

**TESE DE DOUTORADO**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE VIDROS  
DOPADOS COM TERRAS RARAS CONTENDO  
NANOESTRUTURAS DE PRATA**

**POR**

**Luz Patrícia Naranjo Riaño**



**Universidade Federal de Pernambuco**

Programa de Ciência dos Materiais

Recife – PE, Brasil

**Outubro 2006**

Universidade Federal de Pernambuco  
Programa de Ciência dos Materiais

Produção e Caracterização Óptica de Vidros dopados com Terras  
Raras contendo Nanoestruturas de Prata

Luz Patricia Naranjo Riaño

Tese apresentada ao Programa de Ciência de materiais da Universidade  
Federal de Pernambuco como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título  
de Doutora em Ciência de Materiais

Orientador

Cid Bartolomeu de Araújo

Co-orientadores

**Oscar Malta e Petrus Santa-Cruz**

Naranjo Riano, Luz Patrícia

Preparação e caracterização óptica de vidros dopados com terras raras contendo nanoestruturas de prata / Luz Patrícia Naranjo Riano . - Recife : O autor, 2006.

120 folhas : il., fig.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de materiais, 2006

Inclui bibliografia.

1. Ciência de materiais . 2. Vidros 3. Nanopartículas. 4. Caracterização óptica. 5. Fluoroboratos 6. Terras raras. I. Título.

530.4

CDD (22.ed.)

FQ2007-0022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE**

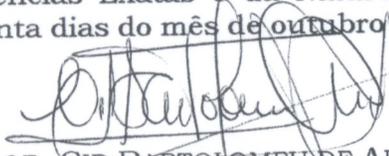
**LUZ PATRICIA NARANJO RIAÑO**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE VIDROS COM NANOESTRUTURAS DE PRATA  
DOPADOS COM TERRAS RARAS**

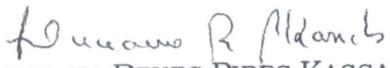
A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araujo (Presidente) da Universidade Federal de Pernambuco, Younes Messaddeq, Luciana Reyes Pires Kassab, ambos da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP; Professores Fernando Luis de Araujo Machado, Ricardo Emmanuel de Souza da Universidade Federal de Pernambuco, considera a candidata:

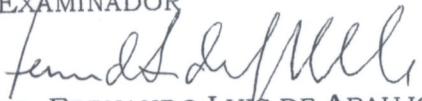
( ) APROVADO COM DISTINÇÃO    (X) APROVADO    ( ) REPROVADO

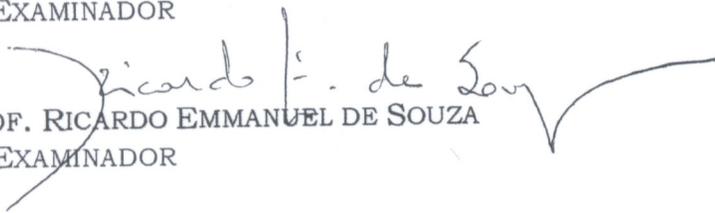
Secretaria do Programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, aos trinta dias do mês de outubro de 2006.

  
PROF. CID BARTOLOMEU DE ARAUJO  
PRESIDENTE

  
PROF. YOUNES MESSADDEQ  
1º EXAMINADOR

  
PROF<sup>a</sup> LUCIANA REYES PIRES KASSAB  
2º EXAMINADOR

  
PROF. FERNANDO LUIS DE ARAUJO MACHADO  
3º EXAMINADOR

  
PROF. RICARDO EMMANUEL DE SOUZA  
4ª EXAMINADOR

A meu filho Camilo Eduardo  
e a minha mãe Anita

## Índice

<b>Abstract</b>	<i>i</i>
<b>Resumo</b>	<i>ii</i>
<b>Introdução</b>	1
<b>Capítulo 1 Formação e estabilização dos vidros</b>	4
1.1 Introdução	5
1.2 Definição	5
1.3 Teoria Cinética da formação dos vidros	8
1.4 Formação dos vidros a partir do fundido	12
1.4.1 Nucleação de cristais	12
1.4.1.1 Nucleação homogênea	12
1.4.1.2 Nucleação não homogênea	15
1.4.2 Análise térmica	17
1.4.3 Vitrocerâmicas	19
1.4.1.1 Crescimento de cristais	21
1.5 Estrutura	23
1.6 Formação e estabilidade	26
<b>Capítulo 2 Vidros para óptica</b>	31
2.1 Introdução	32
2.2 Formas de obter vidros	34
2.3 Algumas propriedades ópticas	35
2.3.1 Absorção e transmissão	35
2.3.2 Índice de refração linear, não linear e dispersão	39
2.4 Lantanídeos	42
2.5 Tempo de vida radiativo e eficiência quântica.	45
2.6 Fluorescência do íon TR(III) na presença de partículas metálicas pequenas.	48
2.7 Medida da Eficiência Quântica (EQ) do nível $^3P_0$ do íon $Pr^{3+}$ .	55

2.8	Características gerais de sistemas vítreos: óxidos, fluoretos e oxifluoretos	56
2.8.1	Vidros óxidos (não silicatos)	56
2.8.2	Vidros fluoretos	58
2.8.3	Vidros oxifluoretos	59
2.9	Partículas metálicas em vidros	60
<b>Capítulo 3 Técnicas e Procedimentos</b>		<b>64</b>
3.1	Introdução	65
3.2	Produção e caracterização térmica das amostras	65
3.3	Técnicas espectroscópicas	70
3.3.1	Absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VI)	70
3.3.2	Espectroscopia de Luminescência	71
3.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	74
<b>Capítulo 4 Resultados e Discussão</b>		<b>77</b>
4.0	Introdução	78
4.1	Análise Térmica	78
4.2	Características gerais das matrizes estudadas	80
4.3	Formação da banda dos plasmons das partículas de prata	81
4.4	Influência das partículas de prata na fluorescência dos íons Pr <sup>3+</sup> e Nd <sup>3+</sup> nas matrizes BF-PGO-PBG	91
4.4.1	Matriz BF	92
4.4.1.1	Rendimento quântico da transição <sup>1</sup> D <sub>2</sub> → <sup>3</sup> H <sub>4</sub> do íon Pr <sup>3+</sup>	97
4.4.2	Matriz PGO	99
4.4.3	Matriz PBG	101
4.5.	Luminescência dos íons Bi <sup>3+</sup> e Pb <sup>2+</sup> nos sistemas PBO e PGO na presença das partículas de prata	104
4.6	Eficiência Quântica (EQ) dos níveis <sup>3</sup> P <sub>0</sub> e <sup>5</sup> D <sub>9/2</sub> dos Íons Pr <sup>3+</sup> e Nd <sup>3+</sup> na presença de partículas de Ag	109
<b>Conclusões e perspectivas</b>		<b>112</b>

<b>Referências bibliográficas</b>	114
<b>Trabalhos publicados</b>	120

## Abstract

Fabrication and characterization of fluoroborate (BF) glasses ( $B_2O_3-CaF_2$ ) and heavy-metal oxide (HMO) glasses PGO ( $PbO-GeO_2$ ) and PBG ( $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ ) doped with  $Nd^{3+}$  and  $Pr^{3+}$  ions and silver nanoparticles (NP) are reported. The samples were prepared by melting the glass constituents at  $\approx 1000^\circ C$ . The melted glass was cooled to  $300 - 400^\circ C$  and annealed for 1 h. After heat-treatment to form the metallic particles the samples were cut and polished for the experiments. Electron microscopy was applied to determine the NP concentration and their size distribution. The techniques used allowed to identify the presence of Ag particles with diameters in the range of 2-30 nm.

Optical techniques were used to analyze the surface plasmon (SP) band formation associated to the silver NP and to determine the influence of the NP on the rare earth (RE) ions luminescence. The absorption band of SP was centered at 420 nm for the BF samples and centered at 460 nm for the PGO samples. The RE ions doping the glass samples showed enhanced luminescence due to the influence of the metallic particles. The luminescence of doped BF containing Ag was studied in details. Of special interest was a large fluorescence band presented when excited at 280 nm. The emission quantum yield coefficient of the  $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$  transition of the  $Pr^{3+}$  ion, was determined.

Spectroscopy of the HMO samples was also performed. Emissions from different  $Nd^{3+}$  and  $Pr^{3+}$  levels were identified when excited in the visible and in the ultraviolet. Photon cascade emissions were observed in the  $Pr^{3+}$  doped PGO system, providing a unique method for direct measurement of the quantum efficiency of  $^0P_3$  level in this material. The samples of PGO and PBG without rare-earth ions showed luminescence bands due to the  $Pb^{2+}$  and  $Bi^{3+}$  ions in the blue ( $\sim 430$  nm) and for wavelengths longer than 500 nm, that were enhanced in the presence of silver NPs.

Keywords: silver, nanoparticles, glasses, luminescence, rare earths.

## Resumo

Neste trabalho foram produzidos materiais vítreos da família dos oxifluoretos,  $B_2O_3 - CaF_2$  (BF), da família dos óxidos de metais pesados,  $PbO-GeO_2$  (PGO) e  $PbO-Bi_2O-Ga_2O_3$  (PBG) dopados com íons de  $Nd^{3+}$  e  $Pr^{3+}$  (com diferentes concentrações) contendo prata, pelo método de fusão. Partículas de prata de diferentes tamanhos e concentrações foram crescidas mediante diferentes tratamentos térmicos. As técnicas espectroscópicas de absorção, excitação e emissão foram utilizadas para a análise da formação da banda de absorção dos plasmons superficiais das partículas de prata e análise da luminescência dos íons terras raras na presença das partículas metálicas. A microscopia de transmissão foi usada para a caracterização estrutural do sistema de partículas. As técnicas usadas permitiram a identificação de partículas com diâmetros de 2 a 30 nm.

As técnicas ópticas foram usadas para analisar a formação da banda de plasmons superficiais (PS) associadas às NP de prata e para determinar a influência das NP sobre a luminescência dos íons de terras raras (TR). A banda PS é centrada em 420 nm para as amostras BF e centrada em 460 nm para os vidros PGO. Devido à interação terra rara – partícula metálica observou-se aumento da luminescência dos íons TR. Um cálculo do rendimento quântico,  $C_R$ , da transição  $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ , considerando processos de aumento de campo local e transferência de energia dos íons para as partículas, e a obtenção da eficiência quântica, EQ, do nível  $^3P_0$  do íon  $Pr^{3+}$  foram realizadas nas matrizes BF e PGO respectivamente. Foi obtido  $C_R=2.48$ , que comparado com o valor experimental ( $\approx 2.0$ ) está em boa concordância; uma EQ aumentada entre 10 e 100% na presença da prata foi também estimada. As amostras de PGO e PBG mostraram bandas de luminescência devido aos íons  $Pb^{2+}$  em 430 nm e para comprimentos maiores que 500 nm. Estas emissões foram engrandecidas com a presença das partículas de prata.

Palavras chave: prata, nanopartículas, vidros, luminescência, terras raras.

## **Agradecimentos**

Aos meus orientadores Cid de Araújo pela sua orientação, paciência e ensinamentos, e Oscar Malta pela sua colaboração e por fazer possível que eu viesse para o Brasil.

Ao Professor Petrus Santa-Cruz pela sua colaboração na produção dos materiais e permitir dispor do seu laboratório.

À Professora Luciana Kassab, muito obrigada pela sua colaboração, fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Marcos Couto, por me ensinar a crescer as partículas.

Às minhas amigas queridíssimas: Lídice, Glorita e Angelita; pela sua amizade e carinho durante todos estes anos “Muchas gracias muchachas”.

Aos meus “príncipes” Camilo e Lucas por me permitir compartilhar seu mundo.

Aos meus irmãos colombianos, Diego, Jhon Fredy, Luis Arturo e ao meu irmão cubano Eduardito.

A todos meus colegas de Matérias, Física e Química pela colaboração e amizade.

Ao prof. André Galembeck pela sua paciência que teve comigo, especialmente nos primeiros anos do curso.

A todo o pessoal administrativo de Física e Química pelo convívio e colaboração.

Ao Rafael Padilha do LIKA da UFPE e Carlos Leite da Unicamp pelas medidas das micrografias de transmissão eletrônica.

Ao CNPq pela bolsa.

À RENAMI pela colaboração financeira.

**Ao Deus, sem sua vontade nada é possível!!!.**

**Deus os abençoe!!!**

## Introdução

A ciência dos materiais é a base na fabricação de vários dispositivos necessários ao desenvolvimento tecnológico. Nas áreas de telecomunicação, óptica e dispositivos fotônicos, os avanços nas últimas décadas evidenciam a necessidade crescente de desenvolvimento de novos materiais, bem como o aprimoramento e estudo de materiais já existentes.

A produção de materiais vítreos e vitrocerâmicos vem-se consolidando como um próspero campo para a tecnologia de materiais, em especial, por permitirem variações composicionais quase contínuas entre dopantes e componentes das matrizes, resultando em propriedades que estejam em concordância com as aplicações requeridas.

O propósito deste trabalho foi estudar estruturas nanométricas de prata em vidros dopados com terras raras para analisar a influência que tem as partículas na luminescência destes íons triplamente ionizados. Neste trabalho foram produzidas e estudadas estruturas nanométricas de prata em vidros de óxidos de metais pesados e fluoroboratos, dopados com terras raras, com o objetivo de avaliar seu potencial para uso na Fotônica.

No capítulo 1 se apresenta sucintamente a teoria que envolve a formação e a estabilização dos vidros. Sendo os vidros formados por óxidos, os mais importantes do ponto de vista tecnológicos, neste trabalho se considera a estrutura destes materiais para entender a formação e estabilidade dos vidros.

O capítulo 2 apresenta as características principais que devem possuir os vidros para serem utilizados para fins ópticos. Estas características incluem propriedades como: absorção, transmissão, índice de refração linear e não linear, e dispersão

Os vidros são bons hospedeiros dos íons lantanídeos triplamente ionizados e suas propriedades ópticas dependem em grande parte das transições eletrônicas que acontecem dentro da configuração  $4f$  destes íons. Uma breve revisão da configuração destes íons se faz no capítulo 2. Este capítulo contém também os aspectos teóricos que envolvem procedimentos utilizados no cálculo do rendimento e eficiência quântica de algumas transições radiativas do íon  $\text{Pr}^{3+}$ .

Além do anterior, se apresenta neste capítulo as características gerais de sistemas vítreos como: óxidos, fluoretos e oxifluoretos.

O capítulo 3 apresenta as técnicas e procedimentos utilizados na produção e caracterização de vidros óxidos de metais pesados e fluoroboratos com nanoestruturas de prata dopados com terras raras.

As matrizes vítreas são produzidas a partir de líquidos super resfriados, método convencional para fabricação de vidros. O crescimento de partículas metálicas se faz mediante tratamentos térmicos e irradiação ultravioleta. Na caracterização estrutural utiliza-se a microscopia de transmissão, para determinar o tamanho da partícula e aglomerados. Na caracterização óptica, utiliza-se as técnicas de absorção linear e fluorescência.

O capítulo 4 contém os resultados obtidos neste trabalho. Sistemas vítreos de óxidos de metais pesados ( $\text{PbO-GeO}_2$  e  $\text{PbO-Bi}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3$ ) e fluoroborato ( $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ ) dopadas com íons  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ , contendo partículas de prata com dimensões nanométricas, foram produzidos com boa qualidade óptica. Algumas amostras fluoroboratas produzidas foram dopadas com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  contendo prata, com a intenção de analisar a influência do tipo de íon na nucleação da partícula de prata.

O intervalo espectral de transparência dos vidros essencialmente coincide com o de absorção das partículas de prata e com a região de excitação eficiente dos íons terras raras triplamente ionizadas, TR (III); processos de transferência de energia podem acontecer entre TR(III) – partículas metálicas. Um aumento da luminescência de algumas transições eletrônicas dos íons  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  na presença das nanoestruturas metálicas foi evidenciado.

Os Íons  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  agem como formadores das matrizes de óxidos produzidos neste trabalho, e são chamados íons  $\text{S}^2$ , tendo como estado fundamental o nível  $6s^2$ . A transição  $6s^1 6p^1-6s^2$  é eficiente, permitida e ocorre nas regiões do ultravioleta e visível, dependendo da matriz hospedeira. Nesta pesquisa se encontrou que na presença de nanopartículas de prata estes íons, aumentam suas emissões nos comprimentos de onda correspondentes à região visível do espectro, nas matrizes de óxidos produzidas.

# **Capítulo 1**

## **Formação e estabilização dos vidros**

## 1.1 Introdução

Neste capítulo é feita uma revisão de conceitos relacionados com o processo de formação e estabilização de vidros, cristais e vitro-cerâmicas.

O vidro, material milenar, tem acompanhado o homem durante toda sua história. Entretanto, só nos últimos decênios tem-se conseguido entender a complexidade da sua estrutura, explicar suas propriedades peculiares e fabricar uma ampla gama de composições, formas e combinações com outros materiais para as aplicações mais diversas.

Numa visão termodinâmica o vidro pode ser definido como líquido super-resfriado num estado metaestável, sendo caracterizado pela presença de uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) quando o material atinge a viscosidade aproximada de  $10^{13}$  poise [1]. Pode-se dizer que o líquido super-resfriado em temperaturas inferiores a  $T_g$  está num estado vítreo.

Apesar dos vidros serem definidos como um material amorfo, obtido através de um resfriamento rápido de um fundido que adquire rigidez à temperatura ambiente sem cristalizar, do ponto de vista estrutural podemos dizer que os mesmos apresentam ordem interatômica a curta distância. Porém a estrutura dos vidros não é única e depende de sua composição química e do método de fabricação.

Os vidros apresentam dois aspectos estruturais característicos: (1) relações de primeira vizinhança ou ordem em pequenas distâncias e (2) uma estrutura (normalmente tridimensional) contínua de ligações primárias fortes [2]. Assim, sendo para os vidros formados por óxidos os mais importantes do ponto de vista tecnológico, neste trabalho, se considerará a estrutura destes materiais para entender a formação e estabilidade dos vidros.

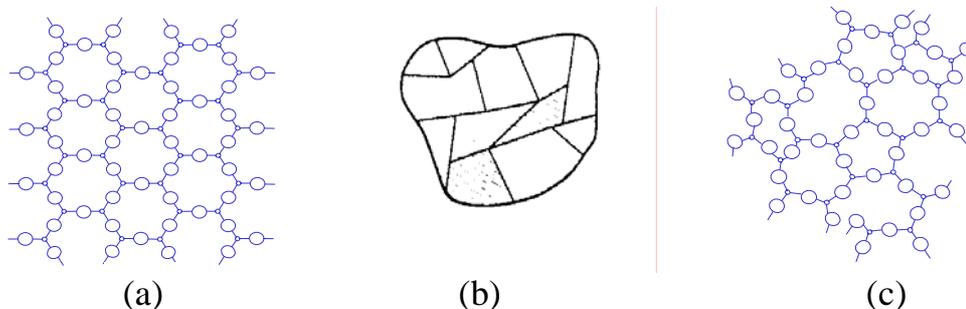
## 1.2 Definição

Para muitos autores os vidros são tipos particulares de materiais cerâmicos caracterizados essencialmente por uma estrutura não cristalina a longa distância, já que historicamente o vidro tem-se originado a partir das

cerâmicas [3]. Mas do ponto de vista tecnológico os materiais cerâmicos diferem dos vítreos, pois os primeiros se obtêm por consolidação (sinterização) de uma mistura de substâncias em pó conformacionada à temperatura ambiente e submetida à ação do calor, dando origem a um material policristalino (ver Figura 1.1). Já os vidros são fabricados por fusão total de uma mistura mais ou menos similar, a temperaturas mais elevadas e o material vítreo é formado pelo resfriamento rápido da massa fundida.

Os vidros formam-se a partir de líquidos super resfriados, entretanto, não apresentam as características típicas dos líquidos que encontramos normalmente. Embora se apresentem sólidos nas temperaturas usuais, os vidros não mostram as estruturas cristalinas.

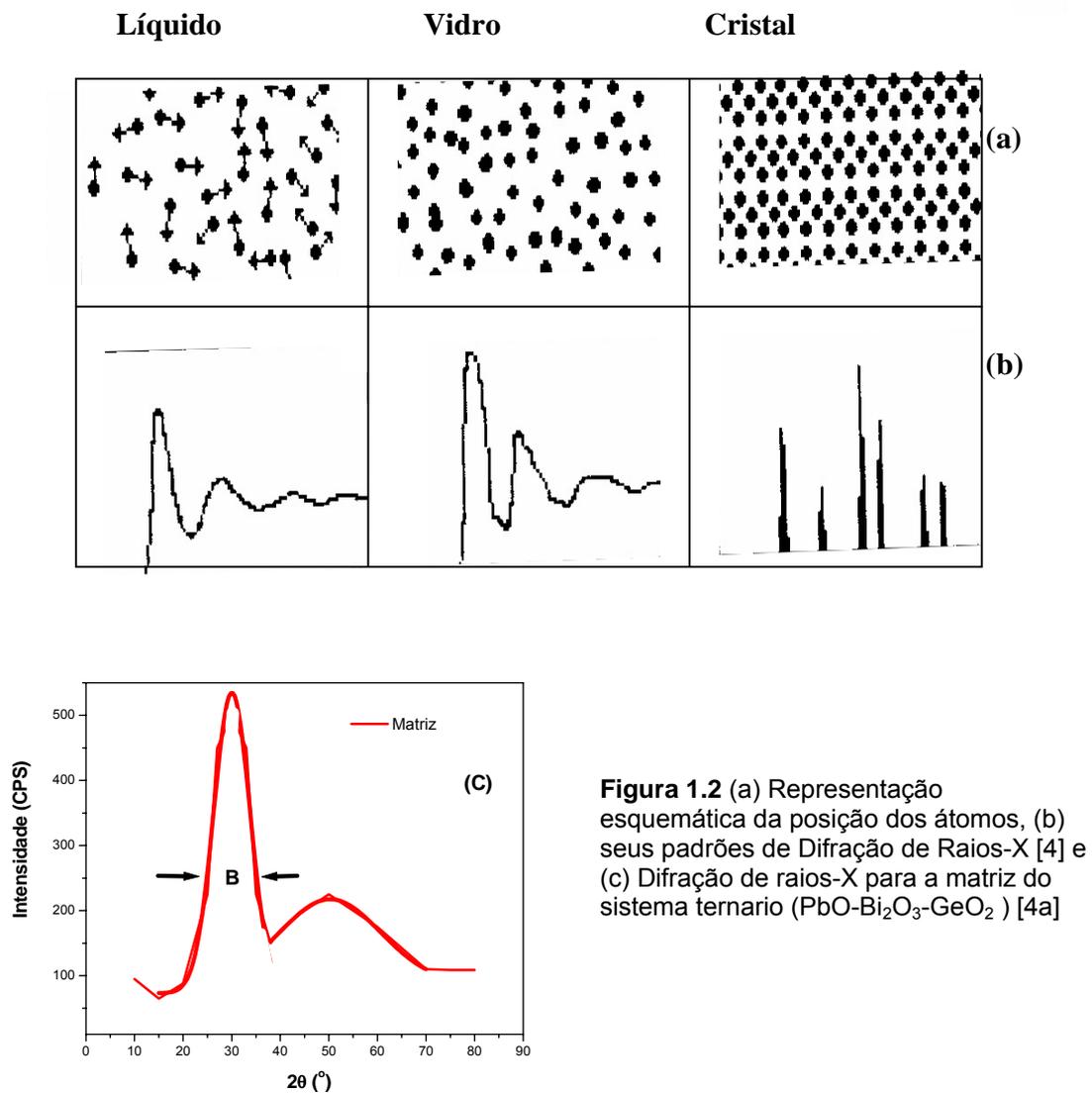
Para o vidro, têm sido dadas diversas definições mas duas delas são comumente mencionadas: (1) Um vidro forma-se a partir de um líquido super-resfriado altamente viscoso, e (2) os líquidos que dão origem aos vidros possuem uma estrutura reticular polimerizada com baixo número de coordenação (ordem em pequenas distâncias) [2].



**Figura 1.1** (a) Vista em duas dimensões das ligações atômicas em um monocristal de SiO<sub>2</sub>. (b) Ilustração de um policristal. (c) ligações em SiO<sub>2</sub> amorfo.

A conversão de um líquido em um sólido, portanto, pode ser vista como uma reordenação dos íons, no sentido de se obter uma estrutura mais organizada e com menor energia livre, à medida que diminuimos a temperatura. Ao resfriarmos um líquido favorecemos a formação de núcleos de cristalização

e, enquanto o material perde mobilidade, a ordenação cristalina cresce ao redor destes núcleos. Esse processo demanda um certo tempo e, para que ocorra, é preciso que o resfriamento aconteça numa taxa adequada, de modo que nucleação e crescimento possam acontecer antes da perda de mobilidade iônica. Caso contrário, os íons não têm tempo de atingir a conformação de menor energia, parando em um mínimo local que corresponde a uma estrutura amorfa onde apenas a ordem de curta distância é mantida, e que embora apresente algumas propriedades características de um sólido, assemelha-se à líquidos do ponto de vista estrutural. Esse é o estado vítreo.



**Figura 1.2** (a) Representação esquemática da posição dos átomos, (b) seus padrões de Difração de Raios-X [4] e (c) Difração de raios-X para a matriz do sistema ternário ( $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ ) [4a]

A representação esquemática da posição dos átomos (Figura 1.2a) mostra essa semelhança com os líquidos. Os difratogramas de Raios -X (Figura 1.2b), que apresentam picos bem definidos para um cristal e bandas largas para um líquido. O caráter amorfo dos vidros se determina pela largura do pico no difratograma de acordo com a fórmula de Sherrer [4a]:

$$\tau = 0,89\lambda / B \cos \theta_B,$$

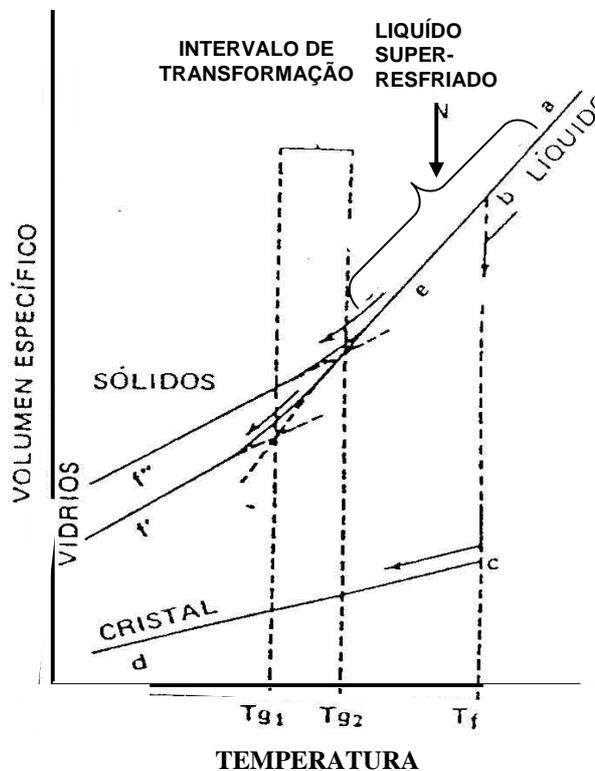
$\tau$  é o tamanho dos cristalitos,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $B$  é a largura da banda (em radianos)  $\theta_B$  é o ângulo que corresponde à metade do ângulo associado à intensidade máxima da referida banda. Se  $\tau$  tem um valor inferior à 20.0 Å, indica que a estrutura é amorfa. A Figura 1.2(c) apresenta um espectro de difração de Raios-X para uma matriz ternária (PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>) onde apesar de a banda em 30° parecer uma indicação de cristalização (possui um valor para  $\tau = 19,28$  Å [4a]) ela pode ser caracterizada como a de um material amorfo.

### 1.3 Teoria cinética da formação dos vidros

O conceito de “vidro” tem-se ampliado muito, cada vez é mais difícil estabelecer uma teoria geral de sua estrutura. Nesta seção considera-se apenas os vidros formados por óxidos, mas, mesmo assim, não se pode falar de uma “estrutura vítrea”, cristalográfica e termodinamicamente definida que seja comum a todos eles. Por outro lado nenhuma teoria pode prescindir das condições em que se formou o material, ou seja: da tecnologia usada em sua fabricação [3]. Este ponto se reveste de particular importância, porque, na atualidade, se está trabalhando nos denominados “métodos não convencionais” para a obtenção de vidros, como deposição em fase vapor ou consolidação a partir de produtos gelificados, embora estes métodos se apliquem a produtos muito especiais (fibras ópticas, filmes finos, etc.). Outro aspecto que se deve ter em conta em toda teoria sobre a estrutura dos vidros, é a grande diversidade de composições de substâncias que podem formar vidros e que, evidentemente, não podem dar origem a estruturas similares.

Em conseqüência, uma teoria geral das estruturas dos vidros deve partir de quais são as características comuns à dita estrutura e que permitam explicar e ainda prever as propriedades mais características destes materiais: seu caráter de “sólidos” rígidos elásticos; a fratura frágil; a ausência de um ponto de fusão definido; a ausência de estequiometria; e a isotropia de suas propriedades macroscópicas.

Dita teoria é a teoria cinética de formação dos vidros [1], e deve partir de uma fase líquida (ou gasosa) nos quais os elementos estruturais (átomos, moléculas ou íons) tenham uma certa mobilidade. A formação de um vidro, ao resfriar essa fase líquida com uma certa velocidade, dependerá de como aumente a viscosidade do sistema ao baixar a temperatura, e isto dependerá por sua vez do tipo de ligações químicas que se formam e da energia envolvida neste processo. Se as ligações são fortes (caso Si-O), e a velocidade de resfriamento é tal que a viscosidade aumenta rapidamente, sem dar tempo a nucleação e ao crescimento dos cristais, se formará um vidro [3].



**Figura 1.3** Variação do volume específico de um material cristalino e de um material vítreo com a temperatura. As setas a direção do resfriamento [3].

Toda teoria que vise descrever a formação de um vidro deve explicar os fenômenos que ocorrem durante o intervalo de transformação. Um estudo simplificado deste intervalo pode ser feito com a ajuda da Figura 1.3. Esta figura representa a variação do volume específico ao diminuir a temperatura, partindo-se do estado líquido. A primeira parte da curva *a* apresenta uma diminuição gradual do volume até chegar ao ponto *b*. Se a velocidade de resfriamento é suficientemente baixa e existem (ou se formam) núcleos, a substância cristalizará à temperatura de fusão,  $T_f$ , o que será acompanhado por uma diminuição do volume específico *bc*. Durante este processo, comum no caso dos metais, a temperatura se manterá constante, enquanto coexistam as fases líquida e sólida. Uma vez completada a solidificação, o material cristalino sólido sofrerá uma contração *cd* ao continuar resfriando. Se, a velocidade de resfriamento é suficientemente alta para não dar tempo à formação de núcleos, não acontecerá a cristalização; caso contrário se terá um líquido super-resfriado, cujo volume específico seguirá diminuindo segundo a mesma inclinação que a curva do líquido *bc*. Um líquido super-resfriado é um estado metaestável, do ponto de vista termodinâmico, que cristaliza rapidamente quando se introduzem núcleos de cristalização (este é um fenômeno comum em soluções aquosas). Mas se ao mesmo tempo as ligações químicas que se vão formando ao diminuir a temperatura são de tal natureza que fazem aumentar abruptamente a viscosidade do material, os elementos estruturais não podem se ordenar além de domínios muito pequenos e a estrutura fica “congelada” passando por uma mudança de volume relativamente suave ao estado “sólido”. A temperatura na qual isto acontece é a denominada *temperatura de transformação* ( $T_g$ ), e representa a passagem de um líquido super-resfriado a um sólido vítreo. Esta temperatura pode diferir para cada vidro segundo as distintas velocidades de resfriamento e portanto é mais apropriado falar de *intervalo de transformação*. Quanto menor é a velocidade de resfriamento menor é o valor de  $T_g$ . A partir de  $T_g$  o sólido vítreo seguirá sua própria curva de contração ao ser resfriado (*ef*), diferentemente do cristal. Ademais, como pode ser observado, o volume específico do sólido vítreo será maior que o do sólido cristalino de mesma

composição, ou seja; sua densidade será menor. Isto se deve a que sua estrutura é mais desordenada, e sua passagem ao estado cristalino já não pode acontecer porque a viscosidade é tão elevada que não é possível um ordenamento, ainda que seja em tempos muito grandes.

Constatações análogas podem ser feitas para outras propriedades dos vidros, cujos valores sofrem uma “inflexão” na vizinhança de  $T_g$ . O conceito de intervalo de transformação (ou “temperatura vítrea”), é portanto inseparável da definição da estrutura dos vidros, e é sua principal diferença em relação aos cristais. Estes últimos representam estados termodinâmicos estáveis, enquanto que os vidros, em temperaturas menores que  $T_g$ , representam estados termodinâmicos instáveis que não podem passar à forma estável (cristalina), porque a cinética de tal transformação não é permitida. Isto é equivalente a dizer que a velocidade deste processo, à temperatura ambiente, é praticamente nula. Por esta razão, e paradoxalmente, os vidros são materiais muito estáveis à temperatura ambiente.

Resumindo, quando um líquido é resfriado abaixo da temperatura do líquido ( $T_L$ ) este entra num estado de equilíbrio metaestável. Se o potencial termodinâmico para a nucleação for vencido, uma fase cristalina é formada em equilíbrio e o volume do sistema diminui descontinuamente como apresenta a Figura 1.3. Se a nucleação não ocorre, o líquido permanece em equilíbrio metaestável abaixo de  $T_L$  e continua contraindo-se a uma taxa mais alta, correspondendo a um coeficiente de contração térmica do líquido em equilíbrio. A temperaturas mais baixas a mobilidade do líquido decai, e eventualmente os átomos ficam presos em posições fixas. Isto acontece na faixa de temperaturas da região denominada *de transição vítrea*. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é geralmente definida como o ponto de interseção das linhas que vem da região vítrea e da região do líquido metaestável. Nos vidros na região de transição vítrea, as propriedades do líquido variam com o tempo a uma taxa que pode ser detectada [1]. Isto tem implicações importantes para o desenvolvimento de tensões durante o resfriamento, porque a viscosidade controla a taxa de relaxação de tensões em função do tempo assim como também da temperatura.

Mas adiante vamos fazer uma breve revisão da teoria de nucleação, crescimento, e estabilização dos parâmetros que controlam o grau de cristalização durante o resfriamento.

## 1.4 Formação do vidro a partir do fundido

Um vidro é tipicamente formado por homogeneização dos componentes no estado líquido a uma temperatura próxima de  $T_L$ , e depois resfriado a uma temperatura abaixo da  $T_g$ . A taxa de resfriamento deve ser suficientemente grande para que não se possa formar uma quantidade significativa de cristais. A taxa crítica então depende da cinética de nucleação e crescimento de cristais.

### 1.4. 1 Nucleação de cristais

#### 1.4. 1. 1 Nucleação Homogênea.

A barreira de potencial que impede a nucleação de cristais, aparece da tensão interfacial entre as fases cristalina e líquida ( $\gamma_{SL}$ ). A mudança na energia livre ( $\Delta g$ ) no crescimento de um cristal esférico de radio  $r$  é dado por [5,6]

$$\Delta g = -\left(\frac{4\pi}{3}\right)r^3\Delta g_V + 4\pi r^2\gamma_{SL}, \quad (1.1)$$

onde  $\Delta g_V$  é a diferença da energia livre interfacial, em unidades de volume, entre o cristal e o líquido. Como na formação da interface se requer consumo de energia, a alta taxa de superfície para volume, inibe o crescimento de cristais pequenos. O ponto de equilíbrio ocorre a um raio crítico ( $r^*$ ), onde

$$\left.\frac{d\Delta g}{dr}\right|_{r=r^*} = 0. \quad (1.2)$$

Cristais com raios menores que  $r^*$  são chamados *embriões* e eles tendem a se contrair pois  $d\Delta g/dr > 0$  quando  $r < r^*$ ; os cristais maiores são chamados de núcleos, e eles crescem espontaneamente porque para eles  $d\Delta g/dr < 0$ . O raio crítico se encontra substituindo a equação (1.1) em (1.2):

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta g_V} . \quad (1.3)$$

A energia interfacial é relacionada com o calor molar de fusão,  $\Delta h_f$ , na forma [7] :

$$\gamma_{SL} \approx \frac{1}{2} \frac{\Delta h_f}{N_A^{1/3} V_M^{2/3}} , \quad (1.4)$$

onde  $N_A$  é o numero de Avogadro e  $V_M$  é o volume molar. A mudança na energia livre pode ser aproximada por [8]:

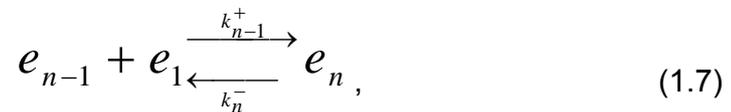
$$\Delta g_V \approx \frac{\Delta h_f T_r (1 - T_r)}{V_M} , \quad (1.5)$$

onde  $T_r$  é a temperatura reduzida,  $T_r = T/T_L$ . Podemos notar que a taxa máxima de nucleação ocorre para  $T_r \approx 0.5$ ; assim, quando as equações (1.4) e (1.5) são substituídas na equação (1.3) o raio crítico fica na forma:

$$r^* \approx 4 \left( \frac{V_M}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}} . \quad (1.6)$$

Para pequenos resfriamentos abaixo de  $(T_L - T)$ , o líquido e o cristal estão em equilíbrio e então  $\Delta g_V = 0$  e o raio crítico tende para infinito. Então a nucleação homogênea (onde o cristal se forma diretamente do líquido) se torna favorável em temperaturas muito baixas.

O crescimento dos embriões acontece através da reação [1]:



onde  $e_n$  é um embrião contendo  $n$  monômeros e  $k_n^\pm$  são constantes de adição e subtração de um monômero. Assim o equilíbrio é estabelecido e, o número de embriões com  $n$  monômeros ( $N_n$ ) pode ser dado por:

$$N_n = N_1 \exp\left(-\frac{\Delta g_n}{k_B T}\right), \quad (1.8)$$

onde  $N_1$  é o número de monômeros que permanecem na fase líquida e  $\Delta g_n$  é a energia livre de formação de um embrião de  $n$  monômeros. Entretanto, estes não estão em equilíbrio porque os embriões de tamanho maior que o tamanho crítico ( $n^*$  monômeros, ou raio  $r^*$ ) crescem rapidamente e são removidos do sistema. Ou seja, se desenvolve um estado estável, quando a taxa de reação para a direita, na equação (1.7) torna-se independente do tempo e de  $n$ . A taxa de nucleação aumenta durante um período de duração  $\tau$  enquanto uma distribuição de estados estáveis se desenvolve.

Substituindo a equação (1.3) em (1.1) encontramos a energia livre de núcleos de raios críticos, o qual é a barreira termodinâmica para a nucleação [1]:

$$\Delta g(r^*) \equiv W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{SL}^3}{\Delta g_V^2}. \quad (1.9)$$

A taxa de formação de um núcleo crítico, ou *taxa de nucleação homogênea*,  $I_v$ , é dada por [9,10]:

$$I_v \approx n_v \nu \exp\left[-\left(\frac{\Delta g_D + W^*}{k_B T}\right)\right], \quad (1.10)$$

onde  $n_v$  é o número de moléculas na fase de nucleação por unidade de volume,  $\nu$  é a frequência de vibração,  $\nu \approx k_B T / h$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $h$  é a constante de Planck,  $\Delta g_D$  é o potencial de ativação de transporte através da interface núcleo/líquido, e  $W^*$  é o trabalho necessário para a formação de um núcleo de tamanho crítico definido na Eq. (1.9). Convencionalmente o transporte através da interface está relacionado com o coeficiente de difusão na forma,

$$D = \nu \lambda^2 \exp\left(-\frac{\Delta g_D}{k_B T}\right), \quad (1.11)$$

onde  $\lambda$  é a distância percorrida, da ordem das dimensões atômicas.  $D$  pode ser relacionado com a viscosidade ( $\eta$ ) através da equação de Stokes-Einstein

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\lambda\eta}. \quad (1.12)$$

Assim

$$I_v \approx \frac{n_v k_B T}{3\pi\lambda^3 \eta} \exp\left[-\frac{W^*}{k_B T}\right]. \quad (1.13)$$

A equação (1.13) pode ser escrita também na forma [1] :

$$I_v \approx K \exp\left[-\frac{W^*}{k_B T}\right], \quad (1.14)$$

onde  $K = \frac{n_v k_B T}{3\pi\lambda^3 \eta}$  é um parâmetro independente do tempo e relacionado com o

número e tamanhos dos núcleos formados no período inicial. O trabalho  $W^*$  depende fundamentalmente de dois fatores: da tensão interfacial entre o núcleo e sua vizinhança, e da diferença de pressão entre o interior do núcleo e a fase que o circunda, que é a força motriz da nucleação.

#### 1. 4.1.2 Nucleação Heterogênea

Em sistemas mais reais os cristais são o resultado da *nucleação heterogênea*, onde a presença de impurezas ou partículas estranhas proporciona uma superfície que facilita a formação de núcleos críticos.

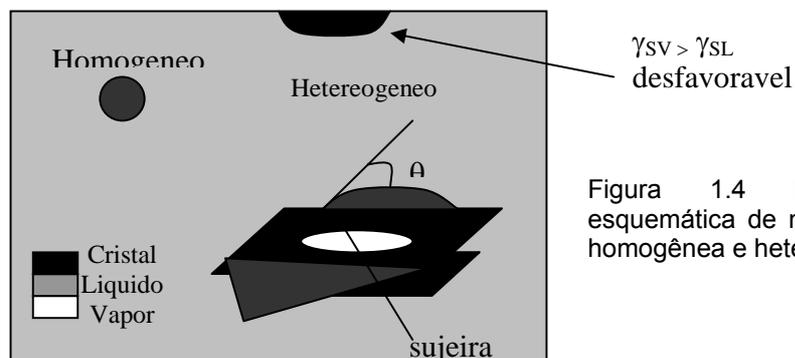


Figura 1.4 Ilustração esquemática de nucleação homogênea e heterogênea

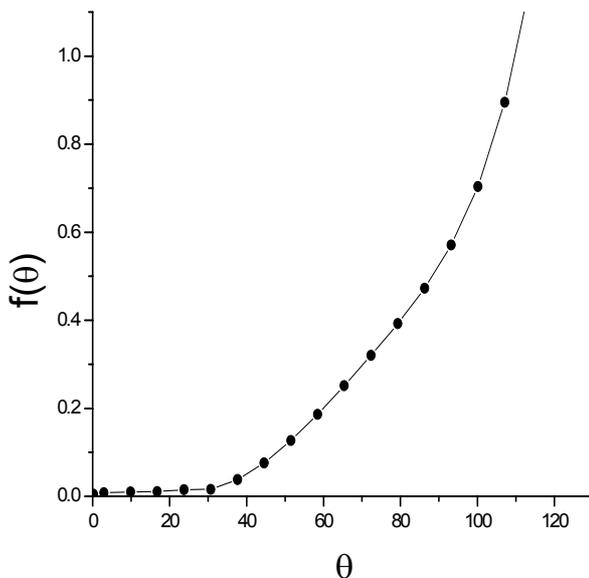
Como indica a Figura 1.4, o agente nucleante (como poeira de laboratório, os quais possuem grandes quantidades de aluminossilicatos) é eficaz porque abaixa a energia interfacial com o cristal. Neste caso a energia necessária para originar a nucleação é pequena e a velocidade de nucleação é rápida. Para uma nucleação na forma de uma tampa esférica sobre um substrato plano a energia necessária para a nucleação heterogênea é dada por [1]

$$W_h^* = W^* f(\theta) \quad (1.15)$$

onde

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (1.16)$$

$\theta$  é o ângulo de contato entre o cristal e o que está nucleando heterogeneamente, como é ilustrado na Figura 1.4. A função  $f(\theta)$ , apresentada na Figura 1.5, decresce substancialmente a barreira de nucleação quando o ângulo de contacto é pequeno ( $<90^\circ$ ). Isto permite que aconteça nucleação numa velocidade de resfriamento relativamente pequena, onde a nucleação homogênea é improvável [1].

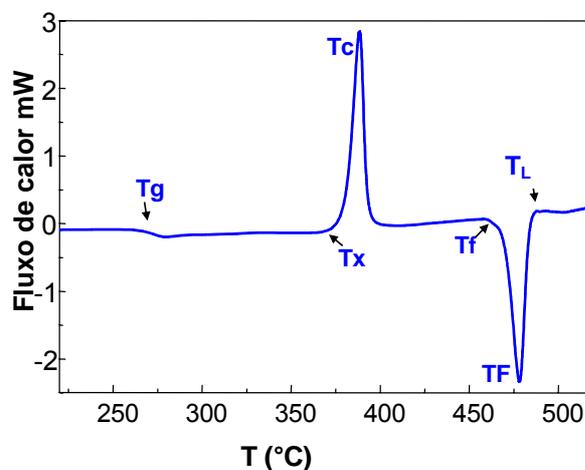


**Figura 1.5** Função  $f(\theta)$ , definida na equação 1.5 [1].

Heterogeneidades são responsáveis pela formação de cristais a pequenas velocidades de resfriamentos e pela ocorrência de cristalização originada na superfície de um vidro. Como apresenta a Figura 1.4, uma superfície livre (por exemplo as paredes do recipiente que contêm o líquido) é um sitio desfavorável para nucleação homogênea, pela alta energia de interface sólido/vapor ( $\gamma_{sv}$ ). Contudo, contaminação com partículas é favorecida na superfície, e estas heterogeneidades são potenciais agentes nucleantes.

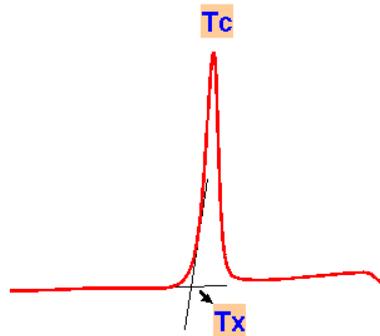
### 1.4.2 Análise térmica

A barreira de potencial que separa o estado vítreo do estado cristalino pode ser vencida se fornecemos energia térmica suficiente, ou seja, podemos converter um vidro em um cristal através de um tratamento térmico adequado. A análise Térmica Diferencial (ATD) é uma técnica analítica na qual um vidro (ou qualquer outro material) é submetido a aquecimento numa taxa controlada, fornecendo uma curva (Figura 1.6) onde podem ser identificadas as temperaturas de transição vítrea,  $T_g$ , a temperatura de início de cristalização,  $T_x$ , a temperatura de cristalização,  $T_c$ , temperatura de liquidus,  $T_L$ , e a temperatura de fusão,  $T_F$  que são temperaturas críticas envolvidas nos processos de vitrificação e desvitrificação. O conhecimento destas temperaturas é fundamental para definirmos o tratamento térmico apropriado para fazer um vidro ou uma vitrocerâmica.



**Figura.1.6** Curva de ATD mostrando as temperaturas características de um material vítreo [11].

As temperaturas  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_f$  e  $T_L$  são obtidas em pontos de inflexão, calculados a partir da intersecção das tangentes traçadas na linha de base e na transição, conforme mostra a Figura 1.7.



**Figura 1.7** Intersecção das tangentes para obtenção de  $T_x$  [11].

Na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) a amostra atinge uma viscosidade que permite pequenos rearranjos entre os átomos de forma que as tensões internas da rede são liberadas, proporcionando assim maior estabilidade mecânica da amostra, possibilitando sua manipulação, corte e polimento.  $T_g$  é dito um ponto isoviscozo, pois qualquer vidro em sua respectiva  $T_g$  possui uma viscosidade de  $\approx 10^{13}$  poise. Em  $T_x$  se inicia a formação da (primeira) fase cristalina no material vítreo, liberando calor por se tratar de uma fase termodinamicamente mais estável, atingindo um máximo em  $T_c$ . Em  $T_f$  a amostra funde, originando um *liquidus* metaestável. A amostra continua absorvendo calor, de forma que  $T_f$  corresponde ao pico endotérmico. Em  $T_L$  o *liquidus* obtido é termodinamicamente estável.

Alem disso, o conhecimento das temperaturas críticas permitem avaliar a estabilidade de uma composição vítrea com relação à desvitrificação. Esta estabilidade pode ser inferida através de vários parâmetros, que variam desde a simples diferença entre  $T_x$  e  $T_g$  ( $T_x - T_g$ ), até relações mais complexas entre as varias temperaturas críticas, tais como os parâmetros de Saad e Polain ( $S = [(T_c - T_x) (T_x - T_g)] / T_g$ ) ou de Hruby ( $K_g = (T_x - T_g) / (T_f - T_c)$ ). Nos três casos considera-se que quanto maior o valor do parâmetro, tanto maior será a estabilidade da composição vítrea.

Uma vez obtidas as temperaturas características é possível se determinar a temperatura na qual será efetuado o tratamento térmico (annealing ou recozimento) das matrizes vítreas para garantir uma estabilidade mecânica, e também a temperatura na qual será efetuado o tratamento térmico para uma desvitrificação controlada para obtenção de uma vitrocerâmica a partir de uma matriz vítrea.

### **1.4 .3 Vitrocerâmicas**

Vitrocerâmicas são materiais policristalinos preparados a partir da cristalização controlada de vidros, através de tratamento térmico rigorosamente determinado por técnicas termoanalíticas, resultando na nucleação e crescimento de microcristais [3]. Durante a preparação das vitrocerâmicas, não há desvitrificação total do material de partida, resultando num compósito com pelo menos uma fase policristalina dispersa num meio amorfo. Este fato é comprovado a partir dos difratogramas de raios-X, onde é possível se observar, além dos picos de difração provenientes dos cristais formados, a presença de bandas largas associadas à ordem local da fase vítrea residual. Desta forma, podemos dizer que as vitrocerâmicas são materiais compósitos constituídos de microcristalitos dispersos num meio vítreo.

Os processos de cristalização que ocorrem na vitrocerâmica podem ser do tipo homogêneo ou heterogêneo (como descrito na seção anterior). A principal característica da nucleação homogênea é que os germes de cristalização (núcleos) são originados a partir da própria composição da matriz e crescem uniformemente de uma forma dispersa, resultando em cristalitos com composição próxima da fase vítrea. Na nucleação heterogênea, os núcleos de cristalização têm em geral uma composição diferente da composição da matriz, e os processos de nucleação e crescimento geralmente ocorrem em sítios isolados. O processo mais comum de nucleação heterogênea ocorre por reações na interface com a atmosfera, ou pela incorporação de impurezas ou agentes nucleantes .

Nem todas as composições vítreas podem dar origem a vitrocerâmicas. Para se obter uma vitrocerâmica a partir de um processo de cristalização homogênea, deve-se escolher cuidadosamente a composição do vidro de tal forma que durante o tratamento térmico os núcleos cristalinos possam ser formados e cresçam uniformemente [10].

O tipo de fase cristalina, a taxa de nucleação, o tamanho e a quantidade de microcristais formados depende da composição do vidro de partida, do tempo e da temperatura de tratamento térmico ao qual o vidro é submetido. A partir da combinação dessas variáveis pode-se obter vários tipos de vitrocerâmicas com propriedades bem definidas.

As características da vitrocerâmica dependem muito das propriedades da fase cristalina formada, podendo esta ser simples (única fase) ou múltipla. O tipo de fase cristalina pode ser definido pela composição inicial do vidro de origem e da forma com que o tratamento térmico é desenvolvido, sendo este estabelecido a partir de dados termoanalíticos e de difratometria de raios-X.

A opacidade ou transparência da vitrocerâmica vai depender do tamanho dos cristalitos formados, e da diferença do índice de refração entre o meio vítreo e o cristalino. Para serem utilizadas como matrizes ópticas, os cristalitos formados devem ser suficientemente pequenos para garantir a transparência da vitrocerâmica [12-15]. Para isto, o tamanho dos cristalitos não deve ultrapassar 1/10 do comprimento de onda da luz incidente ( $d \ll \lambda$ ) [12,16].

Além da melhoria substancial nas características clássicas do material (propriedades mecânicas – maior resistência à fratura, maior condutividade térmica, menor coeficiente de expansão térmica e maior estabilidade química) comparadas com as do vidro de origem [9,10,16], os materiais fotônicos vitrocerâmicos podem apresentar propriedades quânticas de cristais, se os íons opticamente ativos forem segregados nos cristalitos [12]. Em relação à fase vítrea, tem-se a possibilidade de se trabalhar com altas concentrações de dopantes, resultando numa classe importante de hospedeiros de íons opticamente ativos. Pode-se otimizar processos de transferência de energia em

função da frequência de fônons do meio, da distância entre os íons e da ordem local em torno dos mesmos.

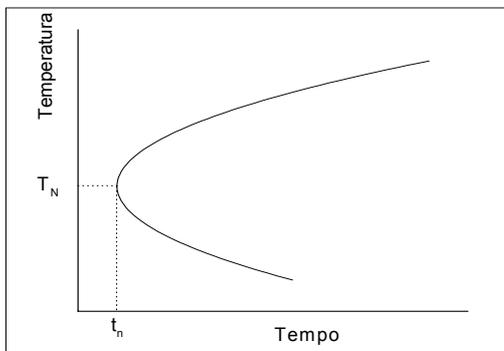
### 1.4.3.1 Crescimento de Cristais

Como mencionado anteriormente, os vidros podem ser considerados líquidos superesfriados, em um estado metaestável, podendo apresentar uma baixa energia livre de cristalização.

Não apresentando características típicas dos líquidos, dependendo da composição, os vidros apresentam-se bastante estáveis, podendo, no entanto desvitrificar dando origem a uma fração cristalina segundo a equação [9,12]:

$$X_c = 1 - \exp\left(\frac{\pi}{3U^3 I_v t^4}\right) \quad (1.17)$$

onde  $X_c$  é a fração de volume cristalizada depois do um tempo  $t$ ,  $U$  é a taxa de crescimento do cristal e  $I_v$  é a taxa de nucleação por unidade de volume.



**Figura. 1.8** Curva TTT, mostrando as coordenadas  $(t_n, T_N)$  do “nariz da curva”.

A desvitrificação do vidro pode ser analisada a partir dos fatores relacionados com as taxas de nucleação e crescimento dos cristalitos. A influência dos fatores cinéticos na formação do vidro pode ser entendida através da curva TTT (transformação-tempo-temperatura) [17,18]. Em uma curva TTT, o tempo necessário para cristalizar uma dada fração de volume  $X_c$  é registrado em função da temperatura  $T$  (Fig. 1.8). Numa curva típica TTT existe um tempo

mínimo ( $t_n$ ) abaixo do qual não ocorre cristalização, independente da temperatura. Em  $t_n$  o sistema só cristaliza em uma única temperatura  $T_N$ , a qual corresponde ao “nariz” da curva TTT, como o ponto é freqüentemente chamado [19,20]. À direita da curva o sistema apresenta uma fração cristalina maior que  $X_c$ .

A partir da eq. 1.17 e de uma série de estudos da curva TTT para vários materiais, Uhlman [21] deduziu duas expressões para a taxa de resfriamento crítico,  $R_c$  [9], e a espessura crítica,  $Y_c$ , dada pelas equações 1.18 e 1.19, respectivamente.  $R_c$  corresponde à taxa mínima de resfriamento necessária para evitar a cristalização do vidro e  $Y_c$  é a espessura crítica com a qual o material pode ser resfriado sem que a cristalização ocorra.

$$R_c \cong \frac{\Delta T}{t_N} \equiv \frac{T_L - T_N}{t_N}, \quad (1.18)$$

onde:  $T_L$  é a temperatura do *liquidus* (fundido termodinamicamente estável), obtida pela tangente à parte superior da curva TTT;  $T_N$  é a temperatura do nariz da curva e  $t_N$  é o tempo no nariz da curva. A espessura crítica é dada por

$$Y_c \equiv (Dt_N)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.19)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão atômica, que é inversamente proporcional à viscosidade. Juntas, essas variáveis determinam a facilidade com que um material poderá ser vitrificado. A tabela 1.1 apresenta essas variáveis para alguns vidros.

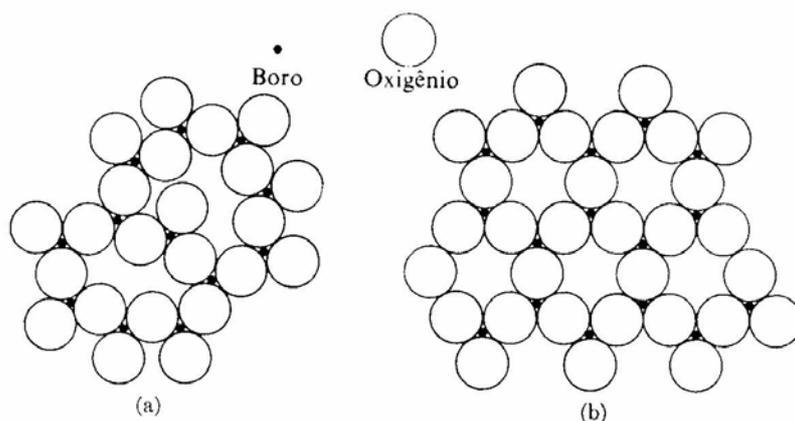
**Tabela 1.1:** Alguns valores para a taxa de resfriamento crítico,  $R_c$ , e espessura crítica,  $Y_c$ , para formação de vidros [4].

SUBSTÂNCIA	$R_c$ ( $Ks^{-1}$ )	$Y_c$ (cm)
Sílica	$2 \cdot 10^{-4}$	400
Dióxido de Germanio	$7 \cdot 10^{-2}$	7
agua	$10^7$	$10^{-4}$
Prata	$10^{10}$	$10^{-5}$

## 1.5 Estrutura

Embora um vidro não possua a elevada ordem de um cristal, ele não é destituído de estrutura. Todos os vidros apresentam dois aspectos estruturais característicos: (1) relações de primeira vizinhança ou ordem em pequenas distâncias e (2) uma estrutura (normalmente tridimensional) contínua de ligações primárias fortes [2].

A ordem em pequenas distâncias é ilustrada na Fig. 1.9(a) para um vidro de  $B_2O_3$ . Cada átomo de boro está coordenado com três átomos vizinhos de oxigênio (e cada oxigênio compartilha com dois átomos de boro). A de longas distâncias do composto cristalino da Fig. 1.9(b) está ausente no vidro.



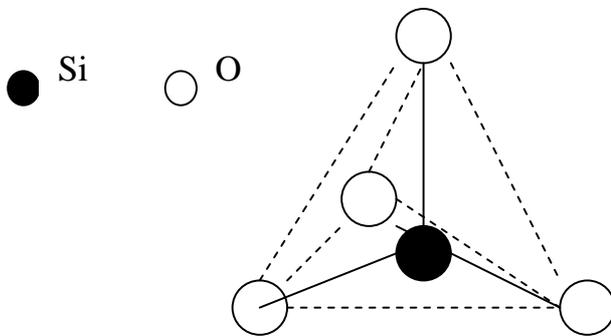
**Figura 1.9** Estrutura vítrea *versus* estrutura cristalina: (a) O vidro possui ordem em pequenas distâncias ou de primeira vizinhança. (b) Os compostos cristalinos apresentam ordem em grandes e pequenas distâncias [2].

O vidro de sílica apresenta a mais comum das estruturas vítreas possuindo um único óxido. A base da estrutura deste vidro é a ligação Silício – Oxigênio covalente que é muito estável.

O átomo de silício tem 14 elétrons, sendo 10 deles em orbitais internos que não intervêm na formação de ligações, e 4 externos denominados “elétrons de valência” (dois elétrons formam orbitais 3s e dois formam o orbital 3p). Os orbitais s têm simetria esférica, enquanto que os p têm lóbulos simétricos alongados, estando três deles, nas três direções do espaço. Segundo o parágrafo anterior, ambos os pares de elétrons possuiriam propriedades e energias algo diferentes [3]. No entanto, e de maneira similar ao que acontece com o silício no carbono, os orbitais 3s e 3p se deformam e se re-ordenam, por

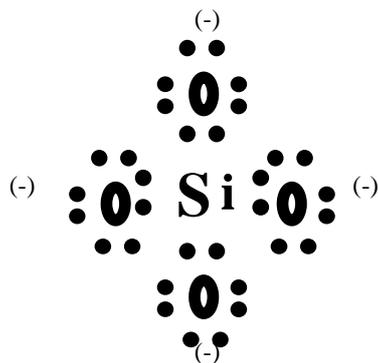
um mecanismo denominado hibridização, dando origem a quatro orbitais equivalentes, chamados de orbitais  $sp^3$ , ocupados por cada um dos elétrons de valência. A energia dos elétrons nestes orbitais híbridos é intermediária entre os  $3s$  e  $3p$ , e as nuvens eletrônicas, devido à repulsão eletrostática, se localizam de forma a estar o mais afastado possível uma das outras, o que equivale a dizer que estão orientadas na direção dos vértices de um tetraedro regular (ver Figura 1.10).

O átomo de oxigênio, por sua vez, possui 8 elétrons, 2 internos e 6 externos, dos quais dois estão no orbital  $2s$  e os restantes no orbital  $2p$ .



**Figura 1.10** Representação esquemática de um tetraedro  $SiO_4$  [2].

Como não é possível ocorrer hibridação, ficam disponíveis para formar ligações covalentes só os dois orbitais  $2p$  que contêm um elétron cada um, sendo os eixos destes orbitais perpendiculares entre si. Quando um átomo de Si se combina com um O, se forma um orbital molecular entre um dos orbitais híbridos do Si e um dos orbitais  $p$  do O. É evidente que podem ser formados 4 orbitais moleculares, que estão orientados na direção aos vértices do tetraedro regular. O grupo resultante pode ser representado da seguinte forma, utilizando a notação de Lewis (os (-) representam os elétrons cedidos por cada átomo para formar a ligação covalente):



**Figura 1.11** Notação de Lewis dos 4 orbitais moleculares do  $\text{SiO}_4$  [2].

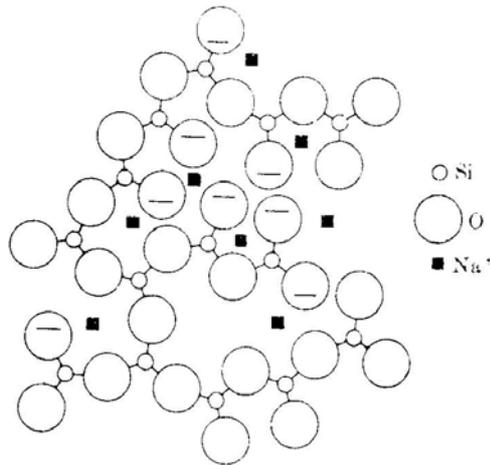
Na formação das ligações Si-O ocorre outro fenômeno. Sendo o oxigênio um elemento muito mais eletronegativo que o silício, os átomos de oxigênio atraem as nuvens eletrônicas dos orbitais moleculares, deformando-as e dando origem a quatro dipolos  $\text{Si}^{(+)}\text{-O}^{(-)}$ . Como os orbitais de ligação são simétricos, não há momento dipolar resultante. Dado que as cargas de sinal oposto se atraem, esta atração eletrostática entre o silício e o oxigênio é um fator adicional que reforça a ligação, diminuindo a distância interatômica. Esta forte ligação, de tipo covalente reforçada com um grau importante de caráter iônico (37,5% calculado segundo a fórmula de Pauling [3]) é o que explica sua elevada estabilidade. O  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  (esquematizado na Figura 1.11) constitui a unidade básica estrutural de todos os silicatos, tanto cristalinos como amorfos.

A unidade tetraédrica  $\text{SiO}_4$  assegura a ordem em pequenas distâncias na sílica fundida. Cada tetraedro é ligado ao seguinte através do átomo de oxigênio do vértice compartilhado produzindo assim uma estrutura tridimensional de ligações Si-O-Si.

A maioria dos vidros possui mais de um óxido em sua formação, visto que na ausência de ordem cristalina em grandes distâncias, a estrutura não tem limitações geométricas severas, baseadas em seus componentes. Conseqüentemente, a limitação está em que seja mantido o balanceamento elétrico das cargas.

Numa estrutura de vidro, os óxidos componentes perdem sua identidade. Se os componentes são  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , o vidro é composto de unidades de coordenação triangulares e tetraédricas. Se adicionarmos  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  ou

outros óxidos semelhantes, a estrutura compacta é depolimerizada (ver Figura 1.12). Com efeito, o  $\text{Na}_2\text{O}$  adicionado a um vidro rompe-se estruturalmente, produzindo duas ramificações  $\text{O}^-$  e dois íons  $\text{Na}^{2+}$ . A adição de  $\text{CaO}$  leva a uma situação análoga, i.e., se produz íons  $\text{Ca}^{2+}$ .

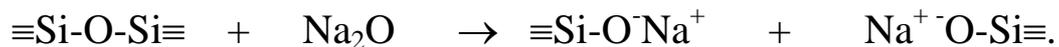


**Figura 1.12** Vidro silicato-alcálico. A relação O/Si é maior do que no vidro de sílica puro, e a ligação tem caráter mais iônico. O quarto oxigênio (não mostrado) está coordenado com cada silício [2].

## 1.6 Formação e estabilidade dos vidros

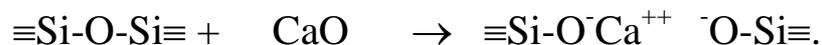
Segundo visto na seção anterior, a estrutura do vidro de silício está constituída por uma rede de unidades tetraédricas unidas por pontes de oxigênio, mas sem apresentar uma ordenação regular ( $\text{SiO}_2$ ). Ao anion  $\text{SiO}_2$  denomina-se *formador da rede*. Existem outros óxidos capazes de formar vidros como  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , que entram também nesta categoria. Tal denominação foi estabelecida por Zachariasen ao enunciar as hipóteses da “rede desordenada”, segundo o qual todo óxido formador da rede deve estar constituído por um cátion pequeno em comparação com os anions  $\text{O}^-$  (p.ex.,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  e  $\text{P}^{5+}$ ), e que não pode haver mais de uma ponte de oxigênio entre dois cátions centrais (p.ex., Si-O-Si, B-O-B, etc). Os poliedros assim formados (geralmente tetraedros), não podem ter em comum, mais que seus vértices e não suas arestas nem suas faces; ademais pelo menos três vértices de cada poliedro devem estar unidos a outros poliedros para que a estrutura possua estabilidade.

Alguns vidros “comuns” (silicato sódico - cálcico) contêm, além de SiO<sub>2</sub> como seu constituinte principal, óxidos de cálcio e de sódio. A teoria de Zachariasen explica sua estrutura supondo que a introdução dos óxidos alcalinos e alcalino-terrosos rompe parte das pontes de oxigênio, ficando oxigênios que não formam pontes com cargas negativas livres e que são compensadas por cargas positivas dos cátions. Os óxidos que formam parte do vidro desta maneira foram denominados *modificadores da rede*, e estão distribuídos aleatoriamente (distribuição estatística) na estrutura. Os cátions Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, etc., se localizam nos “buracos” da estrutura, vizinhos a oxigênios que não formam pontes. A Figura 1.12 pretende dar uma imagem desta situação, mas é difícil esquematizar na forma correta. De um ponto de vista mais químico podemos representar a introdução de um cátion alcalino com a correspondente ruptura da ponte de oxigênio mediante a reação:



Naturalmente, quanto mais alcalinos forem introduzidos mais se debilitará a rede, até chegar ao ponto de não se formar mais um vidro. O resultado é um silicato alcalino solúvel em água (chamado vidro solúvel).

No caso de um cátion bivalente será:



Como se pode perceber a reação é similar, mas o íon alcalino-terroso duplamente carregado, tem um efeito menos destrutivo sobre a rede, já que por atração eletrostática, se mantém vizinho a dois radicais orto-silicatos. Em outras palavras, os cátions duplamente carregados (M<sup>++</sup>) cumprem a função de estabilizadores da rede nos vidros silicatos alcalinos, diminuindo, por exemplo, sua solubilidade em água.

Outros óxidos alcalinos, alcalino-terrosos e mono ou bivalentes, em geral atuam como modificadores de rede:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , etc., além dos mencionados  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$ . As ligações iônicas entre estes cátions e os oxigênios não são pontes são muito mais débeis que as ligações covalentes dipolares Si-O, o que leva a que os cátions monovalentes tenham em particular uma movimentação dentro da rede.

A resistência da ligação (Tabela 1.2) é a energia de dissociação do óxido dividida pelo número de coordenação, e esse quociente pode ser usado como indicador das tendências dos óxidos formarem vidro. Os óxidos formadores de rede possuem resistências de ligação superiores a 80 kcal/mol. Em contraposição, os óxidos modificadores de rede têm energias de ligação inferiores a 60 kcal/mol. Aqueles óxidos com energias de ligações intermediárias a esses dois valores são denominados intermediários. É evidente que alguns óxidos, como o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , apresentam dois valores para a energia de ligação, dependendo da coordenação de seus cátions no interior da estrutura do vidro. Esse fator é levado em conta na avaliação da capacidade de formar vidro apresentado por tais óxidos.

**Tabela 1.2** Resistência de ligações dos óxidos componentes dos vidros [2]

Óxido	Energia de dissociação, kcal/mol	Número de coordenação dos cátions	Resistência de ligação Kcal/mol
Formadores de Rede			
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	356	3	119
GeO <sub>2</sub>	431	4	108
SiO <sub>2</sub>	424	4	106
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	449	4(5)	112-90
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	442	4(5)	111-88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	402-317	4	101-79
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	356	4	89
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	349	4(5)	87-70
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	339	4(5)	85-68
ZrO <sub>2</sub>	485	6	81
Intermediários			
TiO <sub>2</sub>	435	6	73
PbO	145	"2"	73
ZnO	144	"2"	72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	402-317	6	67-53
ThO <sub>2</sub>	516	8	64
BeO	250	4	63
ZrO <sub>2</sub>	485	8	61
CdO	119	"2"	60
Modificadores de Rede			
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	362	6	60
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	406	7	58
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	399	8	50
SnO <sub>2</sub>	278	6	46

---

Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	267	6	45
Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	259	6	43
ThO <sub>4</sub>	516	12	43
PbO <sub>2</sub>	232	6	39
MgO	222	6	37
Li <sub>2</sub> O	144	4	36
PbO	145	4	36
ZnO	144	4	36
BaO	260	8	33
Cão	257	8	32
SrO	256	8	32
CdO	119	4	30
Na <sub>2</sub> O	120	6	20
CdO	119	6	20
K <sub>2</sub> O	115	9	13
Rb <sub>2</sub> O	115	10	12

---

# Capítulo 2

## **Vidros para óptica**

## 2.1 Introdução

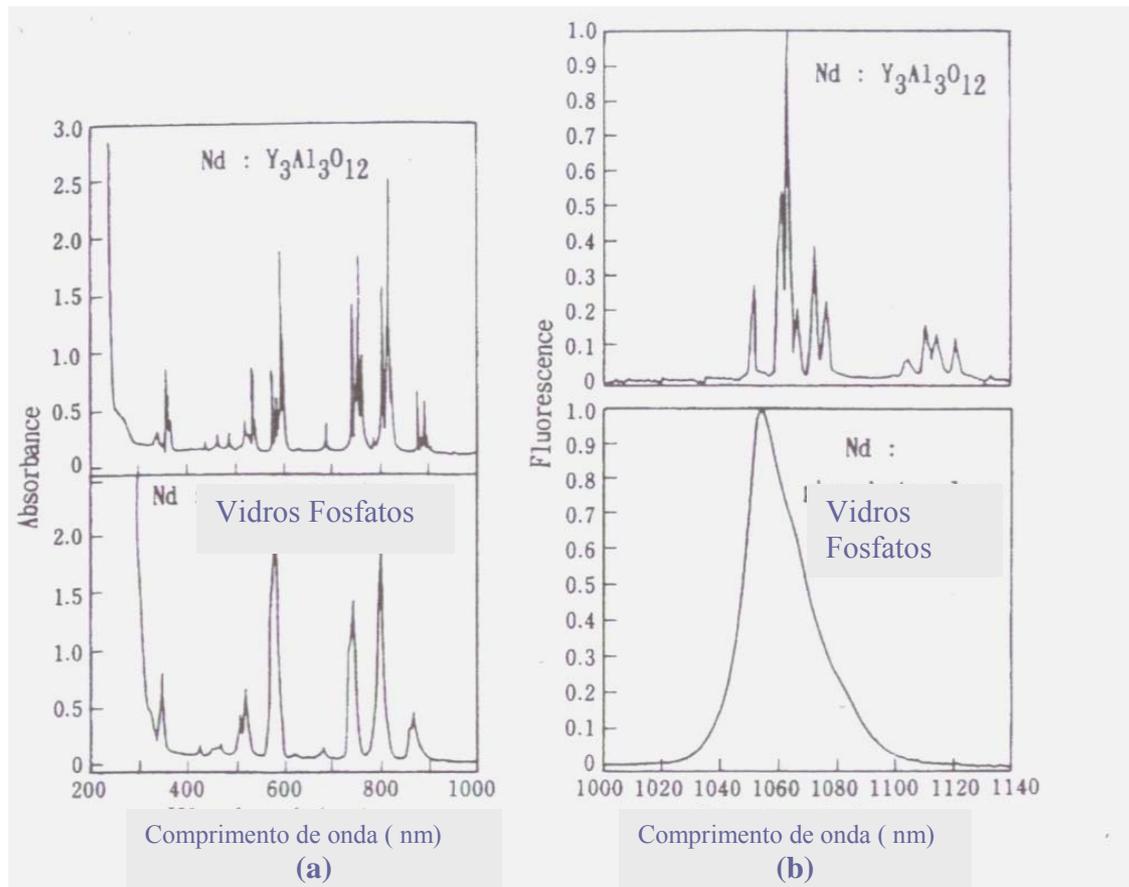
Neste capítulo se apresenta as características ópticas mais importantes dos vidros para os propósitos deste trabalho. No final se apresenta um modelo teórico que permite calcular o rendimento quântico das luminescências dos íons terras raras, TR, triplamente ionizados na presença das partículas de prata. Também é apresentado um método para determinar a eficiência quântica do nível  $^3P_0$  do íon  $Pr^{3+}$  e características gerais dos vidros óxidos, fluoretos e oxifluoretos.

Desde o fim do século passado sabe-se que algumas propriedades dos vidros podem ser calculadas usando-se a lei de adição dos componentes que refletem a natureza intrínseca dos respectivos constituintes em proporção a seus conteúdos; estas propriedades se denominam aditivas [22]. São exemplos típicos a densidade, o índice de refração, o coeficiente de dilatação, a constante dielétrica, o calor específico, etc. Como estas propriedades não necessitam de estequiometria entre os constituintes do vidro, ao contrário dos materiais cristalinos, permitem que os vidros sejam facilmente dopados com elementos ativos como as terras raras ou metais de transição. Em contraste existem outras propriedades que não dependem da composição e não podem ser calculadas dessa maneira porque dependem fortemente da estrutura do material [3]. São exemplos destas propriedades não aditivas a viscosidade, a condutividade térmica, as perdas dielétricas, etc. Por último, existe um terceiro grupo de propriedades dos vidros que dependem, em última instância, da composição e da estrutura. Estas propriedades são fundamentalmente determinadas, a nível macroscópico, pelo estado da superfície do material. São exemplos típicos a resistência mecânica, a resistência à água e aos ácidos, a reflexão da luz, a condutividade elétrica a temperatura ambiente, etc.

Do ponto de vista estrutural não existe uma rede cristalina na estrutura do vidro e por isso, ao invés de picos observam-se bandas num padrão de difração de raios-X. A falta de regularidade na estrutura do vidro em longas distâncias determina as características físicas e químicas relevantes dos vidros.

As vizinhanças dos íons modificadores variam de sitio para sitio devido à falta de regularidade da estrutura. Os espectros de absorção e emissão de um íon ativo dentro do vidro são mais largos que dentro materiais cristalinos, características freqüentemente vantajosas na preparação de vidros especiais. Um exemplo disto pode ser visto na Figura 2.1 que mostra espectros de absorbância e de fluorescência para íons de Nd dentro de um vidro e de um cristal. Os níveis de absorção e emissão próximos do íon no vidro, se superpõem dando lugar a uma banda larga enquanto que no cristal os níveis aparecem como picos bem definidos.

As propriedades macroscópicas de um vidro como transmissão e absorção, refração da luz, expansão térmica, etc, são em geral as mesmas em todas as direções já que o vidro é um material isotrópico, enquanto que os materiais cristalinos são geralmente anisotrópicos.



**Figura 2.1** Espectros de absorção (a) e emissão (b) dos íons Nd em um cristal YAG ( $Y_3Al_3O_{12}$ ) e em um vidro fosfato [23].

## 2.2 Formas de obter vidros

Para obter vidros estáveis, é preciso manter o estado desordenado (em longas distâncias) do material rígido à temperatura ambiente. Pode-se provocar a desordem estrutural mediante sucessivas reações químicas que poderiam ser ocasionadas ou não por campos externos (potenciais elétricos ou químicos) [1].

Entre os métodos disponíveis para a obtenção de vidros ou sólidos amorfos estão as técnicas de fusão e entre elas o fusão convencional, utilizado neste trabalho, cujo processo se descreverá no capítulo 3.

Existem outras técnicas [1,3] como “quenching” de vapor onde a formação de sólidos não-cristalinos pode ser feita por deposição de um ou mais componentes no estado gasoso sobre um substrato. O vapor é obtido por aquecimento de um composto adequado sem sofrer modificações (deposição não reativa) ou também acontecendo reações químicas (deposição reativa). Existem outros métodos que permitem obter sólidos não cristalinos a partir de cristais, sem passar pelo estado de fusão. Tais métodos, como irradiação e ondas de choque, produzem defeitos na rede e o acúmulo destes defeitos ocasiona a formação de um sólido amorfo. Processos mecânicos, onde prolongadas ações de trituração destroem a ordem cristalina, podem também gerar sólidos amorfos. Por exemplo, procedimentos deste tipo são utilizados para preparar vidros metálicos. Outros métodos utilizam efeitos de interdifusão para produzir materiais não cristalinos, utilizando multicamadas formadas pela superposição de filmes finos de cristais metálicos.

Pirólise é um método no qual um composto adequado (precursor) está sujeito à decomposição térmica controlada e o resíduo do produto é sinterizado [1,3]. Pirólise de precursores organometálicos é uma forma estabelecida para produzir cerâmicas, policristalinas de SiC e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Entre os métodos para a síntese de vidros inorgânicos, que utilizam soluções químicas, estão os processos Sol-Gel [1]. Este método é baseado na possibilidade de gerar a desordem que forma os vidros, não diretamente através de altas temperaturas de fusão, mas a baixas temperaturas, a partir da polimerização química de compostos estáveis em uma fase líquida. Inicialmente

é formado um gel e depois o vidro pode ser obtido com a eliminação sucessiva do líquido intersticial por colapso do resíduo sólido resultante, através da sinterização.

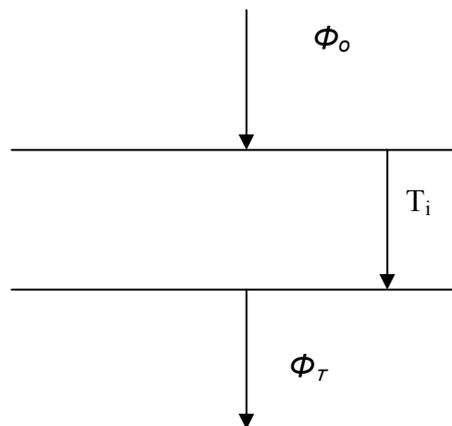
## 2.3 Algumas propriedades ópticas

### 2.3.1 Absorção e transmissão

Uma das características mais destacadas dos vidros comuns é sua elevada transparência à luz, e ela é a base da maioria dos usos tradicionais.

Quando um material contém heterogeneidades cujas dimensões são grandes comparadas com o comprimento de onda da luz (cristais, partículas coloidais, fases vítreas de diferentes índices de refração, pequenas bolhas, etc.), a luz se dispersa sobre as múltiplas interfaces e não é possível ter uma imagem perfeita dos objetos através dele.

Para estudar a absorção da luz que ocorre quando esta atravessa um vidro, consideremos uma placa de vidro de faces planas - paralelas e perfeitamente transparentes como referência (ver Figura 2.2).



**Figura 2.2** Definição de transmissão.

Se um fluxo de luz  $\Phi_o$  incide sobre uma face, uma parte será refletido  $\Phi_r$ , e outra será absorvido pelo vidro e o restante será transmitido  $\Phi_\tau$ . A relação entre o fluxo incidente e o transmitido se conhece como *transmitância* (T) [3]

$$T = \frac{\Phi_{\tau}}{\Phi_0}. \quad 2.1$$

Para luz monocromática de comprimento de onda  $\lambda$ , a transmitância em função deste comprimento é dada por :

$$T(\lambda) = \frac{\Phi_{\tau}(\lambda)}{\Phi_0(\lambda)}. \quad 2.2$$

A relação entre o fluxo de luz absorvido pelo vidro e o fluxo incidente se denomina *absorbância*, como esta também varia segundo o comprimento de onda, temos absorbância  $\alpha(\lambda)$ , [3] dada por:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\Phi_{\alpha}(\lambda)}{\Phi_0(\lambda)}. \quad 2.3$$

De forma similar se define a refletância  $\rho$  em termos do comprimento de onda por:

$$\rho(\lambda) = \frac{\Phi_{\rho}(\lambda)}{\Phi_0(\lambda)}. \quad 2.4$$

Das definições anteriores temos que a soma dos fluxos de luz refletida, absorvida e transmitida é igual ao fluxo incidente, ou seja:

$$\Phi_0 = \Phi_{\alpha} + \Phi_{\tau} + \Phi_{\rho} \quad 2.5$$

e

$$\rho + T + \alpha = 1. \quad 2.6$$

Conhecendo duas destas grandezas pode-se achar a terceira por diferença. No entanto, o problema não é tão simples como parece, dado que todas as magnitudes envolvidas dependem não só do comprimento de onda da luz, como também da polarização da mesma, de seu ângulo de incidência, do

ângulo de observação, da espessura da amostra, do índice de refração, do estado da superfície e da temperatura. Em geral a medição das grandezas mencionadas requer equipamento muito elaborado, mas a mesma simplifica-se se tratamos com um vidro transparente, opticamente claro (homogêneo e isotrópico) e não difusor.

No caso de vidros transparentes e homogêneos é possível relacionar a transmitância com a espessura da amostra, se esta é uma placa de faces planas, paralelas e polidas, assim como também com a composição do vidro. Para isto é necessário introduzir uma nova grandeza, a transmitância interna  $T_i(\lambda)$  que é a relação entre o fluxo de luz que alcança a superfície de saída da placa do vidro e o que deixa a primeira superfície da mesma, em outras palavras trata-se da transmitância verdadeira do material, para um comprimento de onda determinado, sem ter em conta as perdas por reflexão[3]. Esta grandeza satisfaz a denominada lei de Bouguer-Lambert-Beter cuja expressão é dada a seguir:

$$-\log T_i(\lambda) = a_c(\lambda)cl \quad , \quad 2.7$$

válida para uma amostra com as características descritas, e para incidência normal da luz não polarizada de comprimento de onda  $\lambda$ . Na equação 2.7  $c$  é a concentração molar da substância absorvedora no vidro,  $l$  a espessura da amostra, e  $a(\lambda)$  o coeficiente molar de absorção. A grandeza  $-\log T_i(\lambda)$  também se conhece com o nome de *densidade óptica (D)* ou *absorbância (A)*. A relação entre a transmitância interna e a transmitância, para incidência normal e a amostra com as duas faces em contacto com o ar, é dada a seguir:

$$T(\lambda) = \left\{ \frac{[n^2(\lambda) + 1]}{2n(\lambda)} \right\} \quad 2.8$$

sendo  $n(\lambda)$  o índice de refração para uma luz comprimento de onda  $\lambda$ .

Como o coeficiente molar de absorção varia com o comprimento de onda, segundo as substâncias presentes na composição química do vidro, a transmitância também muda com o comprimento da luz incidente. Acontece o caso de vidros que apresentam uma transmissão elevada (ou baixa absorção) em uma região do espectro e uma transmissão baixa (ou forte absorção) em outra região. Se uma luz com diferentes comprimentos de onda passa através de um vidro, podemos obter seu espectro de transmissão (ou absorção).

Sistemas de vidros óxidos e oxifluoretos (como os produzidos neste trabalho) que possuem uma grande largura de “gap” entre as bandas de valência e de condução são geralmente transparentes à luz na região do visível e do infravermelho próximo (ver Figura 2.3) .

Devido a sua alta transparência óptica na região do visível, os vidros são muito utilizados em vários componentes ópticos. Considerando a vantagem de sua flexibilidade de composição, duzentos tipos aproximadamente, de vidros ópticos comerciais, foram-se desenvolvidos até o momento [24].

O primeiro requisito para utilizar um vidro com fins ópticos, é a alta pureza e homogeneidade, que permita a propagação de um feixe de luz com um mínimo de perda óptica. A perda óptica inerente a um vidro de uma dada composição consiste de: (a) perda por absorção intrínseca devido à transição de elétrons a partir da banda de valência para a banda condução; (b) perda da absorção devido à vibração das moléculas constituintes; e (c) perdas devido ao espalhamento Rayleigh.

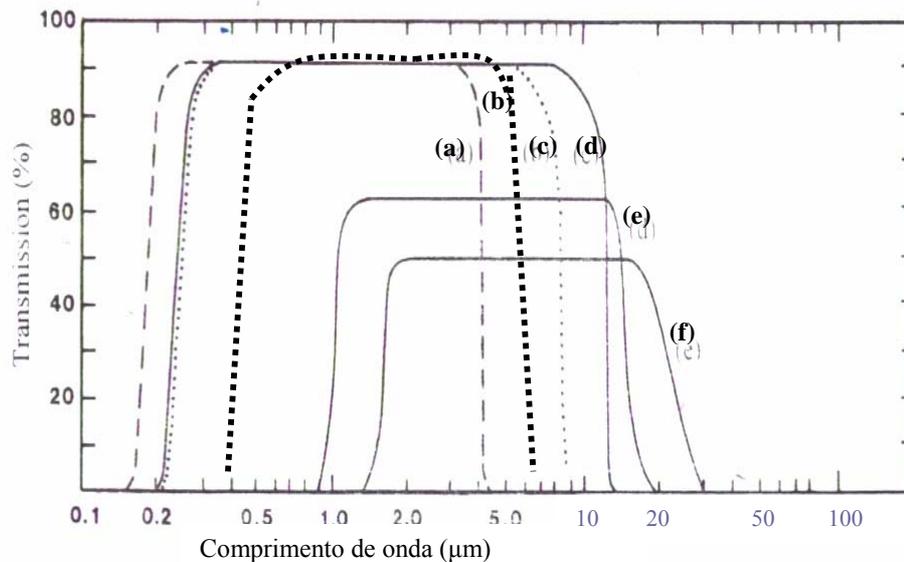
É bem conhecido que a perda mínima teórica é determinada pelas perdas devidas à vibrações moleculares e ao espalhamento Rayleigh. Para a sílica tem-se perdas de aproximadamente  $0.125 \text{ dB km}^{-1}$  para um comprimento de onda próximo de  $1.55 \mu\text{m}$ . O comprimento de onda que dá a perda mínima intrínseca é diferente para cada vidro, dependendo do tipo e da quantidade dos componentes. O valor das perdas de um vidro é a soma das perdas intrínsecas e as perdas extrínsecas atribuídas a átomos de impurezas e a espalhamentos devido à heterogeneidade na composição, etc.

### 2.3.2 Índice de refração linear, não linear e dispersão

O índice de refração é outra importante propriedade a se considerar nas características ópticas dos vidros. Este está correlacionado com o momento dipolar elétrico induzido pela interação eletromagnética dos átomos e moléculas componentes do vidro com a luz, e pode-se expressar pela equação 2.9 conhecida como a equação de Lorentz –Lorentz [26].

$$\frac{(n^2 - 1)V}{(n^2 + 2)} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)N_A\alpha = R \quad (2.9)$$

onde  $V$  é o volume molar,  $n$  o índice de refração,  $\alpha$  a polarizabilidade,  $N_A$  o número de Avogadro e  $R$  é a refração molar.



**Figura 2.3** Curvas de transmissão óptica de vidros óxidos, fluoretos e chalcogenide (a) sílica, (b) 59PbO-41GeO<sub>2</sub>, (c) 57HfF<sub>4</sub>- 36BaF<sub>2</sub>- 3LaF<sub>3</sub> - 4AlF<sub>3</sub> (mol%), (d) 19BaF<sub>2</sub> - 27ZnF<sub>2</sub> - 27LuF<sub>3</sub> - 27ThF<sub>4</sub> (mol%), (e) As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, (f) 10Ge - 50As - 40Te (mol%) [25].

Na presença de um campo elétrico oscilante, com frequência  $\omega$  a polarizabilidade  $\alpha$  no material se expressa como [26]:

$$\alpha = \left( \frac{e^2}{4\pi^2 m} \right) \sum \left[ \frac{f_i}{(\omega_j^2 - \omega^2)} \right], \quad (2.10)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $m$  a massa do elétron,  $\omega_i$  a frequência de um elétron do  $i$ ésimo íon, e  $f_i$  é a força de oscilador da absorção intrínseca do  $i$ ésimo íon, respectivamente. O índice de refração de um vidro pode-se escrever como:

$$\frac{(n^2 - 1)V}{(n^2 + 2)} = N_A \left( \frac{e^2}{3\pi m} \right) \sum \left[ \frac{f_i}{(\omega_j^2 - \omega^2)} \right]. \quad (2.11)$$

O índice de refração  $n$  do vidro vem dado por esta equação com valores na faixa entre 1.45 e 2.00 (ou maiores), dependendo da composição do vidro e decresce gradualmente com o incremento do comprimento de onda da luz na região do visível, como apresenta a Figura 2.4 casos particulares [27]. Esta dependência do índice de refração com o comprimento de onda da luz incidente é chamada de dispersão e é também um importante parâmetro utilizado para descrever propriedades ópticas de um vidro.

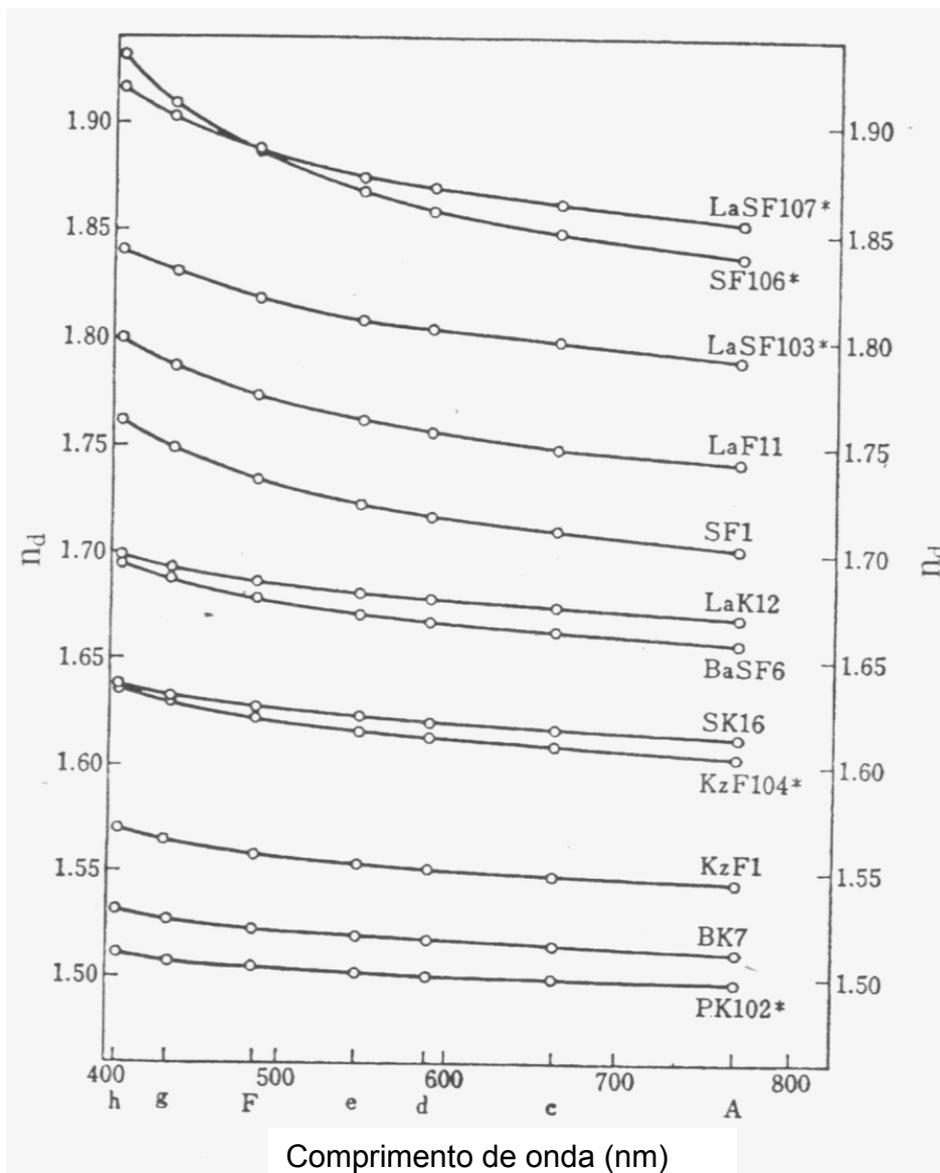
A dispersão de um vidro é geralmente representada tanto por a ‘dispersão média’  $n_F - n_C$  ou pelo número de Abbe,  $\nu_d$ , dado pela equação 2.12 [24].

$$\nu_d = \frac{(n_d - 1)}{(n_f - n_c)} \quad (2.12)$$

onde  $n_d$ ,  $n_f$ ,  $n_c$  são os índices de refração para a linha -D do He (comprimento de onda de 587.56 nm), a linha -F do H (comprimento de onda 486.13 nm) e a linha -C (comprimento de onda 656.27 m), respectivamente.

Quando luz se propaga através de um meio óptico, o campo elétrico óptico exerce uma ação polarizadora sobre todas as cargas elétricas do meio. Como os elétrons que se encontram nas camadas internas do átomo estão fortemente ligadas ao núcleo, a ação polarizadora é mais eficiente sobre os

elétrons mais externos, isto é: os de Valência. Fontes de luz comuns produzem campos de radiação muito menores que os campos que ligam os elétrons aos átomos. Assim a radiação incidente atua como uma pequena perturbação. O campo incidente produz uma polarização que é proporcional ao campo elétrico da onda de luz. Mas se o campo da radiação incidente é comparável com os campos atômicos ( $\sim 10^8$  N/C), então a relação entre a polarização e o campo elétrico externo já não é linear [29].



**Figura 2.4** exemplos da mudança do índice de refração com o comprimento de onda da luz de alguns vidros [28].

Num meio isotrópico, a relação entre a polarização  $\mathbf{P}$  e o campo elétrico  $\mathbf{E}$  é:

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots \quad (2.13)$$

onde  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$ , .... são tensores que representam as susceptibilidades não lineares do meio. Portanto  $\chi^{(1)}$  é a susceptibilidade elétrica linear que descreve a resposta óptica no caso de campo óptico pouco intenso.  $\chi^{(1)}$  é em geral muito maior que os coeficientes não lineares.

Num meio isotrópico, como o vidro, as susceptibilidades não lineares de ordem par são nulas. Então a equação 2.8 pode ser escrita como a equação 2.9 para um vidro comum.

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots \quad (2.14)$$

Conseqüentemente o índice de refração,  $n$ , de um vidro também varia com a intensidade da luz,  $I$ , como:

$$n = n_o + \frac{12\pi\chi^{(3)}}{n_o} E^2 = n_o + n_2 I \quad (2.15)$$

onde  $n_o$  é o índice de refração linear e  $n_2$  o índice de refração não linear. Estes efeitos não lineares são explorados em várias aplicações [24] e na presença de partículas de prata, com dimensões nanométricas, estes efeitos podem ser modificados.

## 2.4 Lantanídeos

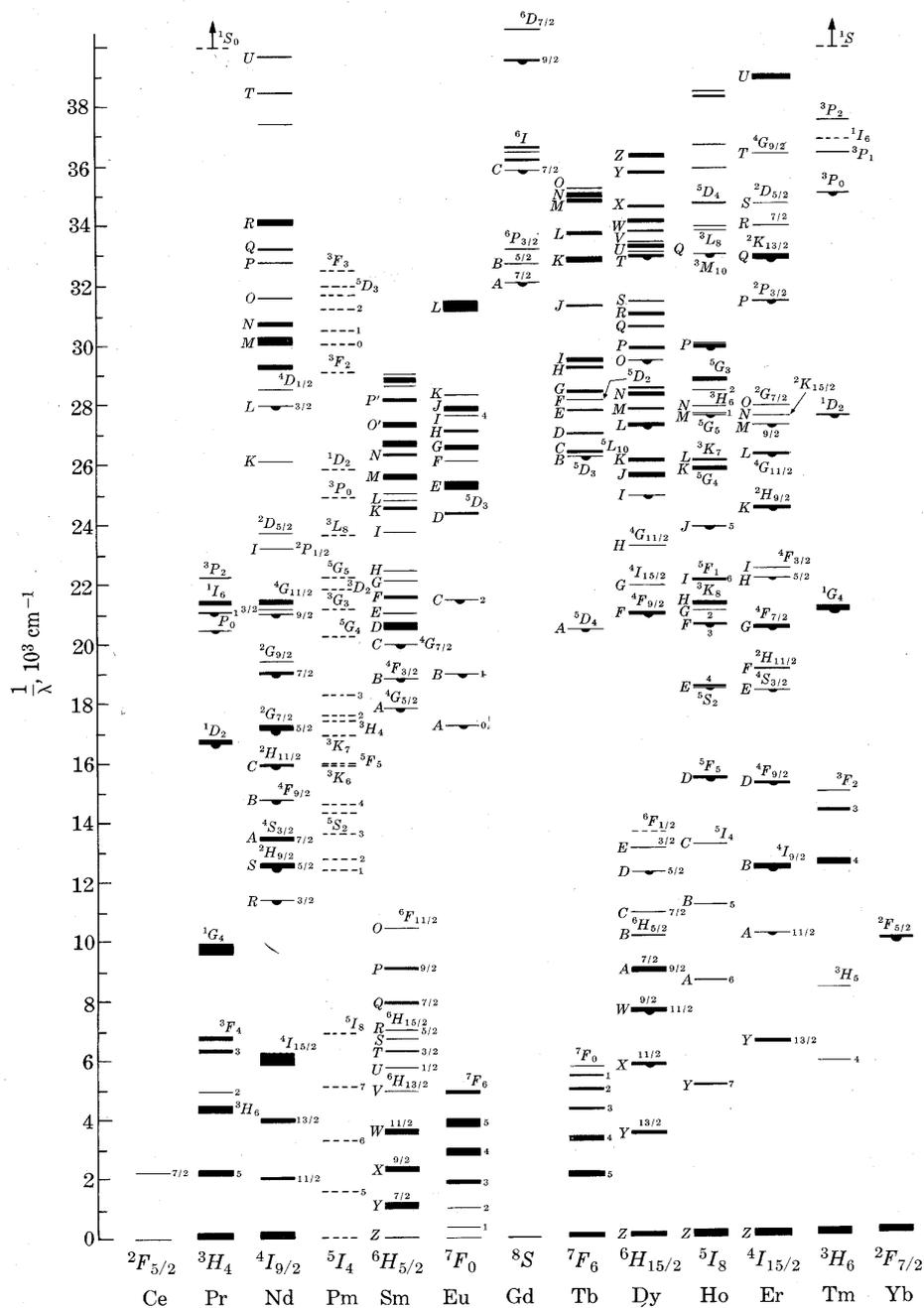
Os vidros são bons hospedeiros dos íons lantanídeos triplamente ionizados e suas propriedades ópticas dependem em grande parte das transições eletrônicas que acontecem dentro da configuração  $4f$  destes íons.

Os lantanídeos, série de 14 elementos que seguem o lantânio ( $58 < Z < 71$ ), são caracterizados pelo preenchimento gradativo dos orbitais  $4f$ . Incluindo-se o Sc, Y e o próprio La, representam as terras-raras. Esses elementos não são raros no que diz respeito à abundância, e sim no que diz respeito à pureza, porque ocorrem na natureza na forma de mistura de seus óxidos, e devido à

semelhança de propriedades químicas, havia uma enorme dificuldade de separação de cada óxido [31]. Atualmente é possível se conseguir óxidos comerciais de terras-raras de ótima pureza, como os utilizados neste trabalho, que chegam a 99,999% de pureza.

O estado de oxidação mais comum desses íons é o trivalente ( $\text{Ln}^{3+}$ ), resultando em configurações eletrônicas  $[\text{Xe}] 4f^n$ , com  $n$  variando de 0 (La) a 14 (Lu). As propriedades ópticas dos lantanídeos estão associadas a transições eletrônicas internas da configuração  $4f^n$ , cujos elétrons, blindados pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, sofrem pouca influência da vizinhança química, resultando em espectros de linhas muito mais estreitas que os metais de transição. Assim, as configurações dos estados espectroscópicos dos íons lantanídeos são pouco afetadas pela vizinhança química [31,32] em que os mesmos se encontram. Sob efeito de um campo local associado à vizinhança química (o campo ligante), a degenerescência dos multipletos  $^{(2s+1)}L_J$  é quebrada, resultando em, no máximo,  $2J+1$  estados ( $J$  inteiro) ou  $(2J+1)/2$  estados ( $J$  fracionário). Como as estruturas desses estados sofrem influência da vizinhança química, os íons lantanídeos podem funcionar como sondas estruturais, principalmente levando-se em conta as regras de seleção para cada mecanismo envolvido nas transições entre esses estados. As transições que ocorrem de dipolo elétrico dependem muito da simetria do meio, sendo proibidas para íons em sítios centro-simétricos, enquanto que as transições por dipolo magnético não sofrem influência da simetria por serem permitidas por paridade.

Os íons de lantanídeos podem ser incorporados como dopantes em matrizes cristalinas [31-35] e vítreas [30-41] (vidros e vitrocerâmicas), estando presentes em vários dispositivos luminescentes (dispositivos conversores de luz, lasers de estado sólido, etc) no qual a combinação de vários fatores, dos quais os mais importantes são a escolha do íon e da matriz, implicam na eficiência do processo de interesse.



**Fig.2.5.** Diagrama de níveis de energia das configurações  $4f^n$  dos íons Lantanídeos trivalentes em LaF<sub>3</sub> [43].

As terras raras, como os lantanídeos, em vidros apresentam transições espectrais com um alargamento inhomogêneo, devido à distribuição de sítios ligeiramente diferentes resultante da estrutura vítrea [42]. Cada íon sofre a

perturbação de um campo ligante ligeiramente diferente, resultante das diferenças de vizinhança química, o que acontece em menor escala no cristal, devido à sua estrutura periódica, dando origem a espectros com estrutura mais bem resolvida. Por outro lado, os vidros permitem uma flexibilidade muito maior quanto à concentração do íon incorporado (dopante) podendo-se chegar a concentrações bastante elevadas, se comparados com as matrizes cristalinas.

A Figura 2.5 apresenta parte dos níveis de energia originados da configuração  $4f^n$  (os íons de lantanídeos trivalentes) no  $\text{LaF}_3$ . A espessura de cada linha, nesta figura, indica a magnitude do desdobramento provocado pelo campo ligante. Em geral o desdobramento dos níveis de energia é fraco quando comparado com o caso dos metais de transição [43].

Um aspecto importante na caracterização óptica de um material, quando dopado com uma terra rara, é o tempo de relaxação radiativa de um estado excitado do íon para outro estado de energia mais baixa. É de interesse deste trabalho analisar a influência das partículas metálicas na eficiência luminescente destes íons. Nas seções a seguir se fará uma breve revisão dos conceitos de tempos de relaxação e eficiência quântica de uma dada transição radiativa com o objetivo de determinar a influência das partículas de prata sobre algumas transições do íon  $\text{Pr}^{3+}$ .

## 2.5 Tempo de vida radiativo e eficiência quântica

As propriedades ópticas dos lantanídeos, como aludido na seção 2.4, estão associadas a transições eletrônicas internas da configuração  $4f^N$ , cujos elétrons, blindados pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, sofrem pouca influência da vizinhança química.

O tratamento quantitativo das intensidades das bandas de absorção relaciona uma quantidade determinada experimentalmente (força do oscilador,  $f_{\text{exp}}$ ), com um modelo teórico baseado no mecanismo pelo qual a radiação pode ser absorvida. Experimentalmente a força do oscilador,  $f_{\text{exp}}$ , é obtida a partir da área sob a banda de absorvidade molar ( $\epsilon(\sigma)$ ),  $\sigma(\text{cm}^{-1})$ , sendo dada por [44]:

$$f_{\text{exp}} = 4.32 \times 10^{-9} \int \varepsilon(\sigma) d\sigma \quad . \quad 2.16$$

A expressão teórica da força do oscilador ou probabilidade de transição “ $f$ ” de uma linha espectral devido a uma transição dipolar elétrica, correspondente a uma transição do nível fundamental  $|A\rangle$  para um estado excitado  $|B\rangle$  de um determinado íon é definida como:

$$f_{\text{dip.el.}} = \chi \cdot \left( \frac{8\pi^2 \cdot m \cdot \nu}{h} \right) \cdot \left| \langle A | D_q^{(1)} | B \rangle \right|^2, \quad 2.17a$$

onde  $\chi$  é uma correção de campo de Lorentz,  $m$  é a massa de um elétron,  $h$  é a constante de Planck;  $\nu$  é a frequência relativa a transição;  $q$  é um índice relativo ao tipo da polarização da luz incidente, e  $D_q^{(1)}$  é o operador dipolo elétrico.

Embora a maioria das transições entre os níveis de energia dos íons terras raras são dominadas por transições dipolares elétricas, algumas apresentam um caráter dipolar magnético. Analogamente ao caso dipolar elétrico, a força de oscilador de uma transição dipolar magnética de um estado inicial  $|A\rangle$  para um estado excitado  $|B\rangle$  é definida por:

$$f_{\text{dip.mag.}} = \chi_{dm} \cdot \left( \frac{2\pi\nu}{3hmc^2} \right) \cdot \frac{\langle A | M | B \rangle^2}{2J+1}, \quad 2.17 b$$

onde  $M$  é o operador momento magnético e  $J$  é o momento angular total.

Os processos de relaxação dos estados excitados geralmente envolvem transições para vários estados terminais de mais baixa energia e, estes processos podem ser radiativos ou não radiativos.

Broer [45] relacionou a força do oscilador com a probabilidade de transição espontânea por unidade de tempo  $\Lambda(A, B)$  da seguinte maneira:

$$\Lambda(A, B) = \frac{8\pi^2 \cdot e^2 \cdot \nu^2}{m \cdot c^3} f(A, B) \quad 2.18$$

A probabilidade de relaxação radiativa total  $\Lambda_{\tau}$  é definida pela somatória dos termos  $\Lambda(A, B)$  sobre os diversos estados terminais B, isto é:

$$\Lambda_T(A) = \sum_B \Lambda(A, B) \quad 2.19$$

Desta maneira, o tempo de vida radiativo  $\tau_R(A)$  de um estado excitado  $A$  é expresso por:

$$\tau_R(A) = \frac{1}{\Lambda_T(A)} \quad 2.20$$

Uma outra expressão de interesse é a razão de ramificação de fluorescência  $\beta_R$ , dada por:

$$\beta_R = \frac{\Lambda(A, B)}{\Lambda_T(A)} \quad 2.21$$

A expressão acima é bastante útil no estudo das intensidades relativas da fluorescência que parte de um único nível excitado, pois indica a intensidade relativa entre as transições, servindo de constatação entre resultados teóricos e experimentais.

A probabilidade de transição radiativa  $\Lambda(A, B)$  pode incluir transições eletrônicas puras ou acompanhadas por transições fonônicas. A probabilidade não radiativa  $W(A, B)$  inclui relaxações de emissão multifonônica e taxas de transferência de energia entre íons.

A eficiência quântica, EQ, de uma transição radiativa  $A \rightarrow B$ ,  $\eta_A$ , em termos das probabilidades radiativas e não radiativas é definida por [46],

$$\eta_A = \frac{\sum_B \Lambda_{AB}}{\sum_B \Lambda_{AB} + \sum_B W_{AB}} \quad 2.22$$

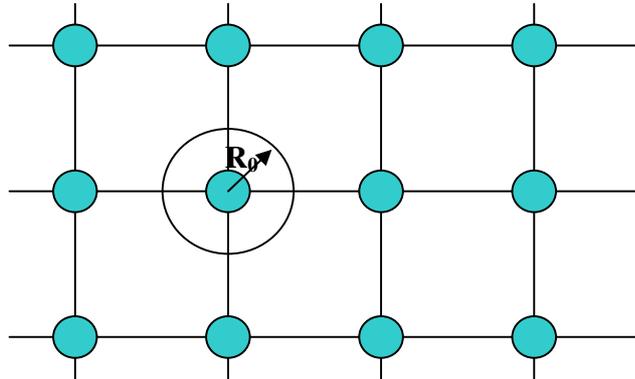
A EQ radiativa de um estado energético, dos íons de terras raras pode ser calculada pela razão entre o tempo de vida fluorescente do nível energético e o valor calculado pela teoria de Judd-Ofelt; nesta teoria se expressa o tempo de relaxação radiativa em termos dos conhecidos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt [47, 48]. Entretanto, neste trabalho, a eficiência quântica foi obtida diretamente dos espectros fluorescentes do íon, com e sem prata, numa das

matrizes produzidas (PGO), já que a teoria de Judd-Ofelt não é válida para as transições do íon  $\text{Pr}^{3+}$  [46].

Os primeiros estudos sobre a influência de partículas metálicas na fluorescência de íons terras raras triplamente ionizados TR(III) em sistemas volumétricos foram desenvolvidos a partir de 1985, utilizando-se vidros boratos contendo partículas de Ag como matriz [49]. Em 1992 M. Couto em sua tese de doutorado [50] fez um estudo do rendimento quântico do íon  $\text{Eu}^{3+}$  (transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$ ) em função do tamanho das partículas de Ag também em vidros boratos. Baseado nesses resultados e na cascata de emissão fotônica [51] na presente pesquisa se faz uma análise do rendimento quântico do íon  $\text{Pr}^{3+}$  (Capítulo 4). Para o íon  $\text{Nd}^{3+}$  não pode ser analisado o rendimento quântico, já que a transparência da matriz hospedeira deste íon (PBG) não permite visualizar a banda de absorção dos plasmons superficiais das partículas, necessária para o cálculo do rendimento quântico da transição envolvida na emissão influenciada pelas partículas. A seguir se fará a descrição dos métodos para a obtenção do rendimento e eficiência quântica para o íon  $\text{Pr}^{3+}$  respectivamente.

## **2.6 Fluorescência do íon TR(III) na presença de partículas metálicas pequenas**

Quando da primeira observação do aumento da fluorescência de íons TR(III) em vidros contendo partículas metálicas, foi desenvolvido um modelo teórico [49] baseado na teoria eletromagnética clássica, que considera as modificações na radiação incidente, devido a presença do vidro, cuja constante dielétrica é  $\epsilon_v$ , e ao conjunto de partículas. Considera ainda as alterações nas taxas de transição dos sítios emissores, sempre tomados como distribuídos uniformemente na amostra, devido às oscilações eletrônicas nas partículas metálicas. Estruturalmente o modelo considera que as partículas, todas esféricas e com mesmo diâmetro  $2a$ , estão dispostas numa rede cúbica simples com constante de rede  $2R_0$ . Define-se então como célula unitária do sistema uma esfera imaginária de raio  $R_0$ , centrada na partícula metálica, que interage com os íons TR(III) neste alcance  $R_0$  (veja Figura 2.6).



**Figura 2.6.** Distribuição uniforme de partículas com tamanho médio  $2a$  numa rede cúbica simples.  $R_0$  é o raio da célula unitária.

Para se conhecer o campo efetivo que interage com os íons emissores, foi usada a idéia de campo médio considerando-se que qualquer íon TR(III) percebe o campo modificado pelo vidro,  $E_v$ , e o campo de polarização  $E_p$ , induzido nas partículas por este ultimo. A saber,

$$E_{ef} = E_v + E_p = \left( \frac{\epsilon_v + 2}{3} \right) E + \frac{4\pi P}{3\epsilon_v}, \quad 2.23 \text{ a}$$

onde  $\epsilon_v$  é a constante dielétrica do meio,  $P$  é a polarização das partículas metálicas na presença de um campo elétrico oscilante  $E$  com frequência  $\omega$ .

A constante dielétrica  $\epsilon$  total do meio pode ser escrita da forma

$$\epsilon = \epsilon_v + \frac{4\pi P}{\frac{1}{3}(\epsilon_v + 2)E}, \quad 2.23 \text{ b}$$

onde contém a contribuição  $\epsilon_v$  do vidro mais a contribuição da polarização  $P$ .  $P$  pode ser escrito da forma

$$P = qNex, \quad 2.23 \text{ c}$$

onde  $N$  é a densidade dos elétrons de condução,  $e$  a carga eletrônica,  $x$  a solução a equação de movimento dos elétrons livres de cada partícula metálica. A equação 2.23 b pode ser escrita em termos do fator de preenchimento,  $q$ , o fator de amortecimento ou meia largura de linha de absorção do plasmon,  $\gamma$ , a

freqüência de ressonância do plasmon no vácuo,  $\omega_p$  e a freqüência de Mie do sistema de partículas embebido no vidro,  $\omega_R$ , na forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2, \quad 2.24$$

onde,

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + \frac{q\omega_p^2(\omega_R^2 - \omega^2)}{(\omega_R^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}, \quad 2.25$$

$$\varepsilon_2 = \frac{q\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_R^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}, \quad 2.26$$

e

$$\omega_R^2 = \left[ \frac{1-q}{3\varepsilon_0} \right] \omega_p^2. \quad 2.27$$

O índice de refração efetivo do meio,  $n^*$ , está relacionado à parte imaginária,  $\varepsilon_2$ , da constante dielétrica  $\varepsilon$ , através da equação 2.28.

$$n^* = \left\{ \frac{1}{2} \left[ \left( \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 \right)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad 2.28$$

As mudanças no campo elétrico devido à presença das partículas, levam a alterações nas taxas das transições ressonantes com a freqüência efetiva. As relações entre estas taxas na presença e na ausência das partículas são [52]:

$$\frac{W^*}{W} = \left[ \frac{E_{ef}}{E_v} \right]^2 \left( \frac{n^*}{n} \right)^3 \quad \text{absorção}, \quad 2.29 \text{ a}$$

$$\frac{W^*}{W} = \left[ \frac{E_{ef}}{E_v} \right]^2 \left( \frac{n^*}{n} \right) \quad \text{emissão}, \quad 2.29 \text{ b}$$

onde  $n$  é o índice de refração do meio sem partículas.

O campo pseudomultipolar (PM), gerado pelas oscilações de carga na superfície das partículas, cria um campo elétrico dependente da distância em relação ao centro da partícula. É então escrito o hamiltoniano da interação deste

campo com os elétrons do íon emissor e calculada a probabilidade de, em havendo a incidência deste campo, ocorrer a excitação do íon. Este hamiltoniano tem a contribuição dipolar ( $H_{dip}$ ), e pseudomultipolar ( $H_{PM}$ ). A parte PM esta dada por [49]

$$H_{PM} = -e \sum_{kq q' q'' \mu j} (-1)^{k+q+q''} \frac{\sqrt{4\pi(k+1)(2k+1)} Y_{q'}^{k+1}(\mu)}{R_{\mu}^{k+2}} \times \begin{pmatrix} k & 1 & k+1 \\ q & q'' & -q' \end{pmatrix} P_{q''}^{(1)}(\mu) r_j^k C_q^{(k)}(j) \quad 2.30$$

sendo

$$P(\mu) = \alpha_{\mu} E_{ef} \cos(\omega t) \quad 2.31$$

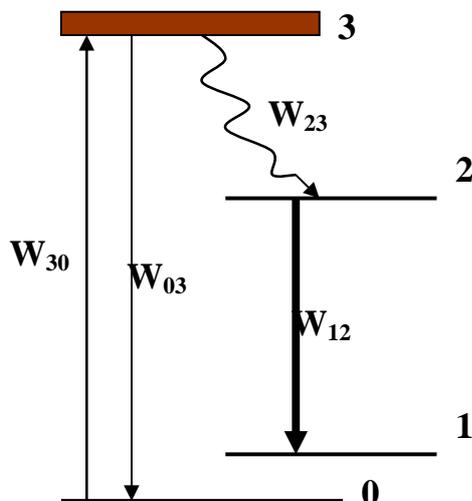
o momento dipolar elétrico na posição  $R_{\mu}$ , a polarizabilidade  $\alpha_{\mu}$  da  $\mu$ -ésima partícula e  $C_q^{(k)}$  as componentes esféricas tensoriais de Racah [53],  $Y_{q'}^{k+1}$  são os harmônicos esféricos, e o fator entre parêntesis é o símbolo 3-j associados aos coeficientes de Clebsch-Gordan. Finalmente, a correção para as taxas de transição devido ao campo PM é

$$W^*(R) = \left( 1 + \frac{2\alpha^2}{R^6} \right) W^*, \quad 2.32$$

Onde  $R$  é a distância íon-partícula e  $\alpha$  a polarizabilidade da partícula dada por Claussius – Mossotti [50]

$$\alpha(\omega, a) = \frac{a^3}{q} \left( \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_0} \right). \quad 2.33$$

Obtidas as correções, são escritas as equações de taxa para serem calculadas as intensidades de fluorescência dos sistemas com e sem prata. Na Figura 2.7 está mostrado o diagrama de níveis proposto, onde figuram apenas os principais níveis envolvidos no processo.



**Figura 2.7.** Diagrama dos estados de energia do sistema plasmon-TR(III) [49]

Este é um sistema de 4 níveis, que pode ser aplicado ao estudo de alguns íons TR(III) como  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{3+}$ . O nível 3 é a banda de absorção do sistema (íon-partícula) e para o íon de interesse,  $\text{Pr}^{3+}$ , correspondem respectivamente aos níveis  $^3\text{P}_{2,1,0}$ ,  $^1\text{I}_6$  ( $\sim 440 - 490 \text{ nm}$ ). Os níveis 0, 1 e 2 correspondem aos estados  $^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{H}_5$  e  $^1\text{D}_2$ , e estão indicados apenas as transições principais, e  $\hbar\omega$  é a energia de um fóton emitido na transição  $2 \rightarrow 1$  ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ). As taxas  $W_{i \leftarrow j}$  são de decaimento. A taxa  $W_{30}$  é referente à absorção de luz pelo sistema e a  $W_{23}$  é a taxa de decaimento não radiativo que popula o principal nível emissor,  $^1\text{D}_2$ . Como se quer conhecer o coeficiente de rendimento de fluorescência,  $C_R$ , é preciso calcular as intensidades de fluorescência dos sistemas com e sem prata.

Para quaisquer dos dois casos a expressão para a intensidade de emissão é

$$I_{12} = \hbar\omega_{12} N_d W_{12} \eta_2 \quad 2.34$$

onde  $N_d$  é o número de dopantes numa célula e  $\eta_2$  a população normalizada do nível 2 que se calcula a partir do sistema de equações de taxa para os níveis 3 e 2.

Na presença das partículas metálicas, como as taxas ressonantes com o plasmon passam a depender da distância íon-partícula. Calcula-se então a contribuição  $dI_{12}^*$  de uma fatia esférica com volume  $dV$  concêntrica com a

partícula contendo  $dN_d^*$  emissores (o asterisco representa presença de partículas).

$$dI_{12}^* = \hbar \omega_{12} W_{12} \eta_2^*(R) dN_d^* . \quad 2.35$$

A população  $\eta_2^*(R)$  se tem da mesma forma que  $\eta_2$  e

$$dN_d^* = C^* 4\pi R^2 dR , \quad 2.36$$

onde

$$C^* = \frac{3N_d}{4\pi(R_0^3 - a^3)} , \quad 2.37$$

é a concentração de emissores na presença das partículas. Então,

$$I_{12}^* = \hbar \omega_{12} W_{12} C^* 4\pi \int_a^{R_0} \tau_3^*(R) W_{30}^*(R) dR , \quad 2.38$$

onde a distribuição de sítios emissores foi tomada como uniforme.  $\tau_3^*(R)$  é dado pelo inverso da soma das taxas de decaimento espontâneo do nível 3, a saber  $W_{03}^*(R) + W_{23}$ , e  $W_{30}^*(R)$  é dada pela eq. 2.32.

O rendimento quântico é o resultado de um balanceamento entre as várias taxas de absorção e de decaimento do sistema. Para haver engrandecimento da fluorescência é necessário que a taxa de decaimento não radiativo  $W_{23}$  domine a taxa  $W_{30}^*$  ( $W_{23} \gg W_{30}^*$ ), ou seja, preferencialmente o decaimento a partir do nível 3 deve seguir o canal não radiativo. Nesta condição, obtêm-se

$$C_R = \frac{I_{21}^*}{I_{21}} = \frac{W_{30}^*}{W_{30}} \left[ 1 + \frac{2\alpha^2}{R_0^3 a^3} \right] \quad 2.39$$

onde  $W^*/W$  é conhecido a partir da eq. 2.29.

Com base no modelo discutido [49], obtém-se,  $C_R = 7.1$  que deve ser comparado com o valor 5.6 obtido experimentalmente. Isto pode ser compreendido se lembramos que aspectos importantes como transferência de energia (TE), alta absorção, distribuição volumétrica e de tamanho de partículas, assim como a composição destas, não foram consideradas no modelo. Todos

estes pontos têm consideráveis implicações para o rendimento quântico  $4f-4f$  nesses meios compostos.

A ressonância entre a banda de absorção das partículas e os níveis excitados dos sítios luminescentes pode dar lugar ao fenômeno de TE íon-partícula. É claro que também há aumento de campo local e, de fato, uma competição entre os dois efeitos, que dependem direta ou indiretamente do volume específico de partículas. Uma discussão das inclusões e mudanças na abordagem original, encontra-se no trabalho de doutorado de M. Couto [50], onde foi obtida uma expressão para a taxa da transferência de energia dos íons para as partículas,  $W_{TE}$ ,

$$W_{TE} = \frac{4\pi^{3/2}}{3} \omega_R \mu^2 \frac{a^3}{R^6} \frac{\sqrt{\ln 2}}{\hbar\gamma} \exp\left\{\left[\frac{\Delta^2}{(\hbar\gamma)^2}\right] \ln 2\right\} = \frac{k}{R^6}, \quad 2.40$$

onde  $\Delta$  é a diferença em energia entre os picos de absorção das partículas e de emissão ressonante do sítio fluorescente.  $\mu$  é o elemento de matriz da transição fluorescente, cujos valores estão tabelados [54].

A eq. 2.39 tendo em conta a TE fica na forma [50]

$$C_R = \frac{W_{30}^*}{W_{30}} \left[ 1 + \frac{2\alpha^2 - \frac{k}{W_{23}}}{R_0^3 a^3} \right], \quad 2.41$$

onde

$$\alpha(\omega, a) = \frac{1}{3} \frac{\omega_p^2}{\omega_R^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} a^3. \quad 2.42$$

Note que agora a equação de Clausius-Mossoti (eq. 2.33) para a polarizabilidade foi substituída pela expressão quântica para sistemas diluídos (eq. 2.42)[50]. A equação de Clausius-Mossoti usada inicialmente, aplica-se a sistemas com alto volume específico ( $q \geq 0.1$ ) e como no presente trabalho  $q \approx 0.009$  ou menor é mais conveniente usar a expressão 2.42.

As eqs. 2.39 e 2.42 diferem apenas no termo que contém  $k$ . É evidente que a contribuição TE é no sentido de reduzir a intensidade da transição luminescente.

## 2.7 Medida da Eficiência Quântica (EQ) do nível $^3P_0$ do íon $Pr^{3+}$

Em algumas matrizes, o nível  $^1S_0$  se encontra abaixo do estado de menor energia da configuração  $4f5d$ . Quando elétrons desta configuração são excitados a níveis de energia superior, eles podem relaxar até o nível  $^1S_0$  e este relaxar em níveis intermediários mediante emissões escalonadas [55,56].

O nível  $^3P_0$  age como um estado intermediário, quando um nível  $4f5d$  é excitado relaxando ao nível  $^1S_0$  e este a sua vez relaxa ao nível  $^1I_6$ . As diferenças energéticas entre os níveis  $^1I_6$ ,  $^3P_1$  e  $^3P_0$  são muito pequenas e permitem supor que a depopulação do nível  $^1I_6$  é dominada por relaxações multifonônicas e todos os elétrons que relaxam a partir do nível  $^1S_0$  para  $^1I_6$  caem rapidamente para o nível  $^3P_0$  (ver Figura 2.8 (a)). A intensidade da fluorescência  $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$  nos dá a população inicial do nível  $^3P_0$ . A segunda etapa é a emissão em cascata a partir do nível  $^3P_0$  quando bombeado com 444 nm. Na Figura 2.8 (b) é apresentado um diagrama de níveis para ilustrar o decaimento radiativo a partir do nível  $^3P_0$ .

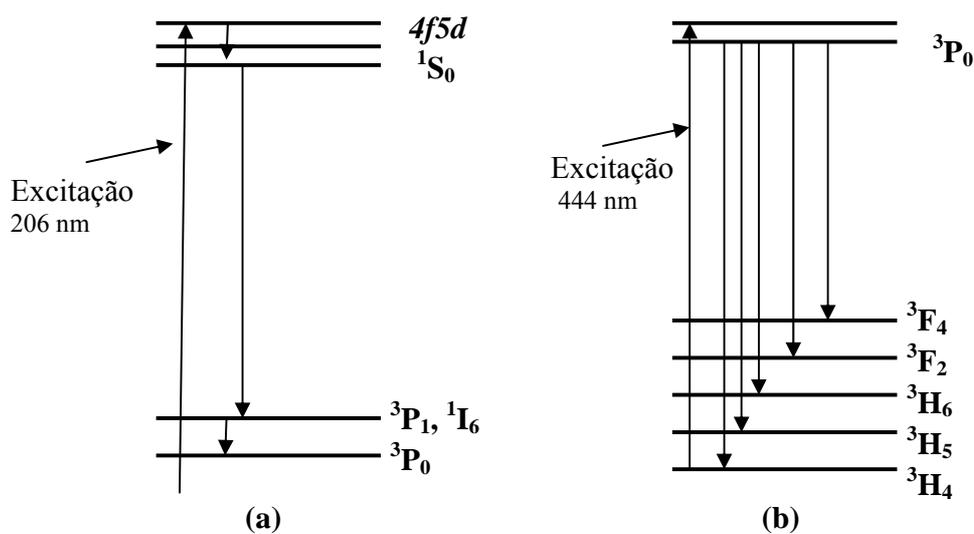


Figura 2.8. Diagrama de níveis para o decaimento em cascata fotônica a partir do nível  $^3P_0$  do íon  $Pr^{3+}$ .

Assim a EQ,  $\eta$ , de  ${}^3P_0$  pode ser escrita como

$$\eta({}^3P_0) = \frac{\text{Número de fons emitidos desde } {}^3P_0}{\text{Número de elétrons relaxados ate } {}^3P_0} = \frac{\text{Intensidade total a partir do nível } {}^3P_0}{\text{Intensidade da emissão } {}^1S_0 \rightarrow {}^1I_6}$$

ou

$$\eta({}^3P_0) = \frac{I({}^3P_0 - {}^3H_4)}{\beta I({}^1S_0 \rightarrow {}^1I_6)} \quad , \quad 2.43$$

onde  $\beta$  é a razão de ramificação de fluorescência correspondente à transição  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ .

As características gerais das famílias de vidros a qual pertence as matrizes produzidas, dopadas com íons lantanídeos e nucleadas partículas de prata, neste trabalho se apresenta a seguir.

## **2.8 Características gerais de sistemas vítreos: óxidos, fluoretos e oxifluoretos,**

### **2.8.1 Vidros óxidos (não silicatos)**

Vidros especiais usados como componentes de vários dispositivos no campo da óptica, eletrônica, e opto-eletrônica nem sempre são vidros silicatos; com freqüência são utilizados vidros óxidos de fosfatos, boratos, germanatos ou teluretos. Neste trabalho foram preparados e estudados vidros pertencentes à sistemas de óxidos de metais pesados os quais entram na categoria de vidros óxidos que não são silicatos. Embora estes materiais não sejam difundidos comercialmente como os silicatos, devido à seu alto custo de produção e uma taxa de durabilidade química inferior, eles apresentam propriedades únicas que não apresentam os vidros silicatos. A formação destes vidros óxidos se faz pela técnica de “melt-quenching” utilizando cadinhos, para a fusão dos reagentes, de matérias como platina, platina/rodium ou ouro os quais não reagem com o material fundido e em conseqüência não contaminam os produtos.

Vidros boratos multicomponentes, exemplo de vidros não silicatos, possuem uma estrutura constituída por triângulos de  $\text{BO}_3$  e tetraedros de  $\text{BO}_4$ . São formados por combinações com óxidos alcalinos, alcalino-terrosos e alumina. A característica mais importante dos vidros boratos para aplicações em óptica e opto-eletrônica é sua alta compatibilidade com elementos de terras raras. Um exemplo representativo é quando o borato contém  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Neste caso temos um vidro com alto índice de refração e baixa dispersão óptica [24] (ex.  $41.3\text{B}_2\text{O}_3$ -  $32.2\text{La}_2\text{O}_3$ -  $12.1\text{CaO}$ -  $8.1\text{ZrO}_2$ -  $6.1\text{PbO}$ -  $0.2\text{As}_2\text{O}_3$  em peso%,  $n_d = 1.7200$ ,  $\nu_d = 50.03$ ).

Vidros da família dos boratos, têm sido usados amplamente para soldar vidro com vidro e vidro com cerâmica, por seu baixo ponto de amolecimento. A tabela 2.1 apresenta exemplos de composições de vidros boratos usados como soldadores e suas propriedades.

**Tabela 2.1** Composições de vidros boratos para soldadores vítreos e suas propriedades ( $\alpha$  e a expansão térmica) [24].

$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{PbO}$	$\text{PbF}_2$	$\text{ZnO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{CuO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha$ ( $\times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )	$T_f$ $^\circ\text{C}$
W%								
9.0	84.0		7.0				117.0	333
9.1	80.4	3.6	7.0				119.0	317
9.2	73.2	10.8	7.0				130.0	300
20.0	17.0		40.0	13.0	10.0		50.2	571
29.1					51.9	19.0	35.2	570
38.3					43.8	17.9	36.0	665
47.2					43.8	9.0	37.5	650

Vidros mono-componente de  $\text{GeO}_2$  consistem de uma rede aleatória tridimensional de ligações Ge – O – Ge similar ao vidro de sílica. O vidro  $\text{GeO}_2$  e os componentes da família dos germanatos apresentam boa durabilidade química mas são pouco comerciais devido à seu elevado custo. A alta

transmitância que possuem os vidros germanatos, maior que os silicatos, torna-os atraentes materiais para fibra óptica de ultra baixa perda [24].

Vidros óxidos contendo óxido de chumbo e óxido de bismuto, como os produzidos neste trabalho, tendem a formar vários tipos de agregados baseados em monômeros de  $Pb^{2+}$  (ou  $Bi^{3+}$ ) e quando tratados termicamente geram também agregados de dímeros de  $Pb^{2+}$  ( $Bi^{3+}$ ) [57]. Estudos feitos sobre estes materiais atribuem bandas de absorção/emissão no ultravioleta próximo ( $\approx 356$  nm) de centros monômeros de  $Pb^{2+}$ , no azul ( $\approx 430$  nm) devido a dímeros de  $Pb^{2+}$  e em comprimentos de onda maiores de 500 nm correspondentes a grandes agregados de  $Pb^{2+}$  ( $Bi^{3+}$ ) [57,58]. As emissões fluorescentes destes íons são influenciadas pela presença de partículas de prata e são objeto de estudo no capítulo 4.

## 2.8.2 Vidros Fluoretos

Os vidros fluoretos têm sido objeto de estudos extensivos, por suas características ópticas como sua excepcional transparência na região do visível e infravermelho (característica essencial para fabricação de fibras ópticas com mínima atenuação).

A baixa energia dos fônons destes vidros, comparados aos óxidos torna-os bastantes atraentes como matrizes incorporadoras de íons opticamente ativos, podendo ser usados como materiais para novos lasers no estado sólido e dispositivos ópticos conversores de radiação infravermelho para o visível e ultravioleta [59].

As primeiras observações de formação de vidros a base de fluoretos foram realizadas em 1898 por Lebeau através da preparação de vidros de fluoreto de berílio. O fluoreto baseado em  $BeF_2$  tem o mais baixo índice de refração e o mais alto número de Abbe dentre os vidros inorgânicos [1] ( $n_d = 1.3741$ ,  $\nu_d = 105$  para 26.0 $BeF_2$  - 18.0 $AlF_3$  - 27.2 $CaF_2$  - 29.7 $NaF$  % em peso). Em 1974 M. Poulain [61] preparou os primeiros vidros a base de fluoretos de zircônio dando origem à família dos vidros de fluoretos de metais pesados, tendo como início a investigação do sistema  $ZrF_4 - BaF_2 - NaF$ . Há quatro grupos de

vidros fluoretos que representam bem esta classe de materiais: os vidros a base de  $\text{InF}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{ZrF}_4$  e  $\text{HfF}_4$  [60, 61]. Esses vidros são pouco higroscópicos e os vidros baseados em  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{HfF}_4$  e  $\text{InF}_3$  são relativamente estáveis com relação à desvitrificação, porém com baixa resistência química. Os fluorozirconatos constituem a classe de vidros fluoretos mais estudados atualmente [1,62-64].

Exemplos de vidros fluoretos de metais pesados e alguns de seus parâmetros estão apresentados na tabela 2.

**Tabela 2.2** Composição química de vidros representativos de fluoretos de metais pesados [24] e os sistemas produzidos neste trabalho.

Vidro	Composição (mol%)	$T_g$ °C	$d$ g / cm <sup>3</sup>	$n_d$	$R_c$ K / min
ZBLAN	56ZrF <sub>4</sub> -19BaF <sub>2</sub> -6LaF <sub>3</sub> -4AlF <sub>3</sub> -15NaF	269			3
ZBLAN	53ZrF <sub>4</sub> -20BaF <sub>2</sub> -9LaF <sub>3</sub> -3AlF <sub>3</sub> -15NaF	256	4.319	1.4985	1.7
ZBGA	57ZrF <sub>4</sub> -35BaF <sub>2</sub> -5GdF <sub>3</sub> -3AlF <sub>3</sub>				70
ZBLA	57ZrF <sub>4</sub> -36BaF <sub>2</sub> -3LaF <sub>3</sub> -4AlF <sub>3</sub>	310	4.61	1.516	55
HBLA	61HfF <sub>4</sub> -29BaF <sub>2</sub> -7LaF <sub>3</sub> -3AlF <sub>3</sub>				170
YABC	20YF <sub>3</sub> -40AlF <sub>3</sub> -20BaF <sub>2</sub> -20CaF	430		1.43	60
CLAP	26.1CdF <sub>2</sub> -10LiF-30.6AlF <sub>3</sub> -33.3PbF <sub>2</sub>	245	5.886	1.606	300
BF	70B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30CaF <sub>2</sub>	495		1.5	
PGO	59PbO-41GeO <sub>2</sub>	420		1.9	7
PBG	57PbO-25Bi <sub>2</sub> O-18Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	324		2.5	

### 2.8.3 Vidros oxifluoretos

Existem vários tipos importantes de vidros preparados a partir da mistura dos óxidos e fluoretos denominados oxifluoretos. Um exemplo destes vidros é o sistema fluorofosfato,  $\text{P}_2\text{O}_5$ -  $\text{AlF}_3$  - $\text{MgF}_2$  - $\text{CaF}_2$  -  $\text{SrF}_2$  -  $\text{BaF}_2$ . Este sistema possui baixa dispersão espectral e baixo índice de refração não linear, e é usado como material para sistemas de lasers de alta potencia [65].

Outro exemplo de vidros oxifluoretos é a matriz vítrea binária  $\text{CaF}_2$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$ , fluoroborata, não higroscópica e de alta transparência na região do visível

a qual foi produzida e caracterizada neste trabalho, cujos resultados serão apresentados no capítulo 4.

Neste tipo de vidro o cátion  $B^{3+}$  tem o papel de formador da rede vítrea, enquanto o  $Ca^{2+}$ , de raio cinco vezes maior, age como modificador, interrompendo a rede formadora, dando assim estabilidade ao vidro quanto à desvitrificação. Esta matriz apresenta-se bastante estável e de boa qualidade óptica embora apresente linhas de fluxo que pode provocar espalhamento indesejável da luz.

A flexibilidade na composição dos vidros em geral, permite serem dopados, como mencionado anteriormente, com centros ativos como íons de terras raras; também alguns sistemas permitem a nucleação e difusão de partículas metálicas, característica muito importante para os propósitos deste trabalho.

## **2.9 Partículas metálicas em vidros**

Vidros dopados com íons ou elementos ativos podem ser desenvolvidos para obter uma característica especial como cor, fluorescência, alta susceptibilidade não linear, fotocromatismo, etc. Mudanças na cor de um vidro, por exemplo, pode-se conseguir dopando-os com íons de metais de transição, terras raras, metais nobres e compostos semicondutores [66a, 66b, 66c] como os apresentados na tabela 2.3.

As cores resultantes da adição de Au, Ag, Se, CdS, e CdSe, apresentados na tabela 2.3, são obtidas a partir do crescimento de partículas com dimensões de mais de 10 nm. Vidros contendo concentrações de partículas de Au, Ag, CdS, CdSe, e CuCl exibem também alta susceptibilidade não linear ou fotocromatismo quando contêm AgCl, TlCl [67]. O desempenho de um vidro em termos destas propriedades depende da densidade, do tamanho e da distribuição de tamanho das partículas.

**Tabela 2.3** cores de vidros que são dopados com distintos íons ou elementos [66a, 66b,66c].

Elemento	Estado químico	cor
V	$V^{5+}$	Amarelo pálido
	$V^{4+}$	Azul
	$V^{3+}$	verde
Cr	$Cr^{6+}$	Amarelo
	$Cr^{3+}$	verde
Ti	$Ti^{3+}$	Violeta-roxo
Mn	$Mn^{3+}$	Roxo
	$Mn^{2+}$	Amarelo fraco
Fe	$Fe^{3+}$	Amarelo pálido
	$Fe^{2+}$	Azul-verde
Co	$Co^{3+}$	Rosa pálido
	$Co^{2+}$	Azul escuro
Ni	$Ni^{2+}$	Marrón-roxo
Cu	$Cu^{2+}$	Azul –verde
	Colóide de Cu	vermelho
Ce	$Ce^{4+}$	Amarelo
Pr	$Pr^{3+}$	verde
Nd	$Nd^{3+}$	roxo
Sm	$Sm^{3+}$	amarelo
Eu	$Eu^{2+}$	amarelo
Ho	$Ho^{3+}$	amarelo
Er	$Er^{3+}$	rosa
Ag	Colóide de Ag	amarelo
Au	Colóide de Au	vermelho
Se	Colóide de Se	rosa
P	Colóide de P	vermelho
Te	Colóide de Te	vermelho
Cd,S	Colóide de CdS	amarelo
Cd, Se	Colóide de CdSe	rosa

Fe, S	Colóide de FeS	âmbar
Sb, Se	Colóide de Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	vermelho

Tanto o tamanho como as distribuições do tamanho dependem da história térmica do vidro, da precisão no tratamento térmico e da composição para o desenvolvimento de um vidro com uma dada característica.

A quantidade de colóides precipitados depende da solubilidade dos constituintes no vidro fundido a altas temperaturas. Resfriamentos lentos de um vidro fundido leva à formação de colóides com uma certa largura de distribuição de tamanhos, particularmente quando a quantidade de íons precursores é grande. Porém, o vidro fundido é resfriado rapidamente e é necessário fazer tratamento térmico, acima da  $T_g$ , posterior à formação do vidro para nuclear e crescer partículas.

No desenvolvimento de dispositivos fotônicos como: chaves ópticas e moduladores para aplicações em comunicação e em sistemas de computação óptica, são requeridos materiais não lineares. Vários tipos de vidros são atraentes para estes propósitos, devido as suas fortes propriedades não lineares e seus pequenos tempos de resposta, durabilidade mecânica, e compatibilidade com os procedimentos de fabricação de fibras e guias de onda.

Vidros ópticos não lineares devem possuir alto índice de refração como os vidros de óxidos de metais pesados (como os produzidos neste trabalho) e calcogenetos [24]. Outros tipos de vidro para óptica não linear contém microcristais (ou nanocristais) de metais ou semicondutores [24].

Vidros dopados com microcristais e nanocristais semicondutores possuem tempos de resposta da ordem dos picosegundos, torna-os atraentes para aplicações ópticas não lineares. Um tipo destes materiais que se encontra disponível comercialmente como “Sharp-cut color filters” é um vidro no qual uma fase do CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> é desenvolvida termicamente na matriz hospedeira [24]. Propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de vidros dopados com semicondutores têm sido amplamente estudadas. Para o caso específico de não linearidades ressonantes, têm sido estudados os semicondutores, de gap largo,

como o CuCl e o CuBr que dopando matrizes vítreas apresentam diferentes efeitos ópticos não lineares [24a- 24d].

Os vidros fluoroboratos e os vidros óxidos de metais pesados estudados neste trabalho apresentam algumas características como transparência no intervalo UV-IV médio e diminuição seletiva de viscosidade com tratamento térmico possibilitando difusão de dopantes. Isto permite que estes meios sejam utilizados como hospedeiros para a análise de sítios espectroscopicamente ativos e/ou crescimento de microcristais e nanocristais [31,42]. A aplicação destes materiais é muito vasta e boa parte se refere não ao vidro propriamente, mas à implantação e propriedades de dopantes, além das aplicações tecnológicas.

A matriz binária fluoroborata foi estudada no Departamento de Química Fundamental da UFPE [42,59] objetivando o aumento da intensidade de fluorescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  na presença de pequenas partículas de prata, quando excitado em regiões específicas do ultravioleta. A emissão de conversão ascendente (*up-conversion*) de energia nestes vidros e na matriz germanata (estudada neste trabalho) dopados com  $\text{Pr}^{3+}$  [68] e  $\text{Er}^{3+}$  [68a] respectivamente, fora também reportadas.

Um outro aspecto da investigação dos vidros é o estudo da nucleação e crescimento de partículas metálicas em volume. Partículas metálicas de dimensões menores que o caminho livre médio dos elétrons de condução, menores de 100 Å, têm constantes dielétricas diferente dos metais volumétricos [69]; conseqüentemente as propriedades ópticas lineares e não lineares do material são alteradas [70-72]. Uma análise da dependência do tamanho das partículas de prata e cobre sobre a não linearidade em sistemas de vidros fosfatos foi realizada por Uchida et al. em 1994 [73] Em 2003 Hamanaka et al. [74] estudaram as curvas de dispersão da susceptibilidade de terceira ordem na presença de nanocristais de prata. Foi evidenciado que as propriedades estruturais e espectroscópicas das partículas hospedadas dominam o comportamento óptico desses materiais.

A característica óptica do sistema de partículas se torna de interesse neste trabalho já que o intervalo espectral de transparência dos vidros coincide com o de absorção desses metais e com o intervalo de excitação eficiente dos íons das terras raras. Em particular, o sistema de partículas de prata tem a banda do plasmon superficial em ressonância com o nível  $^2D_{5/2}$  (418nm) do íon  $Nd^{3+}$  e com o nível  $^2P_0$  (442nm) do  $Pr^{3+}$ , que são os íons utilizados neste trabalho. Assim, estudos de fluorescência foram realizados para análise da influência das partículas metálicas no rendimento quântico dos íons de interesse.

# ***Capítulo 3***

## Técnicas e Procedimentos

### **3.1 Introdução**

Neste capítulo trataremos resumidamente os processos utilizados na preparação e caracterização; térmica e espectroscópica das amostras estudadas.

Através da análise térmica foram encontradas as temperaturas características para fazer a preparação das matrizes vítreas. As amostras foram produzidas pelo método de fusão e agitação mecânica para eliminar estrias, e o crescimento de partículas metálicas foi feito mediante tratamentos térmicos.

As técnicas espectroscópicas de absorção, fluorescência (excitação e emissão) foram utilizadas para o monitoramento da formação do plasmon das partículas de prata e para o estudo da influência destas partículas na fluorescência dos íons terra rara, TR, utilizados. Para determinar a forma, a distribuição e o tamanho das partículas metálicas foi utilizada a microscopia de transmissão eletrônica, MTE.

### **3.2 Produção e caracterização térmica das amostras**

Técnicas termo-analíticas permitiram acompanhar a evolução das propriedades das amostras ou materiais em função da temperatura fornecendo informações inclusive para determinação de parâmetros cinéticos relacionados à desvitrificação. Pela análise térmica de DSC/DTA pode-se caracterizar reações no estado sólido e determinar temperaturas críticas, através da medida direta do fluxo de calor monitorado na amostra em calorímetro, em relação a um material termicamente inerte (DSC), ou pela liberação ou consumo de calor da amostra, que estabelece uma diferença de temperatura,  $\Delta T$ , medida entre esta e a referência inerte (DTA) que pode ser positiva ou negativa, representando processo exotérmico ou endotérmico. Processos exotérmicos ou endotérmicos são representados nos termogramas por picos ou vales associados à liberação ou absorção de calor pela amostra analisada, como discutido no Capítulo 1.

Uma vez obtidas as temperaturas características é possível se determinar a temperatura na qual será efetuado o tratamento térmico (annealing ou recozimento) das matrizes vítreas para garantir uma estabilidade mecânica.

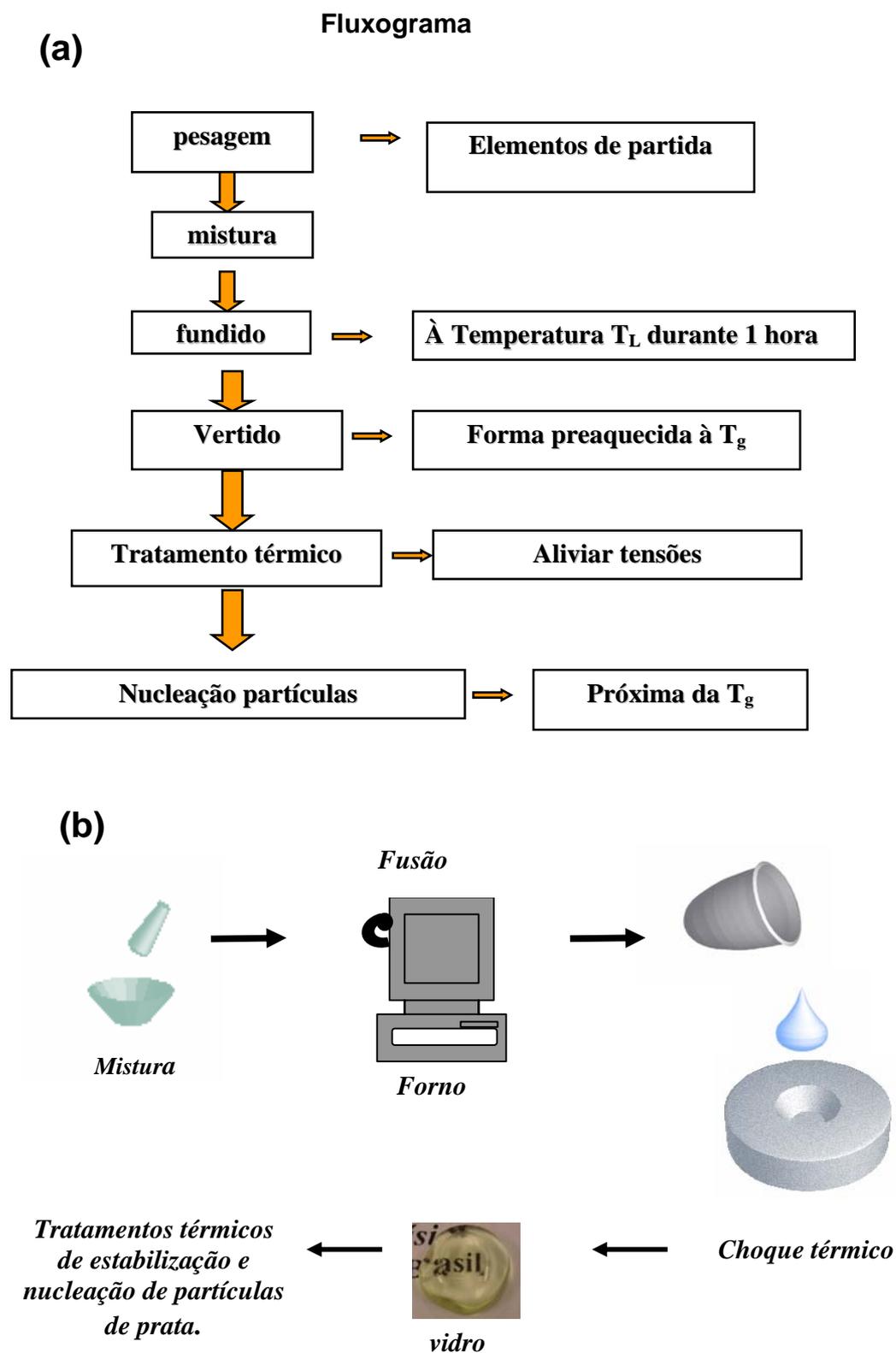
O método utilizado neste trabalho para a produção das matrizes vítreas foi a formação do vidro a partir do fundido (fundido convencional) cuja cinética de formação foi descrito no Capítulo 1.

Assim as amostras produzidas foram:

- Vidros fluoroboratos (da família dos oxi-fluoretos) cuja composição é  $70\text{B}_2\text{O}_3 - 30\text{CaF}_2$  mol% (BF) e os dopantes  $-x\text{Eu}_2\text{O}_3$  (ou  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ )- $y\text{AgNO}_3$ , onde  $x$  varia de 0.5 a 3.0 %;  $y$  varia de 0 a 3.5 % (porcentagem de peso).
- Vidros de óxidos de metais pesados:  $59\text{PbO} - 41\text{GeO}_2$  mol% (PGO) e  $57\text{PbO} - 25\text{Bi}_2\text{O} - 18\text{Ga}_2\text{O}_3$  mol% (PBG) e os dopantes  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (0.5 %),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (0.5 %) e  $\text{AgNO}_3$  (0.5 %) porcentagem de peso (ver tabela 3.1).

Tabela 3.1 Composição e temperaturas envolvidas na produção das matrizes vítreas.

Matriz	Composição (mol %)	Composição dos dopantes (peso %)	Temperatura de fusão (°C)	Temperatura da forma (°C)
BF	$70\text{B}_2\text{O}_3-30\text{CaF}_2$	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (0.5 - 1.5) $\text{AgNO}_3$ (0.5 - 3.0)	1200	400
PGO	$59\text{PbO}-41\text{GeO}_2$	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (0.5) $\text{AgNO}_3$ (0.5)	1100	420
PBG	$57\text{PbO}-25\text{Bi}_2\text{O}-18\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ (0.5 ) $\text{AgNO}_3$ (0.5)	1000	300



**Figura 3.1** Etapas da preparação das amostras vítreas. (a) fluxograma e (b) representação gráfica.

As massas dos reagentes de partida (reagentes de alta pureza, 99.99 % ou 99.999% da Aldrich e/ou Alfa, total de ~ 5 gramas por amostra) foram previamente definidas. Após pesagem, os produtos de partida foram homogeneizados e levados à fusão em cadinho de platina/ouro (de alumina para as amostras PGO), em forno resistivo a ~1200°C (para BF), ~1100°C (para PGO) e ~1000°C (para PBG) por uma hora, permitindo homogeneização complementar por correntes de convecção no fundido. O material fundido foi transferido para um molde de cobre (ou latão) pré-aquecido num segundo forno a 400°C (para BF), 420 °C (Para PGO) e 300°C para PBG, sendo este resfriamento brusco do fundido, a etapa de *quenching* de temperatura.

Em seguida se processou o tratamento térmico (*annealing*) por uma hora a 400°C (ou 300°C), para dar estabilidade mecânica ao vidro. Apesar das amostras BF terem sido tratadas termicamente por 1 hora a uma temperatura de 400°C, bem abaixo da  $T_g$ , este tratamento térmico foi suficiente para que as mesmas adquirissem estabilidade mecânica. Depois como estagio final da síntese, é resfriado o material à temperatura ambiente numa velocidade aproximada 1,5°C/min. A Figura 3.1 esquematicamente o processo de produção das amostras.

Os vidros BF e PGO apresentam estrias (linhas de fluxo), indesejáveis para os propósitos de caracterização óptica, e por isto foi necessário utilizar um sistema de agitação mecânica na etapa de fusão para a redução delas [75].

O sistema utilizado na produção das amostras para que não apresentem estrias (ver Figura 3.2), consiste em agitar o material fundido durante um intervalo de tempo determinado (entre 15 e 30 minutos dependendo da matriz que será produzida) após a etapa de fusão a uma temperatura um pouco mais baixa (ver tabela 3.2). A preparação de amostras, empregando este sistema foi feita no Laboratório de Vidros e Compósitos da Faculdade Tecnológica de São Paulo (FATEC-SP).

Tabela 3.2. Temperaturas e tempos de tratamento térmico para a agitação mecânica e nucleação das partículas de Ag.

Matriz	Tempos de agitação mecânica à 1050 °C (minutos)	Temperatura ( °C ) (nucleação de partículas de Ag)	Tempos (horas) dos tratamentos térmicos.
BF	15, 30	550	0 – 80
PGO	15	400	0 – 48
PBG	-	300	0 – 1.10



**Figura 3.2** Sistema forno agitador utilizado para a redução de estrias nas matrizes BF e PGO [75].

As amostras são submetidas a análises espectroscópicas e para tal fim foram cortadas e polidas em blocos de 1 cm<sup>2</sup> de área média e espessura de ≈ 0,2 cm para obter os espectros de absorção. Depois de polidas e obtidos os espectros de absorção, as amostras dopadas com prata são submetidas a tratamento térmico (ou irradiação com ultravioleta) para crescer as partículas. Crescidas as partículas e identificadas as pequenas, mediante MTE, são obtidos os espectros de fluorescência.

Na formação das partículas metálicas é necessário aplicar tratamento térmico (recozimento) ou, além disso, irradiar as amostras com raios ultravioleta.

O objetivo da irradiação é aumentar o número de elétrons da vizinhança química dos íons  $\text{Ag}^+$ , para produzir, por difusão, partículas metálicas formadas por  $\text{Ag}^0$  [76]. Também é possível usar agentes termo-redutores como Sb e Ce [77]. A temperatura dos recozimentos para a formação das partículas foi de  $550^\circ\text{C}$  (para a maioria das amostras BF), de  $400^\circ\text{C}$  no caso do sistema PGO e  $300^\circ\text{C}$  para o PBG. Na realidade o tratamento térmico começa quando o material fundido é submetido ao choque térmico.

Após de produzidas e polidas as amostras, elas são cortadas e tratadas termicamente para a respectiva análise espectroscópica.

### **3.3 Técnicas espectroscópicas**

#### **3.3.1 Absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VI)**

Os espectros de absorção na região do UV-VI foram obtidos empregando-se um espectrômetro Beckman Du7500 na região 200-800 nm. Estes espectros permitem a identificação da posição dos níveis de energia dos íons lantanídeos e da absorção dos plasmons das partículas metálicas.

As medidas foram feitas com as amostras na forma massiva (espessura 2 mm), utilizando como referência o ar, e também com amostras sem conteúdo de prata.

Para a análise da formação da banda dos plasmons superficiais das partículas de prata se utilizou a matriz BF, por ser a mais apropriada dada sua alta transparência no visível (a partir de 300 nm), variando a concentração dos dopantes e os tempos de tratamento térmico. A Figura 3.3 apresenta a banda dos plasmons das partículas de Ag, podendo-se perceber a diferença na forma e tamanho da banda especialmente entre amostras irradiadas com luz ultravioleta e não irradiadas. A primeira apresenta uma banda mais simétrica e melhor definida (pico em 423 nm) que a segunda já que, a irradiação catalisa a redução  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$  e por difusão forma mais eficientemente partículas metálicas. As amostras não irradiadas apresentam uma banda muito mais larga com um pico de absorção em 423 nm também, mas com uma absorção importante e pouco

definida nas regiões entre 300 e 400 nm e em comprimentos maiores de 500 nm.

Uma descrição detalhada da formação da banda dos plasmons superficiais das partículas na presença do íon  $\text{Pr}^{3+}$  se fará no capítulo 4.

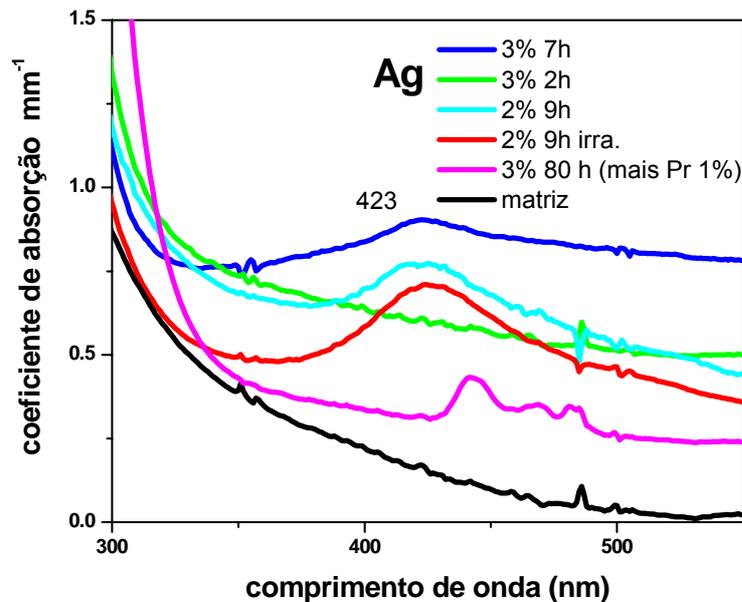


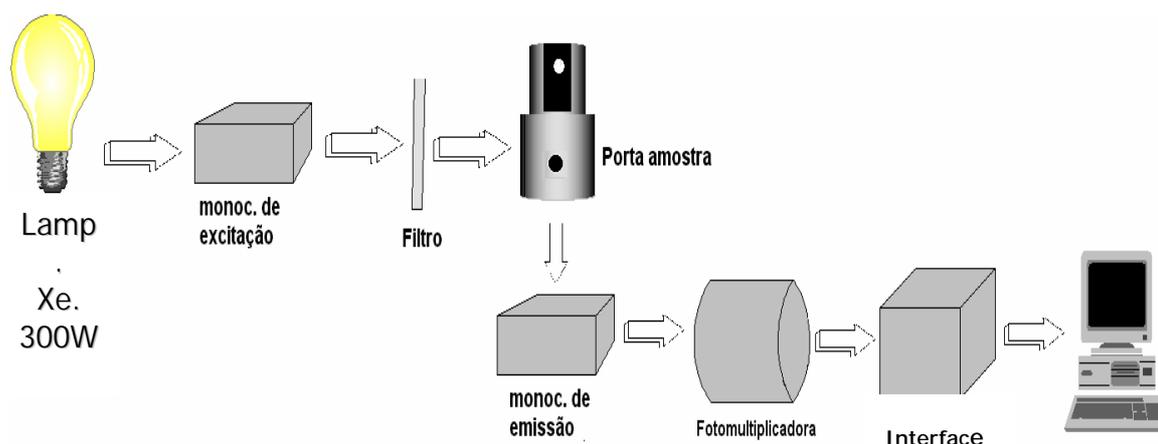
Figura 3.3 Espectros de absorção da matriz BF dopada com Ag tratada termicamente a 550°C.

### 3.3.2 Espectroscopia de Luminescência

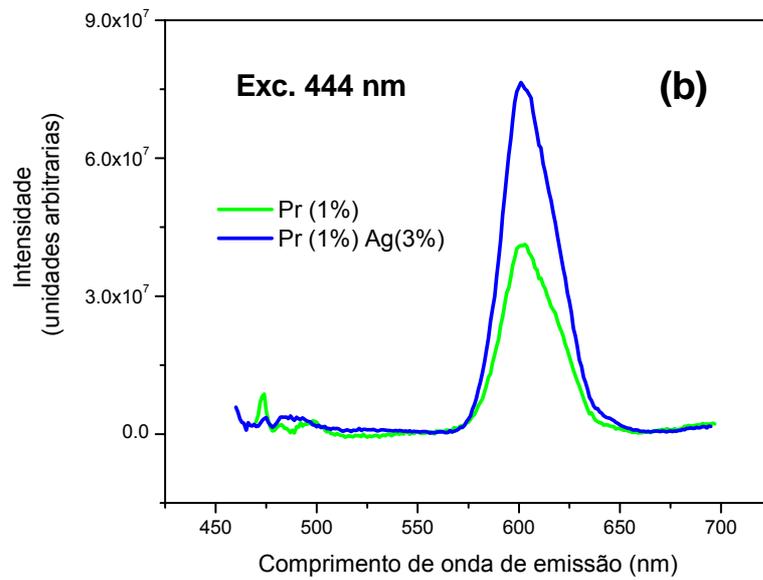
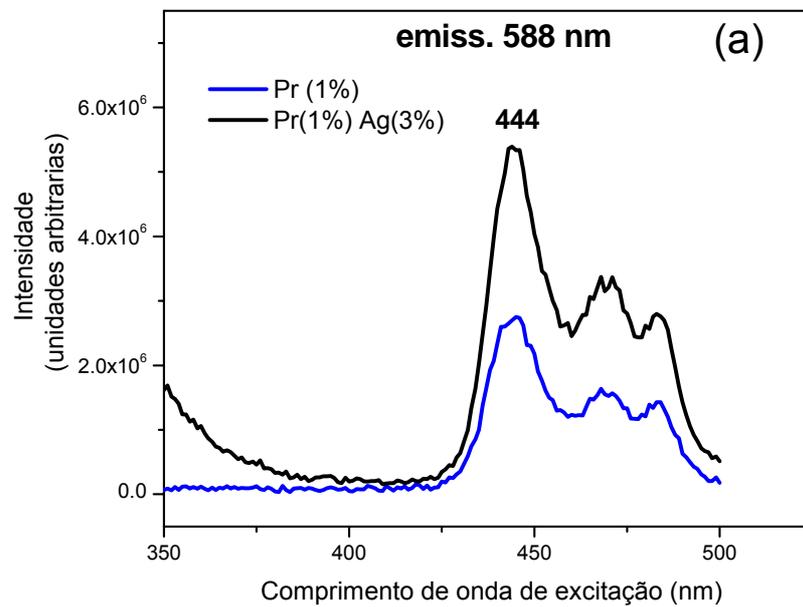
A absorção da radiação por um meio material depende da natureza das espécies atômicas ou moleculares envolvidas. Quando a radiação interage com um meio material sólido, líquido ou gasoso, certas frequências podem ser absorvidas. A energia dos fótons absorvidos depende da natureza dos átomos ou moléculas, que conseqüentemente sofrem excitação passando de seu estado energético fundamental para estados energéticos superiores. Para que a absorção possa ocorrer, o fóton excitador deve possuir uma energia apropriada  $h\nu$ , associada à diferença de energia,  $\Delta E$ , entre o estado fundamental e um dos estados excitados do centro absorvedor [78]. A energia absorvida pode ser liberada na forma de calor, vibrações dos átomos (fônons), ou emitida na forma de fótons (não necessariamente no mesmo comprimento de onda que usado para excitar o elétron). Se a emissão de luz ocorre em tempos curtos

(envolvendo estados excitados com tempos de meia vida menores que  $10^{-3}$  s), o material é chamado de *luminescente*, e o fenômeno, de *luminescência*. Se esse tempo é maior que  $10^{-3}$  s (podendo chegar a vários segundos) o sistema é chamado de *fosforescente*, e o fenômeno, de *fosforescência* [79,80].

Materiais luminescentes contendo íons de lantanídeos são bastante estudados, visto que esses íons, em geral no estado de oxidação  $3+$  ( $\text{Ln}^{3+}$ ), apresentam espectros com transições bem definidas. Em particular na região visível do espectro as transições apresentam larguras de linha relativamente estreitas, permitindo inclusive o estudo detalhado de processos de transferência de energia entre íons. Neste caso, as amostras podem ser codopadas com pares de íons lantanídeos adequados, e processos fotônicos podem envolver, por exemplo, conversão de radiação UV em visível (*down-conversion*) ou conversão de radiação IV em visível [11, 79 -81] visível em UV [78-81] ou IV em UV (*up-conversion*) [78]. No caso dos lantanídeos, essas transições ocorrem intraconfiguração  $4f^N$ . A energia liberada no processo de relaxação, devido ao decaimento do elétron do estado excitado para algum estado de mais baixa energia, pode ser caracterizada por processos radiativos (com emissão de fótons) ou não radiativos (com a emissão de fônons). Apesar do maior interesse nas transições radiativas, o papel dos fônons é muito importante principalmente em processos não ressonantes de transferência de energia [76].



**Figura 3.4** Esquema do processo de obtenção dos espectros de excitação e emissão.



**Figura 3.5** Espectros de **(a)** excitação monitorado para emissão em 588 nm do íon  $\text{Pr}^{3+}$  (transição  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ) **(b)** emissão de amostras com  $\text{Pr}^{3+}$  com e sem prata e, comprimento de excitação em 444 nm.

Neste trabalho nos interessam os níveis dos íons  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{3+}$  que estão em ressonância com a banda de absorção do plasmon de partículas metálicas e a influência que estas têm sobre a luminescência destes íons.

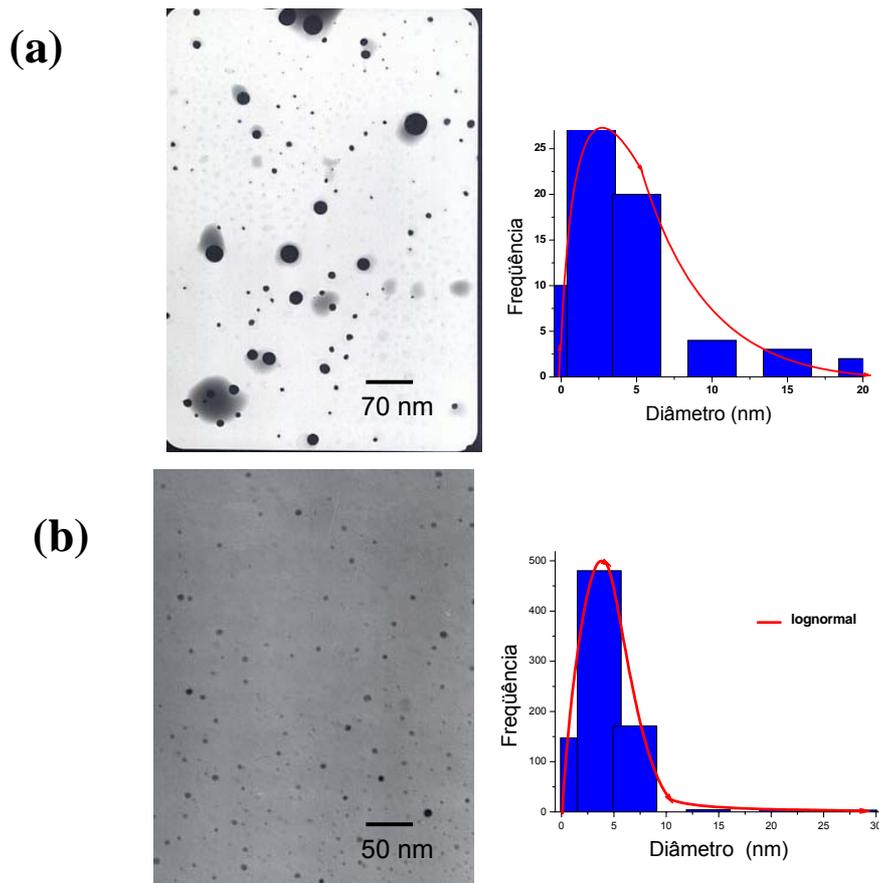
Uma vez verificada a existência da banda do plasmon, foram feitas as medidas de excitação e emissão. Uma lâmpada de Xenônio (300W 45mW/nm) foi usada como fonte de excitação e um espectrômetro ISS K2 *Multifrequency phase Fluorometer* com duplo monocromador (Oriel; modelo 77200) com resolução de 0.1 nm coletou a emissão. A Figura 3.4 apresenta esquematicamente o processo de obtenção dos espectros de emissão e excitação das amostras estudadas.

Os espectros foram obtidos variando-se a frequência da luz incidente na amostra; estas medidas revelam em qual frequência a amostra deve ser irradiada para que ocorra fluorescência com maior eficiência. Estes espectros trazem também indicação sobre o rendimento quântico do processo, devido à presença das partículas metálicas. Desse modo é possível escolher os comprimentos de onda mais adequados para análise da emissão (ver Figura 3.5).

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

Para determinar o tamanho e a forma das partículas metálicas e dos aglomerados usa-se a técnica de MET. Esta técnica consiste em incidir um feixe de elétrons na amostra, finamente pulverizada e analisar o padrão espacial dos elétrons difratados. É necessário fazer alta pulverização porque, as partículas metálicas, espalham muito mais o feixe eletrônico que o vidro. Só assim as partículas podem ser identificadas por contraste claro-escuro nas micrografias. Após a pulverização, as amostras são suspensas em água destilada. Esta suspensão é gotejada numa grade de cobre previamente recoberta por um polímero (formvar), que é recoberto por um filme de carbono para aumentar sua resistência mecânica. A grande maioria das medidas de MET foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório de Imunopatologia Keiso Asami (LIKA)-UFPE, onde foi usado um microscópio eletrônico de transmissão

modelo 100 CX II JEOL com voltagem de aceleração de 20-100 kV e amplificação entre 40000-200000. Outras medidas foram feitas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Química da Universidade de Campinas.



**Figura 3.6** MET de amostras dopadas com Ag (3%) sem (a) e com Pr<sup>3+</sup> (b) (1%), tratadas termicamente durante 2 e 80 horas respectivamente.

A Figura 3.6 apresenta micrografias de amostras do sistema BF tratadas a uma temperatura de 550°C com 3% de Ag com (a) 2 h de tratamento e sem íons de Pr<sup>3+</sup> e (b) 80 h de tratamento térmico e 1% de Pr<sup>3+</sup>. A diferença nos tempos de tratamento se deve a uma nucleação de partículas muito mais lenta na presença dos íons Pr<sup>3+</sup> como manifestado nos espectros de absorção. A banda

do plamon de Ag se forma mais rapidamente sem a presença dos íons terras raras. Podemos apreciar também na figura 3.6, que a forma das partículas é aproximadamente esférica.

Uma discussão mais ampla se fará no capítulo 4, onde serão consideradas variações na concentração dos dopantes e nos tempos de tratamento térmico para estudar a influência destes na formação e concentração das partículas metálicas.

Após obtenção das micrografias, fez-se uma análise estatística das partículas. Os primeiros dados importantes, conseguidos já com a observação direta das micrografias, são a forma e a distribuição de volume das partículas.

Com o tratamento estatístico é conhecido o volume específico,  $q$ , e a distribuição de tamanho. Por definição,  $q$  é a razão entre o volume total de partículas,  $V_p$ , e o volume total da amostra,  $V$ . No entanto, a micrografia é bidimensional. Este problema é razoavelmente contornado quando se define a partícula como uma célula unitária do sistema [50]. Assim,

$$q = \frac{V_p}{V} = \frac{A_p}{A},$$

onde  $A_p(A)$  é a área projetada total das partículas (da amostra).

Na realidade o valor de  $q$ , obtido através das áreas das partículas e dos grânulos da amostra obtidas através da análise morfométrica das micrografias, é um valor do volume específico localizado,  $q_l$ , calculado apenas nas regiões onde haviam partículas [50].

A distribuição de tamanho das partículas obedece à distribuição lognormal [82], que é bem conhecida da natureza, uma vez que processos semelhantes ocorrem em rochas e solos. A Figura 3.6 mostra as distribuições experimentais de tamanho com as correspondentes curvas de distribuição de tamanhos. Uma discussão do cálculo do parâmetro  $q$ , baseado na observação de distribuições volumétricas não uniformes de tamanho, como é o caso das partículas nucleadas neste trabalho (Capítulo 4), se encontra no apêndice A da tese doutoral de Couto [50].

# **Capítulo 4**

## Resultados e Discussão

## Introdução

Os resultados obtidos neste trabalho estão relacionados principalmente aos aspectos a seguir:

1. Produção de materiais vítreos da família dos oxifluoretos,  $B_2O_3-CaF_2$  (BF), da família dos óxidos de metais pesados,  $PbO-GeO_2$  (PGO) e  $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$  (PBG).
2. Crescimento de partículas de prata com dimensões nanométricas, a influência das concentrações dos dopantes e dos tempos de “annealing” sobre o crescimento das partículas.
3. Fluorescência destes materiais.

Assim, foram determinadas as temperaturas características das matrizes vítreas, sintetizadas amostras dopadas com íons de  $Pr^{3+}$  e  $Nd^{3+}$ , com e sem conteúdo de prata, obtidos espectros de absorção, luminescência e micrografias de transmissão eletrônica. Um cálculo do rendimento quântico da transição  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  e a obtenção da eficiência quântica do nível  $^3P_0$  do íon  $Pr^{3+}$  nas matrizes BF e PGO respectivamente. Medidas de tempos de relaxação radiativa da transição  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ , na presença das partículas metálicas, foram realizadas para determinar a taxa de decaimento não radiativo do nível  $^3P_0$  do íon  $Pr^{3+}$  no vidro BF.

### 4.1 Análise Térmica

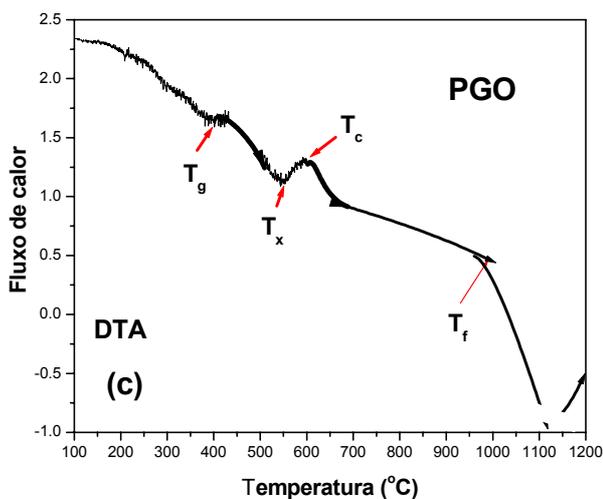
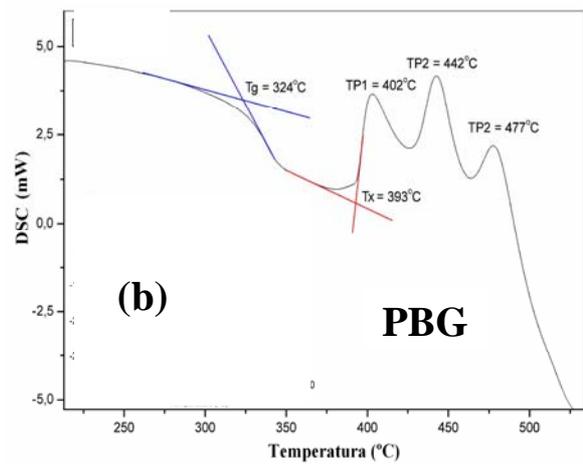
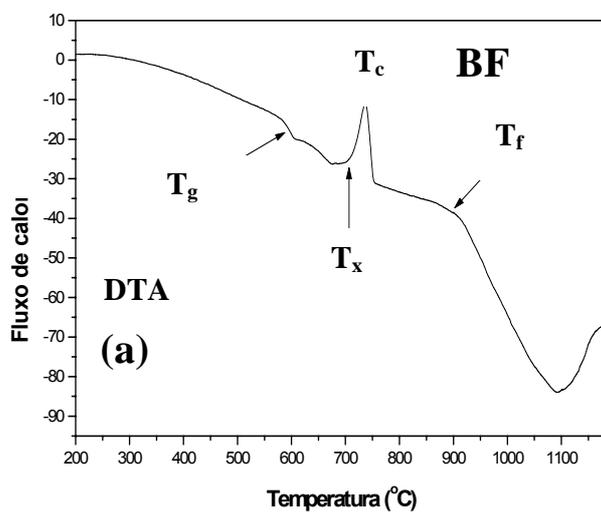
A Figura 4.1 apresenta as curvas de DTA ou DSC das matrizes BF, PGO e PBG respectivamente, registrada a  $10^\circ C/min$ . As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), o primeiro sinal exotérmico correspondendo ao início de cristalização ( $T_x$ ), o máximo do pico de cristalização ( $T_c$ ), o início da fusão do material ( $T_f$ ) e a temperatura do liquidus ( $T_l$ ) são determinadas para cada uma das matrizes, cujos valores estão apresentados na Tabela 4.0.

Apesar das amostras da matriz BF desenvolvidas neste trabalho terem sido tratadas termicamente por 1 hora a uma temperatura de  $400^\circ C$ , bem abaixo da  $T_g$ , este tratamento térmico foi suficiente para que as mesmas adquirissem estabilidade mecânica. A elevada temperatura de transição vítrea, a presença de

apenas um pico de cristalização, e em particular a boa estabilidade térmica aparente ( $\Delta T = T_x - T_g = 205^\circ\text{C}$ ), tornam este sistema interessante para a nucleação de partículas metálicas e fazer uma análise mais ampla da formação das partículas de prata.

**Tabela 4.0** Temperaturas características das matrizes estudadas ( $T \pm 1^\circ\text{C}$ ).

matriz	$T_g$	$T_x$	$T_c$	$T_f$	$T_l$	$T_x - T_g$
BF	495	700	735	910	1100	205
PGO	420	550	620	1000	1100	120
PBG	324	393	402	1000	1200	69



**Figura 4.1** Curvas de DTA e DSC das matrizes vítreas (a) BF, (b) PBG [83] e (c) PGO.

A matriz PGO apresenta uma  $T_g$  inferior, em comparação com a matriz BF, e uma estabilidade térmica aparente dada pela diferença  $T_c - T_g = 120^\circ\text{C}$ , o que faz desta matriz uma boa candidata também para a nucleação de partículas metálicas. A matriz PBG apresenta três picos de cristalização (ver Figura 4.1),  $T_p$ , e baixa estabilidade térmica ( $\Delta T = T_x - T_g = 69^\circ\text{C}$ ) faz deste sistema o menos estável quanto à desvitrificação dos três. Embora a matriz PBG não tenha alta estabilidade térmica, também facilitou a nucleação de partículas de prata com dimensões nanométricas.

## 4.2 Características gerais das matrizes estudadas

As amostras foram sintetizadas de acordo como o procedimento descrito no capítulo 3 apresentando as seguintes características:

A matriz vítrea binária BF é não higroscópica e apresenta alta transparência na região do visível. Neste tipo de vidro o cátion  $B^{3+}$  tem o papel de formador da rede vítrea, enquanto o  $Ca^{2+}$ , de raio cinco vezes maior, age como modificador, interrompendo a rede formadora, dando assim estabilidade ao vidro quanto à desvitrificação. Esta matriz apresenta-se bastante estável e de boa qualidade óptica, embora apresente linhas de fluxo que provocam espalhamento indesejável da luz. As amostras foram preparadas mediante a técnica de agitação, descrita no capítulo anterior, que permite a diminuição das linhas de fluxo.

A matriz vítrea binária PGO, não higroscópica e de alta transparência na região do visível e infravermelho, tem como cátion formador o  $Pb^{2+}$ . Também apresenta linhas de fluxo as quais são tratadas da mesma forma que na BF, obtendo-se amostras estáveis e de boa qualidade óptica.

O vidro ternário PBG, não higroscópico, também possui alta transparência na região do infravermelho, não apresenta linhas de fluxo, o que facilita as medidas de suas propriedades ópticas. Nesta matriz o íon  $Pb^{2+}$  é o formador do vidro como no sistema PGO. Embora este material seja o menos estável dentre os vidros estudados (cristaliza com facilidade), apresenta alto índice de refração ( $\sim 2.5$ ) o que faz dele um bom candidato para estudar, futuramente, suas propriedades ópticas não lineares na presença de partículas de prata.

Algumas características ópticas relevantes como: índice de refração linear e janela de transmissão para a análise das matrizes produzidas neste trabalho se encontram na tabela 4.1. Podemos verificar o aumento no índice de refração quando são nucleadas partículas de Ag nestes sistemas vítreos.

**Tabela 4.1** Janela de transmissão e índice de refração linear das matrizes BF, PGO e PBG.

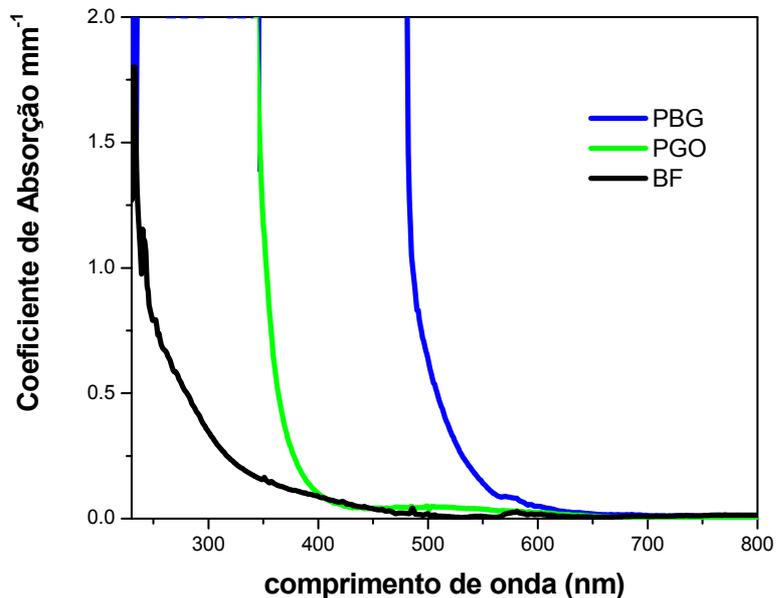
Matriz	Janela de transmissão (nm).	Índice de refração linear sem Ag	Índice de refração linear com Ag
BF	300 -2000	1.5700	1.5889
PGO	400 – 6500 [84]	1.8619	1.9433
PBG	500 – 8000[84]	2.5	-

Um estudo da nucleação e da influência dos dopantes na formação do plasmon das partículas de prata na matriz BF, se fará a seguir através de espectros de absorção e das micrografias de transmissão eletrônica.

### **4.3 Formação da banda de plasmons das partículas de prata:**

#### **Espectros de Absorção e Micrografias de Transmissão Eletrônica (MTE) nos Sistemas BF, PGO e PBG.**

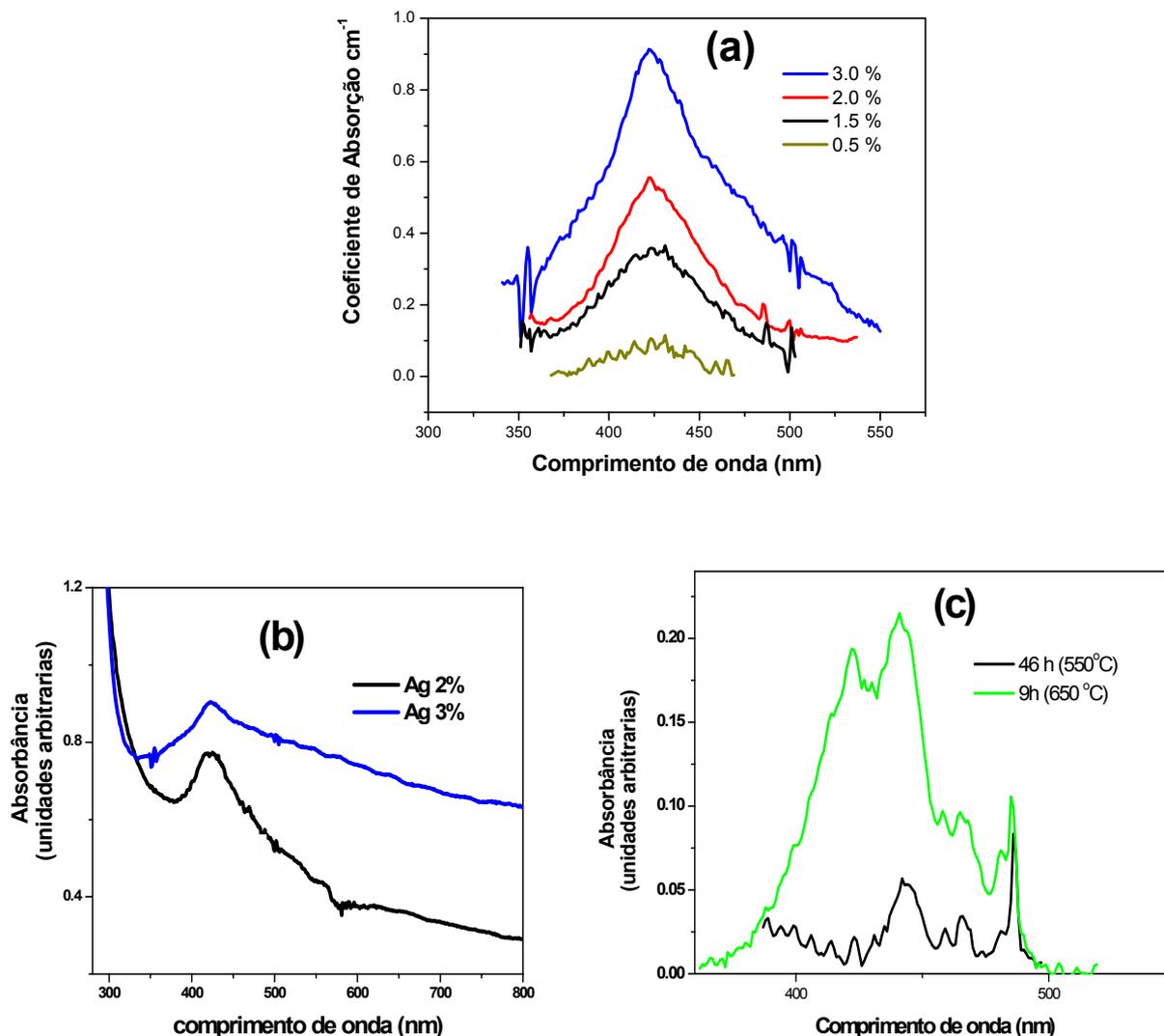
Um critério importante na nucleação das partículas metálicas é a temperatura com a qual se necessita tratar a amostra para formar partículas. Esta temperatura é escolhida próxima a temperatura  $T_g$  do material e menor que  $T_x$ , já que nestas temperaturas as partículas difundem com maior facilidade. De acordo a análise térmica feita na matriz BF, a  $T_g$  está próxima a 495 °C e a  $T_x$  em 700 °C, e por tal motivo considera-se a temperatura 550 °C para tratar esta matriz e nuclear as partículas. As outras duas matrizes foram tratadas termicamente às temperaturas de 400 °C (PGO) e 300°C (PBG) respectivamente, segundo o critério já descrito.



**Figura 4.2** Espectros de absorção das matrizes BF, PGO e PBG sem dopantes.

A Figura 4.2 apresenta os espectros de absorção das matrizes produzidas sem dopantes. Podemos notar que o sistema BF deve permitir um melhor monitoramento da formação do plasmon das partículas de prata devido a sua transparência (próximo do ultravioleta, ~ 300 nm). Já na matriz PBG não é possível fazer a monitoração das partículas pois ela só é transparente a partir de 500 nm, e como é conhecida, a banda de absorção do plasmons das partículas se forma aproximadamente em 400 nm. A matriz PGO é transparente a partir de ~ 400 nm, com transparência suficiente para observar a formação do plasmons das partículas mas não para monitorar possíveis formações próximos ao ultravioleta.

Nos espectros das Figuras 4.3 e 4.4 podemos analisar a influência da concentração de Ag e dos tempos do tratamento térmico na formação do plasmon das partículas no sistema BF.



**Figure 4.3** Espectro de absorção do sistema BF: (a) matriz dopada com Ag na concentração de 3.0, 2.0, 1.5 e 0.5 % com o mesmo tempo de “annealing” (3h a 550°C mais 3h a 650°C) exceto para a amostra de 0.5% que tem 72h a 550°C de. (b) Matriz com Ag 2 e 3% a 7 h. (c) amostra BF dopada com Pr<sup>3+</sup> (1%) contendo Ag(3%) a diferentes tempos de “annealing” e temperaturas. Nos espectros (a) e (c) houve subtração do “background”

A Figura 4.3(a) apresenta as bandas de absorção do plasmons das partículas na matriz BF sem terra rara para diferentes concentrações de Ag. A absorvância cresce aproximadamente proporcional à concentração de Ag e as partículas parece crescerem mais rápido na amostra que possui maior concentração de prata. Isto pode ser observado comparando por exemplo, os

espectros das amostras com 0.5 % com e 1.5%, que têm menos tempo de “annealing” e um pouco mais do triplo de absorvância. Também se observa uma banda simétrica e uma largura que cresce com a concentração, já que com maior concentração de prata crescem as chances de formar partículas. Em consequência, a concentração de partículas de todos os tamanhos aumenta (pequenas <10 nm, grandes >10 nm e de aglomerados) tornando mais larga a banda de absorção. A nucleação das partículas metálicas acontece de forma inhomogênea e uma evidência disso se apresenta nas micrografias de transmissão eletrônica na Figura 4.5. As partículas pequenas experimentam o efeito de confinamento quântico e a absorção se realiza através de transições eletrônicas interbandas. Para as partículas maiores a absorção do plasmon ocorre perto de 400 nm e os aglomerados formam um contínuo de absorção desde 500 nm até o infravermelho (ver Figura 4.3(b)).

Espectros de absorção das amostras BF dopadas tanto com Ag como com  $\text{Pr}^{3+}$ , com a mesma concentração de dopantes, mas tratados termicamente com temperaturas diferentes, são apresentados na Figura 4.3(c). A banda do plasmon na amostra tratada a  $650^{\circ}\text{C}$  é maior que na tratada a  $550^{\circ}\text{C}$ . Isto significa um crescimento das partículas mais rápido na primeira, provocando formação de partículas maiores, pois as partículas pequenas colapsam formando partículas maiores e aglomerados mais rapidamente.

A Figura 4.4 apresenta os espectros de absorção de amostras dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  (a) com e sem Ag, e de amostras dopadas com  $\text{Pr}^{3+}$  (b) com e sem Ag. Pode-se observar a banda de absorção do plasmon das partículas metálicas, além dos níveis de absorção do íon, muito maior na amostra contendo  $\text{Eu}^{3+}$ , a qual possui menos tempo de annealing e menos concentração de prata que a amostra dopada com  $\text{Pr}^{3+}$ . Nos vidros dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  a formação da banda de absorção do plasmon, cuja posição do pico está em 417 nm e um pequeno ombro em 344 nm, foi muito mais rápida (2 horas a  $550^{\circ}\text{C}$ ) que nas amostras dopadas com  $\text{Pr}^{3+}$  (60 horas a  $550^{\circ}\text{C}$ ). A posição do pico da banda do plasmon na amostra com  $\text{Pr}^{3+}$  está em 421 nm, um pouco deslocada com relação à amostra contendo  $\text{Eu}^{3+}$ . A diferença entre os espectros (a) e (b) da Figura 4.4, tanto no tamanho da banda do plasmon como na posição (ver figuras inseridas, as quais correspondem

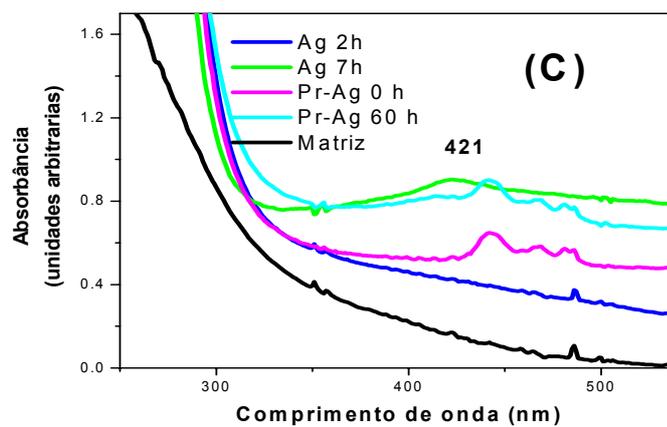
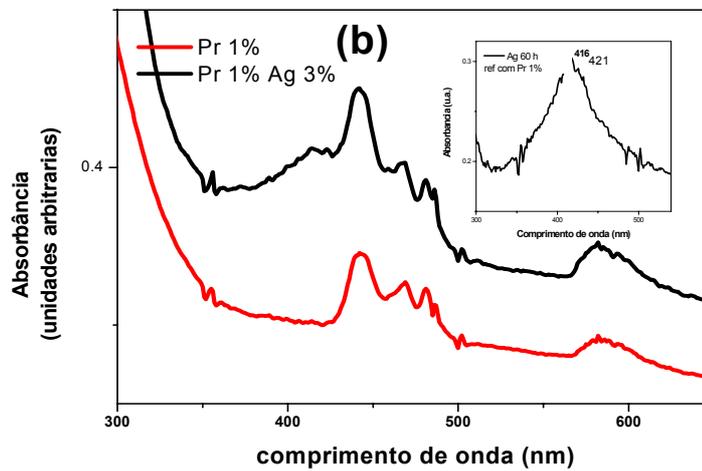
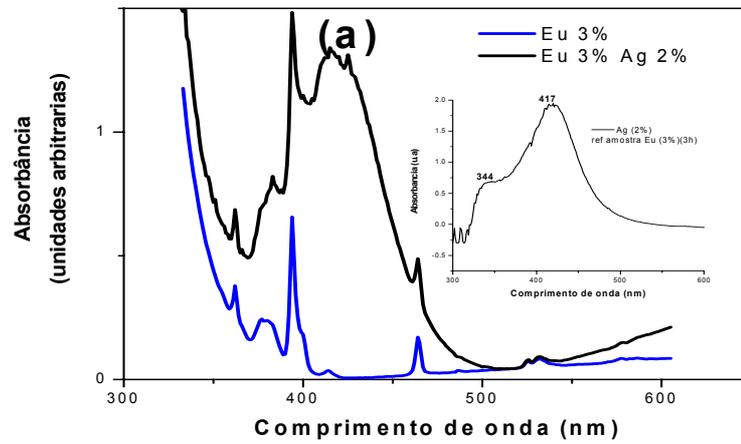
à banda do plasmon obtidas fazendo a diferença entre os espectros com e sem íons lantanídeos), se deve ao tipo de íon incorporado e à cinética de formação das partículas de prata na presença destes íons, que depende tanto do tempo de “annealing” como da concentração de Ag. Na Figura 4.4(c) temos amostras com prata (3%) tratadas durante diferentes tempos a 550°C, e outras co-dopadas com prata (3%) e íons de Pr<sup>3+</sup> (1%) tratadas durante 0 e 60h a 550°C. Comparando os espectros das amostras com e sem Pr<sup>3+</sup> vemos que a presença do íon dificulta a nucleação das partículas, fato que se deve provavelmente à difusão dos átomos da prata para perto do íon.

A Figura 4.5 apresenta as micrografias de amostras do sistema BF com partículas de Ag na presença de terra rara (Eu<sup>3+</sup> ou Pr<sup>3+</sup>) (a) com seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho de partículas (b). Pode-se observar a formação das partículas pequenas (menores 10 nm) nas amostras com Pr<sup>3+</sup> (amostras (26) e (25)) e na amostra (31). As partículas grandes, maiores 10 nm, como também a formação de aglomerados se evidenciam nos vidros (26), (12) e (25). As concentrações e tempos de “annealing” das amostras estão especificadas na Tabela 4.1.

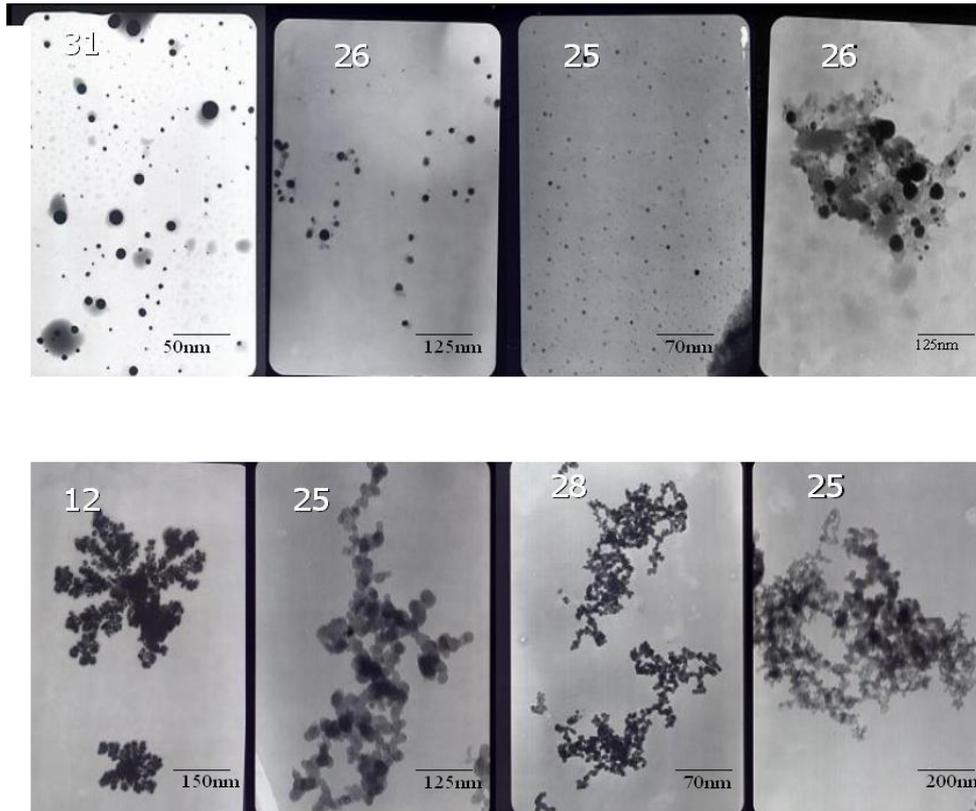
Micrografias correspondentes às amostras com diferentes tempos de “annealing” e diferentes concentrações de dopantes, tanto de terra rara como de Ag, exibem diferenças no tamanho e concentração das partículas (ver Figura 4.5) Por exemplo, com a mesma concentração de dopantes (Ag (3%)-Pr(1%)) e tempos de “annealing” diferentes (48h e 80h a 550°C respectivamente) pode-se ver nas micrografias dos vidros (25) e (26) a formação de concentrações de partículas diferentes.

A amostra (12) contém Eu<sup>3+</sup> e tempo de “annealing” de 2h a 550°C, tempo muito menor que nas amostras contendo Pr<sup>3+</sup> ((25), (26), e (31)). Comparadas com as amostras que contêm Pr<sup>3+</sup>, as partículas crescem muito rápido e nessa concentração de Eu<sup>3+</sup> (3%) é muito difícil obter partículas pequenas.

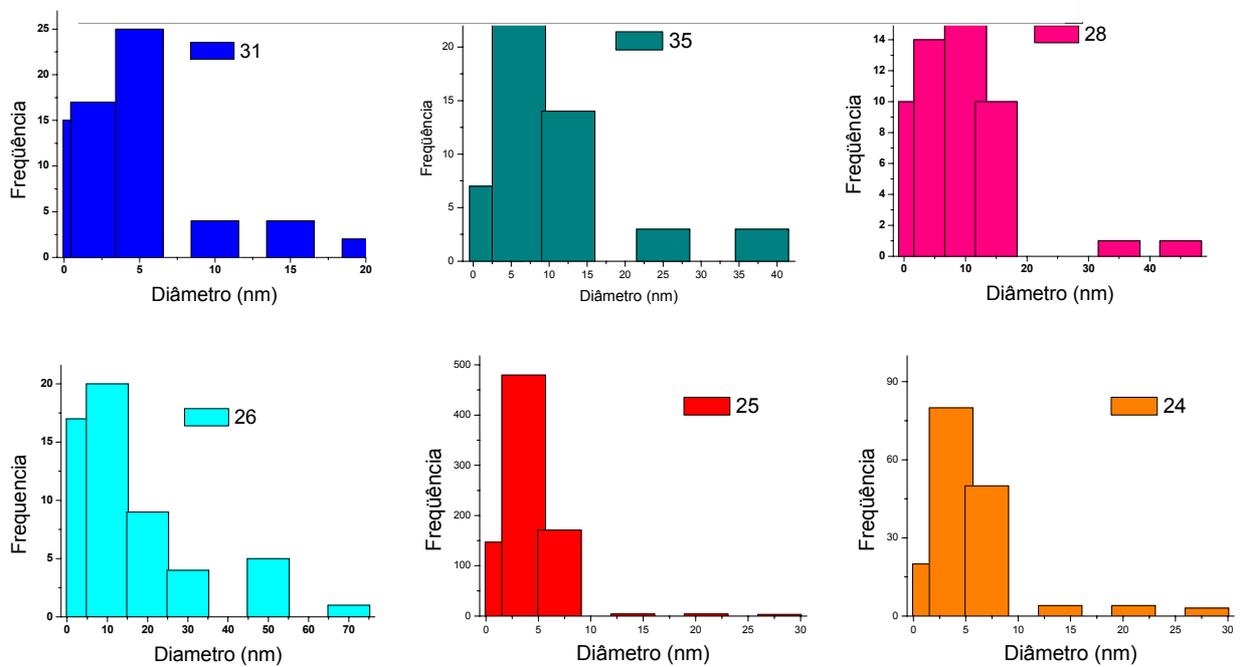
Como se pode observar na Figura 4.5 a distribuição de tamanhos das partículas é bastante inhomogênea e depende grandemente da concentração dos dopantes, do tipo de íon de terra rara e do tratamento térmico. O controle da nucleação das partículas é difícil quando se trata de crescimento em volume.



**Figura 4.4.** Espectros de absorção de amostras dopadas com íons de terras raras com e sem prata. (a)  $\text{Eu}^{3+}$  com (3 h à  $550^\circ\text{C}$ ) e sem Ag. (b)  $\text{Pr}^{3+}$  com (60 h à  $550^\circ\text{C}$ ) e sem Ag. (c) amostras com Ag (3% à  $550^\circ\text{C}$ ) e com e sem  $\text{Pr}^{3+}$  (1%).



(a)



(b)

**Figura 4.5 (a)** MTE no sistema BF de amostras com diferentes concentrações e tipos de dopantes, diferentes intervalos de tempo de tratamento térmicos. **(b)** histogramas de distribuição de tamanho de partícula.

**Tabela 4.1** Vidros fluoroborados com partículas de prata e íons de Pr<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup>. Todas as amostras foram tratadas a 550°C.

Amostra No.	Pr <sup>3+</sup> (%)	Eu <sup>3+</sup> (%)	Ag (%)	Tamanho (nm)	Tempo (horas)
25	1	0	3	1-70	48
26	1	0	3	2-28	80
28	0.5	0	1.5	5-45	80
35	1.5	0	3.5	3-40	80
12	0	3	2	100-200	2
17	0	3	3	75-200	2
24	0	2.5	3	4-44	0
31	0	0	3	1-25	2

A Tabela 4.1 resume os resultados obtidos nas amostras do sistema BF, com relação à nucleação das partículas de prata. Diferenças tanto no tamanho como na concentração de partículas crescidas, são os fatores, mais importantes a serem considerados.

Os vidros com Ag e com Pr<sup>3+</sup> (25,28 e 35) têm diferentes concentrações de dopantes e foram submetidas ao mesmo tempo de “annealing” (80h a 550°C). Entre as amostras anteriores, a amostra 25 tem a maior concentração de partículas pequenas, a 35 a menor, mas uma maior homogeneidade no tamanho e pequena quantidade de aglomerados. A amostra 28 tem maior concentração de aglomerados, mas, apresenta uma maior concentração de partículas isoladas que a amostra 35.

As amostras 12 e 17 têm a mesma concentração de Eu<sup>3+</sup> e o mesmo tempo de “annealing” (2h 550°C), mas diferentes concentrações de Ag. Elas não apresentam partículas pequenas, mas na amostra 17 as partículas são um pouco menores. A amostra 24 com 2,5% de Eu e 3% de Ag, sem “annealing”, apresenta partículas pequenas, mas em concentrações muito pequenas.

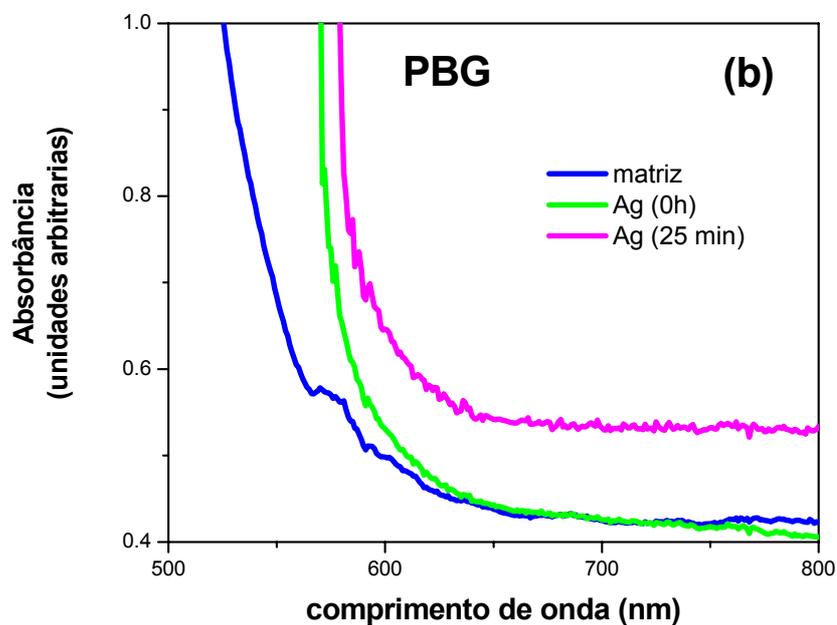
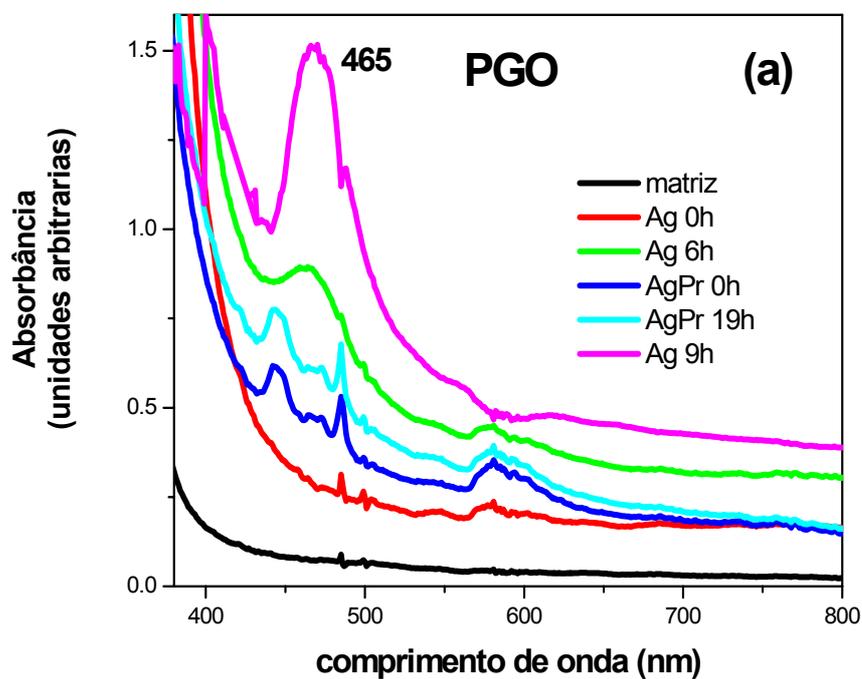
Outro aspecto a considerar na formação do plasmon das partículas é que a presença do íon Pr<sup>3+</sup> nas matrizes estudadas impede a nucleação de partículas (pelo menos daquelas que absorvem perto de 400 nm), visível nos espectros de absorção como o observado na matriz BF (Figura 4.4) e como podemos

evidenciar na Figura 4.6(a) para matriz PGO. Com relação à matriz PBG, como já foi dito, sua transparência não permite observar a formação do plasmon das partículas.

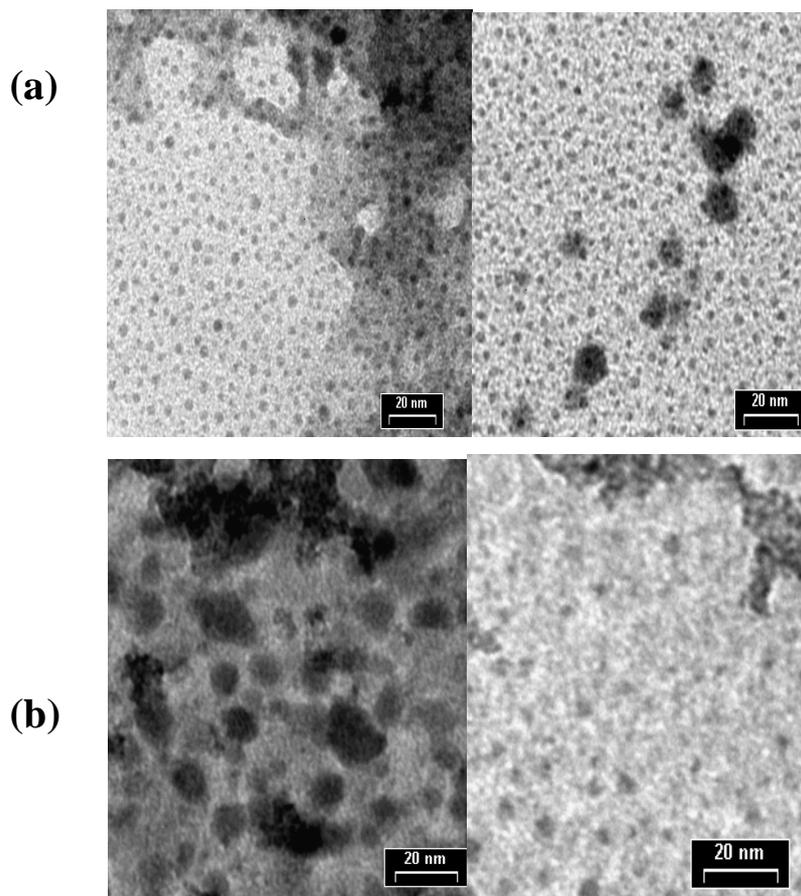
Na Figura 4.6 (a) podemos identificar a banda de absorção do plasmon das partículas de prata em torno de 465 nm na matriz PGO. Para as amostras dopadas unicamente com prata, pode-se observar um rápido crescimento da banda do plasmon, para tempos de “annealing” de 6 para 9 horas. Comparando os espectros de absorção da matriz PGO com os da matriz BF (Figuras 4.4(c) e 4.6(a) ) , podemos concluir que a nucleação das partículas metálicas no sistema PGO é mais rápida, já que a concentração de prata na matriz BF (3%) é muito maior que na PGO (0.5%) e que o tempo de tratamento térmico na última é menor. Na matriz PBG devido a sua facilidade para cristalizar, os tempos de tratamento térmico para a nucleação das partículas são pequenos comparados com os tempos empregados nas outras matrizes (tempo máximo 70 minutos). As micrografias de transmissão eletrônica apresentam partículas nucleadas (ver Figura 4.7(b)), inclusive sem tratamento térmico, o que nos permite dizer que nesta matriz a nucleação é rápida.

De acordo com as micrografias da Figura 4.7(a), podemos observar partículas de prata com dimensões da ordem de 2 nm, em média, na matriz PGO (amostra com 0.5% de Ag e 6 horas de tratamento térmico a 400 °C) e uma distribuição de tamanho razoavelmente homogênea. A Figura 4.7(b), apresenta as micrografias da matriz PBG (amostra com 0.5% de Ag e 1 hora de tratamento térmico a 400 °C) onde podemos observar partículas de prata com dimensões da ordem nanométricas, mas uma distribuição de tamanho menos homogênea que na matriz PGO.

Como as partículas de prata com dimensões nanométricas influenciam as propriedades ópticas dos materiais, se fará a seguir uma análise desta influência na luminescência dos íons  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  nas matrizes produzidas.



**Figura 4.6** Espectros de absorção dos sistemas PGO e PBG. (a) PGO sem e com Ag (0.5%), com diferentes tempos de tratamento térmico, e Ag(0.5%) mais  $\text{Pr}^{3+}$  (0.5%) com diferentes tempos de tratamento térmico. (b) PBG sem e com Ag (0.5%) com diferentes tempos de tratamento térmico.



**Figura 4.7.** Micrografia de transmissão eletrônica das amostras com prata (a) PGO e (b) PBG.

#### **4.4 Influência das partículas de prata na fluorescência dos íons $\text{Pr}^{3+}$ e $\text{Nd}^{3+}$ nas matrizes BF, PGO e PBG.**

Um dos propósitos deste trabalho é analisar a influência das partículas de prata na luminescência de íons lantanídeos que possuam níveis de absorção ressonantes com a banda de absorção dos plasmons das partículas ( $\sim 400$  nm), tais como os íons  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ . Na Figura 4.8 temos o diagrama de níveis de energia das configurações  $4f^n$  destes íons. Os níveis de interesse para o nosso propósito são:  $^3P_{0,1,2}$ ,  $^1I_6$ ,  $^1D_2$  e  $^3H_{4,5,6}$  do  $\text{Pr}^{3+}$  e  $^2D_{5/2}$ ,  $^4G_{11/2}$ ,  $^4G_{7/2}$ ,  $^4F_{9/2}$  e  $^4I_{9/2}$  do  $\text{Nd}^{3+}$  já que estes níveis envolvem transições radiativas que podem ser influenciadas pela presença das partículas de Ag, como será analisado na seção 4.4.

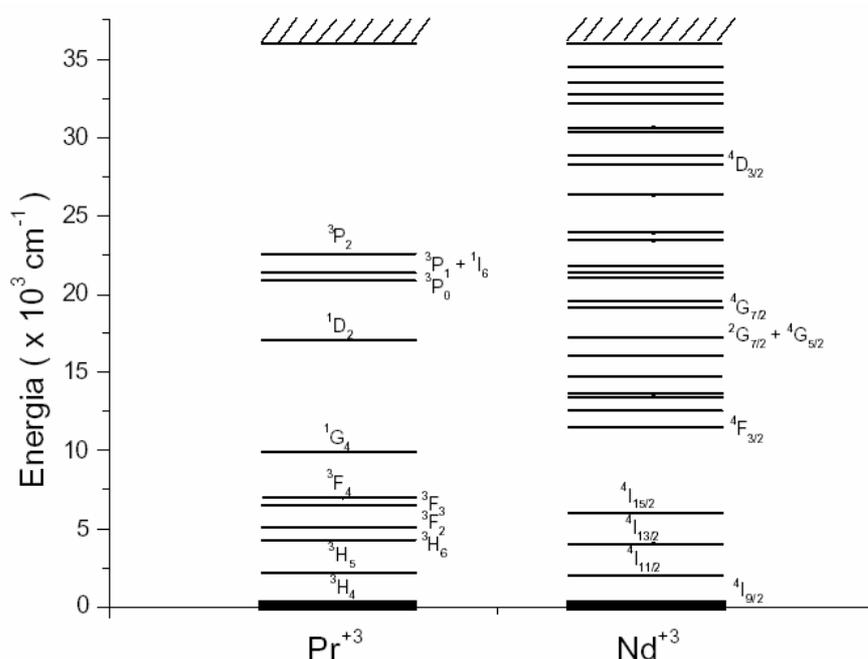


Figura 4.8 Níveis de energia dos íons  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ .

#### 4.4.1 Matriz BF

Na matriz vítrea binária BF foi observado o aumento da intensidade de fluorescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  na presença de pequenas partículas de prata, quando excitadas em regiões específicas do ultravioleta [65, 78]. Neste trabalho considera-se a luminescência do íon  $\text{Pr}^{3+}$ , para estudar a influência das partículas de prata sobre sua fluorescência.

Através dos espectros de excitação podemos identificar os comprimentos de onda com as quais devemos excitar as amostras para obter o maior rendimento na luminescência.

A Figura 4.9 apresenta os espectros de excitação para uma emissão em 588 nm, obtidos fazendo uma varredura do comprimento de onda incidente desde 200 nm até 500 nm, de amostras dopadas com  $\text{Pr}^{3+}$ , co-dopadas com  $\text{Pr}^{3+}$  e Ag e com Ag para diferentes concentrações. A emissão esperada para este íon está em 588 nm correspondente a transição  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ . Na Figura 4.9(a) observamos uma emissão maior, quando excitando com 442 nm (nível  ${}^0\text{P}_1$  do íon  $\text{Pr}^{3+}$ ) e com a concentração maior do íon  $\text{Pr}^{3+}$ . A luminescência dos íons  $\text{Pr}^{3+}$  na figura anterior não aparece exatamente proporcional com a concentração do íon, como acontece

com a absorção (ver figura adjunta à Figura 4.9(a)), já que a luminescência é muito sensível a qualquer mudança nas condições de medida (por exemplo, espessura das amostras).

Na Figura 4.9(b) pode-se observar o aparecimento de um pico (~280 nm) na presença da prata e um pequeno deslocamento (com relação à concentração maior) quando a concentração dos dopantes diminui. A luminescência não é linear com a concentração de Ag (a luminescência dos íons é proporcional à concentração do  $\text{Pr}^{3+}$ , Figura 4.9(a)), indicando que a concentração de partículas nucleadas não é linear com a concentração de Ag, já que a distribuição do tamanho das partículas é inhomogênea como se pode observar nas micrografias de transmissão eletrônica (Figura 4.5).

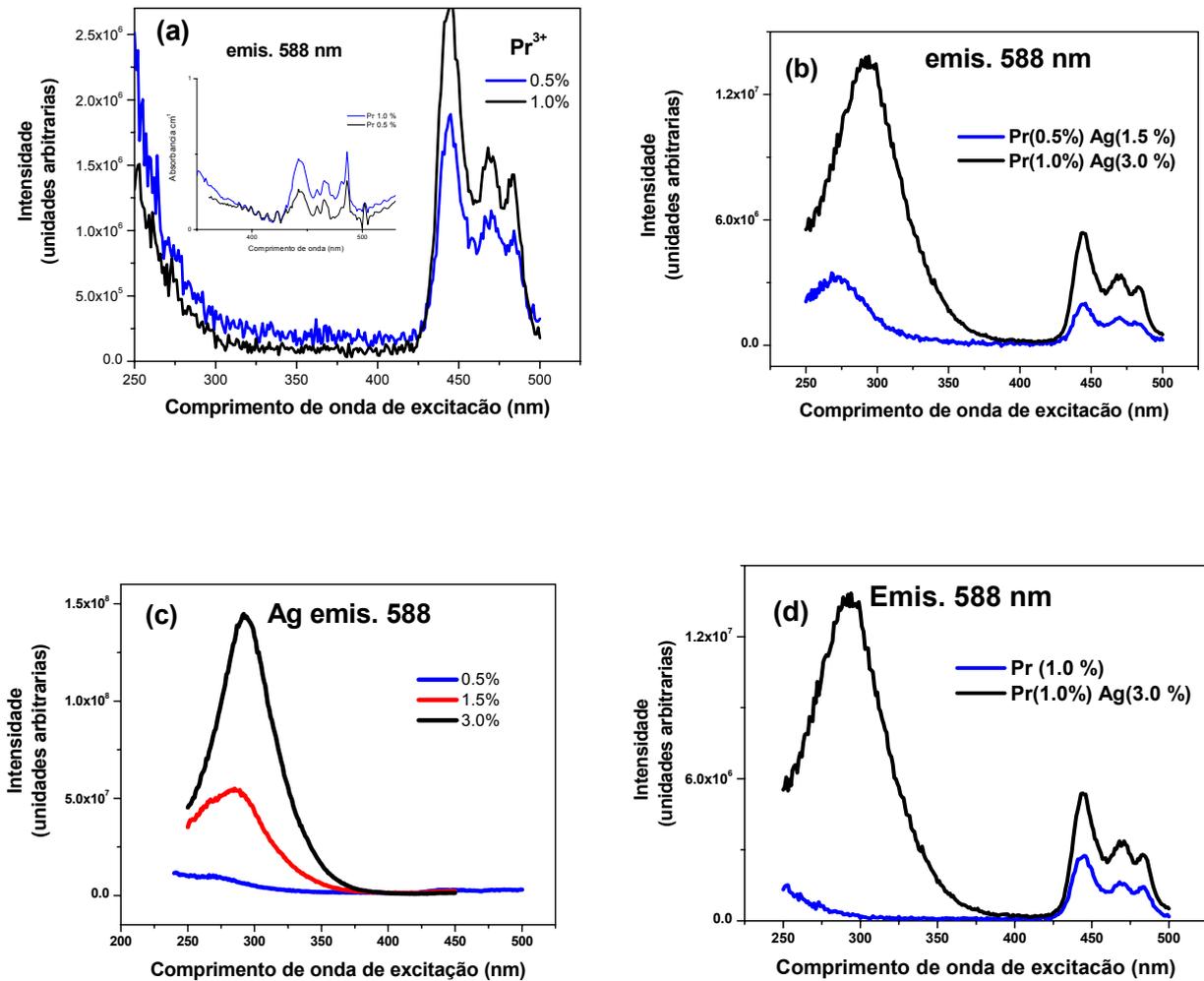
A Figura 4.9 (c) apresenta espectros de excitação das amostras unicamente dopadas com Ag com diferentes concentrações, evidenciando em todas o pico em 280 nm aproximadamente (já observado nas Figuras (b) e (d)), mas, apresentam um pequeno deslocamento na medida que aumenta a concentração de Ag. Isto ocorre provavelmente devido à concentração maior de partículas pequenas nas amostras com maior conteúdo de Ag. Esta figura mostra também a não linearidade da luminescência com a concentração de Ag.

A Figura 4.9(d) mostra comparativamente as amostras dopadas com  $\text{Pr}^{3+}$  e co-dopadas com  $\text{Pr}^{3+}$  e Ag, onde se nota ganho da luminescência em toda a faixa de comprimento de ondas considerada nas amostras com prata, além de um pico adicional (já evidenciado na figura (b)) bastante maior que as bandas luminescentes do íon  $\text{Pr}^{3+}$ .

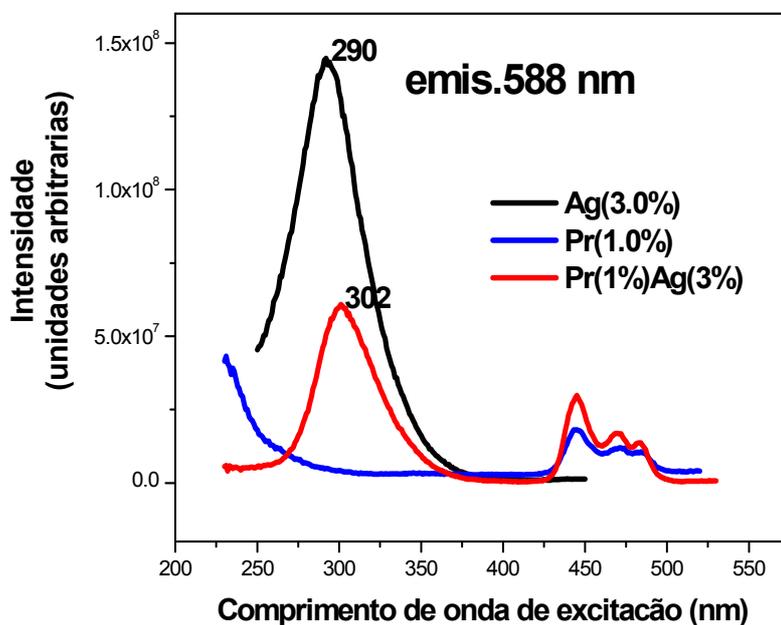
As amostras dopadas com outras concentrações de Ag e  $\text{Pr}^{3+}$  apresentam o mesmo comportamento que os espectros apresentados na Figura 4.9.

A origem do pico (entre 280-300 nm) nos espectros de excitação das amostras que contém prata corresponde provavelmente a absorções provocadas por defeitos na rede do vidro e a prata iônica. Esta hipótese se baseia no trabalho de Kim et al [86], onde processos de recombinação entre buracos do  $\text{Na}^+_{\text{Ca}^{2+}}$ , íons resultantes das reações químicas dos compostos de partida na formação filmes de CaS dopados com íons de  $\text{Bi}^{3+}$ , e elétrons das bandas de condução, acontecem acompanhado de absorções entre 250-350 nm. H. Choin et al [87] estudando

centros luminescentes gerados por processos de recombinação na produção de filmes de  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$  também chegaram a esta conclusão.



**Figura 4.9.** Espectros de Excitação para diferentes concentrações dos dopantes com emissão em 588 nm (a) do  $\text{Pr}^{3+}$  (b) do  $\text{Pr}^{3+}$  + Ag. Na figura (c) apresenta-se a excitação de amostras dopadas com Ag só, em diferentes concentrações para uma emissão em 588nm. (d) Comparação da excitação entre as amostra dopada com  $\text{Pr}^{3+}$  e a dopada com  $\text{Pr}^{3+}$  + Ag.

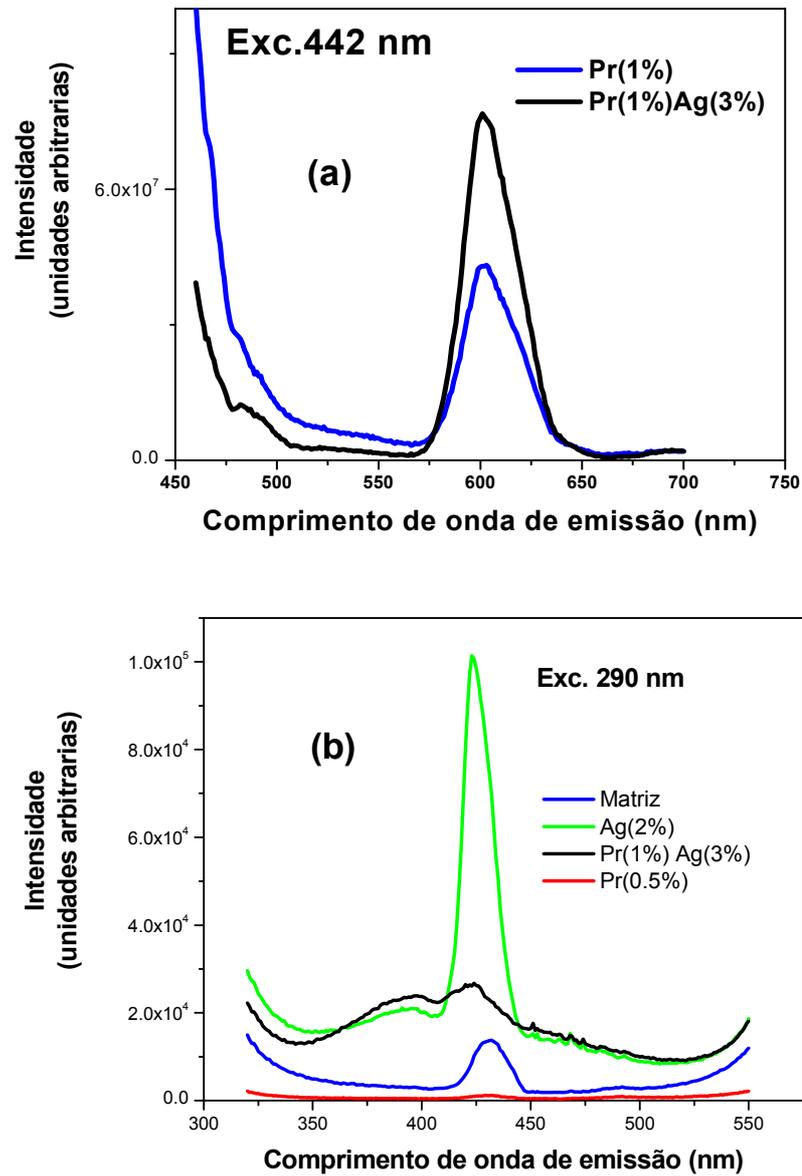


**Figura 4.10.** Espectros de excitação de amostras dopadas com Ag, Pr<sup>3+</sup> e PrAg.

Na Figura 4.10 pode-se comparar espectros de vidros dopados com Ag ou Pr<sup>3+</sup> e com Pr<sup>3+</sup> mais Ag, em concentrações iguais tanto de Ag como de Pr<sup>3+</sup>, para observar emissão em 588 nm (correspondente a transição  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ ). Note-se que o pico próximo de 290 nm aparece nas amostras que contém Ag, mas, sua intensidade decresce na presença dos íons Pr<sup>3+</sup> devido, provavelmente, ao menor número de partículas nucleadas na amostra com íons.

Os comprimentos de onda de excitação que apresentam maior rendimento de emissão (de acordo com as Figuras 4.9 e 4.10) são 290 nm (para amostras que possuem prata) e 442 nm. Por tanto, excitando com estes comprimentos de onda, obtém-se os espectros de emissão apresentados na Figura 4.11. Esta figura apresenta espectros de emissão das amostras dopadas com Pr<sup>3+</sup> e co-dopada com Pr<sup>3+</sup> e Ag, e Ag, (a) excitando com 442 nm e (b) excitando com 290 nm respectivamente. Pode-se apreciar o aumento da luminescência na amostra que contém Ag, o qual confirma o observado nos espectros de excitação (Figura 4.9). A luminescência é aumentada aproximadamente em duas vezes, quando se

excita com 442 nm, mas não guarda a mesma proporção quando se excita com 290 nm. Este aumento também se evidencia com as amostras que contem outras concentrações dos dopantes.



**Figura 4.11.** (a) Espectros de emissão de amostras com e sem Ag na mesma concentração de  $\text{Pr}^{3+}$ . (b) Espectro de emissão da amostra dopada com  $\text{Pr}^{3+}$ (1%), co-dopada com Ag (3%) e  $\text{Pr}^{3+}$ (1%), Ag (2%) e a matriz BF sem dopantes.

O mecanismo que provoca bandas da absorção entre 280-300 nm no sistema vítreo BF quando dopado com Ag, e que gera uma banda de emissão larga e intensa, será objeto de futuras pesquisas que seriam orientadas ao estudo, como o falado anteriormente, de possíveis processos de recombinação entre os elementos de partida das matrizes e a redução da prata.

As bandas de emissão que aparecem na Figura 4.11 (b) quando excitamos com 290 nm, crescem tanto em intensidade como em largura, quando a matriz esta dopada unicamente com Ag e, menos quando está co-dopada com  $\text{Pr}^{3+}$  e Ag. A matriz BF, sem dopantes, possui uma banda, pouco intensa, de emissão entre 420 nm e 450 nm com um pico em 430 nm. O anterior mostra que a matriz possui bandas de absorção ressonantes com algumas bandas de absorção geradas durante a redução da prata. A presença de íons  $\text{Pr}^{3+}$  na matriz suprime a banda fluorescente da matriz, provavelmente como consequência de TE dos íons para a matriz.

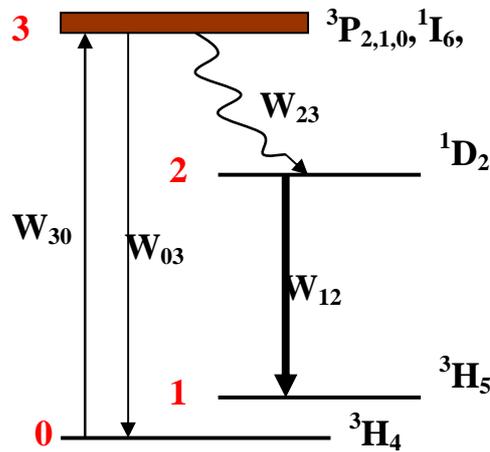
A emissão com pico ao redor de 602 nm (Figura 4.11 (a)), corresponde à transição  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$  do íon  $\text{Pr}^{3+}$  e o aumento da luminescência em amostras que contém prata pode ser explicado por um aumento de campo local mais TE das partículas pequenas (<10 nm) para os íons, já que absorvem luz na mesma região que as bandas  $^3\text{P}_{2,1,0}$  e  $\text{I}_6$  do íon  $\text{Pr}^{3+}$  localizadas nos comprimentos de onda 444, 476 e 486 nm, respectivamente (ver Figura 4.4 (b)).

Espera-se que devido à TE dos íons para as partículas a luminescência seja reduzida, como o analisado em trabalhos anteriores [58,59] descritos no capítulo 3. Este mecanismo será levado em consideração a seguir, para fazer uma estimativa do rendimento quântico da transição  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$  do íon  $\text{Pr}^{3+}$ .

#### **4.4.1.1 Rendimento quântico da transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ do íon $\text{Pr}^{3+}$**

Uma estimativa quantitativa do rendimento quântico  $C_R$ , da luminescência da transição  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$  do íon  $\text{Pr}^{3+}$  se obtém a partir do modelo considerado na seção 2.7 do capítulo anterior. Este modelo contempla tanto o aumento devido ao campo local, provocado pela presença das partículas de prata, e a TE dos íons para as partículas. A possível TE das partículas para os íons não está

contemplada no modelo mas, este pode dar um indicativo dos possíveis mecanismos que acontecem na interação entre as partículas de prata e os íons. Um esquema dos níveis envolvidos do íon  $\text{Pr}^{3+}$  e do plasmon das partículas está representado na Figura 4.12.



**Figura 4.12.** Esquema de níveis para o cálculo do  $C_R$  da transição  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_5$  do íon  $\text{Pr}^{3+}$ .

O  $C_R$  se calcula através da equação (3.26):

$$C_R = \frac{W_{30}^*}{W_{30}} \left[ 1 + \frac{2\alpha^2 - \frac{k}{W_{23}}}{R_0^3 a^3} \right],$$

$$\text{onde } \frac{W_{30}^*}{W_{30}} = \left| 1 + \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_v}{3\varepsilon_v} \right|^2 \left( \frac{n^*}{n} \right)^3 \text{ (eq. 2.29 a).}$$

A transição  $W_{30}^*$  corresponde a  $W_{30}$  (sem partículas de Ag) modificadas pela correção de campo que dependente da frequência  $\omega$ ,  $\varepsilon(\omega)$  e  $\varepsilon_v$  são as constantes dielétricas do vidro com e sem partículas metálicas respectivamente (Equações 2.24 -2.26) e  $n^* = \text{Re} \sqrt{\varepsilon(\omega)}$  (Eq. 2.28) o índice de refração do vidro contendo Ag. O parâmetro  $k$  envolve a TE dos íons para as partículas (Eq. 2.40) e  $\alpha$  é a expressão quântica da polarizabilidade para sistemas diluídos (Eq. 2.42).

$W_{23}$ , o canal não radiativo, para o íon  $\text{Pr}^{3+}$  é da ordem de  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Os outros parâmetros considerados foram: (1) O volume específico  $q = 0.0094$  obtido a partir das micrografias e da equação 3.0, para a amostra com concentração de  $\text{Pr}^{3+}$ (1%) e Ag(3%) respectivamente; (2) a largura de banda de absorção do plasmon,  $\gamma$ , obtido nos espectros de absorção; (3) a frequência ressonante (excitação)  $\omega_R$ . Os

valores calculados ou medidos para cada parâmetro da equação 2.41 estão na tabela a seguir:

$q$	$\omega_R$	$\gamma$	$a$	$q = a^3/R_0^3$
0.0094	3.98	0.77	3 nm	
	$\times 10^{15} \text{s}^{-1}$	$\times 10^{15} \text{s}^{-1}$		
$n$	$n^*$	$\epsilon_V$	$\epsilon(\omega_R)$	$W_{30}^*/W_{30}$
1.50	1.52	2.25	0.446	0.89
$K$	$W_{23}$	$\alpha$	$C_R$	$C_R$ medido
$0.986 a^3$	3.7	138.9	2.48	2.00
$\times 10^{-13} \text{s}^{-1}$	$\times 10^{10} \text{s}^{-1}$	$\times a^6$		

O valor do rendimento quântico calculado  $C_R = 2.48$ , está em boa concordância com o resultado experimental que é próximo de 2 mas, o sistema considerado na teoria é um sistema homogêneo e vimos das MT que a distribuição de partículas é altamente não homogênea, e não considera a TE das partículas para os íons. O valor obtido portanto permite apenas uma avaliação qualitativa.

#### 4.4.2 Matriz PGO

Como já se evidenciou nos espectros de absorção da seção anterior para este sistema, a energia dos plasmons das partículas de Ag está em ressonância com os níveis de absorção  $^3P_{1,2,3}$  e  $I_5$  do íon  $\text{Pr}^{3+}$ . Então, um procedimento análogo ao empregado no sistema BF foi empregado para este sistema; primeiro determinamos os comprimentos de onda de excitação mais eficientes para a emissão da transição  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  do íon  $\text{Pr}^{3+}$ , com que foi dopada esta matriz, para analisar a influência das partículas.

A Figura 4.13 (a) apresenta os espectros de excitação para amostras com e sem dopantes (íons de  $\text{Pr}^{3+}$  com uma concentração de 0.5% e Ag com 0.5%), destacando-se o comprimento de onda em 442 nm. Excitando as amostras com 442nm, obtemos os espectros de emissão da Figura 4.13 (b). Nesta figura podemos evidenciar o aumento da luminescência na amostra co-dopada ( $\text{Pr}^{3+}$  mais Ag) e tratada a 19 horas. É interessante observar que só quando se trata

durante este tempo, se obtém aumento da fluorescência. Isto quer dizer que as partículas começam a se nuclear perto deste tempo, lembrando que na presença dos íons trivalentes as partículas nucleam-se muito menos rápido que quando não estão presentes os íons, como se analisou na seção 4.3.

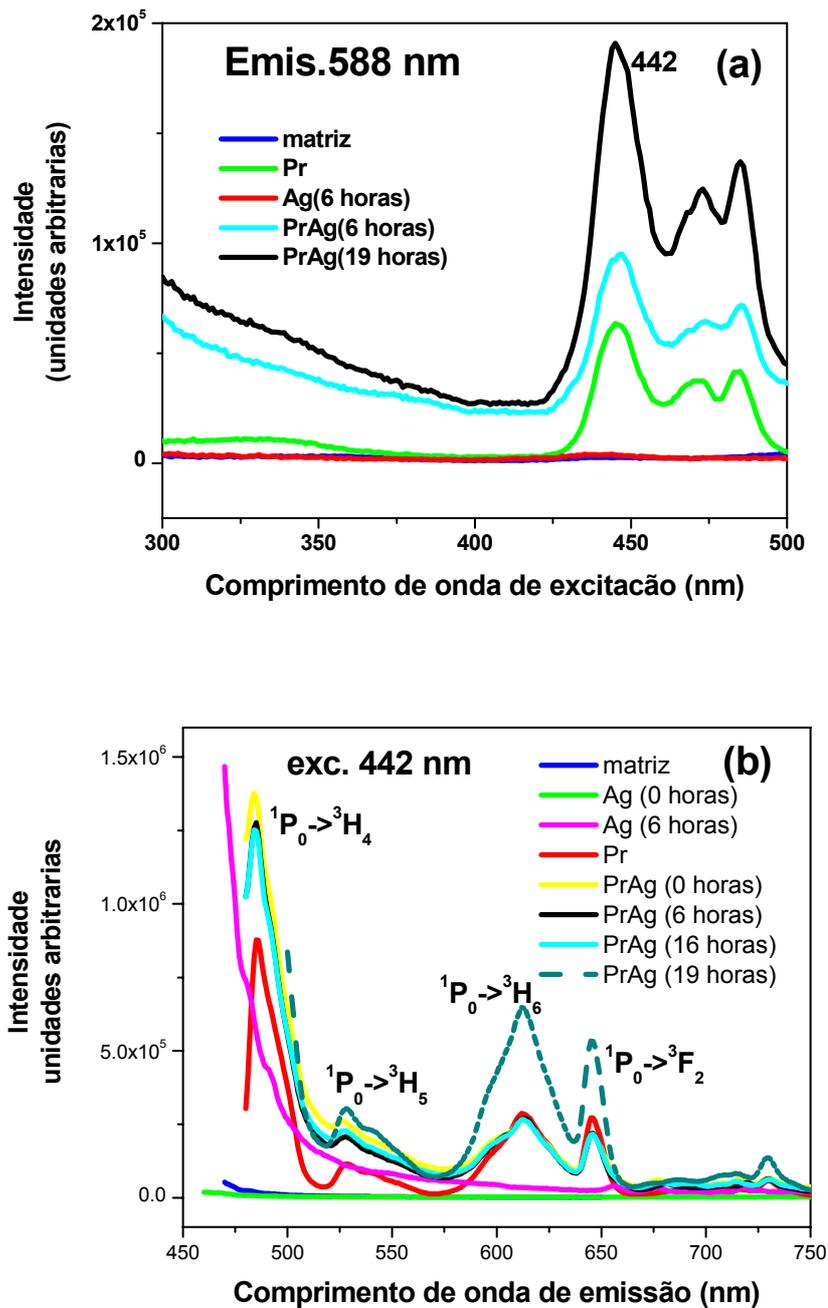


Figura 4.13. . Espectros de excitação (a) e emissão (b) de amostras: sem dopantes, dopada com  $Pr^{3+}$ (0.5%), com Ag (0.5%) e codopadas com  $Pr^{3+}$  e Ag com diferentes tempos de tratamento térmico.

Além da banda de emissão da transição  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$  (610 nm) do íon  $Pr^{3+}$ , se observa outras bandas que também mostram aumento da luminescência e na mesma proporção de aproximadamente 2. Este comportamento não foi observado na matriz BF devido ao decaimento não radiativo, onde praticamente se observou uma única emissão ( ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_5$ ) quando excitada com o mesmo comprimento de onda (442 nm). No sistema PGO o que acontece é uma cascata de emissão a partir do nível  ${}^3P_0$  do  $Pr^{3+}$  e, os mecanismos que podem estar favorecendo o aumento da luminescência seriam os mesmos que aumentam a emissão da transição  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_5$  na matriz BF, ou seja: aumento de campo local e TE das partículas para os íons.

Continuando com a análise da luminescência dos íons de terras raras na presença de partículas de prata vamos a seguir, apresentar o comportamento do sistema PBG dopada com íons de  $Nd^{3+}$  contendo partículas de Ag.

#### 4.4.3 Matriz PBG

A transparência deste sistema vítreo não permitiu obter o espectro de absorção do plasmons das partículas de Ag como foi possível nos outros sistemas (BF e PGO). Mas, pelos resultados obtidos nas outras matrizes, é claro que tendo uma terra rara que possua um nível de absorção perto da banda do plasmons das partículas de prata (entre 330-450 nm aproximadamente), poderíamos esperar também aumento da luminescência neste íon.

Neste caso foi estudada a luminescência do íon  $Nd^{3+}$ .

Novamente, para determinar os comprimentos de onda com os quais devemos excitar as amostras, e analisar o efeito das partículas de prata na luminescência do íon  $Nd^{3+}$  obtivemos os espectros de excitação apresentados na Figura 4.14.

Na Figura 4.14 identificamos as emissões mais importantes do íon  $Nd^{3+}$  em 680 ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ) e 740 nm ( ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ) quando excitados com 410 e 441 nm respectivamente. A figura de menor tamanho apresenta o espectro de excitação para a mostra com emissão em 440 nm, correspondente à transição  ${}^4D_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Na Figura 4.15 temos os espectros de emissão, excitados com 410 e 440 nm, nas

amostras dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$  com e sem prata e com diferentes tempos de tratamento térmico.

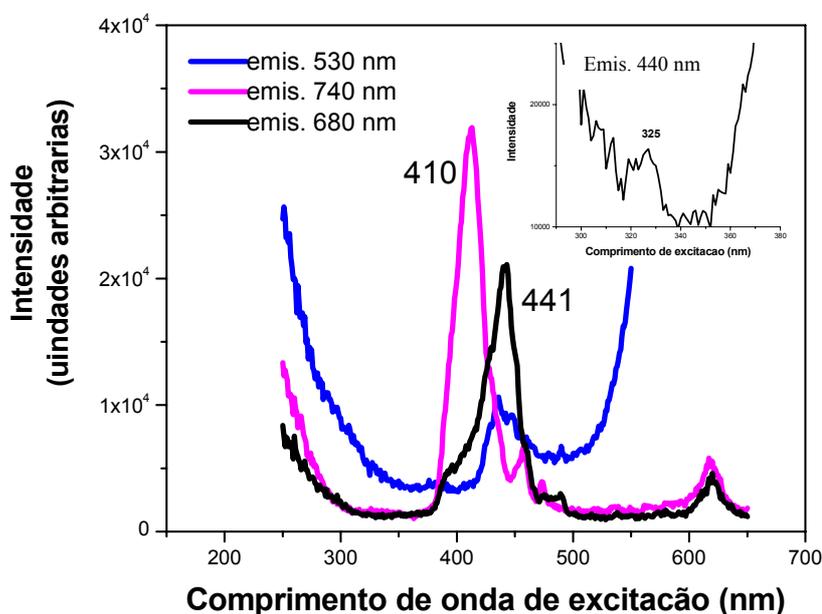
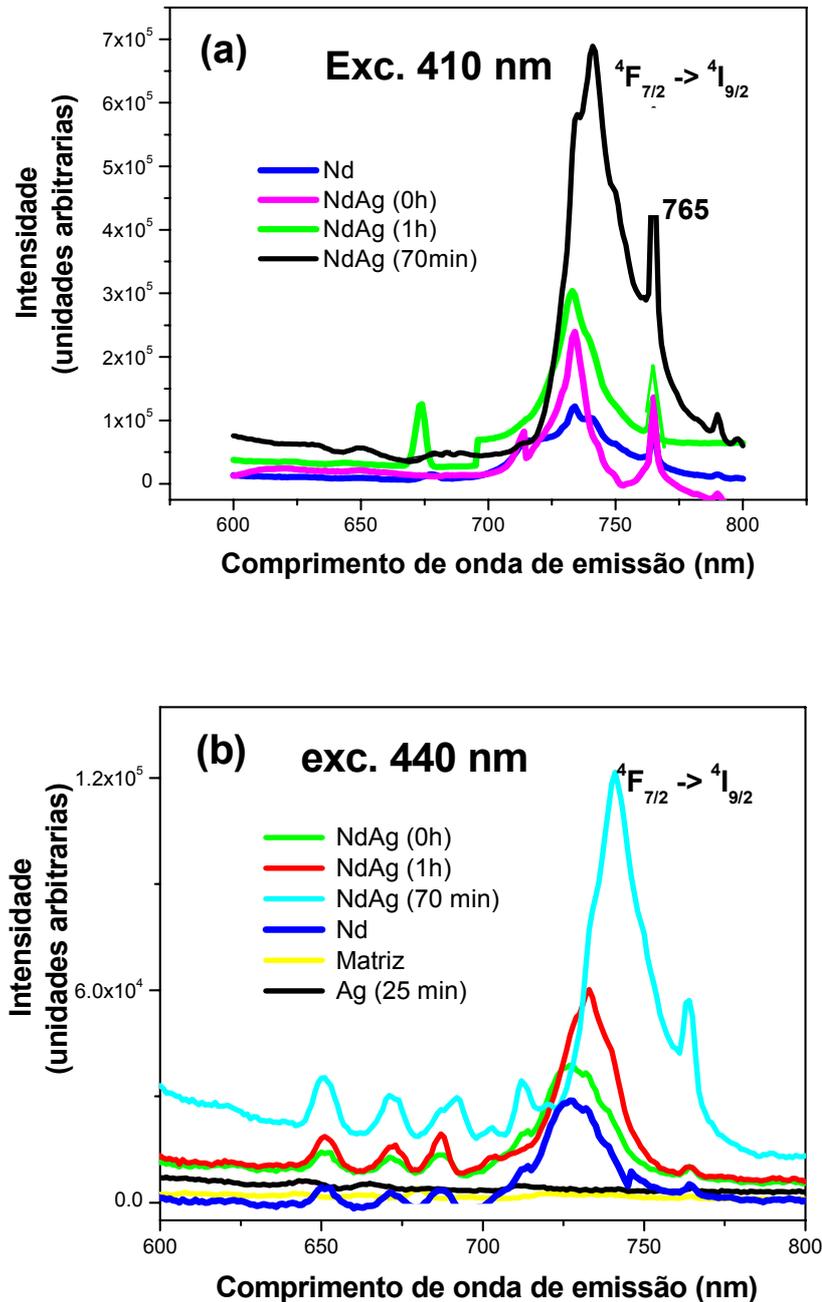


Figura 4.14. Espectros de excitação de amostra com  $\text{Nd}^{3+}$  (0.5%), Ag (0.5%) e 0 horas de tratamento térmico para emissões diferentes.

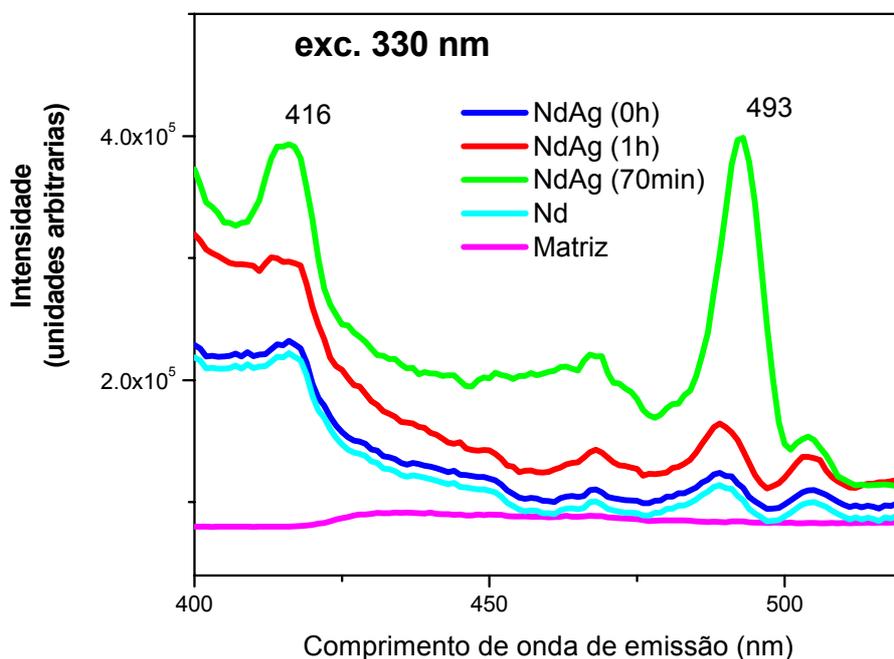
Observamos na Figura 4.15, o aumento da fluorescência do íon em 740 nm e também observa-se um pico bem definido em 763 nm nas amostras dopadas com prata quando excitadas com 410 e 440 nm, identificando-se um aumento maior na amostra tratada durante mais tempo. Isto claramente indica que o aumento da luminescência está associado à nucleação de partículas (da ordem de 2 nm, como pode apreciar-se nas micrografias de transmissão) em maior quantidade, já que para maiores tempos de tratamento térmico aumenta a chance de nuclear partículas de prata. O aumento da luminescência nesta matriz, como consequência da presença das partículas, é de aproximadamente 4 vezes com relação à amostra tratada durante 70 minutos. Nos outros dois sistemas, a luminescência do íon  $\text{Pr}^{3+}$  foi apenas aumentada em duas vezes; esta diferença estaria associada ao tipo de íon lantanídeo utilizado, que por sua vez influenciam a nucleação das partículas metálicas, como o analisado na seção 4.3.

Outra emissão onde se observa aumento da luminescência do íon  $\text{Nd}^{3+}$  na presença das partículas de Ag, é a correspondente à transição  ${}^2G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  (493

nm) quando excitada com um comprimento de 330 nm, como pode-se ver na Figura 4.16. A amostra com prata submetida ao tratamento térmico mais longo, apresenta o aumento mais considerável, como o observado nas outras emissões do íon.



**Figura 4.15** Espectros de emissão para amostras; sem dopantes, com  $Nd^{3+}$  (0.5%), com Ag (0.5%) e codopada com  $Nd^{3+}$  e Ag com diferentes tratamentos térmicos excitados com (a) 410 nm e (b) 440 nm.



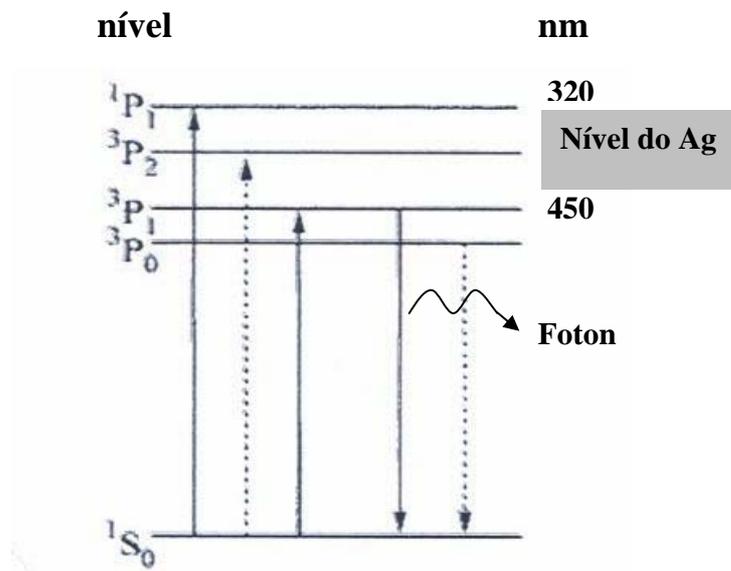
**Figura 4.16.** Espectros de emissão para amostras; sem dopantes, com Nd<sup>3+</sup> (0.5%), codopada com Nd<sup>3+</sup> e Ag com diferentes tratamentos térmicos, excitados com 330 nm.

Outro aspecto interessante manifestado nos sistemas vítreos estudados é o aumento das emissões próprias das matrizes sem dopantes, quando se nucleiam partículas de prata nelas.

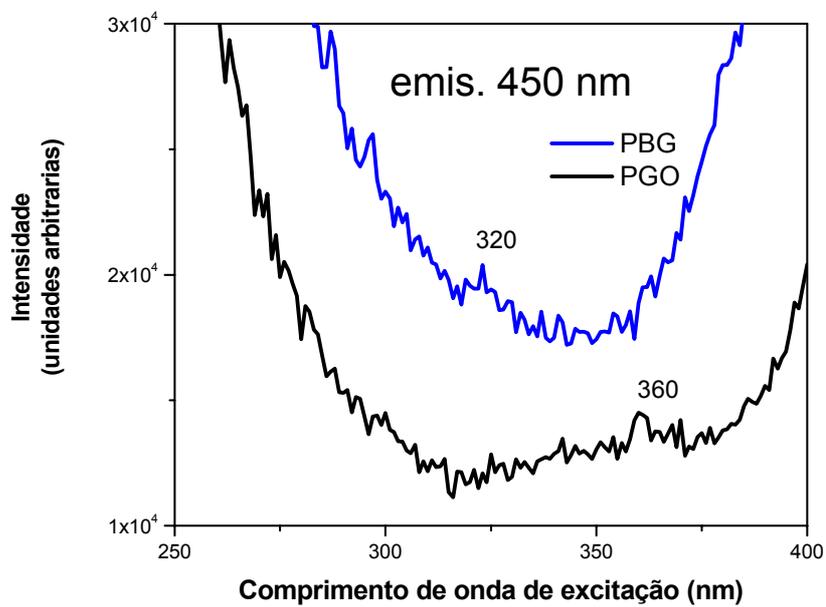
#### 4.5 Luminescência dos íons Bi<sup>3+</sup> e Pb<sup>2+</sup> nos sistemas PBO e PGO na presença das partículas de prata.

A maior parte dos íons Pb<sup>2+</sup> e Bi<sup>3+</sup> age como formadores das matrizes PBO e PGO [85] e existem evidências da luminescência destes íons [86-89].

Os íons Bi<sup>3+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, chamados íons S<sup>2</sup>, têm como estado fundamental o nível 6s<sup>2</sup> e seus níveis de energia estão apresentados na Figura 4.17. A transição 6s<sup>1</sup> 6p<sup>1</sup>–6s<sup>2</sup> é eficiente, permitida e a emissão ocorre nas regiões do ultravioleta ou azul, dependendo da matriz hospedeira [86, 88].



**Figura 4.17** Diagrama de energia dos íons  $Pb^{2+}$  e  $Bi^{3+}$  [86]. As linhas sólidas são transições permitidas e as tracejadas são proibidas.



**Figura 4.18.** Espectros de excitação das matrizes PBG e PGO para as emissões em 440 nm (transição  $3P_1 \rightarrow 1S_0$ ).

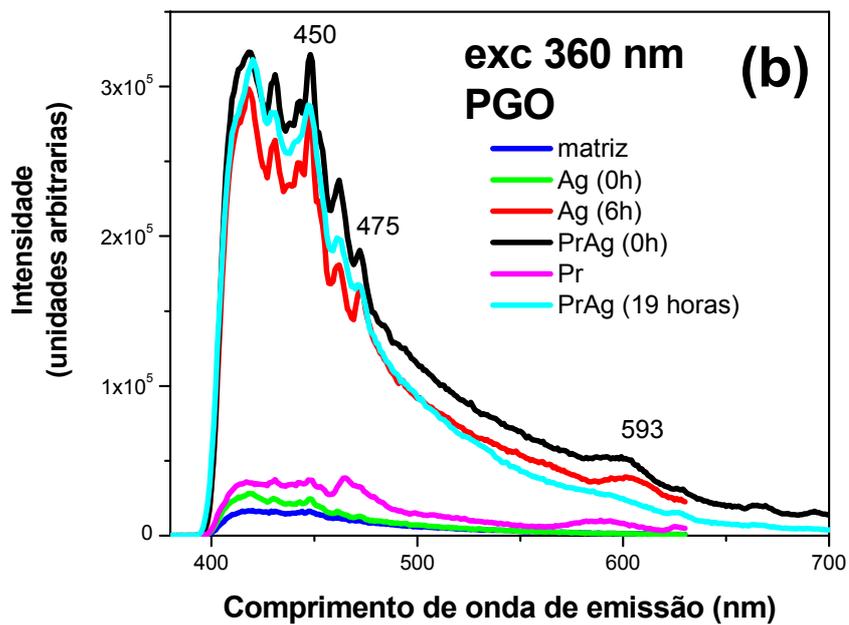
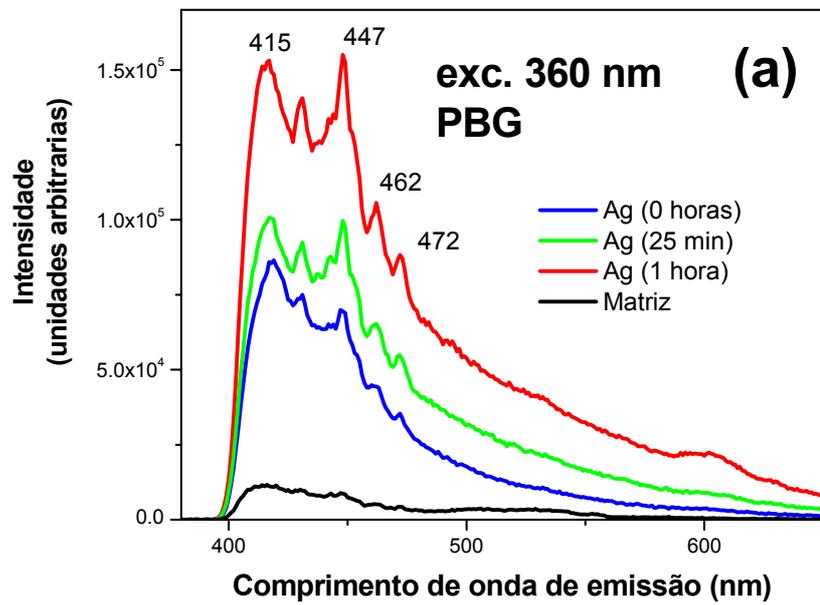
Assim espectros de excitação foram obtidos nos sistemas PBG e PGO sem prata para determinar os comprimentos de onda relacionados com as absorções dos íons  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

Na Figura 4.18 temos os espectros de excitação dos sistemas considerados para as emissões em 450 nm, emissão esperada da transição  ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$  dos íons. Para os sistemas analisados reconhecemos da figura anterior os comprimentos 320 nm (PBG) e 360 nm (PGO) correspondentes às transições  ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^1\text{P}_1$  e  ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^3\text{P}_1$ , respectivamente.

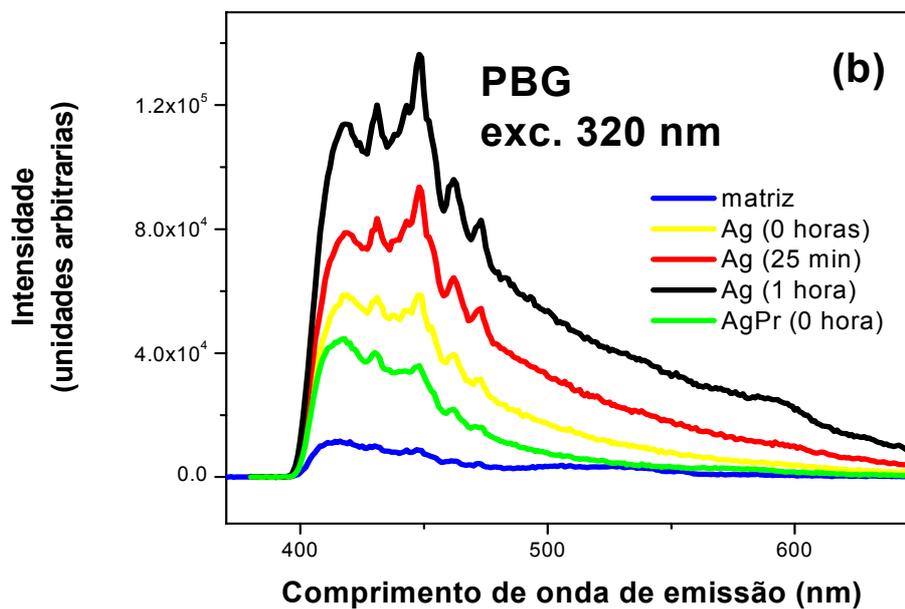
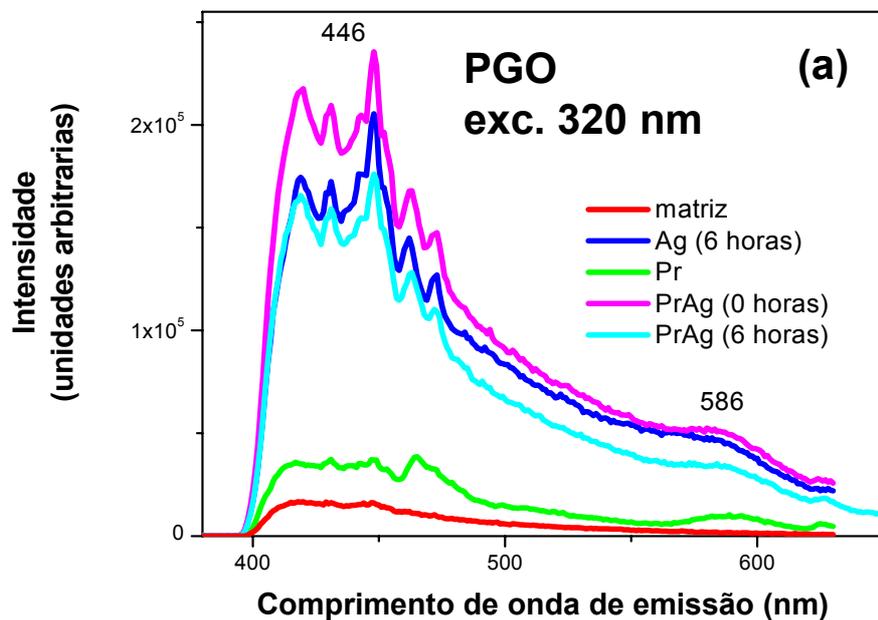
A matriz PBG possui na sua composição átomos de chumbo (Pb) e de bismuto (Bi), sendo a concentração de Pb maior, quase o dobro, que do Bi. A matriz PGO possui unicamente Pb. Portanto, nos espectros de excitação reconhecemos as absorções de dímeros (320 nm) e de monômeros e (ou) dímeros de íons  $\text{Pb}^{2+}$  [89], como os responsáveis, principais, das emissões nos dois sistemas considerados. Dando como resultado espectros de emissão quase idênticos nos dois sistemas (ver Figuras 4.19 e 4.20).

Na Figura 4.19 identificamos as emissões das transições  ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$  (~ 450 nm) esperadas dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Bi}^{3+}$ , com aumento da fluorescência nas amostras dopadas com prata, e aumento da sua intensidade quando o tempo de tratamento térmico é maior, nos dois sistemas. O aumento na emissão se deve, provavelmente, aos mecanismos já considerados na seção anterior, estes são; transferência de energia das partículas pequenas para os íons e aumento de campo local. Mas, a identificação dos mecanismos que levam a um aumento da luminescência fica difícil nas matrizes vítreas devido a que, a distribuição de tamanhos das partículas é altamente inomogênea.

Resultado similar aos anteriores se obtém quando excitamos os vidros, com e sem prata, em 320 nm (ver Figura 4.20), mas as intensidades das emissões são um pouco menores.



**Figura 4.19** Espectros de emissão, excitados com um comprimento de onda de 360 nm, dos vidros PBG (a) e PGO (b) sem e com prata, tratados termicamente a uma temperatura de 400°C durante diferentes tempos.



**Figura 4.20.** Espectros de emissão das amostras com e sem Ag quando excitado com 330 nm na matriz (a) PGO e (b) PBG

#### 4.6. Eficiência Quântica (EQ) do nível $^3P_0$ do íon $Pr^{3+}$ na presença de partículas de Ag no sistema PGO

O método empregado neste trabalho para obter a EQ do nível  $^3P_0$  do íon  $Pr^{3+}$  foi introduzido na referência [60]. Na técnica de cascata de emissão, como o explicado no capítulo 3, a emissão  $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$  determina a população inicial do nível  $^3P_0$ . Assim a EQ,  $\eta_1$ , deste nível pode ser expressa como na equação 3.8. A razão de ramificação,  $\beta$ , de fluorescência da transição  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  é obtida diretamente da Figura 4.21 e a relação das intensidades  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  e  $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ , R, da Figura 4.22. Na Figura 4.21 identificamos as transições  $^3P_0 \rightarrow ^3H_j$ , e  $^3P_0 \rightarrow ^3F_j$  respectivamente.

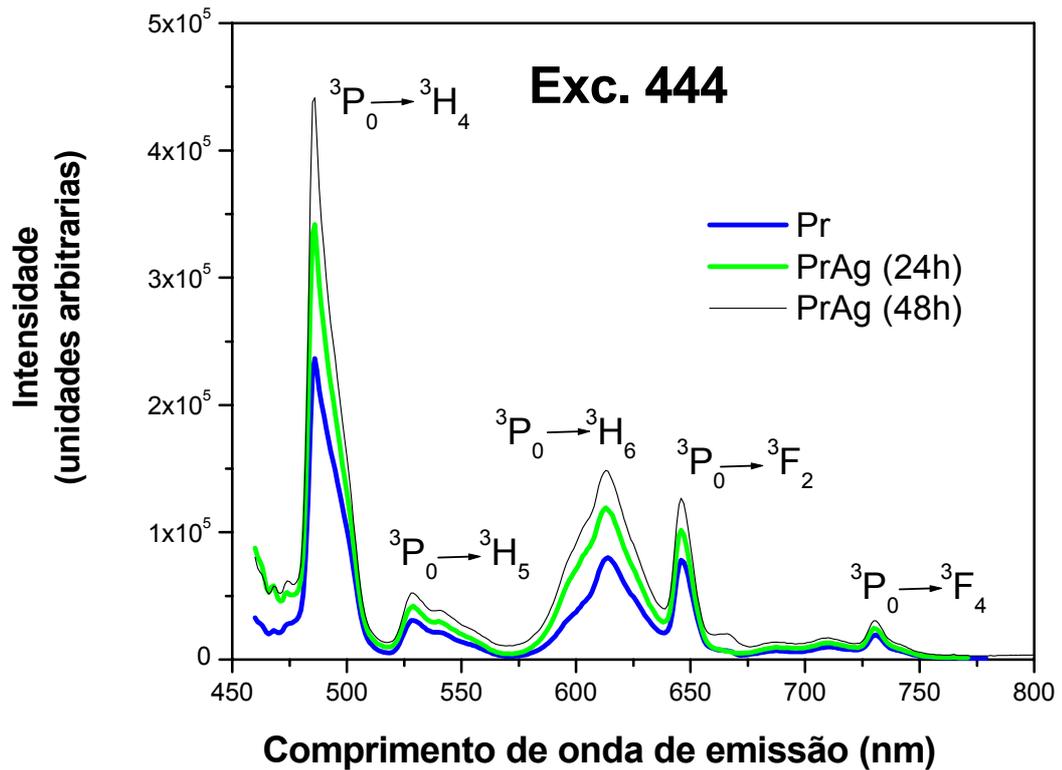
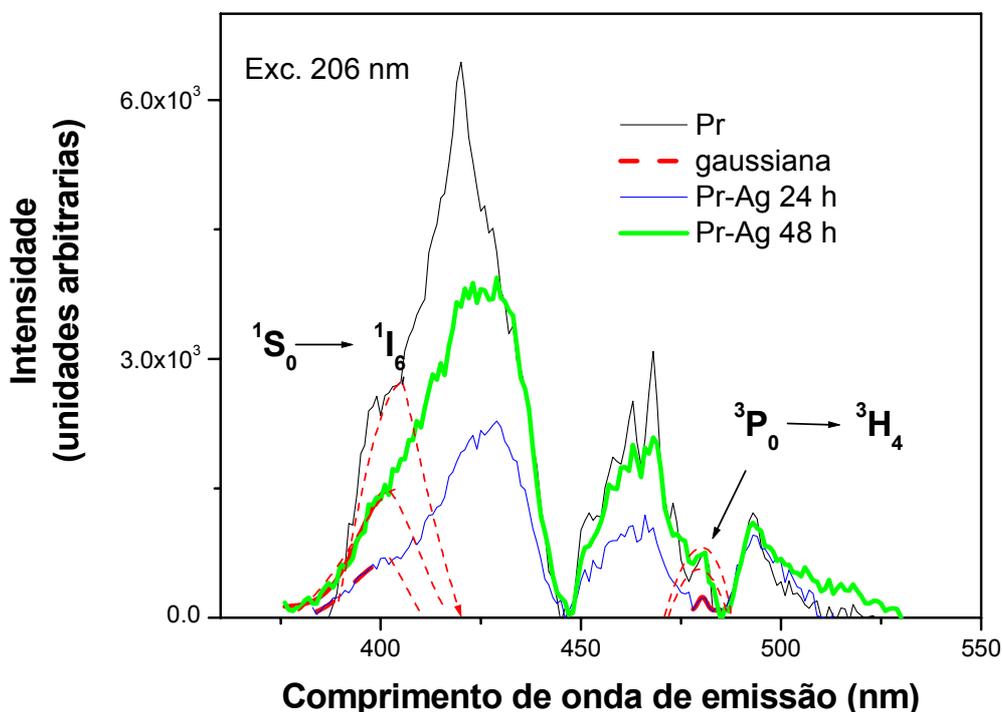


Figura 4.21. Espectro de emissão de amostras dopadas com  $Pr^{3+}$  (0.5%) com e sem Ag excitado com 444 nm do sistema PGO



**Figura 4.22** . Espectros de emissão de amostras dopadas com Pr (0.5%) com e sem Ag, no sistema PGO, excitadas com comprimento de onda de 206 nm (comprimento de bombeamento do nível  $^1S_0$  do íon  $Pr^{3+}$ )

A Figura 4.22 apresenta os espectros de emissão quando excitado com 206 nm. A emissão devida à transição  $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$  do íon  $Pr^{3+}$  aparece como uma componente da banda fluorescente larga e intensa entre 350 – 450 nm identificada com uma curva gaussiana centrada em 402 nm. A transição  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  do íon  $Pr^{3+}$  se apresenta como uma componente de outra banda de emissão menos intensa entre 450 - 490 nm, identificada com uma curva gaussiana centrada em 482 nm.

A tabela 4.2 apresenta a EQ medida a partir dos espectros de fluorescência das Figuras 4.21 e 4.22, em amostras com e sem prata, de acordo com o método considerado.

Para fazer uma análise dos resultados da Tabela 4.2, temos primeiro que considerar que além dos níveis de absorção do íon  $Pr^{3+}$  existem outros níveis correspondentes ao íon  $Pb^{2+}$  como analisado na seção 4.5. Os níveis dos dois íons em consideração se superpõem dando como resultado bandas de emissão

superpostas. É o caso da emissão das transições  $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$  (~402 nm) e  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  (~481 nm) do  $Pr^{3+}$  com a transição  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  do  $Pb^{2+}$ , a qual gera uma banda larga entre 400 e 500 nm, como observado nas Figuras 4.19 e 4.20 da seção 4.5.

**Tabela 4.2.** Medida da EQ do nível  $^3P_0$  do íon  $Pr^{3+}$

PGO	Pr	Pr-Ag (24 h)	Pr-Ag (48 h)
$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	227510	327916	428322
$^3P_0 \rightarrow ^3H_5$	30760	40626	50203
$^3P_0 \rightarrow ^3H_6$	71387	115786	146546
$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	71387	96343	125362
$^3P_0 \rightarrow ^3F_4$	17411	19155	29019
$A_T$	418455	599826	779454
$\Sigma A_i$	190945	271910	351132
$^1S_0 \rightarrow ^1I_6$	2709	670	1505
$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	760	229	733
R	0.28	0.34	0.49
$\beta$	0.456	0.453	0.450
$\eta_1 = R/\beta$	<b>0.61</b>	<b>0.75</b>	<b>1.08</b>
$\eta^*$	<b>0.68</b>	<b>SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> [60]</b>	
		<b>crystal</b>	

A EQ, obtida e apresentada na tabela 4.2, do nível  $^3P_0$  neste trabalho mostra que as partículas de prata aumentam a eficiência entre 10 e 100% aproximadamente. De outro lado a EQ medida na presença da prata é comparável ou ainda maior que a medida para o mesmo nível e igual concentração de Pr,  $\eta^*$  (tabela 4.2), em fibras de cristal de SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> usando o mesmo método.

Pode-se concluir que a EQ do íon  $Pr^{3+}$  na presença das partículas de prata, é maior e isto se deve à ressonância entre os níveis de absorção do íon  $Pr^{3+}$  com as partículas de Ag com dimensões nanométricas.

## Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram produzidos materiais vítreos da família dos oxifluoretos,  $B_2O_3-CaF_2$  (BF), da família dos óxidos de metais pesados,  $PbO-GeO_2$  (PGO) e  $PbO-Bi_2O-Ga_2O_3$  (PBG) dopados com íons de  $Nd^{3+}$  e  $Pr^{3+}$  (com diferentes concentrações) contendo prata, pelo método de fusão. As partículas de prata foram crescidas mediante diferentes tratamentos térmicos, com o objetivo de estabelecer um método para controlar o tamanho, formação de aglomerados e concentração de partículas.

Na análise térmica foram encontradas as temperaturas características através da técnica DTA (Análise Térmica Diferencial). As técnicas espectroscópicas de absorção, fluorescência (excitação e emissão) foram utilizadas com o propósito de identificar as bandas de absorção dos plasmons das partículas e a influência destes sobre a fluorescência do material. Finalmente tanto para determinar o tamanho e a concentração de partículas como para a formação de aglomerados foi utilizada Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Um cálculo do rendimento quântico da transição  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  e a obtenção da eficiência quântica do nível  $^3P_0$  do íon  $Pr^{3+}$  nas matrizes BF e PGO, respectivamente, foram apresentados.

Dos resultados obtidos pode-se concluir o seguinte:

1. Nos três sistemas vítreos produzidos cresceram partículas de Ag; pequenas, grandes e aglomerados. O processo de formação das partículas é mais lento nas amostras dopadas com terras raras (TR). Evidencia-se a influência tanto do tipo de dopante e concentração como do “annealing” (tempo e temperatura) no tamanho e concentração das partículas metálicas nos vidros estudados.
2. Nos espectros de luminescência se observou aumento da fluorescência dos íons TR considerados, nas matrizes produzidas, na presença de partículas de Ag (menores que 10 nm) que tem a banda de plasmons ressonante com transições eletrônicas dos íons.
3. Uma estimativa do rendimento quântico  $C_R=2.48$ , da luminescência correspondente à transição  $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$  do íon  $Pr^{3+}$  na matriz BF foi obtido a partir de um modelo teórico, que contempla os mecanismos de aumento de campo local (mecanismo que contribui ao aumento da luminescência) e transferência de energia (TE) íon→partícula (processo que envolve redução da luminescência). Este valor do

rendimento quântico está em boa concordância com o resultado experimental que é próximo de 2. Trata-se de uma avaliação qualitativa pois, o sistema considerado na teoria é um sistema homogêneo e vimos das Micrografias de Transmissão que a distribuição de partículas é altamente não homogênea; além disso o modelo não considera a TE das partículas para os íons.

4. A eficiência quântica do nível  $^3P_0$  do íon  $Pr^{3+}$  na matriz PGO foi obtida pelo método de cascata, neste trabalho se mostra que as partículas de prata contribuem para aumentar a eficiência entre 10 e 100% aproximadamente.

5. Foi analisada a luminescência dos íons formadores  $Pb^{2+}$  e  $Bi^{3+}$  das matrizes vítreas PGO e PBG na faixa dos comprimentos de onda 400-500 nm. Na presença das partículas de prata esta emissão é aumentada devida, provavelmente, aos mecanismos de transferência de energia das partículas pequenas para os íons e aumento de campo local. Mas, como no caso dos íons terras raras, a identificação dos mecanismos que levam a um aumento da luminescência fica difícil nas matrizes vítreas devido a que, a distribuição de tamanhos das partículas é altamente não homogênea.

Com a formação de partículas de Ag menores de 10 nm e aglomerados, podem ser realizados vários experimentos de óptica não linear, já que elas modificam as propriedades não lineares do material.

A nucleação de partículas de prata e ouro em vidros produzidos pelo método sol-gel é um objetivo a seguir, já que permitiria o crescimento de partículas com tamanhos controlados e distribuições homogêneas. O controle do crescimento das partículas facilitaria o estudo dos mecanismos que levam ao aumento da luminescência nos íons TR e em íons luminescentes formadores das matrizes.

Outra perspectiva do trabalho é pesquisar a causa da banda de emissão, larga e intensa entre 400-500 nm, da matriz BF quando dopada com Ag.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. Zaraycki, *Materials Science and Technology, "Glasses and Amorphous Materials"* , vol.9 (VHC- New York, 1991).
2. L. H. Van Vlack, *Propriedades dos Materiais Cerâmicos* (Edgar Bluchou Ltda, São Paulo, 1973).
3. E. Marin, *Los Vidrios*, (Americalee, Buenos Aires, 1982).
4. W. D. Fragoso, *monografia de graduação " Estudo da Cristalização de vidros  $La_2O_3-Nb_2O_5-B_2O_3$  contendo Lítio"* (UFPE, Recife 1997).
- 4.a L. Kassab, informação suministrada pela professora (2006).
5. D. R. Uhlmann, B. Chalmers, *Ing. & Eng. Chem.*, 9 (1965) p. 19-31.
6. J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Part I, Pergamon Press, New York (1975).
7. D. Turnbull, *Proc. Int. Conf. on Physics of Non-Crystalline Solids* (1964) p. 41-56.
8. J. D. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) p. 1192-1193.
9. P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids*, 73 (1985) p. 517-540.
10. P. W. McMillan, *Glassceramics*, Academic Press Inc, second edition, London (1979).
11. F. C. Guinhos, *Preparação e Caracterização de materiais vitreos dopados com lantanídeos otimizados para conversão infravermelho-ultravioleta*, Tese de Doutorado (UFPE, Recife, 2002).
12. P. A. Santa-Cruz, *Tese de Doutorado "Developpement, Étude Structurale et Spectroscopie de Vitrocéramiques Transparentes à Dopage Localisé en Vue d'application Laser"* (Université de Paris -Sud, Orsay, 1995).
13. P. A. Tick, N. F. Borrelli, L.K. Cornelius, M.A. Newhouse, *Appl. Phys. lett*, 78, 11(1995) p. 6367-6369.
14. J. M. Jewell, E. Friebele, J. Aggarwal, *J. Non-Cryst. Solids* , 188 (1995) p. 285-288.
15. D. Matthew, *J. Non-Cryst. Solids*, 239 (1998) p. 149-155.
16. P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids*, 181 (1995) p. 1-5.

17. D. R. Uhlman, *J. Non-Cryst. Solids*, 7 (1972) p. 337-348.
18. M. C. Weinberg, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992) p. 56-61.
19. M. Saad, M. Poulain, *Mater. Sci. Forum*, 11(1987) p.19-21.
20. A. Hruby, *Czech. J. Phys.* 22(1972) p. 1187-1189.
21. D. R. Uhlmann, D. G. Ulrich, *Ultra-structure Processing of Ceramics*, (Wiley, New York 1990).
22. M.B. Volf : *Mathematical approach to glass* (Elsevier Amsterdam 1986).
23. M. J. Weber, *Handbook of the physics and chemistry of rare earth*, vol. 4 (North – Holland publishing company, Amsterdam 1979).
24. Y. Masayuki and A. Yoshiyuki, *Glasses for photonics* (University press, Cambridge 2000).
- 24a. E. Hanamura, *Optical and quantum electron.*, 21 (1993) 441.
- 24b. L. Brus, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-22 (1986) 1909.
- 24c. D. S. Chemla, D. A. B. Miller and S. Schmitt-Rink, *Cap. 4 in Optical Nonlinearities and instabilities in Semiconductors*, ed. H. Haug, (Academic press Inc., Boston, 1998).
- 24d. S. Schmitt-Rink, D. A. B. Miller and D. S. Chemla, *Phys. Rev.* B35 (1987-II) 8113.
25. M. G. Drexage, *Treatise on materials science and technology*, vol. 26, Glass IV (Academic Press Inc., 1985).
26. I. Fanderlik: *Optical properties of glass*( Elsevier, Amsterdam, 183 1986).
27. P. C. Shultz, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 (1974) p. 309-311.
28. M. Ohno: *Glass Handbook*, S. Sakka, T. Sakaino and K. Takahashi, (Ed.,Tokio, 1975).
29. J. E Da Silva., *Exame de Qualificação*. “Desvitrificação seletiva de vidros fluoretos dopados com íons lantanídeos –efeitos nos mecanismos de transferência de energia para aplicações ópticas e sensores visuais”, (UFPE, Recife, 1999).
30. W. Lenth and R. M. Macfarlane , *J. Lumin.*, 45 (1990) p. 346-350 .
31. F. Auzel and C. R. Morin,(*Acad. Sci. Paris*, 1966) .

32. X. B.Chen, G. Y. Zhang., Y. H. Mao, Y. B. Hou., Y. Feng , Z. Hao., *J. Lumin.*, 69 (1996) p. 151-160.
33. Y.Mita, T. Katase , H. Yamamoto, *J. Lumin.*, 72 (1997) p. 959-960.
34. F. Auzel, D. Pecile, D. Morin, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1) (1975) p.101-105.
35. F. G. Guinhos, P. C. Nóbrega, R. S. Amorim, P. A. Santa-Cruz,( *Reunião Anual da SBQ* ,1997).
36. K. Hirao, K. Tanaka, M. Makita, N. Soga, *J. App. Phys.* 78 (1995) p.3445-3450.
37. X. B. Chen, W. M. Du, B. N. Sawano, G. Y. Zhang, Z. F. Song, *Optics Communications*, 181 (2000) p. 171-181.
38. S. Kishimoto, K. Hirao, *J. Appl. Phys.*, 80(1996).
39. Y. Wang, J. Ohwaki, *Appl. Phys. Lett.* , 63 (1993) p. 3268-3272.
40. J. E. Da Silva, O. L. Malta, G. F. De Sá, P. A. Santa-Cruz, *Intenational Symposium on Glass Crystallisation and II Brazilian Symposium on Glass*, (Florianópolis, 1996).
41. R. Reisfeld, *Structure and Bonding* (Springer Verlag, New York, 1975).
42. P. A. Santa-Cruz, *Monografia de Graduação*, (UFPE, Recife, 1990).
43. G. H. Dieke , H. M. Crosswhite, *App. Optics*, 2(1963).
44. J. Hooschagen, *Physica*, 11 (1946) p. 513-517.
45. L.J.F. Broer, C.J. Gorter, J. Hoogschagen; *Physica* 11 (1945), p.231-237.
46. R. Reisfeld, *Radiactive and non-radiative transitions of rare-earth ions in glasses* ( Springer-verlag, New York 1975).
47. B. R. Judd, *Phys. Rev.*, 127, 750 (1962).
48. G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, 37, 511 (1962).
49. O. L. Malta, P. A. Santa-Cruz, G. F. de Sá, F. Auzel, *J. lumin.*, 33 (1985) p. 261-272.
50. M. Couto, Contribuição ao rendimento quântico 4f-4f...., Tese de doutorado (UFPE, Recife, 1992).
51. S.Hung, X. Wang, B. Chen, D. Jia, W.M. Yend, *J. Lumin.*, 102-103 (2003) p. 344-348.

52. W. B. Fowler, D. L. Dexter, *Phys. Rev.*, 128 (1962) p. 2154-2159.
53. B. R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy* (Mc Graw-Hill, New York, 1963).
54. W. T. Carnall and H. Crosswhite, *Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF<sub>3</sub>*, (Argonne National Laboratory, Argonne).
55. X.J. Wang, S. Hung, L. Lu, W.M. Yen, A.M. Srivastava and A.A. Setlur, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) p.1649.
56. J. L. Sommerdijk, A. Bril, A. W. de Jager, *J. Lumin.*, 8 (1974) p. 341-347.
57. Y. S. Kim, S. J. Yun, *J. Phys. Condens. Matter* 16, 569 (2004)
58. C. H. Kim, C. H. Pyun, H. C., and S.J. Kim. *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 20, 3 (1999) p. 337-342.
59. J. Y. Allain, M. Monerie and H. Poignant, *Electronics Letters*, 28(2), (1992) p.111-116.
60. T. Kanamori, K. Oikawa, S. Shibata and T. Manabe, *Jnp. J. Appl. Phys.*, 20 (1981), p. L326-L330.
61. M. Poulain, *Glass System and Structures- Glass Fluoride*, vol. 17 (John Wiley & Sons, New York, 1989).
62. J. N. Carter, R.G. Smart, A. C. Tropper and D. C. Hanna, *J. Non-Crystalline Solids*, 140 (1992).
63. B. Moine, A. Brenier and C. Pedrini, *IEE J. Quantum Electronics*, 25 (1989).
64. H. Berthou and C. K. Jorgensen, *Optics Letters*, 15(1990).
65. M. J. Weber, C. B. Layne and R. A. Saroyan, *Laser Program Annual Report- 175*, Lawrence Livermore Laboratory, (1976) p. 192-193.
66. a) W. A. Weyl, *Colored Glasses*, Society of Glass Technology (1951) p. 329-330.
66. b) C. R. Bamfor, *Color Generation in Glasses* (Elervier, Amsterdam, 1977).
66. c) A. E. Badger, W. A. Weyl and H. Rudow, *Glass ind.* 20 (1939).

67. J. W. Hauss, N. Kalayaniwalla, R. Inguva, M. Bloemer and C. M. Bowden, *J. Opt. Soc. Am.*, B6 (1989).
68. Pacheco F., De Araújo Cid. B. *Chem. Phys. Lett.* (1988).
- 68a. L. Kassab, A. Preto, G. S. Maciel, W. Lozano, *J. of Non. Cryst. Sol.*, 351 (2005) p. 3468-3475.
69. U. Kreibig, C. V. Fragstein, *Z. Physik*, 224 (1969) p. 307-323.
70. R. Polloni, B. F. Scremin, P. Calvelli, E. Cattaruzza, G. Battaglin, G. Mattei, *J. Non-Crystalline Sol.*, 322 (2003) p. 300-305.
71. R. H. Doremus, *J. Chem. Phys.*, 80, 4003 (1984).
72. I. N. Shklyarevskii, P. L. Pakhomov, T. I. Korneeva, *Opt. Spektrosk.*, 34 (1993).
73. K. Uchida, S. Kaneko, S. Omi, H. Tanji, A. J. Ikushima, T. Toizaki and A. Nakamura, *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 11, 7 (1994).
74. Y. Hamanaka, A. Nakamura, N. Hayashi and S. Omi, *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 20, 6 (2003).
75. A. Preto, D. M. Freitas, N. D. Juniors, V. Duarte, L. R. Kassab, *Boletim técnico da FATEC*, 16 (São Paulo, 2004).
76. W. M. Azevedo, O. L. Malta, G.F. De Sa, I. P. Padovan, *Química Nova*, 11, 96 (1988).
77. G. F. de Sá, *Pure & Appl. Chem.*, 61 (1989).
78. A. B. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Publishing, 277 (1968).
79. B. B. Neto, I. S. Scarmínio, R. E. Bruns, *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Editora da UNICAMP, 2. ed., São Paulo (1996).
80. P. W. Atkins, *Physical Chemistry* (Oxford University Press, sixth edition, London 1998).
81. R. D. Maurer, *J. Appl. Phys.*, 29, 1 (1958).
82. C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, J. Wyns, A.J. Sievers, *Phys. Rev. Lett.*, 37 (1976) p. 625-632.
83. L. Kassab, espectro tomado em USP-São Paulo (2003).
84. L. Kassab, dados fornecidos (2006).

85. F. Miyaji, T. Yoko, J. Jin, S. Sakka, T. Fukunaga, M. Misawa, *J. of Non-Cryst. Solids*, 175 (1994) p. 211-223.
86. C. Kim, C. Pyun, H. Choi, S. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 20,3 (1999) p. 337-340.
87. H. Choin, C. H. Kim, C. H. Pyun, *J. sol. Chem.*, 131 (1997) p. 101-107.
88. J. Versluys, D. Poelman, D. Wauters, R.L. Van Meirhaeghe, *J. Phys: Condens. Matter*,13 (2001) p. 5709-5716.
89. Y. S. Kim, S. J. Yun, *J. Phys: Condens. Matter*,16 (2004) p. 567-579.

# Trabalhos Publicados