



Universidade Federal de Juiz de Fora
Pós- Graduação em Física
Departamento de Física
Instituto de Ciências Exatas
Mestrado em Física

Lucélia Celes de Souza

**Estudos das propriedades ópticas e estruturais dos
vidros borosilicatos dopados com érbio e prata**

Juiz de Fora
2013

LUCÉLIA CELES DE SOUZA

**Estudos das propriedades ópticas e estruturais dos
vidros borosilicatos dopados com érbio e prata**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Juiz de Fora, como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Zélia Maria da Costa Ludwig

Juiz de Fora
2013

Lucélia Celes de Souza

Estudos das propriedades ópticas e estruturais dos vidros borosilicatos dopados com érbio e prata

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre.

Juiz de Fora, 23 de Julho de 2013.

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Zélia Maria da Costa Ludwig – Orientadora
Departamento de Física – Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

Prof. Dr. Ivan Ferreira dos Santos
Departamento de Física – Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

Prof.^a Dr.^a Maria Teresa Gomes Barbosa
Departamento de Construção Civil/ ENG – Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

Prof. Dr. Valdemir Eneas Ludwig
Departamento de Física e Matemática – Universidade Federal de São João Del-Rei – UFSJ

Prof. Dr. Wilson de Souza Melo
Departamento de Física – Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

Conceito obtido _____

“Quase acreditei que não era nada, ao me tratarem como nada.
Quase acreditei que não seria capaz quando não me chamavam,
por acharem que eu não era capaz.
Quase acreditei que não sabia quando não me perguntavam, por
acharem que eu não sabia.
Quase acreditei ser diferente entre tantos iguais, entre tantos
capazes e sabidos, entre tantos que eram chamados e escolhidos.
Quase acreditei estar de fora quando me deixavam de fora
porque ... que falta fazia? E de quase acreditar, adoeci...
No entanto, ensinaram-me a olhar para dentro de mim mesmo e
perceber que sou, exatamente, como os iguais que me faziam
diferente. E acreditei profundamente em mim.
Foi assim que cresci... acreditando. Sou exatamente do tamanho
de todo ser humano. E, por acreditar, perdi o medo de dizer, falar,
participar e até de cometer enganos. E se errar?
Paciência! Continuo vivendo e por isso, aprendendo!”

(Autor Desconhecido)

Agradecimentos

- ❖ Agradeço a Deus pela vida e por ter sempre me abençoado e nunca ter me faltado ou me desamparado ao longo da minha vida, inclusive em minha trajetória acadêmica;
- ❖ Aos meus pais Elio Sebastião de Souza e Maria Lucia de Sá Souza, pelo apoio, incentivo, amor, dedicação, paciência e por sempre estarem ao meu lado nas horas mais difíceis e turbulentas;
- ❖ Ao meu noivo Paulo Daniel Agrele, pela sua enorme compreensão, carinho, dedicação e palavras de sabedoria em todos os momentos, em especial nos turbulentos;
- ❖ A todos os meus familiares, principalmente a minha prima Silvana e o meu tio Valdimiro que sempre acreditaram em mim e torceram pelo meu sucesso;
- ❖ A minha orientadora Prof. Dra. Zélia Maria da Costa Ludwig, pelo seu apoio, dedicação, amizade e por seus ensinamentos que proporcionaram novos conhecimentos e a realização deste projeto;
- ❖ Ao Professor. Dr. Luiz Carlos Barbosa por autorizar a utilização dos equipamentos de seu laboratório que se encontra no Departamento de Eletrônica Quântica do Instituto de Física Gleb Wataghin- IFGW-UNICAMP;
- ❖ Ao Dr. Enver Fernández Chillce, por ter me ajudado no desenvolvimento desse projeto;
- ❖ Ao Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka e a Prof. Dr^a. Julia Maria Giehl pela ajuda e autorização para utilização dos equipamentos do laboratório que se encontra no Instituto de Física na USP;
- ❖ A todos os professores do Departamento de Física da UFJF pelo incentivo e ajuda;
- ❖ Aos colegas do grupo do Centro de Pesquisa em Vidros da UFJF - CPV (principalmente o Victor Hugo e o Delvany por me tirarem do sufoco sempre que eu mais precisava);
- ❖ Aos pais, irmã e marido da minha orientadora que me acolheram de forma carinhosa, todas as vezes que precisei me hospedar em sua casa, devido às minhas viagens a UNICAMP;

- ❖ As amigas Poliane Teixeira e Mônica Abreu pela ajuda, amizade, alegria e apoio que nunca deixaram faltar na nossa caminhada;
- ❖ Aos nobres colegas de Graduação (principalmente os do meu período 2006), pelo incentivo, pela ajuda nos momentos difíceis, pela amizade e por aturarem os meus estresses por tanto tempo;
- ❖ A todos os funcionários do ICE, em especial aos da secretaria;
- ❖ Aos professores do Departamento de Química da UFJF em especial o Prof. Dr. Mauricio Antonio Pereira da Silva e o Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira pela ajuda necessária para a realização deste projeto;
- ❖ À FAPEMIG, CNPq, CAPES, FADEPE, PROPESQ e FAPESP pelo apoio financeiro;
- ❖ Ao colega e aluno de doutorado Douglas do Departamento de Química da UFJF;
- ❖ Ao secretário do PPG. Física Sr. Domingos Souza Barros de Oliveira Lopes pela grande ajuda prestada.

Resumo

Os vidros borosilicato são obtidos a partir da combinação dióxido de silício (SiO_2) com o óxido de boro (B_2O_3). Onde estes vidros possuem um vasto campo de aplicações na indústria vidreira, indo deste os setores de equipamentos de laboratórios até a criação de sensores ópticos (fibras ópticas). Pois, devido à sua forma estrutural estes vidros possuem uma grande resistência a choques térmicos, uma boa durabilidade química e uma excelente resistividade elétrica se comparados com os demais vidros existentes hoje no mercado. Assim baseando-se nestas características importantes características estruturais, físicas, químicas e também na diversidade de aplicações optou-se nesta pesquisa pela síntese e caracterização dos vidros borosilicatos puros e dopados com íons terras raras de érbio e com nitrato de prata. Com o objetivo de conhecer melhor as principais propriedades destas matrizes vítreas desenvolvidas e de como os íons emissores, as nanopartículas metálicas ou ambos se comportam quando estes se encontram inseridos nelas, ou seja, de comprovar que a inserção dos dopantes nas matrizes vítreas de borosilicato modificam tanto as suas propriedades ópticas quanto as estruturais. Assim foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: análise térmica diferencial, medida de densidade, índice de refração linear, absorção óptica e microscopia eletrônica de transmissão. Visto que à inserção dos íons de érbio em materiais vítreos oferece grandes possibilidades de aplicações tecnológicas nos setores das telecomunicações, com o objetivo de aumentar a capacidade de transmissão de dados. E quanto a inserção das nanopartículas de prata pode se dizer que a mesma produz efeitos ópticos não lineares de terceira ordem nos compósitos e em comprimentos de onda próximos da característica de ressonância de *plasmon* superficial dos aglomerados de metal. Logo, a partir dos resultados e das análises obtidas foi possível comprovar que as amostras de vidro borosilicato produzidas nesta pesquisa apresentaram resultados satisfatórios e que são similares aos encontrados nas literaturas pertinentes, mostrando que esse é um material promissor para diversas aplicações tecnológicas na área de materiais e óptica.

Palavras chaves: vidro borosilicato, terras raras, nanopartículas metálicas, novos materiais, óptica e laser.

Abstract

The borosilicate glasses are obtained from the combination of silicon dioxide (SiO_2) with boron oxide (B_2O_3). Where these glasses have a wide range of applications in the glass industry, the sectors of going this laboratory equipment to the creation of optical (fiber optics). Because, due to its structural form these glasses have a large thermal shock resistance, good chemical durability and excellent electrical resistivity compared with other glasses on the market today. Therefore based on these important structural features, physical, chemical, and also in the variety of applications in this study was chosen for synthesis and characterization of pure borosilicate glass and doped with rare earth ions erbium and silver nitrate. In order to better understand the main properties of these glass matrices developed and how the ion emitters, or both metal nanoparticles behave when they are inserted in them, that , to prove that the insertion of dopants in borosilicate glass matrix changes both their optical and structural properties. We used the following characterization techniques: differential thermal analysis, density measurement, linear refractive index, optical absorption and transmission electron microscopy. Since the insertion of erbium ions in glassy materials has great potential for technological applications in the telecommunications, aiming to increase the capacity of data transmission. And the inclusion of silver nanoparticles nonlinear optical effect of third order in the composites and at wavelengths close to the characteristic surface plasmon resonance of the metal clusters. Thus, from the results and analysis obtained was possible to prove that the samples of borosilicate glass produced in this study showed satisfactory results that are similar to those found in the relevant literature, showing that this is a promising material for technological applications in the area of materials and optics.

Keywords: borosilicate glass, rare earth, nanoparticles metallic, new materials, optic and laser.

Lista de figuras

Figura 2.1 - Poliedros de coordenação de acordo com a razão dos raios do cátion e do do íon oxigênio R_c/R_o [99]	26
Figura 2.2 – Representação esquemática bidimensional da estrutura de: (a) um composto cristalino simétrico e periódico; (b) da forma vítrea do mesmo composto, mas com a ausência de simetria e periodicidade [94]	28
Figura 2.3 - Estruturas de poliedros de coordenação [30]	28
Figura 2.4 - Representação bidimensional da estrutura cristalina de um composto do tipo AO. [94]	30
Figura 2.5 - Comportamento do volume específico em função da temperatura de um dado material a partir da fase líquida passando para a fase sólida [2,99]	33
Figura 2.6 - Esquema das moléculas de um material passando do estado líquido, desorganizado, para o estado sólido cristalino, organizado [2].....	34
Figura 2.7 - Configuração de dois grupos de boroxol ligados por uma ponte de oxigênio, onde: ● Boro; ○ Oxigênios [12]	39
Figura 2.8 - Estruturas vítreas dos anéis de boroxol presentes nos vidros de óxido de boro [84]	39
Figura 2.9 - a) Formação dos oxigênios não pontes (NBO's) ao redor do boro [49].b) Conversão do boro de coordenação 3 (trigonal planar) para coordenação 4 (tetragonal) como mostrado na reação [38]	40
Figura 2.10 - Coeficiente de expansão e densidade dos vidros $Na_2O-B_2O_3$, onde a curva A representa a densidade calculada, a curva B representa a densidade medida e a curva C representa o coeficiente de expansão [22]	42
Figura 3.1 - A abundância dos íons terras raras na crosta terrestre [1]	44
Figura 3.2 – Desdobramento dos níveis de energia considerando o acoplamento intermediário [66]	48
Figura 3.3 - Representação esquemática do processo de relaxação cruzada. (a) Um íon excitado no estado metaestável e o outro no estado fundamental. (b) Os dois íons interagindo [27]	52
Figura 3.4 – Representação esquemática do processo de conversão ascendente entre os íons de Er^{3+} . (a) Um íon excitado no estado metaestável e o outro no estado fundamental. (b) Os dois íons interagindo [27].....	53
Figura 3.5 – Distribuição eletrônica para o íon de Er^{3+} na subcamada $4f$ [33,41].....	57
Figura 3.6 – Níveis do íon trivalente de érbio desdobrado por várias interações [33].....	57
Figura 3.7 - Diagrama dos níveis de energia do érbio (Er^{3+}) [88]	58
Figura 4.1 - Representação esquemática da oscilação plasmônica de uma esfera metálica, mostrando o deslocamento da nuvem eletrônica dos elétrons de condução em	

relação ao núcleo. Onde a parte vermelha representa as nanopartículas de prata e a parte amarela representa os elétrons [79].	63
Figura 4.2 – Separação de cargas na superfície das nanopartículas metálicas decorrentes de uma onda eletromagnética incidente [98].	64
Figura 4.3 - Representação esquemática da nucleação das nanopartículas metálicas de prata [8]	67
Figura 4.4 -Representação esquemática das distâncias entre as nanopartículas metálicas e os íons terras raras, onde o círculo maior representa a nanopartícula e os círculos menores os íons terras raras [8]	69
Figura 5.1 – Reagentes utilizados para a síntese das matrizes vítreas desta pesquisa	72
Figura 5.2 – Pesagem dos reagentes utilizados	73
Figura 5.3 – Mistura e homogeneização dos reagentes	73
Figura 5.4 – Visão frontal do forno Jung (modelo LF0916) utilizada no processo de fusão das amostras pertencente ao CPV - UFJF	74
Figura 5.5 - Gráfico da temperatura versus o tempo para o processo de fusão das amostras vítreas de brosilicato	74
Figura 5.6 – Vertendo e resfriando rapidamente o <i>melt</i> sobre uma forma de aço inoxidável 316	75
Figura 5.7 - Mufla EDG modelo Logen Scientific utilizado nos processo de <i>annealing</i> e tratamento térmico das amostras pertencente ao CPV – UFJF	75
Figura 5.8 – Politriz utilizada nos processos de lixamento e polimento das amostras pertencente ao CPV - UFJF	76
Figura 5.9 – Fotos das amostras de vidros borossilicatos	76
Figura 5.10 - Representação esquemática de uma curva de ATD [54]	79
Figura 5.11 - Vista externa do equipamento de DTA-50 da Shimadzu [80]	80
Figura 5.12 - Esquema ilustrativo do aparato usado para medir a densidade das amostras vítreas utilizando o princípio de Arquimedes [17]	85
Figura 5.13 – Imagem real do aparato usado para medir a densidade das amostras vítreas utilizando o princípio de Arquimedes	86
Figura 5.14 – Esquema ilustrativo das leis da refração [58]	87
Figura 5.15 - Equipamento para medida do IRL (<i>Metriticon</i>) [60]	89
Figura 5.16 - Esquema ilustrativo do funcionamento da parte interna do equipamento para medida do IRL (<i>Metriticon</i>)	90
Figura 5.17 - Possíveis feixes emergentes após a exposição de uma amostra sólida a um feixe de luz incidente. Onde os círculos na figura representam os átomos ou defeitos no material ao interagir com a luz emitida [89]	91
Figura 5.18 - Espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo λ -9 [32]	94

Figura 5.19 - Esquema óptico do Espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo λ -9 [51]	94
Figura 5.20 – Vista externa do microscópio eletrônico de transmissão [88]	97
Figura 6.1 – Termograma de ATD da amostra de vidro borosilicato pura e sem tratamento térmico BSP (A)	102
Figura 6.2 – Relação entre o índice de refração linear para as diferentes amostras de vidros borosilicatos estudados usando o comprimento de onda 632,8nm. A: amostra pura. B: amostra dopada com 0.75mol% de prata. C: amostra dopada com 1.00mol% de érbio	105
Figura 6.3 – Gráfico mostrando o índice de refração linear versus a densidade do vidro borosilicato desta pesquisa	109
Figura 6.4 – Gráfico mostrando o índice de refração linear versus a densidade do vidro borosilicato obtido da literatura [76]	109
Figura 6.5 - Espectro de absorção óptica da amostra de vidro borosilicato pura e sem tratamento térmico (A)	112
Figura 6.6 - Espectro de absorção óptica da amostra de vidro borosilicato dopada com nitrato de prata e sem tratamento térmico (B1)	113
Figura 6.7 - Espectro de absorção óptica da amostra de vidro borosilicato dopada com nanopartículas de prata e com tratamento térmico de 200°C por uma hora (B2)	114
Figura 6.8 - Espectro de absorção óptica da amostra de vidro borosilicato dopada com nitrato de prata e com tratamento térmico de 250°C por uma hora (B3)	115
Figura 6.9 - Espectro de absorção óptica da amostra de vidro borosilicato dopada com nitrato de prata e com tratamento térmico de 300°C por uma hora (B4)	116
Figura 6.10 - Espectro de absorção óptica da amostra de vidro borosilicato dopada com nitrato de prata e com tratamento térmico de 400°C por uma hora (B5)	117
Figura 6.11 - Espectro de absorção óptica da amostra de vidro borosilicato dopada com nitrato de prata e com tratamento térmico de 500°C por uma hora (B6)	118
Figura 6.12 - Espectro de absorção óptica para comparação entre as amostras B1, B2, B3, B4, B5 e B6	119
Figura 6.13 - Interferência na forma das nanopartículas metálicas e na posição das bandas de absorção dos <i>plasmons</i> superficiais em colóides contendo nanopartículas de prata [88]	121
Figura 6.14 - Espectro de absorção óptica da amostra de vidro borosilicato dopada com íons de érbio e sem tratamento térmico (C1).....	123
Figura 6.15 - Espectro de absorção óptica da amostra de vidro borosilicato dopada com íons de érbio e com tratamento térmico de 200°C por uma hora (C2)	124
Figura 6.16 - Espectro de absorção óptica para comparação entre as amostras C1 e C2	125
Figura 6.17 – Diagrama de energia dos íons de Er^{3+} , mostrando suas transições eletrônicas baseadas nos resultados desta pesquisa.....	126

Figura 6.18 – Resultados das micrografias MET e EDS da amostra de vidro borosilicato dopada com nitrato de prata e tratada termicamente a 300°C por uma hora (B3). Mostrando duas regiões distintas: (A) Amostra B3 e (B) Amostra B3	128
Figura 6.19 – Resultado da micrografia MET e EDS da amostra de vidro borosilicato dopada com nitrato de prata e tratada termicamente a 300°C por uma hora (B3). Mostrando a região (C) Amostra B3	129
Figura 6.20 – Resultado da micrografia MET e EDS da amostra de vidro borosilicato dopada com nitrato de prata e tratada termicamente a 400°C por uma hora (B5). Mostrando a região (A) Amostra B5	130
Figura 6.21 – Resultados das micrografias MET e EDS da amostra de vidro borosilicato dopada com nitrato de prata e tratada termicamente a 400°C por uma hora (B5). Mostrando duas regiões distintas: (B) Amostra B5 e (C) Amostra B5	131

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Estudos e desenvolvimentos dos materiais vítreos entre 1765 até 2011 ...	21 e 22
Tabela 2.2 - Definição de vidros proposta por diferentes autores [4, 20, 84]	23
Tabela 2.3 - Disposição geométrica devido ao índice de coordenação e a razão entre R_c/R_a [57]	25
Tabela 2.4 - Classificação dos Óxidos segundo Zachariassen [94]	31
Tabela 2.5 - Funções características dos principais óxidos constituintes dos vidros [56].....	37
Tabela 3.1 - Configuração eletrônica dos elementos lantanídeos, onde o uso dos colchetes serve para representar a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente [58, 66, 77]	46
Tabela 3.2 - Configuração dos números quânticos magnéticos do orbital 4f e dos termos espectrais do estado fundamental dos lantanídeos trivalentes [41]	50
Tabela 3.3 - – Distribuição eletrônica do érbio na forma de átomos e na forma de íons trivalentes	56
Tabela 5.1 - Reagentes químicos precursores utilizados nesse trabalho	70
Tabela 5.2 - Composições das amostras BSP (vidro borossilicato puro), BSDEr (vidro borossilicato dopado com érbio) e BSDAg (vidro borossilicato dopado com prata).....	72
Tabela 5.3 - Tratamentos térmicos realizados em diferentes temperaturas.....	77
Tabela 5.4 - Parâmetros usados durante a medida de absorvância das amostras (Perkin-Elmer modelo λ - 9)	96
Tabela 6.1 - Eventos térmicos mais importantes do vidro BSP	101
Tabela 6.2 - Comprimento de onda versus índice de refração medido para a amostra de vidro borossilicato pura e sem tratamento térmico	103
Tabela 6.3 - Comprimento de onda versus índice de refração medido para as amostras de vidro borossilicato dopadas com nitrato de prata com ou sem tratamento térmico	104
Tabela 6.4 – Comprimento de onda versus índice de refração medido das amostras de vidro borossilicato dopadas com íons de érbio com ou sem tratamento térmico.....	104
Tabela 6.5 - Valores das densidades ρ (g/cm^3) para as amostras de vidro borosilicatos: (A) pura, (B1 a B6) dopada com prata e (C1 a C3) dopada com érbio.....	107
Tabela 6.6 - Valores da intensidade dos picos de absorção das amostras de vidro borossilicato dopadas com prata ou sem ou com tratamento térmico	119
Tabela 6.7 - Correlação entre os tamanhos das nanopartículas de prata e o comprimento de onda na análise por espectroscopia de absorção [82]	120
Tabela 6.8 – Comprimentos de onda das bandas de absorção e suas respectivas transições obtidas a partir de dados da literatura [16, 85]	122

Tabela 6.9 – Comprimentos de onda das bandas de absorção e suas respectivas transições para a amostra C1	122
Tabela 6.10 – Comprimentos de onda das bandas de absorção e suas respectivas transições para a amostra C2	123
Tabela 6.11 – Parâmetros utilizados para a obtenção dos espectros de EDS da amostra B3	129
Tabela 6.12 – Parâmetros utilizados para a obtenção dos espectros de EDS da amostra B5	132

Lista de Abreviaturas e Siglas

AO	Absorção Óptica
ATD	Análise Térmica Diferencial
BO	Bridging Oxygen
BSDAg	Vidro Borosilicato Dopado com Nitrato de Prata
BSDEr	Vidro Borosilicato Dopado com Íons de Érbio
BSP	Vidro Borosilicato Puro
CePOF	Centro de Pesquisas em Óptica e Fotônica
CPV – UFJF	Centro de Pesquisa em Vidros da UFJF
EDS	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva
IRL	Índice de Refração Linear
IR	Infravermelho
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
J	Momento Angular Total
L	Número Quântico Angular
MD	Medida de Densidade
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
NBO	Non - Bridging Oxygen
PPM	Parte por Milhão
SPR	Ressonância de Plasmons de Superfície
S	Número Quântico de Spin
TE	Ondas Transversais Elétricas
TM	Ondas Transversais Magnéticas
TR ³⁺	Íons Terras Raras Trivalentes
UV	Ultravioleta
VIS	Visível

Lista de Símbolos

A	Densidade Óptica ou Absorbância
A_E	Coefficiente de Absorção Óptica
C_1	Concentração do Material Absorvedor
H_{cf}	Hamiltoniana do Campo Cristalino
$H_{ion\ livre}$	Hamiltoniana do Íon Livre em Um Sólido Cristalino
H_{rc}	Hamiltoniana que Representa a Interação Coulombiana
H_{so}	Hamiltoniana que Representa o Acoplamento Spin – Órbita
I	Intensidade Transmitida
I_E	Intensidade do Feixe Emitido
I_0	Intensidade Incidente
I_R	Intensidade Refletida em Direção Oposta ao Feixe Incidente
I_S	Intensidade do Feixe Espalhado
I_T	Intensidade do Feixe Transmitido
K_H	Parâmetro de Hruby
n_p	Índice de Refração do Prisma
n_v	Índice de Refração da Amostra
Pa	Pascal
R_a	Raio dos Ânions
R_c	Raios dos Cátions
R_o	Raios dos Ânions dos Íons do Oxigênio R_o
T_c	Temperatura de Máximo de Cristalização
T_f	Temperatura de Início de Fusão
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
T_l	Temperatura de Final de Fusão
T_x	Temperatura de Início da Cristalização
X	Espessura da Amostra
α	Coefficiente de Expansão Térmica Linear
θ_i	Ângulo de Incidência

Sumário

Capítulo 1 - Introdução	17
Capítulo 2 - Vidros	20
2.1 Introdução	20
2.2 Histórico	20
2.3 Definição	23
2.4 Critérios para a Formação dos Vidros	25
2.4.1 Coordenação Iônica	25
2.4.2 Teoria Estrutural	26
2.4.3 Teoria Cinética	32
2.5 Transições Vítreas	33
2.6 Propriedades dos Materiais Vítreos	36
2.7 Vidros Borosilicatos	38
2.7.1 Vidros Borosilicatos Alcalinos	40
2.7.2 Anomalia do Óxido de Boro.....	42
Capítulo 3 - Terras Raras	43
3.1 Introdução	43
3.2 Histórico	43
3.3 Propriedades Gerais	45
3.4 Estruturas Eletrônicas	47
3.5 Regras de Seleção para os Termos Espectrais	49
3.6 Transferência de Energia	51
3.6.1 Interações Íon –Íon	51
3.6.2 Processo de Relaxação Cruzada	52
3.6.3 Processo de Conversão Ascendente	53
3.7 Propriedades Espectroscópicas dos Íons Terras Raras Trivalentes (TR^{+3})	54
3.8 Terra Rara: Érbio	56
3.8.1 Conversão Ascendente do Íon Er^{3+}	58
3.8.2 Concentração dos íons de Er^{3+} no Material Hospedeiro	60
Capítulo 4 - Nanopartículas de Prata	61
4.1 Introdução	61
4.2 Histórico	61
4.3 Nanopartículas Metálicas em Vidros.....	62

4.4 Ressonâncias do <i>Plasmon</i> Superficial (RPS)	63
4.5 Nucleações das Nanopartículas de Prata	66
4.6 Vidros Contendo Nanopartículas e Íons Terras Raras	68
Capítulo 5 - Metodologia	70
5.1 Considerações Iniciais	70
5.2 Técnicas de Caracterização das Amostras	78
5.2.1 Análise Térmica Diferencial (ATD)	78
5.2.2 Medidas de Densidade (MD).....	82
5.2.3 Medidas do Índice de Refração Linear (IRL)	87
5.2.4 Medidas de Absorção Óptica (AO)	91
5.2.4.1 Lei de Beer	92
5.2.4.2 Lei de Lambert-Beer	93
5.2.4.1 Medidas de AO Utilizando o Espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo λ -9	93
5.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	97
5.2.5.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	99
Capítulo 6 - Resultados e Discussões.....	101
6.1 Introdução.....	101
6.2 Resultado da Medida de Análise Térmica Diferencial (ATD).....	101
6.3 Resultados das Medidas do Índice de Refração Linear (IRL).....	103
6.4 Resultados das Medidas de Densidade (MD).....	107
6.5 Resultados das Medidas de Absorção Óptica (AO)	111
6.5.1 Resultado da Medida de AO para a Amostra sem Dopante e Tratamento Térmico ..	111
6.5.2 Resultados das Medidas de AO para as Amostras Dopadas com Nitrato de Prata	112
6.5.3 Resultados das Medidas de AO para a Amostra Dopada com Íons de Érbio.....	121
6.6 Resultados da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) Combinada com a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	127
Capítulo 7 – Conclusão	133
Capítulo 8 – Perspectivas Futuras	135
Capítulo 9 – Referências Bibliográficas.....	136

Capítulo 1- Introdução

O vidro hoje é considerado um dos materiais mais presentes e importantes no cotidiano. Para isto basta olhar os objetos ao redor, para perceber que há um número grande de aplicações. Como forma de ilustrar esta afirmação segue os seguintes exemplos: janelas, lâmpadas, lustres, espelhos, vidros de relógios, objetos de decoração, utensílios de cozinha, recipientes, equipamentos eletro-eletrônicos, iluminação pública, vitrines, edifícios, entre outros. Por ser um material tão comum é difícil notar a sua presença e principalmente a sua importância na vida das pessoas [90].

Devido às inúmeras utilidades, nos últimos anos o vidro acabou despertando grande interesse aos pesquisadores. No período anterior à segunda guerra mundial, os vidros mais utilizados, eram os de silicato e os de boratos, no entanto com o decorrer dos anos, novas composições foram sendo criadas, assim o vidro que não possuía o mesmo papel que nos dias atuais acabou ganhando grande destaque na sociedade [7].

Alguns vidros podem ser utilizados em temperaturas extremas, enquanto outros só têm utilidade porque se fundem a baixas temperaturas. Algumas peças conservam suas formas mesmo quando submetidas à mudanças extremas de temperatura, outras podem conduzir ou bloquear a luz. Os vidros podem ter diversos graus de resistência mecânica, ser densos ou leves, impermeáveis ou porosos. Em suas muitas finalidades, eles podem filtrar, conter, transmitir ou resistir às radiações eletromagnéticas pertencentes a quase todas as faixas do espectro [2].

As propriedades dos materiais são impostas pelo tipo de ligação interatômica, pela microestrutura e pelos defeitos. Devido à quase infinita, faixa de composição química dos vidros, estes apresentam uma ampla variação das propriedades mecânicas, ópticas, térmicas, elétricas e químicas [2].

O estudo de vidros contendo nanopartículas dopados com íons terras-raras é de grande importância nos dias atuais, devido ao vasto campo de aplicações, tais como a fabricação de fibras ópticas, de lasers, na medicina, entre outros [56].

Ultimamente os vidros ópticos têm despertado grande interesse entre os pesquisadores, sendo muitas vezes empregados como material para fibras ópticas e na óptica não linear, onde este último trata-se de fenômenos ou propriedades ópticas não lineares no sentido de que eles ocorrem quando o meio material submetido a um campo eletromagnético que depende não linearmente com a intensidade do campo, assim um

exemplo de uma fonte de luz suficientemente intensa que pode causar uma não linearidade em um material destaca-se o laser [55,77]. Com a evolução das comunicações obtidas por meio de dispositivos ópticos, os esforços concentraram-se no estudo de novos materiais que são modificados buscando melhorar suas propriedades [86].

Baseando-se nas inúmeras aplicabilidades tecnológicas existentes descritas e nas inúmeras que ainda podem ser adquiridas ou aprimoradas é que optou-se nesse trabalho por pesquisar os vidros borosilicatos. Pois, devido à sua forma estrutural estes vidros possuem uma grande resistência a choques térmicos, uma boa durabilidade química e uma excelente resistividade elétrica se comparados com os demais vidros existentes hoje no mercado, como silicatos, teluritos, fosfatos e boratos.

Assim baseando-se nestas importantes características estruturais, físicas, químicas e também na diversidade de aplicações optou-se nesta pesquisa pela síntese e caracterização dos vidros borosilicatos puros ou dopados com íons terras raras de érbio ou dopados com nitrato de prata. Onde as características desejadas descritas acima são facilmente alcançadas quando o dopante é inserido na matriz vítrea.

Logo o objetivo do trabalho foi de estudar as principais propriedades ópticas e estruturais do vidro borosilicato e de como os íons emissores, as nanopartículas metálicas ou ambos se comportam quando estes se encontram inseridos nelas, ou seja, de comprovar que a inserção dos dopantes nas matrizes vítreas de borosilicato modifica tanto as suas propriedades ópticas quanto estruturais a fim de torná-los adequados para aplicações: ópticas, em meio ativo para lasers de estado sólido e em fibras ópticas.

As atividades deste trabalho se iniciaram com um estudo detalhado da literatura pertinente, com o objetivo de escolher o material vítreo que pudesse ser produzido e caracterizado com as técnicas disponíveis nos laboratórios da UFJF ou nas instituições colaboradoras.

Após a escolha do vidro borosilicato o trabalho foi direcionado para o processo de síntese e se resume em:

- ✓ Cálculos estequiométricos.
- ✓ Determinação da temperatura de fusão.
- ✓ Escolha dos reagentes com alto grau de pureza.
- ✓ Síntese das amostras.
- ✓ Polimentos adequados.

- ✓ Determinação de tratamentos térmicos próximos à T_g .

Após essa fase a pesquisa consistiu na aplicação de técnicas que comprovassem tanto as propriedades ópticas quanto as estruturais e espectroscópicas dos vidros borossilicatos. As técnicas usadas foram:

- ✓ Análise térmica diferencial.
- ✓ Medida de densidade.
- ✓ Medida do índice de refração linear.
- ✓ Absorção óptica.
- ✓ Microscopia eletrônica de transmissão.

Deve-se enfatizar que atualmente não existem registros nas literaturas pertinentes ou pesquisas que sintetizam ou estudam os vidros borossilicatos dopados com íons de érbio ou dopados com nitrato de prata. Logo, os materiais vítreos apresentados neste trabalho são, portanto inéditos.

Capítulo 2 - Vidros

2.1 Introdução

Neste capítulo será realizada uma discussão teórica sobre os materiais vítreos, onde este se dividirá em duas partes distintas, mais que no todo uma complementar a outra. Assim na primeira parte deste capítulo será apresentado um breve histórico sobre a origem, a evolução, os critérios necessários para a sua formação e as importantes propriedades dos materiais vítreos. Já na segunda e última parte será apresentada a matriz vítrea utilizada nesta pesquisa: o vidro borosilicato. Expondo o porquê de utilizá-lo, como este é definido estruturalmente e o que ocorre ao se adicionar óxidos alcalinos em excesso (anomalia do óxido de boro) ou não na estrutura do vidro borosilicato.

2.2 Histórico

O termo vidro vem do latim *vitrum*, que constitui um fascinante grupo de materiais intrigantes, tanto do ponto de vista fundamental quanto de suas aplicações. Na história, estão entre os materiais mais antigos já estudados, contudo, o conhecimento de sua estrutura ainda não é completo.

Baseando-se em análises arqueológicas acredita-se que o homem primitivo usava objetos fabricados com vidros naturais, as *obsidianas*, para a defesa aos ataques de outros animais e para a caça. Esses vidros são formados quando alguns tipos de rochas se fundem a elevadas temperaturas e, em seguida, sofrem a solidificação típica de erupções vulcânicas [86].

Imagina-se que os primeiros objetos de vidro fabricados pelo homem, utilizando as *obsidianas*, tiveram sua confecção por volta de 7000 a.C. e foram encontrados no Egito e na Mesopotâmia [86].

Mas a obtenção dos vidros é atribuída aos fenícios, que ao improvisarem fogões sobre a areia da praia observaram que, passado algum tempo sob o fogo vivo, escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente. Acredita-se que os fenícios tenham dedicado muito tempo à reprodução de tal fenômeno, chegando a

desenvolver objetos utilizáveis. Para Shelby esse fenômeno ocorreu por causa da combinação de sal marinho (NaCl - cloreto de sódio), e talvez ossos (CaO - óxido de cálcio) usados juntamente com a madeira para fazer o fogo sobre a areia da praia (SiO - óxido de silício), próximo à água salgada do mar, reduzindo assim o ponto de fusão do óxido de silício, de tal modo que um vidro bruto e de baixa qualidade era formado [86].

Os vidros começaram a receber maior atenção por volta do século XVII com o desenvolvimento de instrumentos ópticos como o telescópio. Entretanto, a obtenção de vidros apropriados para fins ópticos era extremamente difícil e não seguia as necessidades específicas para a utilização em telescópios. A produção desses instrumentos dependia muito da sorte de alguma vidraria produzir um pedaço de vidro que tivesse qualidade óptica adequada [86].

Essa situação só mudou no século XIX quando Joseph Fraunhofer (1787-1826) e Carl Zeiss (1816-1888), trabalhando independentemente um do outro, iniciaram um trabalho combinando ciência e artesanato que permitiu bons resultados [86].

Nos tempos modernos também se destacaram como colaboradores, o cientista e industrial alemão Otto Schott (1851-1935) e o professor da Universidade de JENA Ernst Abbe (1840-1905), que juntamente com Zeiss promoveram grandes avanços no desenvolvimento da óptica e da ciência dos vidros [86].

A Tabela 2.1 apresenta os principais estudos e desenvolvimentos dos materiais vítreos a partir do ano de 1765 até 2011.

Tabela 2.1 – Estudos e Desenvolvimentos dos Materiais Vítreos entre 1765 e 2011.

Data	Estudos e Desenvolvimentos
1765	Início da produção do vidro cristal (Silicato de Chumbo) [90];
1787	Utilização de aparelhos de vidro para o estudo das propriedades físicas dos gases: Lei de Boyle e Charles [90];
1800	Revolução industrial abre uma nova era na fabricação de vidros. Matérias- primas sintéticas são usadas pela primeira vez. Vidros com propriedades controladas passam a ser disponíveis [90];
1840	Siemens desenvolve fornos, que são construídos com refratários resistentes a altas temperaturas, para a produção de vidro em grande escala; produção de recipiente e de vidro plano [90];
1863	O processo de obtenção de carbonato de sódio (“Solvay”) reduziu dramaticamente o preço da principal matéria- prima para a fabricação de vidros de sódio; Vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss. A Universidade de Jena, na Alemanha, torna-se o maior centro de ciência e engenharia do vidro. A química do vidro esta no início [90];
1876	Bauch e Lomb Optical Company é fundada em Rochester, Nova York. Tem início a fabricação de lentes e outros componentes ópticos [90];
1881	Primeiros estudos sobre as propriedades e composições dos vidros para a construção de instrumentos ópticos, tais como o microscópico [90];

1884	Otto Schott, Ernst Abbe e Carl e Roderich Zeiss juntos fundam o Laboratório de Tecnologia do vidro Schott & Associates em Jena na Alemanha[83];
1887/ 1893	Invenção do vidro borossilicato em que este é quimicamente resistente e capaz de suportar mudanças imediatas de temperatura [83];
1894	Fabricação em larga escala de discos ópticos de até 140 cm de diâmetro para telescópios astronômicos [83];
1895	Cilindros extremamente duráveis feitos de vidro de borossilicato ajuda a iluminação incandescente atingir o seu avanço [83];
1908	Tubos de vidros para ampolas farmacêuticas, começam a ser usadas a partir de 1911 pela marca Fiolax® [83];
1911	Schott se torna fabricante mundial de vidros especializadas ao adotar tanques de fusão contínua, onde estes funcionam sem interrupções desde a partida até a parada para a reparação [83];
1914	Vidros planos são utilizados na indústria de eletrodomésticos [83];
1915	A Universidade de Sheffield, na Inglaterra funda o Departamento de Tecnologia do vidro, hoje chamado de Centro de Pesquisa do Vidro (http://www.shef.ac.uk/materials/research/centres/glass) [90];
1918	São lançados no mercado vidros resistentes ao calor que são comercializados sob a marca Jena® Glass® a partir de 1921 [83];
1920	Griggith propõe a teoria que permite compreender a resistência dos bulbos de vidro, o que levou ao entendimento e ao aperfeiçoamento da resistência dos vidros [90];
1926	Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de bulbos e invólucros de vidro em grande escala (1000 peças/minuto) [90];
1932	Em 1932 Zachariasen publica seu famoso trabalho: <i>The Atomic Arrangement in Glasses</i> no vol.54, no <i>Journal of American Chemical Society</i> (que explica a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros) [90];
1935	Produção manual de lâmpadas de televisão [83];
1939	É criado um tipo de vidro-metal utilizado em vedações em eletrotécnica [83];
1950-1960	A companhia americana Ford Motor Co cria o sistema de prensagem com cilindros, no qual o vidro fundido era alimentado continuamente entre os cilindros e em seguida eram desgastados e polidos [23,90]
1970	A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal da transmissão[95] ;
1984	Marcel, Michel Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros fluoretos em Rennes, na França [94].
1989	Início da Ciência e tecnologia dos vidros para a óptica eletrônica [95];
1991	Utilização de sensores de qualidade nas indústrias vítreas [95];
2002	As vitrocerâmicas da Schott Ceran® utilizadas para cozinhar possuem superfícies produzidas sem metais pesados como o arsênio e o antimônio [83];
2003	Coleção de publicações sobre a análise e a durabilidade química dos vidros silicatos [95];
2006	Curso avançado ICG 2006: Força do vidro fundamentos e procedimentos de ensaio [95];
2009	Schott se torna um grupo de multinacionais com base tecnológica que possui fábricas e filiais de vendas em mais de 40 países [83];
2011	Os pesquisadores da UFSCar desenvolveram um novo material para produção de placas de fogões elétricos que substituem os tradicionais queimadores a gás [95].

2.3 Definição

As primeiras pesquisas sobre vidros foram realizadas por Michael Faraday, por volta de 1830, onde ele dedicou-se a estudar os fenômenos da eletrólise e da condutividade de fusão de várias composições vítreas. Assim ele definiu os vidros como sendo materiais mais parecidos com uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si. Isto ocorreu porque na época as definições sobre vidros baseavam-se no conceito da viscosidade dos sólidos, isso porque até então, eles eram preparados unicamente pelo processo de fusão e resfriamento. Logo, o vidro foi definido como “um material formado pelo líquido normal (ou fundido), o qual exhibe mudanças contínuas em qualquer temperatura, tornando-se mais ou menos rígido através de um aumento progressivo da viscosidade, acompanhado da redução da temperatura do fundido [90].

Nos dias atuais encontra-se na literatura inúmeras definições para a substância vítrea ou estado vítreo, algumas estão descritas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Definição de vidros proposta por diferentes autores.

Autor	Ano	Definição
Elliott [4]	1990	“Vidros são materiais amorfos, que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfos e sólidos não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exhibe uma transição vítrea”.
Zarzycki [4]	1991	“Vidro é um sólido não-cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea”.
Varshneya [4]	1994	“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido não-cristalino ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X”.
Doremus [20]	1994	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreas e amorfas”.
Shelby [84]	1997	“Vidro é um sólido amorfo, com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro”.

Mesmo com algumas diferenças entre as definições acima, todas parecem concordar que:

Pode-se definir um vidro, como sendo uma substância vítrea ou um estado vítreo, um material formado a partir do resfriamento do estado líquido sem mudança descontínua de volume e que se torna mais ou menos rígido através do aumento progressivo de sua viscosidade. Assim, um vidro é definido como um sólido não-cristalino que apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g), estrutura amorfa e que se encontra no estado metaestável ou estado de não equilíbrio, além disto, possuem também propriedades típicas dos líquidos, como a ausência de uma ordenação cristalina de longo alcance [13].

2.4 Critérios para Formação dos Vidros

2.4.1 Coordenação Iônica

A coordenação iônica propõe os seguintes conceitos [9,57]:

- Em uma rede cristalina ou retículo vítreo cada íon positivo é cercado de um determinado número de ânions formando um conjunto denominado de poliedro de coordenação.
- Um cristal deve ser eletricamente neutro, ou seja, todas as cargas positivas dos cátions devem ser equilibradas por um número igual de cargas negativas dos ânions.
- O tamanho relativo dos cátions e íons refere-se aos raios dos cátions (R_c) e dos ânions (R_a). Como os raios dos cátions em geral são menores que os raios dos ânions, tem-se o quociente:

$$\frac{R_c}{R_a} < 1 \quad (2.1)$$

Assim cada cátion prefere ter ao seu redor tantos ânions vizinhos mais próximos quanto for possível. Os ânions também preferem um número máximo de cátions como vizinhos mais próximos e as estruturas dos materiais se formam quando ânions que rodeiam um cátion estão todos em contato com o cátion.

Na Tabela 2.3 vê-se uma ilustração de como todos os conceitos apresentados acima estão correlacionados.

Tabela 2.3 – Disposição geométrica devido ao índice de coordenação e a razão entre R_c/R_a [57].

Índice de coordenação	Disposição Geométrica	R_c/R_a
3	Triangular	0.155
4	Tetraédrica	0.225
6	Octaédrica	0.414
8	Cúbica	0.732
12	Icosaédrica	0.902

2.4.2 Teoria Estrutural

Algumas das primeiras teorias para explicar a formação do vidro surgiram a partir do século XX, onde poucos vidros que não fossem a base de sílica eram conhecidos [58]. Dentre estas umas das primeiras e a mais simples foi baseada nas observações de Goldschmidt que correlaciona a capacidade de formar vidro com a razão dos raios iônicos do cátion e do oxigênio:

$$\frac{R_c}{R_o}$$

(para a teoria de Goldschmidt foi analisado os raios dos ânions dos íons do oxigênio, onde ocorreu a troca de R_o por R_a), para óxidos com fórmulas estequiométricas do tipo R_mO_n , que eram facilmente formados quando a razão entre o raio iônico do cátion, R , e do íon oxigênio, O , se encontram na faixa entre 0,2 e 0,4 [94].

Este intervalo da razão dos raios iônicos, em geral, corresponde a um arranjo tetraédrico ou triangular de átomos de oxigênio em torno do átomo conforme se pode observar na Figura 2.1 que mostra a razão entre os raios iônicos e os tipos de poliedros de coordenação correspondente.

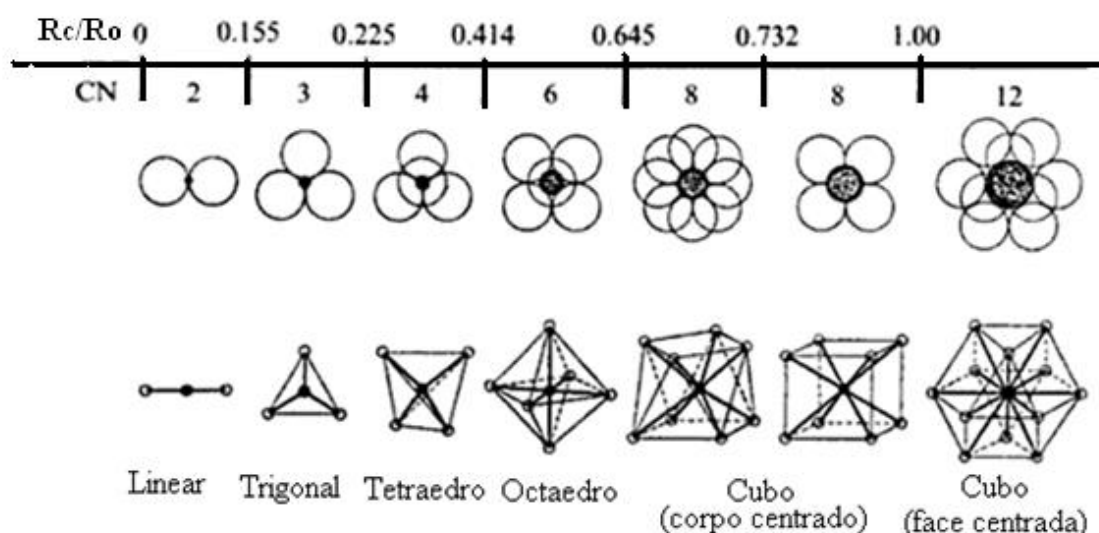


Figura 2.1: Poliedros de coordenação de acordo com a razão dos raios do cátion e do íon oxigênio R_c/R_o [99].

Uma vez que as razões nesta faixa tendem a produzir cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, em uma configuração tetraédrica – característica comum a todos os vidros conhecidos àquela época, Goldschmidt acreditava que apenas vidros com esta configuração pudessem ser formados durante o resfriamento (choque térmico) [90]. Contudo, o critério proposto por Goldschmidt, não se mostrou satisfatório, pois não se pode dizer que qualquer óxido com uma razão de raio em torno do intervalo citado anteriormente seja capaz de formar vidro [90].

Mais tarde, em 1932, Zachariasen [94] buscando explicar e entender a estrutura dos vidros publicou o artigo *The Atomic Arrangement in Glass* (O Arranjo Atômico em Vidros), onde estendeu as idéias de Goldschmidt, procurando explicar o porquê de certas coordenações (número de oxigênios ao redor do cátion R) favoreciam a formação vítrea de vidros óxidos. Em uma de suas considerações ele assumiu que os átomos nos vidros são mantidos juntos pelas mesmas forças que em um cristal, oscilando sobre as posições de equilíbrio definidas e, como nos cristais, se estendem numa estrutura de rede tridimensional, porém com ausência de periodicidade e simetria [94].

Zachariassen ao comparar o vidro com um sólido cristalino percebeu que suas propriedades mecânicas e densidade eram semelhantes, logo supôs que ambos os tipos de materiais deveriam ser constituídos pelas mesmas unidades estruturais e as forças de ligação que unem os elementos químicos devem ser similares. Portanto, assim como em um cristal, os vidros se estendem em uma estrutura de redes tridimensionais, porém sem a existência de uma rigorosa organização geométrica conduzindo à idéia de um extenso retículo desordenado ou ao acaso, na qual os átomos se dispõem sem periodicidade e simetria [58,94], conforme se pode observar na Figura 2.2 onde se tem a representação esquemática da estrutura de um cristal e de um vidro.

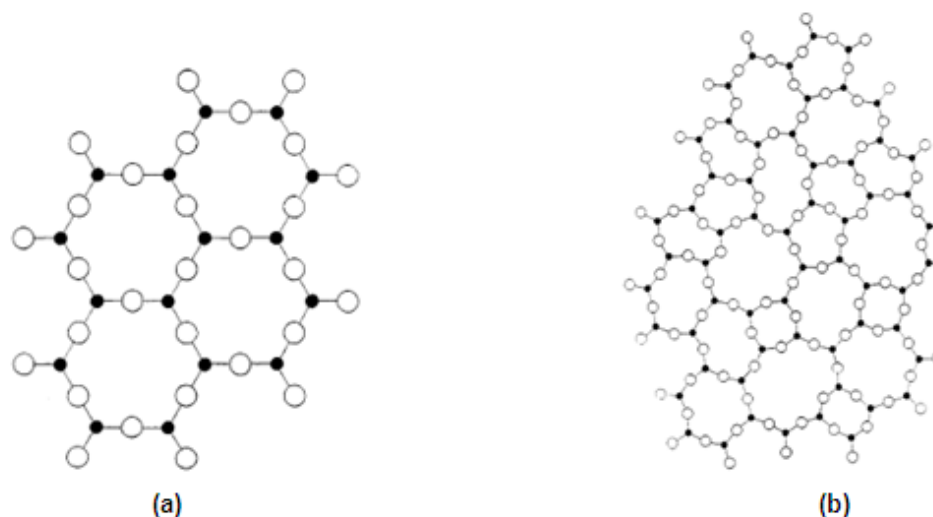


Figura 2.2 – Representação esquemática bidimensional da estrutura de: (a) um composto cristalino simétrico e periódico; (b) da forma vítrea do mesmo composto, mas com a ausência de simetria e periodicidade [94].

Além disso, ele também considerou que a estrutura poderia ser analisada em termos dos poliedros de coordenação, onde para os óxidos cristalinos os poliedros podem ter arestas, vértices ou faces em comum [58]. Logo Zachariassen considerou que os poliedros de coordenação (triangulares, tetraédricos ou octaédricos) encontrados nos cristais também podiam ser visto nos vidros, mas nestes as orientações relativas dos poliedros deveriam ser variáveis [94], conforme se pode observar na Figura 2.3.

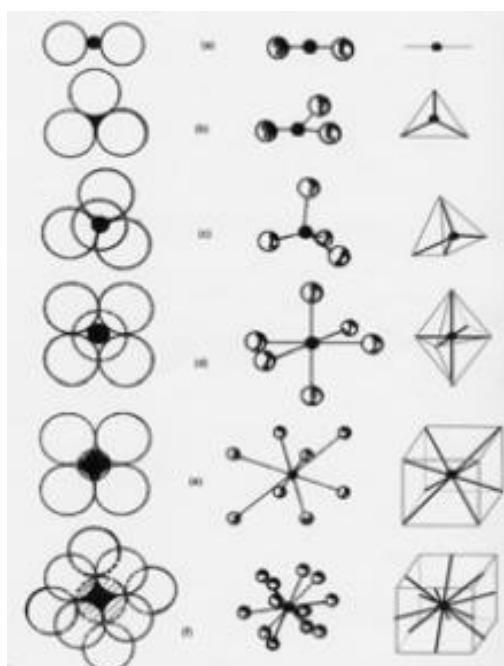


Figura 2.3 - Estruturas de poliedros de coordenação [30].

Para que se possa obter um óxido do tipo: A_mO_n , Zachariassen ao contrário de Goldschmidt usa o índice A em vez de R na fórmula geral, e propõe um conjunto de regras, definidas a seguir e que serão utilizadas neste trabalho [94]:

1. Cada íon de oxigênio deve estar ligado a não mais do que dois cátions (Átomos A).
2. O número de coordenação dos íons oxigênio em torno do cátion central deve ser maior ou igual a 4.
3. Os poliedros de oxigênio são ligados uns aos outros pelos vértices e não pelas arestas.
4. Pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados (o que dá um caráter tridimensional à rede).

Ainda no presente artigo ele, generalizou suas regras para os vidros óxidos em geral, acrescentando que um vidro óxido (complexo) pode ser formado se.

5. Na amostra existir uma alta porcentagem de cátions circundados por oxigênios tetraedros ou triângulos.
6. Os tetraedros ou triângulos compartilharm apenas vértices entre si.
7. Alguns átomos de oxigênio se ligam a apenas dois cátions da rede e não formam ligações com outros cátions.

A partir dessas regras de Zachariassen concluiu-se que os cristais do tipo AO e A_2O não são capazes de formar vidros, pois nos óxidos do tipo AO a relação entre seus átomos exigiria um compartilhamento de arestas entre suas unidades elementares, o que daria lugar a uma estrutura rígida e, por conseguinte regular e periódica do tipo cristalina [94]. Na Figura 2.4 é apresentada uma rede bidimensional de um cristal do tipo AO, na qual três átomos de oxigênio são rodeados por três átomos A e vice-versa. A disposição de seus átomos impede a distorção reticular necessária para a formação de um material vítreo [94].

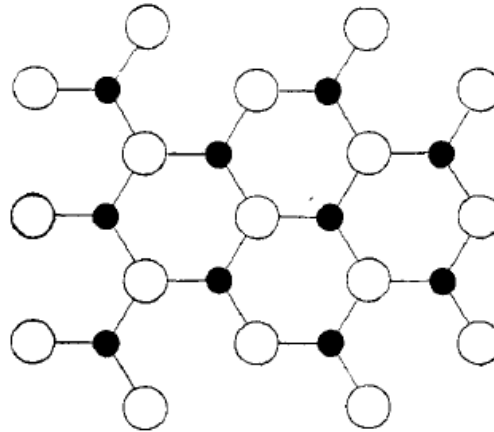


Figura 2.4: Representação bidimensional da estrutura cristalina de um composto do tipo AO. Onde A é representado pelo círculo de cor preta e o O é representado pelo círculo transparente [94].

A partir da sua teoria novos termos foram introduzidos para designar os óxidos que participam da estrutura vítrea, e eles são:

- **Formadores de Retículo ou rede:** são os responsáveis pela formação do retículo assim seus óxidos formadores tornam-se capazes de formar vidros, seja de forma isolada ou em conjunto com um ou mais óxidos modificadores. Assim se o elemento formador da estrutura vítrea apresentar-se coordenado através de ligações com forte caráter covalente (que é um tipo de ligação química caracterizada pelo compartilhamento de um ou mais pares de elétrons entre átomos, causando uma atração mútua entre eles, que mantêm a molécula resultante unida [24]), além de certo caráter iônico (que é um tipo de ligação química baseada na atração eletrostática entre dois íons carregados com cargas opostas. Na formação da ligação iônica, um metal doa um elétron, devido à sua baixa eletronegatividade formando um íon positivo ou cátion [25]), com um número definido de átomos de oxigênio, que podem estabelecer pontes com outros elementos formadores ou não. Os átomos de oxigênio que estabelecem pontes são denominados oxigênios intermediários ou oxigênios pontes (BO – *Bridging Oxygen*) e os que não estabelecem pontes com outras estruturas formadoras da rede são chamados de oxigênios não intermediários ou não pontes (NBO – *Non-Bridging Oxygen*) [34,56].

- **Modificadores de Rede ou Retículo:** encontram-se nos grupos dos metais alcalinos, alcalinos terrosos e de transição, atuando nas estruturas vítreas mais complexas com a função de romper ou “amolecer” a estrutura do vidro devido à criação dos *Non-Bridging-Oxygens* (NBO`s) ou oxigênios não-pontes, de modo que após a fusão dos componentes a taxa de resfriamento é arranjada conforme a viscosidade aumentando a temperatura de fusão e impedindo a mobilidade dos átomos, evitando assim que a cristalização ocorra [2, 56, 72].
- **Intermediários:** entre os cátions formadores e modificadores, encontram-se os cátions intermediários, como o Al. Os cátions intermediários podem agir como formadores de retículo, como por exemplo, o Al_2O_3 no retículo de SiO_2 , que forma AlO_4 devido à uma ligação química mais estável com o oxigênio, aumentando a viscosidade do meio e podendo agir como modificadores quando o meio for favorável [56].

A Tabela 2.4 mostra exemplos de óxidos que desempenham o papel de formadores, modificadores ou intermediários.

Tabela 2.4 – Classificação dos Óxidos segundo Zachariassen [94].

Formadores de vidro	Modificadores	Intermediários
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
GeO_2	BaO	ZnO
B_2O_3	CaO	TiO_2
P_2O_5	K_2O	PbO
As_2O_3	Na_2O	CdO
As_2O_5		
V_2O_5		

2.4.3 Teoria Cinética

Do ponto de vista cinético, a formação do material vítreo pode ser entendida como uma medida da resistência do sistema em sofrer cristalização durante a fusão do material. Assim pode-se considerar que os vidros se encontram numa fase amorfa, devido a não formação de cristais, sendo assim a formação do material vítreo pode ser considerada como uma competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento. Onde a cristalização se refere à combinação de dois processos: nucleação e crescimento [90].

A etapa de nucleação tem lugar quando o sistema começa a se ordenar em alguns pontos, chamados núcleos. Na verdade as duas etapas podem ocorrer simultaneamente, mas são distintas com relação à lei das velocidades que obedecem. A etapa da nucleação é muito importante, pois se não houver núcleos presentes a cristalização nunca ocorrerá [90].

Por outro lado, o impedimento do crescimento pode ocasionar a formação de núcleos com tamanho muito reduzido, a ponto de não serem detectados, mas ainda assim o material poderá ser considerado um vidro. Neste caso, as velocidades de nucleação e crescimento, juntamente com a taxa de resfriamento, determinam se um vidro pode ou não ser formado. Esta abordagem permite considerar os fatores que conduzem a baixas velocidades críticas de resfriamento, e de que forma tais fatores se correlacionam com as teorias estruturais, tratadas anteriormente [90].

2.5 Transições Vítreas

Para que ocorra a formação de um vidro é necessário resfriar um líquido suficientemente rápido de modo que não haja tempo para o mesmo cristalizar-se [99].

Durante o resfriamento deste líquido, sua viscosidade aumenta, até uma determinada faixa de temperatura onde ocorre uma redução na movimentação das moléculas, mas sem que haja a cristalização das mesmas, e é nesta fase que acontece a solidificação final do material vítreo. Nesta faixa de temperatura (do ponto E até o ponto F) onde ocorre este fenômeno recebe o nome de temperatura de transição vítrea (T_g), onde o líquido super-resfriado passa por mudanças em suas propriedades físicas e termodinâmicas [96].

Para compreender melhor o papel da temperatura de transição vítrea (T_g) é necessário analisar a evolução de uma variável termodinâmica em função da temperatura [99].

A Figura 2.5 mostra como ocorre a evolução da variável termodinâmica volume em função da temperatura para uma substância vitrificável.

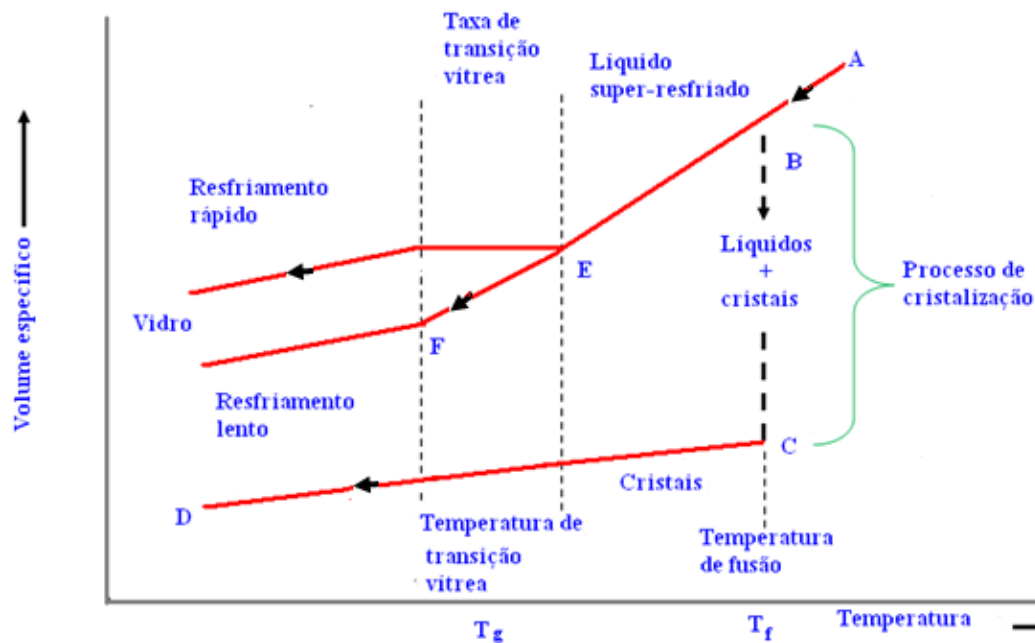


Figura 2.5 – Comportamento do volume específico em função da temperatura de um dado material a partir da fase líquida passando para a fase sólida [2,99].

Ao observar o gráfico da Figura 2.5, no ponto **A** nota-se que o material presente é o de um líquido estável, e à medida que seu resfriamento aumenta até a sua temperatura de fusão (ou solidificação) ele tende a se contrair (ponto **B**), pois quanto menor a temperatura menor será a agitação de suas moléculas, e uma mesma massa passará a ocupar um espaço cada vez menor, aumentando assim a sua densidade [2].

Assim na temperatura de fusão ocorre uma enorme redução de volume, pois as moléculas que antes estavam soltas, interagindo umas com as outras, que é uma característica do estado líquido, passam a se ordenar na forma de cristais. Logo se pode definir um cristal como sendo um sólido constituído por arranjos ordenados de moléculas que se repetem em períodos regulares [2].

O ponto definido como transição vítrea no gráfico mostrado anteriormente, mesmo sob uma pressão constante, varia com a taxa de resfriamento. Quando o resfriamento é rápido a tendência é um deslocamento da T_g para altas temperaturas, e o contrário acontece quando o material é resfriado mais lentamente. Por isso é mais apropriado considerar um intervalo de transição vítrea (T_g), ao invés de um ponto fixo T_g .

Na Figura 2.6, são representadas esquematicamente as moléculas de um material passando do estado líquido, desorganizado, para o estado sólido cristalino, organizado.

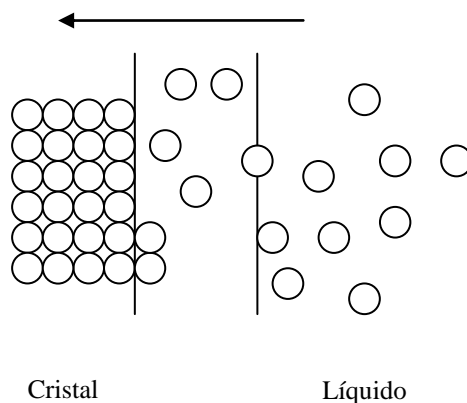


Figura 2.6 – Esquema das moléculas de um material passando do estado líquido, desorganizado, para o estado sólido cristalino, organizado [2].

No ponto **C** da Figura 2.5 a cristalização do material estará completa, mas se o mesmo continuar resfriando ocorrerá uma redução ainda maior no agitação das suas moléculas, que se traduzirá na diminuição do volume ou aumento da densidade.

Por isto a reta **CD** tem menor inclinação que a **AB**, pois no estado sólido os átomos arranjados na forma de cristais, possuem menor liberdade de movimentação [2].

Voltando ao ponto **B** da Figura 2.5 e resfriando o líquido muito rapidamente sem que haja tempo para que as moléculas se desloquem umas em relação às outras formando os cristais, seria obtido um líquido super-resfriado, onde a redução de volume só continuaria devido à diminuição do agitação térmico, mas sem a possibilidade de cristalização [2].

Sabe-se que a viscosidade do líquido aumenta muito com a diminuição da temperatura, assim no ponto **E** da Figura 2.5, onde o líquido apresenta a viscosidade e a aparência semelhantes à de um mel. Esta viscosidade alta é alcançada, caso não ocorra a possibilidade de qualquer movimentação das moléculas, umas em relação às outras [2].

A partir do ponto **E** embora o material continue com a característica de um líquido, isto é, suas moléculas orientadas ao acaso sem um arranjo definido, ele passa a se comportar de forma semelhante ao sólido cristalino. E a temperatura de transição vítrea será justamente neste ponto **E**. Logo abaixo dele o comportamento do material é de um sólido, ou seja, o vidro. Acima desse ponto o comportamento é de um líquido. Porém, na passagem por este ponto não há uma transformação como a cristalização que ocorre na temperatura de fusão [2].

Teoricamente então poderia-se dizer que é possível existir vidros de qualquer material, bastando que se esfriasse suficientemente rápido para tanto. Na prática, porém, os materiais que podem vir a constituir vidros são aqueles que possuem a característica de ter uma grande alteração de viscosidade com a mudança da temperatura [2].

2.6 Propriedades dos Materiais Vítreos

As propriedades dos vidros, assim como de todos os outros materiais, dependem de suas características estruturais. A estrutura por sua vez, é determinada principalmente pela composição química, e em menor escala também pela história térmica [2].

Assim abaixo estão descritas as propriedades mais importantes dos materiais vítreos [56]:

- **Fusibilidade:** o conhecimento do ponto de fusão de um sistema não é só útil para desenvolver vidros que formam fase líquida a baixas temperaturas, como também ajuda no desenvolvimento de vidros que não se modificam nas temperaturas em que o produto será usado.
- **Viscosidade:** controla o sucesso de diversos processos realizados a diferentes temperaturas. Como por exemplo a densidade.
- **Opacidade e brilho:** a aparência dos vidros depende da reflexão (determina o brilho), percentual de luz transmitida (determina a cor), profundidade, saturação e a fração de luz transmitida difusivamente (determina a opacidade). Sabe-se que o poder de opacidade depende do espalhamento da luz nas partículas ou núcleos, tornando-a assim diretamente dependente do tamanho, forma, concentração e índice de refração de um agente opacificante, e dentre estes os mais comuns são: óxido de zircônio, dióxido de titânio e óxido de cálcio e zinco a altas concentrações.
- **Dureza:** está relacionada com a resistência mecânica de um material e pode ser definida como a resistência de um corpo em ser penetrado por outro.
- **Temperatura de amolecimento:** é aquela na qual o vidro perde sua rigidez mecânica. Se esta for alta o vidro em questão não fundirá, não conseguindo assim fluir adequadamente sobre a peça.
- **Coefficiente de expansão térmica linear (α):** é determinado usando-se um dilatômetro na faixa de temperatura de 200 a 400 °C, e seus valores estão entre 30 e 70x10⁻⁷K⁻¹. Assim α têm relação com a composição do

vidro, logo quanto mais fortes forem às ligações, menos fundente será o vidro e menor será seu coeficiente de expansão térmica.

A Tabela 2.5 expõe as funções características dos principais óxidos que são usados como constituintes na maioria dos vidros.

Tabela 2.5 – Funções características dos principais óxidos constituintes dos vidros [56].

Óxidos	Funções	Principais Características
SiO ₂	Vitrificante	Principal constituinte na formação do vidro. Proporciona resistência química e elevada dureza, além de diminuir o coeficiente de expansão térmica do vidro.
PbO	Fudente Estabilizante	Diminui a temperatura de fusão e aumenta o brilho. Proporciona coloração e auxilia na obtenção de um baixo coeficiente de expansão térmica.
Na ₂ O	Fudente	Elevada atividade química; forte fundente.
Li ₂ O	Estabilizante	Aumenta a resistência a abrasão e a viscosidade, além de diminuir o coeficiente de expansão térmica.
Al ₂ O ₃	Estabilizante Devitrificante	Aumenta a resistência química e a dureza. Diminui o coeficiente de expansão térmica e atua como fundente em temperaturas superiores a 1100°C
CaO	Estabilizante Devitrificante	Possui as mesmas características do CaO, além de aumentar a viscosidade do vidro e reduzir a tensão superficial.
MgO	Estabilizante Devitrificante	Aumenta o brilho, a resistência química, a elasticidade e diminui o coeficiente de expansão térmica dos vidros.
ZnO	Estabilizante Devitrificante	Aumenta o brilho, a resistência química, a elasticidade e diminui o coeficiente de expansão térmica dos vidros.
TiO ₂	Opacificante Devitrificante	Melhora a resistência química e aumenta a resistência à abrasão.
ZrO ₂	Opacificante	Opacificante mais usado industrialmente e estabilizador de cores.

2.7 Vidros Borosilicatos

Para a realização desta pesquisa decidiu-se trabalhar com os vidros borosilicatos, obtidos a partir de uma combinação do dióxido de silício (SiO_2) e do óxido de boro (B_2O_3) [70].

Devido à sua forma estrutural os vidros borosilicatos fornecem um vasto campo de aplicações na indústria vidreira, indo desde os setores de equipamentos de laboratório ao de espelhos de telescópios [70].

Os vidros contendo o óxido de boro (B_2O_3) são obtidos pelo processo de desidratação do ácido bórico (H_3BO_3) a partir de uma temperatura entre 260°C e 270°C a uma pressão reduzida da ordem de 130 a 260 Pa. Então para se obter a remoção completa da água pelo aquecimento direto do H_3BO_3 a atmosfera deve ser controlável [28]. Assim a rede resultante do óxido de boro terá uma [12]:

- Viscosidade menor.
- Temperatura de fusão mais baixa.

No vidro B_2O_3 puro as unidades estruturais básicas são formadas exclusivamente por triângulos BO_3 , portanto os oxigênios desta estrutura formam pontes entre os dois átomos de boro [35,70]. Essas unidades são interconectadas pelos vértices através de oxigênios ligantes que darão origem a estruturas do tipo anel de boroxol (B_3O_6), cuja existência foi proposta por Goubeau e Keller, e são constituídas de triângulos planares de (BO_3), onde cada triângulo BO_3 é conectado a outro por meio de oxigênios ligantes ($\text{BO} - \text{Bridging Oxygen}$) formando um anel hexagonal plano como mostrado na Figura 2.7 [80].

Já no ano de 2009, utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear bidimensional rotacional que é uma técnica que se fundamenta basicamente na absorção ressonante de energia eletromagnética na faixa de frequências das ondas de rádio (RMN-BRO) do ^{11}B e na dinâmica molecular que realiza a simulação computacional da estrutura (DM) o pesquisador Hung e seus colaboradores determinaram os ângulos de ligação nos vidros B_2O_3 , e assim puderam demonstrar que os anéis (B_3O_6) nestes vidros consistiam de hexágonos planares, quase perfeitos predominantemente ligados pelas unidades (BO_3) [42].

Sabe-se que o ângulo formado pela ligação B–O–B no anel é de aproximadamente 120°C , como mostrado na Figura 2.8. Porém, deve se levar em conta que amostras com diferentes históricos térmicos podem apresentar diferentes ângulos de ligação e de distribuições [42].

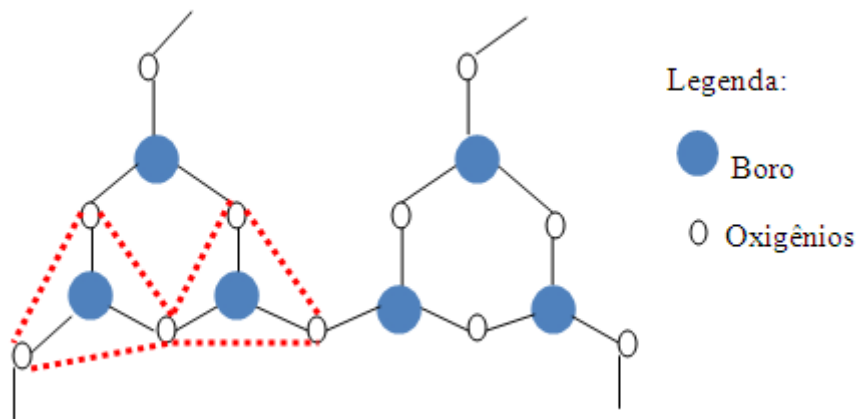


Figura 2.7– Configuração de dois grupos de boroxol ligados por uma ponte de oxigênio [12].

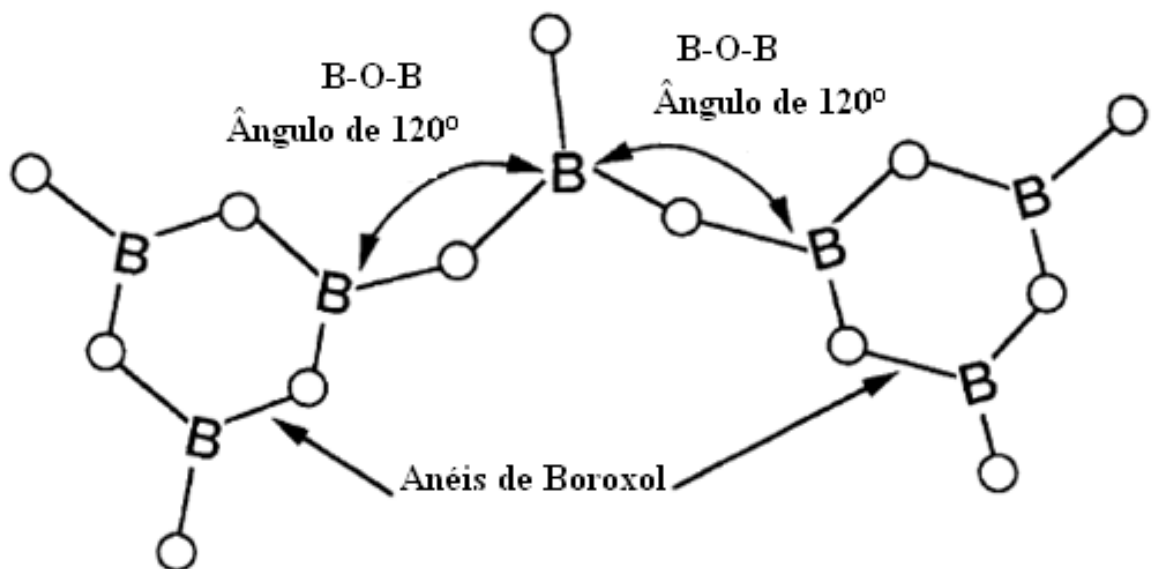


Figura 2.8– Estruturas vítreas dos anéis de boroxol presentes nos vidros de óxido de boro [84].

2.7.1 Vidros Borosilicatos Alcalinos

O vidro borosilicato alcalino desenvolvido neste trabalho contém dióxido de silício e óxido de boro como formadores de rede além do óxido de sódio como modificador da rede. Assim quando são introduzidos os íons de metais alcalinos como os íons de Na^+ eles podem tanto se associar com o silício, criando oxigênios não pontes (NBO – *Non-Bridging-Oxygen*), tanto com o boro onde podem atuar de duas maneiras [22, 28,29]:

- Ocasionar a formação de oxigênios não ponte (NBO) como mostrado na Figura 2.9 item a;
- Promover a conversão do boro de coordenação 3 (trigonal planar) para coordenação 4 (tetragonal) como mostrado na Figura 2.9 item b.

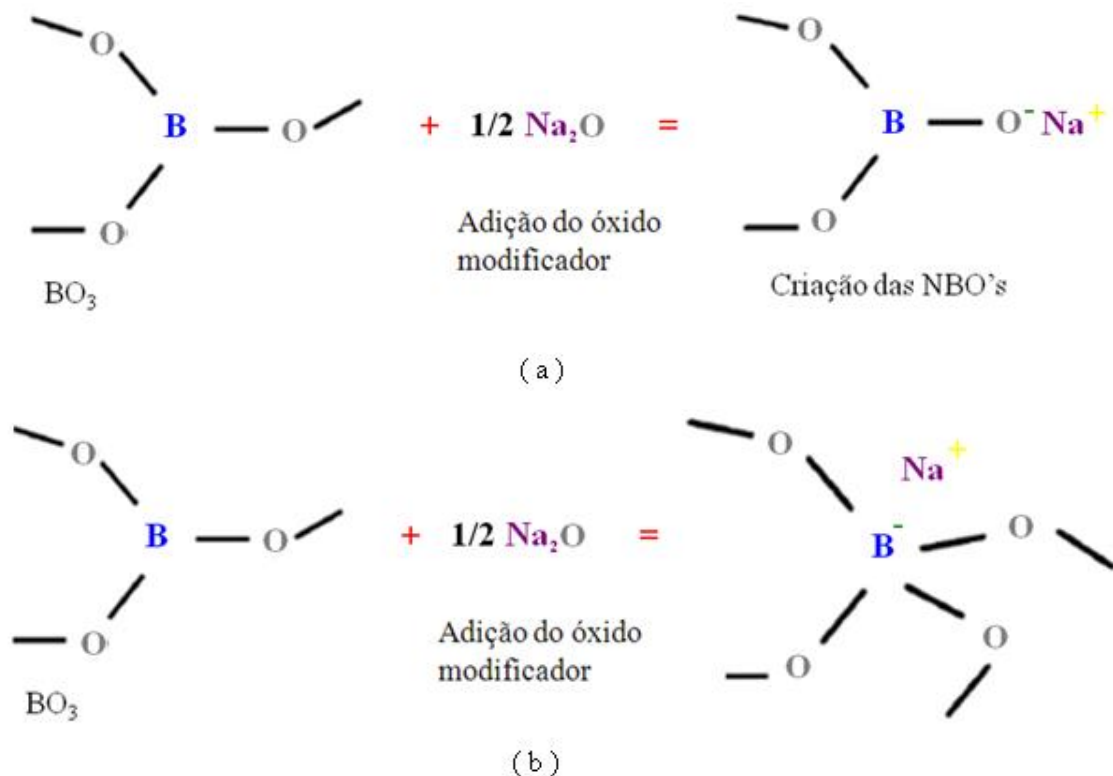


Figura 2.9 - a) Formação dos oxigênios não pontes (NBO's) ao redor do boro [49].b) Conversão do boro de coordenação 3 (trigonal planar) para coordenação 4 (tetragonal) como mostrado na reação [38].

Ao inserir os óxidos modificadores na rede eles em princípio forçam o boro a mudar sua configuração de trigonal para tetragonal, sem a criação de NBO's, aumentando a ligação da rede. Mas a formação de dois tetraedros boro-oxigênio consome o oxigênio adicional proveniente do óxido alcalino e as cargas negativas geradas são compensadas pelos íons alcalinos introduzidos, no qual a unidade $(BO_4)^-$ atua como um ânion se associando ao cátion, como visto na Figura 2.9 item b. Porém, à medida que a concentração de óxidos alcalinos aumenta na rede, mais e mais boros mudam sua coordenação de 3 para 4 [29].

Analisando as propriedades alcalinas dos vidros borosilicatos e dos silicatos após a adição de pequenas quantidades de óxidos alcalinos, é possível observar que na rede de sílica ocorra uma diminuição do tempo de T_g , enquanto que se a mesma quantidade de óxidos alcalinos for adicionado a rede do boro ocorra um aumento da T_g [22].

Por outro lado, pequenas adições de óxidos alcalinos à sílica podem causar um aumento no coeficiente de expansão térmica, enquanto que uma adição similar ao óxido de boro causa uma diminuição no coeficiente de expansão térmica [22]

A formação das unidades coordenadas tetragonalmente predomina em concentrações inferiores a 30 mol % de óxido modificador, onde todas as concentrações do óxido modificador do vidro borosilicato dessa pesquisa se enquadram , e acima dessa concentração a formação de NBO's passa a predominar [29].

2.7.2 Anomalia do Óxido de Boro

De acordo com Biscoe e Warrer a adição dos íons alcalinos ao boro pode mudá-lo de estado de coordenação B_3 para o estado de coordenação B_4 não criando oxigênios não pontes (NBO). Assim o aumento de B_4 faz com que haja uma diminuição da expansão térmica e um aumento da viscosidade. Esta conversão que esta por volta de 16 mol% depois da adição de alcalinos, faz com que ocorra uma produção de NBO's, resultando em um aumento do coeficiente de expansão e na diminuição da densidade, conforme pode ser visto na Figura 2.10 . Este comportamento extremo foi denominado de anomalia do boro [22].

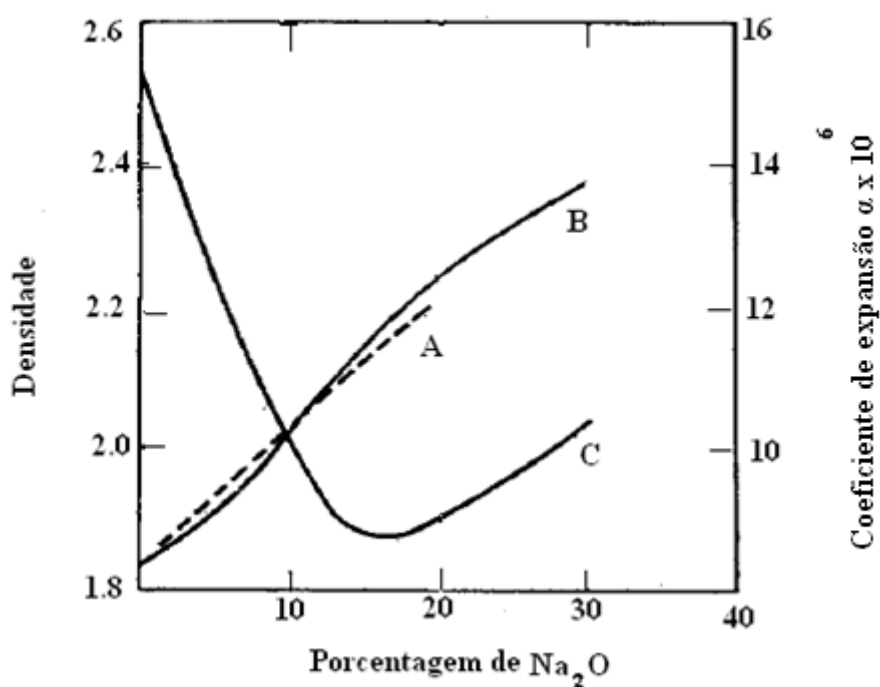


Figura 2.10– Coeficiente de expansão e densidade dos vidros $Na_2O-B_2O_3$, onde a curva A representa a densidade calculada, a curva B representa a densidade medida e a curva C representa o coeficiente de expansão [22].

Capítulo 3 – Terras Raras

3.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentadas informações gerais sobre os íons terras raras, um histórico sobre a origem desses íons, suas características espectroscópicas e por fim as principais características e aplicações do elemento terra rara érbio.

3.2 Histórico

No final do século XVIII os pesquisadores iniciaram a classificação dos óxidos de metais, os quais eles denominaram de “terra”, pois acreditavam que estes eram elementos simples [46].

Em 1774 J. G. Gadolin descobriu uma nova “terra” que era um mineral sueco e com uma forma impura, a qual chamou de Yterbia e posteriormente de Yttria. Anos depois, mais precisamente em 1803 descobriram uma nova “terra” deste mesmo mineral a qual deram o nome de Céria, mas que nos dias atuais é conhecida como Gadolinita. Assim como a Yttria e Céria foram encontradas em um mineral raro, receberam o nome de “terras-raras” [46].

No período entre 1839 e 1843, o químico sueco C. G. Mosander descobriu que a Yttria e a Céria eram uma mistura de óxidos. Pois os elementos foram separados através da análise de pequenas diferenças na solubilidade e no peso molecular dos vários compostos, assim conseguiram separar os óxidos Lanthana e Didymia através da Céria e os óxidos Érbia e Térbia, através da Yttria [46].

Os grandes avanços oriundos da separação destes óxidos ocorreram a partir de 1859 após a utilização de um espectroscópio, que permitiu determinar vários padrões de emissão e absorção de luz dos vários elementos [46].

Já entre 1879 a 1907, o óxido Didymia foi separado em Samária, Praseodymia, Neodímia, e Európia. E nos óxidos de Érbia e Térbia, foram encontrados os óxidos Holmia, Thulia, Dysprósia, Ytérbia e Lutécia [46].

Em 1913 e 1914 os íons terras raras foram finalmente localizados e inseridos na tabela periódica, devido à descoberta do físico britânico H. G. J. Moseley, no qual ele havia encontrado uma relação entre as frequências de raios-X e o número atômico dos elementos. Mas somente a partir da década de 50 é que os íons terras raras foram obtidos de forma suficientemente pura a fim de se realizar pesquisas simples com relação às suas propriedades [46]:

- Químicas;
- Magnéticas;
- Ópticas.

No início da década de 1960 com a utilização dos elementos terras raras na área da Física fotônica iniciou-se a fabricação dos primeiros lasers de cristais dopados com estes elementos, desde então eles vem despertando grande interesse dos pesquisadores da área de estado sólido, pois a partir das propriedades ópticas desses elementos foi possível desenvolver novos dispositivos [56].

O grupo dos elementos terras raras estão distribuídos amplamente por toda a crosta terrestre, onde o elemento cério é o mais encontrado, logo a utilização do nome “terra rara” mostra ser inadequada [36,77]

Na crosta terrestre os elementos Túlio (0,3 ppm) e Lutécio (0,7 ppm) são os íons terras raras menos abundantes, mas mesmo assim podem ser encontrados em maior quantidade se comparado com a Prata (0,07 ppm) e o Bismuto (0,008ppm) [51]. Na Figura 3.1 vê-se um gráfico que mostra uma predominância dos elementos mais leves comparados aos mais pesados.

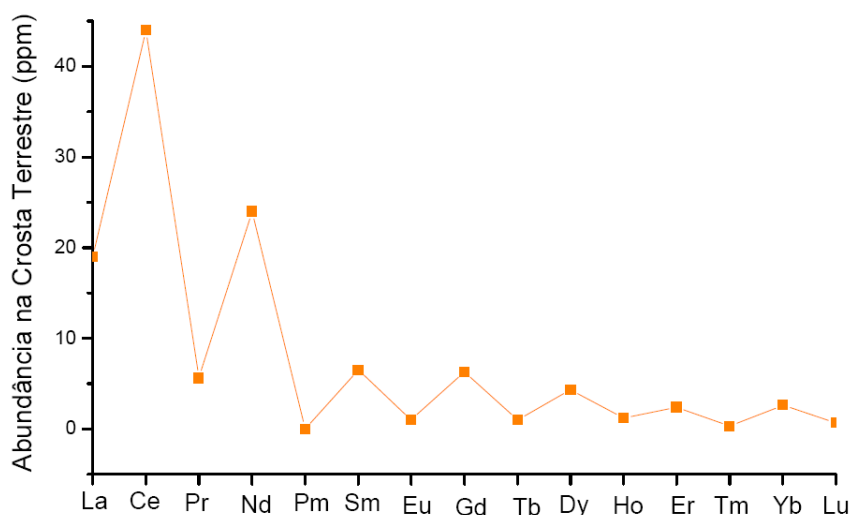


Figura 3.1– A abundância dos íons terras raras na crosta terrestre [1].

3.3 Propriedades Gerais

Conforme definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) os íons terras raras, são compostos por dois membros do grupo IIIB (Escândio e Ítrio) e quinze membros da série Lantanídea (do Lantânio ao Lutécio) de um conjunto de 17 elementos químicos, no qual se incluem os lantanídeos, onde os número atômico destes elementos variam de 57 a 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb e Lu) - o escândio (Sc) e o ítrio (Y) [1,15,40].

Como será visto na Tabela 3.1, a configuração eletrônica apenas dos elementos Escândio (Sc) e Ítrio (Y) não derivam da configuração do gás nobre Xenônio (Xe). Já todos os outros elementos possuem configuração a base do Xenônio, que possui número atômico (Z) igual a 54 e a sua configuração eletrônica: $Xe (Z=54) = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$, com dois ou três elétrons mais externos ($6s^2$ ou $5d 6s^2$), seguido do preenchimento gradual da camada 4f. Somente o Cério (Ce), o Gadolínio (Gd) e o Lutécio (Lu) tem um elétron na camada 5d, para os demais o deslocamento do elétron 5d para o nível 4f é mais favorável. Já os elementos Yb e Lu são os únicos que possuem a camada 4f completa, enquanto que os Sc, Y e La possuem os orbitais parcialmente preenchidos que são respectivamente o 3d, 4d e 5d e internos às camadas $4s^2$, $5s^2$ e $6s^2$, (veja a tabela 3.1) [58, 77].

Como se pode observar os raios atômicos e iônicos diminuem ao longo da série com o aumento do número atômico, a este fenômeno é dado o nome de contração lantanídea, esse aumento resulta em um aumento do número de elétrons 4f

progressivamente em uma unidade, mas se houver uma blindagem imperfeita de um elétron 4f resultará no aumento da carga nuclear efetiva, promovendo assim a redução no tamanho do átomo [96].

Tabela 3.1 – Configuração eletrônica dos elementos lantanídeos, onde o uso dos colchetes serve para representar a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente [58, 66, 77].

Símbolo	Número Atômico (Z)	Elemento	Configuração eletrônica dos íons trivalentes	Configurações Eletrônicas				
				4f	5s	5d	5p	6s
La	57	Lantânio	[Xe] 4f ⁰	0	2	6	1	2
Ce	58	Cério	[Xe] 4f ¹	1	2	6	1	2
Pr	59	Praseodímio	[Xe] 4f ³	3	2	6		2
Nd	60	Neodímio	[Xe] 4f ⁴	4	2	6		2
Pm	61	Promécio	[Xe] 4f ⁵	5	2	6		2
Sm	62	Samário	[Xe] 4f ⁶	6	2	6		2
Eu	63	Európio	[Xe] 4f ⁷	7	2	6		2
Gd	64	Gadolínio	[Xe] 4f ⁷		2	6	1	2
Tb	65	Térbio	[Xe] 4f ⁹	9	2	6		2
Dy	66	Disprósio	[Xe] 4f ¹⁰	0	2	6		2
Ho	67	Hólmio	[Xe] 4f ¹¹	1	2	6		2
Er	68	Érbio	[Xe] 4f ¹²	2	2	6		2
Tm	69	Túlio	[Xe] 4f ¹³	3	2	6		2

Yb	70	Itérbio	[Xe] 4f ¹⁴	4	2	6		2
Lu	71	Lutécio	[Xe] 4f ¹⁴	4	2	6	1	2

3.4 Estruturas Eletrônicas

Para se determinar os níveis de energia 4f^N provenientes das suas diversas interações eletrônicas, deve-se resolver a equação de Schrödinger independente do tempo [19, 64]. Assim para que Hamiltoniana de um íon livre em um sólido hospedeiro possa ser escrita como mostrado na equação 3.1 às interações entre a camada 4f com os elétrons de outros íons devem ser do tipo fraca [19, 66].

$$H_{\text{íon livre}} = H_{\text{cf}} + H_{\text{so}} + H_{\text{rc}} \quad (3.1)$$

Em que [19,64]:

- $H_{\text{íon livre}}$ é a Hamiltoniana do íon livre em um sólido cristalino.
- H_{cf} é a Hamiltoniana do campo cristalino, que representa a interação de um elétron orbitando o núcleo com o campo simétrico central efetivo de todos os outros elétrons.
- H_{rc} representa a interação Coulombiana da força central dos elétrons 4f.
- H_{so} representa o acoplamento spin - orbita para os estados LS.

A inserção do termo H_{rc} ocasiona uma separação dos estados orbitais eletrônicos 4f^N, resultando assim na criação de estados distintos cujas energias são caracterizadas pelo número quântico angular (L) e pelo número quântico de spin (S) [19,66].

Os estados da série lantanídea são descritos pelo acoplamento LS ou acoplamento Russell - Saunders. Onde os diferentes níveis de energia ou termos

espectrais de um átomo em questão são descritos usando o valor dos números quânticos L (é designado pelas letras S, P, D, F, G, H, I, K que correspondem respectivamente aos números 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) e S com a seguinte representação [19,66]:

$${}^{2S+1}L$$

Após a interação coulombiana ter dado origem aos termos ${}^{2S+1}L$, cada um dos níveis vai se desdobrar em $2s+1$ novos termos, que na notação espectroscópica é a multiplicidade das decorrentes possíveis orientações do spin total S [44,91].

Devido à ação de um campo cristalino os níveis podem se desdobrar em, no máximo $2J+1$ subníveis dependendo da simetria local e do número de elétrons envolvidos [44,91].

Para os íons terras – raras acontece o chamado acoplamento intermediário, ou seja, devido ao acoplamento spin – órbita e as separações das suas interações de Coulomb possuir a mesma ordem de magnitude para os seus números quânticos (L e S) isto os tornará poucos suficientes, logo para os autoestados deste sistema ocorrerá a superposição dos estados de Russell-Saunders (acoplamento LS) [19,66]. A Figura 3.2 mostra o desdobramento dos níveis de energia gerados pelas diferentes interações na Hamiltoniana do íon livre.

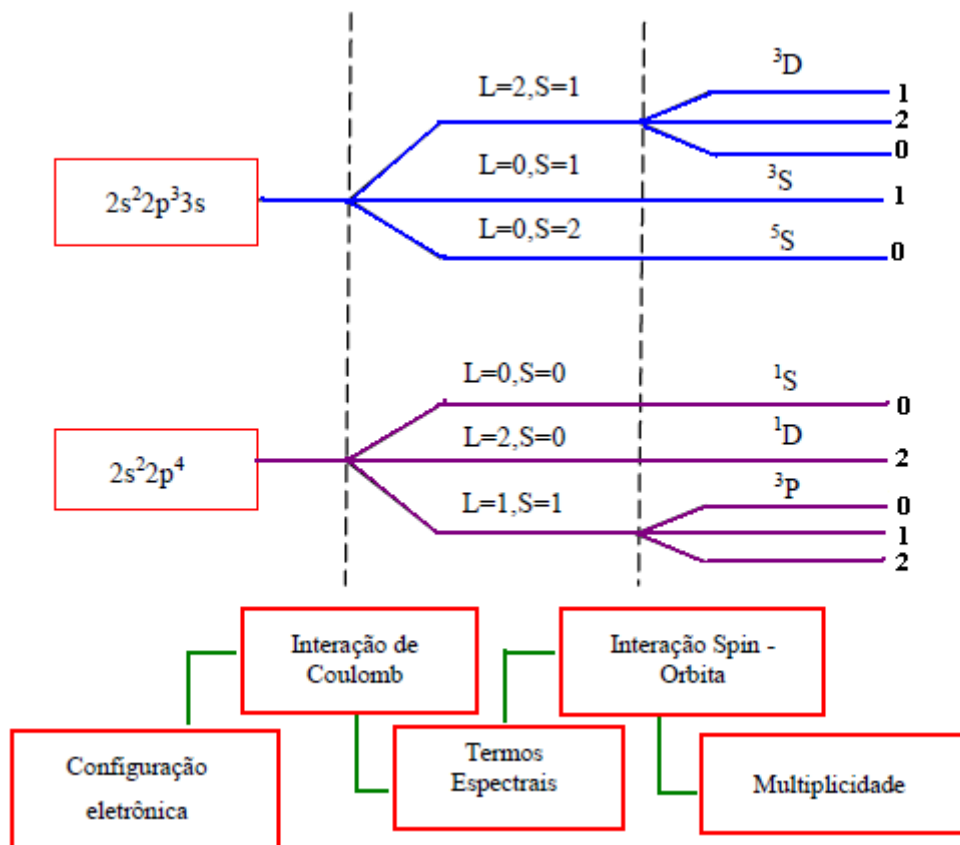


Figura 3.2 – Desdobramento dos níveis de energia considerando o acoplamento intermediário [66].

3.5 Regras de Seleção Para os Termos Espectrais

Apesar dos elementos pertencentes à série lantanídea apresentarem um grande número de termos espectrais e níveis de energia, devido aos seus elétrons pertencentes à camada 4f, muitas destas transições entre os diferentes níveis de energia são ditas proibidas. Assim para que estas transições possam ser permitidas estas devem satisfazer as seguintes regras de seleção [41,66, 76]:

1. Princípio de Exclusão de Pauli.

Devido a este princípio dois elétrons não podem ter o mesmo valor do momento de spin (m_s) e do momento orbital (m_l) diminuindo assim o número de termos espectrais possíveis para orbitais equivalentes [66,76].

2. Regra de Hund.

Para o acoplamento LS, Hund propôs algumas regras descritas abaixo com o objetivo de se determinar as posições relativas dos termos espectrais para os valores definidos de L e/ou S que se originam a partir das mesmas configurações [90, 94].

- **Regra do Máximo S:** dentre todos os termos espectrais em orbitais equivalentes os de energia mais baixa serão aqueles que apresentarão alta multiplicidade, ou seja, um máximo valor de S [66,76].
- **Regra do Máximo L:** dentre todos os termos espectrais em orbitais equivalentes com a mesma multiplicidade os de posição mais baixa serão aqueles que irão possuir o maior valor para o momento angular, ou seja, um máximo de L [66,76].
- **Regra do Máximo J:** dentre os termos espectrais que possuem o mesmo valor de S e a mesma multiplicidade, a sua energia possuirá um valor mínimo se [66,76]:
 - Em sua camada existir a metade ou menos de seus elétrons, o elétron do nível mais baixo em energia será aquele com valor de J menor, ou seja, $J = |L - S|$.
 - Em sua camada existir mais da metade de seus elétrons, o de mais baixa energia será aquele com o maior valor de J, ou seja, $J = |L + S|$.

Partindo das estruturas eletrônicas e das regras de seleção é possível obter as configurações dos números quânticos magnético do orbital $4f$ e dos termos espectrais do estado fundamental dos lantanídeos trivalentes [41, 76] (ver Tabela 3.2).

Tabela 3.2 – Configuração dos números quânticos magnético do orbital $4f$ e dos termos espectrais do estado fundamental dos lantanídeos trivalentes [41].

Íons	$4f^N$	Número quântico magnético do orbital $4f$							Termos do espectro do estado fundamental			
		3	2	1	0	-1	-2	-3	L	S	J	
											$J = L - S$	

La ³⁺	0							0	0	0	¹ S ₀
Ce ³⁺	1	↑						3	1/2	5/2	² F _{5/2}
Pr ³⁺	2	↑	↑					5	1	4	³ H ₄
Nd ³⁺	3	↑	↑	↑				6	3/2	9/2	⁴ I _{9/2}
Pm ³⁺	4	↑	↑	↑	↑			6	2	4	⁵ I ₄
Sm ³⁺	5	↑	↑	↑	↑	↑		5	5/2	5/2	⁶ H _{5/2}
Eu ³⁺	6	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	0	⁷ F ₀
J = L + S											
Gd ³⁺	7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0	7/2	7/2	⁸ S _{7/2}
Tb ³⁺	8	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	⁷ F ₆
Dy ³⁺	9	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	5	5/2	15/2	⁶ H _{15/2}
Ho ³⁺	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	6	2	8	⁵ I ₈
Er ³⁺	11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	6	3/2	15/2	⁴ I _{15/2}
Tm ³⁺	12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	5	1	6	³ H ₆
Yb ³⁺	13	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	3	1/2	7/2	² F _{7/2}
Lu ³⁺	14	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	¹ S ₀

3.6 Transferência de Energia

Sabe-se que elétrons confinados em átomos constituem o principal mecanismo de absorção e emissão da luz. Assim quando este átomo se encontra em seu estado natural ou fundamental significa que cada elétron não perturbado ocupará o estado de menor energia possível [27]. Caso o elétron seja perturbado este passará do estado fundamental para os estados excitados [87].

Seja um sistema de dois níveis $|i\rangle$ e $|n\rangle$ que possuem respectivamente distintas energias, E_i e E_n , onde $E_i < E_n$ [87]. Considere agora que uma onda eletromagnética externa interaja com este sistema (composto por moléculas ou íons) promovendo assim

elétrons do estado de menor energia (estado fundamental $|i\rangle$) para o de maior energia (estado excitado $|n\rangle$) [27,87]. Assim para que este processo ocorra, a energia do fóton deve ser igual à diferença de energia entre os níveis eletrônicos, ou seja, $h\nu = E_n - E_i$, logo estes estados excitados possíveis podem ser considerados como uma ressonância de curta duração, pois depois de decorrido um intervalo de tempo, ou seja, o tempo de vida do estado excitado, os elétrons que antes estavam no estado mais excitado vão decair para o estado de menor energia, e este decaimento poderá ocorrer por [27,87]:

- **Decaimento radioativo:** quando a transição ocorre com a emissão de luz, a energia do fóton emitido deve ser idêntica à energia perdida pelo átomo [27,87].
- **Decaimento não-radioativo:** é o resultado da interação dos íons com as vibrações da rede. Onde neste processo ocorre emissão de múltiplos fônons, devido à perda de energia pelo íon. Para matrizes vítreas (vidros óxidos e fluoretos) esta teoria foi estudada por Layne e seus colaboradores, onde eles comprovaram que nos vidros óxidos as taxas de processos não-radiativos são maiores devido à existência das fortes ligações covalentes nestes vidros [27,87].

3.6.1 Interações Íon-Íon

O fenômeno de interação íon-íon ocorre principalmente na inserção dos íons terras raras nos materiais hospedeiros. Para que esta interação ocorra a concentração de íons terras raras deve ser alta, logo o espaçamento entre os íons será bastante pequeno ocorrendo assim a interação entre eles. Este processo pode ocorrer a partir da interação entre íons iguais ou diferentes. Mas caso as concentrações forem significativamente baixas os íons se distribuirão uniformemente na matriz vítrea, tornando a distância inter-iônica elevada e conseqüentemente evitando assim a interação íon-íon.

3.6.2 Processo de Relaxação Cruzada

O processo de relaxação cruzada é um caso particular de transferência de energia entre íons [33]. Este processo ocorre quando a diferença entre dois níveis é muito pequena,

assim o íon doador transfere sua energia para o íon aceitador, que inicialmente pode estar tanto em seu estado fundamental quanto em um estado excitado, levando-o a outro nível (ver Figura 3.3) [27,33].

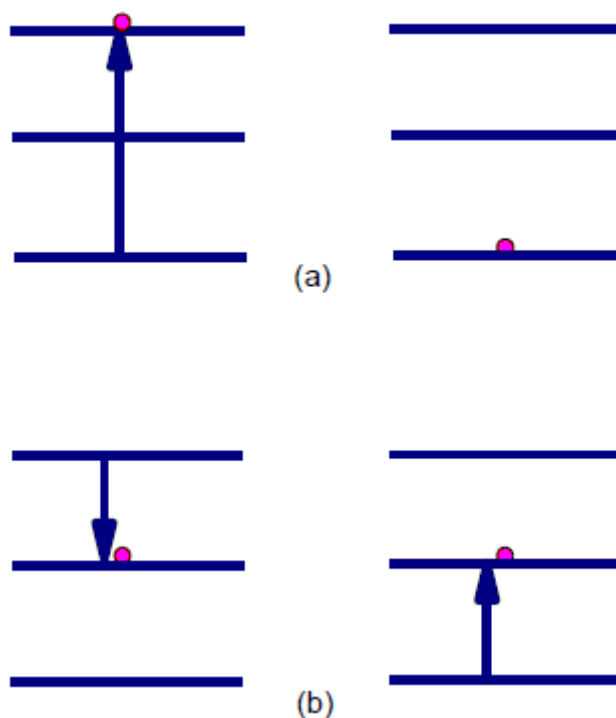


Figura 3.3 – Representação esquemática do processo de relaxação cruzada. (a) Um íon excitado no estado metaestável e o outro no estado fundamental. (b) Os dois interagindo [27].

3.6.3 Processo de Conversão Ascendente

O processo de conversão ascendente (do inglês *upconversion*) ocorre quando uma onda eletromagnética é absorvida pelo material, o qual emite luz de maior energia. Ou seja, devido à existência de mecanismos de excitação os fótons emitidos terão maior energia do que a energia dos fótons utilizados na excitação [27,33,39].

Como exemplo destes mecanismos de excitação tem-se o processo de conversão ascendente cooperativo. Assim quando dois íons excitados interagem, um poderá transferir sua energia para o outro, voltando assim ao estado fundamental, enquanto que o outro poderá passar para um nível de energia ainda maior (ver Figura 3.4) [27,33]

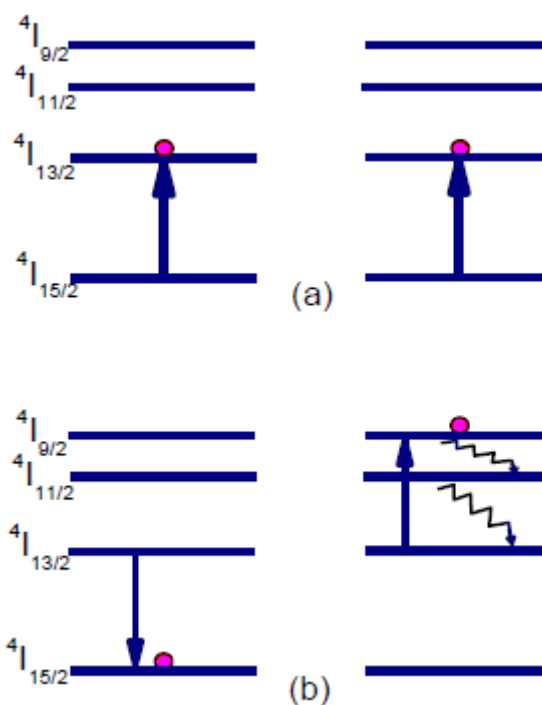


Figura 3.4 – Representação esquemática do processo de conversão ascendente entre os íon de Er³⁺. (a) Um íon excitado no estado metaestável e o outro no estado fundamental. (b) Os dois íons interagindo [27].

3.7 Propriedades Espectroscópicas dos Íons Terras Raras Trivalentes (TR³⁺)

Na seção anterior discutiu-se o fato dos elétrons da camada 4f dos íons terras raras trivalentes (TR³⁺) sofrerem a blindagem pelos elétrons das camadas 5s e 5p, que faz com que os íons terras raras não sintam a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes vítreas nos quais estão inseridos, logo estes estados de energia apresentam o caráter atômico em diferentes ambientes químicos. Além disso, os íons terras raras possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões

desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível [77].

As transições eletrônicas entre os estados $4f$ são explicadas pelos trabalhos de B. Judd [46] e G. Ofelt [67], que de forma independente mostraram que as transições nos terras raras decorriam de uma mistura de estados da configuração $4f^N$ e $5d$. Surgindo assim o conceito de dipolo elétrico forçado, onde as transições em questão podem ser explicadas tanto de forma qualitativamente quanto quantitativamente. Assim esta teoria recebeu o nome de teoria de Judd-Ofelt [77].

Para entender as propriedades espectroscópicas desses íons, é interessante observar o que acontece quando se aplica as técnicas de absorção óptica e luminescência, a saber:

- **Absorção (AO):** ao se fazer medidas de AO nos íons lantanídeos é possível observar que estes só absorvem a radiação em bandas definidas e muito estreitas, tipo as transições f-f. De acordo com as regras de seleção para o espectro atômico estas transições f-f dos íons lantanídeos isoladas são ditas proibidas, logo para um íon as únicas transições permitidas são aquelas que são acompanhadas da troca de paridade, como as transições f-d. Mas quando a simetria do íon é removida com um campo externo anti-simétrico ou com a mistura de algum estado de paridade oposta, as transições passam a ser permitidas, como no caso da transição f-f, onde os números quânticos secundários p e f são ímpares e enquanto os números s e d são pares [77];
- **Luminescência:** ao se aplicar esta técnica aos íons é possível observar que as suas emissões surgem das transições radioativas entre os níveis de configurações eletrônicas $4f^N$, onde na ausência de qualquer interação entre os elétrons, os níveis estariam degenerados. Devido às interações Colombianas a degenerescência passa a ser removida dos níveis podendo atingir valores próximos a 20.000 cm^{-1} [77].

De um modo geral os íons terras raras podem ser classificados em três grupos, dependendo de suas faixas de emissões [77]:

- **Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} :** Possuem fluorescência na região do visível, além de serem fortes emissores;
- **Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} :** Possuem uma fraca luminescência, pois possuem níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, fazendo com que

suas transições sejam não radioativas, além de serem fracos emissores na região do infravermelho próximo;

- **La³⁺, Gd³⁺ e Lu³⁺**: Não exibem fluorescência porque seu primeiro nível excitado está muito acima dos níveis de tripleto de qualquer matriz usada.

3.8 Terra Rara: Érbio

O elemento terra rara érbio pertence à série dos lantanídeos, com um número atômico 68 (cuja distribuição eletrônica é apresentada na Tabela 3.3).

Tabela 3.3 – Distribuição eletrônica do érbio na forma de átomos e na forma de íons trivalentes.

1s²	1s²
2s² 2p⁶	2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹⁰	3s² 3p⁶ 3d¹⁰
4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 4f¹²	4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 4f¹¹
5s² 5p⁶	5s² 5p⁶
6s²	6s⁰

O seu nível “metaestável” é de grande importância na aplicação em amplificadores ópticos, pois ele aparece devido aos elétrons do orbital incompleto 4f^N, serem blindados externamente pelos orbitais 5s² 5p⁶ 6s², e esta blindagem faz com que o campo cristalino, que é o campo elétrico formado pelos íons vizinhos, do material hospedeiro promova pouca influência no orbital 4f^N [26]. Assim quando se dopa um material vítreo com érbio ele atuará na forma do íon mais estável, que no caso seria o Er³⁺, perdendo dois elétrons de sua camada 6s² e um elétron da camada 4f¹², ficando com 4f¹¹ [81], como se pode observar na Tabela 3.3.

Devido à blindagem eletrostática é possível escrever a notação espectroscópica dos íons de érbio na forma trivalente, onde este possuirá número quântico principal n = 4 e 11 elétrons em sua camada de valência, os quais estão distribuídos segundo a regra de Hund. Logo possuirão três orbitais semi-preenchidos (Tabela 3.2 e Figura 3.5) resultando em [33]:

- Spin eletrônico total: $S_{\text{máx}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$;
- Multiplicidade: $2S + 1 = 4$;
- Momento orbital eletrônico total: $L_{\text{máx}} = 3 + 2 + 1 = 6$, que segundo a notação espectroscópica corresponde à letra *I*;
- Momento angular total igual a quinze meios ($J = 9/2, 11/2, 13/2, 15/2$) e uma nomenclatura de $^{2S+1}L_J$ para $^4I_{J=9/2, 11/2, 13/2, 15/2}$ (Figura 3.6).

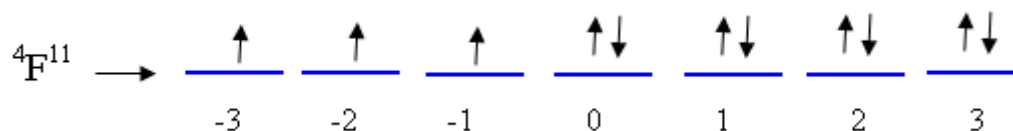


Figura 3.5 – Distribuição eletrônica para o íon de Er^{3+} na subcamada $4f$ [33,41].

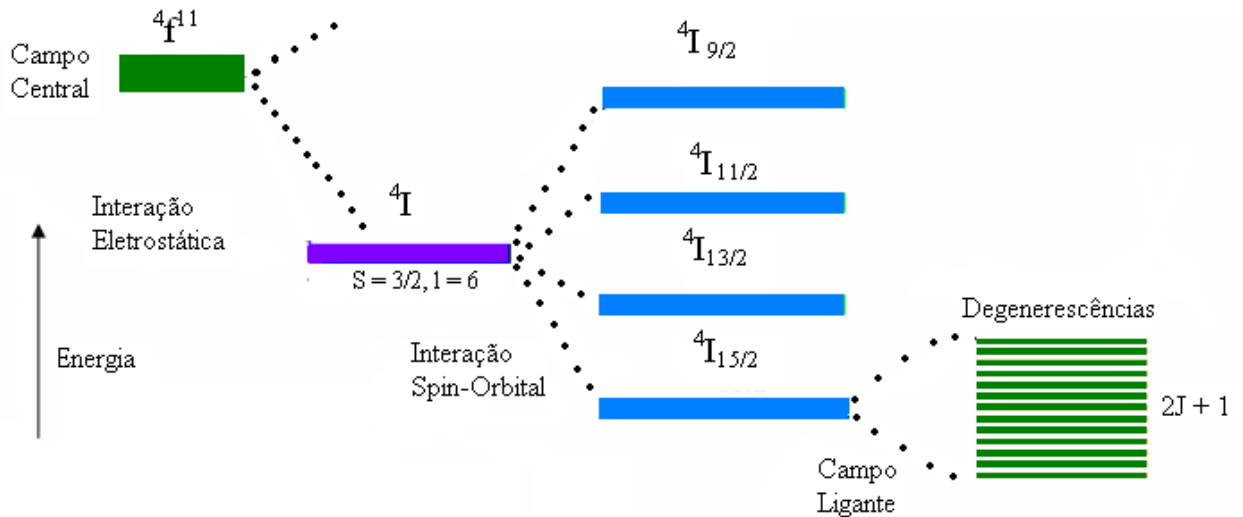


Figura 3.6 – Níveis do íon trivalente de érbio desdobrado por várias interações [33].

3.8.1 Conversão Ascendente do Íon Er^{3+}

Nos dias atuais existe uma grande necessidade de produzir novos materiais que tenham como finalidade principal aumentar a capacidade de transmissão de dados, atuando assim como amplificadores ópticos nos diversos setores das telecomunicações [75], por isso utilizar neste trabalho optou-se por usar o íon terra-rara érbio, pois devidos às suas emissões ele se comporta como um ótimo dopante para as matrizes vítreas.

Na Figura 3.7 são apresentados os processos de absorção por dois fótons e as emissões relacionadas aos possíveis decaimentos.

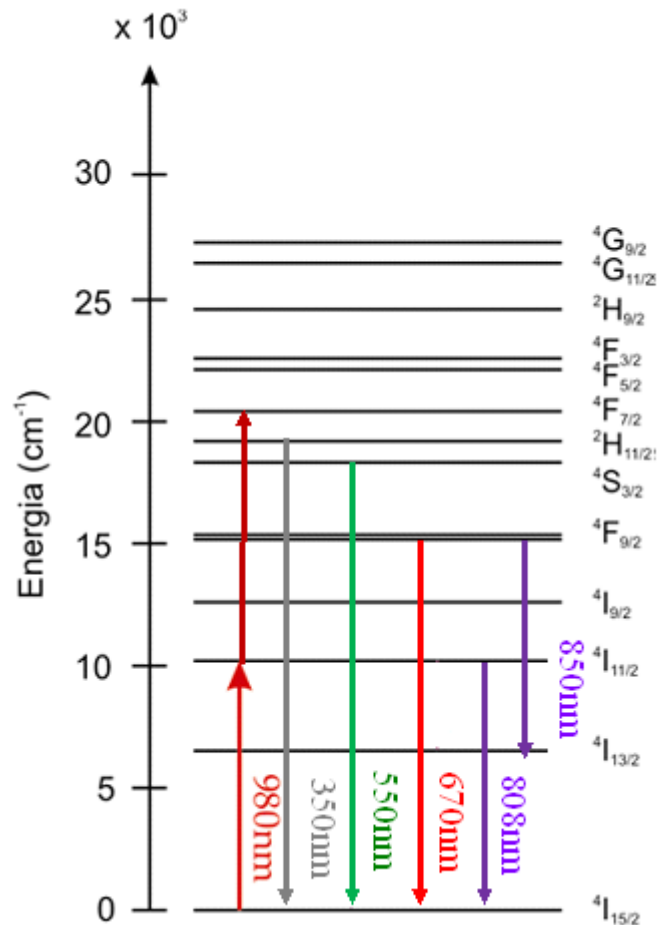


Figura 3.7 – Diagrama dos níveis de energia do érbio (Er^{3+}) [88].

Devidas às transições dos estados excitados $2H_{11/2}$, $4S_{3/2}$, e $4F_{9/2}$ para o estado fundamental $4I_{15/2}$ é possível observar as emissões associadas aos comprimentos de onda do verde (530nm e 550nm) e do vermelho (670nm) [50].

Estas emissões ocorrem devido ao processo de conversão ascendente, que se baseia no mecanismo de absorção do estado excitado, ou seja, quando um fóton é inicialmente absorvido este causará a transição $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{11/2}$; em seguida um segundo fóton vai induzir a transição $2H_{11/2} \rightarrow 4S_{3/2}$ [50].

O nível $4F_{7/2}$ ficará populado e a partir dele vão ocorrer transições não radioativas para os níveis excitados $4I_{11/2}$ e $4F_{7/2}$ [48]. A partir destes níveis serão emitidos fótons para o estado fundamental com comprimentos de onda em 530nm e 550nm, onde estes também poderão decair não radiotivamente para o estado excitado

$^4F_{9/2}$, para que em seguida este possa fazer uma transição para o estado fundamental resultando assim na emissão do fóton com o comprimento de onda de 660nm [20,50].

Deve se ressaltar que nem sempre é possível observar este processo de conversão ascendente, devido à dependência que existe entre a matriz usada, ou seja, entre a janela de transmissão no visível e a energia do fônon [50,88].

Devido às altas concentrações de dopagem de íons de érbio estas transições oferecem amplas possibilidades para aplicações tecnológicas, como exemplos destacam-se, a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (na emissão em 1,5 μ m os íons de érbio possuem aplicações no campo das telecomunicações) e a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (na emissão em 2,7 μ m, os íons de érbio possuem aplicações em aparelhos médicos hospitalares, devido à sua banda de absorção próxima a uma das bandas de absorção das moléculas de H₂O) [88].

.

.

3.8.2 Concentração dos Íons Er³⁺ no Material Hospedeiro

Como as matrizes vítreas consistem de moléculas unidas covalentemente, estas acabam por formar uma base vítrea desordenada com amplas distâncias, mas apresentando uma ordem de curta distância no meio local, logo ao dopar esta rede vítrea com íons terra rara de érbio na forma trivalente (Er³⁺) estes podem atuar tanto como centros de cor, que são imperfeições na estrutura cristalina que acabam causando uma absorção de energia luminosa e conseqüentemente o aparecimento da cor [11], que no vidro dopado com érbio é conferido à tonalidade rósea e que se acentua com o aumento da sua concentração [88]. Quanto como modificadores de rede, isto é, os íons de érbio

na forma trivalente se encontraram nos interstícios da rede vítrea, modificando assim as propriedades ópticas do vidro em estudo. Portanto é possível afirmar que as matrizes vítreas são excelentes materiais hospedeiros para serem dopados com íons de érbio na forma trivalente (Er^{3+}) [33,63].

Ao dopar a matriz vítrea hospedeira com os íons de érbio deve-se ter o cuidado com a sua concentração, pois caso ocorra uma dopagem baixa isto pode acabar ocasionando um número total de íons disponíveis menores que o número de fótons incidentes [33]. Mas se a sua dopagem for extremamente alta aparecem dois problemas distintos com relação ao material hospedeiro em estudo, pois este poderá sofrer uma cristalização em sua base vítrea, devido à incorporação excessiva destes íons [33]. Ou poderá ainda sofrer uma relaxação cruzada não radioativa (onde a relaxação radioativa ocorre devido a algum tipo de processo de absorção em dois íons nos estados excitados 2 e 2, assim neste processo o íon doador transfere sua energia para o íon aceitador. Conseqüentemente o íon doador decai ao nível fundamental 1', enquanto que o íon aceitador é promovido para o nível 3) entre os íons de érbio, provocando uma diminuição na população de níveis excitados [33].

Capítulo 4 – Nanopartículas de Prata

4.1 Introdução

Neste capítulo será feito uma discussão sobre as nanopartículas metálicas de prata, assim será apresentado um breve histórico sobre a sua origem e utilização, os efeitos de inserí-las em materiais vítreos, os efeitos que causam a ressonância de plasmon superficial, o motivo das nucleações em materiais vítreos e as conseqüências de se dopar materiais vítreos simultaneamente com prata e íons terras raras.

4.2 Histórico

Desde o tempo das civilizações antigas o homem utiliza o metal como meio de sobrevivência, dentre os vários tipos de metais existentes a prata possui um papel importante na História, pois a referência mais antiga atualmente conhecida sobre sua utilização encontra-se no livro do Gênesis [75].

No período dos Egípcios a prata era vista como um metal não perfeito, assim a ela foi atribuída um símbolo de um semicírculo, enquanto que o ouro era visto como um metal perfeito [75]. Já a denominação *Argentum* donde provém o símbolo químico da prata só foi criada na período dos Romanos [73,75].

No decorrer da história a prata vem ganhando a cada dia mais destaque em muitos setores principalmente quando ela se encontra na forma de nitrato que é um composto inorgânico muito utilizado em fotografias, componentes de pilhas e baterias, na medicina e na dopagem de materiais vítreos com a finalidade de se desenvolver novos dispositivos fotônicos como as fibras ópticas [75,65].

O estudo pioneiro sobre as nanopartículas metálicas foi realizado pelo cientista Michael Faraday em 1857, que relatou a síntese e a coloração de soluções coloidais, que são nanopartículas suspensas em solução [6,71]. A partir das inúmeras pesquisas surgiram resultados que possibilitaram o entendimento das características físico-químicas e o domínio dos procedimentos de síntese das nanopartículas de prata, que na indústria moderna nada mais é que um elemento metálico refinado até dimensões nanométricas [71,79].

4.3 Nanopartículas Metálicas em Vidros

Materiais vítreos dopados com íons ou elementos ativos como as nanopartículas metálicas de cobre, ouro ou prata foram desenvolvidos com propriedades elétricas, magnéticas e ópticas que os tornaram promissores para a indústria de dispositivos fotônicos [88,93,97].

Ao dopar a matriz vítrea “pura” com íons de metais de transição, terras raras, metais nobres ou com nanopartículas metálicas como cobre, ouro ou prata é possível

alterar a cor “original” destas matrizes, sua rede estrutural e suas propriedades ópticas [31,65,68].

Os vidros desta pesquisa foram dopados com os íons de terra rara érbio no estado químico Er^{3+} , apresentando assim uma cor rosa e com as nanopartículas de prata que antes de aplicar um tratamento térmico acima da temperatura de transição vítrea (os detalhes desse procedimento serão discutidos no capítulo 5), todas as amostras eram transparentes, mas após o tratamento térmico todas elas apresentaram uma coloração amarelo claro devido à nucleação das nanopartículas processo que será discutido na seção 4.5.

Ao incidir a luz com comprimentos de onda que vão desde o ultravioleta ao infravermelho em amostras vítreas contendo nanopartículas metálicas, pode-se analisar suas propriedades ópticas, devido ao resultado direto da interação da radiação eletromagnética com as nanopartículas metálicas [49,62].

4.4 Ressonâncias do Plasmon Superficial (RPS)

Trabalhos científicos recentes têm apresentado e discutido muito sobre nanoestruturas metálicas e suas inúmeras aplicações no campo de pesquisa na área de fotônica. Como exemplos destas nanoestruturas destacam-se [50]:

- Os nanotubos;
- As nanocamadas;
- As nanopartículas metálicas, como as utilizadas neste trabalho.

Ao se inserir estas nanoestruturas metálicas em meios, como por exemplo, os vítreos elas causam mudanças em escalas nanométricas nas propriedades ópticas e dielétricas do material em estudo [50].

Como a partícula esférica é muito menor que o comprimento de onda da luz visível então ao incidir sobre esta um campo eletromagnético incidente de frequência ν este induzirá uma oscilação coletiva e simultânea dos elétrons da banda de condução do metal (situação esquematizada na Figura 4.1), de forma que todos os elétrons confinados ficam submetidos ao mesmo campo elétrico em um dado intervalo de tempo [98].

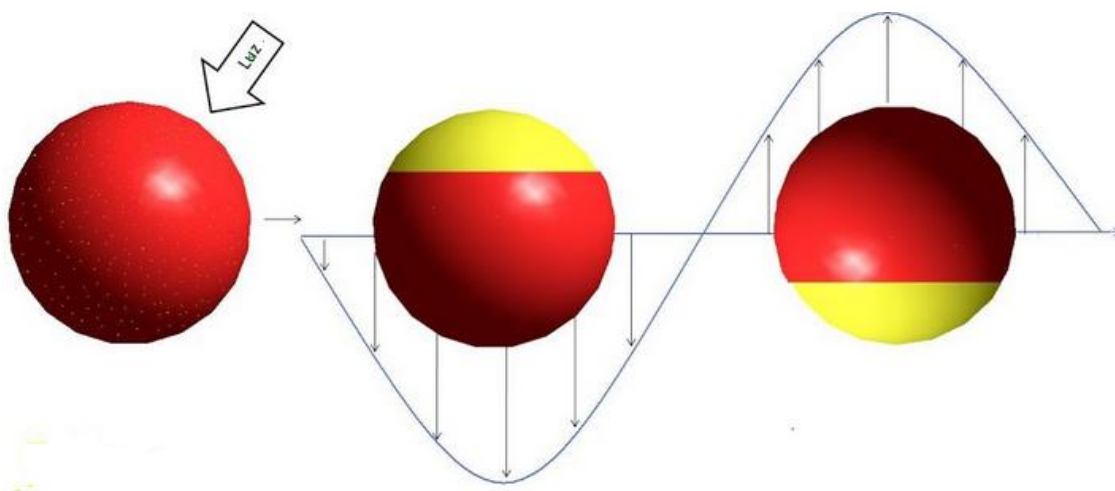


Figura 4.1 – Representação esquemática da oscilação plasmônica de uma esfera metálica, mostrando o deslocamento da nuvem eletrônica dos elétrons de condução em relação ao núcleo. Onde a parte vermelha representa as nanopartículas de prata e a parte amarela representa os elétrons [79].

Assim quando a nuvem eletrônica está sob a influência do campo elétrico ela é deslocada em relação ao núcleo ocorrendo uma separação dipolar de cargas na superfície da partícula, ou seja, por períodos muito curtos de tempo, os elétrons acumulam-se mais em uma região da partícula do que em outra (ver Figura 4.2) [79,98].

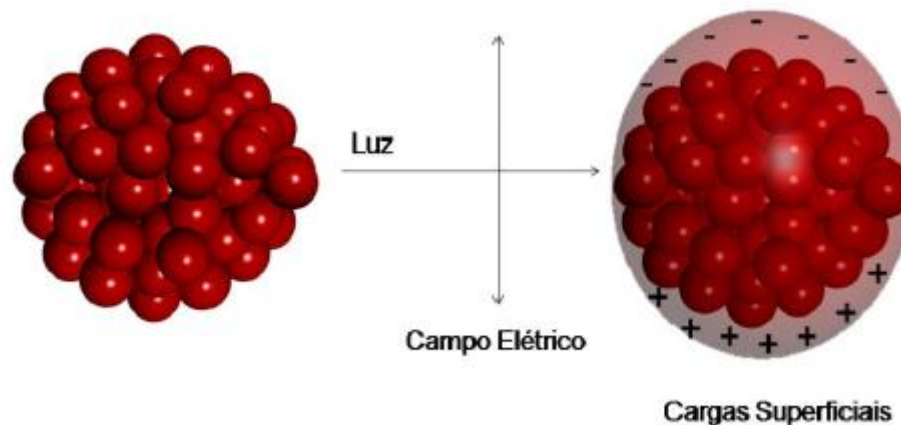


Figura 4.2 – Separação de cargas na superfície das nanopartículas metálicas decorrentes de uma onda eletromagnética incidente [98].

Devido a esta separação de cargas surge uma força restauradora acoplada ao deslocamento da nuvem eletrônica que contribui para a formação do *plasmon* (que é a partícula subatômica da oscilação do plasma. Onde o plasma acontecerá quando a concentração de cargas positivas for igual à concentração das cargas negativas, na qual pelo menos um tipo de carga será móvel), gerando assim uma frequência de oscilação eletrônica interna nas nanopartículas. A ressonância plasmônica superficial acontecerá quando a frequência de oscilação for igual à frequência da radiação eletromagnética incidente, ou seja, esta ressonância acontecerá nas vizinhanças próximas da fronteira entre a nanoestrutura metálica e a dielétrica, tornando-a assim uma propriedade eletrônica das nanopartículas metálicas tais como o ouro, prata e cobre que se manifesta na região visível do espectro eletromagnético [50,52,71,78].

Essas frequências de ressonâncias dos plasmons superficiais dependem de várias características tais como [3,8,35, 88]:

- Tipo de material utilizado (cobre, prata, ouro, platina e outros);
- Distribuição do tamanho das nanopartículas;
- Formato das nanopartículas;
- Tipo da matriz vítrea hospedeira, onde as nanopartículas estão inseridas;
- Janela de transmissão (refere-se a regiões onde o comprimento de onda possui uma atenuação óptica baixa, que dependerá do comprimento de onda do feixe de luz) da matriz vítrea, e as bandas de absorção da

ressonância dos plasmons superficiais variam do ultravioleta ao infravermelho.

4.5 Nucleações das Nanopartículas de Prata

De acordo com o material hospedeiro pode-se ter diversos mecanismos para a obtenção e crescimento das nanopartículas metálicas, mas todos estes mecanismos seguem a teoria de nucleação de La Mer [8,92], que afirma que a concentração de

átomos e íons formadores de nanopartículas metálicas não pode ultrapassar o limite de concentração de nucleação crítica, assim uma vez ultrapassado este limite surgirão pequenos aglomerados de átomos denominados de núcleos [8,79,92]. Mas se durante o processo de nucleação a concentração dos dopantes disponíveis diminuir a um valor abaixo da concentração crítica ocorrerá somente o crescimento dos núcleos pré-formados devido à inclusão das nanopartículas [8,76].

Após esta fase em algumas situações a concentração dos dopantes se torna maior que o valor crítico da nucleação, podendo ocorrer o processo de *Ostwald ripening*, que acontece devido à dissolução das partículas menores e o crescimento das maiores ou devido à incorporação de outros núcleos, assim nesta fase da nucleação surge o limite da fragmentação térmica, onde há o desprendimento das nanopartículas metálicas umas das outras ocasionando a fusão pela extensão da matriz [79].

O tamanho médio final das nanopartículas dependerá do [79]:

- Dopante utilizado;
- Tempo e da temperatura de tratamento térmico;
- Tipo de matriz hospedeira.

Já a variável que controla a distribuição dos tamanhos dependerá da [79]:

- Separação temporal das etapas de nucleação;
- Temperatura;
- Mobilidade dos íons metálicos no material hospedeiro.

O formato e o tamanho das nanopartículas de prata dependerão somente do ambiente formado pelo material hospedeiro, onde ela estará inserida, do tempo e da temperatura de tratamento térmico [8]. Logo a interferência no formato das nanopartículas de prata altera o posicionamento das bandas de plasmons em colóides.

Atualmente para se obter a nucleação de nanopartículas metálicas de prata em vidros que contenham sílica pode-se usar três procedimentos distintos que são: a irradiação através de laser na região do ultravioleta, a irradiação por raios X e por tratamentos térmicos [8,53].

Nesta pesquisa utilizou-se o procedimento de tratamento térmico das amostras borossilicato dopada com o nitrato de prata (AgNO_3), porque amostras que são termicamente tratadas possuem uma probabilidade maior de gerar nanopartículas combinadas com os outros elementos da matriz quando comparado com as outras duas técnicas citadas [8]. Além disso, os íons de prata possuem uma alta mobilidade e facilidade de formar agregados em matrizes vítreas podendo assim existir vários

tamanhos de nanopartículas e até a formação de novos agregados devido à energia de ativação ou temperatura utilizada e ao tempo de tratamento [8,47], conforme se pode observar na Figura 4.3 Mais detalhes sobre o tratamento térmico das amostras desta pesquisa serão apresentados no capítulo 5.

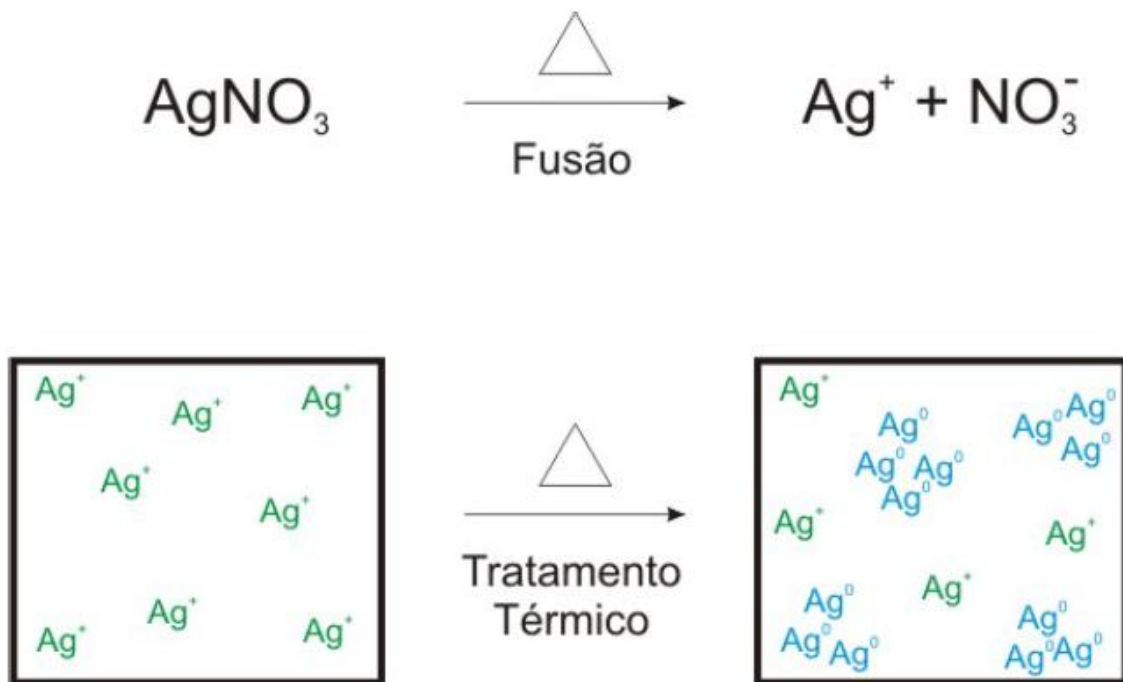


Figura 4.3 – Representação esquemática da nucleação das nanopartículas metálicas de prata [8].

4.6 Vidros contendo Nanopartículas Metálicas e Íons Terras Raras

Atualmente existem poucos trabalhos científicos que descrevam os mecanismos e os efeitos decorrentes da dopagem de amostras vítreas com nanopartículas metálicas e

íons terras raras simultaneamente. O que se sabe é que esta união faz com que a dinâmica de excitação nos íons terras raras seja controlada através das características das nanopartículas metálicas (tamanho, forma, distribuição), possibilitando assim um [74,88]:

- Controle da interação dinâmica local dos íons terras raras, como o controle da eficiência de uma determinada emissão;
- Controle do estado de oxidação, onde ao se estabilizar os íons terras raras na forma bivalente, cria-se novas propriedades luminescentes para estes íons;
- Aumento de novos processos de conversão ascendentes de frequências.

Os efeitos plasmônicos descritos a seguir podem interferir nas seguintes propriedades radiativas e não radiativas:

- **O aumento do campo local:** ocorre em torno dos íons terras raras por causa da presença das nanopartículas metálicas, onde estas por sua vez possuem o papel de concentrar a densidade de excitação local ao redor dos íons, causando um aumento na faixa de emissão luminescente [8,88];
- **Aumento da taxa radiativa:** ocorre após a interação entre os íons de terras raras e as nanopartículas, resultando em um aumento da taxa radiativa intrínseca do íon terra rara. Já a taxa de decaimento radioativo é descrita pela “Regra de Ouro de Fermi”, que afirma que a interação de fótons localizados no domínio nanoscópico aumenta a densidade dos fótons [88];
- **Transferência de energia entre os íons de terras raras e as nanopartículas:** esta interação introduz um canal adicional no decaimento não radiativo, que dependerá da distância entre o íon e as nanopartículas [74].

Assim conforme pode-se observar na região I da Figura 4.4 ocorre uma diminuição da luminescência dos íons terras raras, caso eles estejam a uma distância menor que 5nm da superfície das nanopartículas. Na região II concentrada na faixa entre 5nm e 20nm ocorre um aumento das taxas radiativas. E por fim na região III verifica-se que para distâncias superiores o tempo de vida das radiações diminui [8].

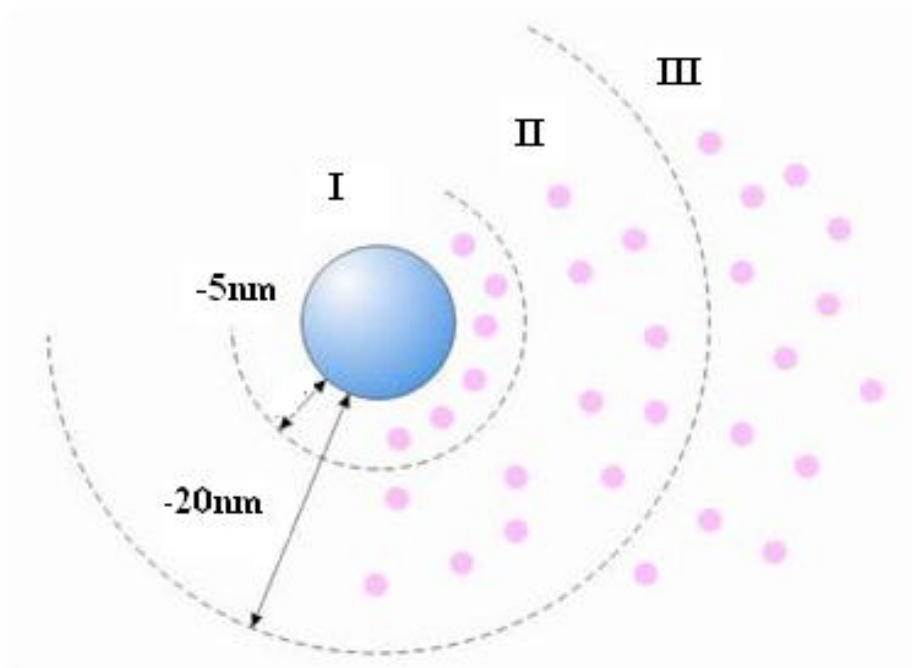


Figura 4.4 – Representação esquemática das distâncias entre as nanopartículas metálicas e os íons terras raras, onde o círculo maior representa a nanopartícula e os círculos menores os íons terras raras [8].

Se as distribuições das nanopartículas na matriz vítrea não forem homogêneas ou se houver a formação de aglomerados, que são nanopartículas de diferentes tamanhos bem próximas umas das outras, resultará no deslocamento das bandas de absorção dos *plasmons* superficiais para comprimentos de onda maiores influenciando assim na intensidade da emissão dos íons terras raras situadas em diferentes comprimentos de onda [50,74,88]. Em que as emissões mais próximas as bandas de plasmon superficial são as mais afetadas [74].

Capítulo 5 – Metodologia

5.1 Considerações Iniciais

Para que as matrizes vítreas possuam propriedades ópticas desejáveis é de suma importância a qualidade da matéria-prima utilizada bem como o processo de síntese das amostras.

No processo de preparação das amostras é necessário que ocorra um controle rigoroso da temperatura e do tempo de fusão, bem como a escolha dos reagentes químicos utilizados. Nesse trabalho (conforme mostra a tabela 5.1), selecionou-se compostos químicos com alto teor de pureza (99,9%).

Tabela 5.1 – Reagentes químicos precursores utilizados nesse trabalho.

Reagente	Fórmula Molecular	Procedência	Grau de Pureza (%)
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	CAAL	99,9
Dióxido de Silício	SiO ₂	Sigma Aldrich	99,9
Óxidos de Alumínio	Al ₂ O ₃	Sigma Aldrich	99,9
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	Sigma Aldrich	99,9
Óxidos de Zinco	ZnO	Sigma Aldrich	99,9
Nitrato de Prata	AgNO ₃	Sigma Aldrich	99,9
Óxido de Érbio	Er ₂ O ₃	CERAC	99,9

Dentre os vários tipos de matrizes vítreas fabricadas atualmente e utilizadas em pesquisas com o propósito de descobrir novos materiais para aplicação em fotônica, optou-se neste trabalho pelos vidros borosilicatos. Porque os vidros baseados no óxido formador B₂O₃ possuem boas características estruturais, físicas e químicas.

Para a fabricação de todas as matrizes vítreas de borosilicato desta pesquisa utilizou-se sempre os mesmos reagentes que são:

- **Ácido bórico (H₃BO₃):** quando este reagente é levado a altas temperaturas as moléculas de água (H₂O) se desprendem do H₃BO₃ liberando as na atmosfera, resultando assim na composição do óxido de boro (B₂O₃), usado como formador de rede das estruturas vítreas, pois após atingir o ponto de fusão é extremamente difícil que ele se cristalize, porque sua vitrificação ocorre devido a um resfriamento rápido. E, além

disso, sua temperatura apresenta um baixo ponto de fusão ($170,9^{\circ}\text{C}$), se comparado com a do dióxido de silício (SiO_2);

- **Carbonato de sódio (Na_2CO_3):** quando este reagente é levado a altas temperaturas as moléculas de gás carbônico (CO_2) se desprendem do Na_2CO_3 liberando as na atmosfera, formando o óxido de sódio (Na_2O), usado como modificador de rede das estruturas vítreas, pois o mesmo diminui a viscosidade, abaixa o ponto de fusão (851°C), aumenta o coeficiente de expansão térmica e aumenta a condutividade elétrica;
- **Óxido de alumínio (Al_2O_3):** é utilizado como elemento intermediário da rede, pois oferece ao vidro uma durabilidade química e mecânica, diminui a higroscopicidade dos vidros resultantes à base de B_2O_3 aumentando assim a resistência destes ao ataque da água. Sua limitação é seu ponto de fusão muito alto (acima de 2000°C), fazendo com que ele seja introduzido na mistura em pequenas quantidades;
- **Dióxido de silício (SiO_2):** é o principal formador de rede das estruturas vítreas, por isto é usado na maioria dos vidros, pois proporciona uma resistência química, elevada dureza e diminui o coeficiente de expansão térmica do vidro, porém seu ponto de fusão é muito elevado (1713°C). Sendo usado em pequenas quantidades;
- **Óxido de zinco (ZnO):** é utilizado como elemento intermediário da rede, pois tem a função de aumentar a dureza, a elasticidade além de diminuir o coeficiente de expansão térmica, mas em contrapartida possui um elevado ponto de fusão (1975°C).

Resumindo pode-se dizer que os vidros borosilicatos terão como composição principal o óxido de boro, o dióxido de silício, o óxido de alumínio, o óxido de zinco e o óxido de sódio variando-se apenas a composição dos dopantes usados. Deve-se ressaltar que para o óxido de sódio tomou-se o cuidado para que quantidade utilizada deste reagente não ultrapassa-se a concentração de 30mol%, caso contrário poderia acontecer a anomalia do boro. Nessa pesquisa estudou o efeito da adição dos dopantes: óxido de érbio (Er_2O_3) e do nitrato de prata (AgNO_3). A tabela 5.2 mostra a composição dos vidros usados nesse trabalho.

Tabela 5.2 – Composições das amostras BSP (vidro borosilicato puro), BSDEr (vidro borosilicato dopado com érbio) e BSDAg (vidro borosilicato dopado com prata).

Nome da amostra	B ₂ O ₃ (Mol%)	SiO ₂ (Mol%)	Al ₂ O ₃ (Mol%)	Na ₂ O (Mol%)	ZnO (Mol%)	AgNO ₃ (Mol%)	Er ₂ O ₃ (Mol%)
BSP	40,00	30,00	2,00	23,00	5,00	-	-
BSDEr	39,60	29,70	1,98	22,77	4,95	-	1,00
BSDAg	39,90	29,93	1,99	22,94	4,99	0,25	-

O processo de síntese das amostras consistiu primeiramente na escolha do tipo de matriz vítrea em que se está interessado. Partindo desta fase realizou-se um estudo minucioso com a finalidade de se obter o melhor vidro a ser estudado. Após a escolha da composição química, adequadamente cada reagente químico na forma de pó com o maior grau de pureza foi selecionado (Figura 5.1).



Figura 5.1 – Reagentes utilizados para a síntese das matrizes vítreas desta pesquisa.

Os quais foram pesados em recipientes descartáveis usando uma balança analítica (Schimadzu, modelo AY220) com 0,001g de precisão (Figura 5.2).

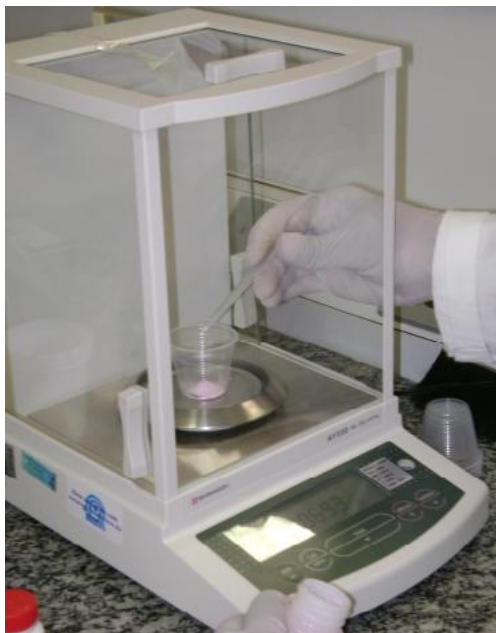


Figura 5.2 – Pesagem dos reagentes utilizados.

Após cada composto químico ter sido devidamente pesado eles foram adicionados em um pilão com a ajuda de um pistilo, toda a mistura foi bem homogeneizada (Figura 5.3) e finalmente acondicionada em a um cadinho de platina, tomando o cuidado de não enchê-lo por completo, para evitar que a mistura derramasse contaminando o forno.



Figura 5.3 – Mistura e homogeneização dos reagentes.

O cadinho de platina contendo a mistura foi colocado em um forno de fusão (Jung, modelo LF0916, Figura 5.4), onde permaneceu por uma hora na fase de rampa

até atingir à temperatura de 1450°C e depois por mais três horas nesta temperatura, o gráfico deste processo de temperatura versus tempo é mostrado na Figura 5.5.



Figura 5.4 – Visão frontal do forno Jung (modelo LF0916) utilizado no processo de fusão das amostras vítreas pertencente ao CPV - UFJF.

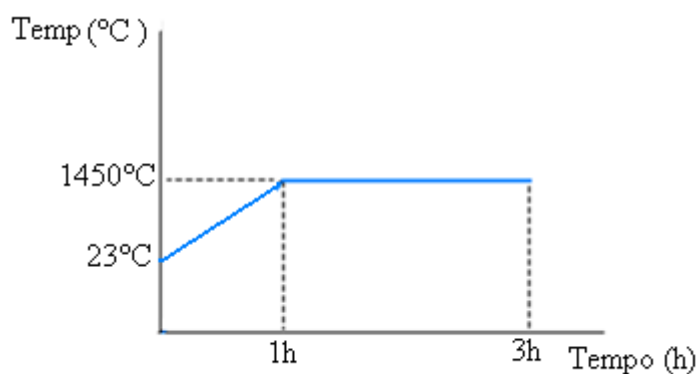


Figura 5.5 – Gráfico da temperatura versus o tempo para o processo de fusão das amostras vítreas de borossilicato.

Depois do processo de fusão o “melt” foi rapidamente vertido e prensado sobre uma forma de aço inoxidável 316 que estava a uma temperatura ambiente (Figura 5.6). O material rapidamente solidificou-se formando a matriz vítrea. Este processo de

resfriamento rápido é denominado “*quenching*”, e tem por objetivo evitar a precipitação dos íons e o crescimento descontrolado das nanoestruturas.

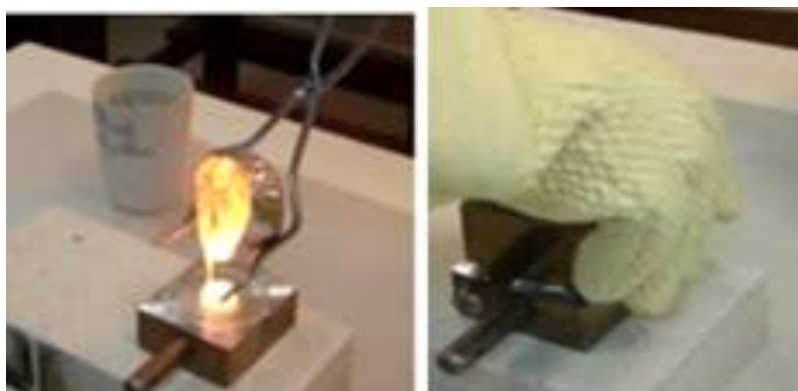


Figura 5.6 – Vertendo e resfriando rapidamente o *melt* sobre uma forma de aço inoxidável 316.

Depois de solidificadas as amostras foram colocadas num forno do tipo mufla, modelo Logen Scientific 1800 que atinge a temperatura de 1200°C (Figura 5.7) durante o tempo de uma hora a uma temperatura de 300°C, para receber um recozimento (“*annealing*”), com o objetivo de diminuir as tensões internas e aumentar a resistência mecânica.



Figura 5.7 – Mufla EDG modelo Logen Scientific utilizada nos processos de *annealing* e tratamento térmico das amostras pertencente ao CPV - UFJF.

Após o “*annealing*” as amostras foram cortadas e polidas primeiramente utilizando lixas d’água com diferentes granulações na politriz com o objetivo de

diminuir a rugosidade nas superfícies das mesmas. Por último elas foram polidas com uma flanela própria e pasta de diamante com granulação de $1\mu\text{m}$ a fim de se obter placas com excelente qualidade óptica (Figura 5.8).



Figura 5.8 – Politriz utilizada nos processos de lixamento e polimento das amostras pertencente ao CPV – UFJF.

Algumas amostras obtidas após todos estes processos estão ilustradas na Figura 5.9.

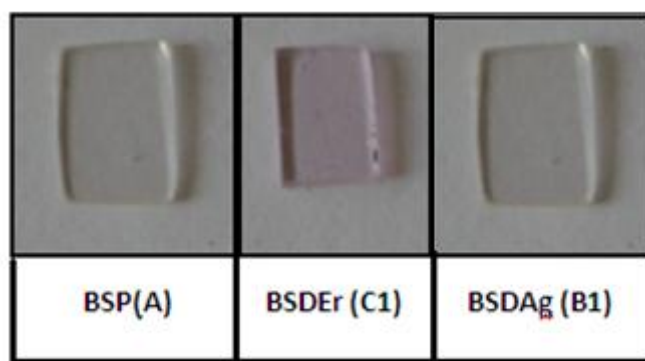


Figura 5.9 – Fotos das amostras dos vidros borosilicatos.

Deve se ressaltar que as amostras dopadas seguiram o mesmo procedimento de preparação.

Após a etapa do polimento das dez amostras utilizadas neste trabalho selecionou-se sete delas (cinco amostras de BSDAg e duas amostras de BSDEr) para serem submetidas a tratamentos térmicos em diferentes tempos e temperaturas. Enquanto que as outras restantes não passaram por nenhum tratamento, conforme mostra a Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Tratamentos térmicos realizados em diferentes temperaturas.

Dopante (mol%)	Amostra	Tratamento Térmico (h)	Tratamento Térmico (°C)
Sem dopante BSP	A	-	-
Prata (0,25) BSDAg	B1	-	-
	B2	1	200
	B3	1	250
	B4	1	300
	B5	1	400
	B6	1	500
Érbio (1,00) BSDEr	C1	-	-
	C2	1	200
	C3	1	300

As escolhas das temperaturas usadas nos tratamentos térmicos estão próximas aos valores da temperatura de transição vítrea ($T_g = 496^\circ\text{C}$) para as amostras de vidro borossilicato, onde o procedimento para determinação da T_g será discutido nos próximos tópicos.

As amostras produzidas neste trabalho foram feitas no Centro de Pesquisa em Vidros da UFJF (CPV – UFJF).

5.2 Técnicas de Caracterização das Amostras

Para determinar as principais propriedades das matrizes vítreas desenvolvidas, e como os íons emissores, as nanopartículas metálicas ou ambos se comportam quando se encontram inseridos nelas, foram usadas algumas técnicas de caracterização tais como: análise térmica diferencial (ATD), absorção óptica (AO), medida de densidade (MD), índice de refração linear (IRL) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). O objetivo desse procedimento foi verificar se o vidro utilizado neste trabalho seria um material promissor ou não nas áreas de novos materiais destinados a aplicações em ciência dos materiais e tecnologia.

5.2.1 Análise Térmica Diferencial (ATD)

Uma técnica experimental extremamente útil e utilizada em estudos de materiais vítreos é a análise térmica diferencial (DTA do inglês *Differential Thermal Analysis*). É uma técnica que permite obter a partir dos termogramas resultantes a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (chamada de referência), quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento [33].

As mudanças de temperatura nas amostras ocorrem devido às transições de entalpia (endotérmica ou exotérmica) que são causadas pelas mudanças de fase, fusão, inversões da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de desidratação, reações de dissociação ou decomposição e outras reações químicas.

Sabe-se que os fenômenos que produzem mudanças na entalpia ou na capacidade calorífica podem ser encontrados através da técnica de ATD conforme é observado na Figura 5.10, com qual pode-se obter [33]:

- T_g : temperatura de transição vítrea;
- T_x : temperatura de início da cristalização;
- T_c : temperatura de máximo de cristalização;
- T_f : temperatura de início de fusão;
- T_l : temperatura final de fusão.

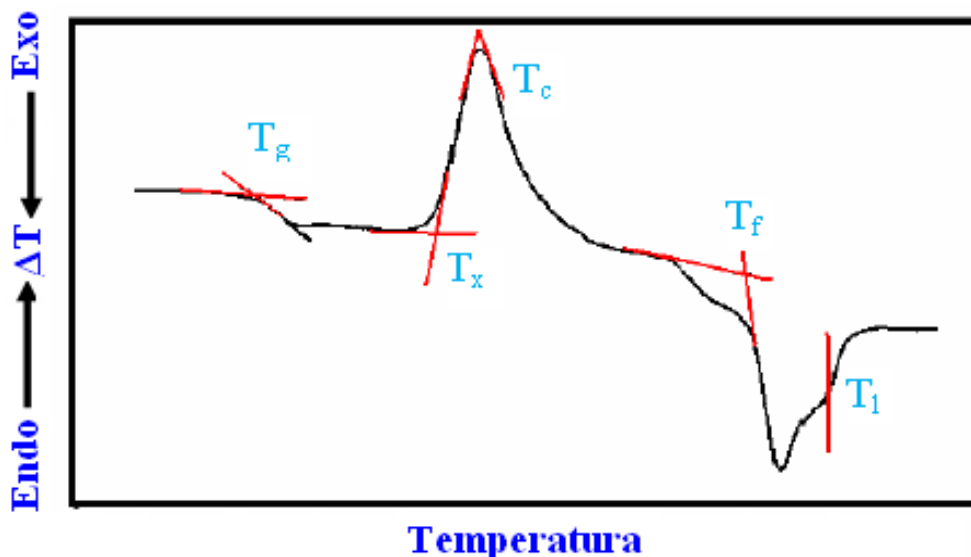


Figura 5.10 – Representação esquemática de uma curva de ATD [54].

Analisando a Figura 5.10 observa-se que o primeiro fenômeno endotérmico representado é a temperatura de transição vítrea T_g , que no espectro se encontra na forma de um declínio na linha de base. Em seguida tem-se um processo exotérmico, referente à temperatura de cristalização. Logo após observa-se mais um declínio devido a mais um processo endotérmico, chamado temperatura de fusão. Ao continuar o processo de aquecimento das amostras (amostra + referência) é possível notar um processo exotérmico relacionado com a oxidação, e após esta temperatura os reagentes iniciam o processo de decomposição [18].

Um fator importante que se deve levar em consideração ao realizar medidas de ATD em amostras vítreas é com relação à quantidade de amostra colocada, pois pequenas quantidades destas fornecem uma boa resolução com picos mais estreitos e com uma definição melhor, permitindo assim altas taxas de aquecimento. Enquanto que utilizando-se grandes quantidades de amostra tem-se a ocorrência de transições pequenas e picos largos com baixa resolução. Exigindo assim baixas taxas de aquecimento, mas com uma sensibilidade maior [33].

Os termogramas de análise térmica diferencial (ATD) foram realizados usando o equipamento modelo DTA-50 da Shimadzu que se encontra no Laboratório de Produção de Materiais Vítreos do Centro de Pesquisas em Óptica e Fotônica (CePOF) do Instituto Gleb Wataghin da UNICAMP, como mostrado na Figura 5.11.



Figura 5.11 – Vista externa do equipamento de DTA-50 da Shimadzu [5].

Para a obtenção dos espectros de ATD das amostras de borosilicato utilizou-se dois cadinhos de platina, em atmosfera ambiente, um deles conforme a técnica descrita anteriormente foi colocado vazio no equipamento, tornando-o assim o cadinho de referência, enquanto que no outro foi colocada a amostra na forma de grãos com tamanhos menores que $80\mu\text{m}$ e com uma massa de 40mg, pois segundo Chillce [17] o tamanho do grão e a quantidade de massa utilizada para cada medida influenciam no resultado do termograma. Por fim o cadinho contendo a amostra foi submetido a uma taxa de aquecimento de 10°C/s .

Com a utilização desta técnica foi possível obter a diferença de temperatura entre os cadinhos em função da temperatura de aquecimento e da temperatura ambiente. Logo foi possível obter as temperaturas: de transição vítrea (T_g), do início da cristalização (T_x) e da fusão (T_f). Mas isto foi possível devido ao método geométrico da interseção do prolongamento dos segmentos das retas tangentes do ponto de máxima inclinação da curva do termograma obtido, em que esta se aproxima da descontinuidade pela qual passa o calor específico.

Um parâmetro que determina a qualidade de formação vítrea e está diretamente ligado à sua estabilidade térmica ($T_x - T_g$) é o número de Hruby dado pela equação 5.1 [37]:

$$K_H = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x} \quad (5.1)$$

A partir do parâmetro de Hruby pode-se determinar os seguintes comportamentos da rede vítrea [33]:

- Se $k_H < 0,1$ tem-se vidros que se cristalizam facilmente;
- Se $0,1 < K_H < 0,5$ tem-se vidros que não apresentaram cristalização, logo podem ser fabricados facilmente;
- Se $K_H \geq 1$ tem-se vidros que apresentam em sua rede vítrea estruturas que lembram moléculas poliméricas, onde se diz que é um vidro polimérico.

5.2.2 Medidas de Densidade (MD)

A densidade é frequentemente medida e compreendida a partir das propriedades e composições das amostras vítreas estudadas. Então para obter resultados satisfatórios e com uma boa precisão, optou-se por utilizar o método de Arquimedes: “Todo corpo total ou parcialmente imerso em um fluido em equilíbrio, na presença de um campo gravitacional, fica sob a ação de uma força vertical ascendente aplicada pelo fluido, esta força é denominada empuxo e sua intensidade é igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo” [59].

Assim a densidade de um corpo sólido pode ser definida como a relação entre a massa do corpo e a massa de um volume igual à de um líquido. Logo a densidade relativa será uma característica para cada corpo e dependerá de dois fatores: dos elementos químicos que o constituem (composição química) e da maneira como eles estão arranjados dentro da estrutura cristalina.

Logo num líquido em equilíbrio, tem-se:

$$\vec{E} = -\vec{P}_L \quad (5.2)$$

Mergulhando neste líquido um corpo de forma e volume idêntico ao da porção de líquido considerada, as condições de equilíbrio não irão se alterar. Mas o empuxo estará agindo sobre o corpo, equilibrando seu peso (P_c). Desenvolvendo a equação 5.2, onde o empuxo tem intensidade igual ao módulo do peso do líquido deslocado pelo corpo, obtêm-se:

$$P_L = E = m_L \cdot g \quad (5.3)$$

onde, g é a aceleração da gravidade ($m \cdot s^{-2}$) e m_L é a massa do líquido.

Considerando:

$$m_L = \rho_L \cdot V_L \quad (5.4)$$

Substituindo a equação (5.4) na (5.3), tem-se a equação para o módulo do empuxo:

$$E = g \cdot \rho_L \cdot V_L \quad (5.5)$$

Onde ρ_L é a densidade do líquido e V_L é o volume do líquido
O módulo do peso do corpo é dado por:

$$P_C = V_C \cdot \rho_C \cdot g \quad (5.6)$$

Onde P_c é o peso do corpo e V_c é o volume do corpo

Admitindo que o corpo sólido esteja totalmente imerso no líquido e, sendo o corpo mais denso, tem-se:

$$V_C = V_L = V \quad (5.7)$$

Assim nas equações (5.4) e (5.5) pode-se substituir V_c e V_L , respectivamente por V . Combinando essas duas equações resulta:

$$E = V \cdot g \cdot \rho_L \quad (5.8)$$

Assim:

$$\frac{E}{\rho_L} = V \cdot g \quad (5.9)$$

Mas por outro lado de (5.6):

$$\frac{P_C}{\rho_C} = V \cdot g \quad (5.10)$$

Comparando (5.10) e (5.9) concluí-se que:

$$P_C \cdot \rho_L = E \cdot \rho_C \quad (5.11)$$

Como $\rho_c > \rho_L$ resulta que $P_c > E$. Portanto, o corpo fica sujeito a uma resultante vertical com sentido de cima para baixo, denominada de peso aparente (P_{ap}) cuja a intensidade é dada por:

$$P_{ap} = P_C - E \quad (5.12)$$

Substituindo E na equação (5.11) obtido da equação (5.12) tem-se:

$$(P_C - P_{ap}) \cdot \rho_C = P_C \cdot \rho_L$$

$$\rho_C = \left(\frac{P_C \cdot \rho_L}{P_C - P_{ap}} \right) \quad (5.13)$$

Sendo:

$$P_C = m_C \cdot g \quad (5.14)$$

$$P_{ap} = m_{ap} \cdot g \quad (5.15)$$

Onde m_c e m_{ap} são respectivamente a massa do corpo e a massa aparente do corpo. Substituindo as equações (5.14) e (5.15) na equação (5.13), obtêm-se a equação (5.16) que é a equação que enuncia o Princípio de Arquimedes:

$$\rho_C = \left(\frac{m_C}{m_C - m_{ap}} \right) \rho_L \quad (5.16)$$

As medidas para a determinação da densidade pelo método de Arquimedes foram realizadas no Laboratório de Produção de Materiais Vítreos do Centro de Pesquisas em Óptica e Fotônica (CePOF) do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP.

A técnica em questão envolve unicamente medidas de massa, em virtude disso, a densidade pode ser determinada com grande precisão e exatidão, usando uma balança analítica. As densidades dos materiais vítreos deste trabalho foram determinadas usando:

- Uma balança analítica (Schimadzu, modelo AY220) com 0,0001g de precisão;
- Um béquer de vidro (250 ml);
- Água destilada;
- Pinça de aço inox para manusear as amostras;

- Amostras vítreas em formato de placa (1x1mm) de espessuras variadas;
- Aparato de vidro para medida de densidade constituído de:
 - 1 placa de vidro;
 - 2 bases feitas de vidro;
 - 1 suporte que contém em sua parte superior um gancho, onde em uma das suas extremidades há um “copinho” (contendo um furo) pendurado, sendo todos os materiais em questão feitos de vidro.

O processo experimental para medir a densidade das amostras vítreas de borossilicato iniciou-se utilizando uma balança analítica devidamente limpa, calibrada e zerada. Colocou-se sobre o prato da balança a amostra e mediu-se a massa da amostra seca (m_c) conforme mostra a Figura 5.12 item A). Em seguida a mesma foi retirada e inseriu-se o suporte e as duas bases nas laterais da balança (sem que houvesse nenhum contato com a mesma). Por cima delas adicionou-se a placa e o bécquer que dentro dele ficou o “copinho” preso ao suporte de tal forma que não tivesse nenhum contato entre eles, conforme mostra a Figura 5.12 item B).

Concluída a etapa anterior adicionou-se a água destilada ao conjunto “bécquer – copinho” em seguida a balança foi zerada e com a ajuda de uma pinça a amostra foi colocada dentro desse “copinho”, permitindo agora que a massa aparente da amostra (m_{ap} massa obtida com a amostra imersa em água) fosse medida.

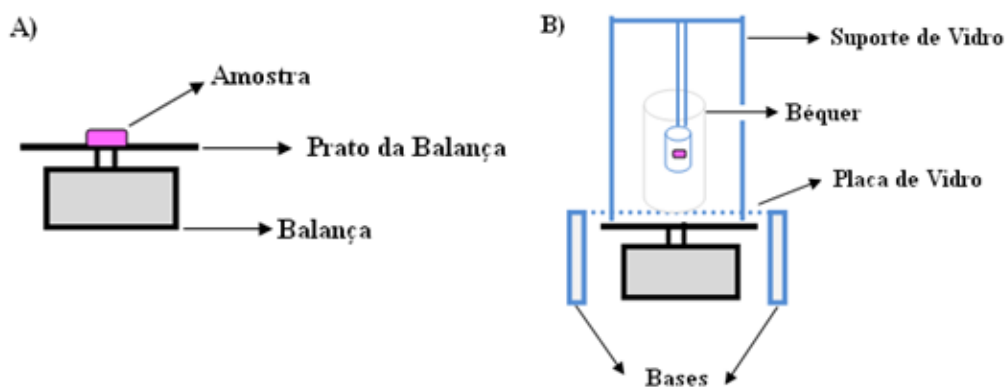


Figura 5.12 – Esquema ilustrativo do aparato usado para medir a densidade das amostras vítreas utilizando o princípio de Arquimedes [17].

A densidade da amostra foi obtida usando a equação 5.19:

$$\rho_C = \left(\frac{m_C}{m_C - m_{ap}} \right) \rho_L$$

Onde ρ_L é a densidade da água destilada usada como líquido de imersão.

A Figura 5.13 mostra a imagem real do sistema usado para a medida da densidade usando o método baseado no Princípio de Arquimedes.



(A) Medida da massa seca



(B) Montagem do aparato para determinação da massa aparente



(C) Determinação da massa aparente

Figura 5.13 - Imagem real do aparato usado para medir a densidade das amostras vítreas utilizando o Princípio de Arquimedes.

5.2.3 Medidas de Índice de Refração Linear (IRL)

Dentre os vários tipos de técnicas de caracterização de materiais a medida do índice de refração é considerada uma das mais importantes existentes na atualidade. Pois os resultados desta técnica possui varias aplicações:

- Em técnicas ópticas;
- No desenvolvimento de fibras ópticas para transmissão de dados em forma de pulsos luminosos;
- Na obtenção de concentração de produtos químicos em soluções transparentes.

Sabe-se que quando um feixe luminoso, proveniente de um meio 1 se propaga de desse meio para um meio transparente 2, sofre uma mudança de direção, denominada refração.

Conforme se pode observar na Figura 5.14, o raio incidente (I) forma com a normal (N) um ângulo de incidência (θ_1). Já o raio refratado (R) forma com a mesma normal um ângulo de refração (θ_2).

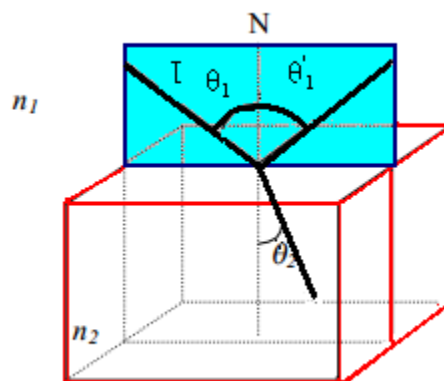


Figura 5.14 – Esquema ilustrativo das leis da refração [58].

A partir dos estudos dos elementos de uma refração é possível entender o fenômeno através das duas leis que o regem [58]:

1ª Lei: “O raio de incidência, o raio refratado e a normal a superfície de separação de dois meios refringentes estão no mesmo plano, denominado plano de incidência.”

2ª Lei: A lei de Snell é expressa por:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (5.17)$$

ou então:

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{n_1}{n_2} = n_{21} \quad (5.18)$$

onde n_{21} é o índice de refração do meio 2 em relação ao meio 1 (é uma constante adimensional) [58].

Caso o raio luminoso seja proveniente do meio mais denso (2) para um meio menos denso (1) com um ângulo de incidência $\theta_2 = L$, tal que $\theta_1 = 90^\circ$, a aplicação da lei de Snell resultará em [58]:

$$n_1 \sin 90^\circ = n_2 \sin L \quad (5.19)$$

ou para $n_1 = 1.00$:

$$\sin L = \frac{1}{n_2} \quad (5.20)$$

onde L é o ângulo crítico ou ângulo limite.

As medidas dos IRL foram realizadas no Laboratório de Produção de Materiais Vítreos do Centro de Pesquisa Óptica e Fotônica (CePOF) do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP usando o equipamento *Prism Coupler da Metricon*, modelo 2010 (Figura 5.15).

O feixe do laser acopla a luz na amostra vítrea passando através de um prisma com um ângulo de incidência (θ_i), respeitando a condição de casamento das fases, que acontece devido aos vetores de onda de propagação da luz paralelos à base do prisma ($kn_p \sin \theta_i$) serem iguais aos vetores de onda de propagação ($kn_v \sin \theta_v$) [35].

Assim devido à relação existente entre o índice de refração do prisma (n_p) e o da amostra (n_v), a luz em questão será refratada ou completamente refletida. Logo o índice de refração poderá ser determinado a partir do ângulo para o qual esta luz será completamente refletida (reflexão interna total) [35]. A Figura 5.16 apresenta um esquema ilustrativo do princípio funcionamento do equipamento para a medida do IRL.



Figura 5.15 – Equipamento para medida do IRL (*Metricon*) (A) Módulo Óptico, (B) Microcomputador e (C) Controlador de rotação [60].

O equipamento apresentado na Figura 5.15 é constituído por três partes:

- Um módulo óptico (A): que é uma caixa formada por lasers, jogos de espelhos pelo qual a luz é refletida até chegar ao prisma, placas de meia onda para selecionar as polarizações TM e TE. Onde TM ou ondas transversais magnéticas ou ondas elétricas ocorrem quando em todos os pontos de uma superfície e o seu campo magnético na direção Z é zero, ou seja, $B_z = 0$. Já TE ou ondas transversais elétricas ou ondas magnéticas ocorrem quando em todos os pontos de uma superfície o seu campo elétrico na direção Z é igual à zero, ou seja, $E_z = 0$. Deve-se resaltar que estas duas categorias de campo ocorrem devido à ondas eletromagnéticas confinadas no interior de um tubo oco, ou guia de onda [43]. Um suporte de acoplamento que contém o prisma (que esta montada sobre um motor giratório que faz movimentos de rotação) e um fotodetector;
- Microcomputador (B): utilizado para a aquisição e registro dos dados;
- Um controlador de rotações de ângulos que faz a ligação entre a parte óptica e o microcomputador (C).

A amostra é colocada em contato com um prisma por meio de uma cabeça pneumática criando assim um pequeno *gap* de ar que os uni devido à pressão exercida por um êmbolo de pressão e reflete a luz dirigindo-a ao fotodetector.

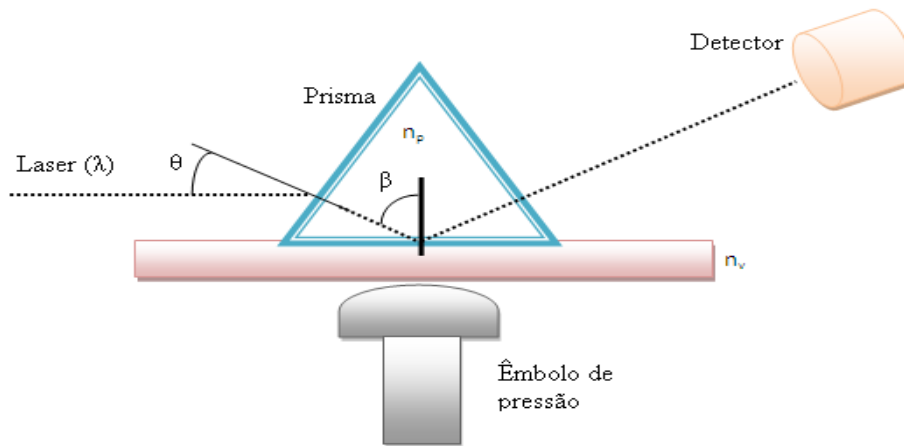


Figura 5.16 – Esquema ilustrativo do funcionamento da parte interna do equipamento para medida de IRL [60].

5.2.4 Medidas de Absorção Óptica (AO)

Ao expor determinados materiais à radiação eletromagnética, eles tendem a absorver parte da energia inserida neles, com o objetivo de transferi-la para átomos, moléculas e/ou íons que os compõe [21,58]. Logo através desta absorção torna-se possível caracterizá-los.

Ao incidir sobre uma amostra sólida um feixe de luz incidente (I_0), obtêm-se os seguintes feixes emergentes [88]:

- I_R : parte da intensidade refletida em direção oposta ao feixe incidente;
- I_T : intensidade do feixe transmitido;
- I_E : intensidade do feixe emitido;
- I_S : intensidade do feixe espalhado.

Assim após expor a amostra à luz incidente uma parte da intensidade deste feixe será refletida em uma direção oposta a ele, enquanto que a parte que atravessa a amostra faz com que os feixes sejam espalhados, emitidos e transmitidos, onde estes são resultados diretos devido à interação da luz recebida com os átomos e/ou defeitos (que podem ser os íons modificadores) no sólido estudado [89], conforme mostra Figura 5.17

Em geral a intensidade do feixe de luz incidente será atenuada após passar pela amostra, isto é, a intensidade do feixe transmitido será menor do que a do feixe incidente, devido aos processos de absorção, emissão, reflexão e espalhamento [89].

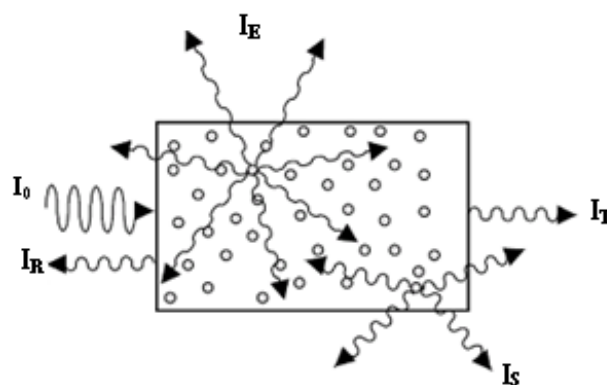


Figura 5.17 – Possíveis feixes emergentes após a exposição de uma amostra sólida a um feixe de luz incidente. Onde os círculos na figura representam os átomos ou defeitos no material ao interagir com a luz emitida [89].

O processo de absorção induzida ocorre quando fótons absorvem através de um sistema atômico qualquer exigindo a presença do campo de radiação. Assim conseqüentemente a absorção do fóton de radiação excitara os átomos de um estado fundamental para um estado eletrônico de energia maior (demais estados excitados). Tornando o espectro de absorção composto por um conjunto de bandas associadas às inúmeras transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados eletrônicos envolvidos nesta transição [58,66]

Após certo tempo decorrido (tempo de vida), a energia absorvida pelo material é liberada através de dois mecanismos básicos na forma de emissão [58]:

- **Radiativa:** acontece quando o sistema absorve uma radiação eletromagnética e após um tempo muito pequeno ele reemite esta radiação, que ainda se encontra na forma eletromagnética.
- **Não radiativa:** acontece quando um sistema absorve uma radiação que após algum tempo ele a emitirá na forma de energia térmica, gerando assim calor.

Para se compreender a técnica de absorção óptica é preciso conhecer leis descritas a seguir.

5.2.4.1 Lei de Beer

A partir da lei de Beer pode-se obter a transmitância (que é o inverso da absorbância) de uma placa transparente e delgada que consistirá na relação entre a luz transmitida através da amostra e a luz monocromática incidente, onde o decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra de espessura x é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes [35, 87]. Assim, seja uma absorção infinitesimal (dI) em uma amostra de espessura infinitesimal (dx) a uma distância x da primeira face da amostra, tem-se [89]:

$$dI = -A_E I dx \quad (5.21)$$

Integrando a equação 5.2, teremos:

$$I = I_0 e^{-xA_e} \quad (5.22)$$

Onde:

- A_E : coeficiente de absorção óptica (no caso em que o espalhamento não é considerado).
- I_0 : intensidade incidente.
- I : intensidade transmitida, que decai exponencialmente após atravessar a amostra de espessura x .
- x : espessura da amostra.

Como a absorção óptica é geralmente medida como função do comprimento de onda ou da energia dos fótons incidentes pode-se através dos seus espectros identificar os agentes modificadores (dopantes e impurezas) inseridos em amostras vítreas [89].

5.2.4.2 Lei de Lambert-Beer

Ao aplicar a forma logarítmica na expressão da Lei de Beer (5.4), defini-se a densidade óptica ou absorbância (A) como a lei de Lambert-Beer: [35,87]

$$A = \ln \frac{I_0}{I} \quad (5.23)$$

Sendo: $A = -x A_E C_1$, onde C_1 é a concentração do material absorvedor.

5.2.4.3 Medidas de AO Utilizando o Espectrofotômetro Perkin-Elmer Modelo λ - 9

As medidas de absorção óptica (AO) foram realizadas no Laboratório de Produção de Materiais Vítreos do Centro de Pesquisas em Óptica e Fotônica (CePOF) do Instituto Gleb Wataghin da UNICAMP, onde utilizou o espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo λ - 9, mostrado na Figura 5.18



Figura 5.18 – Espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo λ - 9 [32].

Na Figura 5.19 abaixo se tem um esquema ilustrativo do funcionamento interno do Espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo λ - 9

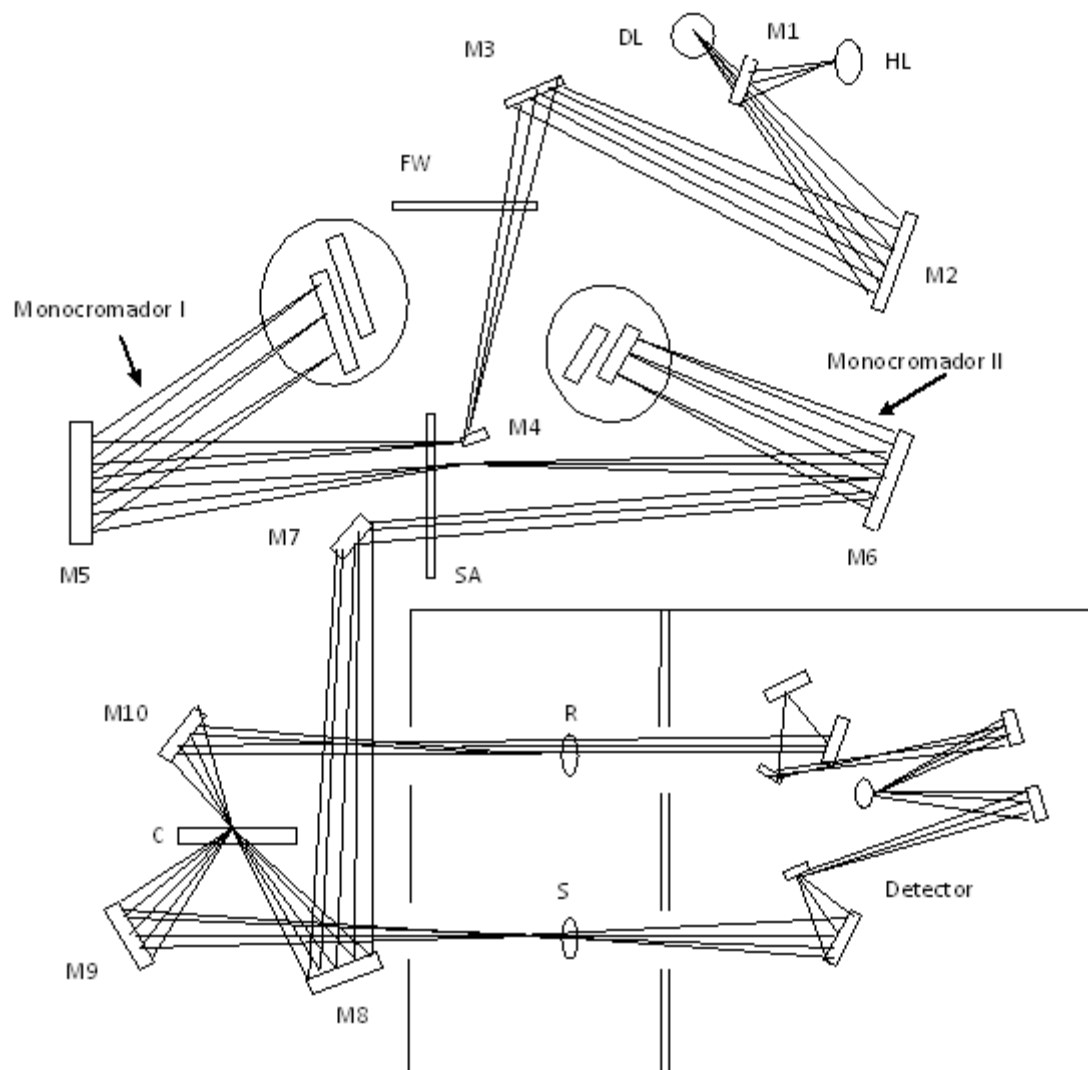


Figura 5.19 – Esquema óptico do espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo λ - 9 [51].

Esse equipamento possui duas lâmpadas uma feita de Deutério (DL) e a outra de Halógena (HL), cujo objetivo é cobrir uma faixa de comprimento de onda que vai de 185 nm a 3200 nm [51].

Para que as faixas de operação do infravermelho próximo (NIR) e do visível (VIS) ocorram o espelho M1 que está inserido no equipamento deve refletir a luz emitida pela lâmpada HL, ao mesmo tempo em que ele deve bloquear a luz emitida pela lâmpada DL. Já para a operação no ultravioleta, o espelho M1 deve ser levantado a fim de permitir o acesso da luz UV emitida pela lâmpada DL ao espelho M2 [51].

As luzes emitidas pelas lâmpadas são refletidas do espelho M2 ao espelho M3 e depois através do conjunto de filtro óptico FW até atingir o espelho M4, onde este filtro óptico encontra-se sincronizado com o motor do monocromador, permitindo uma pré seleção antes do feixe de luz passar pelo primeiro monocromador [51].

A partir do espelho M4 a luz é refletida para a entrada do primeiro monocromador através de uma fenda, onde todas as fendas estão montadas em um conjunto de fendas AS. Assim depois de sair do espelho M4 a luz é colimada através do espelho M5 e refletida para o conjunto de grades holográficas do primeiro monocromador. Dependendo do comprimento de onda em que se está trabalhando será usada uma das duas grades de difração. Onde a radiação será dispersada pela atuação da grade, produzindo assim o espectro. A rotação da mesma permite que seja selecionado um pequeno segmento o qual será refletido para o espelho M5 e novamente para o conjunto de fendas SA que restringirá a largura espectral da saída tornando-a "quase monocromática" para depois atingir o espelho M6. O procedimento é análogo ao primeiro monocromador, sendo a luz refletida e espalhada até atingir o espelho M6 e depois novamente o conjunto de fendas SA. Neste ponto, a radiação disponível já está muito monocromática [51].

A luz tratada segue agora para o espelho M7 e depois para o espelho M8 até atingir o conjunto *Chopper C*, que com o seu giro o segmento do espelho, o segmento da janela, e o segmento preto se alternam em frente ao feixe de luz refletindo a luz para o espelho M9 (feixe da amostra), ou deixando a luz passar para o espelho M10 (feixe de referência), ou simplesmente absorvendo a luz, deixando assim o detector criar o sinal de "escuro" [51].

No compartimento das amostras o feixe de radiação possui a dimensão de 10 mm de altura, onde a sua largura dependerá da espessura da fenda empregada (pode-se

variando de 0,5 nm a 5 nm), assim para uma fenda de 5nm a largura do feixe será de 4,5 mm [51].

Para obter os espectros de absorvância primeiramente os parâmetros devem ser escolhidos e ajustados para caracterizar a amostra (Tabela 5.4), depois realiza-se uma calibração no equipamento, que consiste em medir a absorção inicial para cada comprimento de onda (λ), mas sem a amostra. Em seguida a amostra é colocada no suporte apropriado e inserida no equipamento de modo que a medida da intensidade de absorvância seja registrada.

Tabela 5.4 – Parâmetros usados durante a medida de absorvância das amostras (Perkin-Elmer modelo λ - 9).

Parâmetros Utilizados	Espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo λ- 9
Tipo de instrumento	UV-VIS-NIR
Modo de medida	Absorvância
Intervalo de comprimento de onda (nm)	200 a 3200
Largura da fenda	1.00nm
Velocidade de varredura	240 nm/min
Resposta	0.5nm
Ciclos	1
Tempo	0.05min

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP utilizando um microscópio eletrônico de transmissão, modelo Philips CM 200 operando em 200 KV (Figura 5.20).



Figura 5.20 – Vista externa do microscópio eletrônico de transmissão [88].

O microscópio utilizado possui um cátodo de grampo de tungstênio, que após ser aquecido emite elétrons, que são acelerados pelo ânodo e colimados pelo cilindro de *Wehnelt* [35,88]. O feixe eletrônico divergente por sua vez é focalizado sobre a amostra pelas duas lentes condensadoras. Ao se utilizar o condensador duplo, os elétrons ao deixarem a ponta do cátodo são focalizados na posição da amostra em uma mancha pequena, que poderá variar de 2 μ m a 10 μ m de diâmetro [8,88].

Pelo fato dos feixes passarem através da abertura da objetiva, a primeira imagem ampliada da amostra se formará, no plano desta imagem onde a abertura designada seletora é focalizada e a lente intermediária e a projetora ampliarão sucessivamente a primeira imagem mais duas vezes [88]. Assim a ampliação total será obtida pela multiplicação dos aumentos individuais dessa série de lentes [35].

A imagem é ampliada em três estágios e somente será visível sobre o anteparo fluorescente final e quando o mesmo é levantado a imagem é registrada na placa fotográfica [8,88].

Ao utilizar esse equipamento deve-se lembrar que a colimação do feixe de elétrons só é eficaz quando o sistema está operando em alto vácuo [88].

Com o objetivo de obter toda a informação estrutural de uma amostra vítrea utilizou-se o microscópico eletrônico de transmissão, onde para se determinar resultados satisfatórios a amostra em questão deve permitir a passagem do feixe, pois só nestas condições haverá a transmissão suficiente de elétrons de modo que a intensidade no alvo (ou papel fotográfico) seja suficiente para fornecer uma imagem interpretável e num tempo razoável [14].

O detector que se encontra instalado na câmara de vácuo do microscópico eletrônico de transmissão tem o papel de medir a energia associada a esta fluorescência. E como a diferença entre os níveis de cada átomo possuem energias distintas, acaba tornando possível determinar no ponto de incidência do feixe quais elementos químicos estão presentes naquele local, permitindo identificar qual o material está sendo estudado [35,88].

Já o diâmetro reduzido do feixe permite determinar a composição do material em amostras de tamanho muito reduzido, tornando possível uma análise quase puntual, como, por exemplo, a determinação dos elementos presentes nas nanopartículas [88].

5.2.5.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A técnica de EDS apesar de ser uma análise espectroscópica, tem seus resultados usualmente apresentados juntos com os da microscopia eletrônica de transmissão (MET), devido à disponibilidade de caracterização dos equipamentos [14].

Para a obtenção dos espectros de EDS são utilizados microscópicos eletrônicos que possuem equipamentos de microanálises acoplados, que permitem a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrômetros [14]. Logo estas informações qualitativas e quantitativas sobre os elementos presentes podem ser determinadas devido às captações dos raios-X

Radiações eletromagnéticas, que se propagam no ar ou vácuo, são produzidas devido ao bombardeamento de um material metálico que possui um alto número atômico como, por exemplo, o tungstênio. Resultando assim na produção de radiação X por freamento ou ionização [76]. Característicos resultantes da interação do feixe primário com a amostra [14].

Sabe-se que quando um feixe de raios-X atinge um material estes podem ser espalhados elasticamente, sem que ocorra perda de energia pelos elétrons de um átomo, logo este fenômeno é denominado de dispersão ou espalhamento coerente. Assim após a colisão com o elétron o fóton de raios-X muda sua trajetória, mas mantendo a mesma fase e a energia do fóton incidente. Logo se pode afirmar que a onda eletromagnética será absorvida rapidamente pelo elétron e reemitida, desse modo cada elétron atua como um centro de emissão de raios-X [48,69].

Baseando-se na definição física anterior e a partir dos raios-X característicos é possível obter um mapa de imagem da distribuição de um elemento em uma amostra não homogênea. Assim, geralmente quando um elétron de um determinado feixe primário interage inelasticamente com uma amostra removendo desta um elétron de sua camada interna (K, L, M, N) ele deixará o átomo em um estado excitado de energia permitindo assim que um elétron de uma camada mais energética possa decair com o objetivo de preencher o vazio [86]. Como este decaimento ocorre com a emissão da energia na forma de um fóton de raios-X as diferenças de energia em questão são denominadas de raios-X e com estas é possível identificar o elemento que está emitindo a radiação [14].

Portanto quando o feixe atinge a amostra, seus átomos são excitados e ao voltarem para o estado fundamental emitirem fótons com energias características do átomo [61].

Logo os fótons podem ser identificados em termos de sua energia e contados pelo detector de raios-X que se encontra localizado dentro da câmara de vácuo [61]. Desta maneira o conjunto *hardware* e *software* do sistema podem adquirir os resultados e gerar um espectro relativo ao número de contagem em função da energia, em keV, identificando assim os possíveis elementos químicos presentes na amostra [61].

Capítulo 6 – Resultados e Discussões

6.1 Introdução

No presente capítulo serão apresentados, discutidos e analisados todos os resultados obtidos com as amostras de vidros borosilicatos, após estas passarem por todas as técnicas de caracterizações descritas no capítulo 5 como: análise térmica diferencial, absorção óptica, medida do índice de refração linear, microscopia eletrônica de transmissão e medidas de densidade.

6.2 Resultados da Medida de Análise Térmica Diferencial (ATD)

Com o objetivo de determinar eventos térmicos característicos de materiais vítreos como a transição vítrea e a cristalização foi realizada a análise térmica diferencial (ATD) para a amostra de vidro borosilicato sem dopante (BSP).

As temperaturas são identificadas por T_g (temperatura de transição vítrea), T_x (temperatura de início da cristalização), T_f (temperatura de início de fusão) e H_r (parâmetro de Hruby). Estas temperaturas foram determinadas graficamente através da interseção de tangentes à linha de base e à inclinação da curva.

Os dados das temperaturas descritas anteriormente estão ilustrados na tabela 6.1 e na Figura 6.1 onde é apresentado o termograma da amostra BSP na forma de pó.

Tabela 6.1 – Eventos térmicos mais importantes do vidro BSP.

Amostra	T_g (°C)	T_x (°C)	T_f (°C)	$T_x - T_g$	H_r
BSP	496	549	684	53	0.39

Sabe-se da literatura que a estabilidade térmica pode ser avaliada pela diferença entre as temperaturas $T_x - T_g$, onde valores acima de 100°C indicam uma boa estabilidade térmica do vidro, no caso do vidro borosilicato puro utilizado nesta pesquisa conclui-se que a estabilidade térmica desse vidro não é muito boa, pois como pode-se observar na tabela 6.1 o valor encontrado para essa diferença foi 53°C . Por essa razão está se buscando uma composição química que melhore a estabilidade térmica desse vidro. Mas em compensação o parâmetro de Hruby descrito na Tabela 6.1 mostra que o comportamento da rede vítrea da amostra BSP (A) possui um parâmetro que está entre $0.1 < K_H < 0.5$ logo se terá vidros que não apresentam cristalização, e que podem ser fabricados facilmente.

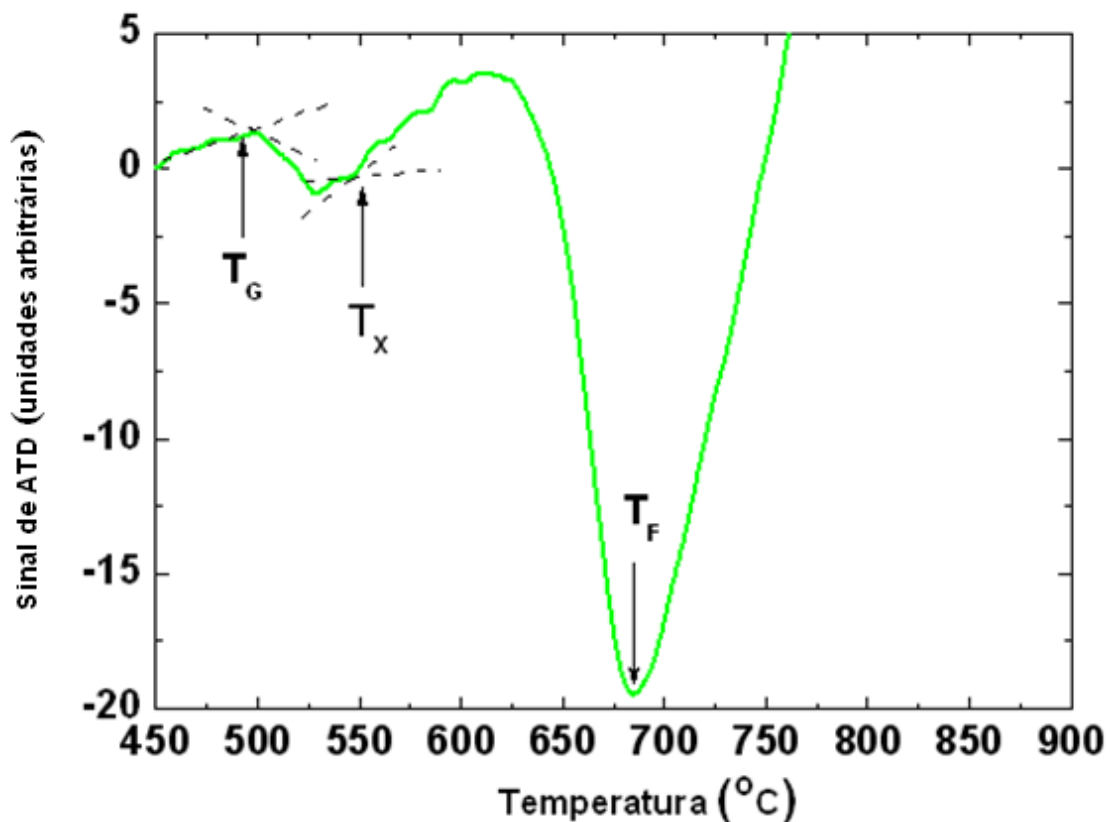


Figura 6.1- Termograma de ATD para a amostra de vidro borosilicato pura e sem tratamento térmico BSP (A).

6.3 Resultados da Medida do Índice de Refração Linear (IRL)

As medidas dos índices de refração linear foram realizadas apenas uma vez para os três comprimentos de onda distintos (632,8 nm, 1305,4 nm e 1536,0 nm), logo o erro que segue apresentado separadamente nas tabelas 6.2, 6.3 e 6.4 refere-se ao erro do equipamento.

Assim a determinação do índice de refração ocorrerá quando a luz for completamente refletida para diversos comprimentos de onda, pois o equipamento dispõe de três lasers cujos comprimentos de onda são: 632,8; 1305,4 e 1536nm, além de dois prismas que permite medir os índices de refração das amostras na faixa entre 1 e 2,4 com uma precisão de 0,0005nm (para as medidas desse trabalho foi usado um prisma de 4443,1) e de um programa instalado no computador com o objetivo de captar os sinais da medida e desenhá-las na forma de gráficos, onde a partir deste é possível obter o índice de refração das amostras estudadas. Para todas as medidas foi usado o modo TE de polarização.

Devido ao pequeno tamanho de algumas amostras não foi possível realizar a medida do índice de refração linear. Mas em todas as amostras: B3, B5 e C1 este fator felizmente não comprometeu a validade dos resultados determinados com as demais amostras, visto foi possível verificar que os índices de refração linear de todas as amostras de borosilicatos que foram medidas decresceram com o aumento da frequência emitida (conforme pode-se observar nas Tabelas 6.2, 6.3 e 6.4).

Tabela 6.2 – Comprimento de onda versus índice de refração medido para a amostra de vidro borosilicato pura e sem tratamento térmico.

$\lambda(\text{nm})$	n_1 (Amostra A)
632,8	1, 5097 \pm 0.0005
1305,4	1, 4973 \pm 0.0005
1536	1, 4943 \pm 0.0005

Tabela 6.3 – Comprimento de onda e índice de refração medido para as amostras de vidro borosilicato dopadas com nitrato de prata e com ou sem tratamento térmico.

λ (nm)	n_1 (Amostra B1)	n_1 (Amostra B2)	n_1 (Amostra B4)	n_1 (Amostra B6)
632,8	1, 5157±0.0005	1, 5156±0.0005	1, 5156±0.0005	1, 5162±0.0005
1305,4	1, 5035±0.0005	1, 5028±0.0005	1, 5033±0.0005	1, 5038±0.0005
1536	1, 5003±0.0005	1, 5006±0.0005	1, 4998±0.0005	1,5016±0.0005

Tabela 6.4 – Comprimento de onda e índice de refração medido para as amostras de vidro borosilicato dopadas com íons de érbio e com ou sem tratamento térmico.

λ (nm)	n_1 (Amostra C2)	n_1 (Amostra C3)
632,8	1, 5167±0.0005	1, 5290±0.0005
1305,4	1, 5041±0.0005	1, 5132±0.0005
1536	1, 5008±0.0005	1, 5061±0.0005

Como pode-se observar nas Tabelas 6.2 e 6.3 os resultados obtidos das medidas de IRL apresentaram-se maiores para as amostras de borosilicatos dopadas com nitrato de prata do que para as de borosilicatos puro e isto foi verificados nos três comprimentos de onda. Mas deve se ressaltar que esta diferença em alguns casos foi razoavelmente grande (para o comprimento em onda em 632.8nm da amostra A e da amostra B6). Isso mostra que a adição de prata altera o índice de refração.

Ao comparar as amostras de borosilicato dopados com nitrato de prata entre si (Tabela 6.3) observa-se que não houve um comportamento linear entre elas, ou seja, não pode-se afirmar que ao tratar uma amostra termicamente o seu IRL será sempre maior se comparado com as das amostras não tratadas, pois para os três comprimentos de onda o IRL da amostra B1 foi maior do que as das amostras B2 e B4. Mas em contrapartida para a amostra com o tratamento de 500°C (B6) os seus IRL para todos os seus comprimentos de onda foram bem maiores do que os das amostras B1. Então é possível dizer que de alguma forma um tratamento térmico a uma temperatura muito elevada (500°C) faz com que as nanopartículas de prata influenciem nos resultados do IRL.

Como pode-se observar nas Tabelas 6.2 e 6.4 os resultados obtidos das medidas de IRL apresentaram-se maiores para as amostras de borosilicatos dopadas com érbio do que para as de borosilicatos puro e isto foi observado nos três comprimentos de onda. Porém esta diferença não foi muito elevada.

Comparando as amostras C2 e C3 pode-se observar que a amostra que havia sido tratada termicamente a 300°C por uma hora apresentou para os três comprimentos de onda índices de refração maiores do que os da amostra que havia sido tratada termicamente a 200°C por uma hora. Já para os comprimentos de onda 632.8nm e em 1305.4nm a diferença entre as amostras foi consideravelmente grande. Isso se explica pelo fato de que o quanto maior a temperatura de tratamento térmico maior será o índice de refração linear.

Por fim ao comparar as amostras de borosilicato dopadas com nitrato de prata (série B) com as de borosilicato dopadas com íons de érbio (série C) pode-se observar que as dopadas com érbio apresentaram o resultado IRL maior do que as dopadas com prata. E em alguns casos a diferença foi um pouco maior e em outros nem tanto, logo pode-se afirmar que as amostras que contêm íons terras raras de érbio possuem um IRL maior do que as amostras que contêm as nanopartículas de prata.

A partir dos resultados obtidos e apresentados nas Tabelas 6.2, 6.3 e 6.4 para o $\lambda = 632,8\text{nm}$ foi possível construir o gráfico (Figura 6.2) do índice de refração linear de 3 grupos de vidros borosilicatos produzidos nessa pesquisa.

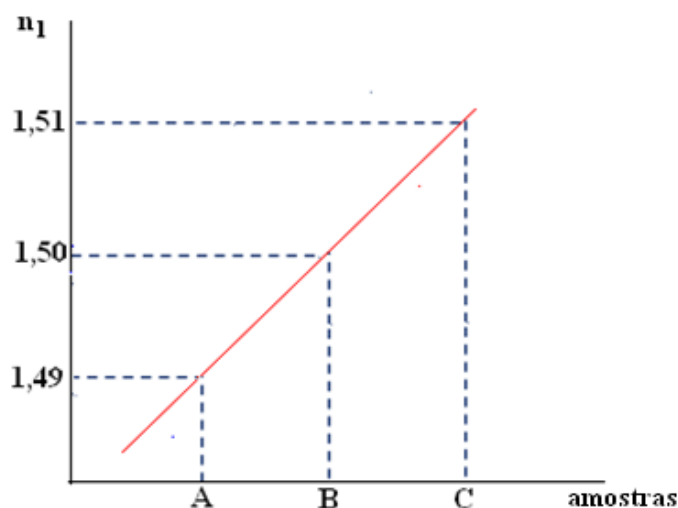


Figura 6.2 – Relação entre o índice de refração linear e as diferentes amostras de vidros borosilicatos estudados usando o comprimento de onda de 632,8nm. A: amostra pura. B: amostra dopada com 0.75 mol% de prata. C: amostra dopada com 1.00 mol% de érbio.

Ao observar a Figura 6.2 foi possível observar um comportamento linear entre o índice de refração linear e o tipo de amostra, pois o IRL aumenta linearmente conforme se adiciona dopantes à matriz vítrea de borosilicato e este aumento é maior para os vidros que foram dopados com íons de érbio se comparados com os dopados com nitrato de prata. Deve-se destacar que este comportamento ocorre de forma similar para os demais comprimentos de onda utilizados usados durante as medidas de IRL ($\lambda = 1305,4\text{nm}$ e $\lambda = 1536\text{nm}$).

Com base na literatura é possível afirmar que o índice de refração dos vidros silicatos medido com uma luz monocromática com comprimento de onda de $598,3\text{nm}$ é 1.458 [2], assim ao se comparar este resultado com o obtido para o vidro borosilicato aqui estudado, pode-se afirmar que os seus IRL são maiores que os dos vidros silicatos. Além disso, se comparar o IRL dos vidros borosilicatos desta pesquisa que tem como composição 40 mol\% de B_2O_3 , 30 mol\% de SiO_2 e 23 mol\% de Na_2O com um IRL (1.5214) com o do vidro borosilicato da literatura que tem como composição 40 mol\% de B_2O_3 , 40 mol\% de SiO_2 e 20 mol\% [10] pode-se observar que o IRL dos vidros borosilicatos analisados aqui estão bem próximos. Isso permite concluir que os resultados aqui encontrados são satisfatórios.

6.4 Resultados das Medidas de Densidade (MD)

A medida de densidade dos materiais vítreos é uma função que dependerá da composição e da história térmica do vidro em estudo, pois o volume do mesmo dependerá da taxa de resfriamento utilizada no processo de preparação [84].

Os resultados das medidas de densidades das amostras vítreas deste trabalho foram obtidos utilizando o princípio de Arquimedes, descrito na seção 5.2.3 do presente trabalho, onde se utilizou água destilada como líquido de imersão (a densidade da água destilada usada foi de $0.9971 \pm 0.0001 \text{ g/cm}^3$ a uma temperatura de $20,5 \text{ }^\circ\text{C}$). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 – Valores das densidades $\rho(\text{g/cm}^3)$ para as amostras de vidro borosilicatos: pura (A), dopada com prata (B1 a B6) e dopada com érbio (C1 a C3).

Dopante (mol%)	Amostra	Tratamento Térmico (h)	Tratamento Térmico ($^\circ\text{C}$)	Densidade $\rho(\text{g/cm}^3)$
Sem dopante	A	-	-	2.4120 ± 0.0071
Prata (0,25)	B1	-	-	2.4715 ± 0.0090
	B2	1	200	2.4343 ± 0.0069
	B3	1	250	2.4607 ± 0.0061
	B4	1	300	2.5183 ± 0.0058
	B5	1	400	2.5653 ± 0.0072
	B6	1	500	2.4769 ± 0.0111
Érbio (1,00)	C1	-	-	2.8427 ± 0.07119
	C2	1	200	2.4044 ± 0.0077
	C3	1	300	2.4788 ± 0.0066

A partir dos resultados descritos na tabela 6.5 foi possível observar que as medidas de densidade dos materiais vítreos dopados com prata ou érbio foram sempre maiores do que a densidade da matriz vítrea pura, assim conclui-se que a inserção do dopante influência no valor final da densidade dos vidros borosilicatos.

Agora ao analisar os resultados nessa mesma tabela para todos os materiais vítreos pertencentes à série B (dopados com prata) observou-se um aumento na medida da densidade com relação a amostra vítrea sem tratamento térmico e as demais amostras

desta série que passaram por tratamentos, pois conforme à temperatura de tratamento aumentou a densidade também aumentou. Exceto na amostra que passou por um tratamento de 500°C, pois neste obteve-se uma densidade bem próxima da amostra vítrea dopada com prata sem tratamento térmico.

Uma das razões que pode ter levado a diminuição do aumento da densidade da amostra tratada a 500°C, pode estar relacionada com o fato desta temperatura estar bem próxima da temperatura de transição vítrea ($T_g = 496^\circ\text{C}$) dos vidros deste trabalho, pois segundo Shelby a densidade dos materiais vítreos dependerá da sua história térmica [33].

Por fim ao analisar os resultados na Tabela 6.5 de todos os materiais vítreos pertencentes à série C, verifica-se que a matriz vítrea dopada com érbio sem tratamento térmico tem uma densidade muito maior do que as que foram tratadas termicamente, resultado este bem diferente do que apresentado pelas amostras vítreas dopadas com prata. Isso porque os íons terras raras se comportam de forma diferente dos íons metálicos (prata).

Analisando somente as amostras que passaram por tratamentos térmicos da série C, observa-se que o aumento da temperatura de tratamento influencia no aumento da densidade, logo há uma relação entre o tratamento térmico e a densidade.

A partir dos resultados obtidos através das técnicas do índice de refração linear (IRL) e da medida de densidade para os vidros dessa pesquisa foi possível estabelecer uma relação mostrando uma dependência linear existente entre esses dois parâmetros. A densidade aumenta proporcionalmente com o aumento do índice de refração (Figura 6.3).

Na Figura 6.4 é possível observar o gráfico da densidade versus o índice de refração [41] para os vidros borosilicatos, onde é possível verificar o comportamento linear destes dois parâmetros. Comparando os gráficos da Figura 6.3 da Figura 6.4 pode-se concluir que os resultados encontrados estão de acordo com a literatura estudada.

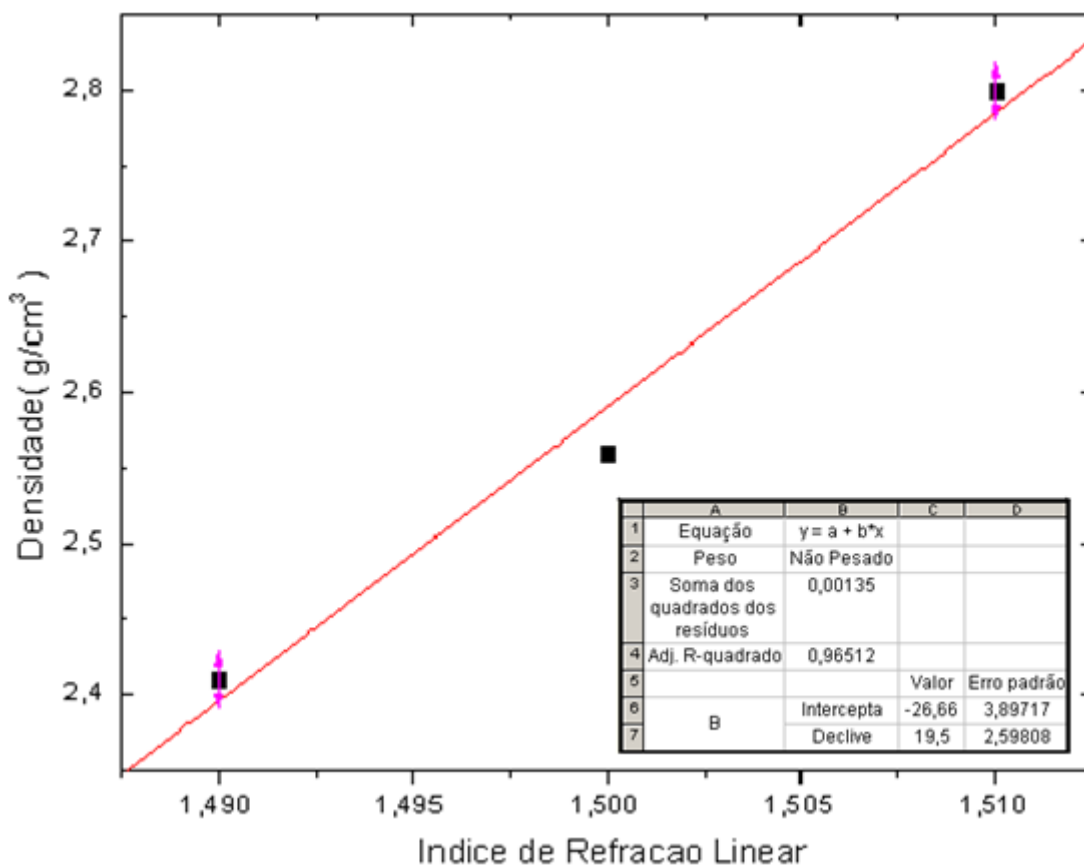


Figura 6.3 – Gráfico mostrando o índice de refração linear versus a densidade do vidro borossilicato dopada com íons de érbio desta pesquisa.

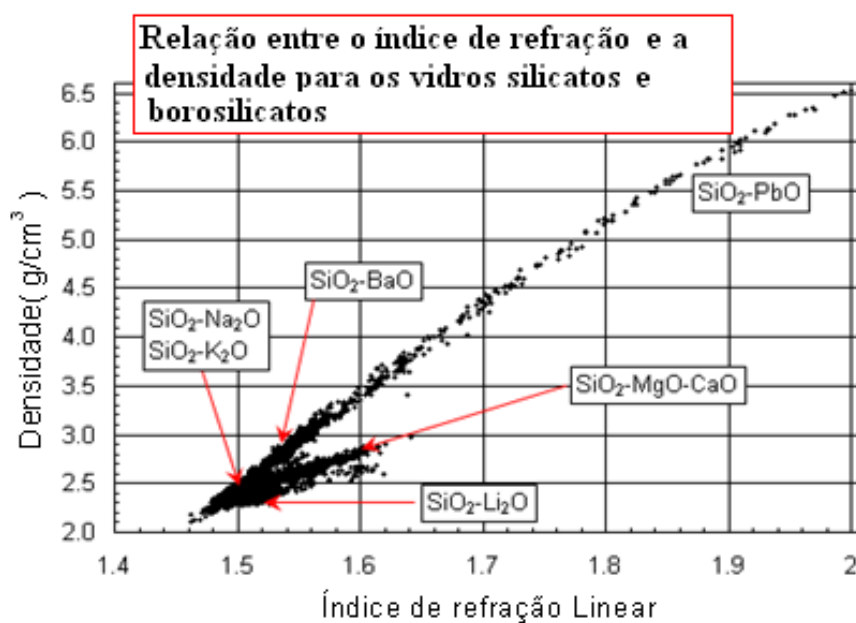


Figura 6.4 – Gráfico mostrando o índice de refração linear versus a densidade do vidro borossilicato obtido da literatura [76]

A partir da literatura estudada sabe-se que as medidas de densidade dos vidros silicatos se situam entre $2,2 \text{ g/cm}^3$ [2] e assim se comparar este resultado com o vidro desta pesquisa, pode-se afirmar que suas densidades são maiores que a dos vidros silicatos. Além disso, comparando a densidade do vidro borosilicato desta pesquisa que tem como composição pura 40 mol% de B_2O_3 , 30 mol% de SiO_2 e 23 mol% de Na_2O com uma medida de densidade (2.419) de um vidro da literatura que tem como composição 40 mol% de B_2O_3 , 40 mol% de SiO_2 e 20 mol% [10] pode-se dizer que os valores estão muito próximos.

6.5 Resultados das Medidas de absorção óptica (AO)

Como descrito no capítulo 5 para a caracterização das amostras por absorção óptica utilizou o espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo λ - 9 na região do visível e do infravermelho, a fim de obter os melhores espectros.

6.5.1 Resultado da Medida de AO para a Amostra Sem Dopante e Sem Tratamento Térmico (A)

Na Figura 6.5 apresenta-se o espectro de absorção em função do comprimento de onda da amostra de vidro borossilicato pura e sem tratamento térmico na região do visível ao infravermelho.

Observando o espectro a seguir foi possível constatar que a formação do vidro base foi muito bem sucedida, devido à ausência de picos ou bandas de absorbância. Logo pode-se concluir que a amostra em questão está realmente pura, ou seja, não foi detectável a presença de nenhuma contaminação por dopantes ou pela própria platina do cadinho em que o vidro em questão foi fundido. Devido à alta transparência na região do visível e do infravermelho esse vidro mostra viabilidade para aplicações em óptica e fotônica.

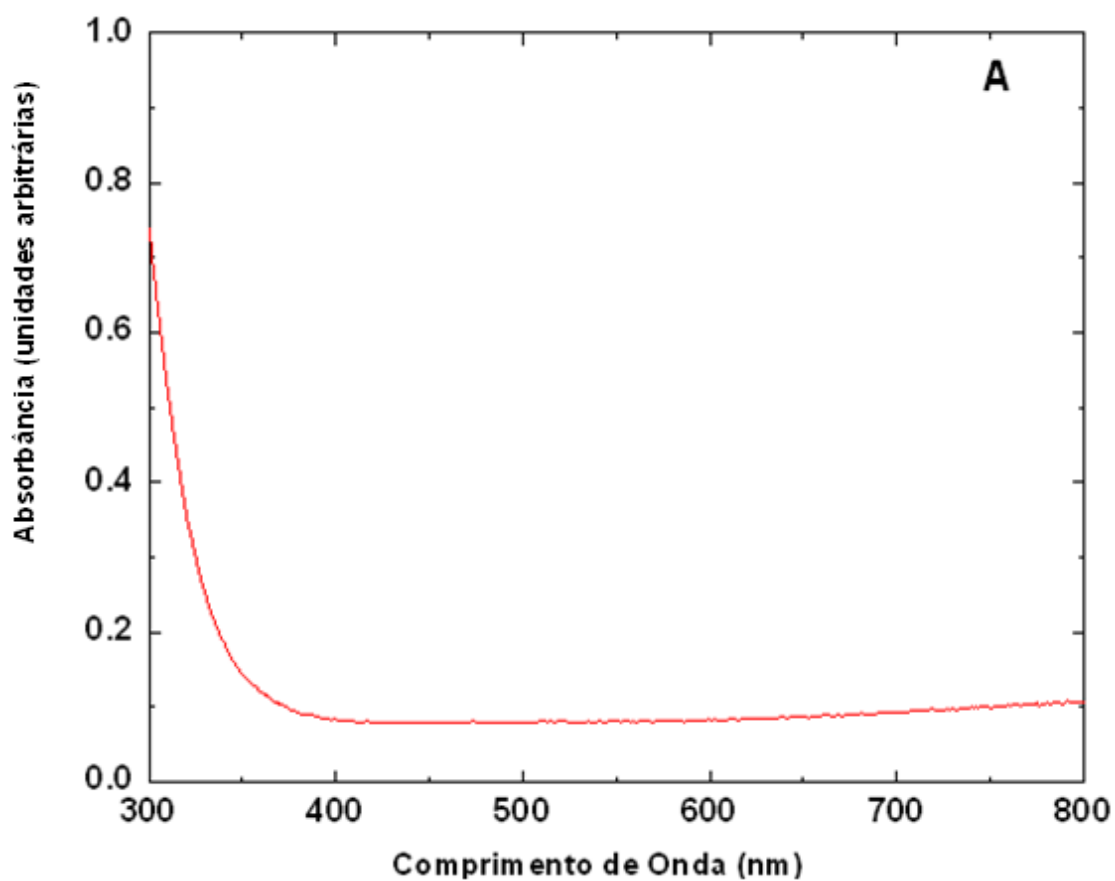


Figura 6.5 – Espectro de absorção óptica da amostra de vidro borossilicato pura e sem tratamento térmico (A).

6.5.2 Resultados das Medidas de AO para as Amostras Dopadas com Nitrato de Prata

Na Figura 6.6 a seguir é apresentado o espectro de absorção versus o comprimento de onda da amostra de borossilicato dopada com nanopartículas de prata e sem tratamento térmico.

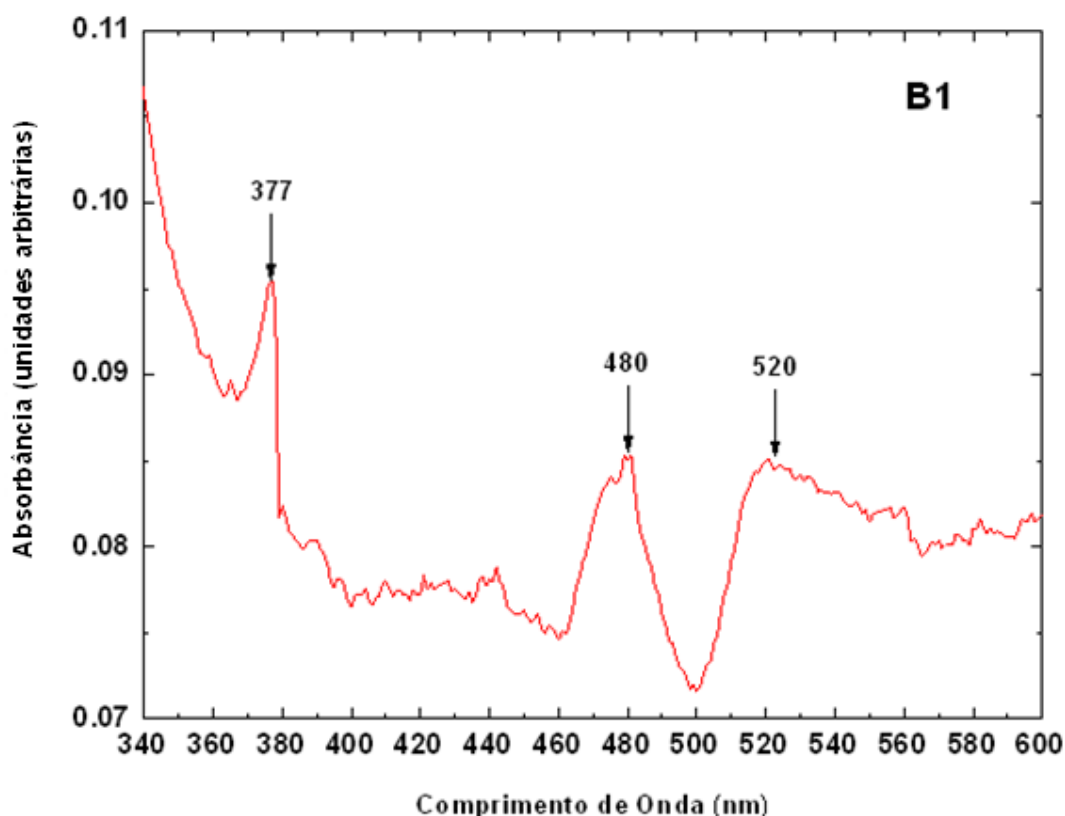


Figura 6.6 – Espectro de absorção óptica da amostra de vidro borosilicato dopada com nitrato de prata e sem tratamento térmico (B1).

É possível observar que as bandas de absorção em 377nm, 480nm e 520nm. Mas deve se ressaltar que esta amostra não foi tratada termicamente após seu polimento, o que faz acreditar que algo está sendo formado pelo fato do resfriamento não ter sido rápido o bastante para evitar a formação de nanopartículas ou agregados de nanopartículas.

Com o objetivo de analisar as condições da matriz vítrea dopada com nitrato de prata (AgNO_3) em desenvolver ou permitir a formação de nanopartículas de prata foram realizados cinco tratamentos térmicos distintos, cujo espectros de absorção serão descritos a seguir.

O primeiro tratamento térmico aplicado à matriz vítrea de borosilicato dopado com nitrato de prata foi a uma temperatura de 200°C por uma hora (B2). Seu espectro é mostrado na Figura 6.7.

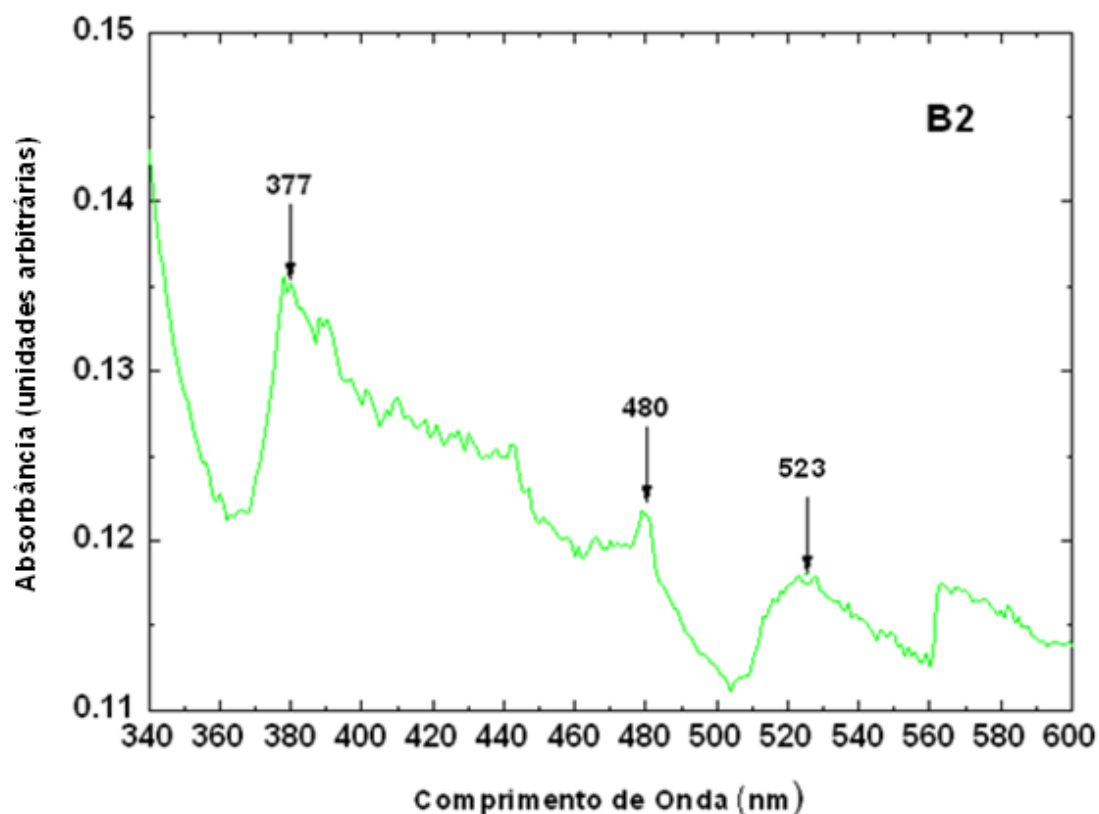


Figura 6.7 – Espectro de absorção óptica da amostra de vidro borosilicato dopada com nitrato de prata após tratamento térmico de 200°C por uma hora (B2).

Comparando o espectro da Figura 6.7 com o da Figura 6.6 nota-se que a posição dos picos apresentou uma pequena diferença na banda de 520nm, pois após o tratamento térmico esta passou para 523nm, ocorrendo assim um aumento da quantidade de nanopartículas. As demais bandas (377nm e 420nm) permaneceram praticamente iguais, diferindo apenas na intensidade dos picos (pelas Figuras aumentaram).

O segundo tratamento térmico aplicado na matriz vítrea de borosilicato dopado com nitrato de prata foi a uma temperatura de 250°C por uma hora (B3). Esse resultado é mostrado na Figura 6.8.

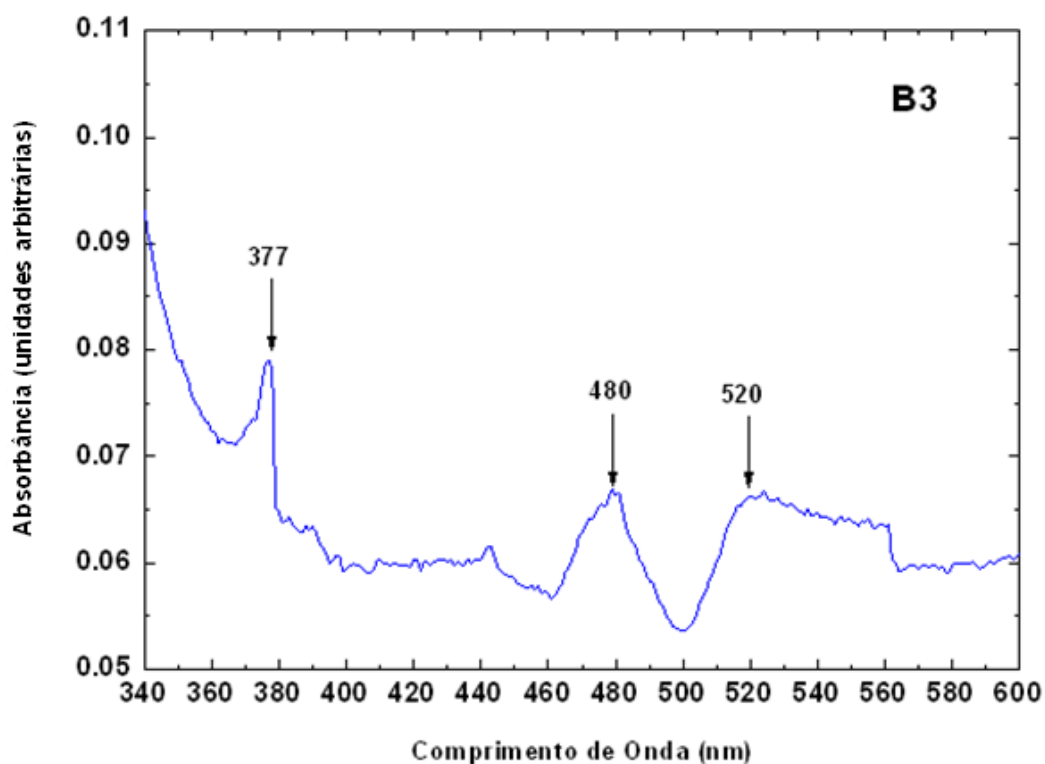


Figura 6.8 – Espectro de absorção óptica da amostra de vidro borosilicato dopada com nitrato de prata e com tratamento térmico de 250°C por uma hora (B3).

Comparando o espectro da Figura 6.8 com o da Figura 6.6 nota-se que a posição dos picos não apresentou nenhuma diferença, pois após o tratamento térmico continuou-se a observar as bandas de absorção em 377nm, 480nm e 520nm. Nesse caso a intensidade dos picos foi menor que para as não tratadas termicamente.

Agora comparando o espectro da Figura 6.8 com o da Figura 6.7 é possível observar inúmeras diferenças dentre elas destaca-se a diminuição da banda em torno de 500nm. Na amostra B2 tem-se uma banda centrada em 523nm, mas já na amostra B3 houve um desvio desta banda para 520nm. E a intensidade dos picos localizados em 377nm e 480nm, a intensidade foi maior para a amostra B3 do que para B2.

O terceiro tratamento térmico aplicado à matriz vítrea de borosilicato dopado com nitrato de prata foi a uma temperatura de 300°C durante uma hora (B4). (Figura 6.9).

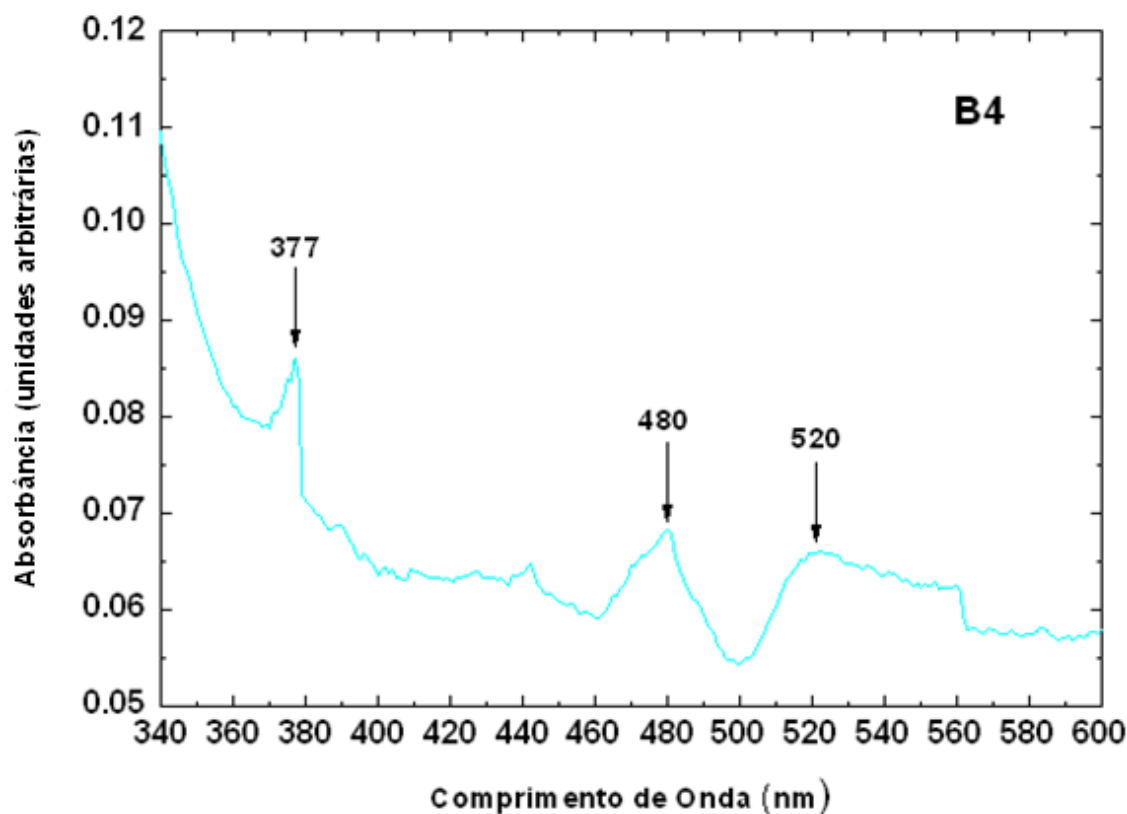


Figura 6.9 – Espectro de absorção óptica da amostra de vidro borosilicato dopada com nitrato de prata e com tratamento térmico de 300°C por uma hora (B4).

Comparando o espectro da Figura 6.9 com o da Figura 6.6 nota-se que a posição dos picos não apresentou nenhuma diferença, mesmo após o tratamento térmico continuou-se a observar as bandas de absorção em 377nm, 480nm e 520nm. É possível verificar uma diminuição da intensidade dos picos observados em 377nm, 480nm e 520nm (isto também foi observado quando se comparou as amostras B3 e B4), sendo que para a última amostra a banda apresentou-se bastante alargada. Comparando os espectros da Figura 6.9 com os da Figura 6.7 observa-se as mesmas diferenças descritas para as amostras B3 e B2.

O quarto tratamento térmico aplicado à matriz vítrea de borosilicato dopado com nitrato de prata foi a uma temperatura de 400°C durante uma hora (B5). E o seu espectro é mostrado na Figura 6.10.

Analisando o espectro da amostra B5 com as demais descritas anteriormente acima pode-se observar um pequeno desvio da banda de absorção de 520nm para 519nm, mas se comparar com a amostra B2 já nota-se uma diferença razoável pois está tem uma banda centrada em 523nm, enquanto que B5 tem uma banda em 519nm. Com

relação à intensidade a de B5 é menor que B1, mas maior que as demais. Em síntese esses picos ficam em torno de 520nm, portanto esses desvios podem ser atribuídos à incerteza do equipamento que está em torno de 10nm .

Além disto, ao tratar a amostra a 400°C foi possível observar com uma pequena clareza mais uma banda de absorção centrada em aproximadamente 420nm, e outra banda em 480nm. Ambos podem ser atribuídas à ressonância de plasmons superficiais de prata.

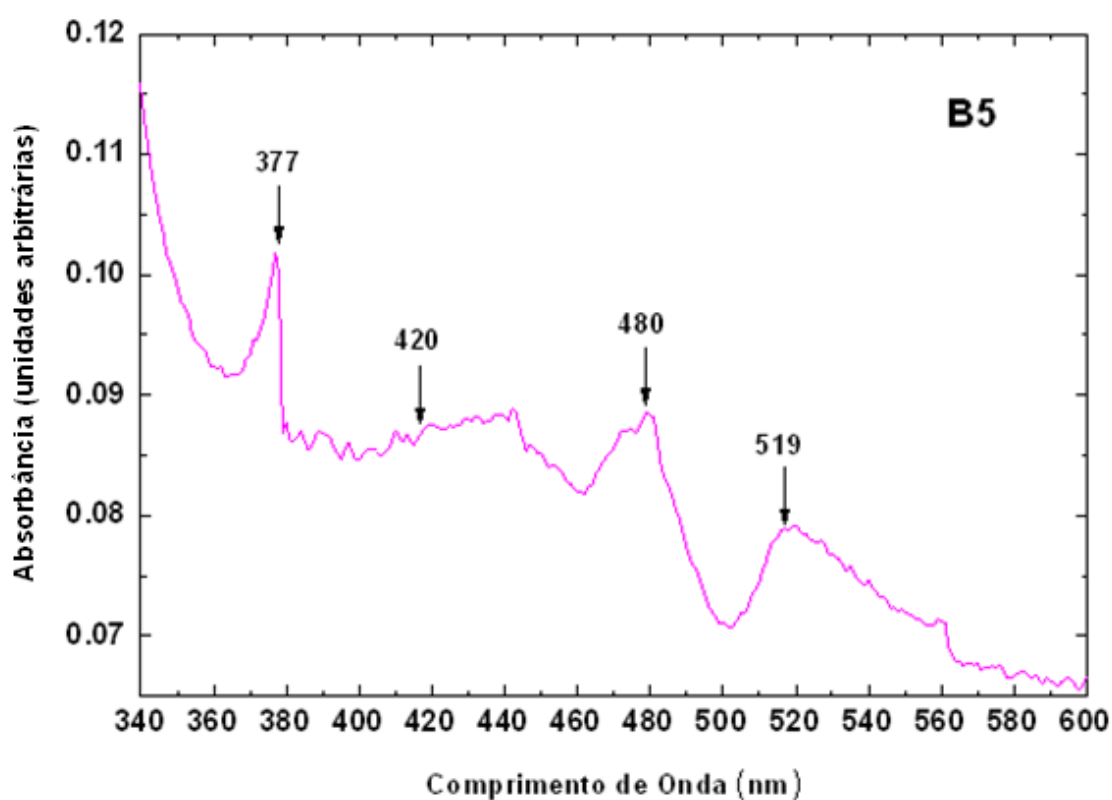


Figura 6.10 – Espectro de absorção óptica da amostra de vidro borosilicato dopada com nitrato de prata e com tratamento térmico de 400°C por uma hora (B5).

O quinto e último tratamento térmico aplicado à matriz vítrea de borosilicato dopado com nitrato de prata foi a uma temperatura de 500°C por uma hora (B6), temperatura bem próxima a da temperatura de transição vítrea ($T_g = 496^\circ\text{C}$). Os resultados são apresentados na Figura 6.11.

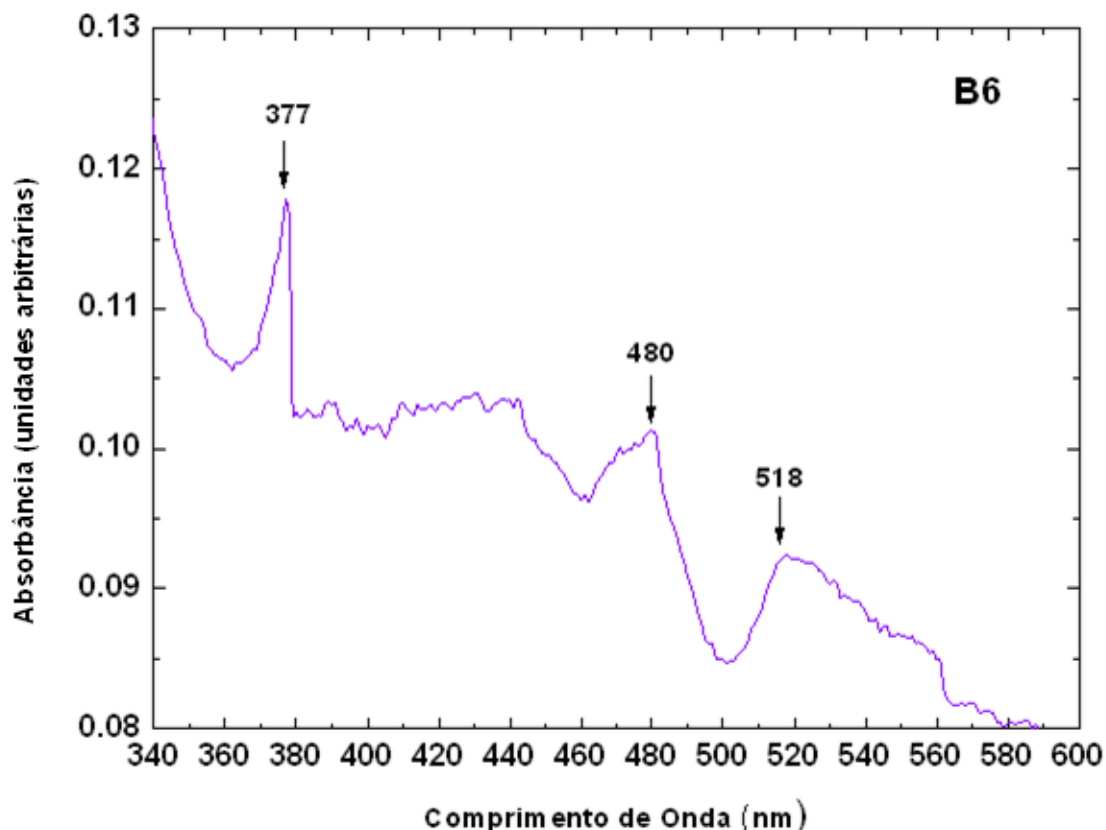


Figura 6.11 – Espectro de absorção óptica da amostra de vidro borosilicato dopada com nitrato de prata e com tratamento térmico de 500°C por uma hora (B6).

Analisando o espectro da amostra B6 com as demais descritas anteriormente pode-se observar uma razoável mudança das bandas de absorção de 520nm para 518nm, mas se comparando com a amostra B2 nota-se uma diferença, pois esta tem uma banda centrada em 523nm, enquanto que B6 tem uma banda em 518nm. Ou seja, dentro do esperado.

Com relação às intensidades as apresentadas para a amostra B6 são maiores que as demais, inclusive se comparado com a amostra que não sofreu nenhum tratamento térmico (B1) Isso mostra que o tratamento térmico aumentou ou contribuiu para a formação das nanopartículas de prata.

Com o objetivo de mostrar as semelhanças e diferenças entre todas as amostras vítreas de vidro borosilicato dopado com nitrato de prata (com ou sem tratamento) a Figura 6.12 mostra os espectros obtidos para todas as amostras.

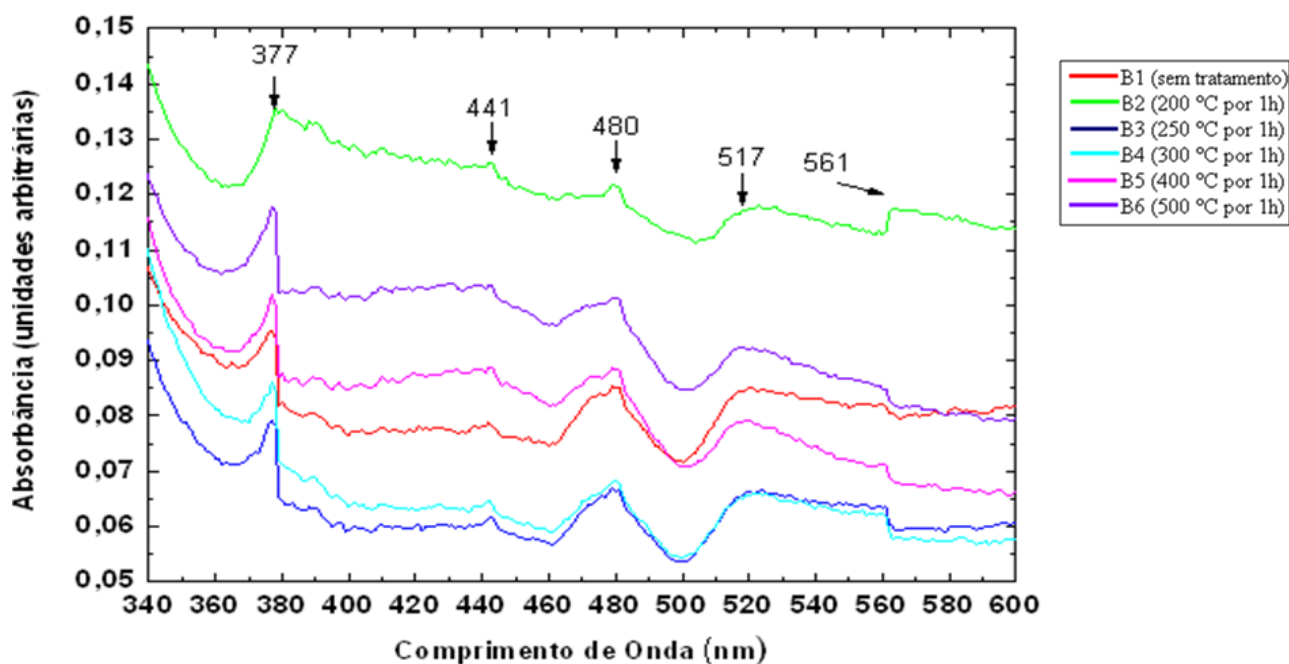


Figura 6.12 - Espectro de absorção óptica para comparação as amostras B1, B2, B3, B4, B5 e B6 tratadas durante 1 hora em diferentes temperaturas

Como se pode observar na Figura 6.12 e na tabela 6.6 houve um aumento da intensidade do pico que foi de 520nm para 523nm após a amostra passar por um tratamento térmico de 200°C por uma hora, mas conforme foi aumentando a temperatura do tratamento térmico a intensidade foi diminuindo, indicando assim que o número de partículas sofreu uma redução, isto devido a uma dissolução ou então a um agrupamento naquela fase do tratamento térmico.

Tabela 6.6 – Valores da intensidade dos picos de absorção das amostras de vidros borossilicato dopadas com prata e com ou sem tratamento térmico.

Amostras	Picos em 377nm (unidades arbitrárias)	Picos em 420 nm (unidades arbitrárias)	Picos em 480nm (unidades arbitrárias)	Picos em 518nm (unidades arbitrárias)	Picos em 519nm (unidades arbitrárias)	Picos em 520nm (unidades arbitrárias)	Picos em 523nm (unidades arbitrárias)
B1	0.0956	-	0.0855	-	-	0.0858	-
B2	0.1356	-	0.1220	-	-	-	0.1180
B3	0.0786	-	0.0666	-	-	0.0663	-
B4	0.0860	-	0.0680	-	-	0.0664	-
B5	0.1013	0.0875	0.0889	-	0.0791	-	-
B6	0.1175	-	0.1012	0.0924	-	-	-

Através do espectro de absorção óptica na região do visível é possível detectar a presença das nanopartículas em vidros, onde a faixa do espectro encontrado dependerá do tamanho dessas nanopartículas (a Tabela 6.7 ilustra alguns exemplos), devido à ressonância de plasmons de superfície (SPR) [71].

Tabela 6.7 – Correlação entre os tamanhos das nanopartículas de prata e o comprimento de onda na análise por espectroscopia de absorção [82].

Tamanho das nanopartículas (nm)	Comprimento de onda (nm)
5 - 10	380 - 390
10 - 14	395 - 405
35 - 50	420 - 435
60 - 80	438 - 450

Analisando todos os espectros de absorção óptica das amostras de vidro borossilicato dopadas com nitrato de prata que passaram por tratamentos térmicos é possível observar que as bandas de absorção destas estão compreendidas nas faixas entre 380nm e 390nm e 395nm e 405nm, conforme descrito na Tabela 6.7, logo baseado na teoria descrita acima pode-se concluir que as nanopartículas de prata presentes nestas amostras tem o diâmetro médio ou tamanho variando de 5nm até 14nm.

Também através dos espectros de absorção óptica é possível identificar o formato das nanopartículas de prata.

Conforme apresentado na Figura 6.13 as nanopartículas metálicas de prata de formato esférico apresentam bandas de absorção na faixa compreendida entre 400nm e 600nm e centrada em 450nm, mas se estas nanopartículas apresentarem um raio de 90nm a sua banda de plasmon passa a se concentrar na faixa dos 700nm. Já as de formato pentagonal apresentam bandas compreendidas entre 500nm e 600nm e as de formato de um prisma triangular apresentam bandas compreendidas entre 600nm e 750nm [35,45]. Enquanto que as nanopartículas com diâmetros menores estão compreendida na faixa entre 400nm e 550nm.

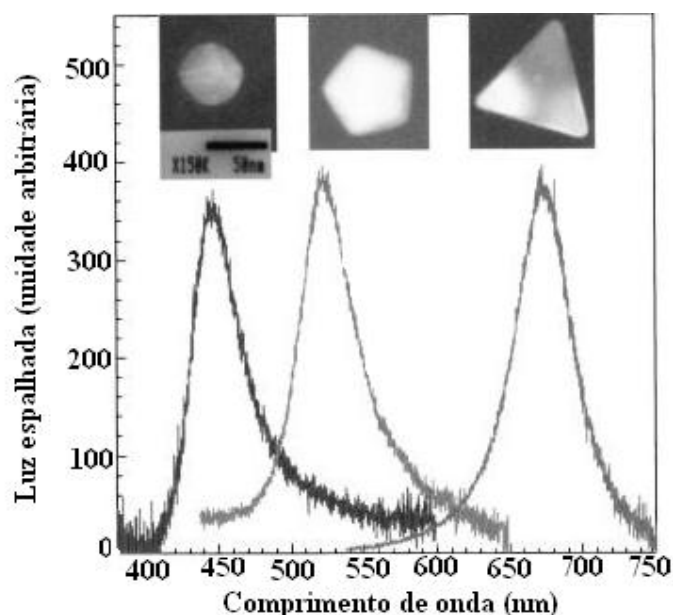


Figura 6.13 – Interferência na forma das nanopartículas metálicas e na posição das bandas de absorção dos *plasmons* superficiais em colóides contendo nanopartículas de prata [88].

Analisando o espectro da Figura 6.12 é possível observar que as bandas de absorção de todas as amostras tratadas estão compreendidas na faixa entre 400nm e 600nm, logo as nanopartículas de prata presentes no vidro borossilicato dopado com nitrato de prata desta pesquisa apresentam o formato esférico.

A presença, o tamanho e o formato das nanopartículas de prata encontrados através dos espectros de absorção óptica foram observados e comprovados pela técnica de MET.

6.5.3 Resultados das Medidas de AO para as Amostras Dopadas com Íons de Érbio

Analisando os espectros a seguir foi possível observar a incorporação dos íons de érbio na forma trivalente, devido à presença das bandas de absorção desse óxido de terra rara cujas transições associadas são mostradas nas Figuras 6.14 e 6.15.

A partir do espectro da Figura 6.14 pode-se constatar a presença de vários níveis de energia que caracterizam a presença do íon de érbio no vidro borossilicato, dentre elas

é importante ressaltar as emissões associadas ao comprimento de onda no verde devido às transições de estados excitados de energia em ${}^2\text{H}_{11/2}$ e no vermelho devido ao nível em ${}^4\text{F}_{9/2}$, pois estas são transições importantes na utilização de lasers para armazenamento de dados.

A partir do estudo realizado através das literaturas dos autores Carnall [16] e Shimin Liu [85] (ver Tabela 6.8) foi possível obter a Tabela 6.9 (que corresponde Figura 6.14) e a Tabela 6.10 (corresponde a Figura 6.15) para cada transição eletrônica com os respectivos comprimentos de onda associado ao pico de absorção.

Tabela 6.8 – Comprimentos de onda das bandas de absorção e suas respectivas transições obtidos a partir de dados da literatura [16, 85].

Níveis de energia	λ (nm)
${}^2\text{I}_{11/2}$	976
${}^4\text{F}_{9/2}$	670
${}^2\text{H}_{11/2}$	530
${}^4\text{F}_{7/2}$	490
${}^4\text{F}_{3/2, 5/2}$	449
$({}^2\text{G} {}^4\text{F} {}^2\text{H})_{13/2}$	402
${}^4\text{G}_{11/2}$	377

Tabela 6.9 – Comprimentos de onda das bandas de absorção e suas respectivas transições para a amostra C1.

Amostra C1	
Níveis de energia	λ (nm)
${}^2\text{I}_{11/2}$	974
${}^4\text{F}_{9/2}$	651
${}^2\text{H}_{11/2}$	520
${}^4\text{F}_{7/2}$	486
${}^4\text{F}_{3/2, 5/2}$	448
$({}^2\text{G} {}^4\text{F} {}^2\text{H})_{13/2}$	405
${}^4\text{G}_{11/2}$	377

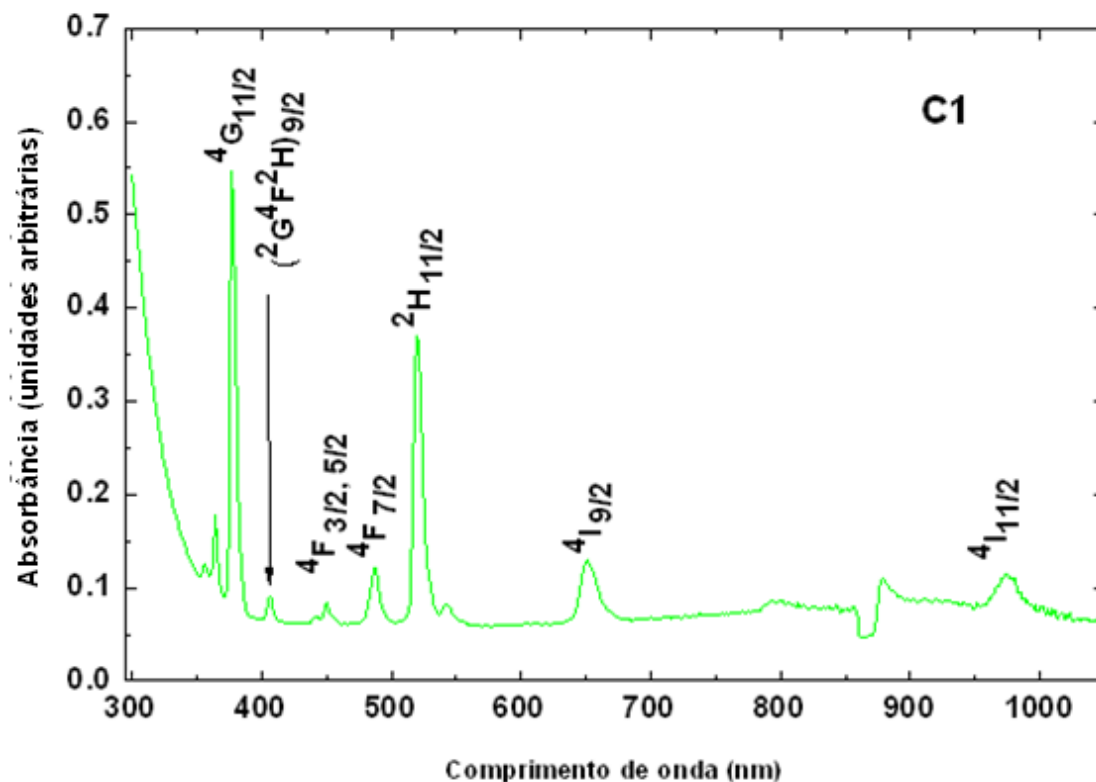


Figura 6.14 – Espectro de absorção óptica da amostra de vidro borosilicato dopada com íons de érbio e sem tratamento térmico (C1).

Assim como no espectro da amostra de borosilicato dopada com érbio sem tratamento térmico também foi evidenciado no espectro de absorção da amostra tratada termicamente a 200°C (Figura 6.15) a presença de vários níveis de energia que caracterizam a presença do íon de érbio no vidro borosilicato, dentre elas também apareceu às emissões associadas ao comprimento de onda no verde devido às transições de estados excitados de energia em ${}^2\text{H}_{11/2}$ e no vermelho devido ao nível em ${}^4\text{F}_{9/2}$.

Tabela 6.10 – Comprimentos de onda das bandas de absorção e suas respectivas transições para a amostra C2.

Amostra C2	
Níveis de energia	λ (nm)
${}^2\text{I}_{11/2}$	974
${}^4\text{F}_{9/2}$	650
${}^2\text{H}_{11/2}$	521
${}^4\text{F}_{7/2}$	486
${}^4\text{F}_{3/2, 5/2}$	448
$({}^2\text{G}{}^4\text{F}{}^2\text{H})_{13/2}$	405
${}^4\text{G}_{11/2}$	378

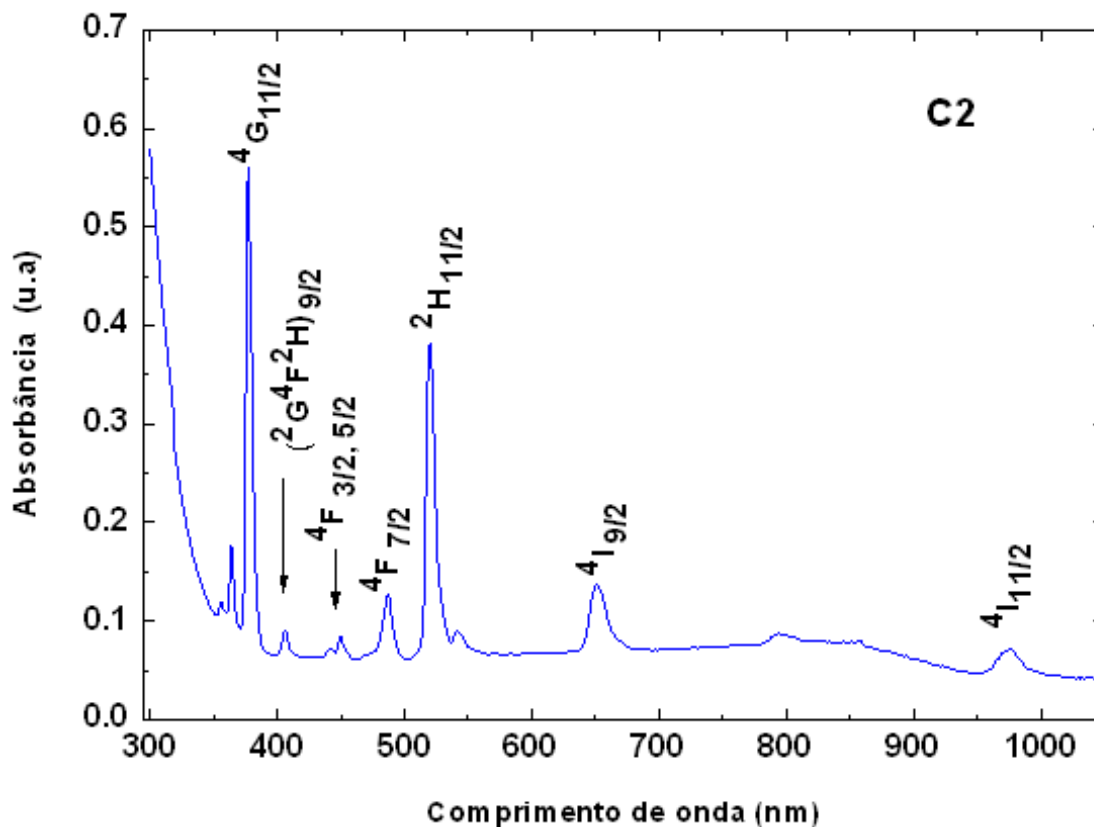


Figura 6.15 – Espectro de absorção óptica da amostra de vidro borosilicato dopada com íons de érbio e com tratamento térmico de 200°C por uma hora (C2).

Para uma análise comparativa sobre o comportamento dos íons de érbio inseridos na matriz vítrea de borosilicato após terem sido tratadas termicamente ou não foram apresentadas na Figura 6.16 pode se observar que existe uma diferença pequena e sutil entre eles para o comprimento de onda em torno de 900nm, para as amostras C1 e C2. Pode-se afirmar que o tratamento térmico em íons de érbio para matrizes vítreas de borosilicato não permitiu verificar a formação ou não de qualquer cristobalito ou aglomerado

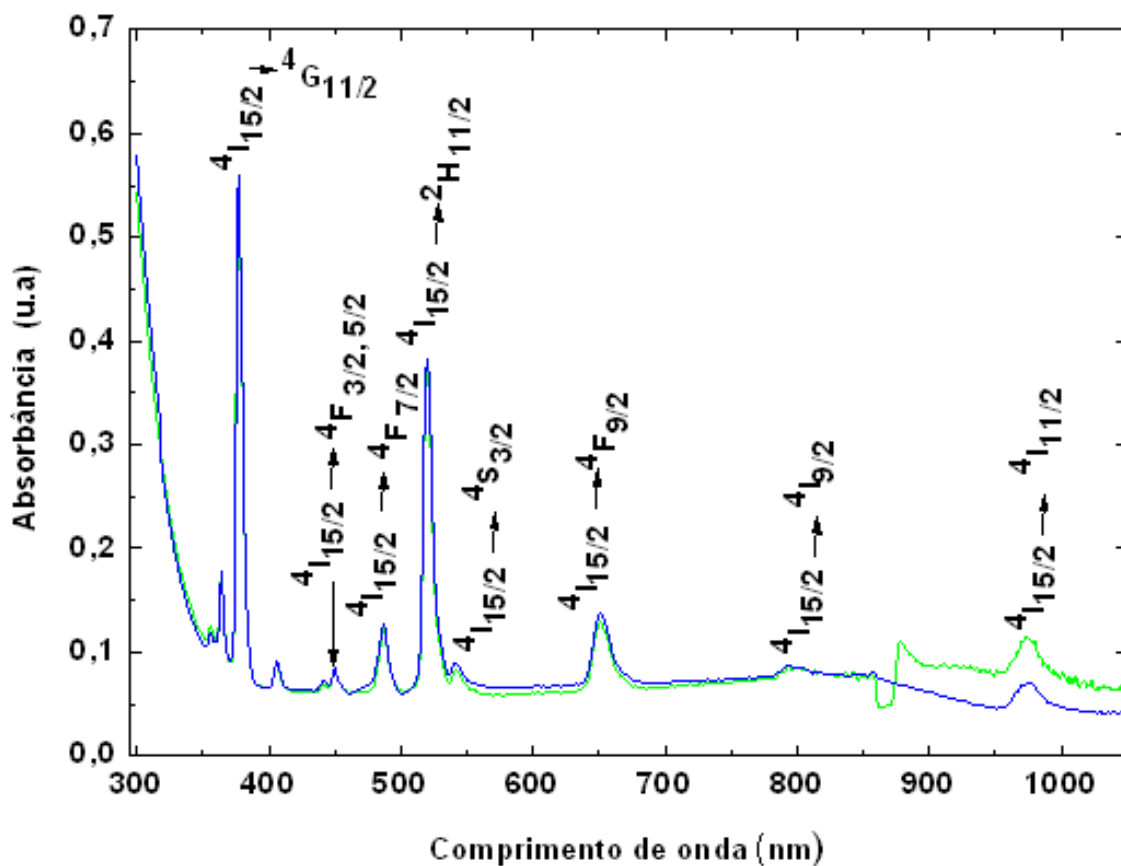


Figura 6.16 – Espectro de absorção óptica para comparação entre as amostras C1 e C2.

Dentre todas as transições do érbio conhecidas atualmente duas possuem grande destaque e interesse elas são: ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2s}$, onde a primeira oferece aplicações no campo das telecomunicações e a segunda o uso em aparelhos médicos hospitalares. No caso do vidro borossilicato desta pesquisa através da técnica de AO só foi possível detectar a transição ${}^4I_{11/2}$, cujo comprimento de onda está centrado em 974nm. Mas como se deseja saber se o vidro borossilicato estudado tem ou não alguma importância tecnológica deve-se avaliar esse vidro através da técnica de luminescência.

Com base nos espectros, pode-se observar também que as posições das bandas de AO dos íons de érbio trivalente não se deslocam com o aumento do tempo de tratamento térmico. Isso indica que o tratamento térmico não perturba, de maneira significativa, a posição dos estados eletrônicos dos íons de érbio trivalente.

Com base na literatura apresenta-se na Figura 6.17 um diagrama dos níveis de energia dos íons de Er^{3+} . Onde foi possível observar que nem todas as dos íons de Er^{3+} puderam ser identificadas nos espectros de AO. E isso ocorre devido o *gap* de energia da matriz sobrepor as transições das mais altas energias.

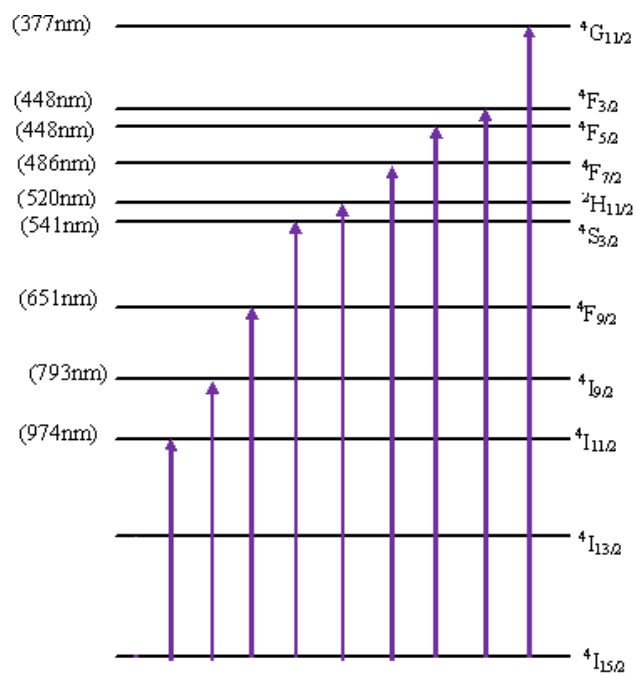


Figura 6.17– Diagrama de energia dos íons de Er^{3+} , mostrando suas transições eletrônicas de transição baseados nos resultados desta pesquisa.

6.6 Resultados da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) Combinada com a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Com o objetivo de corroborar com os resultados encontrados a partir dos espectros de absorção óptica das amostras de vidro borossilicato dopado com nitrato de prata, permitiram verificar a forma e o tamanho das nanopartículas foi realizado um estudo morfológico usando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Decidiu-se analisar através da técnica de MET somente nas amostras em que se obteve o melhor espectro de absorção óptica, por isso optou-se pelas amostras B3 (tratada a 300°C por uma hora) e B5 (tratada por 400°C por uma hora), com o objetivo de estudar os tipos de mudanças que o tratamento térmico causa nas amostras vítreas e na formação das nanopartículas que estão inseridas nesta estrutura interna.

As amostras selecionadas para a MET foram raspadas superficialmente e diluídas em água, onde apenas as partículas que ficaram na superfície da solução foram colocadas em uma microtela com carbono previamente depositado.

Os resultados qualitativos dos EDS foram obtidos a partir de um material semiconductor que detecta os raios-X e de um analisador multicanal que converte a energia destes raios-X em uma contagem eletrônica, onde a partir do valor acumulado destas é criado um espectro que representa a análise química da amostra em questão [14]. Já para uma análise quantitativa os elementos a serem analisados devem utilizar padrões com concentrações conhecidas [14].

As Figuras 6.18, 6.19, 6.20 e 6.21 mostram o efeito do “*annealing*” sobre a dispersão de Ag na matriz vítrea. Como pode ser visto nessas figuras as nanopartículas são condensadas em pequenos “*aglomerados*”.

Nas Figuras 6.18 e 6.19 podem observar as três micrografias junto com os seus respectivos espectros de EDS (amostra B3), neles é possível ver as nanopartículas de prata com o diâmetro médio de 10nm, que na foto correspondem aos pontinhos pretos de forma esférica indicados pelas setas.

Na microscopia (A) observa-se a presença de poucas nanopartículas de prata, dispersas entre si. Já nas microscopias (B) e (C) é possível observar um aumento da presença das nanopartículas de prata, que estão mais próximas uma das outras. Esse

aumento do número de nanopartículas deve-se ao tratamento térmico dado a essas amostras.

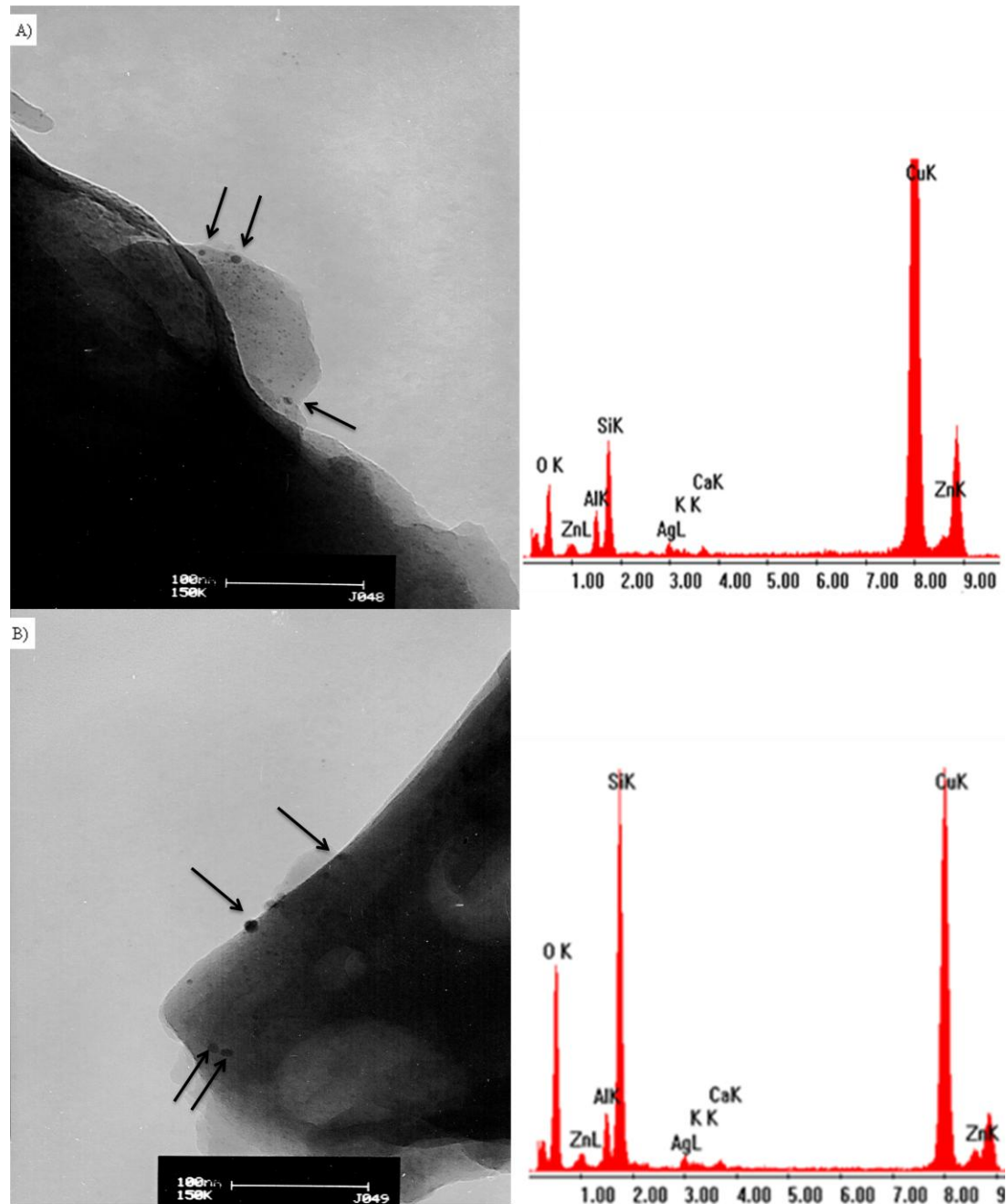


Figura 6.18 – Resultados das micrografias obtidas por MET e EDS da amostra de vidro borossilicato dopada com nitrato de prata e tratada termicamente a 300°C por uma hora (B3). Mostrando duas regiões distintas: (A) Amostra B3 e (B) Amostra B3.

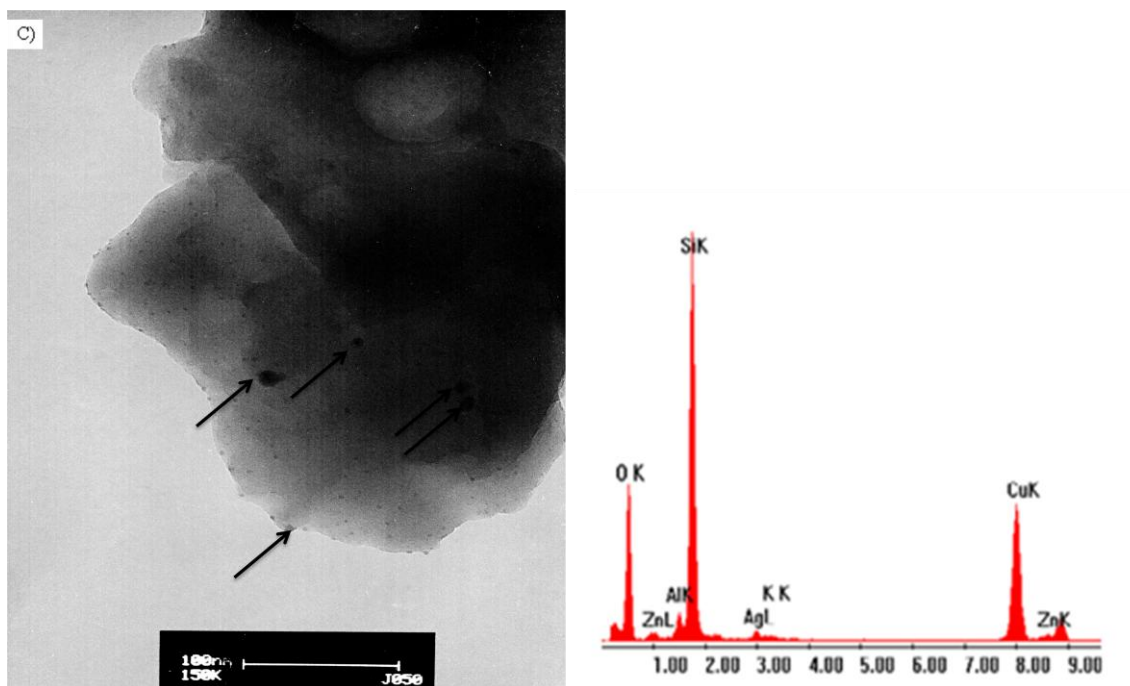


Figura 6.19 – Resultado da micrografia obtida por MET e EDS da amostra de vidro borossilicato dopada com nitrato de prata e tratada termicamente a 300°C por uma hora. Mostrando a região (C) Amostra B3.

Observando os espectros de EDS das Figuras 6.18 e 6.19 é notável a presença do pico CuK que pertence ao porta-amostra de cobre utilizado para a realização da medida.

Para os três espectros de EDS foi observado sempre a presença de Ag, Al, Zn, Si, Ca, O e Cu, mas não é possível observar a presença de cristais de Boro em nenhum deles, isso mostra que ele não cristalizou e, portanto não formou cristalitos (na amostra analisada não houve a formação de cristais) então pode-se dizer que na parte da amostra que foi analisada as nanopartículas encontram-se totalmente isoladas na matriz vítrea.

Na Tabela 6.11 são apresentados os parâmetros utilizados para a obtenção dos três espectros de EDS da amostra B3.

Tabela 6.11 – Parâmetros utilizados para a obtenção dos espectros de EDS da amostra B3.

EDS	FS	CPS	Cnts	KeV
A)	2840	11	30	5.51
B)	2851	6	32	5.51
C)	6866	5	30	5.51

Nas Figuras 6.20 e 6.21 observam-se as três micrografias de MET da amostra B5, onde nelas é possível ver nitidamente as nanopartículas de prata com o diâmetro médio de 14nm, que na foto correspondem aos pontinhos pretos esféricos, indicados por setas.

Na microscopia 6.20 (A) observa-se a presença de muitas nanopartículas de prata (se comparado com as demais microscopias este é o que mais possui nanopartículas), onde foi possível obter as nanopartículas isoladas, pois algumas se encontram dispersas entre si, enquanto que nas outras elas se encontram em quatro pequenos aglomerados, mas sempre em grande quantidade. Na microscopia (B) é possível observar uma parte ampliada que, evidencia a presença de pequenos agregados de prata. Já na Figura (C) é possível observar a presença de nanopartículas distribuídas na superfície.

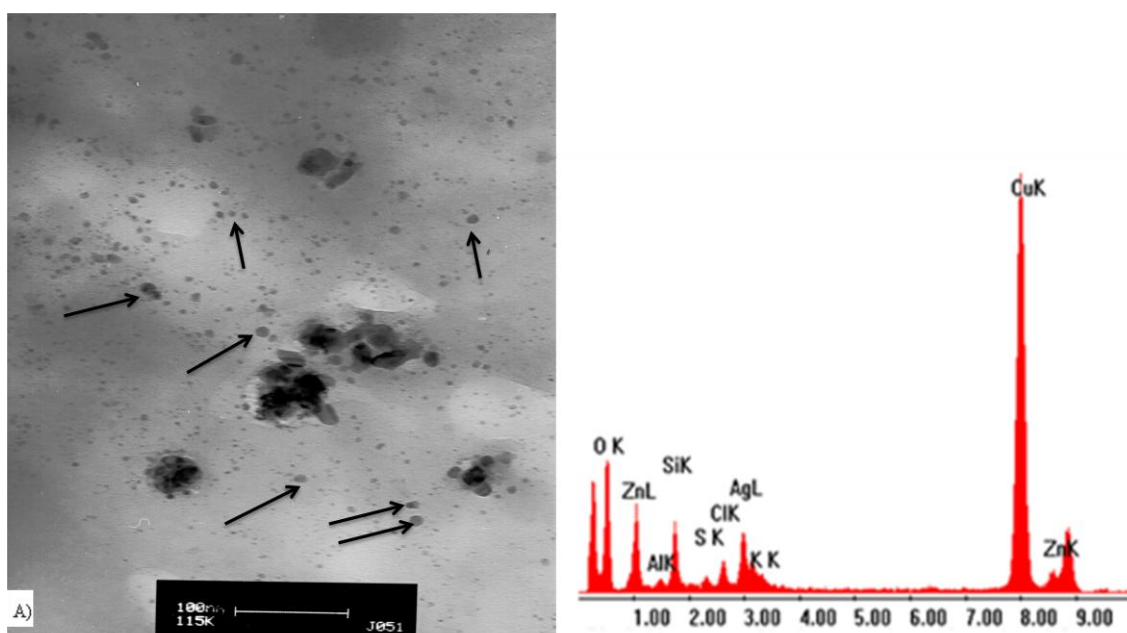


Figura 6.20 – Resultado da MET da amostra de vidro borossilicato dopada com nitrato de prata e tratada termicamente a 400°C por uma hora (B5). Mostrando a região (A) Amostra B5.

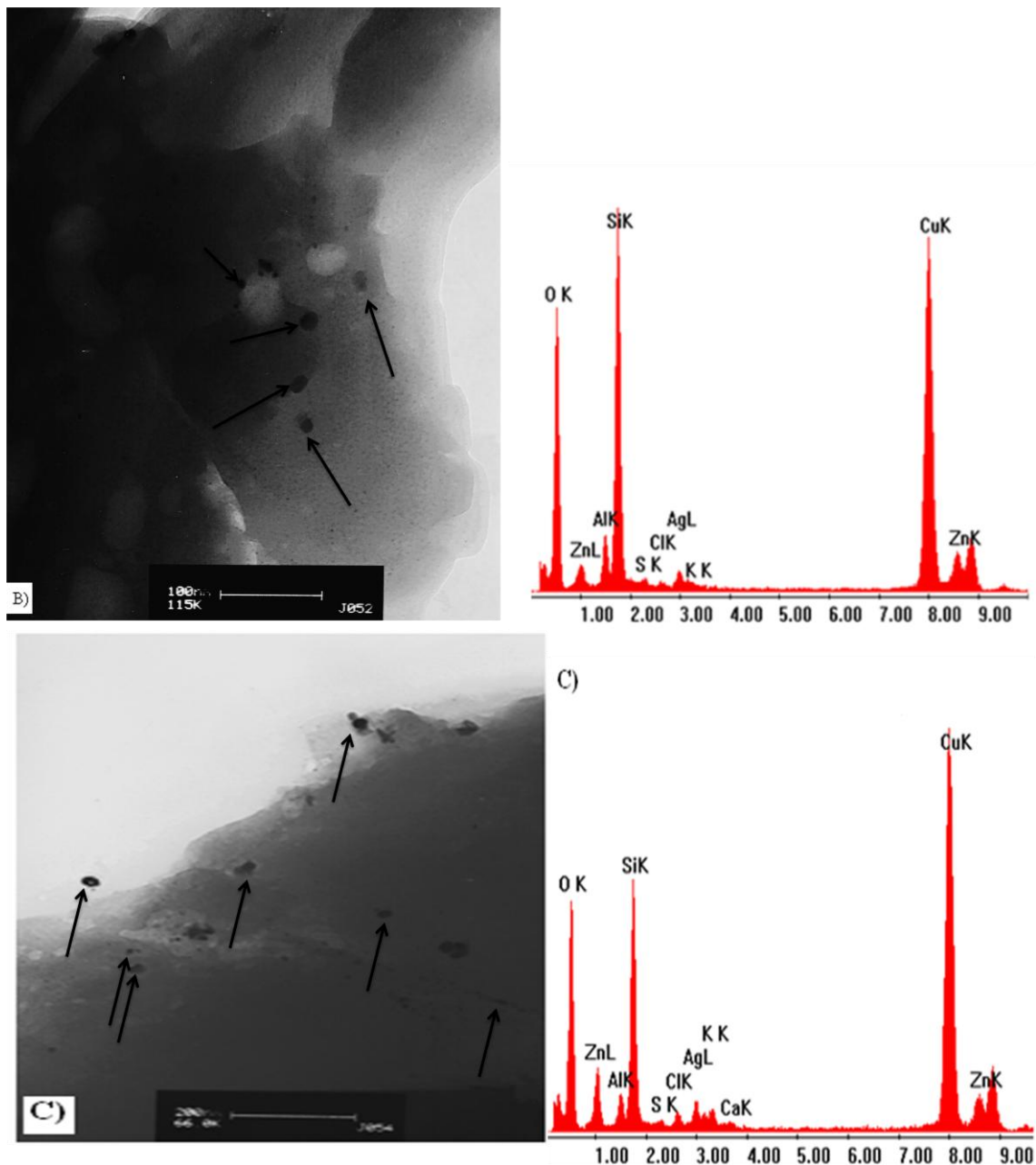


Figura 6.21 – Resultados das MET da amostra de vidro borossilicato dopada com nitrato de prata e tratada termicamente a 400°C por uma hora (B5). Mostrando duas regiões distintas: (B) Amostra B5 e (C) Amostra B5.

Agora ao observar os espectro de EDS da Figura 6.19 nota-se novamente a presença do pico CuK pertence ao porta-amostra de cobre utilizado para a realização da medida.

Nestes três espectros da amostra B5 como nos da amostra B3, também foi possível observar dois picos referentes às nanopartículas de prata.

Observa-se também sempre a presença de Ag, Al, Zn, Si, Ca, O, S, Cl e Cu (na amostra B5 aparecem dois componentes químicos que não apareceram no EDS da amostra B3 que são o Cl e o S), mas também nesta amostra não foi verificado a presença do Boro em nenhum deles, então pode-se reafirmar que nessa região da amostra as nanopartículas encontravam-se totalmente isoladas na matriz vítrea.

Na tabela 6.12 são apresentados os parâmetros utilizados para a obtenção dos três espectros de EDS da amostra B5.

Tabela 6.12 – Parâmetros utilizados para a obtenção dos espectros de EDS da amostra B5.

EDS	FS	CPS	Cnts	KeV
A)	3409	8	32	5.51
B)	4370	7	49	5.51
C)	3479	7	46	5.51

As análises das micrografias obtidas por MET mostraram que as amostras de vidro borossilicato tratadas termicamente continham nanopartículas, devido ao resultado de processos de difusão, redução, agregação e crescimento de cristais, onde o tamanho das nanopartículas aumenta com o tratamento térmico (tempo e temperatura).

Capítulo 7 – Conclusão

Esta dissertação teve como objetivo apresentar o estudo, a síntese e a caracterização dos vidros borosilicatos dopados ou não com nitrato de prata e íons de érbio. Onde a partir das técnicas descritas no capítulo 5 e dos resultados obtidos e discutidos no capítulo 6 foi possível obter as seguintes conclusões necessárias com relação ao todo processo de desenvolvimento desta pesquisa.

A partir da análise térmica diferencial (ATD) para a amostra de vidro borosilicato puro não foi possível obter uma boa estabilidade térmica, dado que a diferença T_x-T_g encontrada foi de 53°C e esperava-se encontrar acima de 100°C . Assim deve-se melhorar a composição química dos vidros borosilicatos deste trabalho para poder alcançar esta estabilidade. Mas em compensação o parâmetro de Hruby encontrado foi satisfatório, indicando assim que o vidro fabricado não apresentou nenhum tipo de cristalização, um fator este muito importante, visto que se deseja obter materiais vítreos para aplicações tecnológicas.

Através das técnicas de IRL (para os três comprimentos de onda) e da medida de densidade foi possível comprovar que os resultados encontrados para as amostras aumentam linearmente conforme se adicionam dopantes à matriz de vidro borosilicato e este aumento foi maior para as matrizes dopadas com íons de érbio do que para as dopadas com nitrato de prata. Pode-se verificar também uma dependência linear existente entre estes dois parâmetros, ou seja, a densidade aumenta proporcionalmente com o aumento do índice de refração.

A partir dos resultados obtidos usando a técnica de absorção óptica para a amostra de vidro borosilicato puro (A) pode-se comprovar através de seu espectro a ausência de dopantes ou de qualquer impureza oriunda de qualquer tipo de contaminação proveniente dos elementos químicos que compõem o cadinho ou por elementos químicos presente na atmosfera do forno. Ou seja, este espectro não apresentou nenhuma banda ou pico de absorção. Isso mostra que o processo de síntese das amostra foi realizado com muito critério e cuidado.

Para as amostras de vidro borosilicato dopadas com nitrato de prata que passaram por distintos tratamentos térmicos variando de 200°C a 500°C por uma hora (correspondentes a série de B1 a B6) é possível ver que os seus espectros de absorção óptica e suas micrografias comprovaram a presença das nanopartículas de prata ou dos

seus agregados, de que as mesmas apresentaram formato esférico e com diâmetros médios variando de 10nm e 14nm, pois suas bandas de absorção estavam compreendidas na faixa entre 400nm e 600nm. E pode-se comprovar também que devido aos resultados dos processos de difusão, redução, agregação e crescimento de cristais, o tamanho das nanopartículas aumentou linearmente com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Para as amostras de vidro borossilicato dopadas com íons de érbio os espectros de absorção óptica comprovaram a presença dos íons de érbio na forma trivalente e que as suas transições de energia do estado fundamental ($^4I_{15/2}$) para os níveis de energia mais excitados foram para um comprimento de onda menor.

Também pode-se observar que o tratamento térmico não alterou as posições das bandas de absorção óptica dos íons de érbio trivalente. Ou seja, não ocorreu nem a criação nem o desaparecimento da transição dos níveis de energia ou picos de absorção. Isso indica que o tratamento térmico não perturbou, de maneira significativa, a posição dos estados eletrônicos dos íons de érbio trivalente.

Através dos espectros de EDS obtidos pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão não foi observado a presença do átomo de boro em nenhum deles, então pode-se afirmar que na parte da amostra analisada as nanopartículas encontravam-se totalmente isoladas na matriz vítrea. Porém pode-se comprovar a presença dos seguintes elementos químicos: Ag, Al, Zn, Si, Ca, O, S, Cl e Cu.

Finalmente pode-se concluir que o objetivo principal desta pesquisa foi alcançado, pois pode-se comprovar que a inserção dos dopantes modificou satisfatoriamente as propriedades ópticas e estruturais dos vidros borossilicatos tornando-o assim um material promissor na área de materiais vítreos com aplicações ópticas, em meio ativo para lasers de estado sólido e para fibras ópticas.

Capítulo 8 – Perspectivas Futuras

Propõem-se como perspectivas futuras para a continuidade desta pesquisa:

- Buscar novas composições de vidros borossilicatos, realizando assim a inserção ou a retirada de alguns elementos químicos, com o objetivo de diminuir a corrosão do cadinho de alumina e o ponto de fusão que é 1450 °C para no máximo 1200 °C, tornando assim sua síntese mais fácil;
- Introduzir novos dopantes como neodímio com o objetivo de se observar efeitos ópticos não lineares;
- Variar as concentrações dos dopantes utilizados;
- Analisar esse vidro através da técnica de luminescência como forma de obter os parâmetros de Judd- Oftef e as transições e emissões que este vidro realiza, com objetivo de saber se o vidro borossilicato é um candidato à fabricação de lasers ou não;
- Caracterizar este material através de outras técnicas;
- Produzir vidro borossilicato dopado com érbio e prata simultaneamente para verificar a influência da prata nos íons de érbio.

Capítulo 9 – Referências Bibliográficas

- [1] ABRÃO, A, **Química e tecnologia das Terras Raras. Série da Tecnologia Mineral**, Produzido por CETEM/CNPq, n° 66, Rio de Janeiro, 1994;
- [2] AKERMAN, MAURO. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro**. Centro Técnico de Elaboração do Vidro (CETEV), Novembro 2000;
- [3] ALMEIDA PINTO, R. **Síntese e caracterização de vidros telureto dopados com íons de Eu^{3+} e Tb^{3+} com nanopartículas metálicas**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, 2009;
- [4] ALVES, O.L.; GIMENEZ, I.F.; MAZALI, I.O. **Vidros. Química Nova na Escola**, São Paulo, p.9-19, 2001;
- [5] Analisador térmico: DTA-50 da Shimadzu,
<<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/thermal/dta-50.shtml>> Acesso em 16 de Fevereiro de 2012;
- [6] ANDRADE, JOSÉ ELISANDRO DE. **Síntese, caracterização e modificação de nanopartículas de prata com 5-fluorouracil sob influencia do PH**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, 2008;
- [7] ARAUJO, EUDES BORGES, **Vidro: Uma breve Historia, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia**, Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 19, n°3, setembro de 1997;
- [8] ASSUMPÇÃO, THIAGO ALEXANDRE ALVES DE. **Desenvolvimento de técnica para nucleação de nanopartículas em vidros de germanato dopados com íons de túlio para aplicações em dispositivos fotônicos**, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010;
- [9] ATKINS, P. W, **Físico-Química**, vol 2, sexta edição, Editora LTC, Rio de Janeiro, 1999;
- [10] BANSAL, NAROTTAM P.; DOREMUS, ROBERT H. **Handbook of glass properties**, Publicado por Academic Press, 1986;

[11] BROD, JOSÉ AFFONSO, **Propriedades Físicas dos Minerais**, Apostila, Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Departamento de Mineralogia e Petrologia, Fundamentos de Mineralogia.
<http://vsites.unb.br/jg/cursos/FundMineral/FundMineral_Apostila2.pdf>. Acesso em 27 de Janeiro de 2012;

[12] BOURHIS, ERIC LE, **Glass: Mechanics and Technology**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, 2008;

[13] CACHO, V.D.D. **Caracterização de Materiais vítreos de germanato dopados com Itérbio para uso em circuitos optoeletrônicos**. Dissertação de Mestrado-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005;

[14] **Capítulo 3 – Imagem de Superfície e de Secção de Corte: TEM**, <<http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3548/13/cap33a-TEM.pdf>>
Acesso em 14 de Outubro de 2012;

[15] CARMO, ALEXANDRE PEIXOTO, da Universidade Federal de Juiz de Fora; **Processos não lineares em matrizes vítreas dopadas com íons Er^{3+}** , Monografia para obtenção do título em Bacharel em Física, Juiz de Fora, 2006;

[16] CARNALL, W., FIELDS, P. R., RAJNAK, K. **Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. II. Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , and Ho^{3+}** . Journal of Chemical Physics, Vol.49, Pág.4412, 1968;

[17] CHILLCCE, E. F. **Fibras ópticas de vidros teluritos de tungstênio para amplificação de grande largura de banda**. Tese de Doutorado - Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, São Paulo, 2009;

[18] COSTA JUNIOR, PAULO RODRIGUES DA. **Caracterização de propriedades de vidros polarizados do sistema $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{TiO}_2$** . Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira, São Paulo, 2009;

[19] D. A. SIMPSON. **Spectroscopy of Thulium doped Silica Glass**. Tese de Doutorado. Optical Technology Research Laboratory, School of Electrical Engineering, Victoria University. Austrália. 2003;

[20] DOREMUS, R.H, **Glass Science**, Second Edition, 1994;

[21] EISBERG, ROBERT; RESNICK, ROBERT, **Física Quântica**; Editora Campus, 1979;

[22] Em <http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/160/10/07_chapter1.pdf>. Acesso em 20 de Janeiro de 2012;

[23] Em <www.usp.br/fau/deptecnologia/docs/bancovidros/prodvidro.htm>. Acesso em 10 de Janeiro de 2012;

[24] Em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Liga%C3%A7%C3%A3o_covalente>. Acesso em 10 de Janeiro de 2012;

[25] Em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Liga%C3%A7%C3%A3o_i%C3%B4nica>. Acesso em 10 de Janeiro de 2012;

[26] EYZAGUIRRE GORVENIA, CARMEN ROSA, **Fibras Ópticas de Vidros Teluritos Dopados com Érbio e Túlio para Amplificadores Ópticos de Grande Largura de Banda**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2004;

[27] FARIAS. ALINE MILAN. **Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Er:Yb** Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, 2010;

[28] FEITOSA, C.A.C. **Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema Ti₂O-BaO·B₂O₃**. 2004. 208p. Tese (Doutorado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004;

[29] FERREIRA, FABIO AUGUSTO DE SOUZA, **Preparação de vidros boratos dos sistemas 50B₂O₃-15PbO-(35-x) Li₂O-xNa₂O e 50B₂O₃-15PbO-(35-x)LiF-xNaF e determinação do efeito dos alcalinos mistos**, 2010. 85p. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010;

[30] FIGUEIRÔA, SILVIA F. DE M. **Introdução a Cristalochimica. GM 861-Mineralogia**. Em:<www.ige.unicamp.br/site/.../cristalochimica%20%20introducao.ppt>, Acesso em 10 de Janeiro de 2012;

[31] FONTES, ADRIANA MACHADO. **Biotemplates para automontagem de nanopartículas de ouro: buscando inspiração na natureza para sintetizar estruturas complexas**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, 2012;

- [32] Foto do equipamento de absorção óptica Perkin Elmer,
< <http://www.monoinstruments.com/pe9.htm> > Acesso em 29 de Fevereiro de 2012;
- [33] GARCÍA RIVERA, VICTOR ANTHONY. **Fabricação e caracterização de guias de onda para amplificadores ópticos curtos com vidros germano-teluritos.** Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2005;
- [34] GIEHL, JULIA MARIA, **Análises Espectroscópicas em vidros aluminoboratos de Bário dopados com íons de Mn,** Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, 2005;
- [35] GIEHL, JULIA MARIA, **Estudos das Propriedades Estruturais e Ópticas de Vidros Teluritos ,** Tese de Doutorado, USP, São Paulo, 2011;
- [36] GREENWOOD, N. N, **Chemistry of the Elements,** Publicado por New York: Butterworth Heinemann, (2ª edição ed.), 1997;
- [37] GRIFFITHS, DAVID J. **Eletrodinâmica.** Tradução de Heloisa Coimbra de Souza; revisão técnica Antonio Manoel Mansanares do livro Introduction to electrodynamics. 3. Ed. São Paulo. Pearson Addison Wesley, 2011;
- [38] HARPER, CHARLES, **Handbook of ceramics, glasses and diamonds,** Publicado por McGRAW-HILL, 2000;
- [37] HRUBY, A.; HOUSEROVA, J. **Glass forming region in the Cd-Ge-As ternary system.** Czech J. Phys. v. 22, p. 1187-1192, 1972;
- [39] HU, Y.; JIANG, S.; E COLABORADORES **Numerical analyses of the population dynamics and determination of the upconversion coefficients in a new high erbium-doped tellurite glass.** J. Opt. Soc. Am. B, v. 18, p. 1928-1934, 2001;
- [40] HUANG, CHUN-HUI. Xu, G., Huang, C., and Gao, S. **The Chemistry of Rare Earth Elements, Rare Earths** (in Chinese), Vol. I, 2nd edn, Ch 2 (ed. G. Xu), Metallurgical Industry Press, Beijing. Asia. Wiley, 2010;
- [41] HUANG, CHUN-HUI. **Rare Earth coordination chemistry: Fundamentals and Applications.** Asia. Wiley, 2010;

- [42] HUNG, I.; HOWES, A.P.; PARKINSON, B.G.; ANUPÖLD, T.; SAMOSON, A.; BROWN, S.P.; HARRISON, P.F.; HOLLAND, D.; DUPREE, R. **Determination of the bond-angle distribution in vitreous B₂O₃ by 11B double rotation (DOR) NMR spectroscopy.** Journal of Solid State Chemistry, v.182, n.9, p.2402-2408, 2009;
- [43] JACKSON, JOHN DAVID, **Eletrodinâmica clássica.** Tradução de Annita Macedo e Horacio Macedo do livro Classical electrodynamics second edition. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois, 1983;
- [44] JAGOSICH, FABIO HENRIQUE. **Estudo dos processos de transferência de energia dos íons de Er³⁺ para os íons de Nd³⁺, Tb³⁺ e Eu³⁺ no cristal de LiYF₄ e no vidro ZBLAN para a otimização de meio laser ativos que operam na região de 3µm.** Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo. 2006;
- [45] J.J. MOCK ET AL., **Journal of Chemical Physics**, 116 (2002) 6755;
- [46] JUDD, B.R, **Phys. Rev**, 127, 750 (1962);
- [47] J. ZHANG ET AL. **Journal of Crystal Growth**, 310 (2008) 234;
- [48] KAHN, HENRIQUE. **Difração de raios-X, PMI-2201**< http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf> Acesso em 18 de Março de 2013;
- [49] KASSAB, L. R. P.; DE ARAÚJO, C. B.; KOBAYASHI, R. A.; PINTO, R. A.; DA SILVA, D. M. **Influence of silver nanoparticles in the luminescence efficiency of Pr³⁺ - doped tellurite glasses.** J. Appl. Physics, v. 102, 103515-1 a 4, 2007;
- [50] KOBAYASHI, RENATA ANDRADE. **Caracterização de nanoestruturas de prata em vidros teluretos para aplicações em fotônica,** Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008;
- [51] Laboratório de Espectrofotometria e Ensino de Óptica - LEFEO < <http://sites.ifi.unicamp.br/lf22/espectrofotometria/> >, Acesso em 25 de Julho de 2012;
- [52] LANCE KELLY, K.; CORONADO, E.; ZHAO, L. L.; SCHATZ, C. **The properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment.** J. Phys. Chem. B, v. 107, p. 668-677, 2003;

[53] L. COMIER, D.R. NEUVILLE, and G. CALAS, **Relationship between structure and glass transition temperature in low-silica calcium aluminosilicate glasses: The origin of the anomaly at low silica content.** Journal of the American Ceramic Society, 2005. 88(8): p. 2292-2299;

[54] LEMOS, ALINE BRIONISIO. **Generalidades da análise térmica**, Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Vol.15-Nº 3, Julho/ Agosto/ Setembro de 2003;

[55] LENART, VINÍCIUS MARIANI, **Estudo das propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos luminescentes através da técnica de Z-scan**, Dissertação de Mestrado em Ciências, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010;

[56] LUDWIG; ZELIA MARIA DA COSTA, **Esmaltes Cerâmicos I**. Juiz de Fora, 2009. 15 slides, coloridos, impresso;

[57] LUDWIG; ZELIA MARIA DA COSTA, **LaProMaV**. Juiz de Fora, 2011. 25 slides, coloridos, impressos;

[58] MARTINS, VANESSA MENEZES, **Desenvolvimento e caracterização Fototérmica de novos materiais vítreos dopados com íons emissores Terras-Raras**, Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, 2009;

[59] MAZLI, ITALO ODONI, **Determinação da densidade de sólido pelo Método de Arquimedes**, Laboratório de Química do Estado Sólido – UNICAMP;

[60] Metricon Corporation. Em <<http://www.metricon.com/>>. Acessado em 13 de Setembro de 2011;

[61] **Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS e Sistema de Nanolitografia**, <<http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>>, Acesso em 13 de Outubro de 2012;

[62] MIE G. BEITRÄGE ZUR OPTIK TRÜBER MEDIEN, SPEZIELL KOLLOIDALER Metallösungen. **Annalen der Physik**, n. 3, p. 377-445, 1908;

[63] MOCK, J. J.; BARBIC, M.; SMITH, D. R.; SCHULTZ, D. A.; SCHULTZ, S. **Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles.** J. Chem. Phys., v.116,n. 15, p. 6755-6659, 2002;

[64] MORAIS, EVANDRO AUGUSTO DE. **Fotoluminescência e transporte elétrico em SnO₂ dopado com os íons terras-raras Er³⁺ e Eu³⁺**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2008;

[65] NARANJO RIAÑO, LUZ PATRÍCIA, **Preparação e caracterização óptica de vidros de vidros dopados com terras raras contendo nanoestrutura de prata**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Ciência de materiais, Recife, 2006;

[66] NUÑEZ, PATRICIA YSABEL POMA. **Preparação e caracterização termo-óptica do vidro Aluminossilicato de Cálcio dopado com Tm₂O₃**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá. Maringá;

[67] OFELT, G.S, **Chem Phys**, 37, 511 (1962);

[68] OHISHI, Y.; MORI, A.; YAMADA, M.; ONO, H.; NISHIDA, Y.; OIKAWA, K. **Gain characteristics of tellurite-based erbium-doped fiber amplifiers for 1.5- μ m broadband amplification** *Opt. Lett.*, v. 23, p. 274-276, 1998;

[69] OLIVEIRA, LUCIANO SANTA RITA. **Física dos raios-X**, <http://www.tecnologiaradiologica.com/materia_fisica_rx.htm> Acesso em 18 de Março de 2013;

[70] PARKISON, BENJAMIN GRAVES, **Influence of composition on structure and caesium volatilisation from glasses for HLW confinement**, Tese de Doutorado, Universidade de WARWICK, 2007;

[71] PEREIRA KALDIEFF, MAGNUS, **Ressonância de plasmon de superfície localizado e espalhamento Raman em soluções coloidais de ouro**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Porto Alegre, 2009;

[72] PILKINGTON BRASIL LTDA. **Química do Vidro**. <<http://www.pilkington.com/southamerica/brazil/portuguese/building+products/pilkington4architects/about+glass/chemistry+of+glass.htm>>. Acesso em 10 de Janeiro de 2012;

[73] Portal Fundacentro, **Nanotecnologia: Prata**, <<file:///C:/Documents%20and%20Settings/Gateway/My%20Documents/inicia%C3%A7ao/Tudo%20sobre%20nanoparticulas%20de%20prata/conteudo.asp.htm>>, Acesso em 30 de Janeiro de 2012;

[74] Prasad, P.N., **Nanophotonics**, Wiley, New Jersey, 2004;

[75] **Prata: Histórico**. < <http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e04710.html>>. Acesso em 30 de Janeiro de 2012;

[76] P. T. Udo. **Estudo das luminescências de íons terras raras incorporadas na matriz vítrea Aluminossilicato de Cálcio**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá. Maringá. 2008;

[77] QUIRINO, WELBER GIANINI, **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras**, Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC), Departamento de Física, Rio de Janeiro, 2007;

[78] RAI, V. K.; MENEZES, L.S.; ARAÚJO, C. B.; KASSAB, L. R. P.; DA SILVA, R. M.; KOBAYASHI, R. A. **Surface-plasmon-enhanced frequency upconversion in Pr^{3+} doped tellurium-oxide glasses containing silver nanoparticles**. J. Appl. Physics, v. 103, p.093526-1 a 4, 2008;

[79] ROCHA, TÚLIO COSTA RIZUTI DA. **Nanopartículas metálicas anisotrópicas: mecanismos de formação e aplicações ópticas**, Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2008;

[80] ROJAS, S.S. **Propriedades térmicas e estruturais do sistema $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{-CaB}_2\text{O}_4$ visado o desenvolvimento de dosímetro termoluminescente**. 2005. 98p. Dissertação (Mestrado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005;

[81] SAMPAIO, JURACY APARECIDO, **Investigação de vidros aluminato de cálcio Dopados com íons Terras-Raras**, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, Campinas, São Paulo, 1997;

[82] SANTANA, SUELÂNIO VIEGAS DE. **Nanopartículas de prata e Ag/Zno nanoestruturado como agentes antimicrobianos obtidos por processo hidrotermal de micro-ondas**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Paraíba, Centro de ciências exatas e da natureza, Programa de Pós- Graduação em Química. João Pessoa, Paraíba, 2012;

[83] Schott: glass made of ideas. Em< <http://www.schott.com/brazil/portuguese/> >. Acesso em 10 de Janeiro de 2012;

[84] SHELBY, JAMES.E, **Introduction to glass science and technology**, Publicado por The Royal Society of Chemistry, Second Edition, 2005;

[85] SHIMIN LIU; GAOLING ZHAO; YANG LI; HAO YING; JIANXUN WANG; GAORONG HAN. **Optical absorption emission properties of Er³⁺ doped mixed alkali borosilicate glasses**. Optical Materials, Vol.30, Pág.1393 - 1398, 2008;

[86] SIDEL, SAULO MOREIRA, **Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema (20-x)Li₂O-80TeO₂.xWO₃**. Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia, UNESP - Campus de Iha Solteira;

[87] SILVA, CARLOS EDUARDO, **Estudo do sistema vítreo SNABP (SiO₂ – Na₂CO₃ – Al₂O₃ – B₂O₃ – PbO₂) nanoestruturados com pontos quânticos de PbS e dopados com íons de Er³⁺**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011;

[88] SILVA, DAVINSONM MARIANO DA. **Produção e caracterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de érbio para aplicações em fotônica**, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, São Paulo, 2007;

[89] SOLÉ, J.G., BAUSÁ, L.E. AND JAQUE, D., **An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**.Wiley, 2005;

[90] STEIMACHER, ALYSSON. **Desenvolvimento e Caracterização de vidros Aluminossilicato de cálcio dopados com, Nd³⁺**, Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, Março de 2008;

[91] VIET GIANG TROUNG, **Thulium Spectroscopy in Sulphide Glass for Optical Amplifier Application**. Tese de Doutorado. l'Universite Claude Bernard-Lyon 1. França. 2004;

[92] V. K. LAMER, **Transactions of the Faraday Society**, 48 (1952) 410;

[93] WANG, J. S.; SNITZER, E.; VOGEL E. M.; SIGEL J. G. H. **1.47, 1.88 and 2.8 µm emissions of Tm³⁺ and Tm³⁺-Ho³⁺-codoped tellurite glasses**. **J. Lumin.**, v.60/61, p.145, 1994;

[94] W.H. ZACHARIASEN, **The atomic arrangement in glass.** J. Am. Chem. Society, 1932. **54**:p. 3841-3851;

[95] Winds of Change. A History of ICG: 1933-2010;

[96] WYBOUNE, B. G, **Spectroscopic properties of rare earth.** New York: John Wiley & Sons, 1965;

[97] YANO, T.; WATANABE A. **Tellurite glass: A new. acousto-optic material. J. of Applied. Phys.**, v.42, n. 10, p. 3674, 1971;

[98] ZAMARION, VITOR DE MORAES. **Estudos e aplicações de ressonância plasmônica superficial em nanosondas SERS.** Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008;

[99] Zarzycki, J. **Glasses and Vitreous State.** Cambridge: Cambridge University Press, (1991).