três horas teve o melhor controle de formação de nanopartículas no vidro de cálcio boroaluminato codopados com európio.

Os tratamentos térmicos foram feitos abaixo da temperatura de transição vítrea para manter a qualidade óptica dos vidros, as temperaturas utilizadas foram 580, 585, 590 e 600°C, visto que a temperatura de on-set da transição vítrea para essa porcentagem de dopante não se altera (aproximadamente em 610<sup>o</sup>C) do valor encontrados em outros trabalhos com a mesmo vidro.<sup>[25,56]</sup> A figura 15 mostra o resultado da medida de análise térmica diferencial (DTA) para a amostra Cabal 5 da tabela 3 o qual seria a que mais difere da base, podemos garantir que o tratamento térmico nas temperaturas escolhidas não ocorrerá a cristalização do vidro estudado.



Figura 15: Análise térmica diferencial (DTA) para a amostra Cabal dopada 1,27% AgNO3 e 1% Er2O3 em mol

Para todas as amostras tratadas foi deixado um pedaço sem tratamento térmico como referência. A figura 16 mostra a fotografia das amostras tratadas, onde é visível que as amostras dopadas com prata apresentam um tom amarelado devido à presença da banda de extinção de luz entre o UV e o VIS referente a ressonância das NPs metálicas e as amostras dopadas com érbio na cor de rosa devido à forte absorção na região do verde.

Amostras	STT	580°C	585°C	590°C	600°C
CaBAl_1	Base	Base	Base	Base	Base
CaBAI_2	Ag	Ag	Ag	Ag	Ag
CaBAl_3	AE0.25Er	<u>Ag0,25Er</u>	Ag0,25Er	Ag0.25Er	Ag0.25Er
CaBAl_4	Az0,5Er	Ag0,5Er	Ag0,5Er	Ag0,5Er	Agu,5Er
CaBAl_5	AglEr	AglEr	AglEr	AglEr	AglEr
CaBAl_6	0.25Er	<u>0,25Er</u>	0,25Er	0,25Er	0,25Er
CaBAI_7	<u>0.5Er</u>	<u> ŷ,5Ēr</u>	0.5Er	<u>0,5Er</u>	0,5Er
CaBAI_8	iEr	<u>1Er</u>	IEr	<u>IEr</u>	IEr

Figura 16: Fotografia das amostras.

### 3.2 - Técnicas de caracterização

### 3.2.1 - Absorção óptica

Os espectros de absorção óptica foram realizados no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) na Universidade Estadual de Maringá (UEM), os espectros foram realizados no modo de transmitância em um espectrofotômetro UV/VIS/NIR da marca Perkin Elmer modelo Lambda 1050, no intervalo de 200nm a 1800nm com o passo de 1 nanômetro.

# 3.2.2 - Fotoluminescência

Para estudar a fotoluminescência dos vidros dopados com a prata utilizamos uma lâmpada de xenônio para a excitação, como mostra a figura 17. O comprimento de onda de excitação foi selecionado por um monocromador da Newport Cornerstone 260 modelo 77778, e logo na saída do monocromador um conjunto de lentes para ajustar o foco na amostra antes da amostra há um chopper para modular o feixe em 14Hz. Para obter o espectro foi utilizado uma fibra óptica em 90 graus com o feixe incidente, após a fibra outro monocromador Newport Cornestone 260 modelo 74125 para montar o espectro, onde era detectado por uma

fotomultiplicadora e acoplado ao lock-in da Stanford modelo SR830, para a aquisição, e os dados armazenados no computador.



Figura 17: Ilustração da montagem experimental para as medidas de fotoluminescência utilizando a lâmpada de Xe para excitação

Para a correção das diferenças de intensidade da lâmpada de excitação espectros de luminescência das amostras foram normalizados pela intensidade da lâmpada para a fonte em 350W. A figura 18 mostra a intensidade da lâmpada para cada comprimento de onda.



Figura 18: Intensidade da lâmpada de Xe para cada comprimento de onda de excitação

Para os espectros de luminescência das amostras dopadas com érbio e prata, o setup utilizado está representado na figura 19. Para excitar as amostras foi utilizado um Laser de Argônio em três comprimentos de onda 488nm, 364nm e 351nm, e também o espectro de luminescência do material foi coletada a 90 graus, só que em vez da fibra óptica foi utilizado um conjunto de duas lentes para guiar o feixe eletromagnético para o monocromador modelo 77778. Para região do ultravioleta e visível foi utilizado como sensor a fotomultiplicadora, e na região do infra vermelho foi utilizado o sensor de InGaAs, e acoplado um Peltier para manter a temperatura em 20°C, e um fator de ganho.



Figura 19: Ilustração da montagem experimental para as medidas de fotoluminescência utilizando o laser de Argônio para excitação

# Capitulo 4

# **Resultados e discussões**

# 4.1 - Absorção óptica

### 4.1.1 - CaBAl dopado com prata

A figura 20 mostra os coeficientes de absorção óptica ( $\beta$ ) em função do comprimento de onda, para a região de 200 a 500nm (UV-vis) do vidro base e do vidro dopado com prata. Como podemos observar, para ambos espectros, na região acima de 350nm a absorção óptica é muito pequena, o que reflete a larga janela de transmissão do vidro CaBAI, a qual se estende até a região do infravermelho próximo.

Para comprimentos de onda menores que 350nm observamos um aumento significativo na absorção óptica para o vidro base, o qual é característico de transição na banda de condução para a banda de valência. Assim, a partir do espectro de absorção óptico podemos estimar o "Band Gap" ( $E_{opt}$ ) do material utilizando o modelo proposto por Tauc e colaboradores. <sup>[57-58]</sup>

$$(\beta h\nu)^m = C(h\nu - E_{opt}), \tag{11}$$

no qual hv é a energia do fóton incidente, C é uma constante e m assume os valores 2 ou  $\frac{1}{2}$  para gap direto e indireto, respectivamente.

Para o vidro estudado neste trabalho o melhor ajuste foi obtido com m = 2, o que corresponde ao gap direto, cujo resultado é mostrado no detalhe da figura 20. Utilizando este procedimento o "Band Gap" estimado para o vidro base foi de  $3,63\pm0,02eV$ , o que é consistente com resultados encontrados na literatura para outros vidros da família CaBA1. <sup>[59-60]</sup>

Realizando o mesmo procedimento para o vidro dopado com Prata o valor do "Band Gap" estimado foi de 3,62±0,02eV, o qual é essencialmente o mesmo que o obtido para o vidro base, como mostrado no detalhe da figura 20. Portanto, podemos inferir que a inclusão da Prata não altera a estrutura de bandas do vidro, indicando que a mesma é incorporada ao sistema como um dopante, e não como formador ou modificador de rede. Assim, alterações que possam ser observadas no espectro óptico podem ser atribuídas aos íons (ou agregados de íons) de Ag.

Na figura 20, na região do ultravioleta (abaixo de 300nm), observa-se que as amostras não seguem o mesmo comportamento, o vidro dopado com prata apresenta um aumento na densidade óptica comparada com a base. Esta diferença é claramente observada quando subtraímos o coeficiente de absorção do vidro base do obtido para a amostra dopada com Ag, como mostrado no gráfico da figura 21.



Figura 20: Coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda para o vidro CaBAl base e dopado com Ag na região do ultravioleta-visível. Detalhe: Gráfico de Tauc considerando gap direto utilizado para estimar o "Band Gap" das amostras



Figura 21: Diferença entre os coeficientes de absorção óptica da amostra CaBAl\_Ag e CaBAl. Detalhe: Segunda derivada da diferença dos coeficientes de absorção em função do comprimento de onda.

A figura 21, mostra uma estrutura complexa de bandas de absorção na região do Ultravioleta, que se estende desde 200 até 350nm. Utilizando o método da segunda derivada<sup>[61]</sup> podemos identificar a presença de pelo menos duas bandas com máximos em 260nm e 230nm, correspondentes aos mínimos da segunda derivada, como indicado no detalhe da figura 21.

Bandas de absorção ópticas nesta região espectral (entre 200 e 300nm) têm sido obtidas para outros sistemas vítreos dopados com Prata<sup>[62-64]</sup> e tem sido consideradas assinatura da transição  $4d^95s^1 ({}^3D_{1-3}) \rightarrow 4d^{10} ({}^1S_0)$  do íon Ag<sup>+</sup>. Esta transição é considerada proibida pelas regras de seleção da mecânica quântica para o íon livre, no entanto quando em vidros e cristais, a interação com o campo cristalino e/ou a interação spin – orbita removem a degenerescência dos estados de Russell–Saunders e as transições  ${}^3D_j \rightarrow {}^1S_0$  podem ser observadas. <sup>[64]</sup>

Este resultado mostra a incorporação dos íons de  $Ag^+$  na matriz metálica, e assim podemos iniciar os tratamentos térmicos visando que os mesmos se agreguem formando as nanopartículas de prata metálica ( $Ag^0$ ).

De maneira que foram testados vários tratamentos térmicos, com diferentes temperaturas e diferentes tempos de tratamento como mencionado no capitulo anterior, visando obter homogeneidade, qualidade na transmissão óptica e a nucleação das NPs.

A figura 22 apresenta os espectros de absorção óptica das amostras dopadas com prata após os tratamentos térmicos de 3 horas com temperaturas de tratamento entre 580°C e 600°C, na qual podemos observar a banda de absorção com máximo próximo a 420nm, característica de nanopartículas de prata metálica (Ag<sup>0</sup>). <sup>[7,40,65]</sup>

Como é possível observar para tratamento térmicos com temperaturas maiores que 585°C, em atmosfera inerte, a intensidade do pico de absorção permanece praticamente constante, o que indica que temos uma saturação para a precipitação dos íons de Ag<sup>+</sup> para a formação das nanopartículas Ag<sup>0</sup>.



Figura 22: Coeficiente de absorção óptico para amostras CaBAl Ag sem tratamento térmico (STT) e após tratamento térmico por 3 horas em atmosfera inerte nas temperaturas 580, 585, 590 e 600°C

Para análise do desenvolvimento da nucleação das nanopartículas metálicas de prata, três parâmetros para o pico de absorção das curvas de absorção óptica foram estudados, área sob a curva, comprimento de onda para o pico máximo de absorção, e a largura a meia altura.

A figura 23- a, mostra que a área sob a curva inicialmente aumenta com o aumento da temperatura de tratamento, apresentando um máximo para a amostra com tratamento térmico de 585°C e tende a diminuir para temperaturas maiores. Frisando que a intensidade de extinção da luz está relacionada com a concentração de nanopartículas metálicas no volume da amostra este resultado mostra que para as amostras de CaBAl Ag a quantidade das amostras de nanopartículas é maximizada nesta temperatura.

Na figura 23- b na qual mostramos o comprimento de onda para o máximo do pico  $(\lambda_{pico})$  de absorção para cada tratamento, também temos o mesmo comportamento uma crescente de 580°C a 585°C com máximo próximo ao comprimento de onda do pico em 421nm e depois decresce de 590 a 600°C.



Figura 23: a) área da curva; e b) comprimento de onda para o pico máximo de absorção (λ<sub>pico</sub>); em função da temperatura de tratamento térmico

Este comportamento do comprimento de onda para o pico de máxima absorção pode ser atribuído a dois efeitos: (i) variação do diâmetro ou (ii) mudança na forma das nanopartículas metálicas de Ag.<sup>[66-67]</sup>

É bem conhecido da literatura<sup>[66-68]</sup> que, para nanopartículas esféricas, o comprimento de onda do máximo de absorção aumenta com o diâmetro médio da nanopartícula. Assim, o tamanho médio das nanopartículas deveria seguir o comportamento apresentado por  $\lambda_{pico}$ mostrado na figura 23, ou seja, deveria apresentar um máximo para o tratamento térmico em 585°C, e diminuir para temperaturas maiores. No entanto, com o aumento da temperatura de tratamento térmico espera-se aumentar a mobilidade dos íons Ag<sup>+</sup> na matriz vítrea, o que deveria aumentar a probabilidade de formação de agregados metálicos e consequente aumento das nanopartículas, o que não concorda com o resultado de  $\lambda_{pico}$ .

Com relação a forma, para nanopartículas não esféricas o máximo do pico desloca-se para comprimentos de onda maiores. <sup>[62,69-70]</sup> Com o aumento da temperatura de tratamento

térmico (maior mobilidade na matriz) espera-se a formação de nanopartículas mais simétricas (mais esféricas) o que resulta na diminuição do valor para  $\lambda_{pico}$ , como observado na figura 23.

Podemos estimar o tamanho médio das nanopartículas utilizando a relação da largura a meia altura da banda de absorção óptica da ressonância plasmônica, com a velocidade de Fermi<sup>[44]</sup>. Para determinar a largura a meia altura da banda de extinção da luz da ressonância plasmônica, utilizamos mais uma lorentziana para representar a banda de absorção referente as nanopartículas e uma função gaussiana para representar a banda de absorção referente ao band gap do vidro cálcio boroaluminato. Para utilizar diretamente a relação dada pela equação 10 ajustamos os espectros de absorção em função da frequência angular como mostra a figura 24.

A largura a meia altura e o diâmetro médio estimado para as nanopartículas são mostrados na tabela 4. Na qual observamos que o diâmetro médio das nanopartícula cresce com aumento da temperatura de tratamento térmico variando de 2,96 nm de diâmetro para a amostra tratada em 580°C a 3,34nm a tratada em 600°C.



Figura 24: Ajuste do pico associado a ressonância plasmônica das nanopartículas de Ag nos espectros de absorbância para as amostras de CaBA1\_Ag com tratamento térmico por 3horas nas diferentes temperaturas. Δω : largura a meia altura do pico de ressonância plasmônica

Temperatura (°C)	$\Delta\omega(x10^{14}s^{-1})$	Diâmetro (nm)	
	(±0,04)	(±0,03)	
580	4,70	2,96	
585	4,58	3,04	
590	4,38	3,18	
600	4,16	3,34	

Tabela 4: Largura a meia altura do pico de ressonância plasmônica e diâmetro médio estimado para as nanopartículas.



Figura 25: Diâmetro médio das nanopartículas de Ag<sup>0</sup> em função da temperatura de tratamento térmico para as amostras de CaBAl\_Ag

Como discutido anteriormente, com o aumento da temperatura aumenta a mobilidade dos íons de Ag<sup>+</sup> levando a um aumento no tamanho das nanopartículas metálicas, em acordo com o observado do o diâmetro médio mostrado na figura 25.

A figura 25 mostra inicialmente uma taxa de crescimento mais acentuada com uma tendência de saturação para a temperatura mais elevada (600°C). Este resultado, associado ao comportamento observado para  $\lambda_{pico}$ , indicam que o tamanho das nanopartículas metálicas aumenta proporcionalmente com a temperatura de tratamento e tendem a ficarem mais esféricas. Para confirmar esta hipótese faz-se necessário uma medida direta das nanopartículas

usando, por exemplo, microscopia de transmissão eletrônica, o que não foi possível de ser realizado até o momento, e será tema de trabalhos futuros.

# 4.1.2. - CaBAl dopado com érbio

A figura 26 mostra o espectro de absorção óptica dos vidros CaBAL dopados com érbio, com concentração de érbio variando de 0, 0,25, 0,50 e 1,00 mol% no intervalo de 200 nm a 1800nm. As bandas de absorção são características do  $Er^{+3}$  atribuídas às transições do nível fundamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> para outros níveis eletrônicos excitados dentro da camada 4f, ou seja, são transições eletrônicas dentro da camada 4*f*-4*f*. Na região do visível temos nove picos de absorção referente aos níveis excitados <sup>4</sup>G<sub>9/2</sub> (365nm), <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> (378nm), <sup>2</sup>H<sub>9/2</sub> (407nm), <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> (442nm), <sup>4</sup>F<sub>5/2</sub> (451nm), <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> (488nm), <sup>2</sup>H1<sub>1/2</sub> (521nm), <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> (543nm), <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> (651nm) e três picos de absorção no infravermelho referente aos níveis <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> (795nm), <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> (975nm) e <sup>4</sup>I<sub>13/11</sub>(1529nm). <sup>[10,14]</sup>



Figura 26: Espectros de absorbância para CaBAl dopado com diferentes concentração de  $Er^{+3}$ . Detalhe: Área da banda e 1500nm em função da concentração de  $Er^{+3}$ .

No detalhe da figura 26 na qual mostramos a área da curva de absorção óptica do nível de energia  ${}^{4}I_{13/2}$  (1529nm) em função da concentração de Er, verificamos a eficácia da dopagem do Er $^{+3}$  devido a linearidade apresentada, comprovando assim a incorporação do dopante à matriz vítrea.

### 4.1.3. - CaBAl codopado com Er e Ag

As figuras 27 (a-c) mostram os espectros de absorbância entre 300 e 850nm, em ênfase na região de ressonância plasmônica das nanopartículas de prata, das amostras codopadas com prata e com 0,25%, 0,50% e 1,00% em mol de érbio para os diferentes tratamentos térmicos.

Análogo ao observado para as amostras dopadas apenas com Er, observa-se picos estreitos e bem localizados, atribuídos às transições 4f-4f do Er<sup>3+</sup>, cuja intensidade é proporcional a concentração de Er.

Verifica-se também que, apesar da grande absorção do érbio, em contraste com os dados da literatura onde muitos autores reportam que não observam a extinção da luz devido à ressonância plasmônica quando a base são codopadas com érbio e prata.<sup>[71-73]</sup>

Como observado anteriormente, para o vidro dopado apenas com a prata (Figura 23(a)) o pico associado à banda de extinção da luz das nanopartículas, inicialmente aumenta com o aumento da temperatura de tratamento, mas diminui para temperaturas mais altas (600°C).

Por outro lado, para as amostras codopadas com érbio e prata a intensidade deste pico mostra um mínimo para a temperatura de tratamento de 585°C e um aumento significativo para a temperatura mais alta.

Esta diferença de comportamento pode ser mais claramente observada quando comparamos a intensidade do pico normalizada pela intensidade na temperatura de 580°C, a qual é mostrada na figura 28.



Figura 27: Espectro de absorbância para as amostras CaBAl codopadas com Ag e 0,25% (a), 0,50% (b) e 1,0% (c) de Er para as diferentes temperaturas de tratamentos térmico.



Figura 28: Intensidade do pico de ressonância plasmônica normalizada pelo valor da intensidade do pico para a amostra tratada em 580°C, na qual comparamos o comportamento da amostras dopada com prata (CaBAl\_Ag) e das codopadas com Ag e Er (CaBAl\_Ag\_xEr). A linha tracejada é a média dos valores para as amostras co-dopadas e a região hachurada representa o desvio padrão.

Cabe ressaltar que foi observado somente variação na intensidade e não deslocamento da banda de absorção, o máximo da banda de ressonância plasmônica permaneceu em 423nm, isso sugere que houve um aumento de nucleação das nanopartículas e não uma mudança de forma ou tamanho das mesmas

# 4.2. - Fotoluminescência

#### 4.2.1 - CaBAl dopado com prata

A figura 29 mostra os espectros de luminescência para diferentes comprimentos de onda de excitação utilizando a lâmpada de xenônio, para a amostra do vidro dopado com prata sem tratamento térmico, onde podemos observar duas bandas de luminescência uma com o máximo aproximadamente em 450nm e outra com o máximo em 480nm referentes aos pares de prata  $Ag^+ - Ag^0 e Ag^+ - Ag^+$ , respectivamente. <sup>[38-39]</sup>

Observamos que a região de comprimentos de onda utilizados para excitação (de 310nm a 370nm) corresponde ao final da banda de absorção óptica para os íons de Ag<sup>+</sup>, como

é mostrado na figura 22. Assim a intensidade (ou a área) da emissão diminui com o aumento do comprimento de onda, seguindo o comportamento da absorção óptica. Deste modo, esperase que esta emissão aumente significativamente para comprimentos de onda de excitação menores, para os quais a absorção é muito maior. Infelizmente não foi possível checar esta hipótese devido a nossa limitação experimental. No entanto, este resultado está em acordo com a literatura, onde encontramos trabalhos que mostram que a melhor eficiência para as luminescências dos agregados de prata foi obtida com excitação em 295nm.<sup>[38-39]</sup>

Ressaltamos que para essa amostra é possível detectar a luminescência com excitação até 390nm, como é mostrado no detalhe na figura 29, no qual destacamos o aparecimento de um pico em 550nm que também é associado aos pares de prata  $Ag^+$  -  $Ag^+$ . <sup>[38-39]</sup>



Figura 29: Espectros de luminescência para CaBAl\_Ag sem tratamento térmico com diferentes comprimentos de onda de excitação

A figura 30 mostra o espectro de luminescência, com excitação em 310nm, para a amostra CaBAl\_Ag com tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, onde observamos a diminuição na intensidade de luminescência com o aumento da temperatura de tratamento.

No detalhe da figura 30 mostramos a área da curva de luminescência para as amostra não tratada (STT) e tratadas por 3h em 580, 585, 590 e 600°C, onde podemos melhor visualizar a redução da luminescência dos íons e agregados de Ag<sup>+</sup>. Este comportamento é devido às banda de luminescência serem provenientes dos agregados de prata e não das nanopartículas. Como ocorre a nucleação das nanopartículas de prata metálicas, que é comprovada observação da banda de extinção de luz devido à ressonância plasmônica nos espectros de absorção óptico (figura 22). Como estas nanopartículas metálicas são formadas a partir dos íons de Ag<sup>+</sup>, estes são consumidos no processo levando a diminuição da intensidade da banda de luminescência associada aos mesmos.



Figura 30: Espectro de luminescência para CaBAl\_Ag em diferentes tratamentos térmicos excitado em 310nm. No detalhe: área sob a curva de luminescência para as amostras não tratada (STT) e tratadas por 3h em 580, 585, 590 e 600°C.

# 4.2.2 - CaBAl dopado com Érbio

Na figura 31 são mostrados os espectros de luminescência na região do visível, com excitação no comprimento de onda de 488nm, para as amostras dopadas com diferentes concentrações de Er (0,25; 0,50 e 1,0mol%) sem tratamento térmico (STT) e tratadas por 3 horas nas diferentes temperaturas (580, 585, 590 e 600°C), onde foi possível observar as transições correspondentes aos níveis de energia  ${}^{2}H^{11/2}$  para  ${}^{4}I^{15/2}$  centrada em 524nm e  ${}^{4}S_{3/2}$  para  ${}^{4}I_{15/2}$  centrada em 546nm.

A banda referente à transição  ${}^{4}F_{9/2}$  para  ${}^{4}I_{15/2}$  que é centrada aproximadamente em 660nm, também foi detectada, no entanto sua intensidade é muito pequena e a relação

sinal/ruído muito baixa, o que não permite que sejam feitas comparações entre as diferentes amostras, por isto não serão analisadas neste trabalho.

Todas as amostras foram tratadas termicamente nas mesmas condições utilizadas para a nucleação das nanopartículas de prata, para podermos separar o efeito do tratamento térmico dos efeitos de interação com a Prata.

Inicialmente observamos um aumento da intensidade de luminescência com o aumento da concentração de érbio, porém não se observa variações significativas de intensidades quando comparamos os tratamentos térmicos. As pequenas diferenças podem ser atribuídas a possíveis erros experimentais.



Figura 31: Espectro de fotoluminescência para as amostras de CaBAl\_(x%)Er ( x = 0,25; 0,50 e 1,0mol%) sem tratamento térmico (STT) e tratadas por 3 horas nas diferentes temperaturas (580, 585, 590 e 600°C). Excitação em 488nm

Na figura 32 são mostrados os espectros de fotoluminescência na região do infravermelho, para as três concentrações de érbio e para as diferentes temperaturas de

tratamento térmico, com o pico máximo em 1534nm referente a transição do nível  ${}^{4}I_{13/2}$  para o nível  ${}^{4}I_{15/2}$ .

Nesta região de emissão, assim como no visível, observamos um aumento na intensidade de emissão com o aumento da concentração de érbio. No entanto observa-se que a área da emissão não tem um comportamento linear com a concentração do dopante (figura 33(a)), o que indica estar havendo processos de decaimentos não por emissão de fótons que envolvem interações entre os íons de Er, como por exemplo, transferência não radiativa ressonante.



Figura 32: Espectros de fotoluminescência na região do infravermelho (pico máximo em 1534nm) para as amostras de CaBAl\_(x%)Er (x = 0,25; 0,50 e 1,0mol%) sem tratamento térmico (STT) e tratadas por 3 horas nas diferentes temperaturas (580, 585, 590 e 600<sup>o</sup>C). Excitado em 488nm.

Este comportamento não linear da emissão em função da concentração de Er é observado tanto para as amostras sem tratamento quanto às tratadas nas diferentes temperaturas, como mostra a figura 33(a) onde mostramos, como exemplo, as amostras sem tratamento e as tratadas em 600°C.

Nesta região de emissão observamos uma tendência de diminuição da intensidade de luminescência para o aumento da temperatura de tratamento térmico, como pode ser observado na figura 33(b), a qual mostra a área sob a curva em função da temperatura do

tratamento para a amostra com 1% em mol de érbio. Resultados semelhantes foram observados para as demais concentrações de dopante.



Figura 33: (a) Área sob a curva de emissão no infravermelho em função da concentração do Er<sup>+3</sup> para amostra sem tratamento térmico (STT) e tratada a 600 °C por 3 horas; (b) Área sob a curva de emissão no infravermelho e (C) Eficiência quântica de fluorescência para a transição <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I/<sub>15/2</sub> em função da temperatura de tratamento térmico para amostra de 1 mol% de Er.

Durante a preparação dos vidros, a amostra foi submetida a um choque térmico, no qual o líquido fundente é resfriado rapidamente até a temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea (Tg), na qual o mesmo se solidifica na forma amorfa. Como resultado deste processo são gerados tensões internas e defeitos, o que deve provocar distorções no campo cristalino (ou campo ligante) do dopante. Como o tratamento térmico em temperaturas entre Tg e Tx, as tensões internas são minimizadas o que deve provocar as alterações nos parâmetros de campo cristalino.

Lembrando que as transições 4f-4f dos íons terra-rara são proibidas por paridade, e o efeito do campo cristalino que quebra a degenerescência e misturas das funções de onda destes níveis, o que permite que estas transições possam ocorrer, como é bem descrito pela teoria de Judd-Ofelt,<sup>[28-29]</sup> podemos esperar então que com o tratamento térmico realizado, pequenas alterações nos parâmetros de Judd-Ofelt ocorram, alterando assim a probabilidade de transição entre estes níveis e consequentemente alterando a intensidade de luminescência.

Para checar esta hipótese aplicamos a teoria de Judd-Ofelt aos espectros de absorção (figura 27) das amostras com 1% em mol de Er com diferentes tratamentos térmicos, e calculamos os parâmetros de Judd-Ofelt e o tempo de vida ( $\tau_{cal}$ ) para o nível <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>. Medimos o tempo de vida  $\tau_{exp}$  e a partir deste calculamos a eficiência quântica de fluorescência para a transição do nível <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> para o nível <sup>4</sup>I/<sub>15/2</sub>, cujos resultados são mostrados na tabela 5.

Na figura 33(c) vemos que a eficiência quântica de fluorescência para a transição do nível  ${}^{4}I_{13/2}$  para o nível  ${}^{4}I_{/15/2}$  apresenta uma diminuição com o aumento da temperatura de tratamento, em concordância com a redução da área da luminescência do Er em função da temperatura do tratamento térmico indicando que este comportamento pode ser explicado pela variação do campo cristalino devido a relaxações das tensões internas do vidro.

Temperatura do	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	$\tau_{cal} ({}^{4}I_{13/2})$	$\tau_{exp} ({}^{4}I_{13/2})$	η(%)
tratamento (°C)		$10^{-20}  \mathrm{cm}^2$		ms	ms	
STT	11,66	3,55	4,00	2.55	1.40	55
580	10,54	3,18	3,51	2.85	1.36	48
585	9,79	2,99	3,21	3.08	1.28	42
590	11,09	3,33	3,67	2.74	1.26	46
600	9,90	3,01	3,25	3.05	1.28	42

Tabela 5: Parâmetros de Judd-Ofelt, tempo de vida calculado ( $\tau_{cal}$ ) e experimental ( $\tau_{exp}$ ) para o nível  ${}^{4}I_{13/2}$  e eficiência quântica ( $\eta$ ) para a transição do  ${}^{4}I_{13/2}$  para o nível  ${}^{4}I_{15/2}$ , para as amostras CaBAl\_1Er\_Ag em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Como o objetivo deste trabalho é determinar o efeito da interação das nanopartículas e íons de Ag na luminescência dos íons de Er, vamos comparar os resultados das amostras codopadas com as dopadas somente com Er tratadas nas mesmas condições, de modo que os efeitos do tratamento térmico na emissão do Er e a interação com a prata poderão ser tratados isoladamente.

## 4.2.3 - CaBAl codopado com Er e Ag

Na figura 34 são mostrados os espectros de luminescência na região do visível para as amostras CaBAI:Er\_Ag, com excitação no comprimento de onda de 488nm, onde foi possível observar as transições correspondentes aos níveis de energia  ${}^{2}H_{11/2}$  para  ${}^{4}I_{15/2}$  centrada em 524nm e  ${}^{4}S_{3/2}$  para  ${}^{4}I_{15/2}$  centrada em 546nm, análogo ao obtido para as amostras dopadas apenas com Er.

Assim como nas amostras dopadas apenas com Er, observamos um aumento da intensidade de luminescência com o aumento da concentração de érbio, porém não se observa variações significativas de intensidades quando comparamos os tratamentos térmicos, sendo as pequenas diferenças atribuídas a possíveis erros experimentais.



Figura 34: Espectros de luminescência na região do visível das amostras CaBAl codopadas com Er e Ag, com diferentes concentrações de Er e diferentes temperaturas de tratamento térmico. Todas as medidas foram realizadas com excitação em 488nm

Quando comparamos os espectros para as amostras codopadas com as dopadas apenas com Er, não temos nenhuma melhora na intensidade de emissão devido à nucleação das nanopartículas metálicas, como encontrado em muitos artigos na literatura. <sup>[11,13-14,71]</sup> Para melhor visualização a figura 35 mostra os espectros comparando as duas séries de amostras, as não tratadas e as tratadas em 600° C, por 3 horas, onde nos gráficos as linhas pretas são referente as amostra codopadas com Er e Ag e as linhas vermelhas são as amostras dopadas com érbio, portanto podemos verificar que a intensidade de emissão são idênticas.



Figura 35: Comparação dos espectros de luminescência na região do visível para as amostras codopadas com Ag e Er com as dopadas com Er sem tratamento e tratadas a 600°C por 3 horas.

Na figura 36 são mostrados os espectros de fotoluminescência das amostras codopadas na região do infravermelho, para as três concentrações de érbio e para as diferentes temperaturas de tratamento térmico, com o pico máximo em 1534nm referente a transição do nível  ${}^{4}I_{13/2}$  para o nível  ${}^{4}I_{15/2}$ .

Como também foi observado com as amostras dopadas apenas com érbio na figura 32, a intensidade da emissão também apresentam uma tendência de diminuição devido ao aumento da temperatura do tratamento térmico, o que é mais evidente nas amostras com 1 mol % de érbio.



Figura 36: Espectros de fotoluminescência com emissão na região do infravermelho das amostras CaBAI codopadas com Er e Ag, com diferentes concentrações de Er e diferentes temperaturas de tratamento térmico. Todas as medidas foram realizadas com excitação em 488nm

Quando comparamos as amostras codopadas e dopadas apenas com Er tratadas termicamente nas mesmas condições, assim como na região do visível, verificamos que as intensidades de emissão não sofrem variações, portanto verificamos que não houve nenhuma melhora na emissão com a presença das nanopartículas de prata quando a excitação é realizada em 488nm. Como exemplo, mostramos na figura 37 os espectros de emissão para as amostras dopadas com Er e codopadas com Er e Ag tratadas em 585°C.



Figura 37: Comparação dos espectros de emissão na região do infravermelho das amostras dopadas com Er e codopadas com Er e Ag tratadas em 585°C.

Nossos resultados mostraram que o tratamento térmico utilizado foi adequado para obtenção das nanopartículas de  $Ag^0$ , o que foi comprovado pela observação da banda associada a banda de extinção nos espectros UV-vis, mostraram também a incorporação dos íons de  $Er^{3+}$  na matriz vítrea. Mas ao contrário de vários trabalhos encontrados na literatura para outros sistemas vítreos<sup>[11-14,71]</sup> que reportam o aumento da emissão do érbio devido ao efeito de Ressonância Plasmônica Superficial, em nosso caso este efeito não foi observado, mostrando que os íons de  $Er^{3+}$  não interagem com o campo local da nanopartículas de  $Ag^0$ .

Resultado análogo foi encontrado em trabalho anterior <sup>[74]</sup> para o vidro CaBAl codopados com Eu e Ag, no qual o aumento da luminescência do Eu<sup>3+</sup> foi atribuído ao

processo de transferência de energia dos íons ou agregados de Ag<sup>+</sup> aos íons de Eu. Para checar se este efeito de transferência de energia ocorre também em nosso sistema dopado com Er, fizemos as medidas de luminescência com excitação no UV (364 e 351nm).

Na figura 38 mostramos os espectros de emissão na região do visível para algumas amostras dopadas com Er e codopadas com Er:Ag com diferentes condições de tratamento térmico e com excitação em 364nm.

Com este comprimento de onda excitamos o  $Er^{3+}$  ao nível  ${}^{4}G_{9/2}$  e os íons (ou agregados) de Ag<sup>+</sup>, como mostrado na figura 39. Assim para a amostra dopada somente com Er observamos as emissões correspondentes as transições dos níveis de energia  ${}^{2}H_{11/2}$  para  ${}^{4}I_{15/2}$  centrada em 524nm e  ${}^{4}S_{3/2}$  para  ${}^{4}I_{15/2}$  centrada em 546nm. Por outro lado para a amostra codopada observamos a banda larga atribuída à Ag<sup>+</sup>.



Figura 38: Espectro de luminescência no visível das amostras dopadas com Er<sup>+3</sup> e codopadas com Er:Ag em diferentes condições de tratamento térmico, com excitação em 364nm.

Para as amostras codopadas observamos vales nos espectros de emissão em 520 e 540nm, os quais correspondem aos picos de absorção associados aos níveis  ${}^{2}H_{11/2}$  (521nm),  ${}^{4}S_{3/2}$  (543nm) do Er<sup>3+</sup>, como pode ser observado na figura 39, na qual mostramos o espectro de emissão para a amostra codopado com 1%Er e Ag e o espectro de absorção da amostra com 1% de Er.



Figura 39: Espectros de absorção e luminescência e para as amostras CaBAl:1%Er e CaBAl\_1%Er\_Ag tratada a 600°C, respectivamente.

Este resultado mostra o efeito de transferência de energia dos íons de  $Ag^+$  para os íons de  $Er^{3+}$ , pelo mecanismo de transferência radiativa ressonante, onde parte da energia emitida pela prata é reabsorvida pelos íons de Er.

Este efeito de transferência de energia é mais evidente quando excitamos as amostras no comprimento de onda de 351nm, pois neste comprimento de onda não excitamos nenhum nível do  $\text{Er}^{3+}$ , mas excitamos os íons de  $\text{Ag}^+$  que apresenta a banda larga de emissão na região do visível.

Na figura 40, mostramos os espectros de emissão com excitação em 351nm, para algumas amostras dopadas com Er e codopadas com diferentes condições de tratamento térmico, onde notamos os vales atribuídos a transferência de energia radiativa da Prata para o Er.



Figura 40: Espectro de luminescência no visível das amostras dopado com Er<sup>+3</sup> e codopadas com excitação em 351nm

Parte da energia transferida para o érbio decai de forma não radiativa, por interação multifônons, até o Er atingia o estado  ${}^{4}I_{13/2}$  de onde decai radiativamente para o nível  ${}^{4}I_{15/2}$  aumentando a intensidade da emissão em 1530nm, como pode ser observado na figura 41, na qual comparamos a emissão no infravermelho das amostras dopadas com Er e as codopadas com Er\_Ag com excitação em 351nm, visto que temos uma melhora de intensidade de luminescência em todas a amostras.

Este resultado comprova que para o vidro CaBAl a interação dos íons terras-raras com a Ag se dá pelo processo de transferência de energia e não por Ressonância Pasmônica de Superfície, em acordo com os resultados anteriores obtidos com este sistema vítreo dopado com Eu.<sup>[74]</sup>



Figura 41: Fotoluminescência no infravermelho excitado em 351nm comparando as amostras dopadas com Er e as codopadas Er\_Ag em diferentes tratamentos térmicos.
## Conclusão

A inclusão da Prata e do Érbio nos vidros Cálcio Boroaluminatos não altera o band gap do sistema, indicando que a estrutura de bandas eletrônica do vidro não é alterada, o que permite concluir que os mesmos são incorporados ao sistema como dopantes, e não como formador ou modificador de rede. Assim, alterações que possam ser observadas no espectro óptico podem ser atribuídas aos íons.

Para as amostras CaBAl\_Ag, o tratamento térmico abaixo da transição vítrea, propicia a mobilidade dos íons de prata formando as nanopartículas metálicas, e com o aumento da temperatura espera-se aumentar a probabilidade de formação das nanopartículas, no entanto, os resultados mostraram um efeito de saturação.

Para as amostras CaBAl\_Er verificamos a eficácia e homogeneidade da dopagem do Er<sup>3+</sup> devido à linearidade apresentada na área sob a curva de absorção em função da variação do dopante, e verificamos que a eficiência quântica de fluorescência apresenta uma tendência de diminuição com o aumento da temperatura de tratamento, o que é justificado pela relaxação das tensões internas resultando na alteração dos parâmetros de campo cristalino.

Para as amostras codopadas CaBAl\_Er\_Ag, pela espectroscopia de absorção observamos as bandas características do terra rara e da extinção de luz devido a ressonância plasmônica, porém as nanopartículas metálicas não influenciam na emissão do Érbio. Observamos um aumento da emissão do íon de Érbio no infravermelho, resultado de transferência de energia dos íons de Ag<sup>+</sup> para os íons de Er<sup>3+</sup>, pelo mecanismo de transferência radiativa ressonante, onde parte da energia emitida pela prata é reabsorvida pelos íons de Er, principalmente, quando excitado na região do ultravioleta no qual os agregados de prata têm maiores eficiência de emissão.

## **Perspectivas**

Como perspectiva futuras, um estudo de diferentes concentrações de érbio para maior compreensão da perda de intensidade de luminescência por processos de interações multifônons e por tratamento térmico, e também utilizar outras concentrações de e prata devido que a ressonância plasmônica referente as nanopartículas não interagiram com o terra rara sabendo que tem um limite de distância entre a nanopartícula e o íon de terra rara.

Também como foi mencionado no texto realizar imagens das nanopratículas para confirmar o tamanho médio em função do tratamento térmico com a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão. E também realizar medidas do tempo de vida referentes aos agregados de prata para melhor entendimento sobre a transferência de energia e o aumento de intensidade de luminescência.

E para trabalhos futuros utilizar outros metais de transição como por exemplo o ouro que na literatura a banda de extinção da luz é aproximadamente em 500nm bem próximo do nível de energia  ${}^{4}F_{7/2}$  (488nm), na qual o é uma das linhas de bastante intensidade do Laser de argônio.

## **Referências Bibliográficas**

- B. J. Ainslie, "A Review of the Fabrication and Properties of Erbium-Doped Fibers for Optical Amplifiers," JOURNAL OF LIGHTWAVE TECHNOLOGY, vol. 9, nº 2, 1991.
- [2] M. J. F. Digonnet, Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, 2nd Edition ed., CRC Press, 2001.
- [3] M. Pollnau, "The Route Toward a Diode-Pumped 1-W Erbium 3- um Fiber Laser," IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS, vol. 33, nº 11, 1997.
- [4] J. JELÍNKOVÁ e H. ŠULC, Solid- state lasers for medical applications, H. Jílinková, Ed., Woodhead Publishing, 2013.
- [5] G.H.A.Melo, J.D.M.Dias, T.A.Lodi, M.J.Barboza, F.Pedrochi e A.Steimacher, "Optical and spectroscopic properties of Eu2O3 doped CaBAI glasses," *Optical Materials*, vol. 54, pp. 98-103, 2016.
- [6] E. PAZ, J. DIAS, G. MELO, T. LODI, J. CARVALHO e FAÇANHA FILHO, "Physical, thermal and structural properties of Calcium Borotellurite glass system," *Materials Chemistry and Physics*, nº 178, pp. 133-138, 2016.
- [7] M. A. Garcia, "Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications," JOURNAL OF PHYSICS D, vol. 44, pp. 1-20, 2011.
- [8] P. N. PRASAD, NANOPHOTONICS, SONS, JOHN WILEY & Sons, 2004.
- [9] W. L. Barnes, A. Dereux e T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics," *NATURE*, vol. 424, pp. 824-830, 2003.
- [10] I. Soltani, S. Hraiech, K. Horchani-Naifer, H. Elhouichet e M. Férid, "Effect of silver nanoparticles on spectroscopic properties of Er3+ doped phosphate glass," *Optical Materials*, nº 46, pp. 454-460, 2015.
- [11] Z. Pan, A. Ueda, R. A. Jr., A. Burger, R. Mu e S. Morgan, "Spectroscopic studies of Er3+ doped Ge-Ga-S glass containing silver nanoparticles," *Journal of Non-Crystalline Solids*, nº 36, pp. 1097-1101, 2010.
- [12] L. Yundong, C. Fawei, L. Chao, H. Jianjun e Z. Xiujian, "UV–Visible spectral conversion of silver ion-exchanged aluminosilicate," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 417, pp. 82-90, 2017.

- [13] V. A. G. Rivera, D. Manzani, M. Y., L. A. O. Nunes e E. M. Jr, "Study of Er3+ fluorescence on tellurite glasses containing Ag nanoparticles," *Journal of Physics*, nº 274, pp. 1-5, 2011.
- [14] I. Soltani, S. Hraiecha, K. Horchani-Naifer, J. Massera, L. Petit e M. Férida, "Thermal, structural and optical properties of Er3+ doped phosphate glasses containing silver nanoparticles," *Journal* of Non-Crystalline Solids, nº 438, pp. 67-73, 2016.
- [15] S. Y. Moustafa, M. R. Sahar e S. K. Ghoshal, "Spectroscopic attributes of Er3b ions in antimony phosphate glass incorporated with Ag nanoparticles: Judd-Ofelt analysis," *Journal of Alloys and Compounds*, nº 712, pp. 781-794, 2017.
- [16] J. E. Shelby, Introduction to Glasses Science and Technology, second Edition ed., New York: RSC, 2006.
- [17] O. L. Alves, I. F. Gimenez e I. O. Mazali, "lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos\_vista\_artigo\_divulgacao\_vidros.pdf," 2001. [Online].
- [18] A. Macfarlane e G. Martin, A World History, University Of Chicago Press, 2002.
- [19] P. K. Gupta, "Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids," *Journal of Non-Crystalline Solids*, nº 195, pp. 158-164, 1996.
- [20] R. L. Mozzl e B. E. .WARREN, "The Structure of Vitreous Boron Oxide," J. Appl. Cryst, vol. 251, p. 3, 1970.
- [21] W. KONIJNENDIJK e J. STEVELS, "THE STRUCTURE OF BORATE GLASSES," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 18, pp. 307-331, 1975.
- [22] D. Maniua, IliescuaT., A. I., C.-P. S., T. N. e K. W., "Raman study on B2O3–CaO glasses," Journal of Molecular Structure, p. 485–488, 2003.
- [23] E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides e G. D. Chryssikost, "Vibrational Spectra of Magnesium-Sodium-Borate Glasses. 2. Raman and Mid-Infrared Investigation of the Network Structure," J. Phys. Chem., nº 91, pp. 1073-1079, 1987.
- [24] R. K. Brow e D. R. Tallant, "Polyhedral Arrangements in Lanthanum Aluminoborate Glasses," J. Am. Ceram. Soc, nº 80, p. 1239–44, 1997.
- [25] G. H. A. Melo, "Estudos de Vidros Cálcio Boroaluminato dopados com Eu2O3," Imperatriz, 2015.
- [26] H. Bassett, A. Silverman, K. A. Jensen, G. H.Chessman, J. Bénard, N. Bterrum, E. H. Büchner, W. Feitknecht e L. Malatesta, "Nomenclature of Inorganic Chemistry," J. Am. Chem. Soc, vol. 82, p. 5523–5544, 1960.
- [27] O. A. Serra, J. F. d. Lima, P. C e d. S. Filho, "Química Nova Interativa," [Online]. Available: http://qnint.sbq.org.br/novo/index.php?hash=conceito.75. [Acesso em outubro 2018].

- [28] B. JUDD, "Optical absorption intensities of rare-earth ions," *Physical Review*, vol. 127, p. 750, 1962.
- [29] G. OFELT, "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions.," *The Journal of Chemical*, vol. 37, p. 511–520, 1962.
- [30] B. M. WALSH, "JUDD-OFELT THEORY: PRINCIPLES AND PRACTICES," Hampton.
- [31] G. H. DIEKE e H. CROSSWHITE, Spectra end energy levels of rare earth ions in crystal, Genebra: Interscience Publisherrs, 1968.
- [32] W. T. Carnall, H. Crosswhite e H. M. Crosswhite, "Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF3," *Argonne National Laboratory*, 1977.
- [33] P. Peijzel, A. Meijerink, R. Wegh, M. Reid e G. Burdick, "A complete 4f n energy level diagram for all trivalent lanthanide ions," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, p. 448–453, 2005.
- [34] L. F. C. Zonetti, "Espectroscopia Óptica dopados com Er+3 EYb+3," São Paulo, 1999.
- [35] E. P. Maldonad e D. C.Matos, "Aspectos fundamentais da tecnologia de fibras ópticas.," São Paulo, 2003..
- [36] J. R. M. Viana, "INVESTIGAÇÃO DO ESTADO DE OXIDAÇÃO DOS ÍONS EURÓPIO E TITÂNIO INCORPORADOS NA MATRIZ VÍTREA ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO," Maringa, 2010.
- [37] S. Paje, M. Garcia, M. Villegasb e J. Llopis, "Optical properties of silver ion-exchanged antimony doped," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 278, pp. 128-136, 2000.
- [38] I. Belharouak, C. Parent, B. Tanguy, G. L. Flem e M. Couzi, "Silver aggregates in photoluminescent phosphate glasses of the Ag2O±ZnO±P2O5' system," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 244, pp. 238-249, 1999.
- [39] A. Meijerink, M. E. E. Van HeeK e G. Blass, "LUMINESCENCE OF Ag+ IN CRYSTALLINE AND GLASSY SrB4O7," J. Phys. Chem. Solids, vol. 54, pp. 901-906, 1993.
- [40] M. Mattarell, M. Montagna, K. Vishnubhatla, A. Chiasera, M. Ferrari e a. G. C. Righini, "Mechanisms of Ag to Er energy transfer in silicate glasses: A photoluminescence study," *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 75, 2007.
- [41] T. A. A. Assumpção, "Desenvolvimento de técnica para nucleação de nanopartículas metálicas em vidros germinatos dopados com íons de túlio para aplicações em dispositivo fotônicos," São Paulo, Tese, 2010.
- [42] S. A. Maier, PLASMONICS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS, Springer, 2004.
- [43] G. Mie, "Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler Metallösungen," ANNALEN DER

*PHYSIK,* vol. 33, nº 3, pp. 377-445, 1908.

- [44] H. Tomokatsu, S. S. T. e N. M., "Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu3+-doped SiO2 glass," *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol. 74, 1999.
- [45] J. R. Lakowicz, "Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission," ANALYTICAL BIOCHEMISTRY, vol. 337, pp. 171-194, 2005.
- [46] D. L. Andrews e R. D. Jenkins, "A quantum electrodynamical theory of three-center energy transfer for upconversion and downconversion in rare earth doped materials," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 144, pp. 1089-1100, 2001.
- [47] J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3ª Edição ed., Baltimore, Maryland, USA: Springer, 2006.
- [48] J. R. Lakowicz, K. Ray, M. Chowdhury, H. Szmacinski, Y. Fu, J. Zhang e a. K. Nowaczyk, "Plasmoncontrolled fluorescence: a new paradigm in fluorescence spectroscopy," *Analyst - The Royal Society of Chemistry*, vol. 133, p. 1308–1346, 2008.
- [49] P. Anger, P. Bharadwaj e L. Novotny, "Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence," PHYSICAL REVIEW LETTERS, vol. 96, pp. 113001-113004, 2006.
- [50] A. Podlipensky, A. Abdolvand, G. Seifert, H. Graener, O. Deparis e a. P. G. Kazansky, "Dissolution of Silver Nanoparticles in Glass through an Intense dc Electric Field," J. Phys. Chem. B, vol. 108, nº 46, p. 17699–17702, 2004.
- [51] S. Qu, C. Zhao, X. Jiang, G. Fang, Y. Gao, H. Zeng, Y. Song, J. Qiu, C. Zhu e K. Hirao, "Optical nonlinearities of space selectively precipitated Au nanoparticles inside glasses," *Chemical Physics Letters*, vol. 268, p. 352–358, 2003.
- [52] A. Chiaseraa, M. Ferraria, M. Mattarellib, M. Montagnab, S. Pellic, H. Portalesb, J. Zhengd e C. G. Righinic, "Assessment of spectroscopic properties of erbium ions in a soda-lime silicate glass after silver–sodium exchange," *Optical Materials*, vol. 27, pp. 1743-1747, 2005.
- [53] N. L. Pacioni, C. D. Borsarelli, V. Rey e A. V. Veglia, "Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles," em Silver Nanoparticle Applications, K. I. Dudekwu, Ed., Springer, 2015, pp. 13-46.
- [54] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz e a. S. Schultz, "Shape effects in plasmon resonance of individual," *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, vol. 116, pp. 6755-6759, 2002.
- [55] "Sigma Aldrich," [Online]. [Acesso em http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html fevereiro 2016].
- [56] M. Sandrini, "Estudo do Efeito de Nanopartículas de Prata sobre as Propriedades

Espectrocópicas de Vidros Cálcio Boraluminato Dopadas com Európio," Maringá, 2016.

- [57] J. Tauc, G. R. e V. A., "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium," phys. stat. sol., nº 15, pp. 627-637, 1966.
- [58] J. Tauc, "OPTICAL PROPERTIES AND ELECTRONIC STRUCTURE OF AMORPHOUS GE AND Si," Mat. Res. Bull., nº 3, pp. 37-46, 1968.
- [59] A. F. MAGED e F. A. REHIM, "Effect of Gamma-Radiation on the Optical Energy Gap of Cabal Glass," Appl. Radiat. Isot., vol. 42, pp. 763-766, 1991.
- [60] R. S. Chakradhar, K. Ramesh, J. Rao e J. Ramakrishna, "Influence of mixed alkali on the spectral properties of vanadyl ions doped xNa2O–(30 - x)K2O–60B2O3 glasses-an EPR and optical study," *Materials Research Bulletin*, vol. 40, pp. 1028-1043, 2005.
- [61] F. Tsai e W. Philpot, "Derivative Analysis of Hyperspectral Data," *Remote Sensing of Environment*, vol. 66, pp. 41-51, 1998.
- [62] G. SPIERINGS, "OPTICAL ABSORPTION OF Ag+ IONS In (Na,Ag)2,11 B2O3 78Si02 GLASS," Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 94, pp. 407-411, 1987.
- [63] M. Ronghua, J. Gao, Q. Xu, S. Cui, X. Qiao, J. Du e X. Fan, "Eu2+ promoted formation of moleculelike Ag and enhanced white luminescence of Ag/Eu-codoped oxyfluoride glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 432, p. 348–353, 2016.
- [64] E. Borsella, F. Gonella, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin e R. Polloni, "Spectroscopic investigation of silver in soda-lime glass," *Chemical Physics Letters*, vol. 284, pp. 429-434, 1998.
- [65] J. A. Jiménez, S. Lysenko e a. H. Liu, "Photoluminescence via plasmon resonance energy transfer in silver nanocomposite," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 054313, 208.
- [66] L. Baia, M. Baia, W. Kiefer, P. J. e S. Simon, "Structural and morphological properties of silver nanoparticles-phosphate glass composites," *Chemical Physics*, vol. 327, pp. 63-69, 2006.
- [67] L. Baia e S. Simon, "UV-VIS and TEM assessment of morphological features of silver nanoparticles from," em *Modern Research and Educational Topics in Microscopy.*, vol. II, Formatex, 2007, pp. 576-583.
- [68] K.-C. Lee, S.-J. Lin, C.-H. Lin, C.-S. Tsai e Y.-J. Lu, "Size effect of Ag nanoparticles on surface plasmon resonance," *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, p. 5339–5342, 2008.
- [69] A. Mahajan, R. K. Bedi, S. Kumar, V. Saxena e A. S. Tanvi, "Broadband enhancement in absorption crosssection crosssection shaped single crystalline silver nanoparticles," *RSC Advances*, vol. 6, p. 48064, 2016.
- [70] N. Chouhan, "Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications," intechopen,

pp. 21-57.

- [71] H. Fares, H. Elhouichet, B. Gelloz e a. M. Férid, "Surface plasmon resonance induced Er3+ photoluminescence enhancement in tellurite glass," *Journal of Applied Physics*, vol. 117, p. 193102, 2015.
- [72] H. Fares., B. G. H. Elhouichet e a. M. Férid, "Silver nanoparticles enhanced luminescence properties of Er31 doped tellurite glasses: Effect of heat treatment," *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 116, p. 123504, 2014.
- [73] Z. A. S. Mahraz, M. R. Sahar, S. K. Ghoshal, M. R. D. e R. J. A., "Silver nanoparticles enhanced luminescence Er3b+ ions in boro-telluriteglasses," *Materials Letters*, vol. 113, pp. 136-138, 2013.
- [74] M.Sandrini, R. F. Muniz, V. S. Zanuto, F. Pedrochi, Y. Guyot, A. C. Bento, M. L. Baesso, A. Steimacherb e A. M. Neto, "Enhanced and tunable white light emission from Ag nanoclusters and Eu3+-co-doped CaBAI glasses," *RSC Advances*, vol. 8, p. 35263, 2018.
- [75] A. P. Alivisatos, "Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals," J. Phys. Chem., vol. 100, pp. 13226-13239, 1996.
- [76] J. Z. ZHANG, "Ultrafast Studies of Electron Dynamics in Semiconductor and Metal Colloidal Nanoparticles: Effects of Size and Surface," Acc. Chem. Res, vol. 30, pp. 423-429, 1997.