

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tamires Martinhão Machado

**Estudo de vidros de teluritos contendo Sb_2O_3 para obtenção de nanopartículas de cobre
com aplicação em fotônica.**

Juiz de Fora
2018

Tamires Martinhão Machado

Estudo de vidros de teluritos contendo Sb_2O_3 para obtenção de nanopartículas de cobre com aplicação em fotônica.

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Doutor em Química.
Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Antonio Pereira da Silva.

Juiz de Fora

2018

Dedico esta tese especialmente aos meus amados pais, Paulo Roberto e Vanda Lucia e a minha querida irmã Talita, meus maiores incentivadores e companheiros incondicionais.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que permitiu que tudo pudesse ser realizado.

Aos meus pais Paulo Roberto e Vanda Lucia, que enfrentaram a vida com a força de acreditar em dias melhores. Que materializaram seus sonhos adotando o caminho da educação de suas filhas. E que são, sobretudo, exemplos de honestidade, gentileza e sabedoria que aprendi a me espelhar. Que a vida permita que vocês recebam de volta todo o afeto e amor que distribuem por onde passam. A linda trajetória de vocês me desafia a ser uma pessoa melhor e merecedora desse amor incondicional.

A minha querida irmã, melhor parte de mim, que alegra meus dias e me motiva a buscar minha essência sempre. Obrigada por estar sempre ao meu lado, me apoiando, me reerguendo, sendo meu exemplo de persistência e disciplina.

Ao meu orientador prof. Dr. Maurício Antonio Pereira da Silva, sempre “equipado” com seus TOCs, brilhantismo, dedicação, perspicácia e bom humor, é sinônimo da palavra ORIENTADOR. Não existem palavras para descrever o quão grata sou pela generosidade e confiança em aceitar iniciar meus estudos na pesquisa científica, afinal, são oito anos de convivência, cumplicidade e muita conversa jogada fora. Muito obrigada por sua orientação acadêmica, por dividir essa jornada comigo sempre com muita paciência, me estimulando a buscar sempre mais, me tranquilizando quando tudo parecia estar desmoronando, por sua amizade. Eu não poderia ter sido mais bem orientada!

Ao prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade, pela generosidade ímpar! Sua contribuição foi de fundamental importância para a realização deste trabalho. Obrigada pelas portas abertas e pela paciência sempre que alguma pergunta surgia.

A prof. Dr. Maria José Bell e ao Dr. Rodrigo Ferreira (nosso querido Paçoca) pela parceria na realização das medidas de fotoluminescência do sistema vítreo co-dopado com íons $\text{Yb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}/\text{Er}^{3+}$.

Aos amigos da UF: Aline Filgueiras, Bruno Fonseca, Bruna Neves, Gabriela Oliveira, Kaique Alexandre e Linus Pauling, pela amizade, companheirismo, pelos bons momentos compartilhados. Em especial, agradeço ao Bruno Fonseca e ao Linus Pauling, por toda ajuda na aquisição dos espectros SERS. As amigas Luana Zimmermann e Carolina Barroca. Vocês todos me ensinam a cada dia o significado da palavra amizade.

A CAPES, pela bolsa concebida durante o mestrado e doutorado.

Ao CNPq e FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

“Desejo!
Que você tenha a quem amar
E quando estiver bem cansado
Ainda, exista amor pra recomeçar...
...Pra recomeçar...”

(Roberto Frejat, Mauricio Barros, Mauro Sta. Cecília)

RESUMO

Vidros transparentes do sistema vítreo $0.95\text{TeO}_2-(0.05-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{CuO}$ contendo nanopartículas de cobre foi preparado com sucesso pelo método convencional de fusão – resfriamento dos materiais precursores, utilizando a rota redox do óxido de antimônio. Esta técnica de preparação de vidros permite a produção de nanopartículas metálicas durante a fusão dos materiais, através da reação de oxidação $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+} + 2\text{e}^-$, que permite a redução de íons metálicos. A investigação estrutural foi realizada por calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia UV-visível evidenciaram a formação de clusters de nanopartículas de cobre cúbicas, distribuídas aleatoriamente em meio a matriz vítrea. A eficácia dos efeitos plasmônicos das nanopartículas de cobre promoveu a intensificação da fluorescência dos íons érbio. A interação da radiação excitante e amostra levou ao processo de excitação térmica, promovendo o aumento da população de níveis de energia específicos dos íons érbio, com consequente resposta óptica, evidenciada pela estrutura vibrônica presente no espectro de fluorescência dos vidros de teluritos contendo nanopartículas de cobre dopados com íons érbio. Além disso, os efeitos plasmônicos das nanopartículas de cobre na intensificação das emissões no infravermelho e conversão ascendente nos vidros de teluritos co-dopados com íons $\text{Yb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sob excitação em 980 nm também foram investigados. As contribuições dos íons Yb^{3+} e Ce^{3+} também foram discutidas. A eficiência da ressonância do plasmon de superfície localizado (LSPR) das nanopartículas de cobre promoveu um melhoramento de cerca de 47% da emissão em 1550 nm dos íons Er^{3+} . Além disso, o tempo de decaimento da transição $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ aumentou em cerca de 50% na amostra contendo nanopartículas de cobre. Finalmente, os vidros de teluritos contendo nanopartículas de cobre apresentaram resultados interessantes quando utilizados como substratos para obtenção de espectros Raman intensificados por superfície (espectros SERS), sendo obtidos satisfatoriamente espectros SERS para soluções de 2,2'-bipiridina $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e do corante azul do Nilo $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

Palavras-chave: Vidros de Teluritos. Oxirredução. Óxido de Antimônio. Nanopartículas de Cobre. SEF. SERS.

ABSTRACT

Transparent $0.95\text{TeO}_2-(0.05-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{CuO}$ glassy system containing copper nanoparticles were successfully prepared by the conventional melt quenching method of starting materials, using the antimony oxide redox route. This technique allows the production of metallic nanoparticles during melting, through the reaction $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+} + 2\text{e}^-$, which leads to the reduction of metallic ions. The structural investigation was carried out by differential scanning calorimetry (DSC), X ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. Transmission electron microscopy image (TEM) and UV-visible spectroscopy evidenced the formation of cubic copper nanoparticles, randomly embedded in the glassy matrix. The effectiveness of the plasmonic effects of the copper nanoparticles provided the enhancement of the fluorescence of the erbium ions. The interaction between excitant radiation and sample led to the thermal excitation, which increased the population of specific energy levels of erbium ions, with consequent optical response into vibronic structure, as can be seen in the erbium-doped tellurite glasses containing copper nanoparticles. Furthermore, the plasmonic effects of the copper nanoparticles on the enhancement of the infrared and upconversion emissions intensities in the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ co-doped transparent tellurite glasses under 980 nm laser diode excitation were investigated. The roles of Yb^{3+} and Ce^{3+} as sensitizers are also discussed. The effectiveness of localized surface plasmon resonance (LSPR) of the copper nanoparticles provided an improvement about 47% of the 1550 nm luminescence intensity of the Er^{3+} ions. Moreover, the lifetime of the Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ transition increased around 50 % in the copper nanoparticle containing samples. Finally, the tellurite glasses containing copper nanoparticles showed interesting results as substrates for obtainment of surface enhanced Raman spectra (SERS spectra) and SERS spectra were satisfactorily obtained for 2,2'-bipyridine $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ and Nile blue dye $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ solutions.

Keywords: Tellurite Glasses. Oxi-reduction. Antimony Oxide. Copper Nanoparticles. SEF. SERS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico esquemático de Entalpia × Temperatura de uma substância formadora de vidro mostrando quatro estados físicos distintos: cristal, líquido, líquido super-resfriado e vidro.	22
Figura 2: Padrão de difração de raio X e a representação esquemática da estrutura de um cristal hipotético (a) e os de uma estrutura não cristalina do vidro (b).	24
Figura 3: Comportamento de propriedades extensivas e intensivas na faixa de transição vítrea.	27
Figura 4: Curva DTA de um vidro de NaPO ₃	28
Figura 5: Diagrama de Energia Potencial de um vidro em relação a um cristal	29
Figura 6: Diagrama de energia dos íons TR ³⁺	32
Figura 7: Diagrama de níveis de energia do íon Er ³⁺	33
Figura 8: Espectro de absorção de coloides de prata e ouro. Inset: Imagens dos coloides de prata e ouro.	35
Figura 9: Esquema do plasmon de superfície localizado em nanopartículas metálicas (LSPR)	37
Figura 10: Representação da intensificação do campo elétrico ao redor da nanopartícula metálica.	37
Figura 11: Diagrama ilustrando o modelo eletromagnético para o efeito SERS	38
Figura 12: Valor previsto para o fator de qualidade de diferentes metais ao longo da faixa de comprimentos de onda de 200 a 1200 nm.	39
Figura 13: Diagrama ilustrando o modelo químico para o efeito SERS	40
Figura 14: Estrutura das fases senarmonita (a) e valentinita (b); α e β - Sb ₂ O ₃ , respectivamente.	45
Figura 15: Estrutura da fase α - Sb ₂ O ₄ , cervantita.	46

Figura 16: Difratoogramas (a) e os espectros Raman (b) das amostras de α - Sb_2O_3 tratadas ..	47
Figura 17: Curva DSC (a) e espectro Raman (b) do vidro $0,5\text{NaPO}_3 - 0,5\text{Sb}_2\text{O}_3$	50
Figura 18: Difração de raio X do vidro $0,5\text{NaPO}_3 - 0,5\text{Sb}_2\text{O}_3$ (a) e das vitrocerâmicas TT15 (b), TT30 (c), TT45 (d), TT60 (e) e TT120 (f), além da fase cristalina β - Sb_2O_4	52
Figura 19: Curva DSC (a), espectro Raman (b), difração de raio X (c) e imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (d) de alguns vidros do sistema $\text{TeO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$	54
Figura 20: Rota de preparação dos vidros $0,95 \text{TeO}_2 - (0,05 - x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{CuO}$	58
Figura 21: Montagem experimental para aquisição dos espectros SERS.	64
Figura 22: Imagem de alguns vidros do sistema $0,95 \text{TeO}_2 - (0,05-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{CuO}$: 0Cu_3 (a); 05Cu_3 (b); 05Cu_3 (bloco) (c).	66
Figura 23: DSC dos vidros $0,95 \text{TeO}_2 - (0,05-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{CuO}$; 0Cu_3 (a), 05Cu_3 (b), 1Cu_3 (c), 2Cu_3 (d) e 3Cu_3 (e).	68
Figura 24: Difratoogramas dos vidros $0,95 \text{TeO}_2 - (0,05-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{CuO}$: 0Cu_3 (a), 05Cu_3 (b), 1Cu_3 (c), 2Cu_3 (d) e 3Cu_3 (e).	70
Figura 25: Difratoograma dos vidros 05Cu_3 (a), 05Cu_20 e da vitrocerâmica 05CuTT	72
Figura 26: Estruturas das cadeias formadoras das fases α (a) e $\gamma - \text{TeO}_2$ (b).	73
Figura 27: Espectros Raman dos vidros $0,95 \text{TeO}_2 - (0,05-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{CuO}$; 0Cu_3 (a), 05Cu_3 (b), 1Cu_3 (c), 2Cu_3 (d) e 3Cu_3 (e).	74
Figura 28: Espectros de absorvância dos vidros 0Cu_3 , 05Cu_3 e 05Cu_20	77
Figura 29: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do vidro 05Cu_3	79
Figura 30: Espectro de Fluorescência do Er_2O_3 ; $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$	82
Figura 31: Diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+}	83
Figura 32: Mapeamento da atividade SEF no vidro 05Cu_3	84

Figura 33: Imagem do vidro 05Cu3-Er (a) e imagem da contribuição da área espectral entre 800 e 820 nm do espectro de fluorescência (b)	85
Figura 34: Mapeamento da atividade SEF no vidro 0Cu3-Er (a), 05Cu20-Er (b) e 05Cu3-Er (c)	87
Figura 35: Espectro de Fluorescência dos vidros 05Cu3-Er; 10s (a), 05Cu3-Er; 100s (b), 05Cu20-Er; 10s (c), 05Cu20-Er; 100s (d), 0Cu3-Er; 10s (e) e 0Cu3-Er; 100s (f)	88
Figura 36: Espectro de Fluorescência dos vidros 05Cu3-Er; 10s (a), 05Cu20-Er; 10s (c) e 0Cu3-Er; 10s (e).	91
Figura 37: Diagrama de níveis de energia dos íons érbio em vidros de teluritos dopados com CuNP	92
Figura 38: Diagrama de transferência de energia Förster.....	95
Figura 39: Diagrama de energia de um sistema tridopado Yb/Ce/Er genérico	96
Figura 40: Espectro de absorvância das amostras 05Cu20-YCE e 05Cu3-YCE	97
Figura 41: Espectro de emissão das amostras 05Cu20-YCE e 05Cu3-YCE; $\lambda_{exc} = 980$ nm. ..	98
Figura 42: Espectro de conversão ascendente das amostras 05Cu20-YCE e 05Cu3-YCE; $\lambda_{exc} = 980$ nm	100
Figura 43: Diagrama de energia proposto para a amostra 05Cu3-YCE.....	101
Figura 44: Curva de tempo de decaimento de luminescência das amostras 05Cu20-YCE e 05Cu3-YCE	102
Figura 45: Espectro da 2,2'-bipiridina no estado sólido e a fórmula estrutural do isômero <i>trans</i> – <i>trans</i> da molécula de 2,2'-bipiridina.....	105
Figura 46: Espectro SERS da solução de 2,2'-bipiridina adsorvida nos vidros 05Cu3 e 05Cu20. Os espectros da solução de 2,2'-bipiridina nas concentrações de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ também estão sendo mostrados.	107

Figura 47: Espectro SERS da solução de 2,2'-bipiridina adsorvida na vitrocerâmica 05Cu3TT. Inset: Espectro RAMAN da vitrocerâmica 05Cu3TT na região entre 50 e 300 cm ⁻¹	109
Figura 48: Estrutura química (a) e espectro de absorção da molécula de azul do Nilo (b). ...	111
Figura 49: Espectro Raman da solução de azul do Nilo 1,0 × 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	112
Figura 50: Espectro SERS da solução de azul do Nilo adsorvida nos vidros 05Cu3. Os espectros da solução de azul do Nilo nas concentrações de 1,0×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ e 1,0×10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ também estão sendo mostrados.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Atribuição vibracional das fases cristalinas do óxido de antimônio.	48
Tabela 2: Propriedades físicas e químicas dos reagentes utilizados para preparação dos vidros $0,95\text{TeO}_2 - (0,05 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x\text{CuO}$	57
Tabela 3: Composição molar, tempo de fusão e o código das amostras vítreas.....	65
Tabela 4: Parâmetros térmicos dos vidros $0,95 \text{ TeO}_2 - (0,05 - x) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - x \text{ CuO}$	69
Tabela 5: Tempo de decaimento de luminescência das amostras 05Cu20-YCE e 05Cu3-YCE	103
Tabela 6: Atribuição vibracional dos espectros SERS da 2,2'-bipiridina).....	108

LISTA DE ABREVIATURA, SIGLAS E SÍMBOLOS

- CuNP – Nanopartícula de Cobre
- DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
- DRX – Difração de Raios X
- ENDO – Endotérmico
- EXO – Exotérmico
- JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- LSR – Líquido Super-resfriado
- LSPR – Localized Surface Plasmon Resonance
- SEF – Surface Enhanced Fluorescence
- SERS – Surface Enhanced Raman Scattering
- tbp – bipirâmide trigonal
- TEM – Transmission Electron Microscopy
- T_f – Temperatura de Fusão
- T_g – Temperatura de Transição Vítrea
- tp – piramidal trigonal
- TR³⁺ - Íons terras raras
- x – mol
- $\Delta T = T_x - T_g$ – Parâmetro de estabilidade térmica dos vidros
- δ – Deformação angular
- λ_{exc} – comprimento de onda da radiação excitante
- ν_{sim} – Estiramento vibracional simétrico
- ν_{ass} – Estiramento vibracional antissimétrico
- ω_p – Frequência de oscilação natural do plasmon de superfície
- ω_i – Frequência da radiação incidente

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS	18
1.1	INTRODUÇÃO.....	18
1.2	OBJETIVOS.....	20
1.2.1	Objetivos Gerais	20
1.2.2	Objetivos Específicos	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1	DEFINIÇÃO DE VIDRO.....	22
2.1.1	Transição vítrea T_g	27
2.1.2	Devitrificação	29
2.2	VIDROS DE TELURITOS.....	30
2.3	OS ÍONS TERRAS RARAS.....	31
2.3.1	O íon érbio	33
2.4	NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	34
2.4.1	Espalhamento Raman Intensificado por Superfície	38
2.4.1	Fluorescência Intensificada por Superfície	40
2.5	VIDROS DE TELURITOS DOPADOS COM ÍONS TERRAS RARAS CONTENDO NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	42
2.6	VIDROS CONTENDO Sb_2O_3 PARA OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS VIDRO- METAL.....	44
2.6.1	Óxido de antimônio: aspectos gerais	44
2.6.2	Vidros contendo Sb_2O_3	49

2.6.2.1	<i>Vidro 0,5NaPO₃ – 0,5Sb₂O₃</i>	50
2.6.2.2	<i>Vidro do sistema TeO₂-Sb₂O₃</i>	53
3	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1	VIDROS DO SISTEMA 0,95 TeO ₂ – (0,05 - x) Sb ₂ O ₃ – x CuO.....	57
3.1.1	Preparação dos vidros 0,95 TeO₂ – (0,05 - x) Sb₂O₃ – x CuO	57
3.1.2	Caracterização estrutural dos vidros 0,95 TeO₂ – (0,05 - x) Sb₂O₃ – x CuO	59
3.2	ESTUDO ÓPTICO DO VIDRO 0,95 TeO ₂ – 0,045 Sb ₂ O ₃ – 0,005CuO.....	59
3.2.1	Preparação dos vidros 0,95 TeO₂ – 0,045 Sb₂O₃ – 0,005 CuO	59
3.2.2	Caracterização óptica dos vidros 0,95 TeO₂ – 0,045 Sb₂O₃ – 0,005 CuO	60
3.3	ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE (SEF).....	60
3.3.1	Preparação dos vidros 0,945TeO₂ – 0,045Sb₂O₃ – 0,005CuO – 0,005Er₂O₃	60
3.3.2	Aquisição dos espectros SEF dos vidros 0,945 TeO₂ – 0,045 Sb₂O₃ – 0,005 CuO – 0,005 Er₂O₃	61
3.3.3	Preparação dos vidros 0,93TeO₂ – 0,045Sb₂O₃ – 0,005CuO – 0,01Yb₂O₃ – 0,005Ce₂O₃ – 0,005Er₂O₃	62
3.3.4	Caracterização dos vidros 0,93 TeO₂ – 0,045 Sb₂O₃ – 0,005 CuO – 0,01 Yb₂O₃ – 0,005 Ce₂O₃ – 0,005 Er₂O₃	62
3.4	ESPALHAMENTO RAMAN INTENSIFICADO POR SUPERFÍCIE (SERS).....	63
3.4.1	Preparação dos vidros 0,95 TeO₂ – 0,045 Sb₂O₃ – 0,005 CuO	63
3.4.2	Preparação das soluções de 2,2'-bipiridina e do corante azul do Nilo	63
3.4.3	Aquisição dos espectros SERS da 2,2'-bipiridina e do corante azul do Nilo	63
3.5	NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS.....	64

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	66
4.1	SISTEMA $\text{TeO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$	66
4.1.1	Vidros ternários 0,95 TeO_2 - (0,05-x) $\text{Sb}_2\text{O}_3 - x$ CuO.....	66
4.1.2	Caracterização estrutural dos vidros 0,95TeO_2-(0,05-x)Sb_2O_3-$x$$\text{CuO}$.....	67
4.1.2.1	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....</i>	67
4.1.2.2	<i>Difração de raios X por policristais (DRX).....</i>	70
4.1.2.3	<i>Espectroscopia Raman.....</i>	74
4.2	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DO VIDRO 05 Cu_3	76
4.2.1	Espectroscopia UV-visível.....	76
4.2.2	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	79
4.3	SISTEMA $\text{TeO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{Er}_2\text{O}_3$	81
4.3.1	Caracterização espectroscópica do óxido de érbio.....	81
4.3.2	Mapeamento dos vidros de teluritos dopados com íons Er^{3+}.....	84
4.3.3	Caracterização espectroscópica dos vidros de teluritos dopados com íons Er^{3+}.....	88
4.4	SISTEMA $\text{TeO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$	94
4.4.1	Estudo óptico dos vidros $\text{TeO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$.....	94
4.5	ESPALHAMENTO RAMAN INTENSIFICADO POR SUPERFÍCIE (SERS).....	104
4.5.1	Caracterização vibracional da 2,2' – bipyridina.....	104
4.5.2	Espectros SERS da 2,2' – bipyridina.....	106
4.5.3	Espectros SERS do corante Azul do Nilo.....	110
5	CONCLUSÕES.....	114

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117
ANEXO.....	127

1 APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O maior interesse no estudo de sistemas vítreos se dá pela grande versatilidade de utilização, podendo ser aplicados nos mais diferentes campos da atividade humana, desde objetos cotidianos até aplicações em alta tecnologia. Atualmente, o vidro pode ser considerado como alternativa para o desenvolvimento de novos objetos que atendam satisfatoriamente a nova demanda tecnológica.

Além disso, com o advento da plasmônica e das espectroscopias intensificadas por superfície, vidros nanoestruturados vem atraindo grande atenção da pesquisa de materiais devido as suas propriedades ópticas, que aumentam significativamente a possibilidade de aplicação em vários campos da ciência e tecnologia. Nanopartículas de metais nobres, Cu, Au e Ag, exibem o fenômeno de ressonância do plasmon de superfície localizado (LSPR, do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance*), baseado no modo de oscilação coerente dos elétrons livres do metal devido a sua interação com a radiação eletromagnética, levando a uma considerável intensificação do campo eletromagnético em torno destas nanopartículas (AROCA, 2013).

A ressonância entre o comprimento de onda da linha laser excitante e o modo LSPR das nanopartículas metálicas pode promover um aumento significativo da sensibilidade de técnicas espectroscópicas, como as espectroscopias Raman e de fluorescência, as chamadas espectroscopias intensificadas por superfícies. O efeito SERS (Espalhamento Raman Intensificado por Superfície, do inglês, *Surface Enhanced Raman Scattering*) é uma técnica poderosa para estudos de interfaces metal/solução devido a sua alta sensibilidade, podendo promover intensificações de sinal Raman de moléculas da ordem de 10^{11} vezes (ETCHEGOIN, 2009).

Dentre as espectroscopias intensificadas por superfície, pode-se destacar a Fluorescência Intensificada por Superfície (SEF, do inglês *Surface Enhanced Fluorescence*), uma ferramenta útil no desenvolvimento de dispositivos fotônicos, pesquisas em medicina e diagnósticos (FORT, 2007). Experimentalmente, a fim de intensificar a fluorescência de um fluoróforo, como íons terras raras, é necessário que haja uma distância ótima entre fluoróforo e as nanopartículas, já que metais são conhecidos por suprimir o sinal de fluorescência. Isto porque a curtas distâncias ($\sim 50 \text{ \AA}$), a interação de Coulomb entre o íon emissor e os elétrons do

metal causa a supressão da fluorescência (AROCA, 2013). Neste contexto, vidros podem exercer a função de espaçador íon-nanopartícula, conferindo a distância apropriada, em média, entre 5 e 15 nm, para o fenômeno SEF (FORT, 2007); (LAKOWICZ, 2004).

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura reportam processos de intensificação na luminescência de íons terras raras, como Tm^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} e Eu^{3+} , devido à atividade plasmônica de nanopartículas de prata e ouro em meio à matriz vítrea de diferentes composições. Estas nanopartículas podem ser obtidas a partir de diversos métodos pós-preparação do vidro tais como, tratamento térmico, deposição co – sputtering, entre outros (CATTARUZZA, 2007); (VÉRON, 2013); (ALMEIDA, 2012); (SIROTKIN, 2012); (FRANCO, 2015). Os vidros a base de óxido de telúrio, contendo nanopartículas de prata e/ou ouro e dopados com íons terras-raras, tem sido estudados por possuírem propriedades como ampla janela de transmitância na região do infravermelho, baixa energia de fônon, o que contribui para maior eficiência na fluorescência quando comparados a outros sistemas formadores de vidros (REISFELD, 1973), alto índice de refração e alta estabilidade química, importantes na aplicação em dispositivos fotônicos como lasers, amplificadores ópticos, células solares, entre outros (EL-MALLAWANY, 2004); (KUMAR, 2006); (KASSAB, 2007a); (JIHONG, 2007); (ALMEIDA, 2008); (SHARAF EL-DEEN, 2008); (KASSAB, 2009b); (KASSAB, 2010c); (KASSAB, 2011d); (STAMBOULIETAL, 2012); (DE CAMPOS, 2012).

Entretanto, não há muitos relatos sobre vidros contendo nanopartículas de cobre. Isto se deve principalmente a facilidade de oxidação do metal e muitas vezes há a mistura de óxidos de cobre, que cria uma camada protetora em torno da nanopartículas e mascara o fenômeno de ressonância do plasmon de superfície (RICE, 2011). Além disso, para a produção de vidros nanoestruturados são necessários procedimentos pós-preparação, como tratamento térmico, para os processos de nucleação e crescimento das nanopartículas (MANZANI, 2013).

Quando a produção em larga escala de dispositivos baseados em tecnologia plasmônica é requerida, materiais contendo nanopartículas de prata e ouro irão possuir alto valor agregado e por este motivo, mais recentemente, materiais contendo nanopartículas de cobre tem atraído importante atenção no que diz respeito à pesquisa de novos compósitos capazes de minimizar os processos de oxidação destas nanopartículas metálicas. Além disso, o comprimento de onda do plasmon de ressonância das nanopartículas de cobre possui similaridades com os de prata e ouro, possuindo absorção na região do visível do espectro eletromagnético e apresentando boa atividade plasmônica (TENG, 2011). Quando presente em matrizes vítreas, as nanopartículas de cobre apresentam alta condutividade térmica e elétrica,

além de resistência à migração iônica (BHANUSHALI, 2015); (REISFELD, 2014); (DAN, 2015).

Alguns estudos recentes demonstraram a produção de compósitos vidro-metal através da propriedade redutora do óxido de antimônio, que permite a produção de vidros contendo nanopartículas metálicas sem a necessidade de outros procedimentos posteriores à produção do vidro (SOM, 2010); (FRANCO, 2015); (MACHADO, 2017).

Neste contexto, esta tese se concentra no estudo de vidros de teluritos contendo nanopartículas de cobre, obtidos através da rota redox do óxido de antimônio quando aquecido, além do estudo dos efeitos plasmônicos das nanopartículas de cobre nas espectroscopias de fluorescência e Raman intensificadas por superfície.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho se baseia na preparação de vidros de teluritos contendo nanopartículas de cobre (CuNP) obtidas utilizando óxido de antimônio como agente redutor, já que, quando submetido a aquecimento, transições de fases cristalinas do óxido de antimônio acontecem seguidas por processo de oxidação dos íons Sb^{3+} a Sb^{5+} , levando à redução de diferentes metais presentes na composição formadora do sistema vítreo. Desta forma, o objetivo principal do trabalho é estudar a formação das nanopartículas de cobre em meio a matriz vítrea além de estudar as propriedades ópticas das CuNP em processos de intensificação dos sinais de espectroscopias de Fluorescência e Raman. Neste sentido, a caracterização e aplicação dos materiais formados são propostas pelos objetivos específicos deste trabalho.

1.2.2 Objetivos Específicos

I. Preparação dos vidros do sistema $0,95 TeO_2 - (0,05 - x) Sb_2O_3 - x CuO$, obtidos pelo método tradicional de fusão dos materiais precursores seguido do rápido resfriamento do líquido obtido;

II. Investigação estrutural dos vidros via análise térmica Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), em que medidas de propriedades térmicas, como a temperatura de transição

vítrea (T_g), podem revelar o processo de transformação vítrea em função da composição do vidro estudado.

III. Estudo espectroscópico por espectroscopia Raman, visto que mudanças na intensidade das bandas referentes a modos vibracionais específicos revelam mudança do arranjo estrutural a curto alcance durante o processo de vitrificação.

IV. Estudo do caráter amorfo dos materiais obtidos através da técnica de Difração de raios-X.

V. Preparação e estudo do vidro $0,95 \text{ TeO}_2 - 0,045 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 0,005 \text{ CuO}$ obtido em diferentes tempos de fusão (3 e 20 minutos) para investigação da relação entre a obtenção de CuNP e o tempo de fusão.

VI. Investigação da formação das CuNP em meio à matriz vítrea do vidro $0,95 \text{ TeO}_2 - 0,045 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 0,005 \text{ CuO}$ pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM, do inglês, *Transmission Electron Microscopy*) e espectroscopia UV-visível.

VII. Preparação do vidro $0,95\text{TeO}_2-0,045\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{CuO}$ dopado com íons Er^{3+} , devido sua importante aplicação em sistemas de telecomunicação como confecção de fibras ópticas e amplificadores ópticos.

VIII. Estudo da fluorescência do íon Er^{3+} presentes no vidro $0,95 \text{ TeO}_2 - 0,045 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 0,005\text{CuO}$, na presença e ausência de CuNP, a fim de se observar a intensificação do sinal de fluorescência quando na presença das nanopartículas metálicas.

IX. Preparação e estudo do vidro $0,95\text{TeO}_2 - 0,045\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,005\text{CuO}$, obtidos em 3 e 20 minutos, co-dopados com íons Yb^{3+} , Er^{3+} e Ce^{3+} , buscando o efeito de intensificação da transição radiativa ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} , em 1550 nm.

X. Verificar o efeito de intensificação do sinal Raman por superfície da molécula de 2,2' - bipyridina e do corante azul do Nilo ($\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$; N°. CAS: 16650-83-2), adsorvidas na superfície do vidro $0,95\text{TeO}_2 - 0,045\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,005\text{CuO}$.

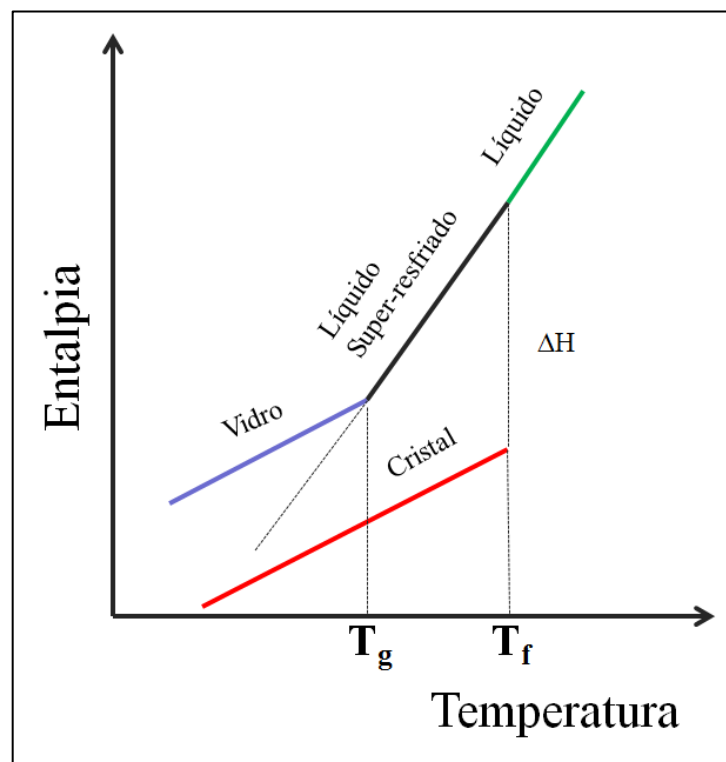
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 DEFINIÇÃO DE VIDRO

As primeiras definições de vidro levam em consideração o conceito de viscosidade. Assim, segundo Michael Faraday, um vidro seria formado quando um produto inorgânico fundido atingisse a condição rígida de um sólido por resfriamento, sem que ocorresse o processo de cristalização. Isto porque até então, os vidros eram obtidos através do processo de fusão/resfriamento. Desta forma, torna-se conveniente a apresentação de um diagrama de Entalpia \times Temperatura, que esquematiza a transformação vítrea, bem conhecido na ciência dos vidros.

A Figura 1 apresenta o diagrama Entalpia \times Temperatura, em que as temperaturas características do processo fusão/resfriamento, T_g , temperatura de transição vítrea e T_f , temperatura de fusão, estão sendo mostradas.

Figura 1: Gráfico esquemático de Entalpia \times Temperatura de uma substância formadora de vidro mostrando quatro estados físicos distintos: cristal, líquido, líquido super-resfriado e vidro.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

A Figura 1 pode ser dividida em diferentes regiões: a região do líquido, líquido super-resfriado, vidro e cristal. Acima da temperatura de fusão, T_f , a substância se encontra no

estado líquido. Os líquidos são termodinamicamente estáveis e nunca cristalizam, em qualquer intervalo de tempo. Já a região entre a temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea, T_g , é a região do líquido super-resfriado (LSR). Os LSR são metaestáveis, isto é, para que o processo de nucleação do cristal aconteça, é necessário que uma barreira termodinâmica seja atravessada. Além disso, após certo tempo de relaxação estrutural, eventualmente, eles cristalizam (ZANOTTO, 2017).

Têm-se vidros abaixo de T_g . São termodinamicamente instáveis e podem relaxar espontaneamente ao estado de LSR em qualquer temperatura diferente de zero. Quando o vidro é aquecido por tempo suficientemente longo, o vidro torna-se LSR, passando pelo processo de relaxação estrutural e então cristaliza. Já os cristais são sólidos verdadeiros, com estrutura atômica bem organizada a curto, médio e longo alcance e são termodinamicamente estáveis abaixo de T_f

Quando a temperatura de um líquido aquecido é diminuída abaixo do ponto de fusão, T_f , dois processos podem ocorrer: o líquido se cristaliza ou passa para o estado de LSR, se a cristalização for evitada.

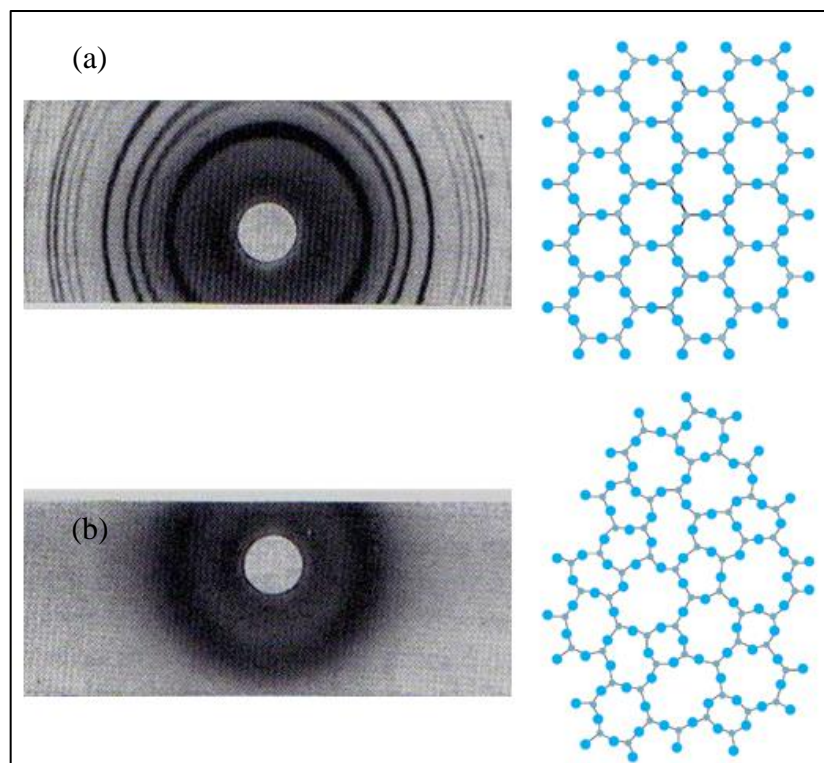
No primeiro caso, quando o calor é retirado do líquido, ocorre uma redução na agitação das moléculas, contraindo progressivamente o volume do material e após o processo de cristalização, a inclinação da curva torna-se menor que a do estado líquido (região identificada como “cristal” na Figura 1 em vermelho), indicando a mudança da capacidade calorífica do material, que caracteriza a transformação de estado físico líquido \rightarrow sólido.

No segundo caso, o líquido é resfriado abaixo da temperatura de fusão e forma-se o LSR. Por este motivo a inclinação da curva é a mesma do líquido (Figura 1, em verde e preto). A contínua diminuição da temperatura provoca o aumento progressivo da viscosidade do líquido e em T_g se solidifica rapidamente. Assim, o coeficiente angular da curva diminuiu e se aproxima ao do cristal (Figura 1, em azul). A mudança da inclinação da curva demonstra a transformação de um LSR a vidro, chamado transição vítrea, que pode ser definida como a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico, através da chamada relaxação estrutural. A temperatura de transição vítrea não é fixa e seu valor depende de alguns fatores como composição química do líquido e a taxa de resfriamento. Para taxas de resfriamento mais altas, a temperatura de transição vítrea desloca-se para valores mais altos. O contrário ocorre para taxas de resfriamento mais lentas, levando a valores menores de temperatura de transição vítrea.

Assim, tendo por base considerações estruturais, alguns outros cientistas contemporâneos à Faraday, como Lebedev e Goldschmidt, propuseram novas formas de se definir o vidro. Em 1932, em sua publicação “O Arranjo Atômico em Vidros”, do inglês, *The*

Atomic Arrangement in Glass, Zachariasen propõe uma base estrutural para vidros formados pela técnica fusão/resfriamento, a Hipótese da Rede Aleatória: “como no cristal, os átomos nos vidros formam uma rede tridimensional estendida, cujos átomos oscilam em torno de uma posição de equilíbrio e estão ligados essencialmente pelas mesmas forças que no cristal de origem” e que “de acordo com resultados de difração de raios-X, a rede vítrea não possui simetria e periodicidade como no cristal”. A Figura 2 mostra o padrão de difração de raios X e a representação esquemática da estrutura de um cristal hipotético (a) e os de uma estrutura não cristalina do vidro (b).

Figura 2: Padrão de difração de raio X e a representação esquemática da estrutura de um cristal hipotético (a) e os de uma estrutura não cristalina do vidro (b).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, ADAPTADO DE ALVES, 2001.

Quando um feixe de raios X incide em uma estrutura formada por um conjunto de planos cristalinos, semelhante à Figura 2 (a) à direita, os feixes refletidos por dois planos consecutivos apresentarão o fenômeno de difração, podendo haver superposição construtiva ou destrutiva da radiação eletromagnética e formando o padrão de difração observado na Figura 2 (a) à esquerda, com círculos concêntricos que pode ser indexado a cada plano cristalino. Para uma estrutura amorfa, a inexistência de planos cristalinos faz com que a onda eletromagnética esteja fora de fase, sobreposição destrutiva, e o padrão de difração formado é semelhante ao da

Figura 2 (b) à esquerda, com característica difusa. Assim, a ausência de periodicidade e simetria da rede tridimensional vítrea é o fator de diferenciação estrutural entre um cristal e um vidro. É importante notar que a estrutura a curto alcance do vidro se mantém inalterada frente à estrutura do cristal, como se pode notar na Figura 2 (a) e (b) à direita.

Zachariasen estabelece então um conjunto de regras que tiveram grande impacto na pesquisa sobre vidros e baseia-se nas seguintes considerações: 1) nenhum átomo de oxigênio deveria estar ligado a mais que dois cátions da rede, já que as coordenações de maior ordem impediriam as variações nos ângulos das ligações cátion-oxigênio. 2) Vidros conhecidos até então eram formados apenas por cátions de coordenação triangular ou tetraédrica e que os cátions presentes na estrutura deveriam estar mais afastados o possível um do outro, ou seja, o número de oxigênio ao redor do cátion deveria ser pequeno e os poliedros deveriam ser ligados através dos vértices e nunca por face ou arestas. 3) O caráter tridimensional da rede vítrea, ou seja, os poliedros se ligam através dos três vértices (ZACHARIASEN, 1932). Assim, compostos formadores de vidros possuíam a capacidade de formar cadeias dispostas em um conjunto de tetraedros conectados entre si pelos vértices sem possuírem, no entanto, simetria e periodicidade. A formação das cadeias seria condição fundamental para existência de um vidro.

Analisando-se as regras pode-se concluir que os óxidos genéricos: a) AO e A_2O não são capazes de formar vidros. b) A_2O_3 formam vidros quando os oxigênios formam um triângulo em torno do átomo A. c) AO_2 e A_2O_5 formam vidros quando os oxigênios formam um tetraedro em torno do átomo A. d) AO_3 e A_2O_7 formam vidros se os oxigênios formarem um octaedro em torno do átomo A. Desta forma, em uma estrutura vítrea vão existir as substâncias formadoras de vidros, responsáveis pela formação da rede tridimensional estendida randômica, e as substâncias modificadoras, que conferem outras características à rede vítrea como diminuição do ponto de fusão da substância formadora (AKERMAN, 2000)

Outra teoria sobre a formação vítrea concentra-se na abordagem cinética em que a capacidade de formação vítrea se relaciona com a resistência do sistema à cristalização durante o resfriamento do material fundido. Desta forma, a taxa de resfriamento de um material fundido influencia de forma significativa o processo de formação de um vidro, uma vez que haverá uma competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento. Como já mencionado, a formação de um vidro está baseada em um rápido resfriamento de um líquido abaixo da temperatura de fusão, porém, se a taxa de resfriamento for suficientemente lenta o processo de cristalização do material ocorrerá.

Atualmente, levando-se em conta que vidros não são obtidos necessariamente pelo método de fusão-resfriamento de um material fundido, uma vez que outras rotas de obtenção

de vidros estão sendo cada vez mais exploradas como o método sol-gel, que permite a produção de vidros em temperaturas relativamente baixas, uma definição de vidro bem aceita é: “vidros são sólidos não cristalinos que exibem transição vítrea” (ZANOTTO, 2017)

A respeito dos termos utilizados nas definições mais comuns de vidros, é importante diferenciar sólidos não cristalinos, sólidos amorfos e vidros. Sólidos não cristalinos não apresentam a ordem estrutural periódica a longo alcance de um cristal. Ambos sólidos amorfos e vidros são exemplos de sólidos não cristalinos, porém vidros exibem o fenômeno de transição vítrea e os sólidos amorfos não. Além disso, os sólidos amorfos não podem ser formados pelo método de fusão/resfriamento, uma vez que este processo resultaria em transição vítrea e, portanto, em um vidro. Os sólidos amorfos podem ser produzidos por outras técnicas como incidência de alta energia em um material cristalino, *sputtering* sobre um substrato frio, entre outros. Sua cristalização se dará sem a relaxação estrutural ao estado de líquido super-resfriado quando aquecido (ZANOTTO, 2017).

Uma definição moderna de vidros leva em consideração um trabalho que estima o tempo necessário para que um vidro flua e deforme a temperaturas ambientes, usando curvas de viscosidade calculadas para composições vítreas antigas e modernas. Isto porque existe o mito de que os vitrais de catedrais medievais são mais espessos nas partes inferiores, indicando que os vidros podem fluir a temperatura ambiente. Pelos resultados obtidos, para um vidro de uma igreja medieval francesa, seria necessário aquecer este vidro a 414°C para observar um fluxo significativo em 800 anos. Para um vidro de GeO₂ a temperatura ambiente, seriam necessários impressionantes $\sim 10^{32}$ anos para que o vidro flua, tempo mais longo que a idade do Universo (ZANOTTO, 1998). Assim, um vidro pode ser definido como “um estado da matéria condensada não cristalina fora do equilíbrio que exibe o fenômeno de transição vítrea. A estrutura do vidro é similar ao líquido super-resfriado que o originou e relaxam espontaneamente em direção ao estado líquido super-resfriado. Para tempos infinitamente longos eles cristalizam” (ZANOTTO, 2017).

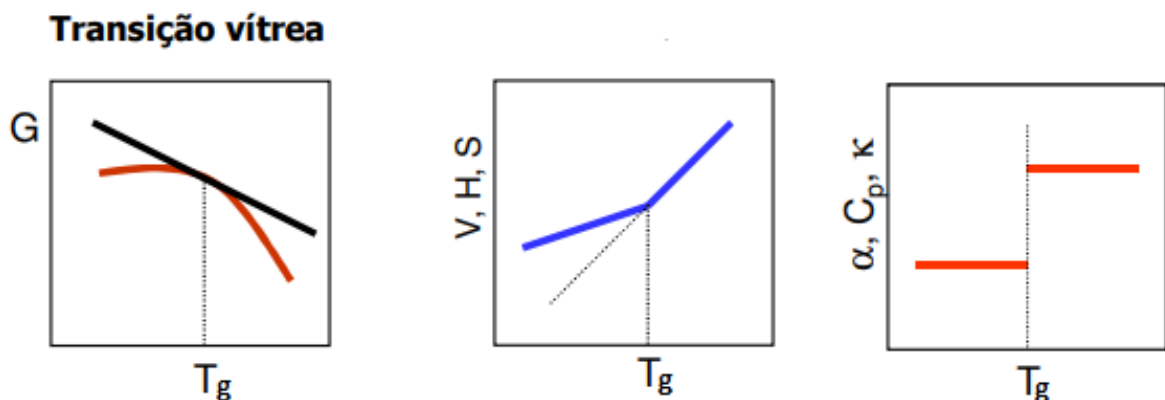
2.1.1 Transição vítrea T_g

A transição vítrea T_g pode ser entendida como o ganho de mobilidade da fase desordenada e se reflete macroscopicamente através de mudanças em vários tipos de propriedades como capacidade calorífica, coeficiente de expansão térmica, resposta a forças de compressão ou extensão, etc (DE SOUZA, 2004).

A temperatura de transição vítrea depende da sua história térmica. Como já mencionado, diferentes taxas de resfriamento levam a diferentes valores de transição vítrea do material. Quando a taxa de resfriamento é muito alta, as moléculas têm pouco tempo para promover o rearranjo estrutural levando a ocuparem um maior volume, conferindo maior valor de T_g . Taxas mais lentas de resfriamento permitiriam melhor acomodação das moléculas formadoras da cadeia vítrea, reduzindo o volume ocupado por estas cadeias, levando a valores menores de T_g .

Do ponto de vista termodinâmico, a transição vítrea pode ser considerada como uma manifestação de transição de segunda ordem. Isto porque algumas funções de estado como volume, entropia e entalpia, na faixa de transição vítrea, são contínuas, mas suas derivadas parciais, αT (coeficiente de expansão térmica), κT (compressibilidade térmica) e C_p (capacidade calorífica) apresentam descontinuidade em T_g , como pode ser observado na Figura 3.

Figura 3: Comportamento de propriedades extensivas e intensivas na faixa de transição vítrea.



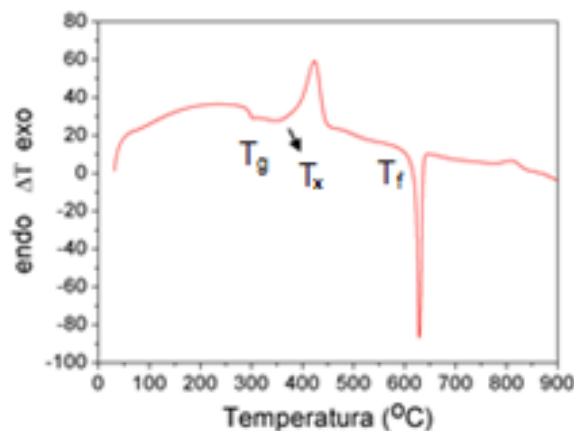
Fonte: ADAPTADO DE ABREU, 2008

Entretanto, se a transição vítrea fosse de fato uma verdadeira transição de fase termodinâmica, as bruscas variações na temperatura de transição vítrea não poderiam ser explicadas apenas por fatores cinéticos como taxa de resfriamento. Além disso, outros fatores

empíricos interferem no valor de T_g como composição do material, em que a presença de um modificador da rede vítrea pode favorecer ou dificultar a formação de grandes cadeias tridimensionais, ou seja, aumentar ou diminuir a conectividade da rede vítrea, conseqüentemente aumentando ou diminuindo os valores de T_g .

O fenômeno da transição vítrea pode ser investigado pelas técnicas calorimétricas calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a análise térmica diferencial (DTA). A Figura 4 mostra uma curva de análise térmica diferencial (DTA), quando um vidro é aquecido.

Figura 4: Curva DTA de um vidro de NaPO_3



Fonte: MACHADO, 2014

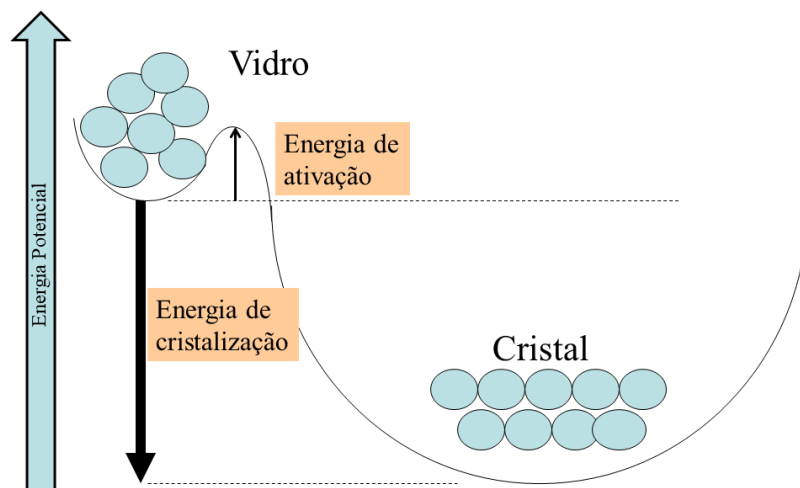
Em T_g , o material começa a amolecer progressivamente passando pela região de líquido super-resfriado, fato que pode ser observado pela descontinuidade da linha base (mudança na capacidade calorífica) da curva DTA da Figura 4, em T_g . Neste momento as moléculas podem se organizar e a cristalização ocorre em T_x , levando à liberação do calor latente de cristalização, caracterizado pelo pico exotérmico na curva DTA. Depois de cristalizado o material funde em T_f , aparecendo então o pico endotérmico referente à fusão do cristal na curva DSC.

Algumas outras técnicas espectroscópicas como a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ^1H , que é sensível a mobilidade protônica e a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), sensível à mobilidade de sondas spin inseridas no material de estudo, em conjunto com as técnicas calorimétricas fornecem importantes informações a respeito do fenômeno de transição vítrea, entretanto, a natureza deste fenômeno é muito complexa e ainda muito pouco compreendida.

2.1.2 Devitrificação

O estado termodinâmico mais estável de uma substância que pode formar vidro é o estado cristalino, isto é, o vidro é um material metaestável. Assim, partindo-se de um material fundido e resfriando-o a uma taxa lenta o suficiente para que possibilite a movimentação dos átomos, haverá a acomodação destes átomos tal que atingindo a condição mais estável, de menor energia, este material se cristalizará. O equilíbrio metaestável é atingido quando o material fundido é resfriado tão rapidamente que as moléculas são impedidas de se rearranjarem para ocuparem as posições mais estáveis. Este conceito fica mais claro ao observar a Figura 5, que representa um diagrama de energia potencial de um vidro em relação a um cristal.

Figura 5: Diagrama de Energia Potencial de um vidro em relação a um cristal



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

O estado vítreo é dito metaestável, pois se encontra em um estado energético superior ao de um cristal. No entanto, se nenhuma força externa atuar sobre o vidro, ele permanece inalterado indefinidamente. Caso haja o fornecimento de energia suficiente para que o vidro ultrapasse a barreira termodinâmica (energia de ativação, Figura 5), haverá liberação da energia de cristalização e o vidro eventualmente se cristalizará.

A cristalização se dá por dois processos: nucleação, que acontece quando o sistema começa a se ordenar em alguns pontos, chamados núcleos e crescimento cristalino, cuja importância está no fato de que se os núcleos não possuírem tamanho relevante, não serão

detectados e o sistema ainda poderá ser considerado como vítreo. Assim, as velocidades de nucleação, crescimento e resfriamento determinam se um vidro será ou não formado.

O produto obtido pela cristalização controlada de um vidro, geralmente induzida por um aditivo nucleante, é denominado vitrocerâmica. Normalmente vitrocerâmicas contêm certa porcentagem de fase vítrea remanescente em sua composição, entre 0,5 e 99,5%, no entanto, as vitrocerâmicas mais estudadas possuem grau de cristalinidade entre 30 e 70% (ZANOTTO, 2010). Os materiais vitrocerâmicos combinam diversas propriedades como baixo coeficiente de expansão térmico, biocompatibilidade, resistência química e transparência na região de comprimentos de onda do visível, o que faz com que sejam aplicados para diversos fins: confecção de materiais resistentes a choques térmicos, montagens de espelhos de telescópios astronômicos, vitrocerâmicas bioativas que são utilizadas para restaurações dentárias e substituições ósseas, entre outros.

2.2 VIDROS DE TELURITOS

Nos últimos anos, as pesquisas têm sido concentradas em vidros a base dos mais variados óxidos e também, os vidros a base de haletos, calcogenetos e calcohaletos (ALVES, 2001). Um dos materiais amplamente utilizados na fabricação de vidros é o Óxido de Telúrio (TeO_2). Quando este óxido é o componente principal da composição vítrea, o material obtido é chamado de vidro de teluritos (CASSANJES, 2003).

Esta classe de sistema vítreo tem sido estudada há bastante tempo, mais precisamente desde 1834, quando Berzelius observou que o óxido de telúrio na presença de um agente secundário e sob condições de temperatura e resfriamento adequadas era capaz de formar vidros (BERZELIUS, 1834). Desde então, vários sistemas binários e ternários foram estudados a fim de se determinar a região formadora de sistemas vítreos à base de óxido de telúrio, além da investigação de propriedades físicas e químicas, que garantem a aplicabilidade e justificam a utilização deste material como formador de vidros.

O TeO_2 é um sólido cristalino que se encontra em duas formas mais estáveis: a α - TeO_2 (paratелurita) e a β - TeO_2 (telurita), mineral natural raro (CASSANJES, 2003). Atualmente, outra fase do óxido de telúrio tem sido estudada, a γ - TeO_2 , que é formada a partir do vidro TeO_2 (CHAMPARNAUD-MESJARD, 2000).

A estrutura básica do TeO_2 é constituída por unidades TeO_4 :E (onde E representa o par de elétrons não ligados $5s^2$) de geometria molecular “gangorra”, ligada por vértices no α - e

γ -TeO₂ e por arestas no β -TeO₂ (CASSANJES, 2003); (SOURI, 2003); (CHARTON, 2003); (ERSUNDU, 2012). Nessa estrutura o telúrio está localizado no centro, apresentando dois átomos de oxigênio axiais e dois átomos de oxigênio equatoriais, sendo que a terceira posição equatorial é ocupada pelo par de elétrons isolado. No α -TeO₂ a distância da ligação Te-O é maior nas ligações axiais (2,12 Å) e menor nas ligações equatoriais (1,88 Å). Neste caso, o telúrio tem o número de coordenação igual a 4. O telúrio pode ainda assumir outros números de coordenação como, por exemplo, a coordenação 3.

O óxido de telúrio é um formador de vidro condicional, isto porque, a presença de um par de elétrons isolados na posição equatorial das unidades TeO₄ formadoras do TeO₂ reduz o número de permutações e combinações possíveis, dificultando o rearranjo estrutural para formação das cadeias vítreas e assim, a transformação vítrea não ocorre (ŠANTIĆ, 2008) (JHA, 2012). No entanto, quando pequenas concentrações de modificador da rede vítrea (<2 mol%) são incorporadas ao óxido de telúrio, a tendência de formar vidros aumenta drasticamente, levando à formação de vidros de alta estabilidade. Uma grande gama de óxidos é conhecida por se dissolverem em óxido de telúrio líquido (formado durante o processo de fusão para produção do vidro), inclusive óxidos de terras-raras como o óxido de érbio (Er₂O₃), muito utilizado em telecomunicação.

O interesse na utilização de vidros de teluritos se dá por suas características bastante interessantes como propriedades dielétricas (incluindo alta hiperpolarizabilidade) e semicondutoras, alto índice de refração, ampla janela de transmitância na região do infravermelho, baixas temperaturas de fusão e transição vítrea, alta estabilidade térmica e mecânica, durabilidade química, alta resistência à cristalização, entre outras, motivos pelos quais são utilizados no desenvolvimento de dispositivos de óptica não linear, aplicações em fotônica, na construção de amplificadores de fibras ópticas e lasers, por exemplo. (NOGUERA, 2003); (ERSUNDU, 2012).

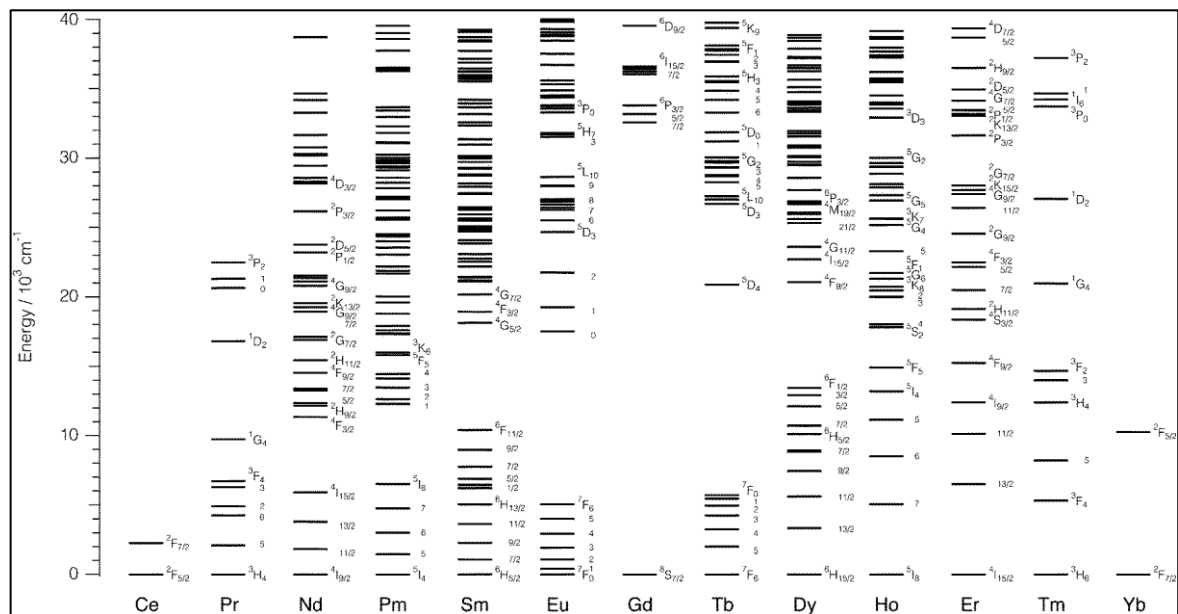
2.3 OS ÍONS TERRAS RARAS

O conjunto de elementos conhecidos como “terras raras” é formado pelos metais lantanídeos, elementos com número atômico entre 57 e 71, além dos elementos escândio e ítrio. Os raios atômicos dos lantanídeos diminuem ao longo da série com o aumento do número atômico devido à blindagem ineficiente dos elétrons *f* sobre os demais elétrons desta subcamada, a chamada contração lantanídea. Uma das características mais exploradas dos íons terras raras é seu comportamento espectroscópico. Os íons terras raras apresentam bandas finas

de absorção, emissão e excitação derivadas da blindagem dos orbitais $4f$ pelos orbitais $5s$ e $5p$ (DIEKE, 1968).

O comportamento espectroscópico dos íons terras raras é regido pelos elétrons da configuração $4f$. Apesar de as transições eletrônicas $4f-4f$ serem proibidas pela Regra de Laporte ($\Delta\ell = \pm 1$), a influência do ambiente químico em torno dos íons terras raras (TR^{3+}) pode provocar pequena perturbação dos níveis de energia dos íons TR^{3+} e as transições $4f-4f$ passam a ser permitidas. A Figura 6 mostra um diagrama de níveis de energia de alguns íons terras raras. Os dados espectrais conhecidos dos íons terras raras podem ser atribuídos às transições intraconfiguracionais, isto é, dentro da configuração $4f^n$, representada pelos respectivos termos espectroscópicos na Figura 6.

Figura 6: Diagrama de energia dos íons TR^{3+} .



Fonte: CHAN, 2015.

De um modo geral os íons terras raras podem ser classificados em três grupos, dependendo de suas faixas de emissão: 1) Sm, Eu, Tb e Dy: possuem fluorescência na região do visível, além de serem fortes emissores. 2) Er, Pr, Nd, Ho, Tm e Yb: possuem fraca luminescência já que seus níveis eletrônicos são muito próximos, favorecendo as transições não radiativas, além de serem fracos emissores na região do infravermelho. 3) La, Gd e Lu: não exibem o fenômeno de fluorescência (DIEKE, 1968).

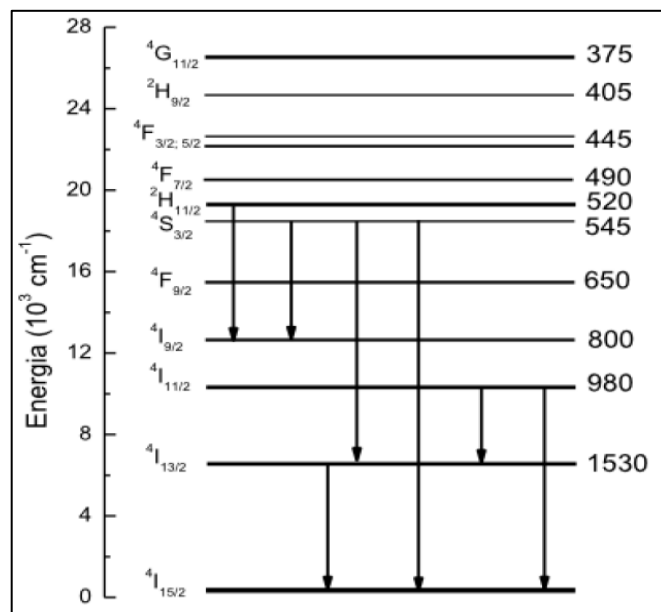
Para um íon TR^{3+} que esteja em um estado eletrônico de maior energia (estado excitado), podem existir diversos processos de desativação, até que este íon retorne ao estado

de menor energia (estado fundamental). A respeito destes processos de desativação, vale ressaltar que processos que envolvem estados eletrônicos com mesma multiplicidade de spins são sempre permitidos ($\Delta S = 0$), mesmo que não radiativos. Já os processos que envolvem estados com diferentes multiplicidades de spin são sempre proibidos. Desta forma, o fenômeno chamado fluorescência é definido pela perda de energia por emissão espontânea da radiação quando um íon Er^{3+} retorna de um estado excitado para outro de menor energia com a mesma multiplicidade levando a $\Delta S = 0$ (BIRKS, 1970)

2.3.1 O íon érbio

O érbio é um elemento terra rara que apresenta número atômico 68 e distribuição eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$. O íon Er^{3+} apresenta transições nas regiões do infravermelho próximo ao ultravioleta. A Figura 7 mostra os níveis de energia referentes ao érbio. Cada estado excitado está representado. As setas representam as transições radiativas.

Figura 7: Diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} .



Fonte: FARIAS, 2010.

O íon érbio é amplamente conhecido por suas propriedades ópticas e muito utilizado em sistemas de telecomunicação, já que permite trabalhar na faixa de 1550 nm, relativa à transição $4I_{13/2}$ (estado eletrônico metaestável) para $4I_{15/2}$ (estado eletrônico fundamental), que apresenta menor atenuação do sinal na fibra óptica convencional. A

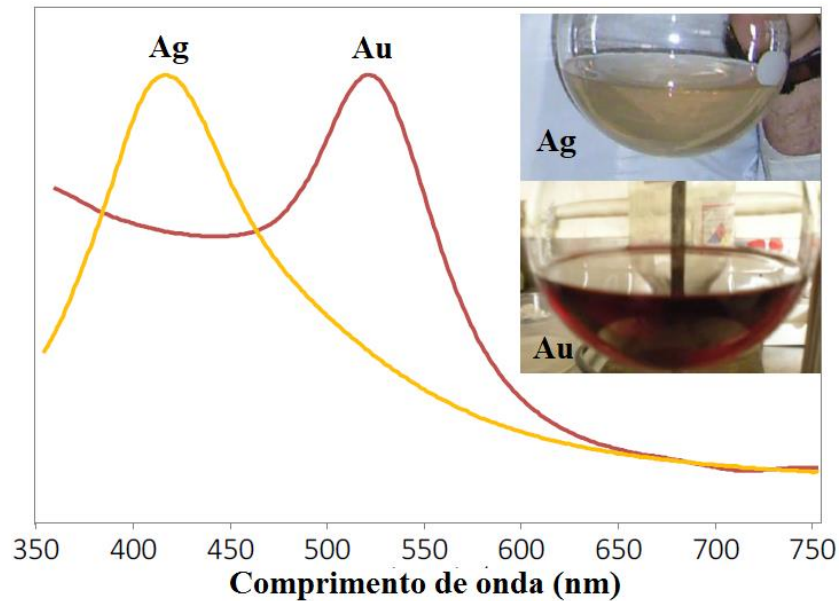
atenuação pode ser definida como a diminuição da intensidade de energia de um sinal ao propagar-se através da fibra óptica, afetando o alcance máximo de transmissão do sinal luminoso. O nível $^4I_{13/2}$ apresenta um tempo de vida relativamente longo, da ordem de 10 ms, que permite uma alta inversão de população, o que faz com que seja utilizado como elemento ativador para amplificadores ópticos (RENK, 2010)

2.4 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Nanomaterial é qualquer estrutura que tenha ao menos uma de suas dimensões entre 1 e 100 nm. A cada dia a importância desses materiais para a ciência e tecnologia vem aumentando fortemente (CONDE, 2014). É possível observar constantemente na literatura, a utilização de nanomateriais em diferentes áreas como na produção de medicamentos, cosméticos, catálise, geração de energia solar, diagnóstico e cura de doenças (SAHOO et al., 2007).

Materiais plasmônicos são tipicamente metais, que apresentam condução elétrica e alta refletividade óptica. Há alguns anos surgiu o interesse na parte óptica, além da natureza reflexiva dos metais. Os metais nobres do grupo 11 (Au, Ag e Cu) apresentam atividade óptica diferenciada quando comparados aos demais elementos químicos da tabela periódica devido ao fato de refletirem luz na região do visível com bastante eficiência. Nanopartículas destes metais nobres possuem uma propriedade única de aparentarem uma coloração consideravelmente diferente da cor do seu respectivo *bulk*. Um exemplo disto pode ser observado na Figura 8, onde está sendo mostradas duas soluções contendo nanopartículas de prata e ouro. Enquanto os respectivos *bulks* aparentam as colorações prateada e dourada, as suspensões de nanopartículas de prata e ouro apresentam coloração amarela clara e vermelha acastanhada, respectivamente.

Figura 8: Espectro de absorção de coloides de prata e ouro. Inset: Imagens dos coloides de prata e ouro.



Fonte: HERNANDEZ, 2014.

O comportamento espectroscópico observado na Figura 8 tem origem no fenômeno de ressonância do plasmon de superfície localizado das nanopartículas metálicas. A excitação coletiva dos elétrons da superfície de um material metálico é chamada de plasmon de superfície (SP, do inglês, *Surface Plasmon*). A ressonância ocorre para comprimentos de onda de excitação em que modos de oscilação dos elétrons de superfície coincidem com a radiação eletromagnética incidente (LE RU; ETCHEGOIN, 2009). A energia e o momento total do sistema (luz + metal) devem ser conservados para que haja a excitação de SP.

O plasmon de superfície pode ser localizado (LSP, do inglês *Localized Surface Plasmon*) quando se tem objetos metálicos com dimensões comparáveis ou menores que o comprimento de onda da radiação incidente. Os elétrons livres presentes na banda de condução dos metais oscilam com determinada frequência, chamada frequência natural, ω_p . Quando estes elétrons entram em ressonância com a radiação incidente, ω_i , ou seja, $\omega_p = \omega_i$, temos o surgimento da banda de absorção do plasmon de superfície localizado do metal (LSPR, do inglês, *Localized Surface Plasmon Resonance*). Estes plasmons são radiativos, o que significa que eles espalham luz para o ambiente circunvizinho. O quanto de luz é espalhada é propriedade do comprimento de onda da luz incidente e da natureza do material, como descrito na função dielétrica do metal. Esta função dielétrica é complexa:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$$

O campo elétrico incidente induz o campo elétrico local das nanoestruturas e depende intrinsecamente da função dielétrica do metal e do meio em torno das partículas:

$$E \propto \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_0(\omega)}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_0(\omega)}$$

onde ε é a função dielétrica do metal e ε_0 é a função dielétrica do meio. Se:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_0^2 \omega} \right)$$

onde γ_0 é o fator de amortecimento, ε_∞ é a resposta óptica de fundo da parte real da função dielétrica associada aos íons positivos e ω_p é dado por:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0\varepsilon_\infty}}$$

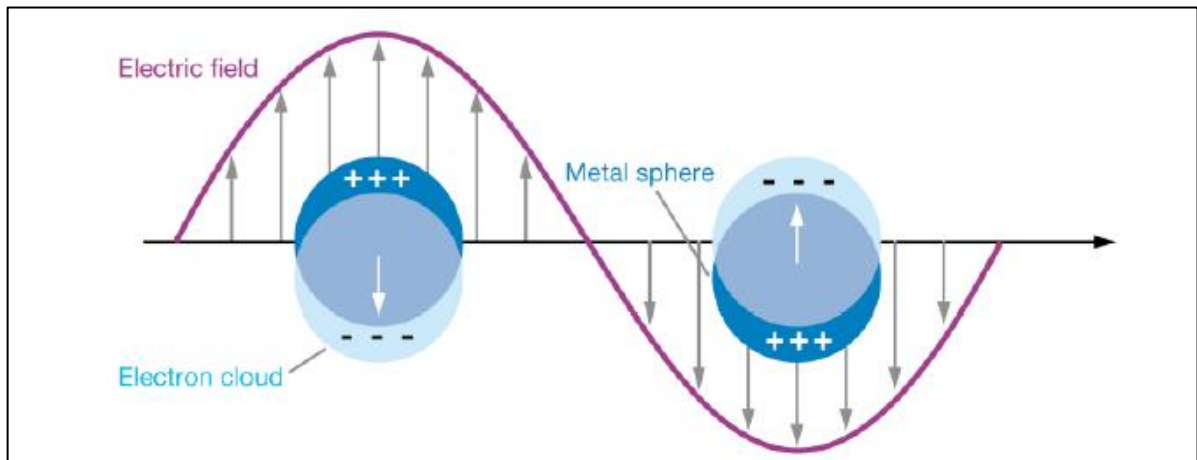
a equação da função dielétrica do elétrons livres de um metal pode ser escrita em função de uma parte real e uma parte imaginária:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}(\varepsilon(\omega)) &= \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \gamma_0^2} \right) \\ \operatorname{Im}(\varepsilon(\omega)) &= \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2 \gamma_0}{\omega(\omega^2 + \gamma_0^2)} \end{aligned}$$

Quando $\omega < \omega_p$ a parte real adquire valores negativos. A parte real da função dielétrica deve estar na condição de ressonância com a radiação incidente. A parte imaginária da função dielétrica corresponde à absorção de luz e quando $\omega \approx \omega_p$, ω adquire valores grandes levando a um valor da parte imaginária pequeno (LE RU; ETCHEGOIN, 2009).

A Figura 9 mostra o esquema do plasmon localizado em nanopartículas metálicas (LSPR), onde é mostrado o dipolo elétrico gerado devido à nuvem eletrônica que oscila na direção oposta ao vetor do campo elétrico da radiação eletromagnética incidente. A frequência desta oscilação corresponde ao LSPR.

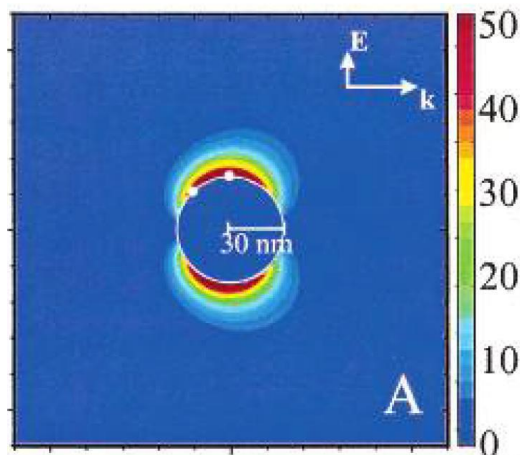
Figura 9: Esquema do plasmon de superfície localizado em nanopartículas metálicas (LSPR)



Fonte: WILLETS, 2007.

A ressonância entre a radiação incidente e o LSP resulta em uma grande intensificação do campo eletromagnético próximo à superfície das nanopartículas, chamado campo elétrico local. A Figura 10 mostra a representação da intensificação do campo local próximo à superfície de nanoesferas.

Figura 10: Representação da intensificação do campo elétrico ao redor da nanopartícula metálica.



Fonte: KELLY, 2002

A região em vermelho escuro mostra uma intensificação de até 50 vezes do campo local em relação ao campo elétrico incidente. (KELLY, 2002). Já posição da banda de absorção do plasmon de superfície na região do UV-Vis depende de alguns fatores como natureza do metal, distribuição de tamanho das nanopartículas (NP), geometria das NP e do ambiente

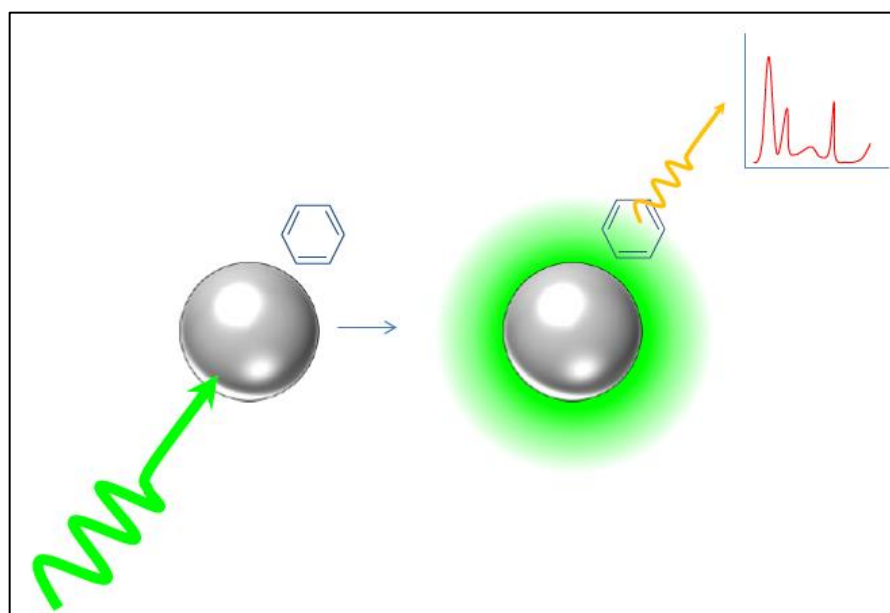
químico da matriz hospedeira que envolve as NP, devido às mudanças da polarizabilidade da superfície causadas por esses fatores (LE RU; ETCHEGOIN, 2009). A intensificação do campo elétrico em torno das nanopartículas metálicas permite a ocorrência de fenômenos espectroscópicos intensificados por superfície como o efeito de espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) e a fluorescência intensificada por superfície (SEF) (AROCA, 2006).

2.4.1 Espalhamento Raman Intensificado por Superfície

Os efeitos de intensificação do sinal Raman podem ser explicados por dois modelos: modelo eletromagnético e modelo químico. Ambos os modelos consideram que a intensidade da luz espalhada é proporcional ao quadrado do momento de dipolo induzido na molécula espalhadora pela radiação incidente.

O modelo eletromagnético envolve a intensificação do campo eletromagnético próximo à superfície da nanopartícula metálica devido à ressonância com o plasmon de superfície, sendo possível intensificar o sinal Raman das moléculas próximas à superfície do metal. Como não há contato entre metal e a superfície da nanopartícula, o espectro SERS é bem semelhante ao espectro Raman normal da molécula (MACNAY, 2011). A Figura 11 ilustra o efeito SERS através do efeito eletromagnético.

Figura 11: Diagrama ilustrando o modelo eletromagnético para o efeito SERS



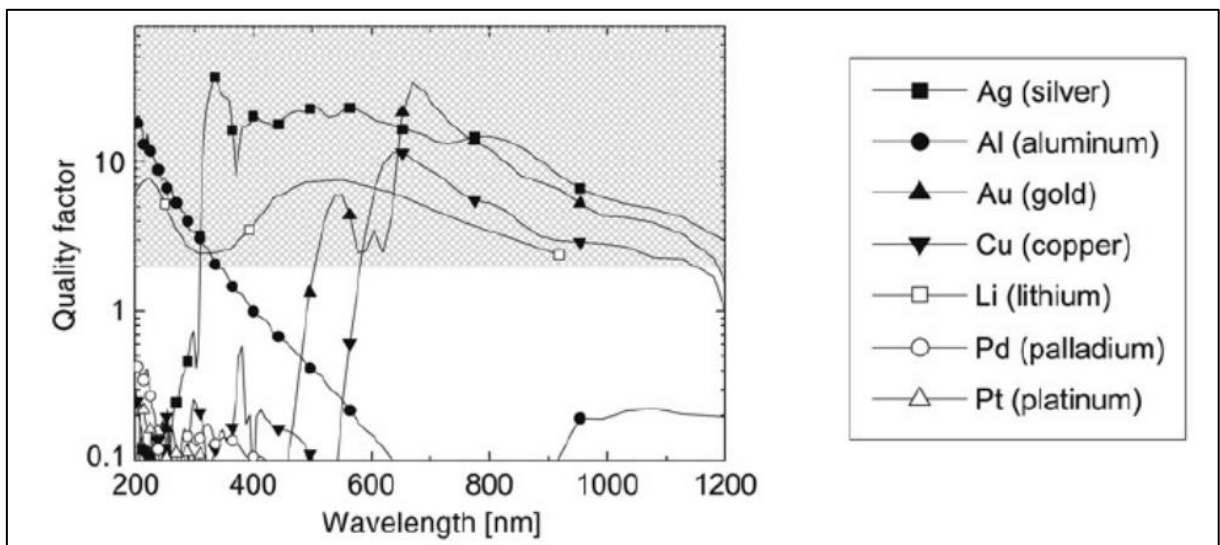
Fonte: HERNANDEZ, 2014.

Com relação à função dielétrica do metal, para que o metal seja um bom substrato SERS, a parte real da função dielétrica deve ser negativa e a parte imaginária deve apresentar um valor pequeno. Desta forma, pode-se calcular o fator de qualidade Q , que mostra para um determinado metal a região espectral mais adequada para aquisição do espectro SERS. O fator de qualidade SERS é definido pela seguinte equação:

$$Q = \frac{\omega (d[Re(\varepsilon(\omega))])/d\omega}{2[Im(\varepsilon(\omega))]^2}$$

Para que um metal seja adequado como substrato SERS, o fator de qualidade deve apresentar um valor maior que 2 em determinada região espectral. A Figura 12 mostra o valor do fator de qualidade para diferentes metais na região espectral entre 200 e 1200 nm.

Figura 12: Valor previsto para o fator de qualidade de diferentes metais ao longo da faixa de comprimentos de onda de 200 a 1200 nm.



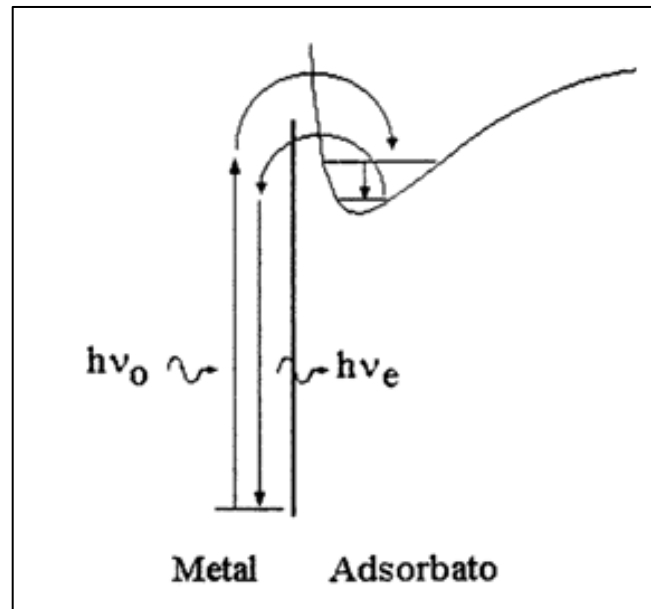
Fonte: ETCHEGOIN, 2009

Desta forma, pode-se destacar a utilização do metal alumínio na região entre 200 e 400 nm. Já o lítio poderia ser utilizado até 900 nm. Os metais nobres prata, a partir de 300, o ouro, a partir de 500 e o cobre, a partir de 600 nm (ETCHEGOIN, 2009). A análise da Figura 12 justifica o uso dos metais prata, ouro e cobre como substrato SERS na região do visível.

Já no modelo químico são consideradas as interações entre o metal e a molécula. Devido ao contato, mudanças na polarizabilidade das moléculas ocorrem, pois há a formação

de um complexo de superfície, ocorrendo transferência de carga. A Figura 13 ilustra o mecanismo de químico de intensificação SERS.

Figura 13: Diagrama ilustrando o modelo químico para o efeito SERS



Fonte: FARIA, 1999.

Neste modelo o contato nanopartícula-molécula é necessário, levando a divergências entre os espectros SERS e Raman da molécula (MACNAY, 2011). Esta modificação observada no espectro SERS em relação ao espectro Raman normal é devida a geometria de adsorção, que promove deslocamentos vibracionais nas bandas, além de modificações nas intensidades relativas de algumas bandas no espectro SERS. Vale ressaltar que no efeito SERS o processo de intensificação é proporcional à quarta potência do campo elétrico da radiação incidente (AROCA, 2013).

2.4.1 Fluorescência Intensificada por Superfície

O efeito de fluorescência intensificada por superfície, SEF (do inglês *Surface Enhanced Fluorescence*), vem sendo explorado, por exemplo, na preparação de materiais para dispositivos fotônicos (OKAMOTO, 2004).

A fluorescência (processo também chamado de fotoluminescência) é um exemplo de fenômeno luminescente e é assim denominado quando o processo de excitação da substância fluorófora é induzido pela luz. Pode ser definido como a emissão de luz de uma substância

através do processo chamado de relaxação radiativa a partir de um estado eletrônico excitado; em outros termos, a fluorescência envolve a transição eletrônica de um estado de energia fundamental para um estado eletrônico excitado através do processo de absorção de energia proveniente da radiação excitante. A molécula ou íon excitado de maior energia volta ao seu estado excitado mais baixo por uma série de relaxações vibracionais rápidas ou por conversão interna, que não emite luz, chamados decaimentos não radiativos. Assim, a fluorescência acontece a partir da transição do nível vibracional mais baixo do primeiro estado eletrônico excitado da molécula/íon para um dos níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental.

Já a fluorescência intensificada por superfície é o resultado da interação entre estados excitados de uma molécula ou íon (fluoróforo) com os plasmons de superfície de nanopartículas metálicas. Como o nome sugere, o processo de intensificação da fluorescência é análogo ao efeito SERS e pode ocorrer devido a dois mecanismos: i) transferência de energia, ou ii) intensificação do campo local do emissor próximo a nanoestrutura metálica. A distinção entre ambos os mecanismos ainda permanece aberta, já que tanto o processo de transferência de energia quanto o campo local intensificado causam alterações significantes na densidade de estados ópticos locais do emissor, o que provoca os processos de intensificação e/ou supressão da emissão. Além disso, ambos os processos podem ocorrer em condições de não ressonância com a radiação excitante, o que leva a forte dependência com o tamanho das nanoestruturas metálicas, além da distância emissor-nanoantena (RIVERA, 2016); (FORT, 2007).

Enquanto o efeito SERS apresenta maiores intensificações quando a molécula está diretamente adsorvida à superfície do metal, para que haja efeito de intensificação significativa da fluorescência de uma molécula é necessário que haja uma distância de alguns nanômetros entre a molécula ou íon e a nanoestrutura metálica. Isto porque nanoestruturas metálicas são conhecidas por suprimir a fluorescência.

Para distâncias fluoróforo–metal menores que 20 nm, a supressão da fluorescência é originada da transferência de energia do dipolo excitado da superfície metálica, através do acoplamento da energia que flui do fluoróforo para o plasmon de superfície. Esta energia é então dissipada pelo metal. A transferência de energia é do tipo dipolo-dipolo e produz uma dependência com a distância fluoróforo–metal proporcional a d^4 (FORT, 2007).

Assim, para se obter um bom sinal SEF, é necessário incluir camadas espaçadoras entre a molécula/íon e as nanopartículas metálicas. Neste contexto, os vidros são candidatos apropriados na construção de substratos SEF, pois possibilita a separação necessária entre íons e NP, evitando a supressão da fluorescência. A possibilidade de aumento da luminescência de

íons terras-raras em vidros possibilita a produção de novos materiais como lasers, displays e dispositivos fotônicos.

2.5 VIDROS DE TELURITOS DOPADOS COM ÍONS TERRAS RARAS CONTENDO NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

As propriedades estruturais, ópticas e espectroscópicas fazem dos vidros de teluritos matrizes vítreas adequadas para dopagem com íons terras-raras. A presença de múltiplos sítios estruturas na matriz vítrea (no caso específico de vidros de teluritos, combinação das estruturas TeO_4 e TeO_3) proporciona a possibilidade de dissolução de maiores concentrações de íons terras-raras quando comparados aos vidros silicatos, fosfatos e fluoretos (JHA, 2012). Além disso, estes efeitos estruturais criam regiões de dipolo na matriz vítrea que, unido à grande solubilidade de íons terras-raras interfere, por exemplo, no tempo de vida da transição radiativa ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} , em 1550 nm (JHA, 2012). Vidros de teluritos possuem baixa energia de fônon (aproximadamente 700 cm^{-1}), o que aumenta a eficiência quântica dos estados eletrônicos excitados dos íons terras-raras (MIGUEL, 2014). Nas últimas décadas, vidros de teluritos dopados com íons lantanídeos vêm sendo extremamente explorados com potencial para aplicação em diversos dispositivos ópticos (GUO, 2011) (ZHAI, 2013).

Vários são os trabalhos que reportam o processo SEF em vidros de teluritos. *Fares et al* (2014) reporta a intensificação da fluorescência do íon Er^{3+} pela transferência de energia entre o plasmon de superfície excitado das NP de prata presentes na matriz vítrea de composição $68,5\text{TeO}_2\text{-}20\text{BaO}\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{AgNO}_3$. A nucleação e crescimento das nanopartículas de prata foram controlados via tratamento térmico.

A formação das nanopartículas de prata foi confirmada pela imagem de microscopia eletrônica de transmissão e pela banda LSPR no espectro de absorção. O espectro de emissão evidencia o aumento da intensidade de fotoluminescência dos íons érbio com o aumento do tempo de tratamento térmico realizado. A transição eletrônica representada é a em 1550 nm, ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Os autores ainda ilustram o comportamento da intensidade de emissão frente ao tratamento térmico através de um gráfico de Intensidade de emissão \times Tempo de tratamento térmico, em que fica evidenciado um tempo ótimo de tratamento térmico de 10 horas, que favorece o processo de intensificação da fluorescência dos íons érbio.

Segundo os autores, o tratamento térmico favorece a nucleação e crescimento das nanopartículas de prata, promovendo o processo de transferência de energia entre as nanopartículas e os íons Er^{3+} , estimulando a atividade SEF. A partir de 10 horas de tratamento

térmico, a concentração de nanopartículas aumenta de tal forma que diminui o espaçamento entre íons érbio e nanopartículas de prata, favorecendo a supressão da fluorescência, culminando na diminuição da atividade SEF.

Vidros de composição $59\text{TeO}_2-30\text{B}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}-1\text{Er}_2\text{O}_3$ contendo nanopartículas de ouro foram preparados observando-se o processo de intensificação da emissão de conversão ascendente verde e vermelha dos íons érbio (DOUSTI, 2015).

A formação das nanopartículas de ouro foi confirmada através da banda LSPR no espectro da absorção do vidro $59\text{TeO}_2-30\text{B}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}-1\text{Er}_2\text{O}_3$, que também mostra os picos de absorção dos íons érbio. Pelo espectro de conversão ascendente, observa-se que com o aumento da concentração de sal de ouro na composição vítrea, há o aumento da intensidade da emissão verde e vermelha dos íons Er^{3+} , em ~ 550 e 650 nm, respectivamente. O trabalho ainda mostra um fator de intensificação representativo do campo elétrico local em torno de uma esfera dielétrica, assumindo diferentes valores de constante de permissividade. Os cálculos se basearam na Teoria de Drude, que leva em consideração os elétrons livres em um metal. A partir dos cálculos, fica claro que o campo elétrico aumenta na mesma direção do campo incidente, onde a permissividade da esfera dielétrica é maior do que a do meio circunvizinho.

Por fim, destaca-se o trabalho de *Rivera et al.* (2012) em que é reportado o estudo dos efeitos plasmônicos das nanopartículas de prata e de ouro na luminescência dos íons érbio. Neste trabalho, as nanopartículas de prata e ouro são obtidas através de tratamento térmico, que também promovem o crescimento destas nanoestruturas nos vidros de composição $75\text{TeO}_2+15\text{Na}_2\text{O}+7\text{ZnO}+2\text{GeO}_2+1\text{Er}_2\text{O}_3$.

Devido às fortes absorções dos íons érbio, a banda LSPR só pode ser observada nos espectros dos vidros que não continham óxido de érbio na composição vítrea. Os espectros de absorção são das amostras recozidas por 5 horas. A difração de raios X mostram os picos indexados aos nanocristais de prata e ouro, evidenciando que os longos tempos de recozimento não levaram ao processo de cristalização. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão confirmam a formação das nanoestruturas metálicas.

De forma resumida, os resultados deste trabalho sugerem o acoplamento das nanopartículas de prata com a transição Er^{3+} : $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (1550 nm), enquanto as nanopartículas de ouro estão acopladas com as transições Er^{3+} : $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (805 nm) e Er^{3+} : $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (840 nm). Pelo diagrama de energia, pode-se propor os processos de transferência de energia: o fóton incidente excita os íons érbio até o nível metaestável $^4\text{F}_{7/2}$ que relaxa não radiativamente até os estados $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$. Estes dois últimos estados também metaestáveis decaem radiativamente até o estado $^4\text{I}_{13/2}$. Através do processo de transferência de energia, há

o acoplamento entre as nanopartículas de ouro e os íons érbio, já que esta transição está em ressonância com o plasmon de superfície das nanopartículas de ouro, resultando na supressão da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Tal processo não ocorre para os vidros contendo nanopartículas de prata, uma vez que a banda LSPR das nanopartículas de prata está em torno de 490 nm e, portanto, não se encontra em ressonância com as transições eletrônicas citadas anteriormente, quando a amostra é excitada a 980 nm, permitindo o máximo de intensificação da transição na região óptica da banda de telecomunicação.

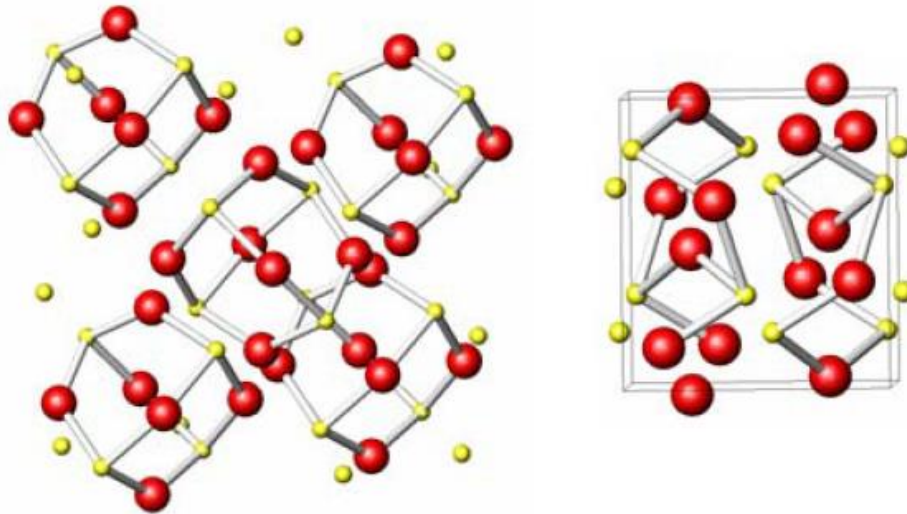
2.6 VIDROS CONTENDO Sb_2O_3 PARA OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS VIDRO-METAL

A seção 2.6 destina-se a elucidar o comportamento térmico do óxido de antimônio presente na matriz vítrea durante a preparação dos vidros e faz uma revisão bibliográfica dos trabalhos já reportados sobre a obtenção de compósitos vidro-metal através da rota redox do Sb_2O_3 quando aquecido.

2.6.1 Óxido de antimônio: aspectos gerais

O Sb_2O_3 é um sólido branco, de ponto de fusão $656^\circ C$ e é encontrado em duas formas mais estáveis: a α - Sb_2O_3 , fase cúbica chamada senarmonita, e a fase β - Sb_2O_3 , fase ortorrômbica chamada valentinita. Nestas fases cristalinas, os átomos de antimônio ocupam sítios tetraédricos e possuem número de oxidação 3+. A Figura 14 mostra as estruturas das duas fases, α e β , do Sb_2O_3 .

Figura 14: Estrutura das fases senarmontita (a) e valentinita (b); α e β - Sb_2O_3 , respectivamente.

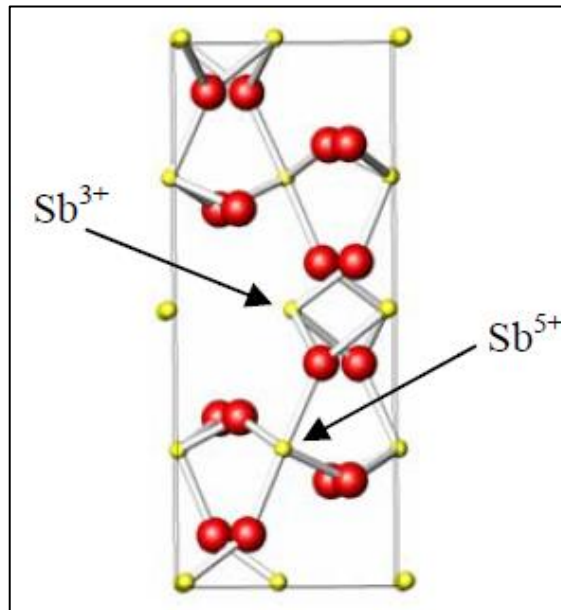


Fonte: ADAPTADO DE ORMAN, 2005.

Ao se comparar as estruturas das fases α e β - Sb_2O_3 , observa-se que a estrutura da fase senarmontita conserva caráter *quasi*-molecular, em contraste com a estrutura de “dupla-cadeia” da valentinita. As duas fases α e β - Sb_2O_3 se interconvertem quando aquecidas. A valentinita, fase ortorrômbica, é considerada a fase mais estável em alta temperatura do óxido de antimônio, no entanto, há bastante contradição acerca da temperatura de transição sólido-sólido entre a senarmontita, fase cúbica, estável em baixa temperatura, e a valentinita (ORMAN, 2005).

Durante o aquecimento, mais duas formas do óxido de antimônio são formadas: α - Sb_2O_4 , fase ortorrômbica, chamada cervantita; e a fase β - Sb_2O_4 , fase monoclinica, chamada clinocervantita. O Sb_2O_4 é um composto em que os átomos de antimônio possuem valência mista, contendo ambos os íons Sb^{3+} e Sb^{5+} , em igual proporção na rede do cristal. A Figura 15 mostra a estrutura da fase α - Sb_2O_4 , cervantita.

Figura 15: Estrutura da fase α - Sb_2O_4 , cervantita.



Fonte: ADAPTADO DE ORMAN, 2005.

Pode-se observar que as espécies Sb^{3+} formam pirâmides trigonais Sb_2O_3 , ocupando sítios tetraédricos, para acomodar o par de elétrons isolados, enquanto que as espécies Sb^{5+} estão ocupando sítios octaédricos (SbO_6). Como para o Sb_2O_3 , há também bastante inconsistência de informações a respeito da temperatura de interconversão entre os polimorfos α e β - Sb_2O_4 , além das temperaturas de interconversão entre as diferentes formas do óxido de antimônio (CODY, 1978).

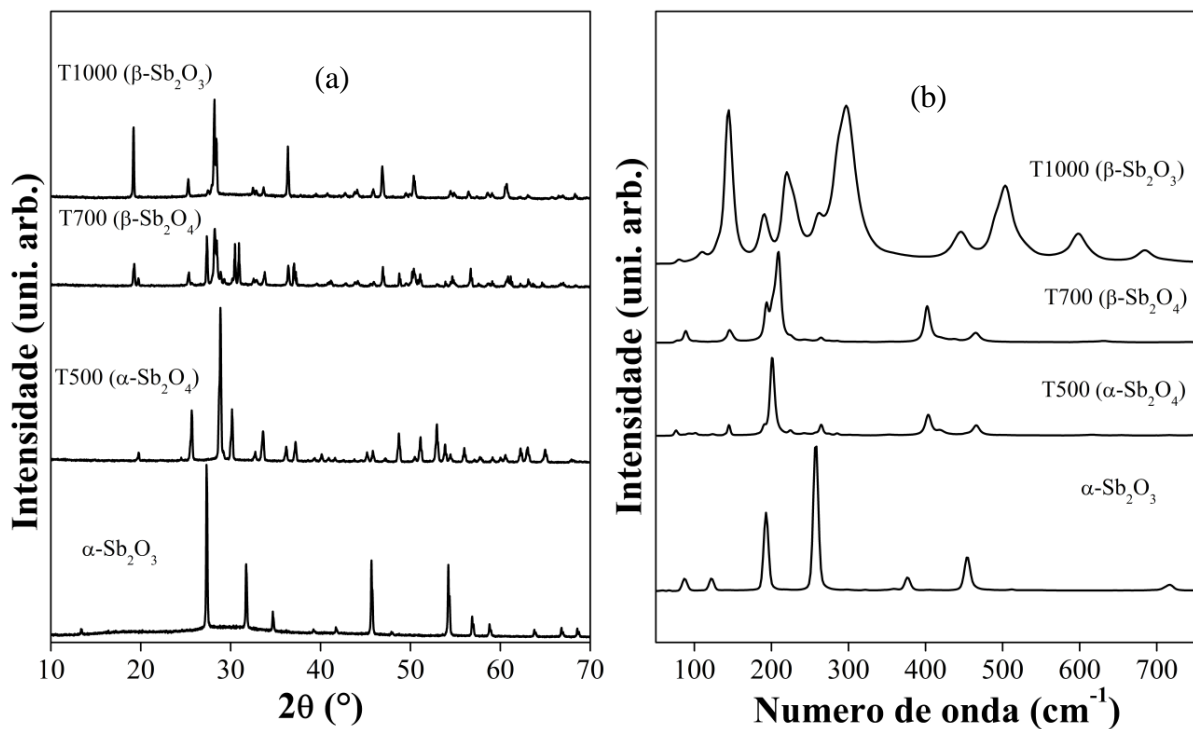
Há ainda a forma Sb_2O_5 , cuja forma hidratada $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, também chamada de ácido antimônico, possui como produto de desidratação e de decomposição térmica a fase Sb_6O_{13} . Alguns estudos afirmam que a fase Sb_6O_{13} é estável no intervalo de temperatura entre 500 e 700 °C. Acima de 900 °C, a fase Sb_6O_{13} se converte a β - Sb_2O_4 . A fase β - Sb_2O_4 é então estável até ~1050 °C, temperatura em que se inicia o processo de vaporização sem que haja, no entanto, ganho ou perda de massa. Este fato permanece durante o resfriamento do material remanescente, indicando que nenhum processo de oxidação ou redução ocorre durante o resfriamento do produto vaporizado (STEWART, 1971).

Vale ressaltar que os valores de temperatura em que as transições de fases cristalinas do óxido de antimônio ocorrem apresentam discrepâncias entre diferentes trabalhos e dependem das características das amostras de óxidos estudadas como, porcentagem de contaminantes, dos métodos experimentais empregados para realização dos estudos térmicos,

entre outros fatores. Assim, o estudo térmico da amostra de óxido de antimônio cria a possibilidade de controle dos processos de transformação de fase e de oxidação/redução de diferentes espécies, a partir do monitoramento das condições experimentais.

O estudo térmico sobre o óxido de antimônio se baseou em tratamentos isotérmicos em diferentes temperaturas: 500, 700 e 1000 °C; durante 24 horas em três amostras de 3,0 gramas da fase α – Sb_2O_3 (MACHADO, 2014). A Figura 16 apresenta os difratogramas (a) e os espectros Raman (b) das amostras tratadas.

Figura 16: Difratogramas (a) e os espectros Raman (b) das amostras de α - Sb_2O_3 tratadas



Fonte: ADAPATDO DE MACHADO, 2014.

Os padrões de difração foram comparados com o banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) e são indexados como: α – Sb_2O_3 , fase cúbica, senarmonita (JCPDS, #11-0689); o tratamento realizado a 500 °C, T500 (α – Sb_2O_4), fase ortorrômbica, cervantita (JCPDS, #71-0143); o tratamento realizado em 700 °C, T700 (β – Sb_2O_4), fase monoclinica, clinocervantita (JCPDS, #17-620). Por fim, o difratograma da amostra tratada a 1000 °C, T1000 (β – Sb_2O_3) é atribuído à fase β – Sb_2O_3 , valentinita (JCPDS #35-609). Os espectros Raman, Figura 16 (b) corroboram os resultados apresentados na Figura

16 (a). A Tabela 1 apresenta a atribuição das bandas dos espectros Raman de todas as fases cristalinas do óxido de antimônio obtidas a partir do estudo térmico.

Tabela 1: Atribuição vibracional das fases cristalinas do óxido de antimônio.

Amostra	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Amostra	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
α -Sb ₂ O ₃	87	Modo Trans.	β -Sb ₂ O ₄	89	Modo Trans.
	122	δ (Sb ^{III} -O-Sb ^{III})		145	ν (O-Sb ^{III} -O)
	192	δ (Sb ^{III} -O-Sb ^{III})		194	ν (O-Sb ^{III} -O)
	257	ν (Sb ^{III} -O-Sb ^{III})		402	ν (Sb ^{III} -O-Sb ^V)
	359	ν (Sb ^{III} -O-Sb ^{III})		466	ν (Sb ^{III} -O-Sb ^V)
	376	ν (Sb ^{III} -O-Sb ^{III})		81	Modo Trans.
	453	δ (Sb ^{III} -O-Sb ^{III})		110	δ (Sb ^{III} -O-Sb ^{III})
	716	ν (Sb ^{III} -O-Sb ^{III})		145	ν (SbO ₃ -SbO ₃)
α -Sb ₂ O ₄	75	Modo Trans.	β -Sb ₂ O ₃	189	δ (Sb ^{III} -O-Sb ^{III})
	144	ν (O-Sb ^{III} -O)		220	δ (Sb ^{III} -O-Sb ^{III})
	201	ν (O-Sb ^{III} -O)		262	δ (Sb ^{III} -O-Sb ^{III})
	264	ν (O-Sb ^{III} -O)		297	δ (Sb ^{III} -O-Sb ^{III})
	404	ν (Sb ^{III} -O-Sb ^V)		445	ν (Sb ^{III} -O-Sb ^{III})
	466	ν (Sb ^{III} -O-Sb ^V)		503	ν (Sb ^{III} -O-Sb ^{III})
	618	ν (O-Sb ^V -O)		598	ν (Sb ^{III} -O-Sb ^{III})
				684	ν (Sb ^{III} -O-Sb ^{III})

Fonte: MACHADO, 2014.

Os resultados deste estudo revelaram um comportamento interessante do óxido de antimônio quando aquecido. De fato, há a interconversão entre os polimorfos α e β - Sb₂O₃ e quando o óxido de antimônio é submetido a aquecimento. Esta interconversão leva a formação das formas α e β - Sb₂O₄, cuja estrutura é constituída de sítios cristalinos tetraédricos e octaédricos, evidenciados pelos modos vibracionais Sb³⁺ - O - Sb⁵⁺ observados na Tabela 1, indicando o processo intrínseco de oxidação de parte das espécies Sb³⁺ a Sb⁵⁺.

Pelo resultado deste estudo térmico, acima de 1000 °C a fase mais estável do óxido de antimônio é valentinita, β - Sb₂O₃, evidenciando o processo de redução das espécies Sb⁵⁺ em altas temperaturas, o que contradiz o trabalho de *Stewart et al.* (1971), que diz que a fase estável de alta temperatura (~1035 °C) é a fase β - Sb₂O₄.

Segundo a Hipótese da Rede Aleatória de Zachariasen (ZACHARIASEN, 1932), é esperado que o Sb₂O₃ forme rede aleatória contínua com maior facilidade, o que justifica o uso

do óxido de antimônio na produção de materiais vítreos. No entanto, vários estudos objetivando a obtenção de vidros “puros” de Sb_2O_3 falharam e/ou continham quantidades deliberadas de contaminantes como a sílica e o B_2O_3 (ORMAN, 2005).

Como visto no estudo térmico, o aquecimento do óxido de antimônio leva a transições de fases $\alpha - \text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha - \text{Sb}_2\text{O}_4 \rightarrow \beta - \text{Sb}_2\text{O}_4 \rightarrow \beta - \text{Sb}_2\text{O}_3$. Assim, durante o aquecimento para preparação de um vidro contendo Sb_2O_3 em sua composição, é de se esperar que estas mesmas transições de fase ocorram. Desta forma, em prática, todos os vidros contendo Sb_2O_3 e produzidos em temperaturas acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$ devem ser considerados como vidros a base de Sb_2O_4 .

Tendo em vista esses resultados, conclui-se que a dificuldade de se produzir vidros com único componente Sb_2O_3 pode ser explicada pelo fato de a fase Sb_2O_4 estar presente na estrutura vítrea. Utilizando novamente a teoria de Zachariasen, a presença de sítios octaédricos (presente na estrutura do Sb_2O_4) dificulta o processo de vitrificação e estabilização da rede vítrea. Além disso, a intensa vaporização do óxido de antimônio durante a fusão do material na preparação de vidros, bem como a alta tendência à devitrificação ao se resfriar o material dificultam a síntese de vidros a partir de sistemas contendo grandes quantidades de Sb_2O_3 .

2.6.2 Vidros contendo Sb_2O_3

O óxido de antimônio já é extensamente utilizado na indústria como retardante de chama em polímeros, como catalisadores e na produção de dispositivos semicondutores (PEREIRA, 2012). Através da seleção da composição do sistema, temperatura e tempo de fusão apropriados bem como condições de resfriamento adequadas, pode-se obter vidros estáveis e com propriedades físicas e químicas interessantes contendo consideráveis quantidades de óxido de antimônio. Os vidros a base de Sb_2O_3 pertencem a uma classe bastante explorada de vidros, os vidros de óxidos de metais pesados (HMO, do inglês, *heavy metal oxide*).

Os vidros HMO, como os vidros a base de óxido de antimônio, atraem bastante atenção dos pesquisadores devido as suas características químicas e físicas como, não linearidade de terceira ordem, relacionada a propriedades como alto índice de refração, baixa energia de fônon ($\sim 600\text{ cm}^{-1}$), resistência química e mecânica, entre outras; o que faz deles excelentes materiais para o desenvolvimento de dispositivos óptico – eletrônicos (ALMEIDA, 2014); (LABAŠ, 2013); (ERSUNDU, 2014); (AHLAWAT, 2010); (REDDY, 2012); (AVILA, 2015); (NALIN, 2001); (NALIN, 2004); (NALIN, 2008); (ZAVADIL, 2104); (KIM, 2015); (FRANCO, 2015).

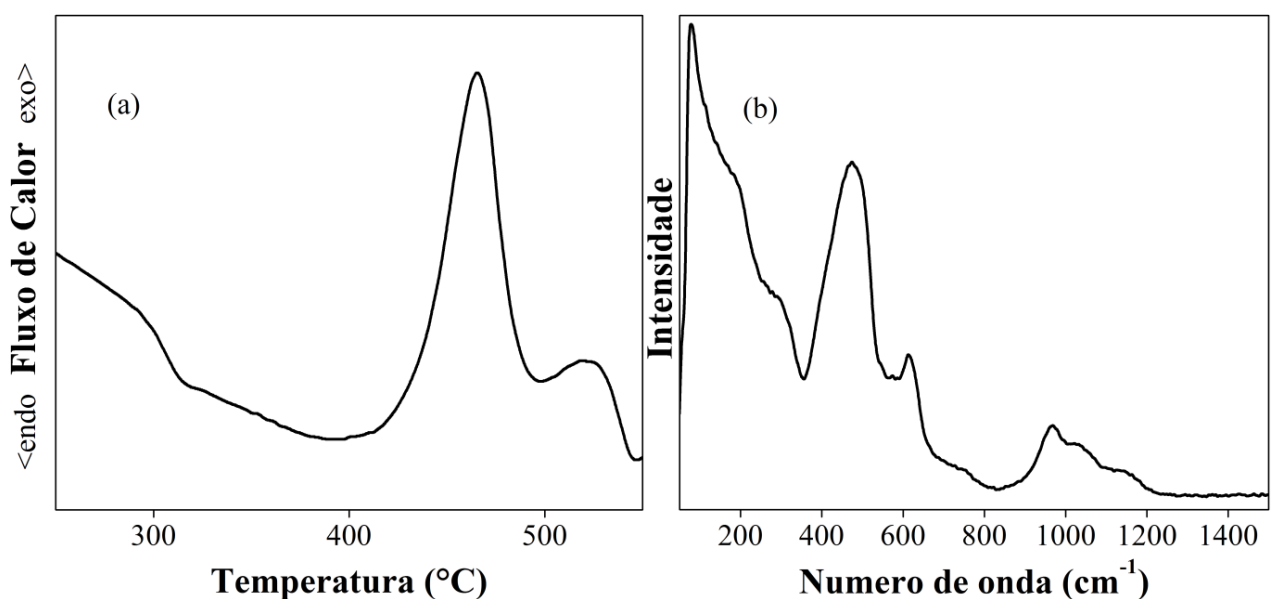
2.6.2.1 Vidro $0,5\text{NaPO}_3 - 0,5\text{Sb}_2\text{O}_3$

O estudo térmico sobre as transformações de fases cristalinas do óxido de antimônio levou a realização de um novo trabalho objetivando conhecer como estas mesmas transições de fases cristalinas ocorrem durante a fusão de uma mistura de reagentes, entre eles, o Sb_2O_3 , para produção de um vidro, por exemplo, do sistema $\text{NaPO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$.

Vidros binários de composição $0,5\text{NaPO}_3 - 0,5\text{Sb}_2\text{O}_3$ foram obtidos pelo método convencional de fusão dos materiais precursores a uma temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos, seguido pelo rápido resfriamento do líquido obtido. As vitrocerâmicas foram preparadas através do tratamento térmico de amostras do vidro $0,5\text{NaPO}_3 - 0,5\text{Sb}_2\text{O}_3$. As amostras foram mantidas dentro do forno na temperatura de $390\text{ }^\circ\text{C}$, de acordo com a curva DSC do vidro, na temperatura do início do processo de cristalização, por diferentes tempos: 15 (TT15), 30 (TT30), 45 (TT45), 60 (TT60) e 120 (TT120) minutos. O processo de cristalização foi confirmado pelas medidas de difração de raios X.

O processo de vitrificação foi confirmado pelo resultado da análise térmica, através da descontinuidade da linha de base da curva DSC, que caracteriza a região de transição vítrea. A Figura 17 mostra a curva DSC e o espectro Raman do vidro $0,5\text{NaPO}_3 - 0,5\text{Sb}_2\text{O}_3$.

Figura 17: Curva DSC (a) e espectro Raman (b) do vidro $0,5\text{NaPO}_3 - 0,5\text{Sb}_2\text{O}_3$.



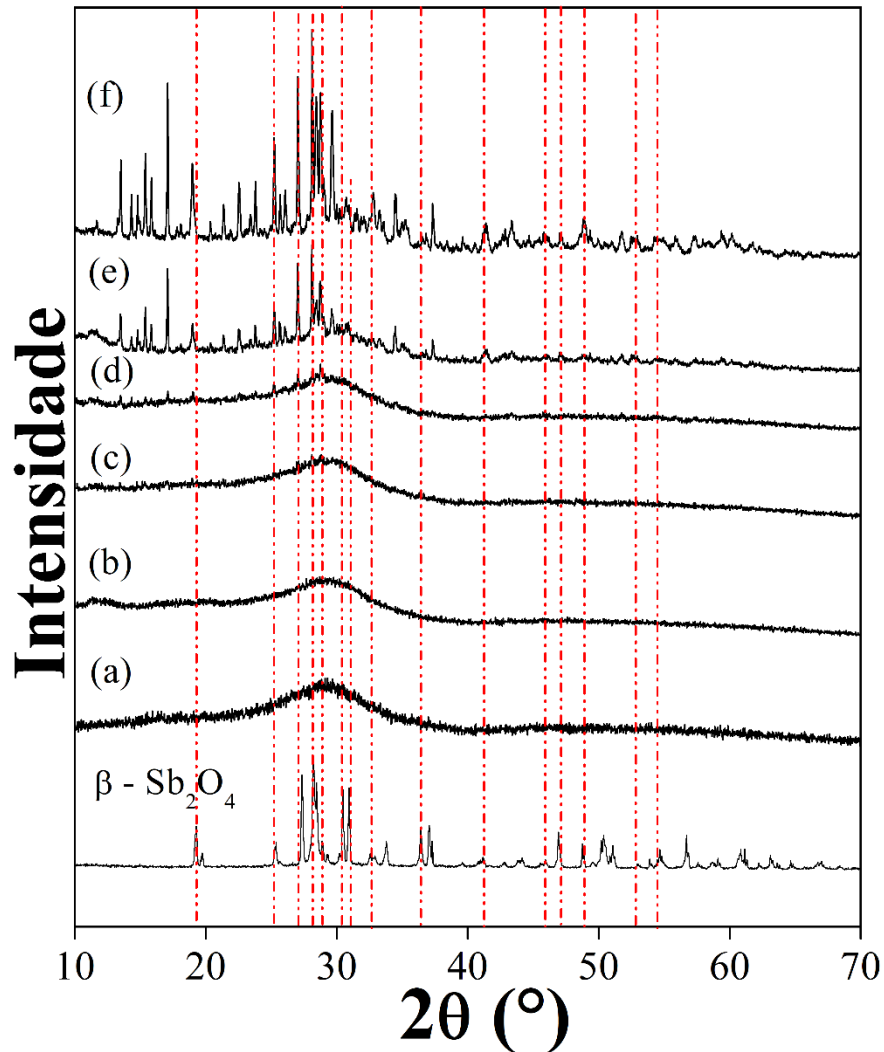
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

As temperaturas características para esta amostra vítrea podem ser observadas na Figura 17 (a) e são: temperatura de transição vítrea, $T_g = 295 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura do início da cristalização, $T_x = 390 \text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura do máximo do pico de cristalização, $T_p = 465 \text{ }^\circ\text{C}$. O parâmetro de estabilidade térmica ΔT também foi calculado e é igual a $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Este parâmetro é dado como a diferença entre a temperatura de início da cristalização e a temperatura de transição vítrea, $\Delta T = T_x - T_g$, e, na ciência de materiais vítreos, este parâmetro representa a faixa de temperatura em que o líquido super-resfriado pode ser manipulado sem que ocorra o processo de cristalização.

Os modos de vibração das cadeias polifosfáticas podem ser observados no espectro Raman (Figura 17 (b)) e apresenta três principais bandas entre 800 e 1200 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas a estiramentos simétricos e antissimétricos PO_2 (ν_{sim} e ν_{assPO_2}). Além disso, a banda fraca em torno de 750 cm^{-1} pode ser atribuída como estiramento antissimétrico $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ ($\nu_{\text{assP} - \text{O} - \text{P}}$) (COLTHUP, 1990). Todas as bandas do espectro estão alargadas devido ao caráter amorfo das amostras e, ainda, apresentam baixa intensidade, indicando a coordenação dos átomos de antimônio às cadeias polifosfáticas. A região compreendida entre 100 e 700 cm^{-1} é dominada por modos vibracionais referentes ao Sb_2O_3 coordenado à rede polifosfática; no entanto, a atribuição acurada desses modos vibracionais é bastante dificultada devido ao alargamento das bandas espectrais.

Os difratogramas do vidro $0,5\text{NaPO}_3 - 0,5\text{Sb}_2\text{O}_3$ e das vitrocerâmicas, obtidas a partir do tratamento térmico deste vidro, estão sendo mostrados na Figura 18. O padrão de raio X da fase $\beta - \text{Sb}_2\text{O}_4$ também está sendo mostrado para fins comparativos.

Figura 18: Difração de raio X do vidro $0,5\text{NaPO}_3 - 0,5\text{Sb}_2\text{O}_3$ (a) e das vitrocerâmicas TT15 (b), TT30 (c), TT45 (d), TT60 (e) e TT120 (f), além da fase cristalina $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

O halo amorfo observado no difratograma do vidro $0,5\text{NaPO}_3 - 0,5\text{Sb}_2\text{O}_3$ confirma mais uma vez a característica amorfa da amostra. A análise dos difratogramas mostra o processo de cristalização com o tempo. Até 30 minutos de tratamento térmico nenhum arranjo estrutural ocorre, evidenciado pela permanência do halo amorfo no difratograma da amostra TT30, Figura 18 (b). A partir de 45 minutos de tratamento, alguns picos pouco intensos podem ser observados, indicando o início do processo de cristalização do vidro $0,5\text{NaPO}_3 - 0,5\text{Sb}_2\text{O}_3$, Figura 18 (c) e (d). Estes picos de difração vão ficando mais intensos ao passo que novos picos de difração surgem nos difratogramas das amostras TT60 e TT120, Figura 18 (e) e (f). Os picos acima de 18° podem ser indexados à fase $\beta - \text{Sb}_2\text{O}_4$, clinocervantita, como pode ser comparado na Figura 18.

Uma vez que o tratamento térmico fornece informações a respeito da estrutura do líquido super-resfriado e esta está intimamente relacionada com a estrutura do vidro, é esperado que a estrutura em torno dos átomos de Sb em vidros, cuja preparação consistiu na fusão dos materiais precursores a 800 °C, se assemelhe a fase β – Sb_2O_4 , fase cristalina estável em alta temperatura.

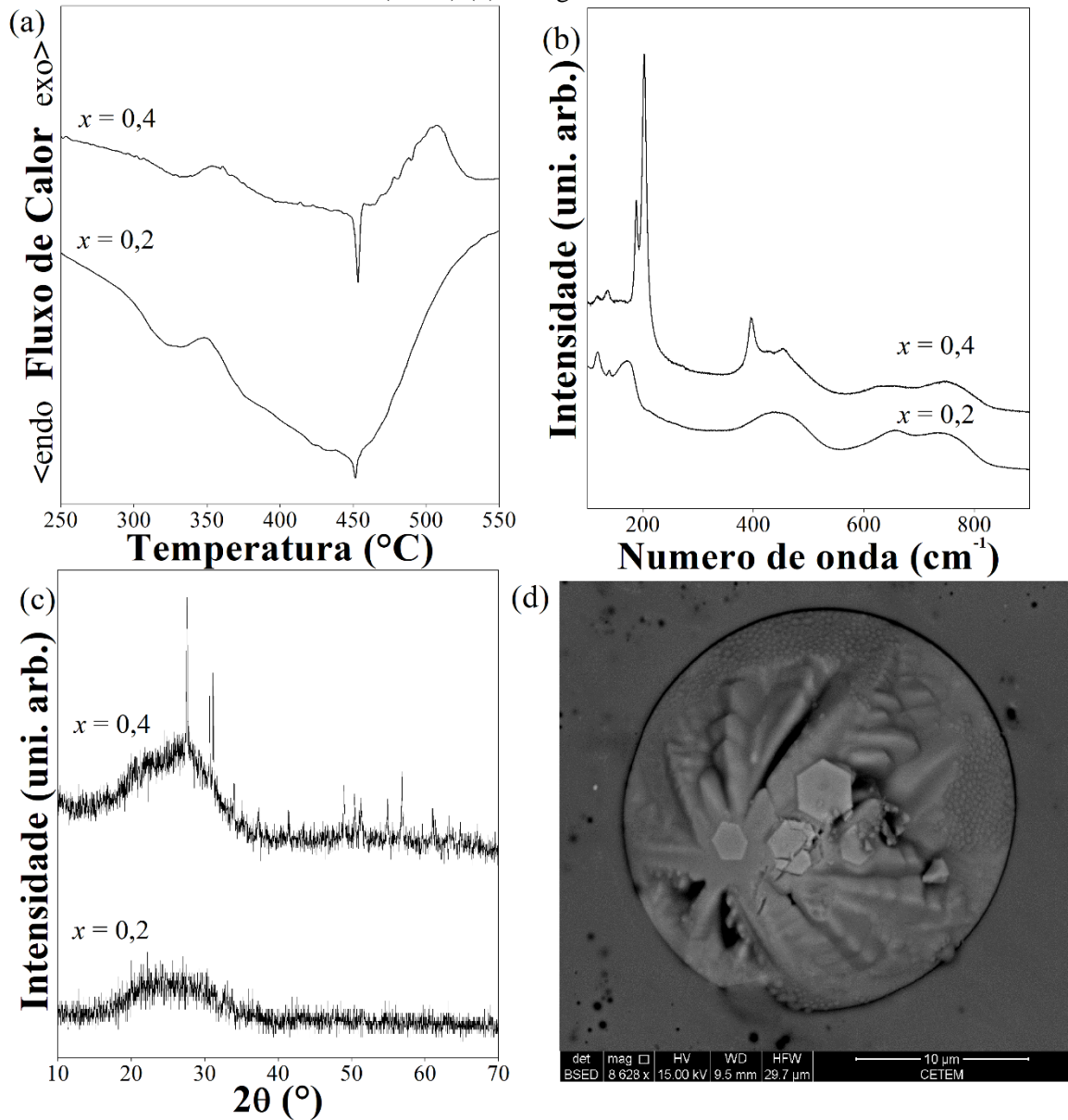
Assim, pode-se assegurar que as transformações de fases cristalinas do óxido de antimônio ocorrem também ao aquecer os componentes de uma mistura contendo Sb_2O_3 para produção de um vidro, levando à formação da fase β – Sb_2O_4 , confirmando o processo de oxidação inerente $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+} + 2e^-$ quando o Sb_2O_3 é aquecido a temperaturas maiores que 700 °C.

As transições de fases cristalinas do óxido de antimônio seguidas por processos de oxidação a altas temperaturas podem ser exploradas, por exemplo, para obtenção de diferentes materiais contendo partículas metálicas, uma vez que o processo de oxidação intrínseco do óxido de antimônio pode promover a redução de diferentes metais presentes na composição vítrea.

2.6.2.2 Vidro do sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$

Através do estudo dos vidros binários $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$, produzidos através da fusão dos reagentes a 800 °C, foi observado o processo de oxidação $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ que ocorre quando o óxido de antimônio é aquecido, promovendo a redução do Te^{4+} a telúrio, Te^0 (MACHADO, 2017). As partículas de Te puderam ser observadas na tanto na superfície quanto no volume do vidro, para composições com grande quantidade de óxido de antimônio, e sua obtenção foi comprovada através da espectroscopia Raman, das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pelas curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC). A Figura 19 apresenta as curvas DSC, os espectros Raman, medidas de raios X e a imagem de microscopia eletrônica de varredura de alguns vidros do sistema $(1-x)\text{TeO}_2 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$. O estudo completo deste sistema foi desenvolvido durante a dissertação de mestrado (MACHADO, 2014) e está sendo apresentado no ANEXO, ao final das Referências Bibliográficas, como material complementar.

Figura 19: Curva DSC (a), espectro Raman (b), difração de raio X (c) e imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (d) de alguns vidros do sistema $\text{TeO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$



Fonte: MACHADO, 2104 E MACHADO, 2017.

Nas curvas DSC dos vidros $x = 0,2$ e $0,4$, além da região de transição vítrea em torno de 310 e 317 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, observa-se um pico exotérmico em ~ 330 $^{\circ}\text{C}$, atribuído ao processo de oxidação das espécies Sb^{3+} a Sb^{5+} com conseqüente redução das espécies Te^{4+} a Te^0 . A formação de telúrio é confirmada pelo pico endotérmico em aproximadamente 453 $^{\circ}\text{C}$, referente à fusão de telúrio presente nas amostras. A intensidade deste pico é maior na amostra $x = 0,4$ do que no vidro $x = 0,2$, indicando que, quanto maior a quantidade de Sb_2O_3 na composição do vidro, maior a quantidade de Te^{4+} reduzido à Te^0 nas amostras.

Os espectros Raman (Figura 19 (b)) corroboram os resultados da difração de raio X (Figura 19 (c)). Nas amostras com $x = 0,2$, bandas abaixo de 200 cm^{-1} estão presentes nos espectros Raman. Conforme mostrado na Tabela 1, as bandas podem ser atribuídas a modos vibracionais envolvendo as espécies tetraédricas SbO_4 , nas quais o átomo de antimônio assume um número de oxidação +3. Essas espécies estão presentes tanto nas fases cristalinas α e β - Sb_2O_3 quanto nas fases de alta temperatura α e β - Sb_2O_4 . O espectro da amostra $x = 0,4$ possui perfil espectral semelhante ao do espectro da fase β – Sb_2O_4 , conforme pode ser visto na Figura 16.

Enquanto o difratograma da amostra $x = 0,2$ (Figura 19 (c)) confirma o caráter amorfo do vidro, a presença de picos de difração no difratograma do vidro com $x = 0,4$, indicam a presença de fase cristalina em meio à matriz vítrea, indexada a fase de alta temperatura, β - Sb_2O_4 , clinocervantita. Este resultado está em acordo com o processo de oxidação que ocorre quando a senarmontita α - Sb_2O_3 é aquecida. Como o preparo do vidro é feito aquecendo-se os óxidos precursores a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ é de se esperar que a fase do óxido de antimônio presente no líquido seja a fase β - Sb_2O_4 , clinocervantita, já que a interconversão entre α - Sb_2O_4 (cervantita) e β - Sb_2O_4 ocorre em torno de $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Esse resultado atesta o processo de oxirredução que ocorre durante a fusão do material, responsável pela produção de telúrio elementar nas amostras.

Finalmente, a Figura 19 (d) mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura feita no vidro $0,6\text{TeO}_2 - 0,4\text{Sb}_2\text{O}_3$, onde pode ser observada a presença de partículas de Telúrio no vidro, revelando, mais uma vez, que o processo de oxidação do Sb_2O_3 leva à formação de partículas telúrio em meio à matriz vítrea.

A capacidade redutora inerente do óxido de antimônio tem sido pouco explorada para produção de materiais nanoestruturados (SOM, 2009a); (SOM, 2009b); (SOM, 2010); (SOM, 2009c); (MACHADO, 2014); (MACHADO, 2017); (FRANCO, 2015); (FRANCO, 2015). No caso dos trabalhos de *Som et al.*, os vidros a base de Sb_2O_3 contendo nanopartículas de prata e/ou ouro são preparados com 70% de Sb_2O_3 , dopados com diferentes íons terras raras, utilizando a temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$. O controle da obtenção das nanoestruturas é feito pela modificação da composição química da mistura de reagentes inicial. Além disso, acerca do potencial de redução, são considerados os valores de potencial padrão de redução em temperatura ambiente para o sistema $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$, $E^0 = 0.58 \text{ V}$, devido inviabilidade de se obter dados sobre potencial redox de qualquer sistema quando submetido a altas temperaturas (SOM, 2009a); (SOM, 2009b); (SOM, 2010); (SOM, 2009c).

Os difratogramas dos trabalhos de *Som et al.*, apesar de apresentarem o halo amorfo característico de amostras vítreas, revelam também a presença de picos de difração. Trata-se então de amostras contendo cristais em meio à matriz vítrea, confirmando a tendência de não vitrificação do óxido de antimônio. Estes picos estão sendo indexados à fase β – Sb_2O_3 e a cristais de ouro e prata. Alguns outros picos presentes nos difratogramas dos trabalhos citados, no entanto, não foram atribuídos. Uma avaliação mais cuidadosa revela que estes picos podem ser assinalados como picos de difração da fase β – Sb_2O_4 .

Som et al. atribuem o processo de oxidação à formação da forma Sb_2O_5 do óxido de antimônio através da reação $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5$. Como evidenciado pelo estudo térmico apresentado na seção 2.6.1, o processo de oxidação das espécies de Sb^{3+} a Sb^{5+} ocorre durante as transições de fases cristalinas do óxido de antimônio ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4$). Os vidros estudados nos trabalhos de *Som et al.* foram produzidos a 900 °C, assim, é de se esperar que haja uma mistura das fases β – Sb_2O_4 e β – Sb_2O_3 nas amostras preparadas em uma temperatura intermediária às temperaturas em que ocorrem transformações de fases cristalinas, o que de fato está ocorrendo nos vidros 0,15 K_2O – 0,15 B_2O_3 – 0,70 Sb_2O_3 (SOM, 2009a); (SOM, 2009b); (SOM, 2010); (SOM, 2009c).

Todos os vidros estudados com ocorrência de reações de oxirredução apresentam em suas composições quantidades apreciáveis de Sb_2O_3 (~20 – 70 Mol%). Os próximos capítulos destinam-se a estudar vidros contendo quantidades bem pequenas deste óxido na composição vítrea e analisar o comportamento das transições de fase e reações de oxirredução na matriz vítrea do sistema TeO_2 – Sb_2O_3 - CuO .

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, destacam-se os procedimentos de preparo e caracterização dos vidros e vitrocerâmica estudados neste trabalho.

3.1 VIDROS DO SISTEMA $0,95 \text{ TeO}_2 - (0,05 - x) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - x \text{ CuO}$

3.1.1 Preparação dos vidros $0,95 \text{ TeO}_2 - (0,05 - x) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - x \text{ CuO}$

Vidros ternários do sistema $0,95\text{TeO}_2 - (0,05 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x\text{CuO}$, com composição molar $x = 0; 0,005; 0,01; 0,02$ e $0,03$ foram obtidos pelo método convencional de fusão dos materiais precursores seguido pelo rápido resfriamento do líquido obtido. Os vidros foram preparados a partir dos óxidos de telúrio, antimônio e cobre de alta pureza (99,9%, Sigma-Aldrich). A proporção de cada componente dos vidros preparados foi determinada por cálculos estequiométricos, sendo a massa da mistura final igual a 3,0 gramas. As misturas foram então trituradas em almofariz e pistilo de ágata até a obtenção de um pó fino e homogêneo.

O pó foi cuidadosamente transferido para um cadinho de platina e levado ao forno a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 minutos, tempo suficiente para a fusão total da mistura. O líquido foi homogeneizado manualmente e o resfriamento se deu através do choque entre duas placas de aço. A Tabela 2 apresenta algumas propriedades físicas e químicas dos reagentes utilizados na síntese dos vidros estudados neste trabalho, já que estes dados serão de muita importância para as discussões que virão nas seções a seguir.

Tabela 2: Propriedades físicas e químicas dos reagentes utilizados para preparação dos vidros $0,95\text{TeO}_2 - (0,05 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x\text{CuO}$

Substância	Temperatura de Fusão ($^\circ\text{C}$)	Potencial de Redução (E^0)
TeO_2	733	$\text{Te}^{4+}/\text{Te}^0 = 0,568 \text{ V}$
Sb_2O_3	570	$\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+} = 0,649 \text{ V}$
CuO	1446	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0 = 0,34$
Er_2O_3	2344	$\text{Er}^{3+}/\text{Er}^0 = -2 \text{ V}$

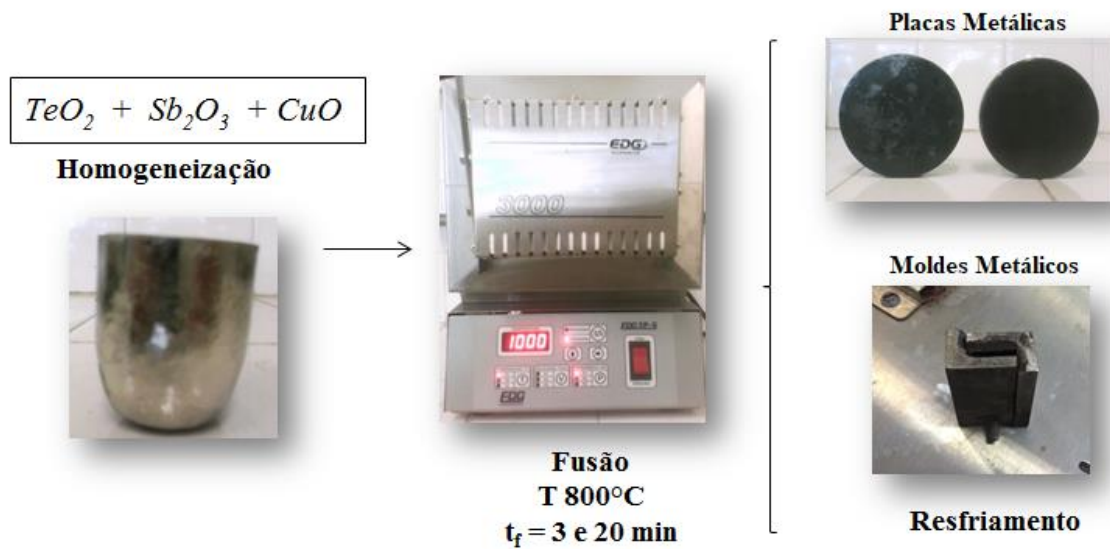
Fonte: VANYSEK, 2005.

O tempo de fusão de 3 minutos foi usado a fim de evitar perdas de massa de Sb_2O_3 , já que a altas temperaturas se volatiliza facilmente. As nanopartículas de cobre eventualmente formadas durante a fusão do material estão susceptíveis aos processos de reoxidação e

solubilização, que levam a formação de íons cobre em meio à matriz vítrea, especialmente se maiores tempos de fusão são empregados. Desta forma, novas amostras de vidros de mesma composição foram preparadas empregando tempo de fusão de 20 minutos para então serem comparadas com as amostras obtidas pela fusão a 3 minutos. Assim, foram obtidos dois vidros diferentes: um contendo nanopartículas de cobre (CuNP), utilizando tempo de fusão de 3 minutos; e um vidro sem CuNP, tempo de fusão de 20 minutos.

A Figura 20 representa um esquema da rota de preparação dos vidros $0,95 \text{ TeO}_2 - (0,05 - x) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - x \text{ CuO}$.

Figura 20: Rota de preparação dos vidros $0,95 \text{ TeO}_2 - (0,05 - x) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - x \text{ CuO}$



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

Para o estudo estrutural dos vidros, a amostra $x = 0,005$ foi submetida ao procedimento de tratamento térmico. Esta amostra de aproximadamente 1 mm de espessura e 20 mg foi mantida em um forno tipo mufla em 310°C (10°C acima da temperatura de transição vítrea, T_g) por 180 minutos, induzindo à devitrificação. A vitrocerâmica resultante foi então analisada via difração de raios X de policristais.

3.1.2 Caracterização estrutural dos vidros 0,95 TeO₂ – (0,05 – x) Sb₂O₃ – x CuO

Todos os vidros e vitrocerâmicas obtidos foram caracterizados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia Raman e por Difração de raios-X de policristais. As curvas DSC foram coletadas utilizando o equipamento TGA Shimadzu, modelo DSC-60, sob atmosfera de N₂ e taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 550 °C.

Os espectros Raman foram obtidos por um espectrômetro Raman dispersivo Bruker, modelo SENTERRA e radiação excitante de 633 nm. Para aquisição dos dados foi utilizada uma lente objetiva de 50 × de aumento. A potência incidente foi de 10 mW e tempo de aquisição de 60 s para cada espectro.

As medidas de difração de raios-X foram efetuadas em um difratômetro Bruker, modelo DaVinci, com radiação CuK α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), de 10 a 80°, com tempo de coleta de 1 s e passos a 0,02 °/min.

3.2 ESTUDO ÓPTICO DO VIDRO 0,95 TeO₂ – 0,045 Sb₂O₃ – 0,005CuO

3.2.1 Preparação dos vidros 0,95 TeO₂ – 0,045 Sb₂O₃ – 0,005 CuO

Para realização do estudo óptico, foi escolhido o vidro de composição 0,95 TeO₂-0,045 Sb₂O₃-0,005 CuO devido à maior proporção entre óxido de antimônio e óxido de cobre, como uma tentativa de garantir que o processo de oxirredução ocorra e CuNP sejam formadas.

Objetivando obter vidros com caminho óptico de boa qualidade, foram preparados dois blocos com 2 × 1 × 0,5 cm, usando 5 gramas de mistura dos óxidos precursores. Vale ressaltar que para este procedimento foram utilizados dois fornos, uma para o processo de fusão dos precursores (*forno 1*) e outro para o processo de recozimento do vidro (*forno 2*).

Os vidros obtidos foram preparados como descrito na seção 3.1. O processo de fusão foi realizado a 800 °C em cadinho de platina por 3 minutos (vidro que contém CuNP) e por 20 minutos (vidro sem CuNP), utilizando-se o *forno 1*. O vidro preparado em 3 minutos apresenta CuNP enquanto que no vidro preparado em 20 minutos estas nanoestruturas estão ausentes. Esta ausência pode estar relacionada com processos de reoxidação dos átomos de cobre, já que a atmosfera dentro do forno contém oxigênio.

O líquido obtido foi então transferido para um molde pré-aquecido no *forno 2*, a uma temperatura de 280 °C, temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g). Este dado de temperatura foi previamente obtido a partir das medidas DSC, descritas na seção 3.1.

O vidro foi mantido a 280 °C e o tempo de recozimento foi de 180 minutos. O processo de recozimento do vidro é fundamental para minimizar as tensões estruturais das cadeias vítreas, ocasionadas pelo processo de resfriamento rápido, necessário para formação do vidro. Após o tempo de recozimento, a amostra foi resfriada lentamente à temperatura ambiente, dentro do *forno 2*.

Após o processo de recozimento dos vidros, os blocos obtidos foram polidos com lixas da marca Carborundum[®], específicas para polimento de materiais vítreos. O polimento se deu através da utilização de lixas de 400, 1400, 2000 e 2200 mesh, com obtenção de vidros com espessura apropriada para posteriormente serem analisados. Além disso, foi realizado um polimento extra do vidro com Al_2O_3 e pasta diamantada.

3.2.2 Caracterização óptica dos vidros 0,95 TeO₂ – 0,045 Sb₂O₃ – 0,005 CuO

O espectro de absorvância foi coletado por um espectrofotômetro Ocean Optics fiber USB 2000 + XRI - ES, NIR 256-2.1, na faixa espectral entre 200 e 1100 nm.

O imageamento das amostras foi executado via Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) por um microscópio Philips CM200, operando a 200 kV, equipado com um espectrômetro de dispersão de energia de raios X (EDS) Bruker, modelo XFlash 6TI30. As amostras foram finamente trituradas em almofariz de ágata, dispersas em álcool isopropílico. Uma gota desta mistura foi então vertida em um suporte de carbono revestido com cobre. As amostras depositadas foram secas durante a noite anterior à análise.

A distância entre os planos atômicos paralelos das CuNP foi calculada pelo software ImageJ[®] (SCHNEIDER, 2012)

3.3 ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE (SEF)

3.3.1 Preparação dos vidros 0,945TeO₂ – 0,045Sb₂O₃ – 0,005CuO – 0,005Er₂O₃

Para o estudo da Fluorescência Intensificada por Superfície (SEF) de íons terras raras, vidros dopados com íon érbio, com e sem CuNP, de composição nominal 0,945 TeO₂ – 0,045 Sb₂O₃ – 0,005 CuO – 0,005 Er₂O₃, foram preparados como descrito na seção 3.1.1. Além

destas, o vidro de composição nominal $0,945\text{TeO}_2 - 0,05\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ foi preparado como descrito acima, a fim de se comparar os efeitos plasmônicos das CuNP na luminescência dos íons érbio.

A escolha da composição vítrea a ser dopada levou em consideração a quantidade de CuO na composição formadora do vidro. Na presença de cátions metálicos divalentes (como Cu^{2+}) em matrizes vítreas contendo íons terras raras é frequente o processo de supressão da fluorescência destes íons. Isto porque estes metais de transição possuem forte absorção na região do visível, o que afeta negativamente a emissão dos íons terras-raras por mecanismos de transferência não radiativa (EPSTEIN, 2009). Desta forma, a composição escolhida foi aquela com concentração de óxido de cobre igual 0,5 mol%, amostra com menor concentração de CuO dentre as preparadas. Além disso, a amostra $x = 0,005$ possui a maior razão $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{CuO}$, agente redutor/metálico, o que aumenta a probabilidade de formação de nanopartículas de cobre.

3.3.2 Aquisição dos espectros SEF dos vidros $0,945 \text{TeO}_2 - 0,045 \text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,005 \text{CuO} - 0,005 \text{Er}_2\text{O}_3$

A atividade SEF dos vidros dopados com íons érbio foi investigada através de mapeamento SEF em um fragmento de amostra de área aproximada de 7 mm^2 . Os mapas foram construídos pela varredura automatizada através do foco do laser. A amostra foi movida a passos de $\sim 250 \mu\text{m}$, adquirindo um espectro SEF em cada posição, em 150 pontos diferentes da amostra, usando lente de aumento de $10\times$ e abertura numérica de 0,51. Outros fragmentos de menor área também foram mapeados, no entanto, a amostra foi movida a passos menores, $\sim 77 \mu\text{m}$, em 64 pontos diferentes, sendo adquirido um espectro SEF a cada posição, utilizando lente de aumento de $50\times$. O tempo para aquisição de cada espectro foi de 100 s e potência de 10 mW.

Para o estudo da dependência da fluorescência dos íons érbio com o tempo de exposição da amostra ao laser, foram coletados espectros de fluorescência por um espectrômetro dispersivo Bruker, modelo SENTERRA, com radiação excitante em 785 nm. A potência incidente foi de 10 mW, e cada amostra foi exposta ao laser por 10 e 100 s.

3.3.3 Preparação dos vidros 0,93TeO₂ – 0,045Sb₂O₃ – 0,005CuO – 0,01Yb₂O₃ – 0,005Ce₂O₃ – 0,005Er₂O₃.

Duas amostras de composição 0,93 TeO₂ – 0,045 Sb₂O₃ – 0,005 CuO – 0,01 Yb₂O₃ – 0,005 Ce₂O₃ – 0,005 Er₂O₃ foram preparadas a 800 °C, seguindo o procedimento exatamente descrito na seção 3.2.1, fundindo-se os precursores TeO₂, Sb₂O₃, CuO, Yb₂O₃, Ce₂O₃ e Er₂O₃ em cadinhos de platina, por diferentes tempos de fusão, 3 e 20 minutos, obtendo-se então duas amostras distintas, uma contendo nanopartículas de cobre e a outra não.

3.3.4 Caracterização dos vidros 0,93 TeO₂ – 0,045 Sb₂O₃ – 0,005 CuO – 0,01 Yb₂O₃ – 0,005 Ce₂O₃ – 0,005 Er₂O₃.

A caracterização estrutural foi feita via Calorimetria Exploratória Diferencial, utilizando o equipamento TGA Shimadzu, modelo DSC-60, sob atmosfera de N₂ e taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 550 °C. O caráter amorfo das amostras foi confirmado através dos resultados da Difração de Raios X, coletados pelo difratômetro Bruker, modelo DaVinci, com radiação CuK α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), de 10 a 80°, com tempo de coleta de 1 s e passos a 0,02 °/min.

O espectro de absorção foi obtido por um espectrofotômetro UV- visível Shimadzu UV-2550. A região do infravermelho próximo (NIR) foi investigada por um espectrômetro Bruker MPA.

Para as medidas de emissão utilizou-se um laser semiconductor de 980 nm. O sinal de fotoluminescência foi coletado e disperso por um monocromador DIGIKROM DK480 Czerny-Turner, acoplado a um detector InGaAs e amplificadores Lock-in Stanford Research Systems SR530, para adquirir o sinal na região do infravermelho, e fotomultiplicador, para adquirir o sinal na região do visível.

As curvas de decaimento da emissão dos íons Er³⁺ foram obtidas excitando as amostras com um laser semiconductor modulado a 980 nm e coletado por um osciloscópio digital Minipa MO-2300. A curva representa a média de 128 medidas. Todas as medidas foram executadas em temperatura ambiente.

3.4 ESPALHAMENTO RAMAN INTENSIFICADO POR SUPERFÍCIE (SERS)

3.4.1 Preparação dos vidros 0,95 TeO₂ – 0,045 Sb₂O₃ – 0,005 CuO

Espectros SERS foram realizados a partir do vidro de composição 0,95TeO₂-0,045Sb₂O₃-0,005CuO, preparados como descrito na seção 3.1.1, fundindo-se os precursores a 800 °C por diferentes tempos de fusão, obtendo-se então vidros com (tempo de fusão de 3 minutos) e sem (tempo de fusão de 20 minutos) CuNP, previamente triturado e peneirado, a fim de se obter homogeneidade no tamanho dos grãos do vidro em pó. O vidro $x = 0$ também foi preparado para posterior comparação dos resultados.

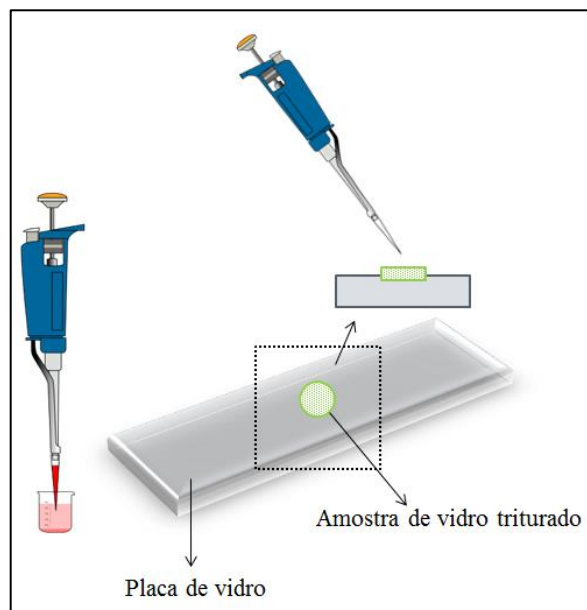
3.4.2 Preparação das soluções de 2,2'-bipiridina e do corante azul do Nilo

Para os testes da atividade SERS foram preparadas soluções $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de 2,2'-bipiridina e do corante azul do Nilo (C₂₀H₂₁N₃O₅S, N°. CAS: 16650-83-2), seguida de sucessivas diluições, resultando em soluções $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de 2,2'-bipiridina; e $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e $1,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ de azul do Nilo. Para todas as soluções aquosas foi usada água deionizada de um sistema de purificação MiliQ, com resistividade de 18,2 MΩ cm.

3.4.3 Aquisição dos espectros SERS da 2,2'-bipiridina e do corante azul do Nilo

O vidro $x = 0,005$ pulverizado, utilizado como substrato SERS, foi depositado em uma placa de vidro de forma que a superfície ficasse o mais plana possível. As soluções foram adicionadas ao substrato e o sistema substrato – solução foi deixado em repouso por cerca de 10 minutos. A Figura 21 mostra um esquema da montagem experimental para aquisição dos espectros SERS.

Figura 21: Montagem experimental para aquisição dos espectros SERS.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

Para aquisição dos espectros foi utilizado um espectrômetro Raman dispersivo Bruker, modelo SENTERRA e radiação excitante de 633 nm para a solução de 2,2'-bipiridina; e 785 nm para a solução de azul do Nilo. As medidas foram realizadas utilizando uma lente objetiva de 50 × de aumento. A potência incidente foi de 10 mW e tempo de aquisição de 60 s para cada espectro.

3.5 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

A partir deste capítulo, faz-se necessário nomear as amostras. As amostras serão nomeadas levando-se em consideração a composição nominal e o tempo de fusão empregado para preparação das amostras. Desta forma, o vidro $0,95\text{TeO}_2 - (0,05 - x)\text{Sb}_2\text{O}_3 - x\text{CuO}$, com $x = 0,005$ e fundido a 3 minutos será nomeado como 05Cu3; já o fundido a 20 minutos será nomeado como 05Cu20. A Tabela 3 relaciona o código das amostras com a composição molar e o tempo de fusão.

Tabela 3: Composição molar, tempo de fusão e o código das amostras vítreas.

Composição	Tempo de Fusão (t_f) (minutos)	Código
0,95 TeO ₂ – 0,02 Sb ₂ O ₃ – 0,03 CuO	3	3Cu3
0,95 TeO ₂ – 0,03 Sb ₂ O ₃ – 0,02 CuO	3	2Cu3
0,95 TeO ₂ – 0,04 Sb ₂ O ₃ – 0,01 CuO	3	1Cu3
0,95 TeO ₂ – 0,045 Sb ₂ O ₃ – 0,005 CuO	3	05Cu3
0,95 TeO ₂ – 0,045 Sb ₂ O ₃ – 0,005 CuO	20	05Cu20
0,95 TeO ₂ – 0,05 Sb ₂ O ₃	3	0Cu3
0,945 TeO ₂ – 0,045 Sb ₂ O ₃ – 0,005 CuO – 0,005 Er ₂ O ₃	3	05Cu3-Er
0,945 TeO ₂ – 0,045 Sb ₂ O ₃ – 0,005 CuO – 0,005 Er ₂ O ₃	20	05Cu20-Er
0,93 TeO ₂ – 0,045 Sb ₂ O ₃ – 0,005 CuO – 0,01 Yb ₂ O ₃ – 0,005 Ce ₂ O ₃ – 0,005 Er ₂ O ₃	3	05Cu3-YCE
0,93 TeO ₂ – 0,045 Sb ₂ O ₃ – 0,005 CuO – 0,01 Yb ₂ O ₃ – 0,005 Ce ₂ O ₃ – 0,005 Er ₂ O ₃	20	05Cu20-YCE

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018

Estes mesmos códigos serão utilizados pelos próximos capítulos, ao longo deste texto, com intuito de facilitar a identificação das amostras. É importante ressaltar que as amostras cujos nomes estão evidenciando a concentração de óxido de cobre da composição vítrea e o tempo de fusão, revelam implicitamente informações sobre a presença ou não de CuNP. Assim, os termos 05 e 3 inseridos nos códigos evidenciam a presença das CuNP na amostra vítrea.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SISTEMA $\text{TeO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$

A seção 4.1 apresenta a caracterização estrutural dos vidros do sistema $0,95 \text{TeO}_2 - (0,05-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{CuO}$. Os vidros ternários $0,95 \text{TeO}_2 - (0,05-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{CuO}$ foram obtidos nas composições molares $x = 0; 0,005; 0,01; 0,02$ e $0,03$. Estes vidros foram preparados conforme descrito no Capítulo 3, seção 3.1.1.

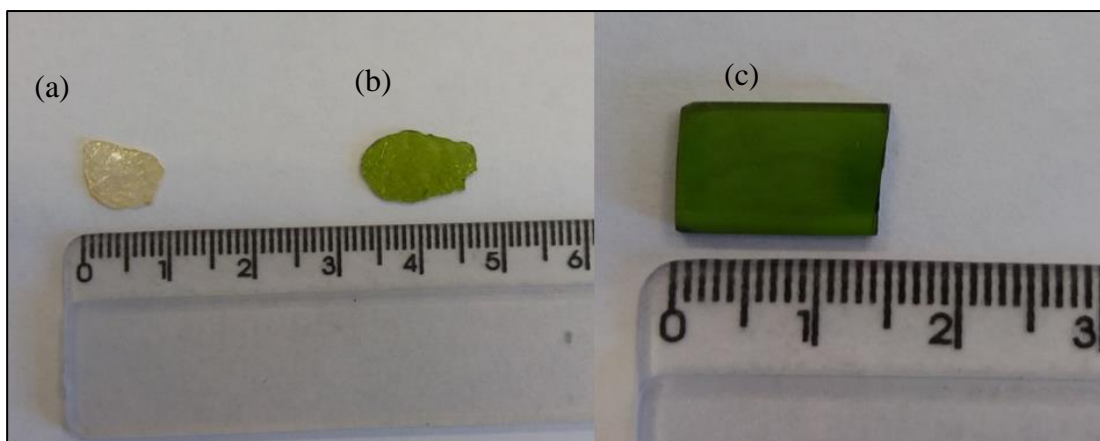
Os vidros apresentaram boa resistência química, não sendo higroscópicos. Além disso, as matrizes se mostraram eficazes na estabilização das nanopartículas de cobre, sendo possível observar os efeitos plasmônicos das CuNP por um intervalo de tempo de aproximadamente 5 meses após a preparação dos vidros.

O estudo da caracterização estrutural será dividido em 3 seções, de acordo com as técnicas de caracterização utilizadas e seus respectivos resultados e discussões. Para a caracterização destes vidros foram utilizadas as técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de raios X por policristais (DRX) e Espectroscopia Raman.

4.1.1 Vidros ternários $0,95 \text{TeO}_2 - (0,05-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{CuO}$

A imagem de alguns vidros do sistema $0,95 \text{TeO}_2 - (0,05-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{CuO}$ está sendo mostrada na Figura 22. A cor destes vidros está relacionada com a presença ou não do óxido de cobre na composição final do vidro. A imagem do bloco preparado também está sendo mostrada na Figura 22.

Figura 22: Imagem de alguns vidros do sistema $0,95 \text{TeO}_2 - (0,05-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{CuO}$: 0Cu_3 (a); 05Cu_3 (b); 05Cu_3 (bloco) (c).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018

O vidro com 0Cu3, vidro de composição binária, é levemente amarelado enquanto vidros contendo óxido de cobre na composição vítrea apresentam coloração verde. A coloração dos vidros ternários está relacionada com a presença de íons Cu^{2+} e Cu^+ em meio à matriz vítrea.

A razão de se utilizar pouca concentração de modificadores de rede vítrea se dá pelo fato de que vidros ricos em Sb_2O_3 (> 20 mol%) são pretos, devido a efeitos eletrônicos relacionados a processos de oxirredução e mudanças na densidade do material, já que partículas de telúrio metálico são formadas. Este não é o objetivo principal do trabalho e, a fim de se evitar efeitos incontroláveis devido à formação de telúrio, optou-se por utilizar pequenas concentrações de óxido de antimônio (MACHADO, 2017).

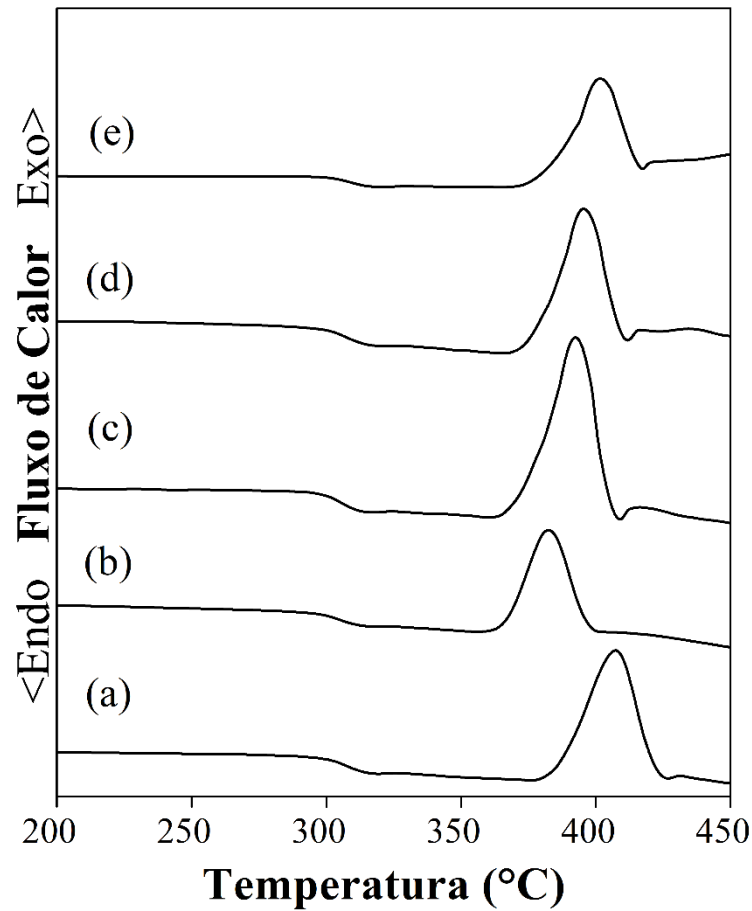
Quando submetidos a tratamento térmico, os vidros escurecem até atingirem a coloração preta. A mudança de coloração está relacionada a efeitos eletrônicos e será discutida nas próximas seções.

4.1.2. Caracterização estrutural dos vidros $0,95\text{TeO}_2-(0,05-x)\text{Sb}_2\text{O}_3-x\text{CuO}$

4.1.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 23 mostra as curvas DSC dos vidros $0,95 \text{TeO}_2 - (0,05-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - x \text{CuO}$. Através da Figura pode-se observar uma região em que ocorre mudança na linha de base da curva DSC, entre 300 e 306 °C, referente ao fenômeno de transição vítrea, além de um pico exotérmico entre 380 e 410 °C, referente ao processo de devitrificação, como será discutido posteriormente.

Figura 23: DSC dos vidros $0,95 \text{ TeO}_2 - (0,05-x) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - x \text{ CuO}$; 0Cu_3 (a), 05Cu_3 (b), 1Cu_3 (c), 2Cu_3 (d) e 3Cu_3 (e).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

A Tabela 4 apresenta as temperaturas características das amostras obtidas: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura do início do processo de cristalização (T_x) e temperatura no ponto máximo do pico de cristalização (T_c). Além disto, o parâmetro de estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$) também está sendo mostrado na Tabela 4. No geral, este parâmetro é utilizado como um parâmetro de estabilidade do líquido super-resfriado frente à devitrificação.

Tabela 4: Parâmetros térmicos dos vidros $0,95 \text{ TeO}_2 - (0,05 - x) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - x \text{ CuO}$

Composição	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT ($T_x - T_g$) (°C)	T_p (°C)
0Cu3	300	379	79	407
05Cu3	300	358	58	383
1Cu3	302	364	62	395
2Cu3	302	367	65	400
3Cu3	306	372	66	406

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

O óxido de telúrio pode ser classificado como formador de vidro condicional, o que significa que, sem a presença de um segundo componente, vidros de óxido de telúrio não são formados. Além disto, o óxido de antimônio é conhecido por sua habilidade de auxiliar na formação vítrea, já que seu alto número de coordenação facilita a interconectividade das cadeias vítreas.

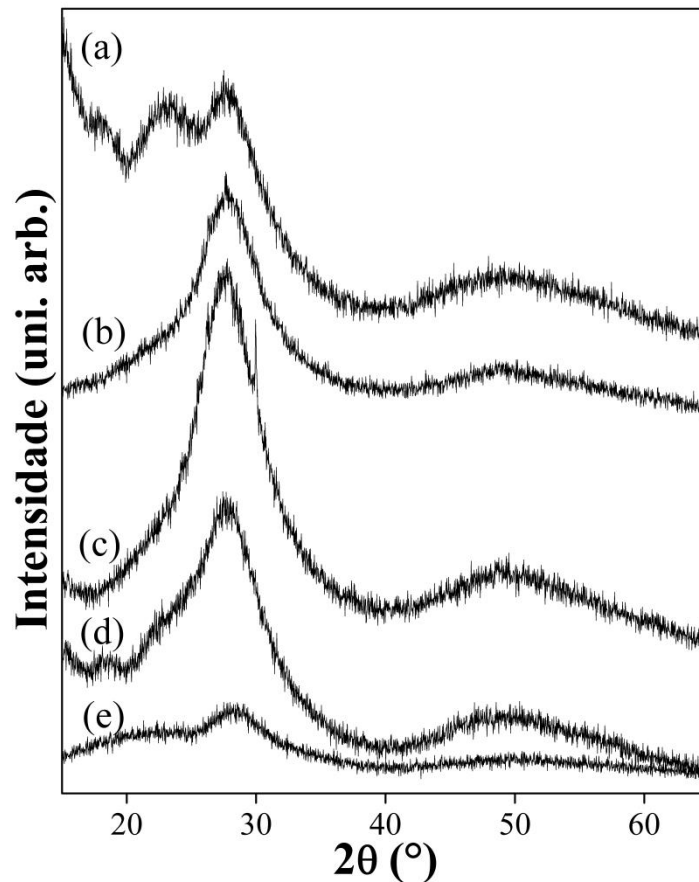
Em alguns trabalhos sobre os vidros de teluritos encontrados na literatura pode-se observar que, no geral, a temperatura de transição vítrea aumenta quando se aumenta a adição de modificador vítrea na composição do material (CHARTON, 2003); (MACHADO, 2017). Isto porque o modificador da rede vítrea aumenta a conectividade da rede amorfa. Assim, durante o resfriamento do líquido as longas cadeias, impedidas de se movimentarem livremente ficam “aprisionadas” na estrutura do líquido super-resfriado, refletindo maiores valores de T_g . Os óxidos de antimônio e cobre são conhecidos por serem amplamente utilizados como modificadores da rede vítrea, inclusive grandes quantidades destes óxidos são adicionados à composição final dos materiais (CHARTON, 2003); (MACHADO, 2017); (PAUL, 2000); (KHATTAK, 2004).

Pelos resultados obtidos, mostrados na Figura 23 e na Tabela 4, para os vidros preparados podemos observar que a temperatura do início do processo de cristalização diminui consideravelmente com a inclusão de CuO. A diminuição da temperatura de devitrificação pode estar relacionada à propriedade nucleadora das CuNP presentes na amostra. No entanto, os valores de ΔT aumentam com a inclusão do excesso de íons Cu^{2+} na rede vítrea, estabilizando a estrutura amorfa frente à devitrificação, acarretando, além disso, um leve aumento de T_g (de 300 para 306 °C).

4.1.2.2 Difração de raios X por policristais (DRX)

O caráter amorfo dos vidros $0,95 \text{ TeO}_2 - (0,05-x) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - x \text{ CuO}$ foi confirmado por medidas de Difração de raios-X. A Figura 24 mostra os difratogramas dos vidros obtidos. Em todos os difratogramas observa-se o halo amorfo característico das amostras.

Figura 24: Difratogramas dos vidros $0,95 \text{ TeO}_2 - (0,05-x) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - x \text{ CuO}$: 0Cu3 (a), 05Cu3 (b), 1Cu3 (c), 2Cu3 (d) e 3Cu3 (e).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018

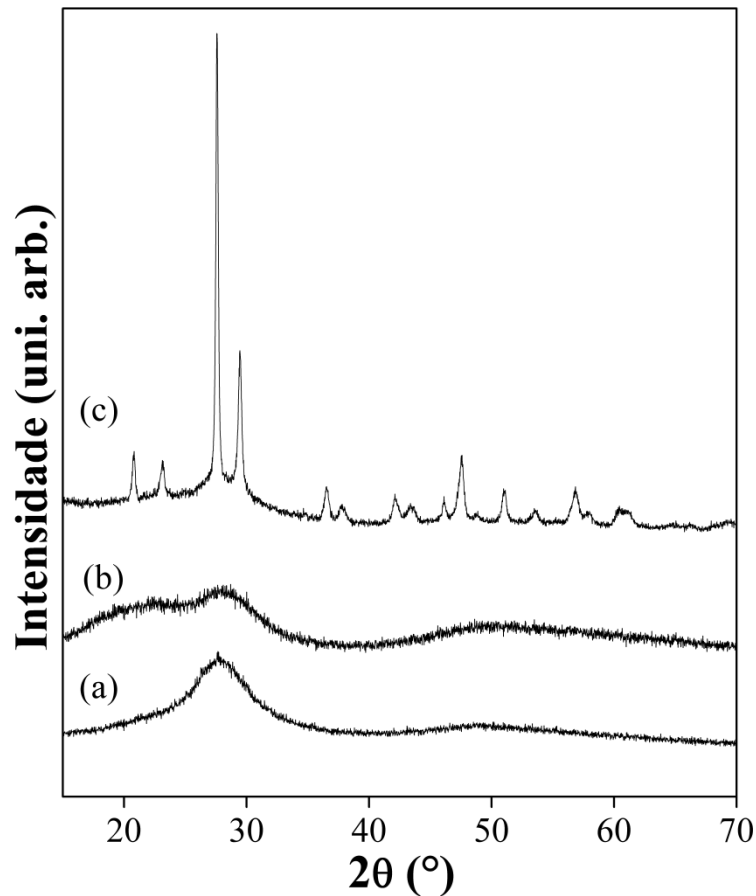
Nos difratogramas das amostras 0Cu3 (a), 05Cu3 (b), 2Cu3 (d) e 3Cu3 (e) nenhum pico de difração considerável pode ser observado. No entanto, para a amostra, 1Cu3 (c), além do halo amorfo, há a presença de um pico de difração em 30° , pouco intenso, não descaracterizando a natureza amorfa do material. O pico de difração foi comparado com o banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS #33-011) (AGHDAM, 2013) e está associado à fase cristalina do óxido de antimônio Sb_6O_{13} , sistema cúbico com parâmetro de rede $a = b = c = 10,303 \text{ \AA}$ e grupo espacial $Fd-3m: 2$. Esta fase é

descrita como uma estrutura polimérica de unidades SbO_x . A fórmula da fase cristalina Sb_6O_{13} pode ser representada por $[\text{Sb}_2^{3+}\text{Sb}_4^{5+}\text{O}_{13}]$ ou $(\text{Sb}_2\text{O}_{4,35})$, estrutura constituída por diferentes sítios de coordenação que envolvem as espécies Sb^{3+} e Sb^{5+} (INOUE, 2000).

A presença da fase cristalina Sb_6O_{13} em meio à matriz vítrea confirma o processo de oxidação $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+} + 2e^-$ durante a fusão dos precursores em $800\text{ }^\circ\text{C}$, levando ao processo de redução dos íons Cu^{2+} e promovendo a formação das nanopartículas de cobre em meio à matriz vítrea: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$. Como as CuNP são formadas em $800\text{ }^\circ\text{C}$, o controle do tempo de fusão é de fundamental importância a fim de evitar que processos de reoxidação e consequente solubilização dos íons cobre pela matriz vítrea ocorram.

Para se estudar a dependência da formação das CuNP com o tempo de fusão empregado durante a produção do vidro, uma amostra de composição nominal $x = 0,005$ foi preparada fundindo-se os óxidos precursores a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos. A Figura 25 mostra o padrão de difração de raios X para esta amostra (Figura 25 (b)). Além disso, o vidro 05Cu3 (Figura 25 (a)) foi submetido ao procedimento de devitrificação via tratamento térmico por 180 minutos, a fim de se conhecer a estrutura dos vidros, obtendo-se então a vitrocerâmica 05Cu3TT, cujo difratograma está sendo mostrado na Figura 25 (c).

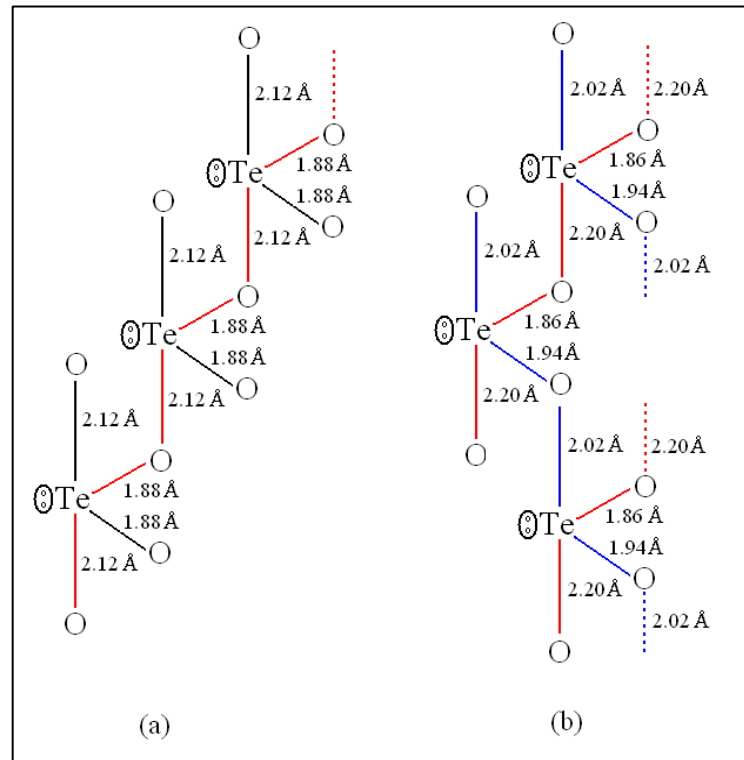
Figura 25: Difratoograma dos vidros 05Cu3 (a), 05Cu20 e da vitrocerâmica 05CuTT.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018

O difratograma da Figura 25 (b), vidro preparado utilizando-se maior tempo de fusão (20 minutos), mostra o halo amorfo característico de amostras vítreas. Já o difratograma 25 (c), vitrocerâmica 05Cu3TT, pode ser atribuído ao da fase metaestável do óxido de telúrio, γ -TeO₂ (JCPDS #52 – 0795) (TATAR, 2009); (CHAMPARNAUD-MESJARD, 2000). Esta fase cristalina é constituída por cadeias altamente simétricas de unidades TeO₄ (NOGUERA, 2003); (CHAMPARNAUD-MESJARD, 2000), em contraste com as cadeias assimétricas que constituem a fase α do óxido de telúrio, que promovem um caráter *quasi*-molecular à rede (anisotropia da distribuição eletrônica nos grupos TeO₄), usado como precursor na preparação do vidro. A Figura 26 apresenta as diferenças das estruturas das cadeias formadoras das fases α e γ – TeO₂.

Figura 26: Estruturas das cadeias formadoras das fases α (a) e γ - TeO_2 (b).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, ADAPTADO DE MACHADO, 2014.

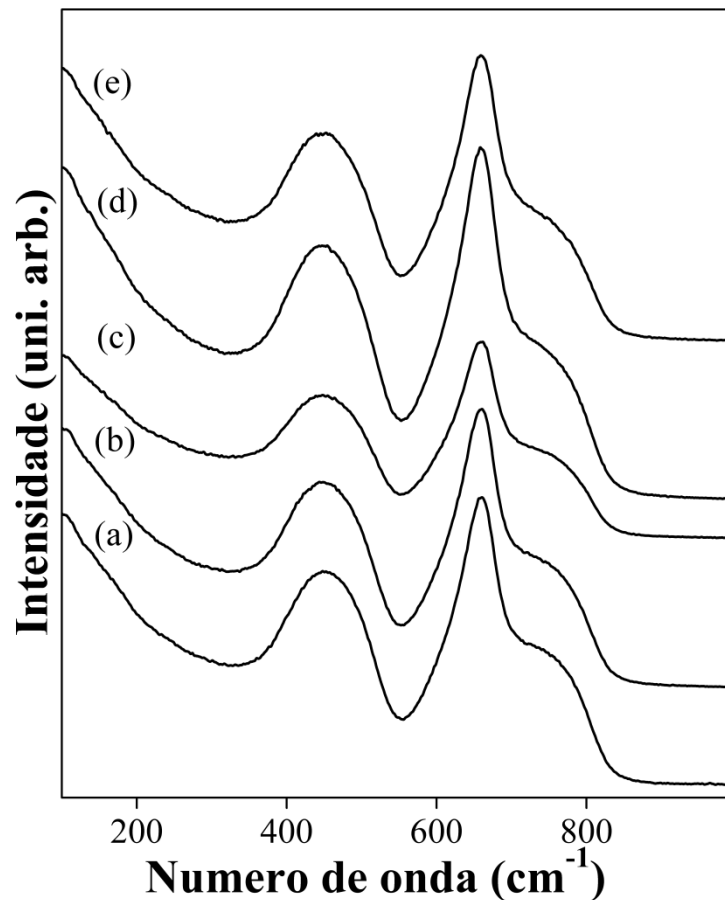
Desta forma, espera-se que a estrutura a curto alcance das unidades TeO_4 formadoras do vidro $0,95 \text{ TeO}_2 - 0,045 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 0,005 \text{ CuO}$ seja semelhante à fase γ - TeO_2 . Além disso, o processo de formação das cadeias de unidades TeO_4 , longas e simétricas, durante a fusão é dependente do tempo de fusão, uma vez que esta estrutura difere da fase cristalina do precursor α - TeO_2 e as mudanças de fase ocorrem no líquido altamente viscoso.

Um comportamento interessante dos vidros do sistema $\text{TeO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ é o escurecimento da amostra quando submetido a aquecimento por tempos prolongados. Este comportamento já foi estudado em detalhes e é atribuído ao processo de oxirredução (MACHADO, 2017). Como as reações redox que ocorrem durante a produção dos vidros envolvem formação de compósitos vidro-metal, é de se esperar que haja mudanças na densidade do material produzido. Assim, o escurecimento do vidro 05Cu3, quando submetido a aquecimento, está associado a efeitos eletrônicos causados pela interface metal-vidro.

4.1.2.3 Espectroscopia Raman

A Figura 27 mostra os espectros Raman dos vidros $0,95 \text{ TeO}_2 - (0,05-x) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - x \text{ CuO}$. O típico alargamento das bandas vibracionais, característico de sistemas vítreos evidencia o caráter amorfo das amostras.

Figura 27: Espectros Raman dos vidros $0,95 \text{ TeO}_2 - (0,05-x) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - x \text{ CuO}$; 0Cu_3 (a), $0,5\text{Cu}_3$ (b), 1Cu_3 (c), 2Cu_3 (d) e 3Cu_3 (e).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018

Espectros Raman de vidros de teluritos são bem reportados na literatura (MACHADO, 2017); (NOGUERA, 2003); (CHARTON, 2003). As cadeias formadoras dos vidros de teluritos são constituídas por unidades estruturais TeO_4 e TeO_3 . O processo de evolução estrutural $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_3$, com o aumento da concentração de modificadores na composição vítrea, envolvendo mudanças no número de coordenação dos átomos de telúrio, que passa de 4 para 3, também é bastante conhecido. Vale lembrar que o óxido de telúrio é classificado como formador condicional de vidros, isto porque, o processo de vitrificação só

ocorre na presença de um modificador da rede vítrea, mesmo em quantidades pequenas. Esta evolução estrutural característica de vidros de teluritos pode ser claramente observada via espectroscopias Raman e Infravermelha (IV), pela redistribuição das intensidades das bandas relacionadas às estruturas TeO_4 e TeO_3 nos espectros IV e Raman.

O perfil espectral consiste na presença de três principais bandas largas, devido ao caráter amorfo das amostras, localizadas em torno de 450, 660 e 750 cm^{-1} . A intensa banda em 660 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico (ν_{ass}) das ligações Te-O-Te das unidades TeO_4 , trigonal bipiramidal (tbp), enquanto que o ombro observado em torno de 750 cm^{-1} é assinalado como o estiramento simétrico (ν_{sim}) das ligações terminais Te-O, formadoras das unidades TeO_3 de geometria trigonal piramidal (tp) (NOGUERA, 2003). Já a banda centrada em 450 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento vibracional simétrico das ligações Te-O-Te, Te-O-Cu e /ou Te-O-Sb (NOGUERA, 2003); (SILVA, 2001); (KHATTAK, 2004).

Embora seja conhecido o aumento da intensidade da banda em 450 cm^{-1} com o progressivo aumento de modificador da rede vítrea, não se observam mudanças significativas na intensidade dessas bandas. Este comportamento está associado à pequena quantidade de modificadores de rede vítrea, CuO e Sb_2O_3 , nos vidros estudados.

4.2 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DO VIDRO 05Cu3

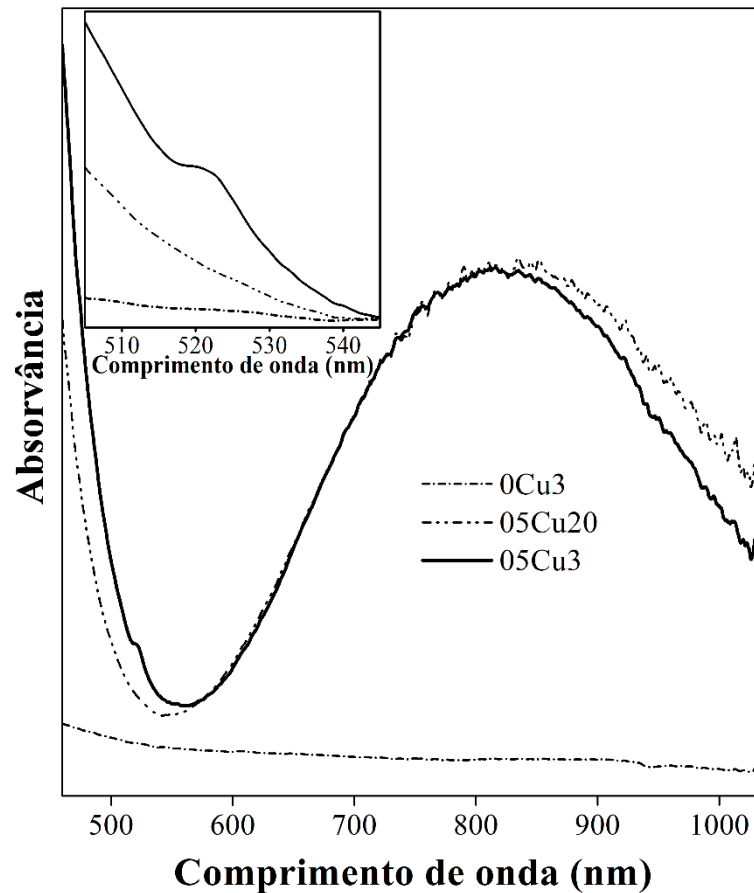
Esta seção consiste no estudo óptico do vidro 05Cu3, a fim de se investigar a formação de nanoestruturas de cobre (CuNP) em meio à matriz vítrea, através da rota redox do óxido de antimônio quando aquecido. A caracterização óptica se deu via Espectroscopia UV-visível, através de bandas de absorção do plasmon de superfície localizado (banda LSPR), além de imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), que evidenciam a formação de clusters metálicos.

A influência do tempo de fusão na formação das CuNP também estará sendo evidenciada. Os vidros foram preparados conforme descrito na seção 3.2.1.

4.2.1 ESPECTROSCOPIA UV-visível

Os espectros de absorbância dos vidros 0Cu3, 05Cu3 e 05Cu20 estão sendo mostrados na Figura 28. É importante lembrar que as amostras foram preparadas de acordo com a seção 3.2.1, com tempos de fusão de 3 e 20 minutos e ambas recozidas por 180 minutos. A região entre 510 e 530 nm está colocada em evidência na figura.

Figura 28: Espectros de absorvância dos vidros 0Cu3, 05Cu3 e 05Cu20

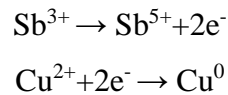


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018

Como observado na Figura 22, seção 4.1, vidros contendo CuO na composição molar apresentam coloração verde. Assim, a intensa banda de absorção em 820 nm pode estar relacionada com a cor verde aparente dos vidros, intrinsecamente associada com a presença de espécies iônicas de cobre em meio à matriz vítrea (RICE, 2011) (PASTORIZA-SANTOS, 2009) (YIN, 2005). Sabe-se que os íons Cu^{2+} e Cu^+ formam complexos de cores azul e verde, respectivamente. Já os vidros binários $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ são levemente amarelados (MACHADO, 2014). Desta forma, quando íons Cu^{2+} e Cu^+ são incorporados à rede amorfa, os vidros apresentam a coloração verde.

É conhecido que, quando o óxido de antimônio é submetido ao aquecimento acima de 500 °C, transições de fases cristalinas do óxido de antimônio ocorrem simultaneamente ao processo de oxidação do átomo de antimônio, que passa do estado de oxidação 3+ para o estado 5+. Esta oxidação característica durante as transformações de fase cristalinas leva à possibilidade de obtenção de materiais nanoestruturados (MACHADO 2014); (FRANCO, 2015); (FRANCO, 2015); (MACHADO, 2017). Durante a fusão dos materiais precursores em

800 °C, a transição de fase cristalina $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ ocorre e a oxidação das espécies de Sb leva à reação de redução de metais presentes na composição do vidro, formando nanopartículas de cobre, conforme evidenciado pela equação abaixo:



Na Figura 28, uma banda em 520 nm pode ser claramente observada no espectro do vidro 05Cu3 enquanto que nos espectros dos demais vidros (0Cu3 e 05Cu20) esta mesma banda está ausente. Esta banda, colocada em evidência na figura, é atribuída ao fenômeno de ressonância do plasmon de superfície localizado (banda LSPR) das CuNP. Devido à presença da banda de absorção em 820 nm, que encobre a “cauda” da banda LSPR, além da banda LSPR em vidros, no geral, ser pouco intensa, não é possível obter informações sobre a distribuição de tamanho das nanopartículas de cobre.

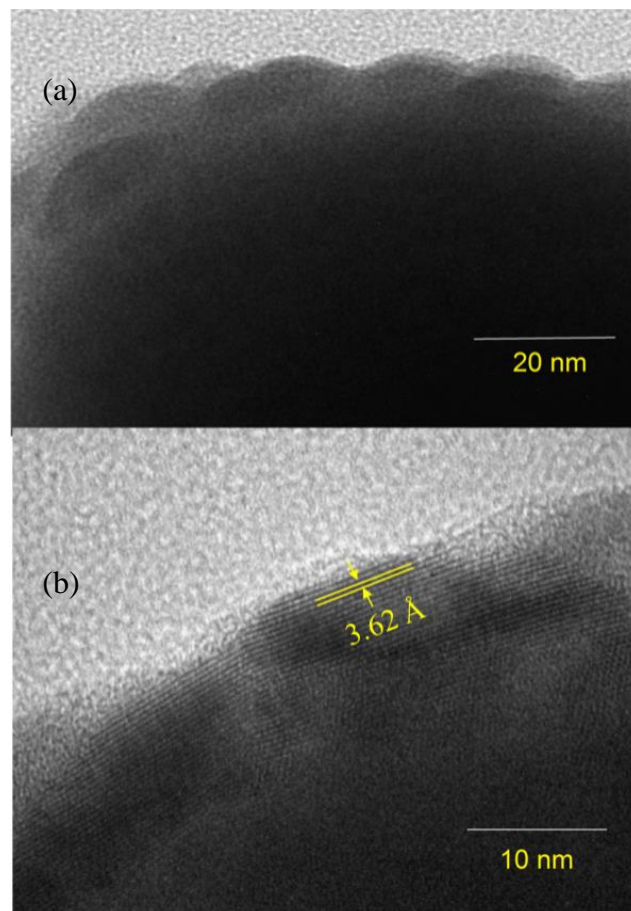
A diferença entre as duas amostras contendo cobre na composição da matriz vítrea está no tempo de fusão dos materiais precursores. O vidro preparado em 3 minutos apresenta CuNP enquanto que no vidro preparado em 20 minutos estas nanoestruturas estão ausentes. Esta ausência está relacionada com processos de reoxidação dos átomos de cobre, já que a atmosfera dentro do forno contém oxigênio. Além disso, maiores tempos de fusão permitem maior mobilidade das moléculas, o que promove a ressolubilização das nanopartículas metálicas e, portanto, facilitando o processo de reoxidação, corroborando a importância do tempo de fusão no processo de obtenção de vidros contendo nanoestruturas metálicas.

Este resultado revela um campo de pesquisa ainda pouco explorado. Isto porque, na maioria dos trabalhos encontrados na literatura, a obtenção de nanopartículas se dá através de longos processos de tratamento térmico, realizados após a preparação do vidro. Além disso, estes trabalhos exploram bastante a obtenção de nanopartículas de prata e ouro, já que o cobre se oxida facilmente quando exposto a condições atmosféricas. Este resultado evidencia novas formas de controle na formação de nanopartículas metálicas em meio à matriz vítrea, uma vez que a escolha da temperatura, adequada para que a transição de fase cristalina $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$, e o tempo de fusão são cruciais na obtenção de materiais nanoestruturados.

4.2.2 IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

Através da caracterização óptica tem-se apenas uma indicação sobre a possível morfologia das CuNP sintetizadas. Para uma confirmação da morfologia e do tamanho é necessário a utilização de técnicas de microscopia eletrônica. A Figura 29 mostra a imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do vidro 05Cu3.

Figura 29: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do vidro 05Cu3.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

Na micrografia apresentada na Figura 29 (a) é possível observar a formação de cluster de nanopartículas de aproximadamente 20 nm, corroborando os resultados obtidos pela banda LSPR na Figura 28. De fato, a reação de oxirredução que ocorre durante a preparação do vidro se deu de forma satisfatória e a micrografia revela o alto rendimento de nanoestruturas formadas em determinada fração da amostra vítrea analisada.

A Figura 29 (b) mostra a micrografia de alta resolução do vidro 05Cu3, em que é possível observar os planos atômicos das nanopartículas. A distância média entre estes planos

é de 3,62 Å. Esta distância está em acordo com nanocristais de cobre, da fase cristalina cúbica (ICSD #52256), parâmetros de rede $a = b = c = 3.615$ Å e grupo espacial $Fm-3m$ (YIN, 2005). A imagem das nanopartículas corrobora os resultados da espectroscopia UV-vis e evidencia, mais uma vez, a possibilidade de formação *in situ* das nanopartículas de cobre, sem a necessidade de tratamentos pós-produção dos vidros.

Quanto à distribuição de tamanhos das nanopartículas, através das imagens também não é possível garantir informações precisas acerca da distribuição de tamanhos da CuNP, isto porque a matriz vítrea é escura e fotossensível, o que dificulta a captura das imagens via TEM. Além disso, a proximidade entre as nanopartículas indica que poderá haver possíveis acoplamentos do campo elétrico gerado pela ressonância dos elétrons livres das nanopartículas de cobre, o que possibilita a excitação do plasmon de superfície localizado com laser de diferentes comprimentos de onda.

Estas propriedades ópticas dos vidros dopados com nanopartículas de cobre leva a possibilidade de aplicação direta em processos de intensificação da fluorescência de íons terras raras (SEF) e do sinal Raman (SERS).

4.3 SISTEMA $\text{TeO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{Er}_2\text{O}_3$

A seção 4.3 destina-se a estudar os efeitos plasmônicos das nanopartículas de cobre na luminescência dos íons érbio, presentes na matriz vítrea. Uma investigação detalhada das emissões na região do infravermelho próximo (Near-IR) dos íons Er^{3+} revelou o acoplamento efetivo entre as CuNP e íons Er^{3+} (CuNP: Er^{3+}).

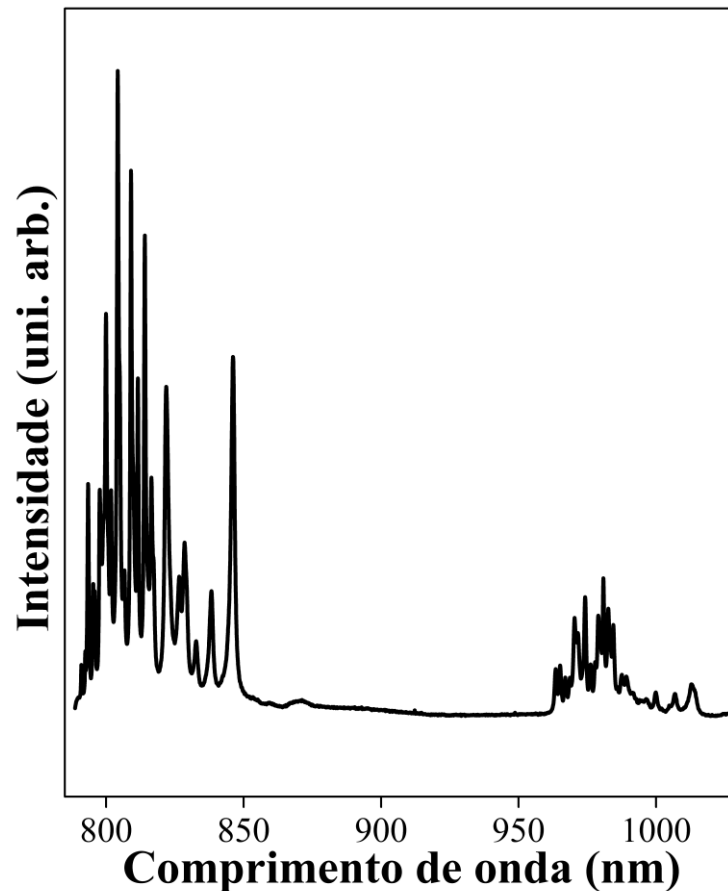
Os vidros foram preparados conforme descrito na seção 3.3.1. Para se obter o espectro de emissão, escolheu-se o comprimento de onda de excitação em 785 nm. Apesar de não excitar diretamente nenhum subsistema eletrônico dos íons érbio, a radiação excitante foi apropriada para modificar a população de níveis eletrônicos específicos, o que levou à excitação do plasmon de superfície das CuNP através de processos de transferência de energia. Desta forma, os processos de transferência de energia laser – Er^{3+} , laser – CuNP e CuNP – Er^{3+} foram estudados.

A atividade SEF foi estudada via espectros de fluorescência, através de mapeamentos realizados em fragmentos das amostras de vidros dopados com óxido de érbio. A influência do tempo de exposição ao laser na luminescência dos íons érbio também foi investigada. Além disso, as propriedades não lineares dos vidros de teluritos ficaram evidenciadas através das transições vibrônicas dos íons érbio.

4.3.1 Caracterização espectroscópica do óxido de érbio

O estudo espectroscópico do óxido de érbio se deu a partir da obtenção do espectro de Fluorescência do óxido de érbio, utilizando um espectrômetro Raman dispersivo com radiação excitante em 785 nm. A Figura 30 mostra o espectro de fluorescência do Er_2O_3 .

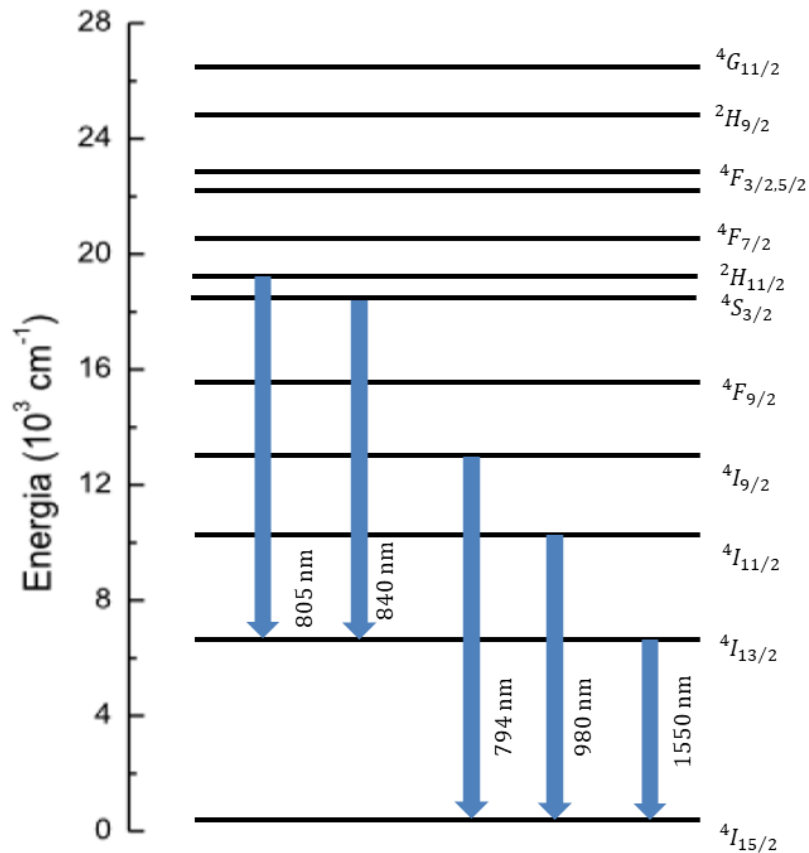
Figura 30: Espectro de Fluorescência do Er_2O_3 ; $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

O espectro de fluorescência do óxido de érbio apresenta picos de emissão específicos correspondentes às transições $f - f$, características de íons terras raras. As subcamadas $4f$ dos íons TR^{3+} encontram-se fortemente blindados pelas subcamadas $5s$ e $5p$. Este efeito de blindagem reduz o efeito da interação do ambiente químico com os níveis de energia dos íons terras raras, resultando em bandas finas de fluorescência (DIEKE, 1968).

Observa-se na Figura 30 a presença de um conjunto de picos em torno de 794 e 805 nm, atribuídos à transição eletrônica ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, respectivamente. Já os picos observados em 840 nm são atribuídos à transição ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$. Em 980 nm observa-se os picos de emissão referentes à transição ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. (JABA, 2009). A figura 31 apresenta o diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} , que relaciona as principais transições eletrônicas no infravermelho próximo, estudadas neste trabalho, quando o óxido de érbio é excitado com radiação em 785 nm.

Figura 31: Diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} 

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

Nas próximas seções, a influência do acoplamento CuNP: Er sobre as emissões dos íons érbio serão estudadas. Deve-se ressaltar que a caracterização espectroscópica do óxido de érbio permite identificar as principais emissões dos íons Er^{3+} na região do infravermelho próximo do espectro eletromagnético com elevada resolução.

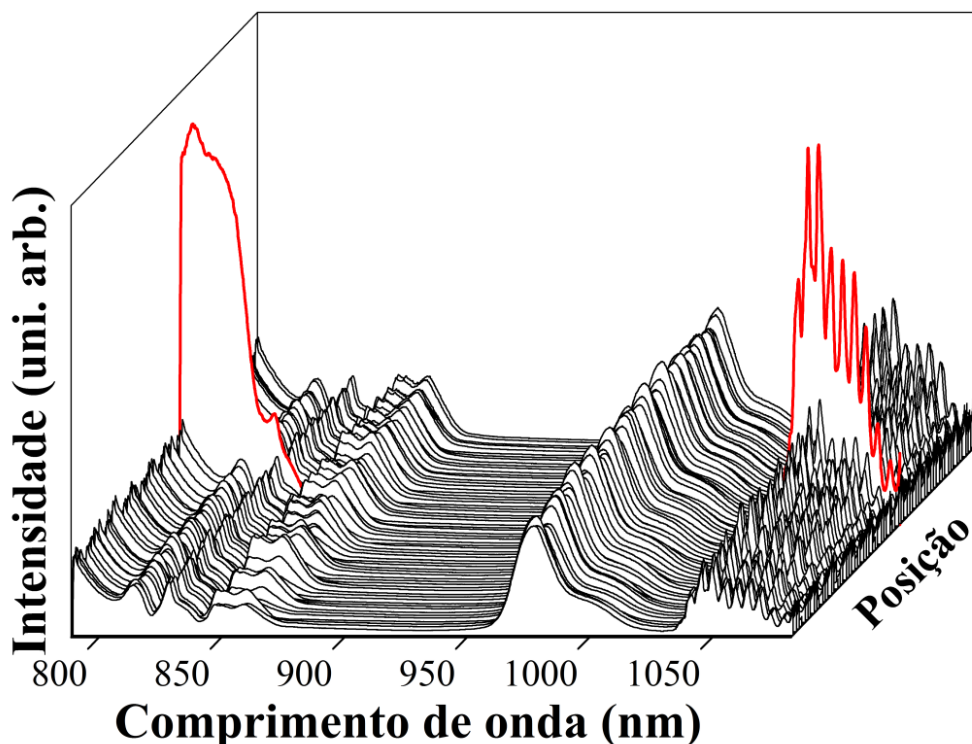
Este estudo é de grande importância na atribuição das transições eletrônicas do íon Er^{3+} em meio à matriz vítrea, já que vidros dopados com óxido de érbio são amplamente empregados para confecção de dispositivos fotônicos e aplicados em telecomunicação. A banda de emissão em 1550 nm ($4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$) está contida na terceira janela óptica do espectro eletromagnético, região espectral de menor atenuação para fibras ópticas, justificando seu emprego na construção de amplificadores ópticos à fibra. No entanto, como o espectro de emissão estudado neste trabalho foi coletado por um espectrômetro Raman, o comportamento desta banda não pode ser monitorado devido a condições experimentais. O equipamento utilizado permite a detecção de comprimento de onda absoluto em até *ca.* 1090 nm (frequência

absoluta do espalhamento em 3500 cm^{-1}). Nada além deste comprimento de onda pode ser detectado, inclusive a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, em 1550 nm .

4.3.2 Mapeamento dos vidros de teluritos dopados com íons Er^{3+}

A produção de vidros contendo CuNP envolveu tempos de fusão bem curtos, a fim de se evitar perdas de massa por volatilização do Sb_2O_3 e reoxidação das CuNP. Assim, é de se esperar que as CuNP estejam distribuídas de forma randômica em meio a matriz vítrea. Em busca de maiores informações a respeito da distribuição das CuNP, através de seus efeitos plasmônicos na intensificação do sinal de fluorescência dos íons érbio, foi realizado um mapeamento da atividade SEF em fragmentos do vidro 05Cu3-Er. O mapeamento de fluorescência da região entre 800 e 820 nm (equivalente à banda centrada em 450 cm^{-1}) na Figura 32 representa uma variação da informação espectral para 150 pontos diferentes da amostra 05Cu3-Er, separados por uma distância em torno de $250\text{ }\mu\text{m}$.

Figura 32: Mapeamento da atividade SEF no vidro 05Cu3.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

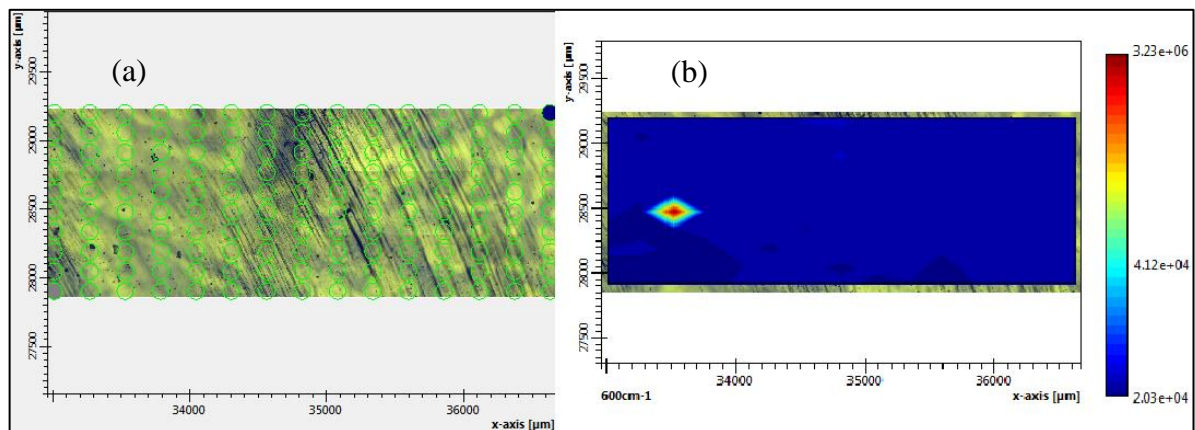
Analisando-se os aspectos gerais espectro a espectro da Figura 32, observa-se pequenas variações na intensidade das bandas de fluorescência em $\sim 840\text{ nm}$ e 980 nm . Estas

variações podem estar relacionadas com irregularidades na superfície do fragmento do vidro analisado, que gera flutuações no foco da lente de aumento utilizada para realização das medidas. Para todos os espectros, na região entre 800 e 830 nm, com exceção do espectro colocado em evidência em vermelho, somente os três modos vibracionais referentes à matriz vítrea de óxido de telúrio são observados. Na região compreendida entre 1030 e 1080 nm é possível observar uma banda de emissão com estrutura vibrônica, as quais estão associadas com modos vibracionais do óxido de érbio, que será discutido posteriormente. As estruturas vibrônicas exibem picos separados em 41 cm^{-1} .

De todos os pontos analisados, apenas um espectro apresenta um perfil espectral diferente dos demais. Neste espectro, além das bandas em 840 e 980 nm, é possível observar as bandas de emissão em 794 e 805 nm. Além disso, a estrutura vibrônica possui intensidade bastante superior às dos demais espectros. Este resultado indica a contribuição das nanopartículas de cobre na emissão dos íons érbio, além de revelar informações sobre a distribuição aleatória das CuNP ao longo da matriz. Além disso, uma das características das nanoestruturas de cobre é sua resistência à migração iônica (BHANUSHALI, 2015.), o que faz com que haja acumulação de íons em uma determinada fração de amostra vítrea, enquanto em outras frações da mesma amostra, estas mesmas nanoestruturas estão ausentes ou em baixíssima concentração.

Este comportamento fica mais bem evidenciado através da Figura 33, referente à imagem óptica do vidro 05Cu3-Er e do mapa construído a partir da integração da área da banda entre 800 e 820 nm do espectro de fluorescência.

Figura 33: Imagem do vidro 05Cu3-Er (a) e imagem da contribuição da área espectral entre 800 e 820 nm do espectro de fluorescência (b)



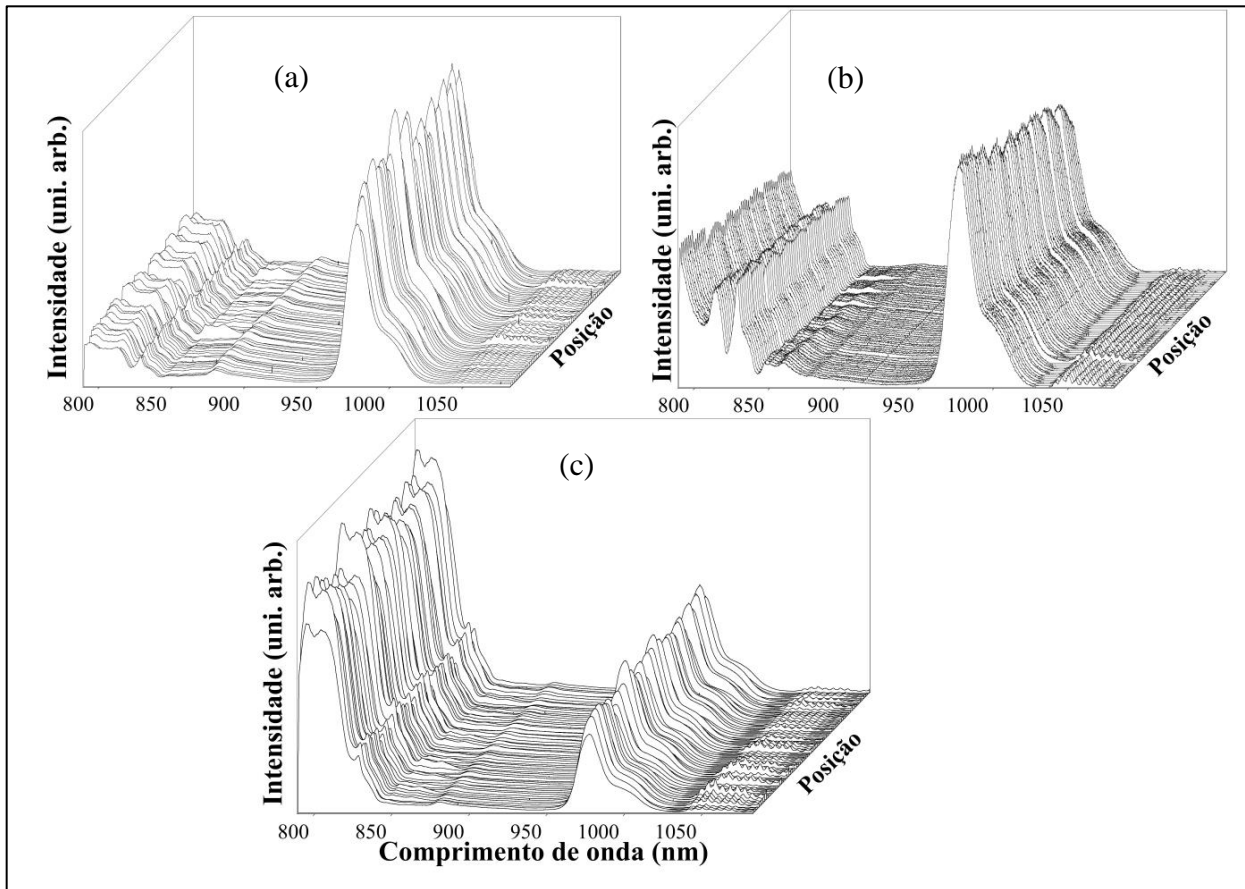
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

A imagem da Figura 33 (a) é referente a uma área de 7 mm^2 da amostra do vidro 05Cu3-Er. Cada ponto desta imagem se relaciona a cada espectro da Figura 32. A interpretação qualitativa da imagem do mapeamento do espectro de fluorescência reflete a distribuição aleatória das CuNP ao longo da amostra, já que apresenta diferentes comportamentos espectroscópicos em relação às intensidades da transição eletrônica relacionada à fluorescência do íon Er^{3+} . Numericamente, pela área da banda calculada pelo equipamento, os espectros apresentam pontos em que a intensidade da área integrada é da ordem de grandeza de 10^6 (em vermelho) e pontos com menor intensidade, na ordem de grandeza de 10^4 (em azul). Assim, podemos afirmar que há a concentração de nanopartículas em uma região específica do vidro, responsável pela intensificação do sinal de fluorescência do íon Er^{3+} e regiões com baixa concentração de CuNP, onde são obtidos espectros de menor intensidade.

Relacionando as figuras 32 e 33 (b), pode-se identificar os efeitos plasmônicos das CuNP na fluorescência dos íons Er^{3+} e, ainda, obter indícios da localização destas nanoestruturas no fragmento de vidro analisado. Assim, um novo mapeamento foi realizado a fim de se conhecer o comportamento espectroscópico local em torno do ponto mais intenso observado na Figura 33 (b). O foco do laser foi reposicionado e foi mapeada uma área de aproximadamente 0.20 mm^2 .

A Figura 34 mostra então o novo mapeamento realizado e representa a variação de informação espectral de 64 pontos diferentes do vidro 05Cu3-Er. A Figura 34 apresenta também os mapeamentos realizados em 64 pontos diferentes nas amostras 0Cu3-Er e 05Cu20-Er para posterior comparação.

Figura 34: Mapeamento da atividade SEF no vidro 0Cu3-Er (a), 05Cu20-Er (b) e 05Cu3-Er (c)



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

Pode-se observar nas Figuras 34 (a), (b) e (c) flutuações nas intensidades das bandas associadas às irregularidades da superfície das amostras analisadas. Nos espectros 34 (a) e (b), na região entre 800 e 830 nm, observa-se as bandas vibracionais características de vidros de teluritos, enquanto que nos espectros da Figura 34 (c) é possível observar a banda de emissão dos íons érbio em 805 nm. Este comportamento, bem como as demais diferenças entre as amostras mapeadas serão discutidos em detalhes na próxima seção.

A baixa homogeneidade do vidro, no que diz respeito à dispersão das CuNP em meio à matriz vítrea, reflete diretamente no efeito final estudado. Ao se comparar a Figura 32 e 34 (c), o mapeamento realizado em uma região de maior concentração de CuNP revelou que estas nanoestruturas estão contribuindo para a fluorescência dos íons Er^{3+} em mais pontos da amostra, o que justifica a investigação mais cuidadosa realizada, com o intuito de identificar e analisar as frações de amostra ricas em CuNP e sua influência na emissão dos íons érbio. Quando o plasmon de ressonância das CuNP é excitado, pode ocorrer o processo de transferência de energia das CuNP para os íons érbio, conhecido como efeito antena, que no

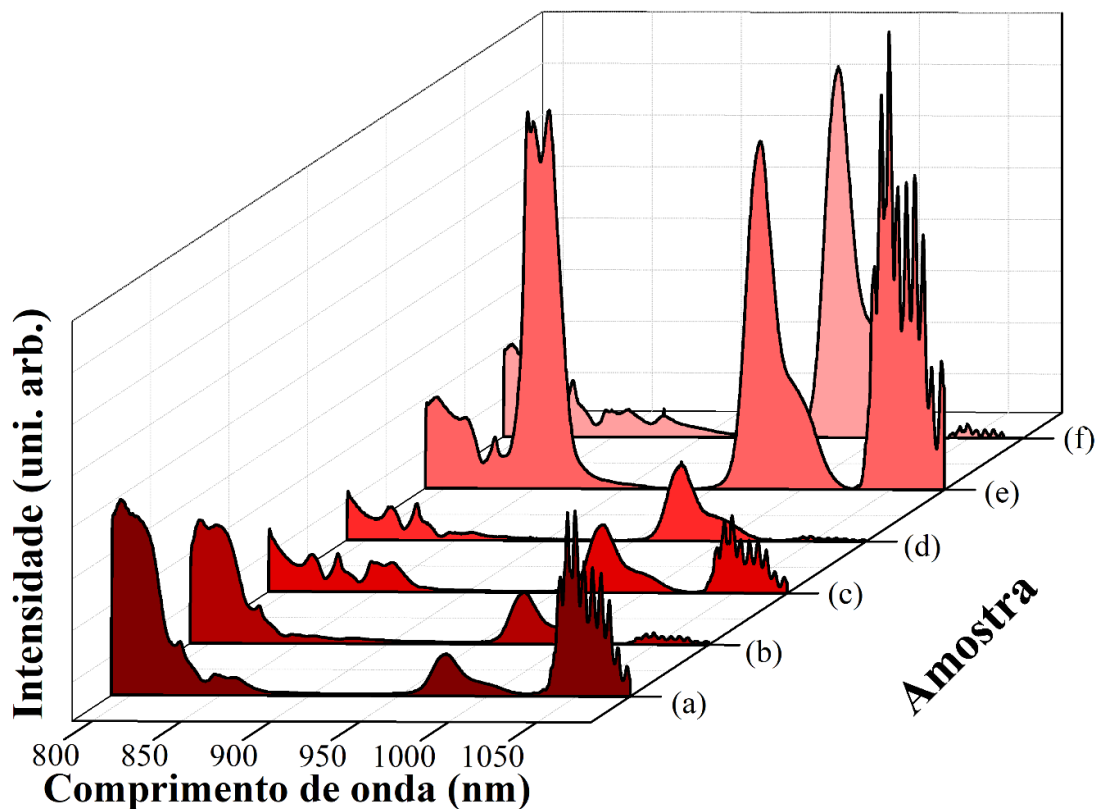
caso de nanoestruturas é denominado efeito nanoantena. Além disso, a excitação do modo LSPR das nanopartículas de cobre modifica o campo elétrico em torno destas nanoestruturas, o que promove os processos de intensificação das emissões dos íons Er^{3+} .

4.3.3 Caracterização espectroscópica dos vidros de teluritos dopados com íons Er^{3+}

Analisada qualitativamente a homogeneidade das amostras, será analisada a partir deste momento os aspectos da emissão dos íons érbio. A Figura 35 apresenta os espectros de fluorescência dos vidros 05Cu-Er, com e sem nanopartículas de cobre, dependendo do tempo de fusão empregado durante a produção do vidro de 3 ou 20 minutos, respectivamente.

Além disso, o espectro de fluorescência do vidro 0Cu3-Er está sendo mostrado a fim de estudar a influência do óxido de cobre presente na matriz vítrea na luminescência dos íons érbio. Os espectros mostrados foram coletados em diferentes tempos de exposição da amostra ao laser, 10 e 100s. Os espectros foram normalizados pelo modo vibracional característico dos vidros de telurito em 830 nm (660 cm^{-1}).

Figura 35: Espectro de Fluorescência dos vidros 05Cu3-Er; 10s (a), 05Cu3-Er; 100s (b), 05Cu20-Er; 10s (c), 05Cu20-Er; 100s (d), 0Cu3-Er; 10s (e) e 0Cu3-Er; 100s (f)



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

Devido ao caráter amorfo das amostras, as bandas largas observadas nos espectros 35 (a – f) sobrepõem os picos de emissão dos íons érbio. No entanto, pode-se fazer associações das bandas observadas na Figura 35 com a atribuição dos picos de emissão do óxido de érbio, estudada na seção 7.1.

Na região entre 1030 e 1080 nm, em todos os espectros está presente o padrão de franjas finas referente às transições vibrônicas dos íons érbio, cuja atribuição será feita posteriormente. A radiação excitante em 785 nm não excita diretamente nenhum subsistema eletrônico do íon érbio o que leva ao processo de excitação térmica do subsistema vibracional destes íons, confinando a energia térmica nos graus de liberdade vibracionais e aumentando a probabilidade de ocorrência de transições vibrônicas. De fato, o espaçamento entre as finas franjas do padrão vibrônico coincide com a energia de fônon do óxido de érbio de 41 cm^{-1} (BLOOR, 1970); (BLOOR, 1972). O fato de poderem ser observadas estas transições vibrônicas está associado às condições experimentais utilizadas na coleta dos espectros. Como as medidas de fluorescência foram obtidas a partir de um espectrômetro Raman, o detector possui sensibilidade suficiente para detectar fenômenos de baixa probabilidade como as transições vibrônicas.

As transições ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ em 840 nm e ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em 980 nm podem ser observadas em todos os espectros de fluorescência da Figura 35. Estas transições são fortemente afetadas pelo ambiente químico em torno dos íons Er^{3+} . Isto porque os íons Cu^{2+} e Cu^+ apresentam forte absorção entre 800 e 900 nm, o que induz a supressão do sinal da transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (840 nm) e ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (980 nm), já que a energia que seria emitida a partir destas transições é absorvida pela matriz vítrea rica em óxido de cobre. Assim, as diferenças significantes nas intensidades destas bandas nas Figuras 35 (a) e (c) quando comparadas com a Figura 35 (e), vidro sem óxido de cobre, se deve a esta absorção de energia pelos íons cobre, contribuindo para a transição $d - d$, observada na Figura 28, vista na seção 4.2.

Na Figura 35 (c – d), vidros sem CuNP, observa-se a supressão da fluorescência referente à transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (805 nm) devido ao rápido decaimento não radiativo associado ao ambiente químico em torno dos íons érbio, uma vez que a matriz a base de óxidos favorece as emissões multifônon. Para estas amostras, como já mencionado, somente os modos vibracionais do TeO_2 são observados.

Além da natureza química da matriz vítrea, outro fator importante para a fluorescência dos íons Er^{3+} é o tempo de exposição da amostra à radiação excitante. Em todos os espectros, maiores tempos de exposição interferem fortemente nas transições eletrônicas.

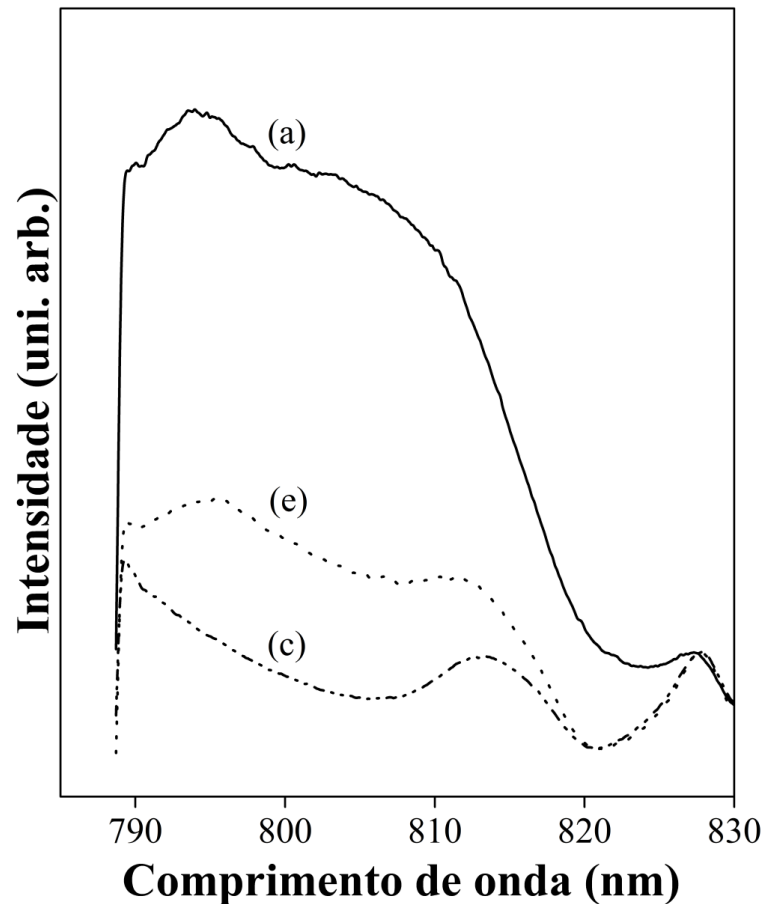
Assim, pode-se observar uma significativa diferença nas intensidades relativas dos picos de emissão entre os espectros 35 (a), (c) e (e), amostras expostas ao laser por 10 s; e os espectros 35 (b), (d) e (f), amostras expostas por 100 s.

Como pode ser observada, a intensidade relativa de todas as emissões se tornam menores quando maiores tempos de acumulação e, portanto, maiores tempos de exposição ao laser, são empregados. A incidência da radiação excitante na superfície da amostra leva ao aquecimento do vidro, favorecendo o processo de decaimento não radiativo dos íons érbio. O aquecimento da amostra muda a distribuição da população dos níveis de energia do érbio e apenas a transição mais provável e menos afetada pelo ambiente químico da matriz vítrea, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (980 nm), isto é, transição com tempo de vida alto o suficiente, pode ser observada. De fato, esta banda em 980 nm está presente em todos os espectros e não é substancialmente afetada pelo tempo de incidência ao laser, o que indica o forte acoplamento entre a energia vibracional da matriz vítrea (energia de fônon do vidro) e a energia eletrônica da emissão $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Assim sendo, as transições vibrônicas podem estar relacionadas como continuações vibrônicas de longa duração das linhas $^4I_{11/2}$, sendo importante ressaltar que os efeitos plasmônicos das CuNP promovem intensificação do sinal desta transição vibrônica.

A presença das nanoestruturas em meio à matriz vítrea e seu acoplamento com os íons terras raras (CuNP: TR^{3+}) depende significativamente da distância nanoantena-emissor. Este acoplamento produz mudanças nas regras de seleção das transições eletrônicas, pois a modificação no dipolo elétrico em torno das nanopartículas leva a mudanças da degenerescência dos níveis Stark do íon TR^{3+} , o que influencia diretamente na intensificação ou supressão da intensidade das transições eletrônicas (RIVERA, 2012). No caso dos espectros da Figura 35, observa-se claramente o efeito da presença das nanopartículas. Analisando-se os vidros 05Cu3-Er, vidros contendo nanopartículas, é possível observar a banda de emissão em 805 nm, referente a transição eletrônica $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, enquanto que nos vidros 35 (c – d) a transição $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ é suprimida por decaimento multifônon, favorecido pelo ambiente químico da matriz vítrea a base de óxido, como discutido anteriormente.

Apesar de os espectros 35 (a), (c) e (e) terem sido obtidos sob mesmas condições de acumulação e potência, pode-se observar notável diferença na intensidade da banda em 805 nm e está sendo mostrada na Figura 36.

Figura 36: Espectro de Fluorescência dos vidros 05Cu3-Er; 10s (a), 05Cu20-Er; 10s (c) e 0Cu3-Er; 10s (e).

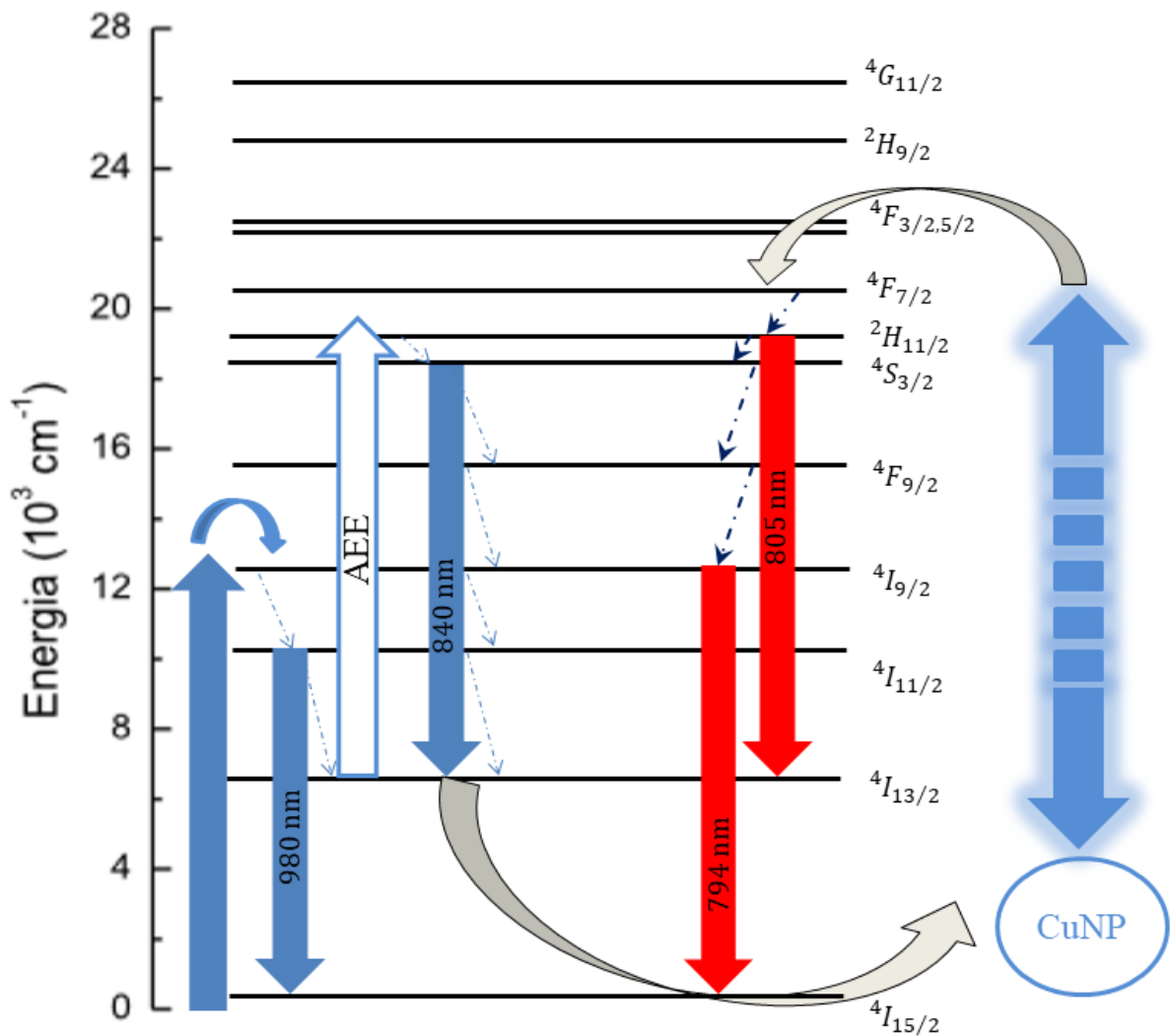


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

Como pode ser visto, a banda referente a transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ em 805 nm exibe melhoria do sinal de fluorescência do vidro 05Cu3-Er e está relacionada com a formação de cluster de CuNP bem como, ao acoplamento efetivo CuNP: Er³⁺. Apesar de as CuNP contribuir para a intensificação da transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (805 nm), ao expor a amostra 05Cu3-Er por maior tempo ao laser incidente, verifica-se uma pequena diminuição da intensidade da banda em questão (Figura 35 (b)) e que pode ser atribuído ao aquecimento da amostra pela ação do laser, que estimula o processo de decaimento não radiativo.

Para uma melhor compreensão dos processos que estão ocorrendo, a interação geral radiação – íons érbio – CuNP está sendo demonstrada na Figura 37 em um diagrama de nível de energia onde os caminhos de transferência de energia estão sendo propostos.

Figura 37: Diagrama de níveis de energia dos íons érbio em vidros de teluritos dopados com CuNP



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

Os processos de transferência de energia podem ser discutidos a partir de três acoplamentos distintos: (I) radiação excitante e íons érbio; (II) íons érbio e CuNP (Er: CuNP) e (III) acoplamento CuNP e íons érbio (CuNP: Er).

Conforme indicado na Figura 37, quando um fóton da radiação excitante incide na superfície do vidro, ocorre a transferência de energia para o nível $^4I_{9/2}$ e as posteriores relaxações não radiativas para os níveis $^4I_{11/2}$ seguida da transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (980 nm), justificando então, a presença desta banda em todos os espectros da Figura 35, e para o nível $^4I_{13/2}$.

Quando um segundo fóton incide na amostra, os elétrons ainda presentes no nível $^4I_{13/2}$ são excitados (absorção do estado excitado, AEE), alcançando os níveis metaestáveis acima do nível $^4F_{7/2}$. Como estes níveis tem baixo tempo de vida, a transição radiativa até o

nível fundamental é pouco provável. Assim, a energia é dissipada por decaimento multifônon até o nível $^4I_{15/2}$, além da emissão $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (840 nm). Esta energia dissipada é então absorvida pelas nanopartículas de cobre, excitando o modo de ressonância do plasmon de superfície localizado, o que leva ao acoplamento Er: CuNP.

A excitação do modo LSPR das CuNP promove o aumento da população do estado $^4F_{7/2}$ via transferência de energia. Aqui, dois processos podem ocorrer: o decaimento não radiativo até o nível $^2H_{11/2}$ seguido da emissão em 805 nm, transição $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$; e, decaimentos não radiativos para os níveis $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$, com subsequente emissão em 794 nm, referente a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. O acoplamento CuNP: Er ainda promove a intensificação das bandas em 794 e 805 nm, além da intensificação dos picos das transições vibrônicas.

A distribuição heterogênea de tamanhos das CuNP sustenta algumas hipóteses de mecanismos de excitação do plasmon de superfície das nanopartículas metálicas: 1) a radiação excitante em ressonância com o plasmon de superfície das CuNP; 2) transferência de energia via acoplamento Er³⁺: CuNP, em que a energia dissipada após o processo de absorção de estado excitado é então convertida em calor (efeito Joule) e utilizada para excitar o plasmon de superfície das CuNP. Assim, o melhoramento do sinal de fluorescência dos íons érbio é de natureza plasmônica e demonstra o acoplamento efetivo entre as nanoestruturas e íons érbio.

4.4 SISTEMA $\text{TeO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$

Nesta seção, foram investigados os efeitos das nanopartículas de cobre na intensificação das emissões no infravermelho em vidros de teluritos co-dopados com os íons terras raras $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ sob excitação de laser diodo de 980 nm. A contribuição dos íons Yb^{3+} e Ce^{3+} na luminescência dos íons érbio também está sendo discutida.

Os vidros de composição nominal $0.93 \text{ TeO}_2 - 0.045 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 0.005 \text{ CuO} - 0.01 \text{ Yb}_2\text{O}_3 - 0.005 \text{ Ce}_2\text{O}_3 - 0.005 \text{ Er}_2\text{O}_3$ foram preparados como descrito na seção 3.3.3 e caracterizado por calorimetria diferencial exploratória (DSC) e difração de raios X (DRX), discutidos na Seção 4.1. A presença das nanopartículas de cobre foi confirmada via espectroscopia UV – visível e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), discutidos na seção 4.2.

Os vidros também foram submetidos à investigação óptica através dos espectros de absorção e luminescência, emissão de conversão ascendente e medidas de tempo de vida de luminescência. Mais uma vez, a eficácia da ressonância do plasmon de superfície localizado (LSPR) das nanopartículas de cobre acoplado aos íons terras raras promoveu um melhoramento do sinal de luminescência no infravermelho de 47%. Além disso, o tempo de vida do nível eletrônico $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons érbio ($^4\text{I}_{13/2}$: Er) aumentou em cerca de 50% nas amostras contendo CuNP, o que revela a possibilidade de aplicação dos vidros de teluritos contendo CuNP co-dopados com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ na construção de dispositivos ópticos.

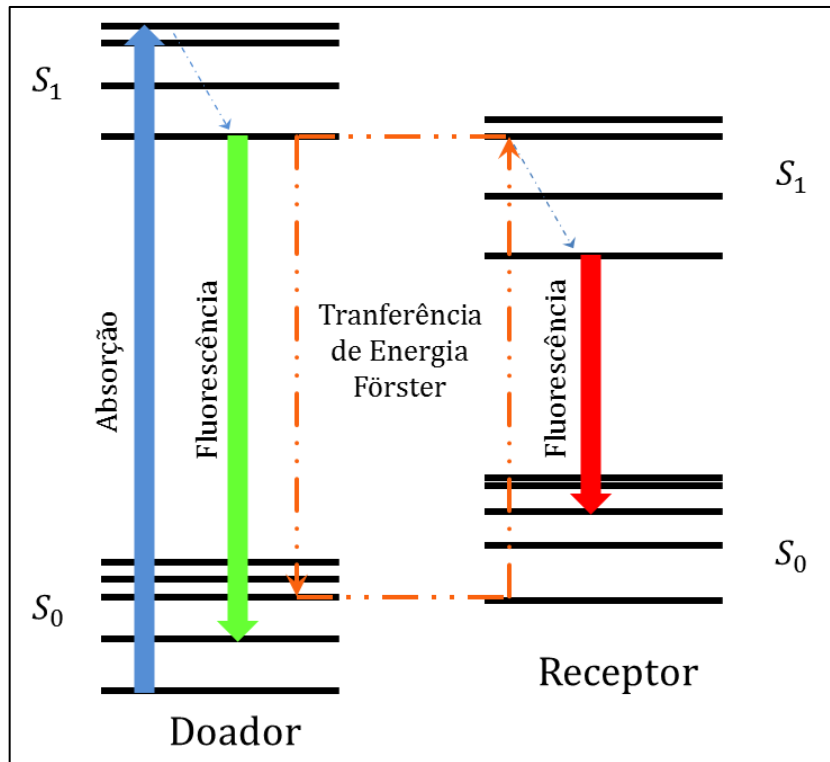
4.4.1 Estudo óptico dos vidros $\text{TeO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$

Como já dito, a banda de emissão em ~ 1550 nm tem sido muito estudada em sistema contendo íons érbio devido a sua aplicabilidade em sistemas de telecomunicação. Desta forma, neste capítulo será investigada a influência das CuNP em vidros de teluritos dopados com íons Er^{3+} na transição $\text{Er}^{3+}: ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, em 1550 nm. Além dos íons érbio, mais dois íons terras raras, Ce^{3+} e Yb^{3+} , foram adicionados à composição vítrea devido aos seus efeitos peculiares causados, influenciando diretamente na eficiência da emissão em 1550 nm quando interagem com os íons Er^{3+} .

Os íons Yb^{3+} são bem conhecidos como ativador da transição Er: $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, pois a alta seção de choque dos íons doadores (Yb^{3+}) em torno de 980 nm favorece o mecanismo de transferência de energia Förster para os íons aceitadores (Er^{3+}). O mecanismo de transferência de energia de Förster descreve a transferência de energia entre duas espécies químicas sensíveis

a luz, fluoróforos, como os íons terras raras (SOUZA, 2012). A Figura 38 mostra um diagrama de Jablonski genérico que esquematiza o processo de transferência de energia Förster.

Figura 38: Diagrama de transferência de energia Förster



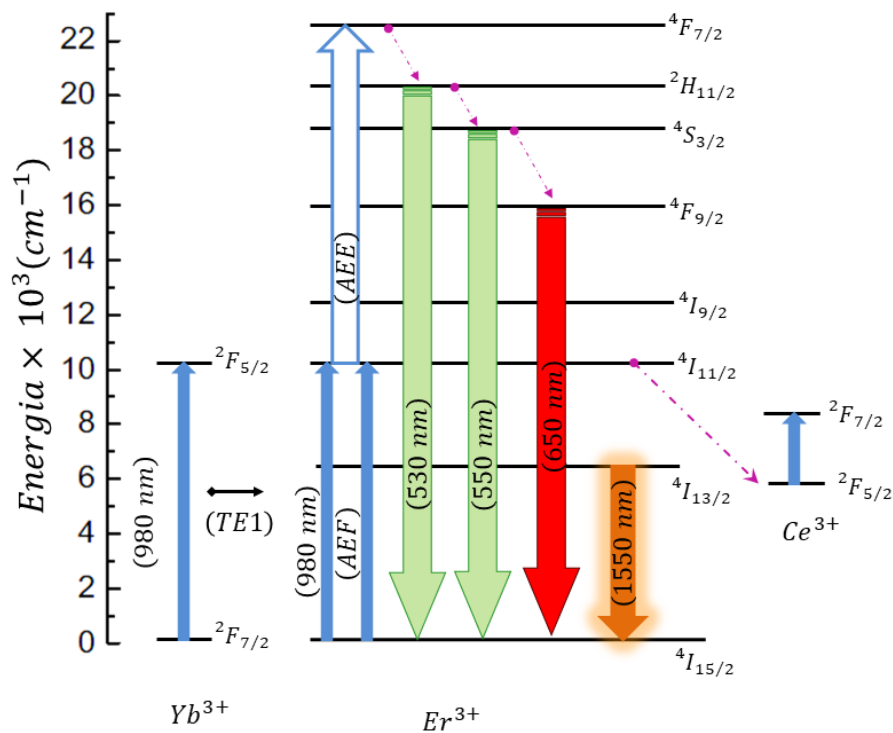
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, ADAPTADO DE HARRIS 2010.

Neste processo, representado no diagrama acima, um fluoróforo doador, inicialmente no estado excitado pode transferir energia, uma espécie de fóton virtual, que pode ser absorvido por outro fluoróforo, um receptor, através de um acoplamento do tipo dipolo – dipolo não radiativo. Esta transferência de energia é inversamente proporcional à sexta potência da distância entre fluoróforos doador e receptor, fazendo com que este processo seja extremamente sensível a pequenas mudanças na distância (HARRIS, 2010)

A transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ favorece o processo de conversão ascendente na região do visível dos íons érbio, o que diminui a eficiência da emissão em 1550 nm. Para que haja supressão do processo de conversão ascendente, é necessário reduzir o tempo de vida do nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ e então obter rápida transição não radiativa do nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ para o nível ${}^4\text{I}_{13/2}$. Uma forma de acelerar o processo de relaxação não radiativa da transição ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ é a co-dopagem com íons Ce^{3+} . Íons Ce^{3+} fazem os estados excitados ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2}$ e ${}^4\text{I}_{11/2}$ decaírem mais rápido, evitando conversão ascendente de energia, favorecendo a emissão ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, em 1550 nm. Os íons Ce^{3+} permitem o processo de transferência de energia $\text{Er } {}^4\text{I}_{11/2} + \text{Ce } {}^2\text{F}_{7/2}$

→ Er $^4I_{13/2}$ + Ce $^2F_{5/2}$, que redistribui a população dos níveis de energia e confina a energia no nível intermediário $^4I_{13/2}$, seguida da transição Er: $^4I_{13/2}$ → $^4I_{15/2}$. De maneira geral, os processos de transferência de energia podem ser sumarizados através do diagrama de energia mostrado na Figura 39.

Figura 39: Diagrama de energia de um sistema tridopado Yb/Ce/Er genérico



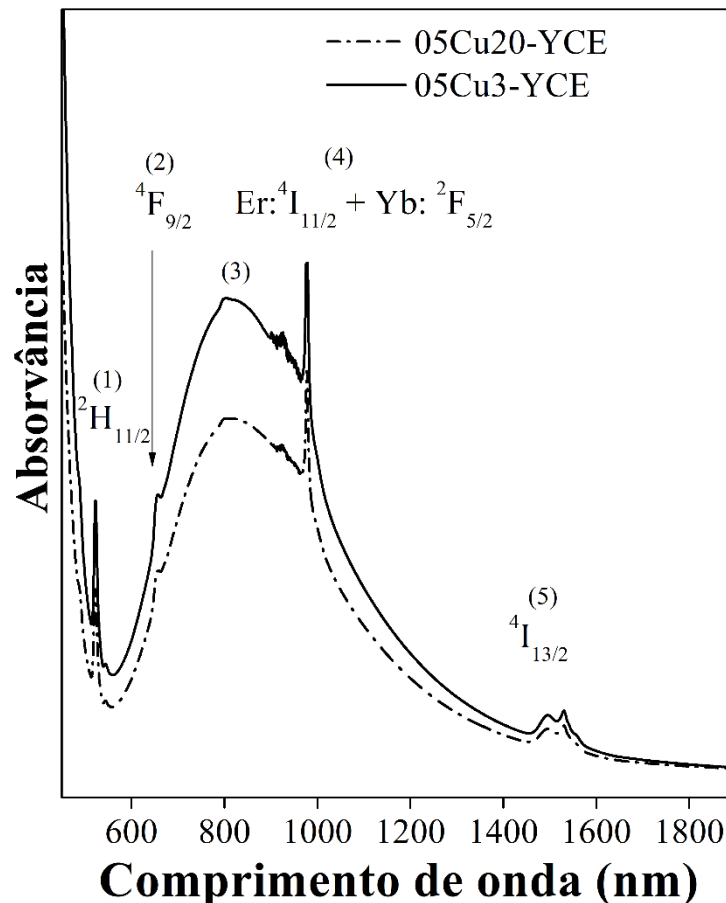
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, ADAPTADO DE HUANG, 2016.

Pelo diagrama, pode-se observar como os íons Yb^{3+} e Ce^{3+} contribuem para a eficiência da transição em 1550 nm: a incidência do laser de 980 nm excita os íons Yb^{3+} e a absorção $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ ocorre seguida do decaimento radiativo $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$. Aqui, o primeiro processo de transferência de energia ocorre e um processo de dois fótons, incidência do laser e o processo conhecido como absorção do estado fundamental (AEF), culminam com a excitação dos íons Er^{3+} até o nível $^4I_{11/2}$. Quando um terceiro fóton incide, o processo de excitação de estado excitado (AEE) até os níveis metaestáveis, $^4F_{7/2}$ e mais elevados, ocorre e sucessivos decaimentos não radiativos ocorrem seguidos das conhecidas transições dos íons érbio, $^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, em 530 nm, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, em 550 nm e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, em 650 nm.

Neste momento, a presença dos íons Ce^{3+} absorve a energia que seria dissipada através de decaimentos não radiativos para os níveis $^4\text{I}_{9/2}$ e $^4\text{I}_{11/2}$, para que a sua transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ ocorra. Esta absorção de energia pelos íons cério evita o decaimento não radiativo do nível $^4\text{I}_{13/2}$ para o nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} , aumentando a eficiência da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, em 1550 nm.

As medidas de absorção óptica dos vidros $0.93 \text{ TeO}_2 - 0.045 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 0.005 \text{ CuO} - 0.01 \text{ Yb}_2\text{O}_3 - 0.005 \text{ Ce}_2\text{O}_3 - 0.005 \text{ Er}_2\text{O}_3$ com e sem nanopartículas de cobre (05Cu3-YCE e 05Cu20-YCE, respectivamente) estão sendo mostradas na Figura 40.

Figura 40: Espectro de absorvância das amostras 05Cu20-YCE e 05Cu3-YCE



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

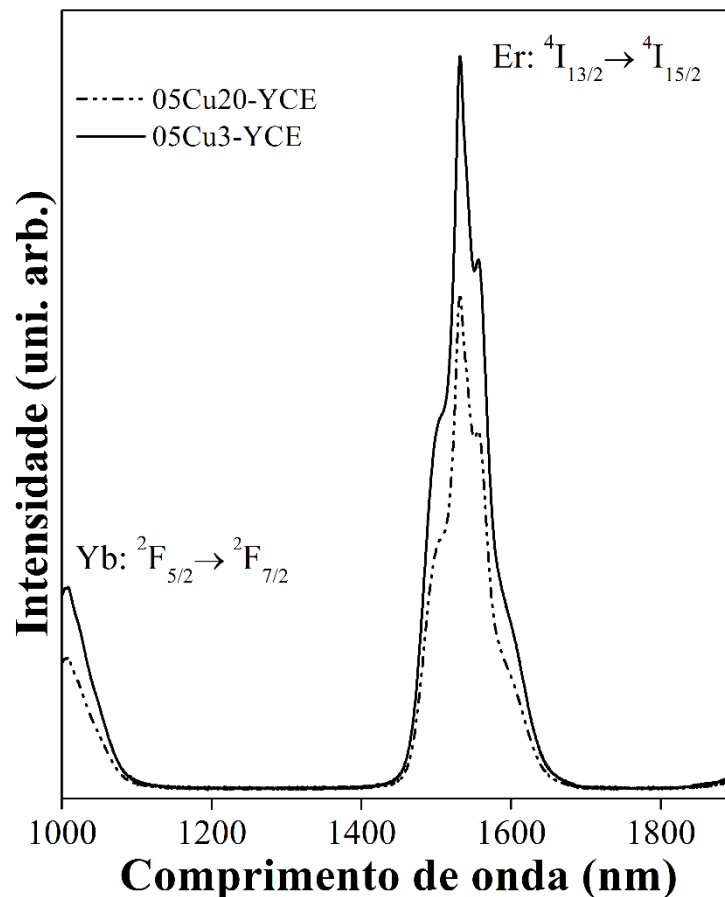
Através do espectro de absorção óptica, pode-se afirmar que os íons terras raras foram incorporados na forma trivalente, já que apresenta picos característicos de absorção destes íons trivalentes. A banda larga em torno de 850 nm (Figura 40 (3)) está relacionada com a absorção intrínseca de espécies de cobre (Cu^+ e Cu^{2+}) incorporadas à matriz vítrea e que não

foram reduzidas a Cu^0 . Devido às intensas absorções dos íons terras raras, não é possível observar a banda LSPR das CuNP em torno de 520 nm. No entanto, como visto na seção 4.2, esta banda está presente nos vidros preparados com tempo de fusão de 3 minutos, contendo então, nanopartículas de cobre.

Outros picos de absorção são observados na Figura 40: o pico centrado em 522 nm pode ser assinalado como a transição $\text{Er}: {}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$; o pico em 656 nm é referente a transição eletrônica $\text{Er}: {}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$; por fim, o pico em 1550 nm é atribuído à absorção $\text{Er}: {}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$. A banda em 980 nm é atribuída à sobreposição de duas transições eletrônicas: $\text{Er}: {}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ e $\text{Yb}: {}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$.

Os espectros de emissão na região do infravermelho das amostras 05Cu20-YCE e 05Cu3-YCE estão sendo mostrados na Figura 41. As amostras foram excitadas em 980 nm. Foram realizadas seis medidas, em diferentes pontos de cada amostra e o espectro mostrado é a média dos seis espectros obtidos para cada amostra.

Figura 41: Espectro de emissão das amostras 05Cu20-YCE e 05Cu3-YCE; $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$.



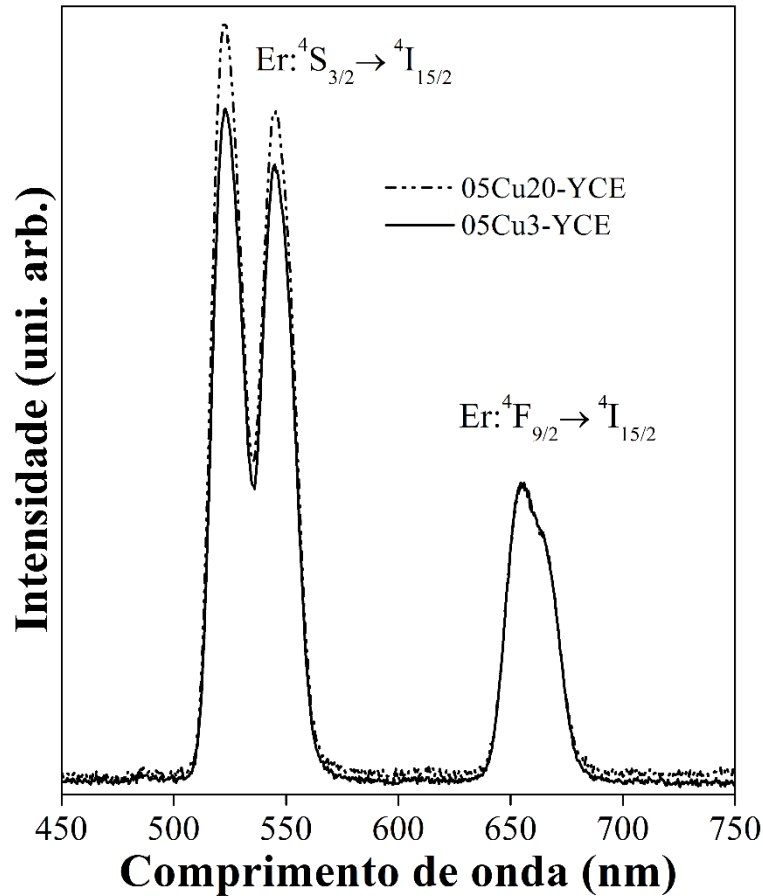
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

Nos espectros, observam-se duas emissões no infravermelho: 980 e 1540 nm. Estas bandas podem ser atribuídas a transições dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} , respectivamente. Sob excitação a 980 nm, duas absorções de estado fundamental (AEF) ocorrem: $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ e $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$. A partir de então, o processo de transferência de energia Förster ocorre devido à sobreposição da emissão dos íons itérbio e a seção de choque de absorção dos íons érbio, $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow \text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{11/2}$, o que aumenta a população do nível eletrônico Er: ${}^4\text{I}_{11/2}$. (KASSAB, 2011); (WONGSING, 2012). A emissão em 1550 nm é então alcançada através de um rápido decaimento não radiativo até o nível de energia Er: ${}^4\text{I}_{3/2}$ e o subsequente decaimento radiativo $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. A presença dos íons Ce^{3+} favorece a transição não radiativa $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ através da transferência de energia entre $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow \text{Ce}^{3+}: {}^2\text{F}_{7/2}$. Como resultado, mais íons érbio estarão ocupando o estado de energia Er: ${}^4\text{I}_{3/2}$, contribuindo para a emissão em 1550 nm. Isto ocorre porque, a série de processos de supressão em cascata promovida pelos íons cério não continua no estado ${}^4\text{I}_{3/2}$ dos íons érbio, já que a diferença de energia deste nível até o nível fundamental (cerca de 6600 cm^{-1}) é muito maior que diferença de energia entre os dois níveis dos íons Ce^{3+} (SANI, 2005).

Apesar de ambos os espectros apresentarem o mesmo perfil espectral e terem sido obtidos sob as mesmas condições experimentais, a presença das nanopartículas de cobre na matriz vítrea dopada com íons Yb/Er/Ce promoveu um melhoramento na intensidade da fotoluminescência da emissão em 980 nm dos íons itérbio de 52%, enquanto que para a intensidade de fotoluminescência da emissão em 1550 nm dos íons érbio, este melhoramento foi de 47%. O aumento na intensidade de fotoluminescência observado na Figura 41 pode ser assinalado, mais uma vez, ao acoplamento efetivo entre o campo elétrico local intensificado das CuNP, causado pela ressonância do plasmon de superfície localizado, com os íons érbio.

Os efeitos da CuNP no processo de conversão ascendente dos íons érbio, quando excitados em 980 nm, também foi investigado e está sendo mostrado na Figura 42.

Figura 42: Espectro de conversão ascendente das amostras 05Cu20-YCE e 05Cu3-YCE; $\lambda_{exc} = 980$ nm



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

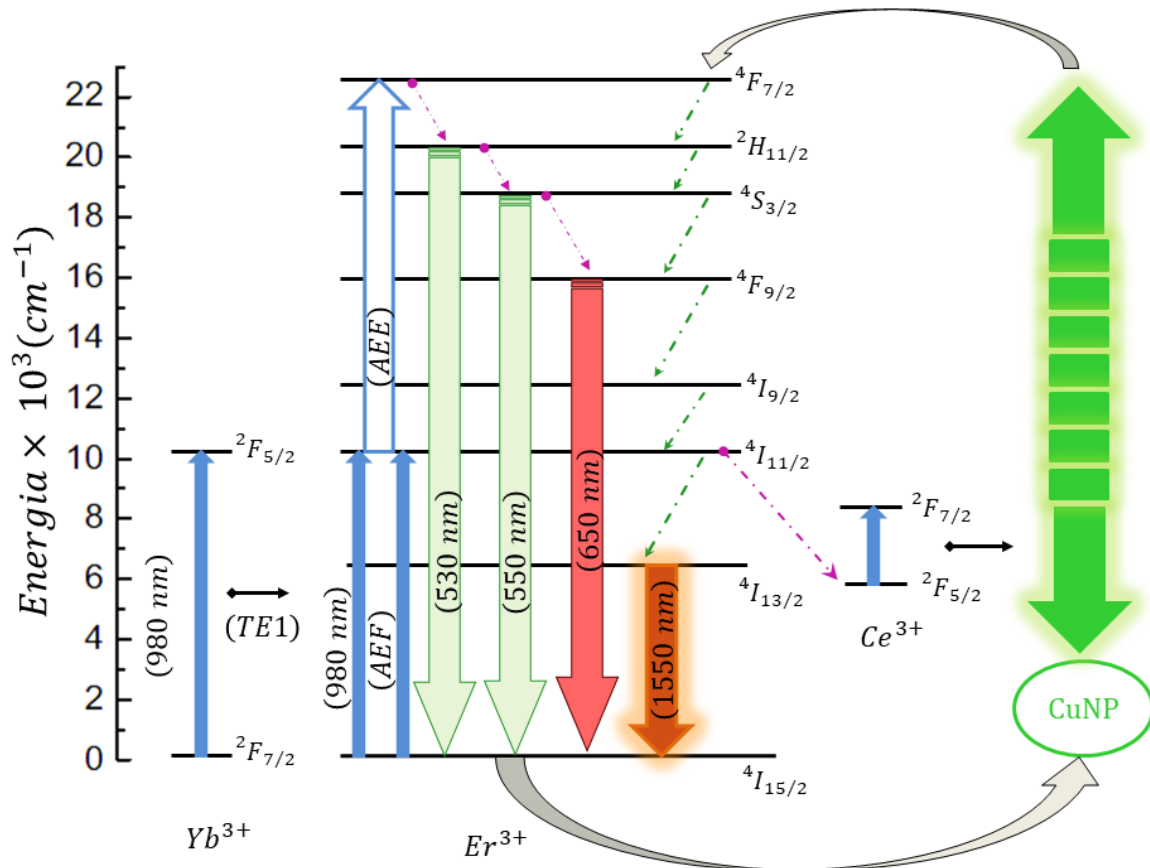
O processo de conversão ascendente caracteriza-se pela absorção de fótons de menor energia com sucessiva emissão de fótons de maior energia. Neste caso, o laser incidente de 980 nm está em ressonância com as transições eletrônicas $\text{Yb}^{3+}: ^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ e $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$. Na sequência, os íons érbio, ocupando o estado eletrônico $^4I_{11/2}$, são promovidos ao estado $\text{Er}: ^4F_{7/2}$ através do processo de absorção de estado excitado (AEE), com subsequente relaxação não radiativa até os níveis $\text{Er}: ^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$. Finalmente, a recombinação radiativa com o estado fundamental $\text{Er}: ^4I_{15/2}$ resulta nas emissões verde, $\text{Er}^{3+}: ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, e vermelha, $\text{Er}^{3+}: ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

Pode-se observar a partir da Figura 42 que a emissão verde do érbio, transição $\text{Er}^{3+}: ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, diminui de intensidade no vidro contendo nanopartículas de cobre, 05Cu3-YCE. Ao analisar o intervalo de energia entre os níveis $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ (cerca de 3000 cm^{-1}), pode-se inferir uma maior habilidade supressora direta pelos íons Ce^{3+} do nível $^4S_{3/2}$ ($\text{Er}: ^4S_{3/2}$, $\text{Ce}: ^2F_{5/2} \rightarrow \text{Er}: ^4F_{9/2}$, $\text{Ce}: ^2F_{7/2}$). A presença das nanopartículas de cobre favorece os processos de

supressão causados pelos íons Ce^{3+} da transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, uma vez que a interação dos íons terras raras e as CuNP estimula as transições não radiativas, devido as interações metal – dipolo.

A Figura 43 mostra um diagrama de energia que indica uma proposta dos processos de transferência de energia entre os íons terras raras e também, os efeitos das CuNP.

Figura 43: Diagrama de energia proposto para a amostra 05Cu3-YCE.



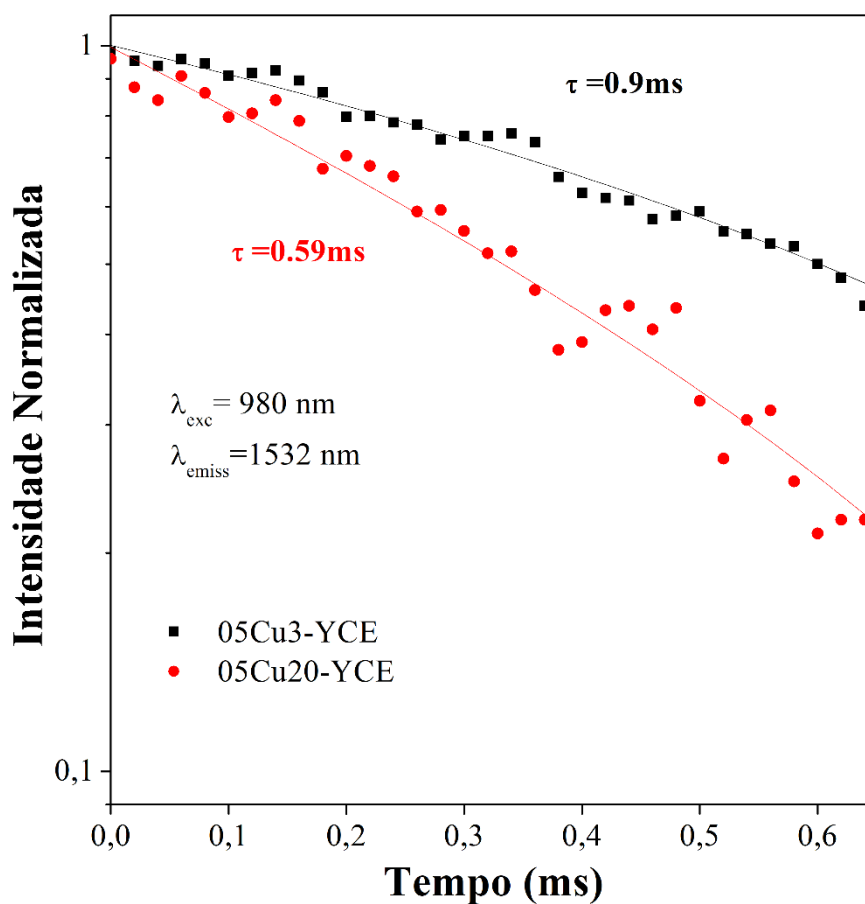
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

A habilidade supressora dos íons cério impede que as transições radiativas ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ocorram e esta energia é então dissipada via transição não radiativa, que será então absorvida pelas CuNP e utilizada para excitação do modo LSPR destas nanoestruturas. Através do acoplamento do plasmon de superfície das CuNP e os íons Er^{3+} , o processo de transferência de energia ocorre, seguido de sucessivos decaimentos não radiativos até o nível ${}^4I_{13/2}$, com subsequente transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, culminando no processo de intensificação da emissão em 1550 nm, como observado na Figura 41.

As curvas de decaimento da luminescência das amostras 05Cu20-YCE e 05Cu3-YCE para a transição $Er^{3+}: {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ estão sendo mostradas na Figura 44. O eixo vertical

está em escala logarítmica. A fonte de excitação foi modulada a 980 nm enquanto o comprimento de onda de emissão foi fixado em 1532 nm. A luminescência de ambas as amostras foi normalizada para 1, apenas para fins de clareza. As curvas de decaimento de ambas as amostras apresentaram um decaimento exponencial e cada curva pode ser bem ajustada usando uma função exponencial simples, como pode ser observado na Figura 44.

Figura 44: Curva de tempo de decaimento de luminescência das amostras 05Cu20-YCE e 05Cu3-YCE



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

Os tempos de decaimento da transição $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ das amostras estão sendo mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Tempo de decaimento de luminescência das amostras 05Cu20-YCE e 05Cu3-YCE

Amostra	Tempo de decaimento
	τ_{exp} (ms)
05Cu3-YCE	0.9 ± 0.3
05Cu20-YCE	0.59 ± 0.04

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

A introdução de CuNP, além de intensificar a emissão $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, aumenta também o tempo de decaimento (τ_{exp}) da transição eletrônica em 1550 nm, que vai de 0,59 a 0,90 ms, o que corresponde a um aumento de cerca de 50%, como pode ser observado na Tabela 5. Este aumento no tempo de decaimento está relacionado com as mudanças causadas no nível eletrônico ${}^4\text{I}_{13/2}$ pelas CuNP, levando ao aumento da população deste nível e, por consequência, aumentando o tempo de vida do nível ${}^4\text{I}_{13/2}$.

4.5 ESPALHAMENTO RAMAN INTENSIFICADO POR SUPERFÍCIE (SERS)

A espectroscopia de espalhamento Raman intensificada por superfície, SERS, é considerada com uma das mais poderosas ferramentas analíticas visto que, é possível detectar diferentes moléculas em baixas concentrações. A seção 4.5 apresenta os resultados obtidos na utilização dos vidros 05Cu3 e 05Cu20, vidros com e sem nanopartículas de cobre, respectivamente, como substratos SERS.

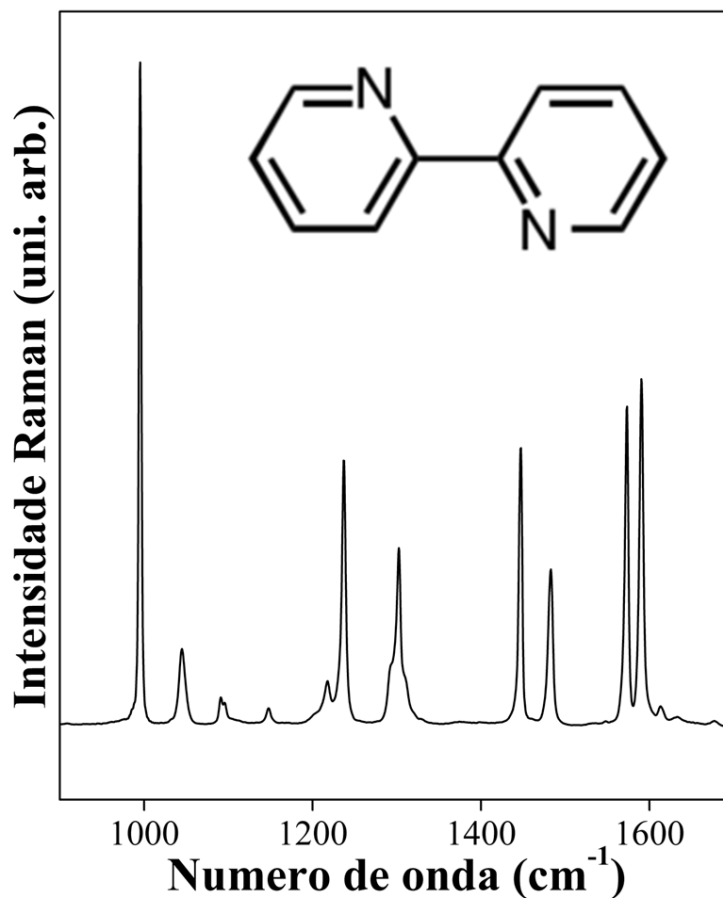
Apesar do uso de CuNP como substrato SERS ser restrito devido ao processo de oxidação da superfície de tais nanoestruturas quando em condições ambientes, a matriz vítrea se mostrou eficaz na estabilização das CuNP. Os espectros SERS foram obtidos *in situ*, sem nenhuma espécie de tratamento da amostra requerido, como descrito na seção 3.4.3.

4.5.1 Caracterização vibracional da 2,2' – bipyridina.

A 2,2-bipiridina tem sido bastante estudada como adsorbato em diferentes substratos SERS (KIM, 1984); (XIAN, 2014). Isto porque moléculas contendo átomos de nitrogênio são particularmente fortes candidatas a apresentarem o efeito SERS (SANT'ANA, 2001). A princípio, a molécula de 2,2'-bipiridina foi escolhida para obtenção de espectros SERS por se tratar de uma espécie química com caráter redutor, devido a alta reatividade das nanoestruturas de cobre e a possibilidade de as CuNP se oxidarem durante o manuseio da amostra para aquisição dos espectros.

A Figura 45 apresenta o espectro da 2,2'-bipiridina no estado sólido e a fórmula estrutural do isômero *trans-trans* da molécula de 2,2'-bipiridina.

Figura 45: Espectro da 2,2'-bipiridina no estado sólido e a fórmula estrutural do isômero *trans – trans* da molécula de 2,2'-bipiridina.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

O espectro da Figura 45 mostra a região compreendida entre 900 e 1700 cm^{-1} . Nesta região, observam-se modos vibracionais que fornecem informações importantes a respeito da estrutura da 2,2'-bipiridina.

O espectro da 2,2'-bipiridina no estado sólido apresenta uma banda em 995 cm^{-1} assinalada como a respiração dos dois anéis pirídínicos. Esta banda é fortemente sensível à interação molécula/metal devido ao comprometimento do par de elétrons do nitrogênio com coordenação com metais, protonação, entre outros. A banda em 1045 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular C – H (δCH) e estiramento vibracional C – C e C – N ($\nu\text{ CC}$; $\nu\text{ CN}$) (SANT'ANA, 2001).

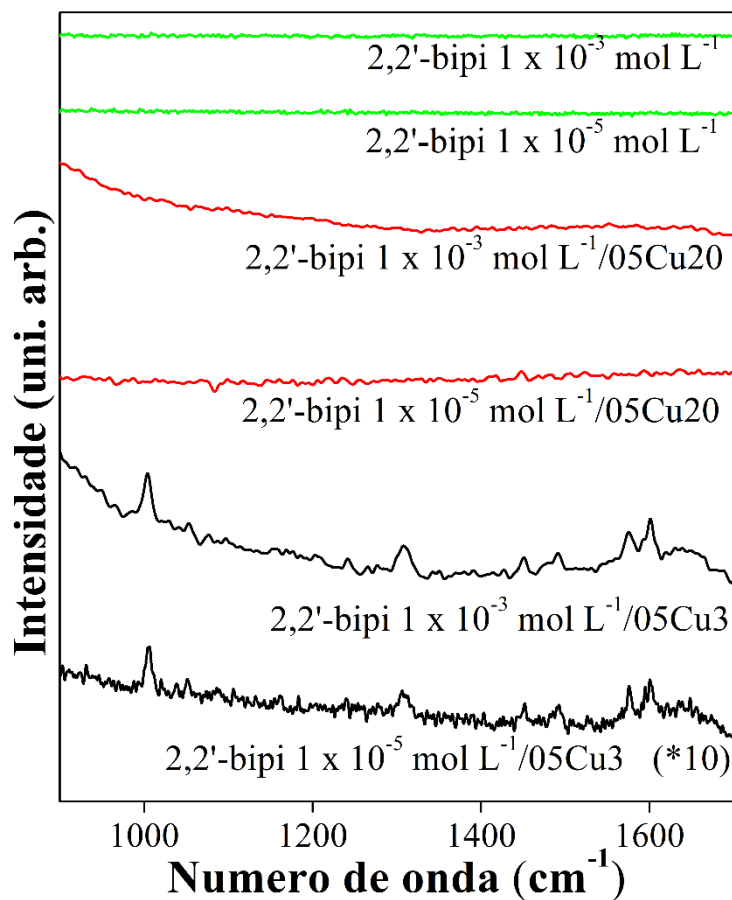
O espectro da 2,2-bipy sólida apresenta duas importantes bandas, as bandas em 1237 e 1447 cm^{-1} . Estas bandas são características das moléculas de 2,2-bipiridina assumindo conformação *trans – trans*. A banda localizada em 1237 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C – H ($\nu\text{ CH}$), enquanto a banda em 1447 cm^{-1} é referente à deformação angular C – H ($\delta\text{ CH}$).

A banda em 1483 cm^{-1} é assinalada como deformação angular C–H (δ CH). Já as bandas em 1573 e 1590 cm^{-1} podem ser atribuídas como estiramento vibracional C=C e C=N, respectivamente (ν C=C e ν C=N). A atribuição foi realizada para o espectro da 2,2'-bipiridina sólida com conformação *trans-trans* coplanar e grupo pontual C_{2h} .

4.5.2 Espectros SERS da 2,2' - bipiridina

No geral, os espectros SERS são diferentes dos espectros Raman da molécula estudada. A interação química entre adsorbato-metal leva a deslocamentos das frequências vibracionais. A Figura 46 mostra o espectro SERS da solução de 2,2'-bipiridina adsorvida nos vidros 05Cu3 e 05Cu20, conforme descrito na seção 3.4.3. O espectro da solução de 2,2'-bipiridina nas concentrações de $1,0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ também estão sendo mostrados. Os espectros foram obtidos com radiação excitante em 633 nm. A região abaixo de 900 cm^{-1} não está sendo mostrada, pois apresenta bandas intensas referentes a modos vibracionais da matriz vítrea a base de óxido de telúrio, o que dificulta a visualização do sinal SERS, de menor intensidade.

Figura 46: Espectro SERS da solução de 2,2'-bipiridina adsorvida nos vidros 05Cu3 e 05Cu20. Os espectros da solução de 2,2'-bipiridina nas concentrações de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ também estão sendo mostrados.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

Os espectros das soluções da 2,2'-bipiridina e do sistema substrato – solução utilizando como substrato o vidro 05Cu20, que não contém CuNP, não apresenta bandas Raman da molécula em estudo, como pode ser visto na Figura 46. Os espectros SERS da molécula de 2,2'-bipiridina pode ser visto na figura 46 para o sistema substrato – solução utilizando como substrato o vidro 05Cu3, que contém CuNP.

Observam-se espectros com mesmo perfil do espectro da Figura 45, referente à molécula de 2,2'-bipiridina no estado sólido, salvo os pequenos deslocamentos das frequências vibracionais quando comparados com o espectro do sólido. Desta forma, podemos associar estes deslocamentos à interação adsorbato-substrato das moléculas de 2,2'-bipiridina com as nanopartículas de cobre presentes na amostra. As bandas dos espectros Raman e SERS e suas atribuições estão mostradas na Tabela 6.

Tabela 6: Atribuição vibracional dos espectros SERS da 2,2'-bipiridina (CASTELLUCCI, 1979); (XIAN, 2014); (KIM, 1984); (SANT'ANA, 2001)

2,2'-bipiridina (sólido)	2,2'-bipiridina/ 05Cu3		Atribuição
	[1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹]	[1,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹]	
995	1004	1004	Respiração do anel
1045	1052	1052	v (anel-anel)
1237	1242	1242	v (C-H) (anel)
1302	1308	1307	δ (C-H) / v(C-C)
1447	1449	1449	δ (C-H)
1483	1492	1492	δ (C-H)
1573	1576	1576	v (C=C)
1590	1601	1601	v (C=N)

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

O modo vibracional referente ao movimento de respiração do anel pode ser observado em 995 cm⁻¹ no espectro da 2,2'-bipiridina no estado sólido e em 1004 cm⁻¹ nos espectros SERS. O deslocamento deste modo vibracional indica a mudança no ambiente químico em torno das moléculas de 2,2'-bipiridina, evidenciando mais uma vez a interação molécula/metal, formando o complexo de superfície 2,2'-bipiridina: CuNP (KIM, 1984). Ainda, a banda em 1004 cm⁻¹ observada nos espectros SERS indica que a molécula de 2,2'-bipiridina deve estar adsorvida em uma posição próxima a vertical, facilitando a interação entre os pares de elétrons do átomo de nitrogênio e a superfície metálica da CuNP (SANT'ANA, 2001).

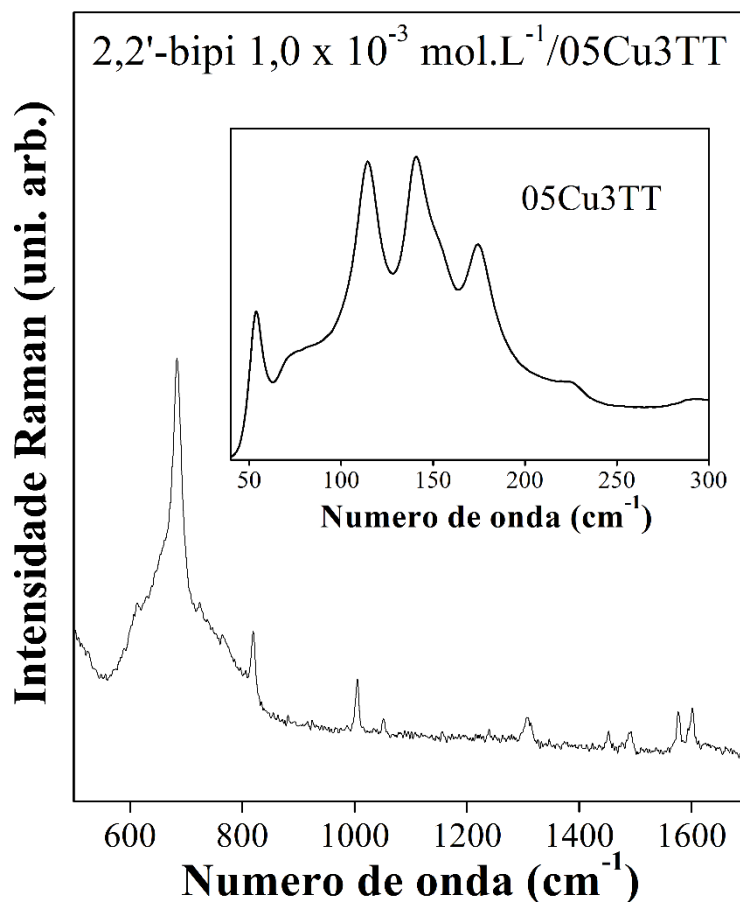
A adsorção da molécula por apenas um dos sítios de nitrogênio faria com que o ambiente químico em torno dos dois anéis piridínicos se tornasse diferente um do outro, refletindo no surgimento de uma banda em torno de 900 cm⁻¹. No entanto, pelo espectro SERS esta banda não aparece para o sistema molécula/metal, sugerindo que o processo de adsorção ocorre pelos dois sítios de nitrogênio da molécula de 2,2'-bipiridina.

Como já dito, a molécula de 2,2'-bipiridina pode assumir duas conformações: *cis* – *cis* coplanar, *trans* – *trans* coplanar e ainda conformações intermediárias, onde não é observada nenhuma simetria. Informações sobre a conformação da molécula são dadas através das bandas

em 1237 e 1447 cm^{-1} , características da molécula 2,2'-bipiridina na conformação *trans – trans* coplanar. Para ambos os espectros SERS estas bandas estão deslocadas para 1242 e 1449 cm^{-1} , respectivamente. Como este deslocamento é pequeno, conclui-se que durante a formação do complexo de superfície 2,2'-bipiridina:CuNP, nenhuma mudança conformacional ocorre. Desta forma, pode-se concluir que a molécula de 2,2'-bipiridina está adsorvida a superfície da nanopartícula de cobre na conformação estrutura *trans – trans* (XIAN, 2014).

Uma nova investigação sobre a atividade plasmônica das nanopartículas de cobre foi realizada utilizando agora o vidro 05Cu3 tratado termicamente (vitrocerâmica 05Cu3TT, estudada na seção 4.1) como substrato SERS. A Figura 47 mostra os espectros SERS para o sistema 2,2'-bipiridina $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ /05Cu3TT. Os espectros foram coletados sob radiação excitante em 633 nm.

Figura 47: Espectro SERS da solução de 2,2'-bipiridina adsorvida na vitrocerâmica 05Cu3TT. Inset: Espectro RAMAN da vitrocerâmica 05Cu3TT na região entre 50 e 300 cm^{-1}



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

A região abaixo de 900 cm^{-1} é caracterizada por picos finos típicos do material cristalizado. Estes picos podem ser atribuídos à fase $\gamma\text{-TeO}_2$ (MACHADO, 2014). Além disso, o espectro Raman da vitrocerâmica (colocado em evidência na Figura 47) apresenta picos muito intensos em 118 e 141 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento vibracional Te–Te das partículas de telúrio formadas pelo processo de oxirredução promovido pelo tratamento térmico (MACHADO, 2014).

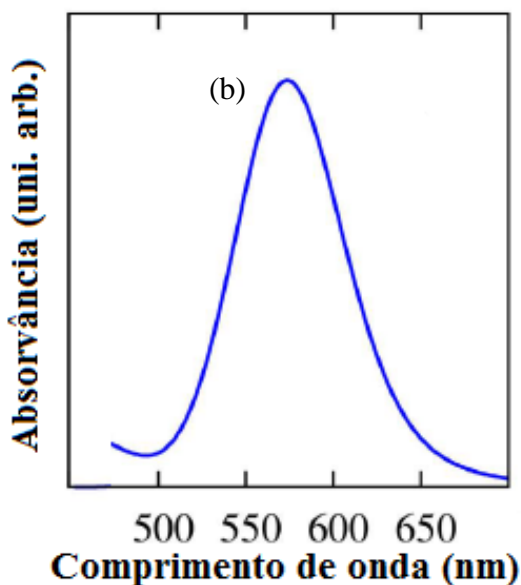
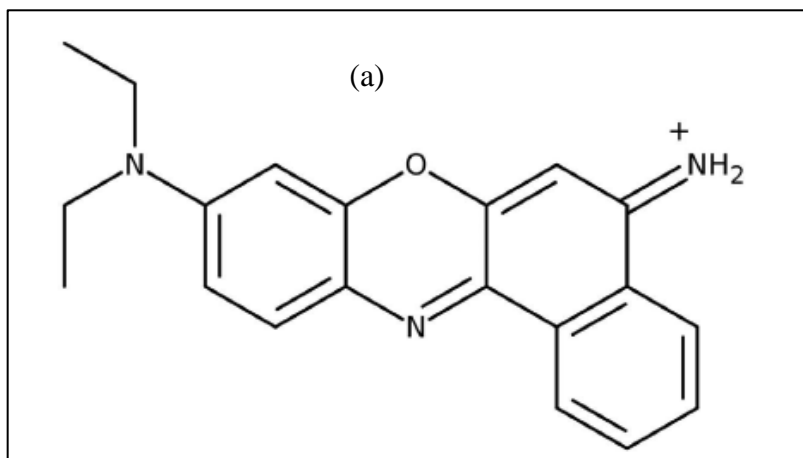
Como mencionado na seção 4.1, a vitrocerâmica 05Cu3TT aparenta a cor preta atribuída a efeitos eletrônicos que estão associados ao processo de oxirredução, levando ao crescimento das nanopartículas de cobre, formação de novas nanopartículas de cobre e partículas de telúrio (MACHADO, 2014), além de não ser possível descartar a hipótese de formação de nanocristais de CuTe, conhecidos por exibirem forte absorção LSPR na região do infravermelho próximo e que tem sido explorados para o desenvolvimento de sensores plasmônicos e agentes citotóxicos e fototérmicos (LI, 2013). No entanto, a cor escura da amostra dificulta a caracterização óptica da vitrocerâmica, o que impede a identificação acurada das partículas formadas.

Tanto a formação e crescimento das nanopartículas de cobre quanto a formação de nanocristais de CuTe podem estar contribuindo para o melhor sinal SERS da molécula de 2,2'-bipiridina, uma vez que se encontram mais intensos quando comparados com os da Figura 46. Desta forma, fica claro que o tratamento térmico provocou mudanças no ambiente químico do substrato SERS (vidro 05Cu3) seja pela cristalização da fase vítrea, seja pela formação de nanopartículas de CuTe, ou ambos. Um estudo mais aprofundado nesses efeitos será necessário para elucidar esses novos resultados.

4.5.3 Espectros SERS do corante Azul do Nilo

O corante Azul do Nilo é um corante fluorescente com uso bastante amplo como “molécula prova” no estudo de sistemas que podem ser utilizados na construção de biosensores, dispositivos fototérmicos, sensores de gás, entre outros. (TAO, 2015); (GATTUSO, 2016); (LI, 2013). O azul do Nilo caracteriza-se por uma banda de absorção bastante intensa em torno de 600 nm , responsável pela sua cor característica azul intensa, responsável pelo seu nome. A Figura 48 mostra a estrutura química (a) e o espectro de absorção da molécula de azul do Nilo (b).

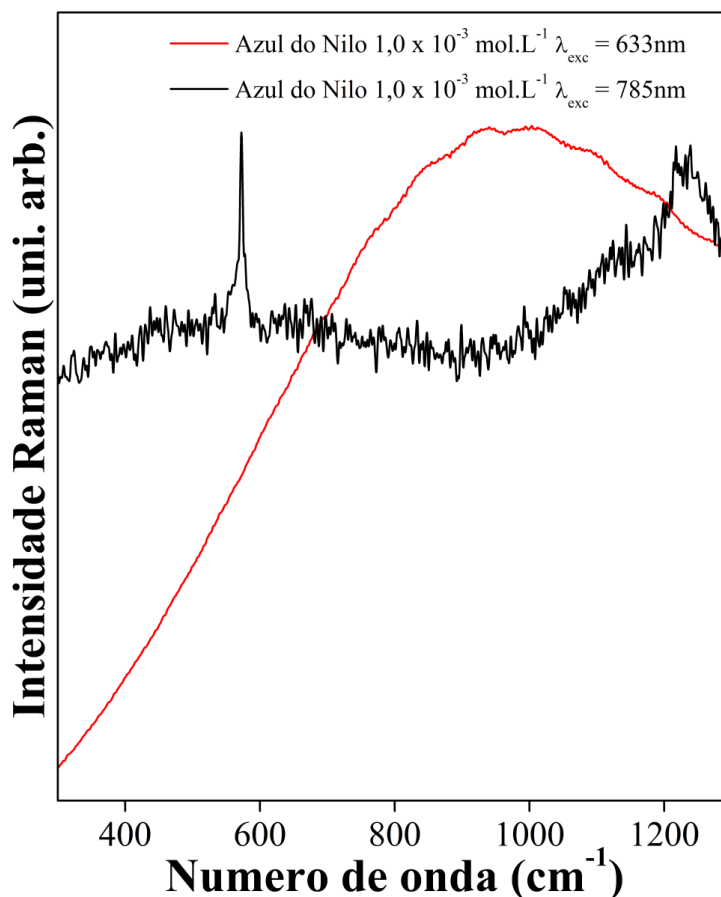
Figura 48: Estrutura química (a) e espectro de absorção da molécula de azul do Nilo (b).



Fonte: ADAPTADO DE GATTUSO, 2016.

Como a molécula de azul do Nilo possui esta absorção em ~600 nm, o comprimento de onda da linha laser excitante não deve ser ressonante com a transição eletrônica do corante estudado a fim de se evitar outros efeitos de intensificação de sinal Raman como o efeito Raman ressonante, derivado do acoplamento vibrônico entre a radiação excitante e a transição eletrônica da molécula estudada. A Figura 49 destaca o espectro Raman da solução de azul do Nilo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ obtidos excitando-se em duas linhas diferentes: 633 e 785 nm.

Figura 49: Espectro Raman da solução de azul do Nilo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

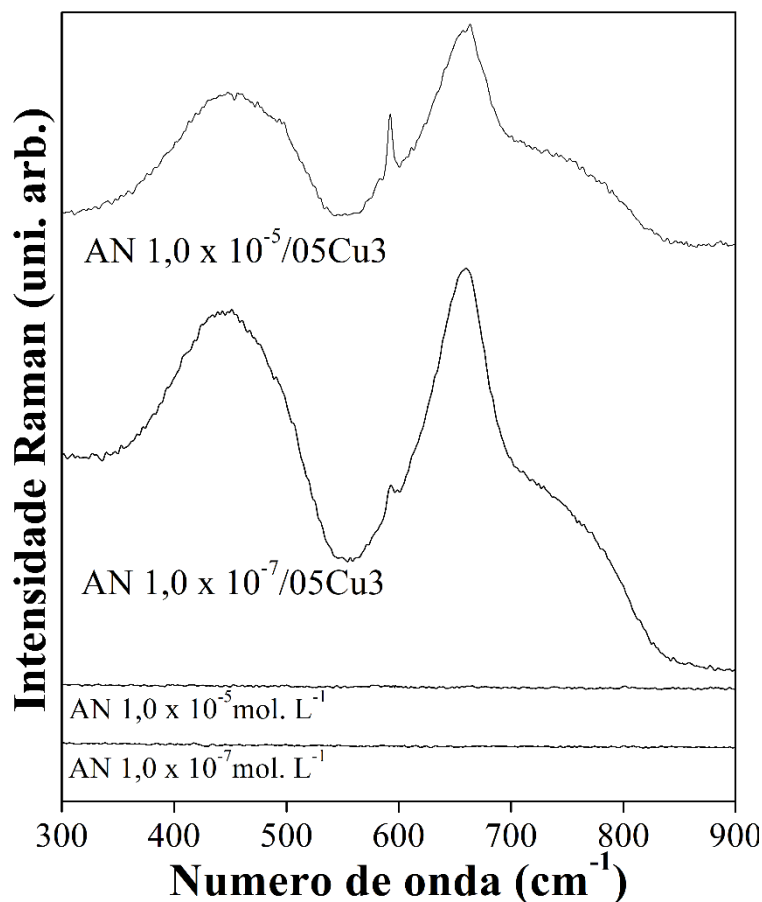


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

O equipamento utilizado para coletar os espectros Raman opera com excitação no visível, sendo, portanto do tipo dispersivo, o que impossibilita a obtenção de espectros de substâncias que apresentam fluorescência. Por este motivo, todos os espectros para a amostra de azul do Nilo foram obtidos com radiação excitante em 785 nm.

A banda em 592 cm^{-1} foi escolhida como a banda de referência para o estudo dos espectros SERS da molécula de azul do Nilo. A Figura 50 apresenta os espectros SERS da molécula de azul do Nilo para o sistema substrato – solução utilizando como substrato o vidro 05Cu3, que contém CuNP. As concentrações das soluções utilizadas estão apontadas na própria figura.

Figura 50: Espectro SERS da solução de azul do Nilo adsorvida nos vidros 05Cu3. Os espectros da solução de azul do Nilo nas concentrações de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ também estão sendo mostrados.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR, 2018.

Através da Figura 50, pode-se observar as três bandas nos espectros SERS referentes aos modos vibracionais da matriz vítrea a base de óxido de telúrio, como descrito na seção 4.1. No entanto, a banda marcadora do corante azul do Nilo em 592 cm^{-1} está presente em ambos os espectros e sua intensidade está relacionada com a concentração da solução empregada no sistema substrato – solução para realização do experimento. Estes resultados indicam que os vidros de teluritos contendo nanopartículas de cobre possuem alta atividade SERS, conferindo uma aplicabilidade até então não estudada para este sistema vítreo, além de ser um método simples de obtenção de espectros SERS.

5 CONCLUSÕES

Estudou-se o sistema vítreo $0,95 \text{ TeO}_2 - (0,05-x) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - x \text{ CuO}$ tendo em vista a obtenção de nanopartículas de cobre através da ação redutora do óxido de antimônio devido as transições de fases cristalinas que ocorrem quando este óxido é aquecido para produção dos vidros. Os vidros foram sintetizados pela técnica convencional de fusão da mistura de óxidos seguida de resfriamento rápido do líquido, obtendo-se materiais translúcidos, cujo caráter amorfo foi confirmado via calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios X (DRX).

Um estudo prévio levou à identificação das transformações de fases cristalinas do óxido de antimônio em vidros a base de $\alpha - \text{Sb}_2\text{O}_3$, revelando a importância de tais eventos estruturais acompanhados por processos de oxidação inerentes, o que propicia um método simples de obtenção de materiais compósitos vidro – metal, sem a necessidade de procedimentos pós – preparação. Quanto ao sistema $0,95 \text{ TeO}_2 - (0,05-x) \text{ Sb}_2\text{O}_3 - x \text{ CuO}$, o estudo se baseou no vidro de composição $x = 0,005$, vidro contendo nanopartículas de cobre.

As caracterizações óptica e estrutural realizadas neste trabalho demonstraram que os vidros de teluritos se mostraram adequados para incorporação de nanopartículas metálicas, especialmente de cobre, que são conhecidas por sua facilidade de oxidação quando em condições atmosféricas, na estabilização destas nanoestruturas. O mapeamento espectroscópico da amostra revelou informações sobre a distribuição aleatória das nanopartículas de cobre na matriz vítrea, em que ficam evidenciadas regiões com maiores concentrações destas nanoestruturas.

A partir da síntese do vidro $x = 0,005$ pode-se determinar a importante influência do parâmetro tempo de fusão na formação das nanopartículas de cobre. A princípio os vidros foram preparados com tempo de fusão igual a 3 minutos com intuito de se evitar perdas de massa por volatilização. A caracterização óptica do vidro revelou a formação de cluster de nanopartículas de cobre de formato esférico e diâmetro de cerca de 20 nm. No entanto, ao se preparar uma nova amostra de mesma composição molar utilizando-se um tempo de fusão de 20 minutos, a caracterização óptica revelou a ausência destas nanoestruturas. Esta ausência é atribuída a processos de reoxidação das nanoestruturas metálicas a íons Cu^{2+} , que posteriormente são reincorporados a matriz vítrea pelo processo de redissolução quando maiores tempos de fusão são empregados.

Os efeitos plasmônicos das nanopartículas de cobre permitiram a intensificação da fluorescência dos íons érbio devido ao efetivo acoplamento entre o campo elétrico local

intensificado das CuNP e os íons Er^{3+} . Desta forma, uma investigação sobre os processos de transferência de energia entre a radiação excitante, CuNP e íons Er^{3+} levou a interpretação do espectro de emissão na região do infravermelho próximo. Além disso, a presença das nanopartículas de cobre implicou na mudança das regras de seleção das transições eletrônicas, sendo possível observar a transição ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, em 805 nm, além de ter sua intensidade aumentada quando comparada a vidros de outras composições molares, sem nanopartículas de cobre.

O espectro de fluorescência do vidro $x = 0,005$ ainda mostrou a conversão da energia térmica, originada da absorção da energia do laser excitante pela amostra, em resposta óptica, através da estrutura vibrônica observada em ~ 1050 nm. Esta transição revela o grande potencial de aplicação como materiais ópticos funcionais, tais como guias de onda, além de ser úteis para o desenvolvimento de lasers de estado sólido.

Quanto ao sistema vítreo tri – dopado $\text{TeO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$, a dependência do tempo de fusão na formação das CuNP, incorporadas nos vidros de teluritos, também foi discutida e identificada como um fator importante no controle da obtenção de nanopartículas metálicas em vidros através da via redox do óxido de antimônio. Mais uma vez fica evidenciado que este método fornece uma rota bem sucedida de obtenção de vidros nanoestruturados.

Os efeitos plasmônicos das CuNP melhoraram a emissão em 1550 nm dos íons Er^{3+} em cerca de 47%, embora a presença destas nanoestruturas contribuiu para a diminuição da emissão de conversão ascendente. Outro resultado importante é o aumento do tempo de decaimento da transição $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ na presença das CuNP em cerca de 50%, o que possibilitou acumular mais íons no estado excitado ${}^4\text{I}_{13/2}$ e favorecer o processo de inversão da população. Os efeitos dos íons Yb^{3+} e Ce^{3+} também foram discutidos.

Como nova aplicabilidade para os vidros de teluritos contendo nanopartículas de cobre estudou-se a adsorção de 2,2'-bipiridina e do corante azul do Nilo, na superfície das CuNP. O processo de adsorção permitiu a obtenção do espectro SERS para ambas as moléculas com a radiação excitante de 633 nm para a molécula de 2,2'-bipiridina e 785 nm para o corante azul do Nilo. Foi realizada uma atribuição vibracional para os principais modos vibracionais da 2,2'-bipiridina, que permitiu propor a forma de interação molécula – metal, em que a molécula continua assumindo a conformação *trans – trans* coplanar após o processo de adsorção. O tratamento térmico levou ao melhoramento do sinal dos espectros SERS, levantando a hipótese de crescimento e formação de nanopartículas de cobre, além da formação de partículas de telúrio, não podendo descartar a formação de cristais de CuTe.

A obtenção dos espectros SERS da 2,2'-bipiridina e do azul do Nilo revelam a possibilidade de aplicação de sistemas vítreos contendo nanopartículas metálicas obtidas a partir da rota redox do óxido de antimônio como substrato SERS, além de se mostrar um campo de pesquisa promissor quanto a um novo método para aquisição de espectros Raman intensificados por superfície envolvendo poucos passos experimentais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Wanderson Marinho. **Estudo da Temperatura de Transição Vítreia (T_g) em Vidros Orgânicos: Mel, Corante Caramelo e Frutose**. 2008. Tese. (Doutorado em Engenharia de Materiais). Centro Tecnológico de Minas Gerais. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Ouro Preto, MG. 2008

AGHDAM, E. G. et al. Hydrothermal synthesis of Sb_6O_{13} nanocrystals and their properties. **Journal of Basic and Applied Scientific Research**. v. 3, n. 2s, p. 433-437, 2013.

AHLAWAT, M. et al. Refractive index changes in photochromic $SbPO_4-WO_3$ glass by exposure to band-gap radiation. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 356. p. 2360–2362. 2010.

AKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. CETEV (Centro Técnico de Elaboração do Vidro), 2000.

ALMEIDA, J.M.P. et al. Ultrafast third-order optical nonlinearities of heavy metal oxide glasses containing gold nanoparticles. **Optical Materials**. v. 36. p. 829–832. 2014.

ALMEIDA, J. M. P. et al. Generation of copper nanoparticles induced by fs-laser irradiation in borosilicate glass. **Opt. Express**. v. 20. p. 15106. 2012.

ALMEIDA, R. et al. Eu^{3+} luminescence in tellurite glasses with gold nanostructures. **Optics Communications**. 2008. v. 281. p.108–112.

ALVES, O. L. et al. Vidros. **Cadernos temáticos de Química Nova na Escola**, 2001. Edição especial; p. 13-24.

AROCA, R. F. Plasmon enhanced spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**. 2013. v. 15. p. 5355 – 5363.

AVILA, L. F. et al. Laser irradiation and thermal treatment inducing selective crystallization in $Sb_2O_3-Sb_2S_3$ glassy films. **Physica B**. v. 458. p. 67–72. 2015.

BERZELIUS, J. J. **Annal. Physik. Chem.**, 1834, v. 32, p. 577.

BHANUSHALI, S. et al. 1D copper nanostructures: progress, challenges and opportunities. **Small**. v. 11. p. 1232.2015.

BIRKS, J. B. **Photophysics of aromatic molecules**. Wiley Interscience. London. 1970.

BLOOR, D. DEAN, J. R. Spectroscopy of rare earth oxide systems : I. Far infrared spectra of the rare earth sesquioxides, cerium dioxide, and nonstoichiometric praseodymium and terbium oxides. **J. Phys. C: Solid State Phys.** v. 5. p. 1237. 1972.

BLOOR, D. et al. Spectroscopic Observations of Antiferromagnetic Erbium Oxide. **Journal Of Applied Physics.** v. 41. p. 1242. 1970.

CARVALHO, D. F. et al. Surface-enhanced Raman scattering study of the redox adsorption of p-phenylenediamine on gold or copper surfaces. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.** v. 103, p. 108. 2013

CASSANJES, Fábica Castro. **Vidros a Base de Óxido de Telúrio para Dispositivos Fotônicos**. 2003. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química. Universidade Estadual de São Paulo, Araraquara, SP, 2003.

CATTARUZZA, E. et al. Au – Cu nanoparticles in sílica glass as composite material for photonic applications. **Applied Surface Science.** v. 254. p. 1017. 2007.

CHAMPARNAUD-MESJARD, J.C. et al. Crystal Structure, Raman Spectrum and Lattice Dynamics of a New Metastable Form of Tellurium Dioxide: γ -TeO₂. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, p. 1499-1507, 2000.

CHAN, E. M. Combinatorial approaches for developing upconverting nanomaterials: high-throughput screening, modeling, and applications. **Chem. Soc. Rev.** v. 44. p. 1653-1679. 2015.

CHARTON, P. et al. Glasses in the TeO₂–Sb₂O₄ Binary System. **Journal of Non-Crystalline Solids.** 2003. v. 316, p. 189-197.

CODY, C. A. et al. Vibrational and Thermal Study of Antimony Oxides. **Inorganic Chemistry.** 1979. v. 18, p. 1572-1576.

COLTHUP, N. B.; DALY, L.H.; WIBERLAY, S.E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 3 ed. San Diego: Academic Press, Inc. 1990.

CONDE, J. et al. Revisiting 30 years of biofunctionalization and surface chemistry of inorganic nanoparticles for nanomedicine. **Frontiers in Chemistry**, v. 2, p. 48, 2014.

DAN, H. K. et al. Effect of Copper nanoparticles on the enhancement of upconversion in the Tb³⁺/Yb³⁺ co-doped transparent glass-ceramics. **Opt. Mater.** v. 39. p. 160. 2015.

DE CAMPOS, V. et al. Infrared-to-visible upconversion emission in Er³⁺ doped TeO₂-WO₃-Bi₂O₃ glasses with silver nanoparticles. **Journal of Applied Physics**. 2012. v. 112. p. 063519 1- 4.

DE SOUZA, P. P. et al. Transição vítrea: Uma abordagem para o Ensino Médio. **Química Nova na Escola**. n. 20. 2004.

DIEKE, G. H. **Spectra and energy levels of rare-earth ions in crystals**. Nova York: Wiley Interscience, 1968, p. 401.

DOUSTI, M. R. et al. Enhanced green and red upconversion emissions in Er³⁺-doped borotellurite glass containing gold nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**. v. 1079. p. 347–352. 2015.

EL-MALLAWANY, R. et al. Study of luminescence properties of Er³⁺-ions in new tellurite glasses. **Optical Materials** 2004. v. 26 p. 267–270.

EPSTEIN, R. I. et al. **Optical refrigeration: science and applications of laser cooling of solids**, 1st ed. USA: Wiley-VCH, p. 45, 2009.

ERSUNDU, A. E. et. al. Characterization of B₂O₃ and/or WO₃ Containing Tellurite Glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 358, p. 641-647, 2012.

ETCHEGOIN, E. C. L. R. A. P. G. **Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy and related plasmonic effects**. Elsevier. Amsterdam. 2009.

FARES, H. et al. Silver nanoparticles enhanced luminescence properties of Er³⁺ doped tellurite glasses: Effect of heat treatment. **Journal of Applied Physics**. v. 116. p. 123504. 2014.

FARIA, D. L. A. et al. Vinte anos de efeito SERS. **Química Nova**. v. 22. n. 4. 1999.

FARIAS, A. M. **Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros aluminossilicato de calico dopados com ErYb**. 2010. Dissertação. (Mestrado em Física) Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá. Maringá

FRANCO, Douglas Faza. **Síntese e caracterizações estruturais e espectroscópicas de vidros e vitrocerâmicas contendo partículas metálicas usando óxido de antimônio (III) como agente redutor**. 2015. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química. Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2015.

FRANCO, D. F. et al. The Sb_2O_3 redox route to obtain copper nanoparticles in glasses with plasmonic properties, **J. Mater.Chem. C**, v. 3.p. 3803.2015.

FORT, E. et al. Surface enhanced fluorescence. **Journal of Physics D: Applied Physics**. 2007. v. 41, n. 1, p. 013001.

GATTUSO, H. et al. From non-covalent binding to irreversible DNA lesions: Nile blue and Nile red as photosensitizing agents. **Scientific Reports**. v. 6. p. 28480. 2016.

GUO, Y. et al. Enhanced 2.7 μm emission and energy transfer mechanism of $\text{Nd}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped sodium tellurite glasses. **Journal of Applied Physics**. v. 110, n. 013512, p. 1-5, 2011

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis: Applications of Spectrophotometry**. Nova York: W. H. Freeman and Co. 2010, p. 419.

HERNANDEZ, Ariel Rodrigo Guerrero. **Plasmon-Enhanced Raman and Fluorescence Spectroscopy with Gold and Silver Nanoparticles**. 2013. Tese (Tese de Doutorado) Universidade de Windsor. Ontario. Canadá.

HUANG, B. et al. The 1.53 μm spectroscopic properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tri-doped tellurite glasses containing silver nanoparticles. **Optical Materials**. v. 51. p. 9. 2016.

INOUE, T. et al. Characterization and selective oxidation catalysis of modified Pt particles on SbO_x . **Applied Catalysis A: General**. v. 191, p. 131-140, 2000.

JABA, N. et al. The origin of spectral broadening of 1.53 μm emission in Er^{3+} -doped zinc tellurite glass. **Optical Materials**. v. 31. p. 1242. 2009.

JHA, A. et al. Rare-earth ion doped TeO_2 and GeO_2 glasses as laser materials. **Optical Materials**. v.57, p. 1426–1491, 2012.

JIHONG, Z. et al. Structure, Upconversion and Fluorescence Properties of Er^{3+} -Doped TeO_2 – TiO_2 – La_2O_3 Tellurite Glass. **Journal of Rare Earths**. 2007. v. 25. p. 108.

KASSAB, L. et al. Enhanced luminescence of $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ doped tellurium oxide glass containing silver nanostructures. **Journal of Applied Physics**. 2007. v. 102. p. 103515 1-4 a

KASSAB, L. et al. Enhanced luminescence of $\text{Tb}^{3+} / \text{Eu}^{3+}$ doped tellurium oxide glass containing silver nanostructures. **Journal of Applied Physics**. 2009. v. 105. p. 103505 1-3 b

KASSAB, L. et al. Influence of metallic nanoparticles on electric-dipole and magnetic-dipole transitions of Eu^{3+} doped germanate glasses. **Journal of Applied Physics**. 2010 v. 107. p. 113506 1-5 c

KASSAB, L. et al. Effects of gold nanoparticles in the green and red emissions of TeO_2 – PbO – eO_2 glasses doped with Er^{3+} – Yb^{3+} . **Optical Materials**. 2011. v. 33. p. 1948–1951 d

KHATTAK, G. D. et al. Local structure and redox state of copper in tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 337, p. 174-181, 2004.

KELLY, K. L. et al. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 668-677, 2002.

KIM, C. et al. Solid-state chemistry of glassy antimony oxides. **Journal of Materials Chemistry C**. v. 3. p. 11349-11356. 2015.

KIM, M. et al. Surface enhanced Raman scattering spectra of 2,2'-bipyridine adsorbed on an Ag electrode from its KCl solution. **The Chemical Society of Japan**. p. 357-360, 1984.

KUMAR, G. et al. Radiative and non-radiative spectroscopic properties of Er^{3+} ion in tellurite glass **Optics Communications**. 2006. v. 260 p.601 – 606.

LABAŠ V. et al. Electrical, dielectric and optical properties of Sb_2O_3 – PbCl_2 – MoO_3 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 377. p. 66–69. 2013.

LAKOWICZ, J. R. et al. Advances in surface-enhanced fluorescence. **Journal of Luminescence**. 2004. v. 14, p. 425-441, 2004.

LE RU, E. C.; ETCHEGOIN, P. G. **Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects**. Amsterdam: Elsevier, 2009.

LI, W. et al. CuTe nanocrystals: shape and size control, plasmonic properties, and use as SERS probes and photothermal agents. **J. Am. Chem. Soc.** v. 135. p. 7098–7101. 2013.

MACHADO, T. M., SILVA, M. A. P. The reduction of tellurium in binary glasses in the system $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$. **Materials Chemistry and Physics**. v. 201 p. 86-91, 2017.

MACHADO, Tamires Martinhão. **Obtenção de Vidros de Teluritos Contendo Óxido de Antimônio como Agente Redutor**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Ciências Exatas. Departamento de Química. Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2014.

MCNAY, G. et al. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) and Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering (SERRS): A Review of Applications. **Applied Spectroscopy**, v. 65, n. 8, p. 825-837, 2011.

MIGUEL, A. et al. Structural, optical and spectroscopic properties of Er^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-ZnO-ZnF}_2$ glass-ceramics. **Journal of European Ceramic Society**. v. 34, p. 3959-3968, 2014.

MANZANI, D. et al. Nonlinear optical properties of tungsten lead–pyrophosphate glasses containing metallic copper nanoparticles. **Plasmonics**. v. 8. p. 1667–1674. 2013.

NALIN, M. et al. Antimony based glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 284. p. 110 – 116. 2001.

NALIN, M. et al. Structural organization and thermal properties of the $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbPO}_4$ glass system. **Journal of Materials Chemistry**. v. 14. p. 3398 – 3405. 2004.

NALIN, M. et al. Crystallization study of the $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-(}x\text{)SbPO}_4$ glass system. **Materials Chemistry and Physics**. v. 112. p. 1069–1073. 2008

ORMAN, Robin, George. **Phase Transitions in Antimony Oxides and Related Glasses**. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências). Departamento de Física. Universidade de Warwick, Reino Unido, 2005.

NOGUERA, O. et al. Vibrational and Structural Properties of Glass and Crystalline Phases of TeO₂, **Journal of Non-Crystalline Solids**. 2003. v. 330, p. 50-60.

PAUL, A. et al. Ultrasonic study (CuO)_x (TeO₂)_{1-x} glass system. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 275, p. 83-92, 2000.

PASTORIZA – SANTOS, I. et al. Aerobic synthesis of Cu Nanoplates with intense Plasmon Resonances. **Small**. v. 5. p. 440. 2009

PEREIRA, A. L. J. et al. Structural and vibrational study of cubic Sb₂O₃ under high pressure. **Physical Review B**. v. 85. p. 174108 1 - 11. 2012.

REDDY, M. C. S. et al. Emission characteristics of Dy³⁺ ions in lead antimony borate glasses. **Appl Phys B**. v. 108. p. 455–461. 2012.

REISFELD, R. and ECKSTEIN, Y. Optical spectra of erbium and thulium in Germanate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 1972. v. 12. p. 357-376.

REISFELD, R. et al. Sol-gel glasses with enhanced luminescence of laser dye Rhodamine B due to plasmonic coupling by copper nanoparticles. **Optical Materials**. v. 36. p. 1611. 2014.

RENK, K. F. Role of excited-impurity quasiparticles for amplification of radiation in an erbium-doped glass fiber amplifier. **Applied Physics Letters**. v. 96. p. 131104. 2010.

RICE, K.P. et al. Solvent-dependent surface plasmon response and oxidation of copper nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**. v. 115. p. 1793. 2011.

RIVERA, V. A. G. et al. Efficient plasmonic coupling between Er³⁺: (Ag/Au) in tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 358, p. 399-405, 2012.

RIVERA, V. A. G. et al. Plasmon – photon conversion to near – infrared emission from Yb³⁺: (Au/Ag – nanoparticles) in tungsten – tellurite glasses. **Scientific Reports**. v. 6. p. 18464. 2016.

SAHOO, S. K et al. The present and future of nanotechnology in human health care. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 3, n. 1, p. 20-31, 2007.

SANI, E. et al. Effect of Cerium codoping on Er:BaY₂F₈ crystals. **Opt. Express**. v. 13. p. 8980. 2005.

SANT'ANA, Antônio Carlos. **Caracterização da 2,2':6',2"-terpiridina adsorvida sobre superfície de prata, através da técnica SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy)** 2001. Dissertação (Mestrado em Ciências; Área Físico-Química). Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2001.

ŠANTIĆ, A. et al. Structural Properties and Crystallization of Sodium Tellurite Glasses. **Croatica Chemica Acta**. 2008. v. 81, p. 559-567.

SHARAF EL-DEEN, L. et al. IR and UV spectral studies for rare earths-doped tellurite glasses. **Journal of Alloys and Compounds**. 2008. v. 465. p. 333–339.

SCHNEIDER, C.A., RASBAND, W.S., ELICEIRI, K.W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**. v. 9, p. 671-675, 2012.

SILVA, M. A. P. et al. Structural studies on TeO₂-PbO glasses. **Journal of Physics and Chemistry Solids**. v. 62, p. 1055-1060, 2001.

SIROTKIN, S. et al. Growth of glass-embedded Cu nanoparticles: A low-frequency Raman scattering study. **Phys. Rev. B**. v. 85. p. 205435. 2012.

SOM, T. et al. Nanosilver enhanced upconversion fluorescence of erbium ions in Er³⁺: Ag-antimony glass nanocomposites. **Journal of Applied Physics**; 2009. v. 105, n. 013102, p. 1- 8. a

SOM, T. et al. Enhancement of Er³⁺ upconverted luminescence in Er³⁺: Au-antimony glass dichroic nanocomposites containing hexagonal Au nanoparticles. **Journal Optical Society of American**. v. 26, p. B21-B27. 2009. b

SOM, T. et al. Surface Plasmon Resonance and Enhanced Fluorescence Application of Single-step Synthesized Elliptical Nano Gold-embedded Antimony Glass Dichroic Nanocomposites. **Plasmonics**. v. 5, p. 149-159 2010.

SOM, T. et al. Core-Shell Au-Ag Nanoparticles in Dielectric Nanocomposites with Plasmon-Enhanced Fluorescence: A New Paradigm in Antimony Glasses. **Nano Res**. v. 2, p. 607-616. 2009. c

SOURI, D. et al. Band Gap Determination by Absorption Spectrum Fitting Method (ASF) and Structural Properties of Different Compositions of $(60-x) \text{V}_2\text{O}_5-40\text{TeO}_2-x\text{Sb}_2\text{O}_3$ Glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 2003. v. 316, p.189-197.

SOUZA, E. R. SIGOLI, F. A. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. **Quim. Nova**. v. 35. p. 1841-1847. 2012.

STAMBOULIETAL, W. et al. Energy transfer induced Eu^{3+} photoluminescence enhancement in tellurite glass. **Journal of Luminescence**. 2012.v. 132. p. 205–209.

STEWART, D. J. et al. Pyrochlores. VII. The Oxides of Antimony: an X-Ray and Mössbauer Study. **Canadian Journal of Chemistry**. v. 50, p. 690. 1972.

TAO, L. et al. Synthesis and characterization of silver nanoparticle modified 3-aminophenol resin microspheres with application for determination of carcinoembryonic antigens by surface-enhanced Raman scattering. **Analytical Letters**. v. 48. p. 2245–2257. 2015.

TATAR, D. et al. Glass transition and crystallization of $0.8\text{TeO}_2 + 0.2\text{CdF}_2$ glass. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 29, p. 329-335, 2009

TENG, Y. et al. Controllable space selective precipitation of copper nanoparticles in borosilicate glasses using ultrafast laser irradiation. **J Non-Cryst Solids**. v. 357. p.11–13:2380–2383. 2011

VANYSEK, P. in LIDE, D. R., (ed.); **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 85^a ed. Boston: Chemical Rubber Publishing Company. 2005.

VÉRON, O. et al. Characterization of silver or copper nanoparticles embedded in Soda-lime glass after a staining process. **Surface & Coatings Technology**. v. 227. p. 48. 2013.

WILLETS, K. A.; VAN DUYN, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 58, n. 1, p. 267-297, 2007.

WONGSING, T. et al. Formation and Optical Absorption of CuO-Doped SLS System. **Procedia Engineering**. v. 32. p. 807. 2012.

XIAN, Y. et al. The surface adsorption of 2,2'-bipyridine and bezoin on Cu electrode interface probed by surface-enhanced Raman spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 726, p. 44-50, 2014.

YIN, M. et al. Copper oxide nanocrystals. **J. Am. Chem. Soc.** v. 127. p. 9506. 2005.

ZACHARIASEN, W. H. The Atomic Arrangement in Glass. **Journal of the American Chemical Society**, 1932, v. 54, n. 10, p.3841–3851

ZANOTTO, E. D. Do cathedral glasses flow? **American Journal of Physics.** v. 66. p. 392. 1998.

ZANOTTO, E. D., MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids.** v. 471. p. 490–495. 2017.

ZAVADIL, J. et al. Photoluminescence study of Er-doped zinc–sodium–antimonite glasses. **Journal of Alloys and Compounds.** v. 611. p. 111–116. 2014.

ZHAI, X. et al. Enhanced of 1.53 μm emission band in $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ nanocrystals for polymer-based optical waveguide amplifiers. **Optical Materials Express.** v. 3, n. 2, p. 1-8. 2013.

ANEXO – ARTIGO PUBLICADO