

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-graduação em Química

**“VIDROS ÓXIDOS DE METAIS PESADOS CONTENDO
NANOPARTÍCULAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO, PARA
APLICAÇÕES EM FOTÔNICA.”**

Murilo Montesso*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Nalin

* bolsista CNPq

São Carlos - SP
2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M781vo Montesso, Murilo.
Vidros óxidos de metais pesados contendo nanopartículas de metais de transição, para aplicações em fotônica / Murilo Montesso. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
97 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Química inorgânica. 2. Vidros óxidos. 3. Nanopartículas. 4. Luminescência. 5. Níquel. I. Título.

CDD: 546 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de mestrado acadêmico do candidato Murilo Montesso, realizada em 28 de fevereiro de 2012:



Prof. Dr. Marcelo Nalin



Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto



Prof. Dr. Ítalo Odone Mazali

“Nunca odiamos aos que desprezamos.
Odiamos aos que nos parecem iguais ou
superiores a nós.”

Friedrich Nietzsche

Dedico especialmente...

...Aos meus amados pais Edson e Lourdes Montesso, pela confiança, amor, carinho e total dedicação em todos os momentos da minha vida. Ao meu irmão Maycon pelo apoio, amizade e momentos de descontração.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marcelo Nalin pela oportunidade, por toda confiança depositada e pela estrutura de trabalho oferecida. Agradeço também aos ensinamentos e auxílios prestados, que foram fundamentais e determinantes, para conclusão desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Lino Misogutti por ceder o Laboratório de Óptica na USP-SC, para ensaios de óptica não linear.

Aos Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro e Prof. Dr. Younès Messaddeq, por ceder o espaço no Laboratório de Materiais Fotônicos, para auxílio na caracterização dos materiais sintetizados.

Ao Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto do LAMAV, DEMa, UFSCar pela utilização dos fornos com alta precisão no controle da temperatura, que foram fundamentais para realizar os tratamentos térmicos controlados.

Ao Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso, do DEMa (UFSCar), pela amizade e também por toda ajuda com as medidas e discussões sobre microscopia eletrônica de transmissão.

Aos amigos do Departamento de Química da UFSCar pela amizade e também por serem prestativos em todos os momentos que necessitei.

Às secretárias da pós-graduação: Ariane, Cristina e Luciani, por serem sempre atenciosas e prestativas a nos atender.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Vidros Especiais (LaVie): Paula Squinca, Renata Siqueira, Victória Volpi e Rafael.

Aos amigos José Wilmo, Ricardo Soares, Daniel, entre outros alunos do Prof. Dr. Dockal, por toda amizade, apoio e confiança durante esta jornada.

Aos amigos da rep. A ROCHA da UNESP – Araraquara!!! Tandy, Dunga, Binga, Craze, Koréia, Sniffo e Lex, por toda confiança, amizade, abrigo e muitos momentos de descontração.

Ao meu “irmão” Danilo Manzani (Maripa), pela verdadeira amizade, parceria profissional, discussões, ensinamentos e possíveis momentos de embriaguez.

Aos meus amigos da rep. RODOX: Lion, Stopa, B5, Jacaré, Migué, Tim Maia, Stifler, Chen, Zelda, Boliva e Salgadão, pelo agradável convívio e amizade.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pela oportunidade e aprendizado e também ao órgão de fomento (CNPq), pela bolsa concedida.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 Energia de fônion de diferentes sistemas vítreos, reproduzidos de (ZHANG, 2005; SUN, 2006).....	8
TABELA 4.1 - Sistemas vítreos e suas composições em % molar.....	39
TABELA 4.2 - Composições e nomenclaturas para cada sistema vítreo.	39
TABELA 5.1 - Temperaturas características do sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2$	45
TABELA 5.2 - Atribuições para o composto de referência SbPO_4	48
TABELA 5.3 - Atribuições das bandas na região do Infravermelho, para os vidros no sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2$ (NALIN, 2007).....	49
TABELA 5.4 - Temperaturas características sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$. 69	
TABELA 5.5 - Atribuições das bandas na região do infravermelho, para os vidros no sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$ (NALIN, 2007).	72

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Analogia bidimensional esquemática, segundo (ZACHARIAZEN, 1932) para ilustrar a diferença entre: (a) estrutura regular em um cristal e (b) rede desorganizada do vidro de mesma composição	3
FIGURA 1.2 - Diagrama de Volume-Temperatura (V-T) para um líquido formador de vidro. Adaptado de (VARSHNEYA, 1994).....	4
FIGURA 1.3 - Espectro de transmissão de três famílias de vidros: silicatos, óxido de metais pesados e calcogenetos, adaptado de (LEDEMI, 2008).....	7
FIGURA 1.4 - (a) Espectros de absorção do vidro antes (MATS glass) e após tratamento térmico (MATS GC); (b) Foto das amostras antes (MATS glass) e após tratamento térmico (MATS GC), retirado e adaptado (ZHOU, 2007).	11
FIGURA 1.5 - Espectro de emissão no infravermelho próximo, das amostras MATS glass e MATS GC, excitado por um laser operando em 980nm, reproduzido de (ZHOU, 2007).....	12
FIGURA 1.6 - Representação esquemática da oscilação da nuvem eletrônica, devido a ressonância de plasmons superficiais (RPS), adaptado de (PRASAD, 2004).	13
FIGURA 1.7 - Espectros de UV-Vis, coletados em tempo real, durante o tratamento térmico acima de T_g por 10 minutos, para uma amostra do sistema $PbGeO_3$ - $SbPO_4$ - $AgCl$, evidenciando o surgimento da banda de plasmon em 485 nm, devido à presença das nanopartículas de Ag^0	14
FIGURA 1.8 - Espectros de absorção de NPs de ouro, possuindo diferentes tamanhos, adaptado de (PRASAD, 2004).....	16
FIGURA 1.9 - Influência da morfologia das NPs na posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais, em colóides de NPs metálicas de Ag, adaptado de (MOCK, 2002).	16
FIGURA 3.1 - Padrões de difração de raios-X, para (A) um vidro de mesma composição de (B) cristal, do tipo A_2O_3	22
FIGURA 3.2 - Curva típica DSC de um vidro, no caso, um vidro fosfato.	23
FIGURA 3.3 - Modos vibracionais no Infravermelho para uma molécula R_2CH_2 . Adaptado de (SILVERSTEIN, 2005).	26

FIGURA 3.4 - Níveis de energia envolvidos no fenômeno de espalhamento Raman, reproduzido com autorização de (MANZANI, 2011).....	28
FIGURA 3.5 - Espectro Raman representativo mostrando a banda Rayleigh, Raman Stokes e Raman Anti-Stokes, reproduzida com autorização de (MANZANI, 2011). .	30
FIGURA 3.6 - Representação esquemática de estrutura eletrônica de um material amorfo, adaptado de (MANZANI, 2011).....	31
FIGURA 3.7 - (A) Montagem experimental da técnica M-lines para determinação do índice de refração linear do material; (B) gráfico típico obtido mostrando o ângulo em que ocorre a reflexão interna total, reproduzida com autorização de (MANZANI, 2011).....	35
FIGURA 3.8 - (A) Aparato experimental da técnica de Varredura-Z, adaptado de (SHEIK-BAHAIE, 1989); (B) Curva Z-Scan típica para uma amostra com índice de refração não linear positivo, adaptado de (MANZANI, 2011).....	36
FIGURA 5.1 - Difratoogramas de raios-X de algumas amostras do sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2$	43
FIGURA 5.2 - Curvas de DSC para as amostras do sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2$ contendo diferentes concentrações de NiCl_2	44
FIGURA 5.3 - Variação do parâmetro de estabilidade térmica (ΔT) e da temperatura de transição vítrea (T_g), em função da concentração de NiCl_2	46
FIGURA 5.4 - Espectros na região do infravermelho para os compostos cristalinos a) SbPO_4 , b) NiO e c) WO_3	47
FIGURA 5.5 - Espectros na região do infravermelho para as amostras vítreas obtidas no sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2$	49
FIGURA 5.6 - Clusters WO_6 que formam a rede tridimensional do cristal WO_3	50
FIGURA 5.7 - Espectros Raman dos compostos de referência SbPO_4 e WO_3 , reproduzidas com autorização de (BREGADIOLI, 2009).	51
FIGURA 5.8 - Espectros de espalhamento Raman para as amostras vítreas no sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2$, contendo diferentes concentrações de NiCl_2	52
FIGURA 5.9 - Diagrama de Tanabe-Sugano para metais de transição com configuração eletrônica de valência d^8 e geometria octaédrica.....	54

FIGURA 5.10 - Espectro de UV-Vis da solução $0,01\text{molL}^{-1}$ de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	55
FIGURA 5.11 - Espectros de UV-Vis das amostras não tratadas termicamente para o sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2$	56
FIGURA 5.12 - Índices de refração linear das amostras vítreas obtidas, em função da concentração de NiCl_2	57
FIGURA 5.13 - (A) Espectros de emissão na região do infravermelho, para as amostras contendo diferentes concentrações molares de NiCl_2 ; (B) Amostra ATC-1Ni excitada com diferentes potências.	58
FIGURA 5.14 - Espectro de absorção da amostra ATC-1Ni, tratada 24h em diferentes temperaturas.	60
FIGURA 5.15 - (A) Espectro de absorção na região do UV-Vis para amostra ATC-1Ni tratadas em diferentes períodos; (B) Zoom em uma região onde se observa melhor as transições eletrônicas $d-d$ dos íons Ni^{2+}	61
FIGURA 5.16 - Fotografia da amostra ATC-1Ni, tratada termicamente a $470\text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes períodos, evidenciando a transparência do material.	61
FIGURA 5.17 - a) Espectro de absorção da amostra ATC-1Ni, coletados simultaneamente ao tratamento térmico; b) Espectro de absorção da amostra ATC-1Ni durante o resfriamento do forno.....	62
FIGURA 5.18 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para a amostra ATC-5Ni, tratada termicamente a $470\text{ }^\circ\text{C}$, em diferentes períodos..	63
FIGURA 5.19 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para a amostra ATC-9Ni, tratada termicamente a $470\text{ }^\circ\text{C}$, em diferentes períodos.	63
FIGURA 5.20 - (a) Micrografia e (b) Distribuição do diâmetro médio das nanopartículas para a amostra ATC-1Ni tratada termicamente durante 24 h.	64
FIGURA 5.21 - Índice de refração linear da amostra ATC-1Ni, em função do tempo de tratamento térmico. (As linhas servem como guias para melhor visualizar a variação de n).....	65
FIGURA 5.22 - Índices de refração não linear em função do tempo de tratamento, para a amostra ATC-1Ni.	66

FIGURA 5.23 - Difrátogramas de raios-X das amostras para o sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$	68
FIGURA 5.24 - Curvas DSC para as amostras obtidas para o $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$	69
FIGURA 5.25 - Parâmetro de estabilidade térmica ($T_x\text{-}T_g$) e temperatura de transição vítrea (T_g) em função da concentração de AgCl.....	70
FIGURA 5.26 - Espectros na região do infravermelho para as amostras vítreas obtidas no sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$	72
FIGURA 5.27 - Espectro de espalhamento Raman para as amostras vítreas para o sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$	73
FIGURA 5.28 - Espectro de UV-Vis das amostras vítreas obtidas para o sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$, não tratadas termicamente.....	75
FIGURA 5.29 - Índices de refração linear das amostras vítreas obtidas, em função da concentração de AgCl.....	76
FIGURA 5.30 – (a) Espectro de absorção na região do UV-Vis para amostra ATC-4Ni-10Ag tratadas em diferentes períodos; (b) Zoom na região contendo as transições dos íons de Ni^{2+} e da banda RPS da prata.....	77
FIGURA 5.31 - Fotografia da amostra ATC-4Ni-10Ag, tratada termicamente a 470 °C em diferentes períodos.....	78
FIGURA 5.32 - (a) Micrografias e (b) distribuição de diâmetro médio das nanopartículas, para a amostra tratada termicamente durante 45 min.	79
FIGURA 5.33 - Micrografias e distribuição de diâmetro médio das nanopartículas para a amostra tratada termicamente durante 24 h.	80
FIGURA 5.34 - (a) Análise química EDX sobre a matriz vítrea; (b) Análise química EDX sobre a nanopartícula e o vidro.....	81
FIGURA 5.35 - (a) MET de alta resolução das nanopartículas no interior do vidro, possibilitando a visualização dos planos cristalinos; (b) Difração de elétrons das nanopartículas.....	82
FIGURA 5.36 - Imagem de difração de elétrons de prata metálica, obtido através do programa JEMS e difração de elétrons para as nanopartículas metálicas.....	83

FIGURA 5.37 - Difração de elétrons das nanopartículas e suas respectivas distâncias interplanares.....	84
FIGURA 5.38 - Ilustração da cela unitária da fase cristalina de prata metálica, com eixo de zona [3,2,3].	85
FIGURA 5.39 - Índices de refração linear em função do tempo de tratamento.	86

RESUMO

“VIDROS ÓXIDOS DE METAIS PESADOS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO, PARA APLICAÇÕES FOTÔNICA.”

Este trabalho consiste na preparação e caracterização óptica, térmica e estrutural de vidros e nano-vitro-cerâmicas à base de óxidos de metais pesados, contendo diferentes elementos de transição (Ni e Ag). Foram estudadas as seguintes composições vítreas: $100-x(30\text{SbPO}_4-50\text{WO}_3-20\text{PbO})-x\text{NiCl}_2$ ($x= 0 - 10$ % em mol) e $100-x(28,67\text{SbPO}_4-48,67\text{WO}_3-18,67\text{PbO}-4\text{NiCl}_2)-x\text{AgCl}$ ($x= 0 - 20$ % em mol). Os vidros foram preparados em cadinhos de platina, através do processo fusão seguido por choque-térmico. A caracterização térmica foi realizada utilizando-se a técnica DSC, enquanto que a caracterização estrutural foi realizada utilizando-se a difração de Raios-X, espectroscopia Raman e Infravermelho. As propriedades ópticas foram determinadas utilizando-se a espectroscopia na região UV-Vis, luminescência, varredura Z e espectroscopia M-lines, por outro lado, a morfologia e análise química foram realizadas usando um microscópio de transmissão e análise por EDX. Com intuito de induzir a cristalização das nanopartículas no interior da matriz vítrea, realizou-se um tratamento térmico controlado acima de T_g em ambos os sistemas vítreos. Os resultados de luminescência mostram que os vidros do sistema $100-x(\text{SbPO}_4-\text{WO}_3-\text{PbO})-x\text{NiCl}_2$ apresentam emissão de banda larga na região do infravermelho próximo entre 1,2 e 1,8 μm provenientes das transições dos íons Ni^{2+} em ambiente octaédrico. O tratamento térmico controlado leva a formação de nanopartículas de NiO. As amostras do sistema $100-x(\text{SbPO}_4-\text{WO}_3-\text{PbO}-4\text{NiCl}_2)-x\text{AgCl}$ quando submetidas a tratamento térmico leva à formação de nanopartículas de prata metálica com diferentes dimensões dependendo do tempo de tratamento térmico. Não ocorre alteração nas bandas de absorção referentes ao Ni^{2+} após o tratamento térmico.

Palavras-chave: Vidros óxidos, nanopartículas, níquel, prata, luminescência.

ABSTRACT

“HEAVY METAL OXIDE GLASSES CONTAINING TRANSITION METAL NANOPARTICLES FOR PHOTONIC APPLICATIONS”

This work consists on the preparation and characterization of the optical, thermal and structural properties of glasses and nano-glass-ceramics based on heavy metal oxide glasses, containing different transition metal elements (Ni and Ag). We studied the follow vitreous compositions: $100-x(30\text{SbPO}_4-50\text{WO}_3-20\text{PbO})-x\text{NiCl}_2$ ($x= 0 - 10$ % mol) and $100-x(\text{SbPO}_4-\text{WO}_3-\text{PbO}-4\text{NiCl}_2)-x\text{AgCl}$ ($x= 0 - 20$ % mol). The glasses were prepared in platinum crucibles using the melting-quenching methodology. Thermal characterization was carried out using DSC technique, while the structural characterization was done using the X-ray diffraction, Infrared, and Raman spectroscopy. Optical properties were determined using UV-Vis, luminescence, Z-scan and M-lines spectroscopy. Chemical analysis and the morphology of nanoparticles were studied by EDX and transmission electron microscopy, respectively. In order to induce controlled crystallization into the glassy matrix, heat treatments above T_g in both vitreous systems were performed. Samples containing only nickel have been studied by Luminescence and Z-Scan techniques to study the emission in the near infrared region and determine the nonlinear refractive index, respectively. Luminescence results obtained for the system $100-x(\text{SbPO}_4-\text{WO}_3-\text{PbO})-x\text{NiCl}_2$ show infrared broad band emission into the range from 1.2 to 1.8 μm arising from Ni^{2+} transition in octahedral sites. Controlled thermal annealing leads to formation of NiO nanoparticles. Samples in the system $100-x(\text{SbPO}_4-\text{WO}_3-\text{PbO}-4\text{NiCl}_2)-x\text{AgCl}$, when submitted to thermal annealing leads to crystallization of metallic silver nanoparticles with different sizes which is depending on the time of treatment. No changes in the optical spectra, concerning the Ni^{2+} transition were observed after thermal treatment.

Keywords: Oxide glass, nanoparticles, nickel, silver, luminescence.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Histórico sobre vidros.....	1
1.2	Definições e conceitos sobre vidros.....	1
1.3	Definição e conceitos básicos sobre vitro-cerâmicas.....	5
1.4	Vidros óxidos contendo átomos pesados.....	6
1.5	Metais de transição em vidros e vitro-cerâmicas	9
1.5.1	Vidros e vitro-cerâmicas contendo Ni ²⁺	10
1.6	Nanopartículas metálicas.....	12
1.6.1	Influência do tamanho e forma das NPs	15
1.6.2	Vidros contendo nanopartículas metálicas.....	17
1.7	Princípios básicos de óptica não linear.....	18
2	OBJETIVOS	21
3	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	22
3.1	Difratometria de Raios-X.....	22
3.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	22
3.2.1	Temperatura de transição vítrea (T _g).....	23
3.2.2	Temperatura de início de cristalização (T _x).....	24
3.3	Espectroscopia na região do infravermelho médio.....	25
3.3.1	Absorção Multifônon.....	27
3.4	Espectroscopia de espalhamento Raman	27
3.5	Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis	30
3.5.1	Borda de absorção – band-gap óptico (λ ₀).....	31
3.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	32

3.7 Espectroscopia M-Lines.....	34
3.8 Varredura Z.....	36
3.9 Luminescência.....	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1 Síntese dos sistemas vítreos: SbPO₄-WO₃-PbO-NiCl₂ e SbPO₄-WO₃-PbO-NiCl₂-AgCl	38
4.2 Equipamentos e especificações das técnicas de caracterização	40
4.2.1 Difração de Raios-X	40
4.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	40
4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho médio	40
4.2.4 Espectroscopia de espalhamento Raman.....	40
4.2.5 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Vis	41
4.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	41
4.2.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução	41
4.2.8 Espectroscopia M-lines	41
4.2.9 Varredura-Z	41
4.2.10 Luminescência.....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1 Sistema SbPO₄-WO₃-PbO-NiCl₂	42
5.1.1 Difração de Raios-X (DRX)	42
5.1.2 Calorimetria exploratória diferencial	43
5.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho médio	46
5.1.4 Espectroscopia de espalhamento Raman.....	50
5.1.5 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Visível.....	53
5.1.6 Espectroscopia M-lines	56
5.1.7 Luminescência.....	57
5.1.8 Tratamento térmico para crescimento das nanopartículas	59
5.1.8.1 Microscopia eletrônica de transmissão.....	64
5.1.8.2 Espectroscopia M-lines	65
5.1.8.3 Varredura-Z.....	65
5.1.9 CONCLUSÕES PARCIAIS DO SISTEMA SbPO ₄ -WO ₃ -PbO-NiCl ₂	66

5.2 Sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$.....	66
5.2.1 Difração de Raios-X	67
5.2.2 Calorimetria exploratória diferencial	68
5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho médio	70
5.2.4 Espectroscopia de espalhamento Raman.....	73
5.2.5 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Visível.....	73
5.2.6 Espectroscopia M-lines	75
5.2.7 Tratamento térmico para crescimento das nanopartículas	76
5.2.7.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	78
5.2.7.2 Espectroscopia M-Lines.....	85
5.2.8 CONCLUSÕES PARCIAIS DO SISTEMA $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$	86
6 CONCLUSÕES.....	87
7 PERSPECTIVAS	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

1 INTRODUÇÃO

1.1 Histórico sobre vidros

Muitas são as datas atribuídas à descoberta destes fantásticos materiais. Tanto em artigos científicos, livros ou mesmo na internet, podemos encontrar uma enorme quantidade de datas e suas respectivas histórias, sobre como e quando os vidros foram descobertos (ALVES, 2001).

Segundo relatos, quando os fenícios desembarcaram na costa da Síria, há cerca de 7000 anos, eles improvisaram fogões, utilizando blocos de salitre sobre a areia, e observavam que passado algum tempo de fogo intenso, escorria uma substância líquida, que se solidificava rapidamente.

Sabemos hoje que é bem provável que essa descoberta só tenha sido possível porque alguns outros componentes tenham se juntado a areia, (possivelmente óxido de cálcio (CaO) e sal marinho (NaCl)) fazendo com que fosse diminuído o ponto de fusão do SiO₂ presente na areia da praia, pois sabemos que o SiO₂ possui elevadíssimo ponto de fusão ($T_f > 1800^\circ\text{C}$), que não poderia ter sido alcançado com uma simples fogueira. Desde então, a manufatura de objetos vítreos se tornou muito comum e hoje podemos dizer que estes materiais são de extrema importância tanto para o cotidiano da sociedade como no mercado industrial.

Nem sempre os vidros foram fabricados pelos seres humanos. Os chamados vidros naturais podem ser formados quando alguns tipos de rochas vulcânicas são solidificadas rapidamente. Tal situação pode, por exemplo, ocorrer quando ocorrem erupções vulcânicas ou então quando meteoritos se chocam com a terra. Os vidros naturais assim formados são denominados *obsidianas* e *tectitas*, os quais permitiram aos humanos na “Idade da Pedra” confeccionar ferramentas de corte para uso doméstico e também para sua defesa (ALVES, 2001).

1.2 Definições e conceitos sobre vidros

Os estados físicos da matéria conhecidos (sólido, líquido e gasoso) e as propriedades físicas e químicas que lhes são características, não são suficientes

para compreender todas as propriedades do estado vítreo, portanto, se torna necessário um pouco mais de aprofundamento para compreendê-lo.

Podemos iniciar analisando o estado cristalino e depois compará-lo com aquele dos vidros. Para ser denominado cristal, um material ou substância deve possuir um arranjo espacial de seus átomos organizados de um modo periódico, constante e repetitivo, nas três direções do espaço.

Alguns autores tentaram classificá-los como um quinto estado da matéria, o “estado vítreo”, mas essa ideia não foi muito aceita. Várias definições são encontradas na literatura para esses materiais:

- ✓ “...*Produto inorgânico da fusão que foi resfriado sob determinadas condições, impedindo sua cristalização*” ASTM (*American Society for Testing Materials*);
- ✓ “*Vidro é sólido amorfo*” (DOREMUS, 1994);
- ✓ “*Vidro é sólido com estrutura de um líquido*” (VARSHNEYA, 1994).

Entretanto, todas essas definições possuem algum tipo de limitação. A primeira não considera os vidros obtidos pelo método sol-gel ou CVD (*Chemical Vapor Deposition*). A segunda definição tem por base a característica não cristalina que todos os vidros apresentam, mas nem todos os sólidos não cristalinos são vidros. A terceira não leva em consideração que os vidros apresentam transição vítrea, embora possuam propriedades de sólidos e estruturas desorganizadas.

A definição mais aceita pela comunidade científica é:

“*Vidro é sólido, não cristalino, que apresenta fenômeno da transição vítrea*” (ZARZYCKI, 1991).

Em teoria, toda e qualquer substância pode ser transformada em vidro, desde que, possamos, a partir de um estado líquido ou gasoso, resfriar essa substância com uma velocidade suficientemente alta, para que os átomos e moléculas que o compõe, não tenham tempo suficiente para se arranjar em estruturas organizadas, que são termodinamicamente mais estáveis. Porém, cada substância possui uma característica própria, assim dependendo da substância em

questão a velocidade de resfriamento pode ser bem diferente. Para que a água líquida se transforme em vidro é necessário que a velocidade de resfriamento seja de 10^7 K/s enquanto que, para um vidro de sílica essa velocidade é de 0,1 K/s.

A FIGURA 1.1 mostra o esquema bidimensional de uma estrutura ordenada representando um cristal e uma estrutura desordenada, semelhante a um vidro.

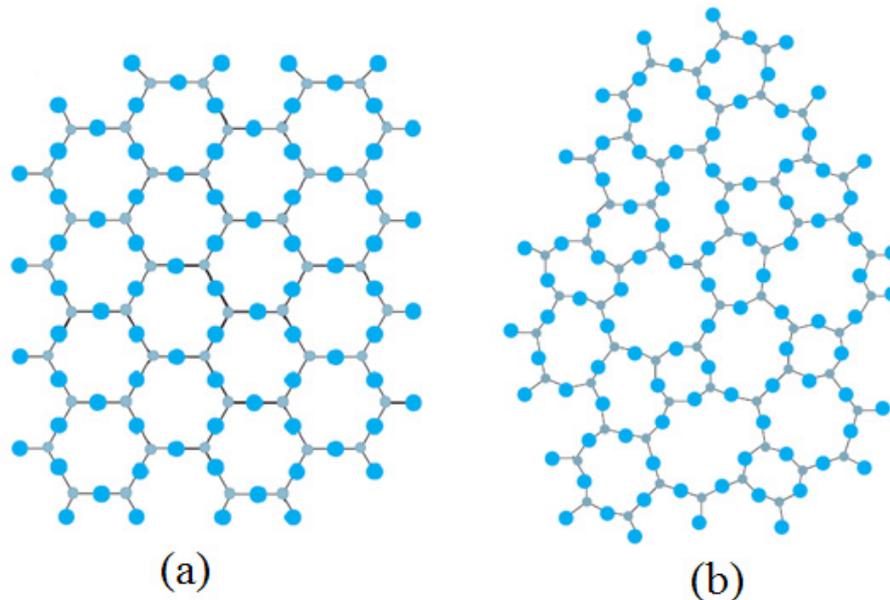


FIGURA 1.1 - Analogia bidimensional esquemática, segundo (ZACHARIAZEN, 1932) para ilustrar a diferença entre: (a) estrutura regular em um cristal e (b) rede desorganizada do vidro de mesma composição

A FIGURA 1.2 é uma das ilustrações mais clássicas para o entendimento de como sintetizar um vidro, e é chamado de diagrama V-T (Volume-Temperatura). Segundo o diagrama, partindo-se de um líquido a alta temperatura, ponto *a*, e resfriando-o, nota-se que o volume diminui gradativamente pelo caminho *abc*. O ponto *b* corresponde ao ponto de fusão do material, o que termodinamicamente pode ser definido como o ponto onde o sólido e o líquido possuem a mesma pressão de vapor. Nesta temperatura uma quantidade extremamente pequena de cristais está em equilíbrio termodinâmico com o líquido, portanto a cristalização ocorrerá se e somente se, existir um número de núcleos e uma velocidade de crescimento dos cristais suficiente para a formação de um cristal. Uma contração do volume geralmente acompanha a cristalização e sob resfriamento os cristais formados contraem-se pela linha cristalina até o ponto *e*.

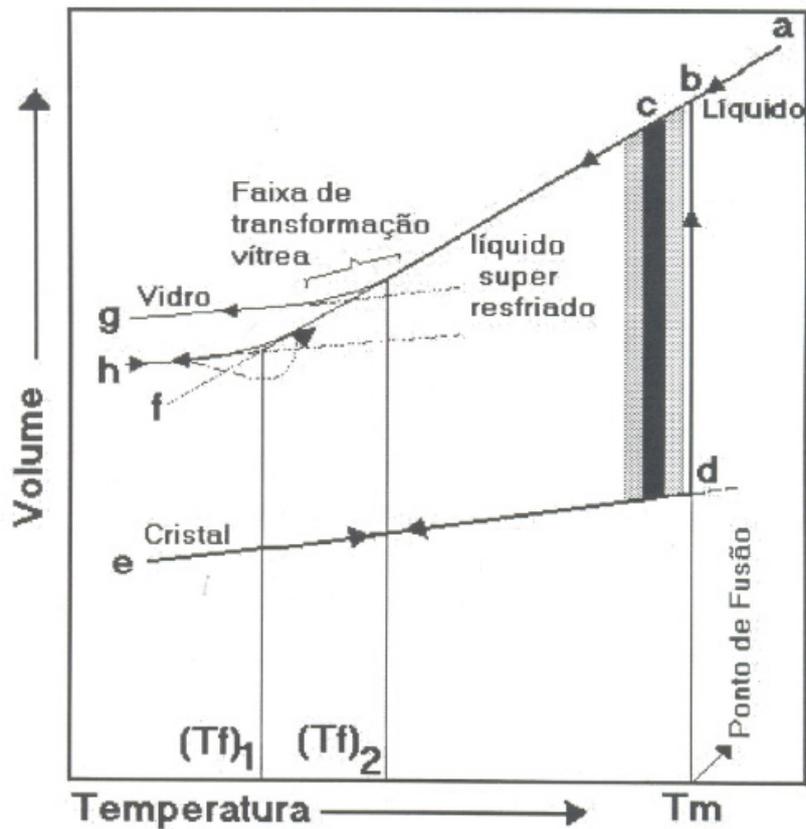


FIGURA 1.2 - Diagrama de Volume-Temperatura (V-T) para um líquido formador de vidro. Adaptado de (VARSHNEYA, 1994).

Se a cristalização não ocorrer abaixo de T_m (geralmente devido à velocidade de resfriamento ser rápida) o material vai para um estado líquido super-resfriado seguindo a linha *bcf*. O volume se contrai linearmente em função da temperatura, ou seja, a estrutura do líquido se arranja em um volume menor, mas como o resfriamento prossegue, as moléculas se tornam menos móveis, isto é, a viscosidade do sistema aumenta rapidamente. A uma temperatura suficientemente baixa, as moléculas não podem mais se arranjar para atingir o volume característico daquela temperatura devido à alta viscosidade. Finalmente a linha *bcf* começa a se modificar e geralmente se torna paralela a linha *de*, terminando no ponto *g*, quando possui uma taxa de resfriamento menor do que aquela no ponto *h*, onde a taxa de resfriamento foi maior. Vidros que se formam no ponto *h*, são mais densos do que aqueles obtidos no ponto *g*, pois possuem a mesma estrutura vítrea confinada em um menor volume, como pode ser observado no diagrama V-T. A estrutura do vidro no ponto *h* é assumida como sendo idêntica à do líquido em $(T_f)_1$. Conhecida como temperatura fictícia, $(T_f)_1$ é a temperatura em que a estrutura do líquido é “congelada” em um estado vítreo através de um processo de resfriamento mais

lento, enquanto que $(T_f)_2$ representa a temperatura fictícia de um vidro formado por um processo de resfriamento mais rápido. A temperatura fictícia descreve a estrutura de um vidro e está relacionada à taxa de resfriamento. Um vidro resfriado rapidamente terá maior temperatura fictícia do que aqueles resfriados lentamente. Este é o chamado “estado vítreo”.

Mas, devemos levar em consideração que este não é o único processo, embora seja o principal, para a obtenção de materiais vítreos. O processo sol-gel, que tem como principal característica a obtenção de vidros a partir de soluções à temperatura ambiente, e é um método onde o diagrama V-T não se aplica.

1.3 Definição e conceitos básicos sobre vitro-cerâmicas

A vitro-cerâmica foi descoberta em 1953, por Stanley Donald Stookey, um jovem pesquisador da “*Corning Glass Work*”, que acidentalmente colocou uma parte de um vidro silicato de lítio em um forno a 900°C, quando o mesmo deveria ter sido colocado a 600°C e passado algum tempo Stanley observou a formação de um material branco que não havia mudado de forma (ZANOTTO, 2010). Desde então, diversos trabalhos foram publicados na literatura e inúmeras patentes vêm sendo garantidas por empresas e companhias por todo o mundo. As vitro-cerâmicas são sintetizadas a partir da cristalização controlada de determinados vidros, que geralmente podem ser induzidas por agentes nucleantes (AgCl, AuCl₃, ZrO₂, TiO₂, Cr₂O₃ ou Fe₂O₃). As vitro-cerâmicas são sempre formadas por uma fase vítrea residual e uma ou mais fases cristalinas embebidas na matriz. A cristalinidade usualmente varia entre 0.5 e 99.5 %, porém a maioria delas varia entre 30 e 70 %, portanto, a transparência deste material está ligada ao número e tamanho dos cristais no interior da matriz, então se considerarmos estruturas cristalinas com dimensões nanométricas, podemos denominar estes materiais como sendo *nano-vitro-cerâmicas* transparentes.

As vitro-cerâmicas apresentam vantagens em algumas propriedades, quando comparadas a outros tipos de materiais, devido ao seu volume controlado de cristalização, alta estabilidade química e térmica, maior tenacidade, interessantes propriedades elétricas e ópticas, controle do tamanho, forma, uniformidade do tamanho de grão e cristalinidade, entre outras.

Existem diferentes maneiras de sintetizar uma vitro-cerâmica, porém geralmente são produzidas em duas etapas. Primeiro, um vidro é formado por diferentes metodologias de obtenção: fusão seguida por choque-térmico, sol-gel, CVD (do inglês *Chemical Vapor Deposition*), entre outras, então este é moldado e resfriado até a temperatura ambiente. Segundo, geralmente o vidro em questão é recozido acima da temperatura de transição vítrea, ou então pode ser irradiado por *lasers* de alta energia, a fim de realizar a nucleação e crescimento de cristais na superfície e interior da matriz.

As vitro-cerâmicas em princípio possuem algumas vantagens sobre outros materiais:

- Podem ser formadas a partir de qualquer técnica de formação de vidros;
- Possibilitam o desenvolvimento de estruturas micro, macro ou nanométricas, para uma grande variedade de aplicações, tais como, tampo de fogões, painéis transparentes, lentes para telescópios, implantes dentários, guias de onda, amplificadores, chaveadores e limitadores ópticos, entre outros.

1.4 Vidros óxidos contendo átomos pesados

Vidros contendo óxido de átomos pesados (DUMBAUGH, 1986), como por exemplo, Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , PbO , WO_3 , etc., possuem características específicas, uma vez que são formados por cátions de elevada massa atômica e possuem baixas energias de ligação entre estes cátions e os átomos de oxigênio. Estas baixas energias de ligação proporcionam elevada transmissão de luz com comprimentos de onda bastante grandes, podendo chegar até a região do infravermelho ($8 \mu\text{m}$), esta afirmação pode ser melhor evidenciada observando-se a FIGURA 1.3, onde aparecem as janelas de transmissão óptica de três famílias distintas de vidros. A janela de transmissão ou transparência de um vidro é definida por duas fronteiras no espectro eletromagnético: a borda multifônica para comprimentos de onda longos (seção 3.3.1) e a borda de absorção ou “*band gap*” para comprimentos de onda mais curtos (seção 3.5.1).

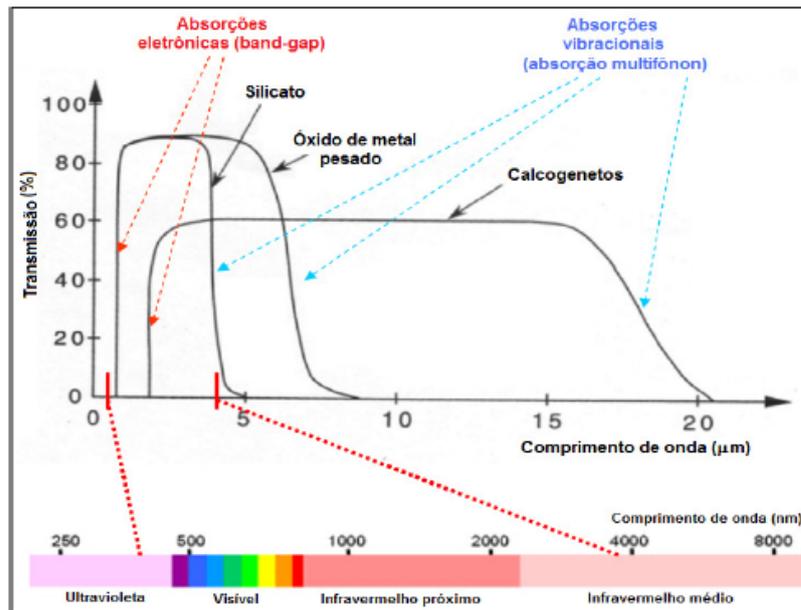


FIGURA 1.3 - Espectro de transmissão de três famílias de vidros: silicatos, óxido de metais pesados e calcogenetos, adaptado de (LEDEMI, 2008).

A influência da ligação cátion-oxigênio no limiar de transmissão no infravermelho pode ser estimada pela equação:

$$\nu = 2\pi \sqrt{\frac{k_f}{\mu}} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

onde, ν é frequência vibracional, k_f é a constante elástica de restauração e μ é massa reduzida dos átomos, dada por:

$$\mu = \frac{m_c m_o}{m_c + m_o} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

onde, m_c é a massa do cátion e m_o é a massa do oxigênio.

A EQUAÇÃO 1.2, acima, revela que átomos com grandes massas atômicas são responsáveis pelas baixas frequências de vibração fundamental, portanto, por maiores transmissões na região do infravermelho médio e conseqüentemente, baixas energias de fônon. Na TABELA 1.1 podemos observar as diferentes energias de fônon para diversos sistemas vítreos. Vidros óxidos de

átomos pesados também apresentam alta densidade (superiores a 6 g/cm^3), alta expansão térmica e elevado índice de refração linear ($n > 2,0$), possuindo assim diversas aplicações em fotônica e em circuitos opto-eletrônicos. O alto índice de refração linear em vidros óxidos de átomos pesados é proveniente da presença de elementos com elevada massa atômica em sua composição química (DUMBAUGH, 1986).

TABELA 1.1 Energia de fônons de diferentes sistemas vítreos, reproduzidos de (ZHANG, 2005; SUN, 2006).

Vidros	Energia de fônons (cm^{-1})
Boratos	1350-1480
Fosfatos	1100-1350
Silicatos	1000-1100
Teluretos	600-850
Germanatos	800-975
Fluoretos	500-600
Calcogenetos	200-300

Apesar dos vidros fluoretos e calcogenetos apresentarem baixas energias de fônons, ou seja, alta transparência na região do infravermelho médio, tais vidros possuem durabilidade química e estabilidade térmica inferiores em relação a outros vidros, além de suas metodologias de sínteses serem bastante complexas, como por exemplo, os vidros calcogenetos precisam ser preparados em ampolas de sílica seladas a vácuo, os fornos de fusão devem possuir um movimento rotacional para total homogeneização do material, geralmente o choque térmico é realizado em um recipiente com água, tornando o processo de síntese bastante difícil, portanto,

isso faz com que os vidros de óxidos de átomos pesados sejam bastante apropriados para aplicações práticas, devido a sua facilidade de obtenção, suas propriedades e qualidades ópticas, entre outros (SUN, 2006).

Os vidros óxidos de átomos pesados também podem apresentar alta não linearidade óptica, devido aos seus elevados valores de índice de refração linear, geralmente superiores a 2,0. O índice de refração linear e não linear estão relacionados, como podemos notar na EQUAÇÃO 1.3.

$$n = n_0 + n_2 I \quad (\text{Eq. 1.3})$$

onde n é o índice de refração total, n_0 é o índice de refração linear, I é a intensidade do feixe de laser incidido sobre o material e n_2 é o índice de refração não linear.

1.5 Metais de transição em vidros e vitro-cerâmicas

A incorporação de diferentes íons de metais de transição, que possuem orbitais d parcialmente preenchidos, podem modificar as propriedades ópticas, elétricas e magnéticas dos vidros (BOGOMOLOVA, L.D. 2002), estas propriedades são determinadas pelo estado de valência, coordenação e também pelo ambiente químico local dos íons incorporados a matriz.

Vidros dopados com metais de transição usualmente não são utilizados para geração de mídias, *lasers* e amplificadores ópticos, já que o processo de decaimento não radiativo domina sobre as relaxações do estado excitado do metal e a eficiência quântica dos metais de transição em vidros é bastante baixa, devido ao ambiente amorfo em que se encontram, porém, os metais de transição possuem uma eficiência quântica significativamente maior em cristais (SUZUKI, 2005).

Como dito anteriormente, vitro-cerâmicas são materiais que apresentam uma ou mais fases cristalinas, que estão dispersas em uma matriz amorfa. Portanto, se o íon for um metal de transição, que está incorporado a uma fase cristalina da vitro-cerâmica, a eficiência quântica das emissões de banda larga podem começar a se tornarem bastante elevadas, assim como ocorre nos cristais.

Portanto, vitro-cerâmicas contendo íons de metais de transição, possuem um enorme potencial para amplificação óptica de banda larga, se o metal de transição está incorporado com sucesso na fase cristalina (SUZUKI, 2005).

1.5.1 Vidros e vitro-cerâmicas contendo Ni²⁺

Recentemente há um crescimento no número de estudos relacionados a vidros e vitro-cerâmicas, contendo íons Ni²⁺ em sua estrutura (DAS, 2001; BALAJI RAO, 2008; KHASA, 2001; RAO, 2008; SAITOU, 2000; SINGH, 1999; ZHOU, 2009). Os cátions Ni²⁺ (*d*⁸) são íons paramagnéticos, que possuem seus orbitais *d* parcialmente preenchidos, tornando-o bastante interessante para investigar as modificações estruturais na rede vítrea, uma vez que são susceptíveis a mudanças em seu ambiente químico. Diversas tentativas vêm sendo realizadas para compreender a ação da excitação eletrônica destes íons em determinados cristais vidros e vitro-cerâmicas, uma vez que estes íons possuem diversas bandas de absorção na região visível e infravermelha próxima (KAMINSKII, 1996). Íons Ni²⁺ podem ocupar posições octaédricas, tetraédricas e/ou bipirâmides trigonais no interior da matriz vítrea (ARDELEAN, 2001; WU, 2007). A concentração dos íons presentes em diferentes simetrias (tetraédricas, octaédricas ou bipirâmide trigonais), está relacionada às relações estequiométricas entre os formadores e modificadores vítreos, tamanho dos átomos na estrutura vítrea, força de campo local, mobilidade do cátion modificador, temperatura de fusão, velocidade de resfriamento, entre outros. Assim a literatura relata que íons Ni²⁺ posicionados em sítios octaédricos, possuem uma larga banda de emissão na região do infravermelho próximo, que se estende de 1.1 a 1.8 μm . Geralmente estão centradas em 1.5 μm , podendo variar entre 1.4 e 1.6 μm , dependendo das características físicas e químicas do material. Esta é uma transição eletrônica conhecida (${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$), que ocorre entre os orbitais *d* dos cátions de Ni²⁺, quando posicionados em sítios de simetria octaédrica (ZHOU, 2009). Esta emissão é de grande importância e interesse, para ser utilizada em sistemas de telecomunicações (ZANNONI, 1999). Vidros e vitro-cerâmicas transparentes dopados com íons Ni²⁺ possuem potenciais aplicações como, amplificadores ópticos de banda larga e lasers sintonizáveis, desde que este tipo de material dopado com Ni²⁺ exiba emissões largas e de longa duração, abrangendo a totalidade das janelas de comunicação óptica, quando excitado por uma fonte laser operando em 980 nm (ZHOU, 2009).

Na FIGURA 1.4 podemos observar o espectro de absorção de um vidro do sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ dopado com 0,1% em massa de NiO (MATS), antes e após tratamento térmico.

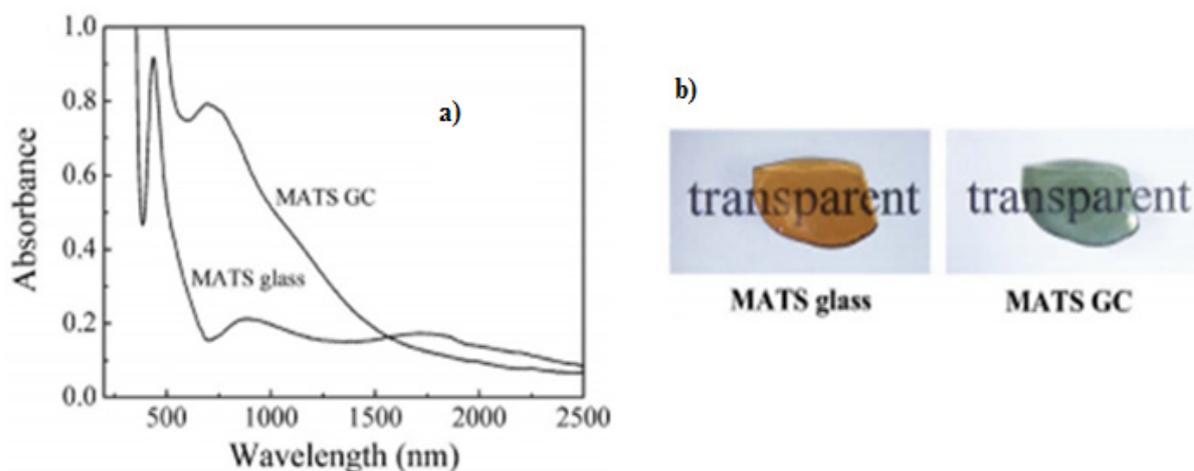


FIGURA 1.4 - (a) Espectros de absorção do vidro antes (*MATS glass*) e após tratamento térmico (*MATS GC*); (b) Foto das amostras antes (*MATS glass*) e após tratamento térmico (*MATS GC*), retirado e adaptado (ZHOU, 2007).

A FIGURA 1.4 (a) mostra uma mudança radical entre o espectro de absorção da amostra tratada (*MATS GC*) e não tratada (*MATS glass*). A amostra foi submetida a dois tratamentos térmicos específicos, um a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 h para ocorrer o processo de nucleação e outro de 2 h a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ para crescimento dos cristais. Para a amostra *MATS glass* é possível visualizar três bandas intensas, situadas em 1760, 870 e 440 nm que correspondem as diferentes transições eletrônicas entre os orbitais d , quando os íons Ni^{2+} ocupam posições bipirâmides trigonais. Por outro lado, após a realização do tratamento térmico há o desaparecimento das três bandas e ocorre o surgimento de duas novas bandas distintas das supracitadas, localizadas em 680 e 1130 nm, que foram atribuídas às transições $d-d$ dos íons Ni^{2+} quando ocupam sítios octaédricos, tal mudança no espectro é acompanhada de uma completa mudança na coloração das amostras, conforme demonstra a FIGURA 1.4 (b).

A FIGURA 1.5 mostra o espectro de emissão na região do infravermelho próximo, das amostras tratada e não tratada. Existe uma ausência de emissão para a amostra *MATS glass*, a qual possui seus íons de níquel situados em posições bipirâmides trigonais, por outro lado a amostra *MATS GC* apresenta uma

banda larga de emissão, que se estende de 1125 a 1650 nm, com máximo centrado em 1320 nm, devido ao decaimento ${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$ dos íons de Ni^{2+} localizados em posições octaédricas no interior dos cristais da vitro-cerâmica, esta emissão possui largura a meia altura superior a 300 nm e o tempo de vida de 122 μs , então se sugere que estes materiais possuem grande potencial para aplicações como amplificadores ópticos de banda larga.

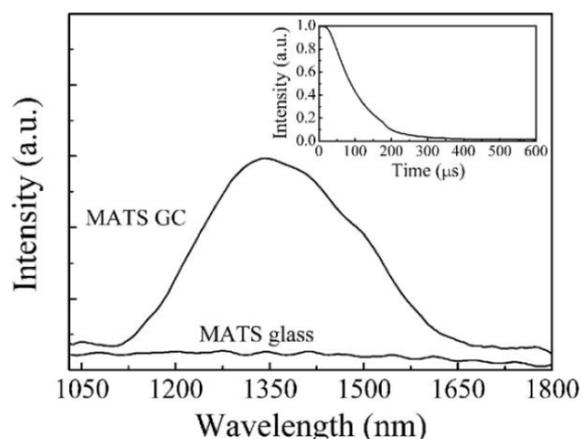


FIGURA 1.5 - Espectro de emissão no infravermelho próximo, das amostras MATS glass e MATS GC, excitado por um laser operando em 980 nm, reproduzido de (ZHOU, 2007).

A incorporação de metais de transição nos vidros, principalmente aqueles contendo Ag, Au, Cu, Ni e Co (HOSONO, 1992; ISOBE, 1995; CÍNTORA-GONZÁLEZ, 2001), se torna interessante, uma vez que estes materiais apresentam um grande potencial de aplicações em diferentes campos da óptica, tais como amplificadores ópticos na região do infravermelho, filtros ópticos, guias de onda, materiais termo luminescentes, entre outros.

1.6 Nanopartículas metálicas (NPs)

A obtenção de nanopartículas (NPs) uniformes vem sendo intensivamente estudada, devido à sua importância fundamental, científica e tecnológica. O esforço para compreender o comportamento físico e químico de materiais nanoparticulados, com estruturas cada vez menores, é comparado às inúmeras tentativas de explorar suas raras e únicas propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e químicas (SUN, 2000), as quais, frequentemente, diferem daquelas de

seus respectivos sólidos estendidos e de espécies atômicas discretas ou moleculares das quais estas foram derivadas (ASHOORI, 1996; BILLAS, 1994; MURRAY, 1996; TOLBERT, 1994).

NPs metálicas possuem características únicas, que advêm da interação do campo elétrico da luz e da oscilação coletiva dos elétrons presentes em sua banda de condução (PRASAD, 2004). Este novo campo da ciência recebe o nome de **plasmônica** e possui diversas aplicações práticas, tais como, marcadores biológicos, nanoesferas para tratamento de câncer, entre outras. Ainda podemos citar diversas aplicações em nanoplasmônica e fotônica, como por exemplo, amplificação óptica, fibras ópticas especiais, guias de onda, etc (PRASAD, 2004; ATWATER, 2007; MARTUCCI, 2005).

Muitos modelos teóricos foram propostos para descrever as propriedades ópticas de materiais contendo nanopartículas metálicas (PRASAD, 2004). No entanto, o modelo clássico de Mie vem sendo o mais utilizado. Este modelo descreve a interação do campo elétrico da luz com as nanopartículas metálicas, esta interação leva a uma ressonância, e conseqüentemente, a uma oscilação coletiva e coerente dos elétrons livres, que estão presentes na banda de condução, este fenômeno é conhecido como **plasmons de superfície** ou **plasmons superficiais**, que induz a formação de um dipolo elétrico (FIGURA 1.6), e como consequência, uma força de restauração do sistema tenta compensar a formação deste dipolo, isto resulta no aparecimento de uma banda de absorção, decorrente da ressonância de plasmons superficiais (RPS), que geralmente ocorre na região do visível no espectro eletromagnético (FIGURA 1.7).

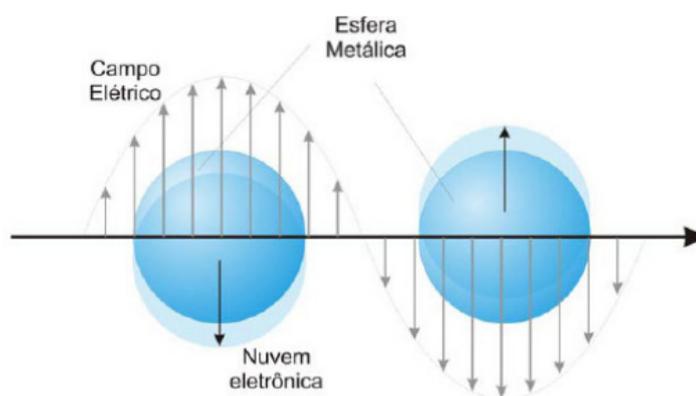


FIGURA 1.6 - Representação esquemática da oscilação da nuvem eletrônica, devido a ressonância de plasmons superficiais (RPS), adaptado de (PRASAD, 2004).

A FIGURA 1.7 mostra o espectro de UV-Vis de uma amostra vítrea à base de germanato de chumbo, podemos observar o início da formação e também a intensificação de uma larga banda de absorção na região do visível, que está centrada em 485 nm, devido ao crescimento de nanopartículas metálicas de prata.

Diversas características relacionadas com a banda de ressonância de plasmon (frequência e largura) estão diretamente ligadas à composição química das NPs (prata, ouro, platina, cobre, etc), morfologia e também ao processo de formação das nanopartículas (DEL FATTI, 2000; HAYNES, 2003; QU, 2006; JIMÉNEZ, 2007).

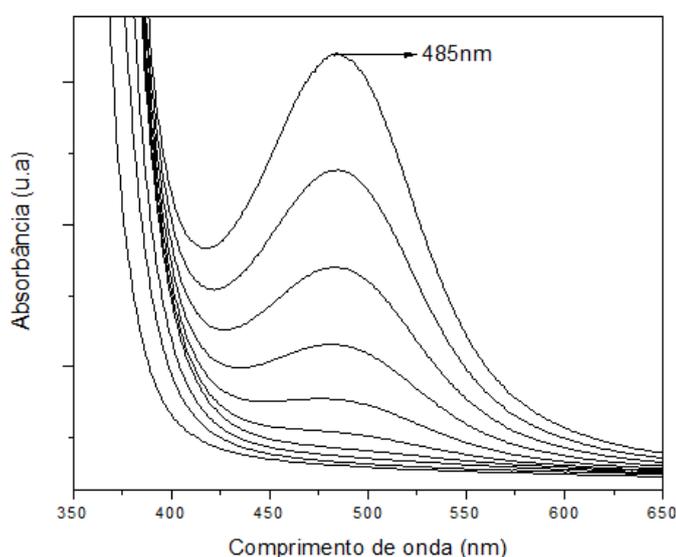


FIGURA 1.7 - Espectros de UV-Vis, coletados em tempo real, durante o tratamento térmico acima de T_g por 10 minutos, para uma amostra do sistema $PbGeO_3-SbPO_4-AgCl$, evidenciando o surgimento da banda de plasmon em 485nm, devido à presença das nanopartículas de Ag^0 .

A característica das bandas de absorção, relacionada à ressonância de plasmon superficial é explicada a partir da **teoria clássica de espalhamento da luz de Mie** (MIE, 1908). Abaixo de um tamanho característico (15 nm para Ag e 25 nm para Au) o efeito eletrodinâmico do aumento do campo local, descrito pela teoria de Mie, torna-se dependente do raio R da partícula.

Deste modo, a seção de choque ou coeficiente de extinção (α) para NPs metálicas menores que o comprimento de onda incidente ($2R \ll \lambda$) é dada por:

$$\alpha(\omega) = \frac{9Vn^3\omega}{c} \frac{\epsilon_{m2}(\omega)}{[\epsilon_{m1}(\omega)+2n^2]^2 + \epsilon_{m2}(\omega)^2} \quad (\text{Eq. 1.4})$$

onde, n é o índice de refração linear do meio hospedeiro, V é o volume da NP esférica, dada por: $V = \left(\frac{4\pi}{3}\right) R^3$, c é a velocidade da luz, ω é a frequência angular da radiação incidente e $\epsilon_m = (\epsilon_{m1} + i\epsilon_{m2})$ é a função dielétrica da NP e ϵ_{m2} é a função dielétrica do meio, formada pela parte real (ϵ_{m1}) e parte imaginária ($i\epsilon_{m2}$).

A localização e a forma da banda de ressonância plasmônica dependem da função dielétrica (ϵ_m), que por sua vez é dependente do tamanho e da forma da nanopartícula. Portanto, NPs de mesma composição e diferentes tamanhos apresentarão bandas de ressonâncias plasmônicas em regiões distintas do espectro eletromagnético.

1.6.1 Influência do tamanho e forma das NPs

A dependência da posição da banda de plasmon com o tamanho é decorrente da dependência de ϵ_m com o diâmetro das nanopartículas. Este efeito é conhecido como o **efeito intrínseco do tamanho**. Assim sendo, ϵ_m pode variar para NPs metálicas de mesma composição e diferentes tamanhos.

Para nanopartículas de maior tamanho, distorções na nuvem eletrônica de ordens superiores (como quadrupolo) tornam-se importantes. Estas contribuições induzem um deslocamento ainda maior das condições de ressonância, à medida que a NP fica maior. Este efeito para as NPs de tamanhos maiores corresponde ao **efeito extrínseco do tamanho**.

Como dito anteriormente, a posição e forma das bandas de absorção dos plasmons superficiais são dependentes da função dielétrica ϵ_m do meio envolvente e da nanopartícula (EQUAÇÃO 1.4). Portanto, se houver um aumento em ϵ_m , isto acarretará no aumento da intensidade e largura das bandas de plasmons, além de favorecer o deslocamento do máximo de absorção no comprimento de onda responsável pela ressonância, para valores cada vez maiores (*red-shift*). O efeito da morfologia das NPs com relação às bandas de absorção das

ressonâncias de plasmons superficiais também vem sendo estudado recentemente por diversos outros autores (MOCK, 2002). A FIGURA 1.8 mostra a dependência da banda de absorção dos plasmons superficiais em função do tamanho das nanopartículas.

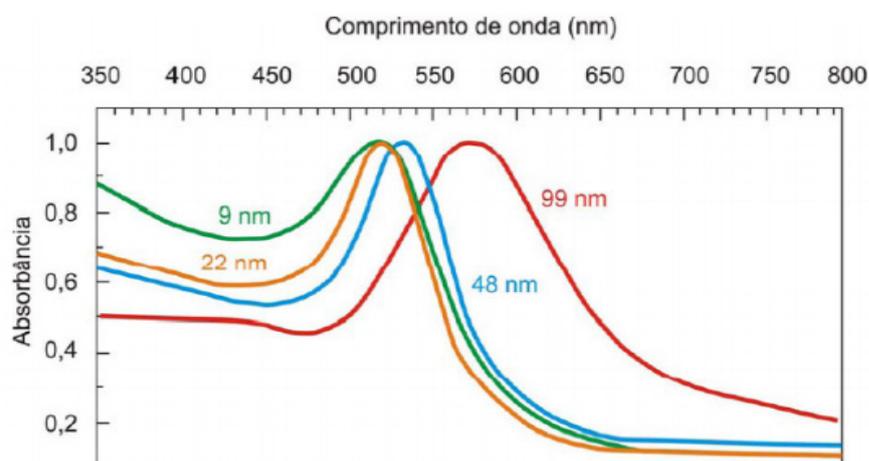


FIGURA 1.8 - Espectros de absorção de NPs de ouro, possuindo diferentes tamanhos, adaptado de (PRASAD, 2004).

A FIGURA 1.9, mostra a interferência da morfologia das NPs com relação à posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais, em colóides de NPs de prata (MOCK, 2002).

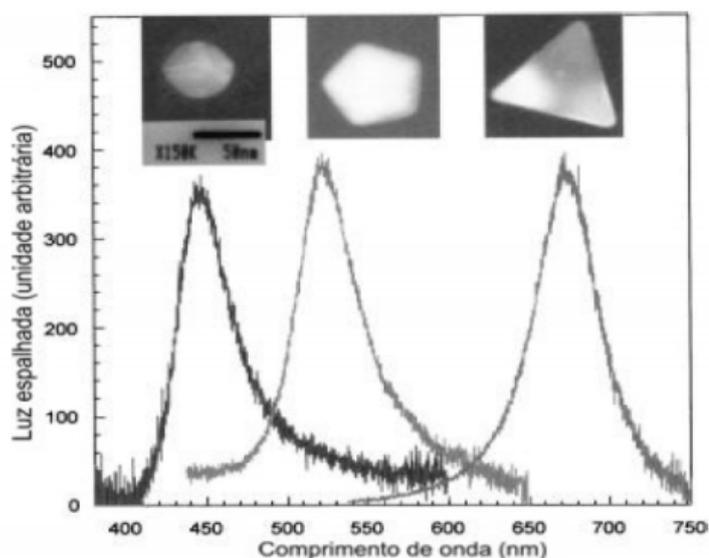


FIGURA 1.9 - Influência da morfologia das NPs na posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais, em colóides de NPs metálicas de Ag, adaptado de (MOCK, 2002).

Algumas propriedades podem deslocar a banda de plasmon superficial de NPs metálicas em vidros, como por exemplo, o índice de refração linear (diretamente ligado a constante dielétrica do meio), a morfologia, composição química, dimensão, entre outros.

1.6.2 Vidros contendo nanopartículas metálicas

Materiais vítreos contendo NPs metálicas apresentam diversas propriedades diferenciadas e únicas, que os tornam bastantes interessantes para aplicações em diversos dispositivos fotônicos. Existem diversas publicações acerca das propriedades elétricas, magnéticas e ópticas destes materiais, que podem ser encontradas na literatura (HOFMESTEIR, 1997; FU, 2003; QU, 2004; PODLIPENSKY, 2004), porém a grande maioria dos trabalhos emprega matrizes de sílica para a incorporação das nanopartículas. Entretanto, a sílica não apresenta valores não lineares relevantes e, portanto, o efeito é proveniente somente das nanopartículas.

As propriedades ópticas se tornam bastante diferenciadas, principalmente a susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem, apresentada pelos vidros contendo NPs de metais nobres, tais como prata, ouro e cobre, portanto, tais propriedades tornam estes materiais interessantes para aplicações em diferentes dispositivos ópticos, que estão baseados em fenômenos ópticos não lineares, tais como, chaveadores e limitadores ópticos (HAMANAKA, 1999; QU, 2003). Entre outras aplicações, também já foi reportado o uso desses vidros para gravação óptica e produção de microlentes (KAGANOVSKII, 2003; ANTONOV, 2003).

Existe também a possibilidade de aumentar a luminescência de íons terras-raras em vidros contendo NPs metálicas, estes materiais também despertam grande interesse da comunidade acadêmica, pois possibilitam a confecção de novos materiais para aplicações em diversos campos da tecnologia, tais como, lasers de estado sólido, *displays* coloridos, amplificadores ópticos e dispositivos de óptica integrada (KALKMAN, 2005). Nos últimos anos tem sido divulgado um número substancial de trabalhos, onde nota-se o aumento da emissão de luz dos íons terras-

raras (Er^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+}), devido à presença de NPs metálicas em vidros (CHIASERA, 2005; NARANJO, 2005; STRASHHÖFER, 2002; KASSAB, 2007).

Vidros contendo tungstênio e antimônio possuem alta não linearidade e são bons candidatos para aplicações em diferentes campos da óptica não linear, tal como chaveadores ópticos de resposta ultrarrápida, uma vez que a presença de átomos grandes, com alta polarizabilidade, podem aumentar significativamente o índice de refração não linear dos vidros (ARAÚJO, 2002; FALCÃO-FILHO, 2003; FALCÃO-FILHO, 2005). Dessa maneira, a incorporação de nanopartículas metálicas em matrizes vítreas que possuam altos valores de não linearidade pode aumentar enormemente o potencial de aplicações destes materiais em diferentes dispositivos ópticos.

São bastante diversificados os métodos de síntese de vidros contendo NPs metálicas. Entre eles estão, o método de fusão seguida por choque-térmico, implantação iônica, troca iônica, sol-gel e irradiação por laser (LIPINSKA-KALITA, 2005; HOFMESTEIR, 1997; FU, 2003; QU, 2003; PODLIPENSKY, 2004; QU, 2004). Este trabalho tem por interesse principal desenvolver novos sistemas vítreos contendo NPs metálicas, obtidos por tratamento térmico e conseqüentemente avaliar suas aplicações no campo da fotônica e óptica não linear.

1.7 Princípios básicos de óptica não linear

Quando a luz se propaga em um material qualquer, o campo elétrico, relacionado à radiação eletromagnética, exerce uma ação polarizadora sobre todas as cargas elétricas do meio. A polarização tem maior eficiência, sobre os elétrons situados nas camadas atômicas mais externas, uma vez que estão mais fracamente ligados ao núcleo (PRASAD, 2004; RIAÑO, 2006; ZERNIKE, 1973).

Fontes de luz comuns produzem campos elétricos ópticos, muito menores que os campos que prendem os elétrons aos átomos, produzindo então uma polarização que é proporcional ao campo elétrico da luz; neste caso, a radiação incidente atua como uma pequena perturbação no meio.

Entretanto, na presença de fortes campos eletro-ópticos, como é o caso do *laser*, onde a amplitude do campo elétrico é tão alta (da mesma ordem dos

campos elétricos correspondentes às interações eletrônicas), que a relação entre a polarização do campo elétrico externo já não é mais linear (RIAÑO, 2006; ZERNIKE, 1973). Portanto, para um meio anisotrópico podemos determinar a polarização do meio, através da equação dada por:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots \quad (\text{Eq. 1.6})$$

onde, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, ..., são tensores que representam as susceptibilidades não-lineares de segunda e terceira ordens e E é o campo elétrico aplicado. O tensor $\chi^{(1)}$ representa a susceptibilidade linear do meio e está relacionado ao índice de refração linear. Geralmente a contribuição linear é muito maior que a contribuição dos coeficientes não lineares.

Em um meio isotrópico, como um gás ou um vidro, as susceptibilidades não lineares de ordens pares são nulas, pois elas somente existem em materiais que contém centros macroscópicos, portanto, a susceptibilidade de *terceira ordem*, $\chi^{(3)}$, é o primeiro termo da polarização não linear diferente de zero. Entre os processos não lineares associados a esta susceptibilidade estão os fenômenos de refração e absorção não linear. Existindo um centro de inversão, as componentes ligadas ao tensor de susceptibilidade de segunda ordem se anulam por simetria. Assim, para um meio isotrópico, a Eq.1.6 pode ser escrita da seguinte forma:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(3)}E^3 + \chi^{(5)}E^5 + \dots \quad (\text{Eq. 1.7})$$

Como manifestações não lineares, podemos citar diversos processos, descritos a seguir:

- Interação entre 3 fótons de frequência ω para geração de um fóton com o triplo da frequência 3ω . Este processo é chamado de **geração de terceiro harmônico** e está relacionado à susceptibilidade de *terceira ordem* $\chi^{(3)}$;
- Interação entre 3 fótons de frequências diferentes ω_1 , ω_2 , ω_3 , gerando um novo fóton $\omega_4 = \omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3$. Este processo é chamado de **mistura de**

quatro ondas. Está relacionado com a susceptibilidade de *terceira ordem* $\chi^{(3)}$;

A grande maioria dos trabalhos sobre óptica não linear em vidros contendo nanopartículas metálicas, estão relacionados à susceptibilidade óptica não linear de *terceira ordem* $\chi^{(3)}$ (STEPANOV, 2011; FALCONIERE, 1998; STEPANOV, 2003; De MARCHI, 1996), como por exemplo, variação do índice de refração não linear (n_2).

2 OBJETIVOS

- Preparação e caracterização de novas composições vítreas, de alta estabilidade térmica e durabilidade química à base de tungstênio e antimônio, contendo diferentes metais de transição (Ni e Ag);
- Caracterização dos vidros sintetizados usando diferentes técnicas, a fim de estudar e elucidar as propriedades ópticas, térmicas e estruturais dos novos materiais obtidos;
- Estudar o crescimento de nanopartículas de metais de transição através de tratamentos térmicos acima de T_g ;
- Estudar a influência do tratamento térmico nas propriedades ópticas dos vidros;

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 Difratometria de Raios-X

A difração de raios X nos permite verificar o caráter não cristalino das amostras sintetizadas e em segundo plano, é possível identificar as fases cristalinas que podem formar pela devitrificação de algumas amostras vítreas.

Ao contrário dos cristais, os vidros apresentam uma desordem estrutural que pode ser observada pela difração de raios X como mostra a FIGURA 3.1. De fato, nota-se a ausência de picos discretos de difração no difratograma dos vidros e a formação de um halo-difuso de difração, originado pela distribuição de picos relacionados com a aleatoriedade inerente do sólido.

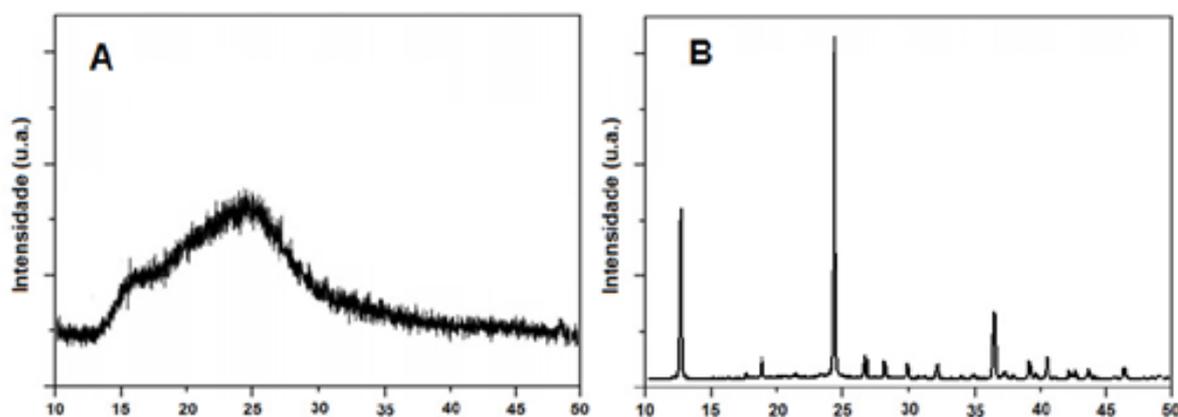


FIGURA 3.1 - Padrões de difração de raios-X, para (A) um vidro de mesma composição de (B) cristal, do tipo A_2O_3 .

A difração de raios-x foi utilizada para evidenciar o caráter não cristalino das amostras vítreas sintetizadas.

3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise térmica é uma técnica que permite acompanhar o comportamento do vidro em função da temperatura, evidenciando assim as mudanças físicas e químicas que ocorrem no material com o aumento da temperatura, permitindo determinar o valor das temperaturas nas quais ocorrem as mudanças de fases. Como já é conhecido, as transformações sofridas pelo material

são acompanhadas pela liberação (exotérmica) ou absorção (endotérmica) de calor, portanto, a análise térmica consiste em aumentar gradativamente a temperatura do material e assim, registrar as variações de fluxo de calor em função da temperatura na amostra. No experimento, a amostra e a referência permanecem na mesma temperatura e a quantidade de calor que deve ser fornecida à amostra ou à referência, para manter a equivalência térmica, são investigadas em função do aumento da temperatura.

Os fenômenos térmicos que ocorrem em uma amostra vítrea são atribuídos às composições químicas, estrutura do material vítreo e do histórico térmico da amostra. A FIGURA 3.2 mostra uma curva típica DSC de uma amostra vítrea.

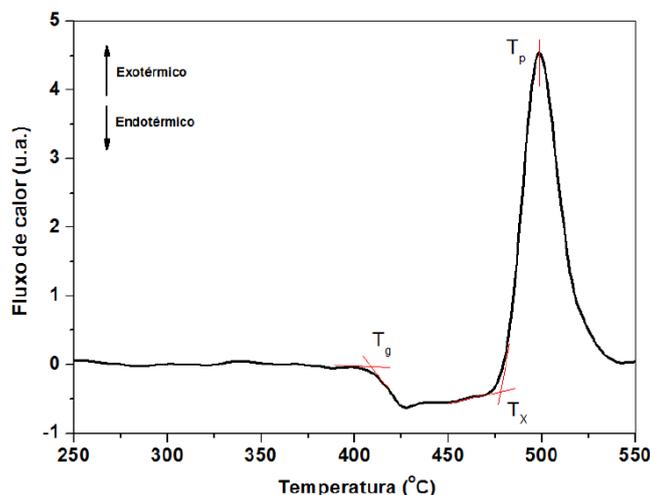


FIGURA 3.2 - Curva típica DSC de um vidro, no caso, um vidro fosfato.

A partir das curvas obtidas por DSC, é possível determinar as temperaturas características dos vidros, como: temperatura de transição vítrea, T_g , temperatura de início de cristalização, T_x e temperatura do máximo do pico de cristalização, T_p .

3.2.1 Temperatura de transição vítrea (T_g)

O primeiro e mais importante fenômeno térmico observado nos estudos com vidros, é denominado transição vítrea (T_g). É universalmente aceito que existe uma transição denominada vítrea envolvendo modificações de diversas propriedades quando um sólido não cristalino passa para a fase metaestável. Esta

transição se reflete macroscopicamente através da mudança de vários tipos de propriedades termodinâmicas, como por exemplo: capacidade calorífica, coeficiente de expansão térmico; coeficiente de compressibilidade e diversas propriedades mecânicas e visco-elásticas.

A linha de base está relacionada diretamente com a capacidade calorífica (C_p) do estado da matéria numa determinada temperatura e por definição significa: “quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de um corpo em 1 °C”. No caso dos vidros, o valor de C_p antes da T_g corresponde à capacidade calorífica de um sólido, após T_g se refere ao estado super-resfriado. O valor da T_g depende da composição do material e da taxa de resfriamento, sendo que um resfriamento rápido desloca o seu valor para temperaturas maiores e um resfriamento lento desloca a T_g para menores temperaturas.

3.2.2 Temperatura de início de cristalização (T_x)

Após a T_g , inicia-se o crescimento de núcleos dos cristais, pois como sabemos o estado vítreo é metaestável, ou seja, “relativamente instável”. O processo de crescimento desses núcleos depende de vários fatores e dentre eles o mais importante é a temperatura. Assim, conforme se aquece um vidro a tendência termodinâmica é que este passe de um estado metaestável para um estado estável, em outras palavras o vidro tende a cristalizar. O processo de cristalização inicia-se com a formação dos núcleos, e com o aumento da temperatura os núcleos começam a se agregar até um determinado tamanho, onde se inicia a cristalização propriamente dita, esta temperatura é denominada T_x .

A faixa de temperatura compreendida entre T_x e T_g , determina um dos parâmetros de estabilidade térmica do vidro frente à cristalização, em outras palavras, quanto maior a diferença $T_x - T_g$, maior será a estabilidade da composição vítrea ou ainda, maior será a dificuldade desse vidro cristalizar.

As temperaturas de transição vítrea e início de cristalização permitem a avaliação quanto à estabilidade térmica de um vidro. O chamado *critério de Hruby* quantifica esse comportamento e é calculado a partir da equação:

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_F - T_x} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Quanto maior o valor de H_r , mais estável é o vidro frente à cristalização. No entanto às vezes é difícil medir a temperatura de fusão do vidro por DSC, principalmente devido à limitação do instrumento, que tem temperatura máxima de operação em 600 °C, além de certas composições, como alguns vidros calcogenetos, volatilizarem alguns de seus compostos acima de 450 °C, danificando assim a célula de medida. Desse modo, será utilizado um critério simplificado para determinar a estabilidade térmica do vidro:

$$\Delta T = T_x - T_g \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Amostras com ΔT superior a 90 °C são consideradas estáveis frente à cristalização. Este valor permite avaliar a potencialidade de uma determinada composição vítrea para diferentes aplicações, como por exemplo, fibras ópticas, uma vez que o processo de obtenção ocorre acima da temperatura de transição vítrea e abaixo da temperatura de início de cristalização, onde o material se encontra no estado visco-elástico.

3.3 Espectroscopia na região do infravermelho médio

A espectroscopia na região do IV baseia-se no fato de que os diferentes grupos moleculares possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem às transições entre níveis de energia vibracionais das moléculas. Tais frequências dos modos de vibração da molécula dependem da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibracional (LEDEMI, 2008).

Se a molécula é excitada com uma radiação eletromagnética correspondente a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidas determinadas condições. Para que uma banda de absorção apareça no espectro de IV, a molécula precisa ter momento dipolar que oscile durante essa vibração. Em particular, na aproximação de Born-Oppenheimer e aproximações harmônicas, isto é, quando o hamiltoniano molecular

correspondente ao estado padrão eletrônico pode ser aproximado por um oscilador harmônico quântico nas vizinhanças da geometria molecular de equilíbrio. As frequências vibracionais de ressonância são determinadas pelos modos normais correspondentes á superfície de energia potencial do estado eletrônico padrão. Não obstante, as frequências de ressonância podem ser em uma primeira aproximação relacionado ao comprimento de onda da ligação e às massas dos átomos envolvidos. Dependendo da estrutura da molécula, ela pode vibrar de até seis modos distintos: estiramentos (“stretching”) simétrico (a) e assimétrico (b), tesoura (c), “wag” (d), “twist” (e) e “rocking” (f).

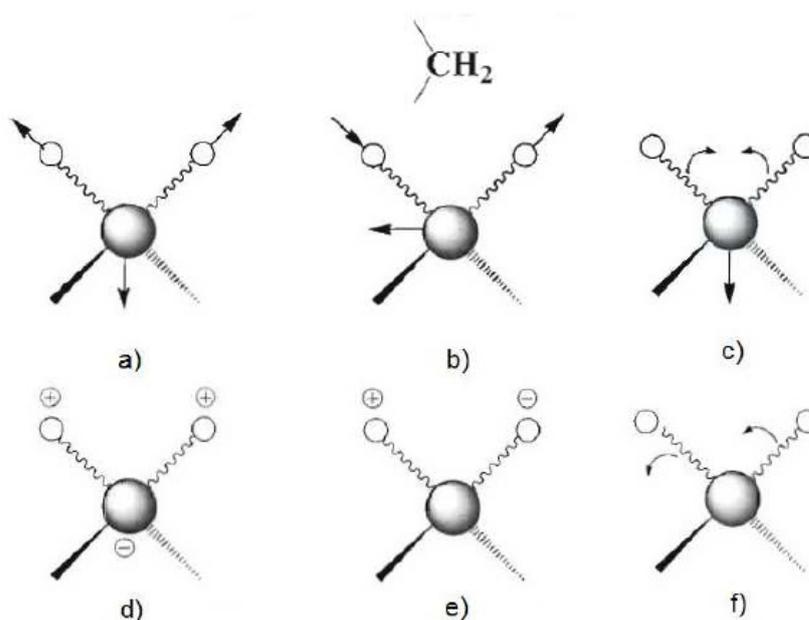


FIGURA 3.3 - Modos vibracionais no Infravermelho para uma molécula R_2CH_2 . Adaptado de (SILVERSTEIN, 2005).

As ligações químicas estão baseadas nas atrações eletrostáticas entre o núcleo atômico e seus elétrons. As oscilações dos átomos durante as vibrações moleculares geram distorções na distribuição de cargas elétricas na molécula, o que pode ser traduzido em termos de variações nos momentos dipolares, quadrupolares, etc. Um dipolo molecular oscilante pode interagir diretamente com o vetor elétrico da radiação eletromagnética que possui a mesma frequência leva a uma absorção ressonante da radiação. Portanto, as interações de dipolo elétrico são responsáveis pela absorção da radiação na região do infravermelho do espectro eletromagnético.

Nesta região, as frequências são comparáveis com as vibrações moleculares compreendidas entre 30 e 3000 cm^{-1} .

A espectroscopia na região do infravermelho médio foi utilizada para determinar as vibrações características das ligações, entre os elementos que constituem o material vítreo analisado, com intuito de avaliar a formação de novas ligações ou então o rompimento das ligações já existentes.

3.3.1 Absorção Multifônon

Nos vidros, o limite de transmissão no infravermelho, chamado de absorção multifônon, se deve às vibrações das ligações químicas e seus harmônicos, isto é, são energias que são múltiplas das energias de vibração fundamental dessas ligações, ou seja, nestes materiais, diversos átomos vibram cooperativamente em resposta ao campo elétrico aplicado.

3.4 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica complementar a espectroscopia na região do infravermelho e é utilizada na caracterização de diferentes materiais, por mostrarem características espectrais únicas relacionadas à composição e estrutura. As duas técnicas diferem quanto às regras de seleção que regem o acoplamento da luz com as vibrações moleculares específicas de cada material e que são diferentes nos dois casos.

A análise por espectroscopia Raman se baseia na incidência de um feixe de luz monocromático de frequência ν sobre uma amostra, cujas características moleculares se desejam determinar, e então podemos examinar a luz espalhada por esta amostra. A maior parte da luz espalhada apresenta a mesma frequência da luz incidente, mas uma pequena fração apresenta uma diferença desta frequência, resultado da interação da luz com a matéria. O fenômeno que mantém a mesma frequência ν que a luz incidente é conhecida como espalhamento Rayleigh e não carrega nenhuma informação sobre a composição do material analisado. A luz espalhada que apresenta frequências distintas daquelas da radiação incidente é a que fornece informação sobre a composição química da amostra e é chamada de dispersão ou espalhamento Raman. As novas frequências,

$+\nu_r$ e $-\nu_r$, são as frequências Raman, características da natureza química e do estado físico do material.

As variações de frequência observadas no fenômeno de espalhamento Raman, são equivalentes as variações de energia. Os íons e átomos ligados quimicamente para formar moléculas e redes cristalinas ou amorfas, estão constantemente em movimentos vibracionais e rotacionais; estas oscilações acontecem em frequências, ω , bem determinadas em função da massa dos átomos que compõem a ligação. Cada movimento vibracional ou rotacional da molécula corresponde a um determinado valor de energia molecular. Um diagrama energético onde cada estado de energia é representado por uma linha horizontal e os estados virtuais estão representados pela região azul, são representados na FIGURA 3.4.

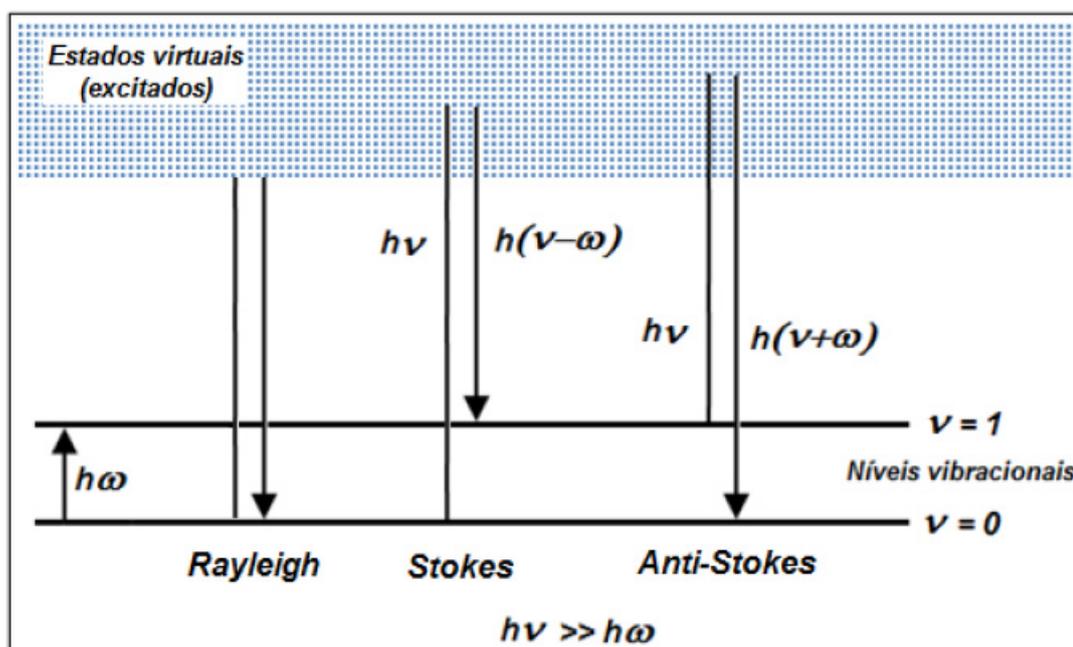


FIGURA 3.4 - Níveis de energia envolvidos no fenômeno de espalhamento Raman, reproduzido com autorização de (MANZANI, 2011).

Quando os fótons da luz incidente, possuindo uma energia $h\nu$ (onde h é a constante de Planck) muito maior que a diferença de energia entre os níveis vibracionais (ou rotacionais) da molécula, interagem com o material, uma pequena fração da radiação é dispersa (na ordem de 1 fóton espalhado para cada 10^{11} incidentes). Esta dispersão é interpretada pelo processo: o fóton incidente leva a molécula transitoriamente a um nível de energia vibracional (ou rotacional) superior

ao nível permitido ($\nu = 1$), o qual decai rapidamente para passar a um dos níveis de energias permitidos, emitindo um fóton; a frequência na qual este fóton é liberado dependerá do salto energético realizado pela molécula. Dois processos principais podem ocorrer:

- I) Se o resultado da interação fóton-molécula é um fóton espalhado com a mesma frequência do fóton incidente, é dito que o choque é elástico, e tanto fóton como molécula sofrem variações em seu estado energético; a molécula volta ao mesmo nível de energia que possuía antes da incidência e o fóton dispersado tem a mesma frequência ν_0 que a radiação incidente, dando lugar a dispersão Rayleigh;
- II) Se o resultado da interação fóton-molécula é um fóton dispersado em uma frequência diferente da radiação incidente, é dito que o choque é inelástico (existe transferência de energia entre o fóton e a molécula); neste caso podem ocorrer dois fenômenos:
 - Se o fóton dispersado possui uma *frequência menor* do que a radiação incidente, ocorre uma transferência de energia do fóton para a molécula que, depois de excitado a um estado de energia não permitido, volta a um estado permitido de *maior energia* ao que tinha inicialmente; o fóton disperso com frequência $(\nu - \omega)$ e se produz a dispersão Raman *Stokes*;
 - Se o fóton dispersado tem uma *frequência maior* do que a radiação incidente, ocorre uma transferência de energia da molécula para o fóton; isto significa que a molécula, inicialmente antes da incidência não se encontrava em seu estado vibracional fundamental e sim em um de *maior energia* e depois da incidência passa a este estado; o fóton é disperso com frequência $(\nu + \omega)$ e então se produz a dispersão Raman *Anti-Stokes*;

A FIGURA 3.5 mostra um espectro Raman esquemático, formado por uma banda principal, o Rayleigh, e duas séries de bandas secundárias correspondentes às bandas Raman Stokes e anti-Stokes, situadas simetricamente em ambos os lados da banda Rayleigh.

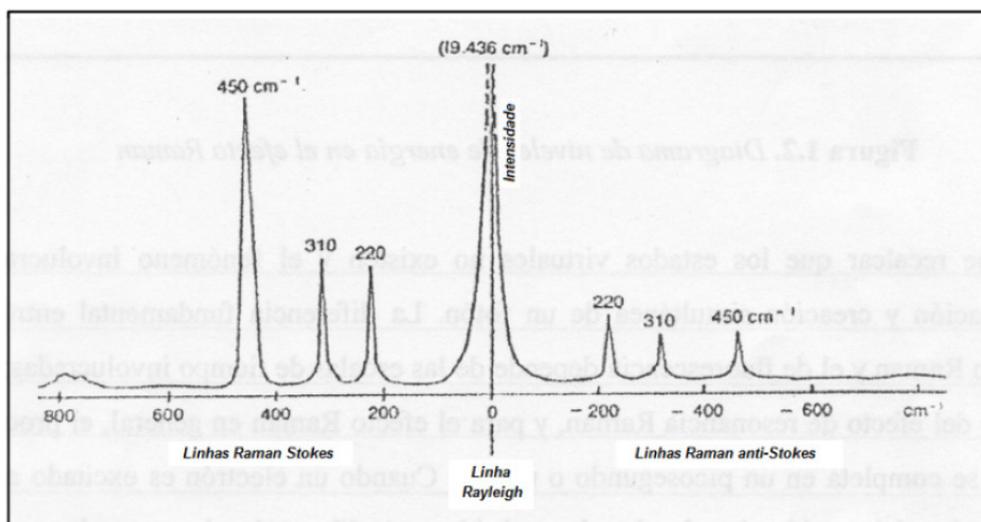


FIGURA 3.5 - Espectro Raman representativo mostrando a banda Rayleigh, Raman Stokes e Raman Anti-Stokes, reproduzida com autorização de (MANZANI, 2011).

À temperatura ambiente, segundo a lei de distribuição de Maxwell-Boltzman, 99% das moléculas se encontram no seu estado vibracional de menor energia, assim, a probabilidade de que ocorram transferências de energia que gerem espalhamentos Raman Stokes é muito maior do que a de espalhamento anti-Stokes. Isto é evidente na intensidade do espalhamento Raman Stokes, que é 100 vezes maior do que o espalhamento anti-Stokes.

A espectroscopia de espalhamento Raman, foi utilizada para determinar as vibrações características das ligações, entre os elementos que constituem o material vítreo analisado, com intuito de avaliar a formação de novas ligações ou então o rompimento das ligações já existentes.

3.5 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética da luz com a matéria, sendo que um dos seus objetivos principais é a determinação dos níveis de energia em átomos ou mesmo em moléculas. Considerando as moléculas, a região espectral onde estas transições são observadas depende dos tipos de níveis que estão envolvidos: eletrônico, vibracionais ou rotacionais. Normalmente as transições eletrônicas situam-se na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho médio e as rotacionais nas regiões de micro-ondas.

Na espectroscopia UV-Vis há o envolvimento da espectroscopia de fótons (espectrofotometria), utilizando luz na região entre o UV e IV próximo, passando pela região do visível.

A espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis foi utilizada para determinar a borda de absorção (*band-gap* óptico) dos vidros sintetizados, bem como analisar as transições eletrônicas que ocorrem entre os orbitais *d* semipreenchidos dos elementos de transição presentes no interior da matriz vítrea, além de investigar os fenômenos plasmônicos que ocorrem nesta região do espectro eletromagnético.

3.5.1 Borda de absorção – *band-gap* óptico (λ_0)

A absorção em vidros, para comprimentos de onda pequenos ou “*band-gap*” óptico, geralmente é encontrado na região do UV-Visível e corresponde às transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução da matriz vítrea. Ao contrário das estruturas cristalinas, nos vidros existem estados eletrônicos suplementares nas adjacências das bandas de valência e de condução, devido à desordem estrutural características do estado amorfo. Estes estados localizados são, portanto, acrescentados aos estados estendidos durante o fenômeno de absorção eletrônica. A FIGURA 3.6 representa esquematicamente a estrutura eletrônica de um material amorfo.

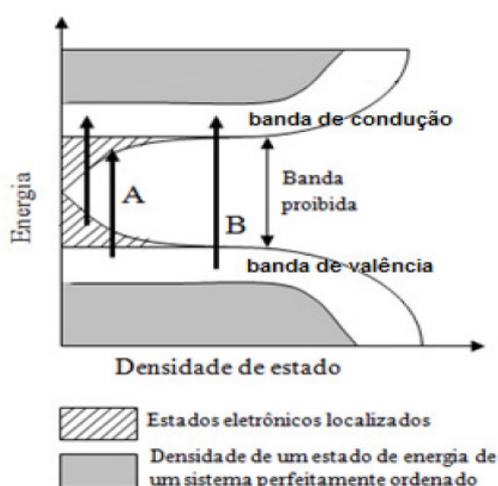


FIGURA 3.6 - Representação esquemática de estrutura eletrônica de um material amorfo, adaptado de (MANZANI, 2011).

Um critério simples frequentemente utilizado para estimar o comprimento de onda de corte do vidro, é considerar que o material possui maior transparência quando o coeficiente de absorção linear α é 10 cm^{-1} . A técnica consiste em medir a intensidade da radiação transmitida pelo material em um determinado comprimento de onda. Aplicando-se a lei de Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

onde, α o coeficiente de absorção linear (cm^{-1}), I_0 intensidade da radiação incidente de comprimento de onda λ , I é a intensidade da radiação transmitida e l é o caminho óptico. O comprimento de onda λ_0 (nm) relacionado ao *band-gap* óptico pode ser determinado pela seguinte relação:

$$\alpha = -\frac{1}{l} \ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Para determinar o valor da energia de *band-gap* é necessário utilizar a relação de Planck:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

onde, E é a energia de radiação eletromagnética expressa em Joule, h é a constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$), c é a velocidade da luz no vácuo ($3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$) e λ é o comprimento da radiação eletromagnética expressa em metros.

3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica utiliza-se de um feixe de elétrons focado, que possibilita a geração de imagens magnificadas das amostras. Na microscopia eletrônica de transmissão, os elétrons são acelerados a centenas de milhares de elétrons volts, e então são projetados em uma amostra muito fina (espessura menor que 200 nm), ou então em amostras na forma de pó dispersos sobre uma rede de cobre muito fina, através de um sistema de lentes condensadoras, que penetram através da amostra. As principais vantagens da MET sobre as outras microscopias

são: maior intervalo de magnificação e a habilidade de prover tanto imagens com resolução atômica quanto informações de difração da amostra.

Os processos de espalhamento que os elétrons sofrem durante sua passagem através da amostra determinam o tipo de informação a ser obtida. O espalhamento elástico não envolve perda de energia e dá origem aos padrões de difração. Interações inelásticas entre elétrons primários e orbitais eletrônicos da amostra com heterogeneidade, com limites de grão, desarticulações, partículas de segunda fase, defeitos, variações de densidades, etc., causam absorção complexa e efeitos de espalhamento, levando a uma variação espacial na intensidade dos elétrons transmitidos. Na MET pode-se alternar entre a obtenção da imagem da amostra e obtenção do seu padrão de difração mudando os campos das lentes intermediárias.

A alta magnificação ou resolução de todas as MET são resultados de pequenos comprimentos de onda efetivos dos elétrons, λ , que é dado pela equação de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mqV}} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

onde, m e q são a massa e carga do elétron, respectivamente, h é a constante de Planck e V é a diferença de potencial na qual os elétrons são acelerados. Por exemplo, elétrons com energia de 100 KeV possuem um comprimento de onda de 0,37 nm e são capazes de transferir efetivamente através de 0.6 μm de silício. Quanto maior a voltagem de operação de um microscópio eletrônico de transmissão, maior será sua resolução lateral (espacial). A resolução teórica instrumental ponto-a-ponto é proporcional a $\lambda^{3/4}$. Instrumento de MET de alta voltagem tem a vantagem adicional de maior penetração de elétrons, porque elétrons de alta energia interagem menos fortemente com a matéria do que os de baixa energia. Logo é possível trabalhar com amostras mais espessas.

Uma desvantagem da MET é sua resolução limitada por profundidade. A informação de espalhamento de elétrons em uma imagem de MET é originada de uma amostra tridimensional, porém é projetada em um detector bidimensional.

Portanto, a informação estrutural através da direção do feixe de elétrons é superposta no plano da imagem. Embora o aspecto mais difícil da técnica de MET seja a preparação da amostra, este aspecto não é tão pronunciado para nanomateriais (CAO, 2004).

Embora a MET não tenha a capacidade inerente de distinguir espécies atômicas, o espalhamento de elétrons é altamente sensível. A Espectroscopia de Raios-X (EDX) é uma técnica de microanálise usada para detectar os raios-X emitidos pelos elementos da amostra durante sua interação com o feixe de elétrons de um microscópio eletrônico de transmissão. Os raios-X detectados são específicos de cada elemento – quando um elétron incidente (como os de raios-X) colide com um átomo no estado fundamental, um elétron de uma camada interna é ejetado e deixa um buraco ou vacância na camada mais interna. Um elétron de uma camada externa preenche o buraco diminuindo sua energia potencial, e a diferença de energia é liberada através de uma emissão na forma de raios-X característicos. Cada átomo na tabela periódica possui uma estrutura eletrônica única com um arranjo de níveis de energia único então linhas espectrais de raios-X são características dos elementos em questão (CAO, 2004).

A MET foi utilizada para confirmar a presença das nanopartículas, bem como, avaliar o tamanho médio e a forma das nanopartículas sintetizadas. Aliado ao EDX foi possível determinar quais elementos estão presentes nas amostras preparadas. A difração de elétrons nos permite determinar a fase cristalina manométrica que se desenvolve no interior da matriz vítrea amorfa.

3.7 Espectroscopia M-Lines

Para realizar as medidas de índice de refração linear das amostras, foi utilizada a técnica de espectroscopia M-lines, que consiste basicamente no acoplamento da luz de um determinado comprimento de onda (modo transversal elétrico), no vidro, a partir de um prisma de índice de refração conhecido. Para realizar as medidas, as amostras devem possuir um polimento óptico com as faces paralelas e planas, para facilitar o acoplamento com o prisma. A luz é acoplada na amostra passando o feixe de luz com comprimento de onda conhecido através de um prisma em um determinado ângulo de incidência (θ) e devido à relação de

índices de refração entre o prisma (n_p) e a amostra (n_a), bem como o ângulo de incidência do feixe no prisma, a luz pode ser refratada ou completamente refletida (reflexão interna total no prisma). A partir do ângulo na qual a luz é totalmente refletida é determinado o índice de refração do material.

A espectroscopia M-lines foi utilizada para determinar o índice de refração linear das amostras vítreas sintetizadas em ambos os sistemas, antes e após tratamento térmico, os índices de refração foram determinados em três comprimentos de onda distintos, dois na região do visível (632,8 e 543 nm) e na região do infravermelho (1550 nm). A FIGURA 3.7 demonstra o esquema representativo da técnica, bem como o gráfico típico obtido.

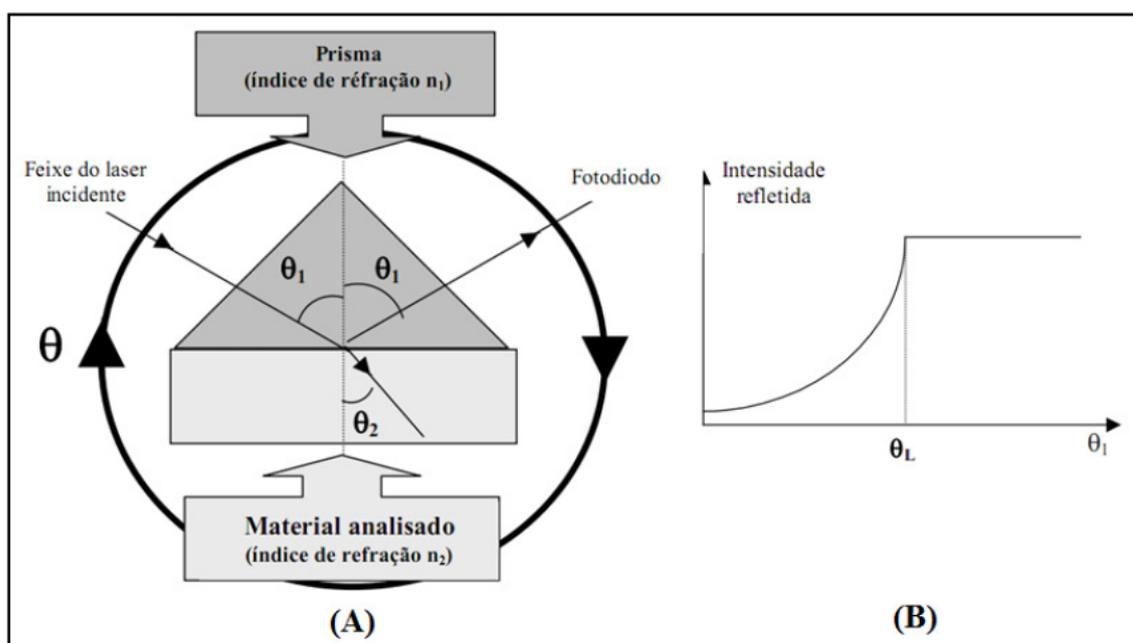


FIGURA 3.7 - (A) Montagem experimental da técnica M-lines para determinação do índice de refração linear do material; (B) gráfico típico obtido mostrando o ângulo em que ocorre a reflexão interna total, reproduzida com autorização de (MANZANI, 2011).

3.8 Varredura Z

Em 1989, SHEIK-BAHAE e colaboradores, desenvolveram um método para determinar o sinal e a magnitude do índice de refração não linear (n_2). Esta técnica, que foi denominada como Varredura-Z (do inglês *Z-Scan*), está baseada em princípios de distorção espacial do feixe, e oferece tanto sensibilidade, quanto simplicidade experimental. Uma de suas principais características é permitir que se determine o índice de refração não linear de diversos materiais, através de uma relação simples entre a variação da transmitância observada e a distorção da fase induzida, sem a necessidade de ajustes teóricos detalhados (MANZANI, 2011). Outra vantagem do *Z-Scan* é que ele indica de imediato o sinal (positivo ou negativo) do índice de refração não linear e o tipo de não linearidade (refrativa ou absorvedora) do material. A técnica tem sido usada para analisar o comportamento não linear de semicondutores, vidros e dielétricos, moléculas orgânicas, soluções coloidais, entre outros.

No experimento, o que se mede é a potência transmitida através de uma abertura finita (íris) no campo distante, quando um feixe focalizado atravessa uma amostra que se move ao longo do seu eixo de propagação (eixo z). A FIGURA 3.8 (A) mostra o simples aparato experimental, no qual a razão de transmitância D_2/D_1 é coletada em função da posição z da amostra, já a FIGURA 3.8 (B) mostra uma curva típica *Z-Scan* para materiais com $n_2 > 0$.

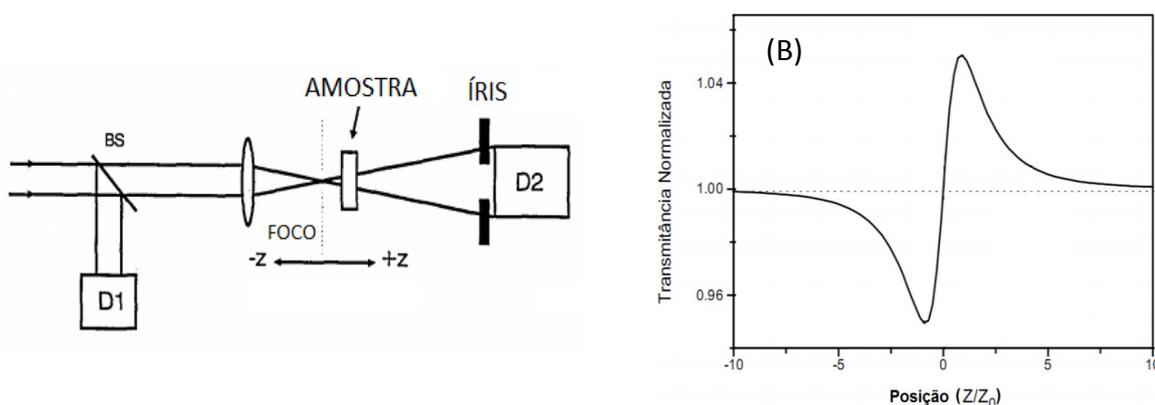


FIGURA 3.8 - (A) Aparato experimental da técnica de Varredura-Z, adaptado de (SHEIK-BAHAE, 1989); (B) Curva *Z-Scan* típica para uma amostra com índice de refração não linear positivo, adaptado de (MANZANI, 2011).

3.9 Luminescência

Após um elétron ser excitado e levado a um estado superior de energia, três processos podem ocorrer. No primeiro, o elétron pode decair para o estado fundamental emitindo radiação. Se este decaimento ocorrer com probabilidade elevada, então a substância apresentará luminescência.

No segundo processo, o elétron pode decair para o estado fundamental emitindo calor. Como as moléculas tendem a permanecer em estados de menor energia, a energia absorvida por uma molécula através de sua excitação vibracional pode ser liberada por meio radiativo com seu retorno para menores estados de energia (decaimento de energia) e a emissão de fótons cujas energias estão relacionadas às transições vibracionais ocorridas. Este fenômeno ocorre quando o material não apresenta fotocondutividade nem luminescência. Enquanto que no terceiro processo, antes que ocorram os processos descritos no primeiro e segundo processos, o movimento de calor dos vizinhos pode remover o elétron da banda de condução.

As características das propriedades luminescentes são obtidas adicionando-se um íon ativador a uma matriz hospedeira. O processo da luminescência ocorre no sistema da seguinte forma: a radiação da excitação é absorvida pelo íon ativador, passando do nível fundamental para um nível excitado. A emissão ocorre então quando o elétron do estado excitado retorna ao estado fundamental, emitindo energia na forma de luz. Assim, medindo-se a intensidade de radiação emitida por uma amostra em função do comprimento de onda, pode-se obter de seu espectro de emissão.

A técnica de luminescência foi utilizada para se obter o espectro de emissão na região do infravermelho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos sistemas vítreos: $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2$ e $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$

As amostras foram preparadas a partir dos óxidos WO_3 (Aldrich 99%), PbO (Synth 98%), do fosfato SbPO_4 , dos cloretos AgCl (Synth 98%) e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Synth 98%). O ortofosfato de antimônio (SbPO_4) foi sintetizado em laboratório e o procedimento para sua síntese foi descrito anteriormente por (NALIN, 2002). Depois de calculada as quantidades estequiométricas para cada composição vítrea (conforme a TABELA 4.1) e a nomenclatura para cada amostra esta representada na TABELA 4.2. Os precursores foram pesados, misturados e macerados com o auxílio de um almofariz de ágata. Posteriormente, os reagentes foram colocados em um cadinho de platina e levados ao forno para fusão a 1200°C durante 30 min e o material fundido foi vertido em um molde de latão pré-aquecido a 350°C . Esta temperatura está abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g , evitando assim que a amostra grude no molde. A amostra é deixada nessa temperatura durante 2h para recozimento, com o intuito de aliviar as tensões residuais devido ao choque térmico, para melhorar as propriedades mecânicas dos vidros, evitando trincas e rachaduras no monolito vítreo. Após o recozimento o forno é desligado e deixa-se esfriar até atingir a temperatura ambiente.

As amostras vítreas são então polidas utilizando-se uma politriz, com o auxílio de lixas que possuem diferentes granulometrias, que variam de 800 até 4000, com intuito de eliminar imperfeições superficiais e melhorar a qualidade óptica dos monolitos, para que se torne possível realizar o estudo óptico.

TABELA 4.1 - Sistemas vítreos e suas composições em % molar.

Sistemas Vítreos		
$100 - x (SbPO_4-WO_3-PbO)-xNiCl_2$ $100-x(SbPO_4-WO_3-PbO-4NiCl_2)-xAgCl$		
Precursores	% Molar	% Molar
SbPO ₄	30	28,67
WO ₃	50	48,67
PbO	20	18,67
NiCl ₂	0 <x< 10	4
AgCl	-	0<x< 20

TABELA 4.2 - Composições e nomenclaturas para cada sistema vítreo.

Sistemas Vítreos			
$100 - x (SbPO_4-WO_3-PbO)-xNiCl_2$		$100-x(SbPO_4-WO_3-PbO-4NiCl_2)- xAgCl$	
% Molar NiCl ₂ (x)	Nomenclatura	% Molar AgCl (x)	Nomenclatura
0	ATC-0Ni	0	ATC-4Ni-0Ag
1	ATC-1Ni	1	ATC-4Ni-1Ag
2	ATC-2Ni	2	ATC-4Ni-2Ag
3	ATC-3Ni	3	ATC-4Ni-3Ag
4	ATC-4Ni	4	ATC-4Ni-4Ag
5	ATC-5Ni	5	ATC-4Ni-5Ag
6	ATC-6Ni	6	ATC-4Ni-6Ag
7	ATC-7Ni	7	ATC-4Ni-7Ag
8	ATC-8Ni	8	ATC-4Ni-8Ag
9	ATC-9Ni	9	ATC-4Ni-9Ag
10	ATC-10Ni	10	ATC-4Ni-10Ag
-	-	20	ATC-4Ni-20Ag

4.2 Equipamentos e especificações das técnicas de caracterização

4.2.1 Difração de Raios-X

As medidas de difração de raios X foram coletadas utilizando-se um difratômetro SIEMENS, modelo D 5000, operando a temperatura ambiente com comprimento de onda da radiação correspondente a camada $K_{\alpha 1}$ do Cu (1.54056 Å). Para eventuais fases cristalinas é necessário utilizar a base de dados cristalográficos ICSD (do inglês, *Inorganic Chemistry Structure Database*) que apresenta um catálogo constantemente atualizado de fases cristalinas já identificadas, e o intervalo 2θ utilizado nas medidas estão compreendidos entre 10 e 90°.

4.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As medidas foram realizadas utilizando-se um equipamento DSC ou calorimetria exploratória diferencial, modelo DSC 2910, fabricado pela TA *Instruments*. O princípio experimental consiste na pesagem das amostras na forma de pó (em torno de 10 a 15 mg) e selagem mecânica da massa pesada em um compartimento de alumínio, a qual é introduzida na célula de medição e aquecida a uma velocidade de 10°C/min em uma faixa de 100 a 600°C. O “fluxo de calor” na amostra fornece a medida da quantidade de energia absorvida ou liberada em uma determinada transição.

4.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho médio

Os espectros foram obtidos dos vidros triturados, dispersos em pastilhas de KBr, e posteriormente utilizou-se um equipamento Perkin Elmer FT-IR Spectrum 2000 em uma faixa de frequência entre 400 e 4000 cm^{-1} .

4.2.4 Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos utilizando-se um Micro-Raman HR800, da marca Jobin Yvon Horiba, operando com um laser de He/Ne possuindo $\lambda = 632,8\text{nm}$. Para ambos os sistemas vítreos, foram obtidos os espectros Raman na forma de monolitos vítreos, bem como do pó dos reagentes precursores. A região explorada está compreendida entre 100 e 1500 cm^{-1} .

4.2.5 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Vis

Os espectros de absorção foram obtidos utilizando-se um equipamento fabricado pela Varian, modelo Cary 5000 em uma faixa de comprimentos de onda entre 2000 e 200nm.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As micrografias das amostras pulverizadas, suspensas e dispersas em etanol foram coletadas utilizando-se um Microscópio Eletrônico, fabricado pela Philips[®], modelo CM-120. Os microscópios de transmissão utilizados encontram-se no laboratório de caracterização estrutural, situado no DeMA da UFSCar.

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução

As micrografias das amostras pulverizadas, suspensas e dispersas em etanol foram coletadas utilizando-se um Microscópio Eletrônico, fabricado pela Philips[®], modelo TECNAI F20G2.

Os espectros de EDX foram obtidos simultaneamente as fotografias, e o equipamento utilizado foi um detector EDAX.

A distribuição de tamanho das nanopartículas presente nas amostras foi obtida através da análise direta das micrografias obtidas pela MET, utilizando-se o software “Image J”. A análise através do software permitiu a contabilização das partículas pertencentes a cada intervalo de tamanho, presentes nas amostras.

4.2.8 Espectroscopia M-lines

Com uso do equipamento MATRICON modelo 2010, que dispõe de três sistemas de *lasers* possuindo comprimentos de onda distintos, sendo eles 543 632,8 e 1550 nm. Assim tornou-se possível determinar o índice de refração linear, em duas regiões distintas do espectro, na região do visível (632,8 e 543 nm) e na do infravermelho (1550 nm). O erro estimado é de ± 0.0001 .

4.2.9 Varredura-Z

Como fonte de luz sintonizável foi utilizado um amplificador paramétrico óptico (OPA – *Optical Parametric Amplifier* – TOPAS Quantronix), sintonizável desde

460 nm até 2 μm , bombeado por pulsos de um amplificador *laser* Ti:Safira (CPA-2001 Clark MXR) de 1 KHz de taxa de repetição e comprimento de onda central em 775 nm. O TOPAS produz pulsos sintonizáveis na região do infravermelho com duração média de 120 fs (aproximadamente 10 nm de banda). O sinal de varredura-Z no infravermelho foi monitorado por um fotodetector de germânio acoplado a um amplificador lock-in (*EGG-Princeton*). O feixe laser sintonizado em 1400 nm foi focalizado na amostra com uma lente de $f = 15$ cm. O sistema de translação da amostra foi controlado via *software* elaborado em LabView 7.0.

4.2.10 Luminescência

Os espectros de luminescência na região do infravermelho foram coletados utilizando-se um espectrômetro de fluorescência Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorlog, que possui um detector de germânio operando a baixa temperatura, o tamanho da fenda para detecção foi de 5nm. Um laser sintonizado em 980 nm, com potência entre 500 e 4500 mW, foi utilizado como fonte de luz para excitação.

5 RESULTADOS e DISCUSSÃO

5.1 Sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2$

5.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

Analisando os difratogramas das amostras representativas, observa-se apenas um halo de difração característico de materiais não cristalinos, o que é comum em estruturas desorganizadas, como os compostos vítreos, mostrados na FIGURA 5.1. Podemos observar ainda que o aumento da concentração de NiCl_2 não altera o aspecto do difratograma. Não se pode afirmar que as amostras sintetizadas são vidros, somente a partir desta técnica, podemos apenas afirmar que não se trata de um material cristalino nem de uma vitro-cerâmica.

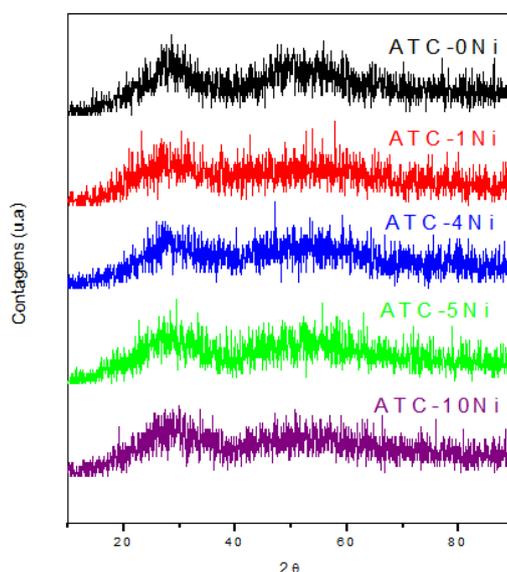


FIGURA 5.1 - Difratomogramas de raios-X de algumas amostras do sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2$.

5.1.2 Calorimetria exploratória diferencial

Esta técnica foi utilizada para identificar e determinar as temperaturas características do sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2$, tais como, temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_x) e temperatura de máximo de cristalização (T_p) das amostras preparadas, e também para elucidar e compreender os diferentes fenômenos endotérmicos e exotérmicos, decorrentes do fluxo de calor fornecido ao material.

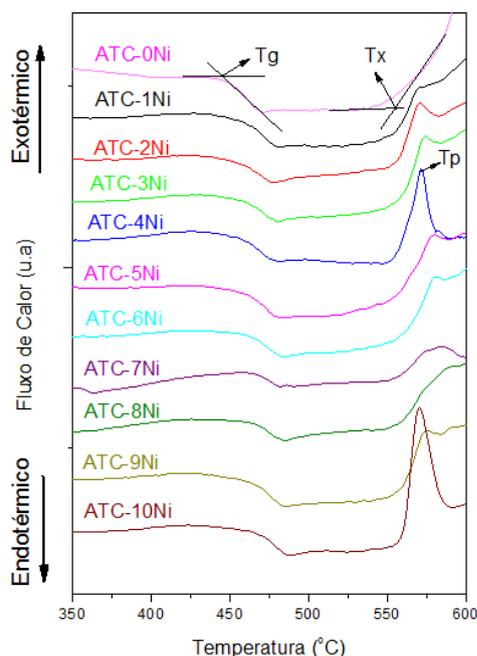


FIGURA 5.2 - Curvas de DSC para as amostras do sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2$ contendo diferentes concentrações de NiCl_2 .

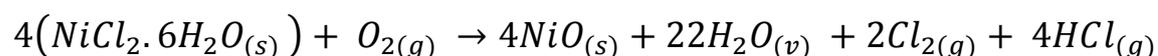
Ao analisar a FIGURA 5.2, nota-se que todas as amostras sintetizadas apresentam o fenômeno de transição vítrea (T_g), bem como a temperatura de início de cristalização (T_x), e as curvas possuem um padrão característico de materiais vítreos. A associação dos dados obtidos pelas técnicas de DRX e DSC leva a crer que os materiais sintetizados podem ser classificados como vidros.

A estabilidade térmica das amostras vítreas é determinada pelo parâmetro de estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$), o qual é extensivamente utilizado para prever o comportamento do vidro frente à devitrificação ou cristalização e significa que quanto maior o valor de ΔT , maior é a estabilidade do vidro. Este parâmetro é de grande importância tanto para a nucleação quanto para o crescimento das nanopartículas, para a preparação de fibras ópticas, entre outros. As temperaturas características das amostras do sistema estudado estão dispostas na TABELA 5.1.

TABELA 5.1 - Temperaturas características do sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2$.

Amostra	$T_g(\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$	$T_x(\pm 2\text{ }^\circ\text{C})$	$T_x-T_g(\pm 4\text{ }^\circ\text{C})$
ATC-0Ni	451	552	101
ATC-1Ni	446	553	107
ATC-2Ni	446	556	110
ATC-3Ni	452	556	104
ATC-4Ni	451	557	106
ATC-5Ni	454	556	104
ATC-6Ni	462	560	98
ATC-7Ni	463	557	94
ATC-8Ni	464	557	93
ATC-9Ni	463	555	92
ATC-10Ni	469	561	92

Através da TABELA 5.1 e da FIGURA 5.3 podemos observar que o aumento da concentração de NiCl_2 leva a um pequeno aumento na temperatura de transição vítrea (T_g), sugerindo um aumento na rigidez estrutural da matriz, ou seja, o rompimento das cadeias nos vidros se torna mais difícil e conseqüentemente, há uma diminuição no valor de T_x , em outras palavras, a incorporação de NiCl_2 diminui ΔT . A decomposição térmica do NiCl_2 hidratado foi estudada e discutida por [MISHRA, 1992], mostrando que acima de $820\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera ambiente, existe a formação de óxido de níquel (NiO), devido a decomposição térmica, conforme a reação:



Acredita-se então que durante a fusão dos vidros, o NiCl_2 decompõe-se em NiO , e que este pode ocupar tanto posições octaédricas, similares aos clusters de WO_6 que constituem a matriz vítrea, ou então, podem ocupar posições tetraédricas, similares as estruturas de PO_4 , interligando as cadeias da matriz, porém para confirmação desta afirmação, deve-se realizar um estudo mais detalhado, utilizando-se outras técnicas de caracterização.

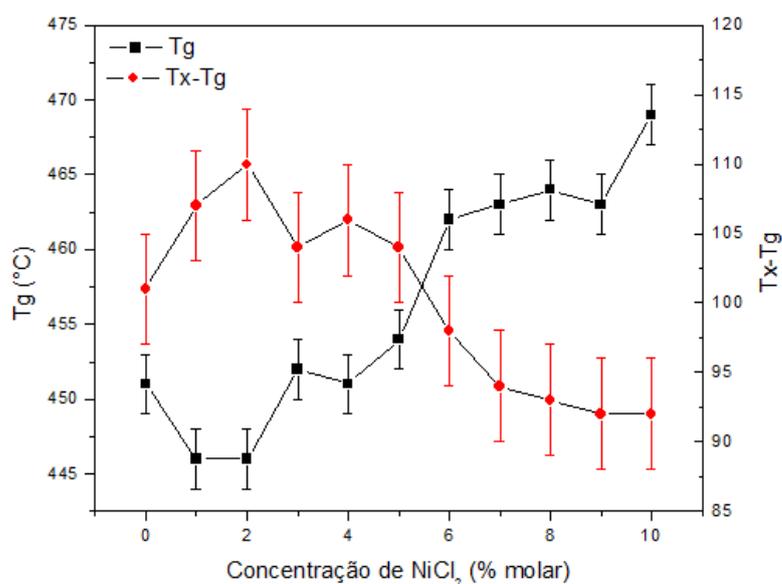


FIGURA 5.3 - Variação do parâmetro de estabilidade térmica (ΔT) e da temperatura de transição vítrea (T_g), em função da concentração de NiCl_2 .

5.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho médio

A espectroscopia na região do infravermelho tem como intuito principal, analisar e identificar a formação de novas ligações entre os diferentes elementos que compõe os vidros. As atribuições das bandas foram feitas com base nos dados apresentados na literatura e também nos espectros dos compostos cristalinos, os quais podem ser observados nas FIGURAS 5.4 (a) (SbPO_4), (b) (NiO) e (c) (WO_3). Os espectros de infravermelho do PbO e do NiCl_2 não foram relacionados uma vez que as vibrações Pb-O ocorrem em 505 cm^{-1} apresentando baixa intensidade e estão encobertas pelas vibrações do SbO_3 e PO_4 que ocorrem em 593 e 473 cm^{-1} respectivamente. Sabendo que o NiCl_2 é um sólido isoelétrico que apresenta ligações com grande caráter iônico, portanto, não foram observadas vibrações nesta faixa espectral.

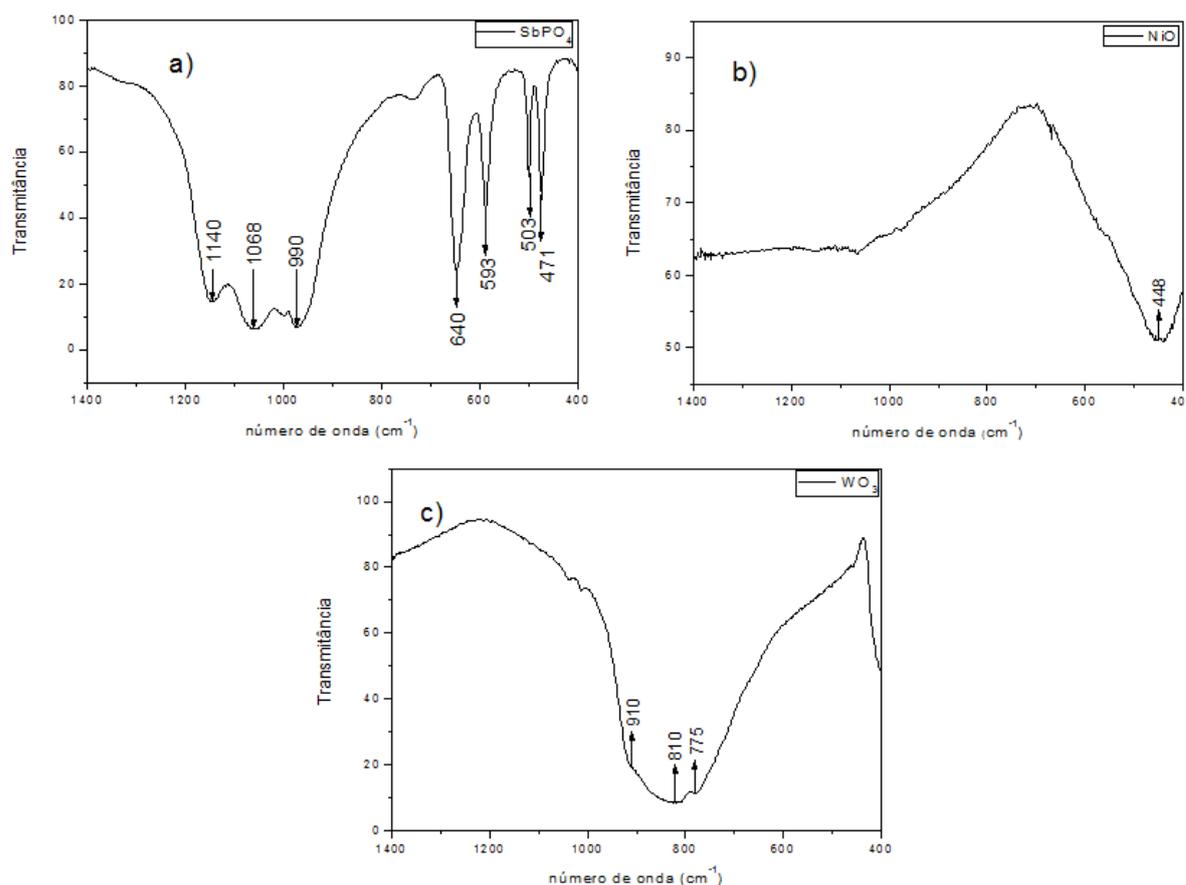


FIGURA 5.4 - Espectros na região do infravermelho para os compostos cristalinos a) SbPO_4 , b) NiO e c) WO_3 .

O óxido de tungstênio (WO_3) é caracterizado por duas bandas principais em 775 cm^{-1} e 820 cm^{-1} , que são atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação W-O-W respectivamente, devido à presença de unidades WO_6 situados em sítios com geometria octaédrica que constituem a rede cristalina tridimensional infinita (POIRIER, 2008; POIRIER, 2005), ainda podemos observar um ombro situado em 910 cm^{-1} que é atribuído às vibrações do tipo W-O_t^- (terminal) também está ligado às vibrações e deformações das ligações W-O-W. Já o ortofosfato de antimônio (SbPO_4) é caracterizado por dois grupos de vibrações principais: um a baixa, ($<650\text{ cm}^{-1}$) e outro a alta energia ($>990\text{ cm}^{-1}$). As atribuições individuais para cada banda, já foi extensivamente estudada e discutida por (NALIN, 2007) e estão dispostas na TABELA 5.2. O óxido de níquel é caracterizado pelo aparecimento de uma absorção em 448 cm^{-1} , que pode ser referente ao estiramento da ligação Ni-O (GUAN, 2003).

TABELA 5.2 - Atribuições para o composto de referência SbPO_4 .

SbPO_4	
<i>Bandas (cm^{-1})</i>	<i>Atribuições</i>
1140	$\nu_{\text{as}} \text{PO}_4$
1068	$\nu_{\text{as}} \text{PO}_4$
1035	$\nu_{\text{as}} \text{PO}_4$
990	$\nu_{\text{s}} \text{PO}_4$
643	$\delta_{\text{as}} \text{P-O-Sb}$
593	$\nu_{\text{as}} \text{Sb-O}$
473	$\delta_{\text{s}} \text{PO}_4$
440	$\delta_{\text{as}} \text{Sb-O}$

Os espectros obtidos, a partir das amostras vítreas representativas, podem ser observados na FIGURA 5.5 e as atribuições para cada banda estão relacionadas na TABELA 5.3, nota-se que, praticamente, não há uma variação significativa nas posições das bandas de absorção, quando comparamos os espectros das amostras sintetizadas, contendo diferentes concentrações de NiCl_2 . Este fenômeno ocorre quando a relação estequiométrica entre os compostos WO_3 , PbO e SbPO_4 não é alterada em decorrência do aumento da concentração de NiCl_2 e como esperado não há vibrações referentes ao cloreto de níquel nesta faixa espectral analisada. Estes dados indicam que o NiCl_2 se incorpora a matriz vítrea na forma de NiO ocupando diferentes posições dentro do vidro e como demonstrado por (MISHRA,1992), os átomos de cloro saem na forma de $\text{HCl}_{(\text{g})}$ e $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ durante o processo de fusão. Porém análises mais específicas devem ser realizadas para confirmar esta afirmação.

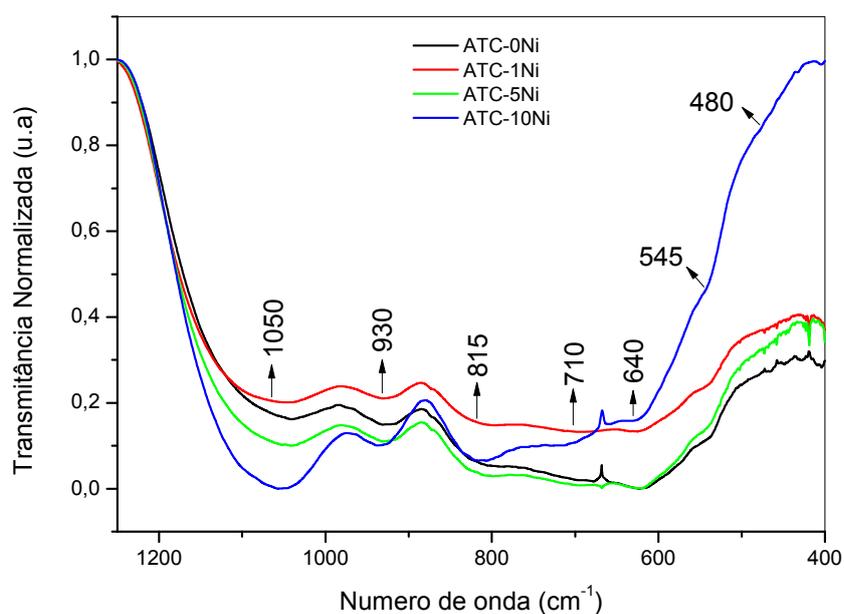


FIGURA 5.5 - Espectros na região do infravermelho para as amostras vítreas obtidas no sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2$.

TABELA 5.3 - Atribuições das bandas na região do Infravermelho, para os vidros no sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2$ (NALIN, 2007).

Vidros	
<i>Banda (cm^{-1})</i>	<i>Atribuição</i>
1040 - 1060	$\nu_{\text{as}} \text{PO}_4$
930 - 940	$\nu_{\text{as}} \text{PO}_4$
800 - 820	$\nu_{\text{as}} \text{W-O-W}$
700 - 710	$\nu_{\text{s}} \text{W-O-W}$
620 - 640	$\bar{\delta}_{\text{as}} \text{P-O-Sb}$
540 - 590	$\nu_{\text{as}} \text{Sb-O}$
460 - 480	$\bar{\delta}_{\text{s}} \text{PO}_4$

Nos vidros observamos bandas mais largas que nos cristais, o que dificulta a atribuição individual das mesmas, entretanto, um fato importante a se notar é que, o aumento da concentração de NiCl_2 não altera a posição das bandas de absorção nos espectros de infravermelho, também não é possível observar as vibrações referentes aos estiramentos da ligação Ni-O, devido a deformação simétrica do grupo PO_4 que ocorre entre 460 e 480 cm^{-1} . Os dados obtidos por espectroscopia de espalhamento Raman também sugerem o mesmo comportamento observado na espectroscopia na região do infravermelho.

5.1.4 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman fornece informações vibracionais e estruturais que podem ser importantes na interpretação ou elaboração de um modelo estrutural dos vidros, assim como, pode fornecer evidências de possíveis contaminações ou da formação e/ou ruptura de ligações dos diferentes elementos que compõem os sistemas, e é usada como ferramenta complementar ao infravermelho. A atribuição das vibrações, observadas para os vidros foram feitas com base nos espectros dos compostos cristalinos e dados da literatura. O óxido de tungstênio é constituído por octaedros WO_6 distorcidos (FIGURA 5.6), onde todos os vértices estão ligados a outros octaedros, formando uma rede cristalina tridimensional e infinita.

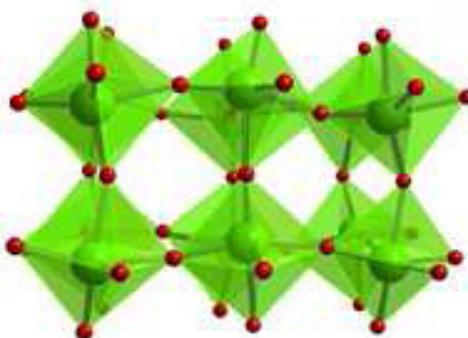


FIGURA 5.6 - Clusters WO_6 que formam a rede tridimensional do cristal WO_3 .

Conseqüentemente, podemos então notar que o WO_3 cristalino não possui nenhuma ligação W-O terminal (W-O^- ou W=O) e é formado, portanto por pontes W-O-W. Seu espectro Raman é mostrado na FIGURA 5.7, apresentando duas bandas de maior intensidade, uma em 810 e outra em 720 cm^{-1} , que foram

atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico da vibração W-O-W respectivamente e outras duas vibrações de menor intensidade em 330 e 280 cm^{-1} que foram atribuídas à deformação dos clusters de WO_6 (NALIN, 2007). O espectro Raman do SbPO_4 cristalino possui nove componentes espectrais. As três de maior energia podem ser atribuídas aos estiramentos assimétricos (1051 e 974 cm^{-1}) e simétricos (934 cm^{-1}) das unidades PO_4 . As vibrações na região central do espectro (622 e 581 cm^{-1}) são atribuídas aos modos de deformação assimétrica do grupo PO_4 , enquanto que, a banda em 475 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação simétrica. Todos os modos acima citados estão provavelmente acoplados com o estiramento Sb-O-P. Em um deslocamento de 544 cm^{-1} pode ser observada a deformação simétrica do grupo SbO_4E (onde E representa um par de elétrons isolados), enquanto as vibrações presentes na região de menor energia (353 e 213 cm^{-1}) podem ser atribuídas aos modos de vibração do grupo fosfato. A fase tetragonal do PbO é caracterizada por 2 vibrações principais, sendo o estiramento Pb-O encontrado em 333 cm^{-1} e a deformação em 145 cm^{-1} .

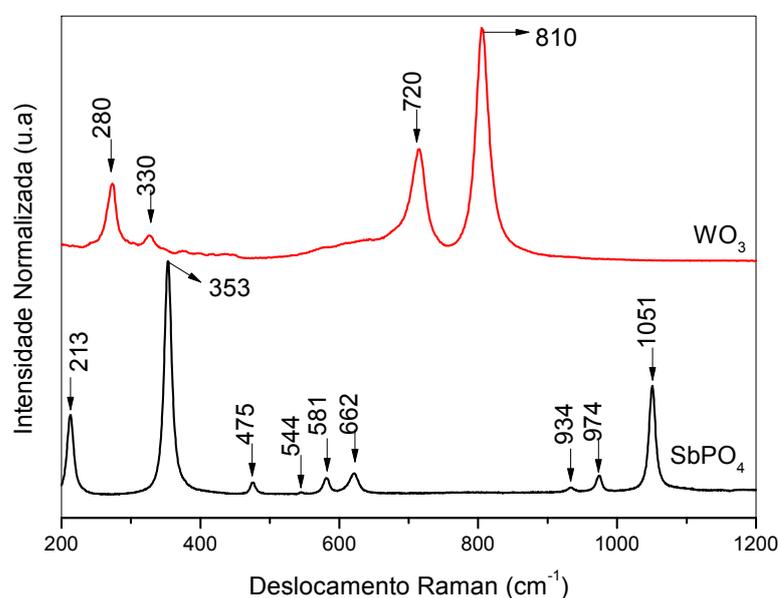


FIGURA 5.7 - Espectros Raman dos compostos de referência SbPO_4 e WO_3 , reproduzidas com autorização de (BREGADIOLI, 2009).

Como podemos notar na FIGURA 5.8, os espectros Raman das amostras vítreas mostram duas regiões de absorção com bandas largas, uma de

baixa ($300\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) e outra de mais alta energia ($600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$). A região de baixa energia exibe três bandas situadas em 225 , 380 e 480 cm^{-1} , onde as duas primeiras (225 e 380 cm^{-1}) foram atribuídas às deformações dos clusters distorcidos de WO_6 , que estão inseridos no interior da matriz vítrea, enquanto que a banda em 480 cm^{-1} foi atribuída à deformação simétrica das unidades Sb-O . Por outro lado, a banda de alta energia apresenta duas absorções principais, uma em 910 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento simétrico das ligações terminais do tipo W-O^- ou W=O (NALIN, 2007), e outra em aproximadamente 810 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento simétrico W-O da ligação W-O-W . Assim como observado nos espectros na região do infravermelho, os espectros de espalhamento Raman para as amostras vítreas contendo diferentes concentrações de NiCl_2 não apresentam variações nas posições de absorção dos modos vibracionais, indicando que a adição de NiCl_2 não altera significativamente a estrutura base da matriz. Entretanto, estudos mais detalhados e específicos devem ser realizados para comprovar tal afirmação.

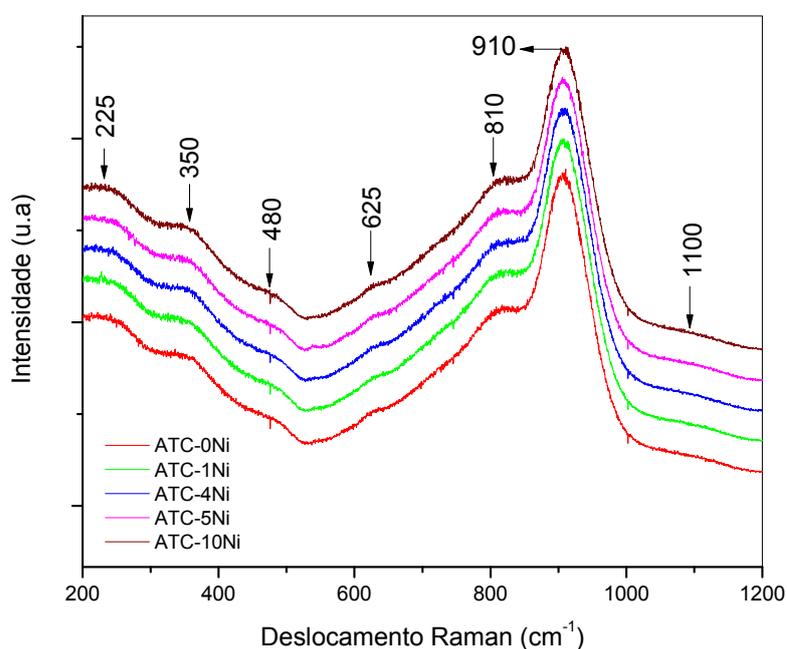


FIGURA 5.8 - Espectros de espalhamento Raman para as amostras vítreas no sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2$, contendo diferentes concentrações de NiCl_2 .

5.1.5 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Visível

A espectroscopia na região do UV-Vis foi utilizada para determinar a borda de absorção dos vidros, além de avaliar as transições eletrônicas entre os orbitais d dos átomos de níquel dispersos no interior da matriz. As propriedades ópticas na região do visível são denominadas pelo limite de absorção que é comumente chamado de energia de “*band gap*”, E_g . Para frequências menores que E_g/\hbar , onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , o material é essencialmente transparente, uma vez que não existem elétrons presentes e, portanto, nenhuma transição entre bandas pode ser excitada. Entretanto, quando a energia do fóton é da mesma ordem do *band gap*, transições entre bandas começam a ocorrer. Para fótons com energia levemente superiores a E_g o coeficiente de absorção α pode ser descrito por: $\hbar\omega\alpha \propto (\hbar\omega - E_g)^\eta$, onde $\hbar\omega$ é a energia do fóton e o expoente η depende do tipo de transição na região do *band gap*. Os espectros de UV-Vis de algumas amostras representativas estão representados na FIGURA 5.11, nota-se que a borda de absorção dos vidros é deslocada para regiões de menores energias (maiores comprimentos de onda), conforme há o aumento da concentração de NiCl_2 , isto se deve ao fato da alta concentração de NiCl_2 gerar estados localizados na banda de condução dos vidros, fazendo com que haja uma diminuição no *band gap* do material.

Materiais vítreos contendo níquel em sua composição vêm sendo reportados recentemente na literatura (VENKATESWARARAO, 2008; JIANRONG, 2008; SRINIVASA RAO, 2011) e os mesmos mostram em seu espectro de absorção, bandas largas que são referentes às transições eletrônicas características entre os orbitais d , para o cátion Ni^{2+} em diferentes ambientes estruturais.

O íon Ni^{2+} possui configuração eletrônica de valência $3d^8$, podendo ocupar posições intersticiais tetraédricas, octaédricas e/ou bi pirâmide trigonais, no interior da matriz (ARDELEAN, 2001; WU, 2007; ZHOU, 2007). Utilizando-se o diagrama de *Tanabe-Sugano* (FIGURA 5.9) para o íon Ni^{2+} (d^8), torna-se possível realizar as atribuições para o espectro de absorção óptica na região do UV-Vis, portanto, podemos relacionar as bandas de absorção com as transições eletrônicas que ocorrem entre os orbitais d do íon Ni^{2+} , quando este está presente em diferentes sítios de simetria. Em posições octaédricas o Ni^{2+} apresenta três transições

permitidas por spin: ${}^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$ (entre 1430 e 770 nm), ${}^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_1(F)$ (entre ~910 e 500 nm) e ${}^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ (entre 520 e 370 nm). Uma outra transição é comumente observadas, entretanto, é proibidas por spin, apresentando baixa intensidade: ${}^3A_2(F) \rightarrow {}^1E_g(F)$ que ocorrem aproximadamente em 670 nm. Para efeito comparativo foi preparada uma solução $0,01 \text{ molL}^{-1}$ usando o reagente de partida dos vidros, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e obteve-se seu espectro de absorção o qual pode ser observado na FIGURA 5.10. Como podemos observar todas as transições citadas acima estão presentes e em concordância com (LEVER, 1968).

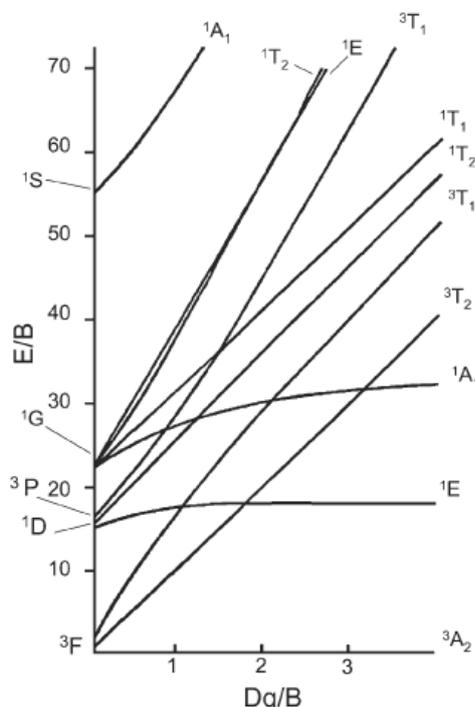


FIGURA 5.9 - Diagrama de Tanabe-Sugano para metais de transição com configuração eletrônica de valência d^8 e geometria octaédrica.

Devido ao *band gap* dos vidros estar situado em aproximadamente 470 nm não foi possível identificar as transições abaixo desta energia. Na FIGURA 5.11 podemos observar os espectros de absorção para os vidros contendo diferentes concentrações de NiCl_2 . Uma amostra de referência, sem adição de Ni^{2+} , também é apresentada e como podemos ver não apresenta bandas de absorção nas regiões do visível e infravermelho (ATC-0Ni). Para as amostras contendo Ni^{2+} ocorre o aparecimento de duas bandas de absorção bastante largas: uma na região do infravermelho próximo e outra na região do visível. Podemos notar que ambas as

bandas apresentam ombros de baixa intensidade sendo um em aproximadamente 1700 nm e outro de maior energia em aproximadamente 715 nm.

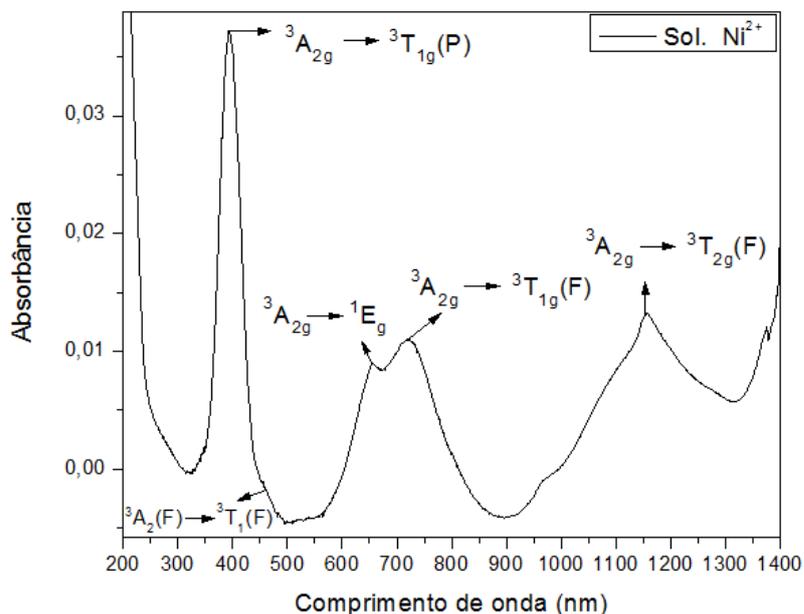


FIGURA 5.10 - Espectro de UV-Vis da solução $0,01 \text{ molL}^{-1}$ de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Diversos trabalhos encontrados na literatura, relacionados a vidros contendo Ni^{2+} , atribuem essas bandas, ora à presença de sítios octaédricos, ora à sítios tetraédricos e mesmo à presença de sítios do tipo bipirâmide trigonais. (VENKATESWARARAO, 2008; SRINIVASA RAO, 2011). Entretanto, é muito complicado atribuir às bandas desse trabalho baseado nessas referências, uma vez que, estas estão deslocadas em energia devido as diferenças de ambiente químico proveniente das diferentes composições vítreas. Como foi explicado anteriormente, assumimos que durante o processo de fusão do vidro ocorre a decomposição do $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ levando a formação do NiO . Este por sua vez, apresenta configuração octaédrica em um arranjo do tipo NiO_6 . Este fato nos leva a sugerir que, preferencialmente, os íons Ni^{2+} ocupam posições octaédricas nos vidros estudados aqui e, portanto, atribuímos as bandas em 1340 e 810 nm às transições ${}^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2(\text{F})$ e ${}^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$, respectivamente. O ombro que pode ser observado em 715 nm pode ser atribuído à presença de Ni^{2+} em sítios tetraédricos referente à transição ${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P})$, tal como observado por outros autores (VENKATESWARARAO, 2008; SRINIVASA RAO, 2011), porém, devemos considerar que estes devem estar em baixa concentração. Em todos os casos a posição das bandas está ligeiramente

deslocada para menores energias quando comparadas às bandas observadas para NiO (LEVER, 1968) o que pode ser atribuído à distorções dos poliedros dentro da matriz vítrea.

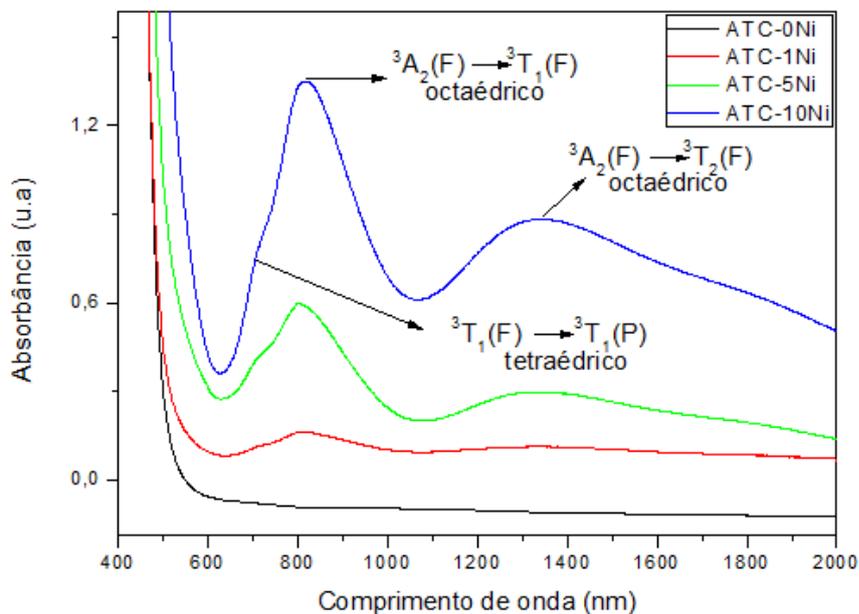


FIGURA 5.11 - Espectros de UV-Vis das amostras não tratadas termicamente para o sistema $SbPO_4-WO_3-PbO-NiCl_2$.

5.1.6 Espectroscopia M-lines

A fim de determinar o índice de refração das amostras, em função da concentração de $NiCl_2$, realizou-se a espectroscopia de M-lines em três comprimentos de ondas distintos, sendo dois deles na região do visível (632,8 e 543 nm) e outro na região do infravermelho (1550 nm). Os valores dos índices de refração foram plotados em função da concentração de $NiCl_2$, e o gráfico obtido pode ser observado na FIGURA 5.12.

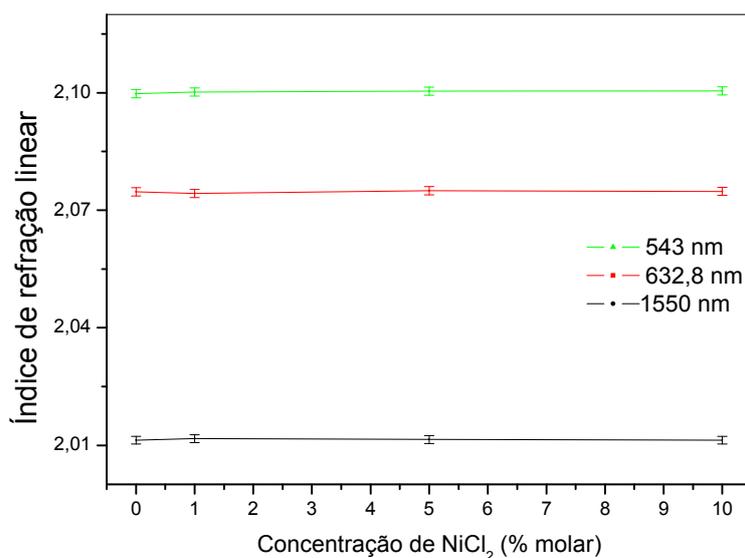


FIGURA 5.12 - Índices de refração linear das amostras vítreas obtidas, em função da concentração de NiCl₂.

Nota-se através da FIGURA 5.12 que as amostras sintetizadas apresentam elevado índice de refração linear ($n > 2,0$) e que o aumento da concentração de NiCl₂ não altera significativamente os valores dos índices de refração linear das amostras.

5.1.7 Luminescência

Diversos trabalhos da literatura (ZHOU, 2007; ZHOU, 2009; SUZUKI, 2004) mostram que vidros e vitro-cerâmicas contendo Ni²⁺ em ambiente octaédrico podem apresentar emissão de banda larga na região do infravermelho e, portanto, têm grande potencial tanto para a produção de amplificadores ópticos operando na região de telecomunicações como para a fabricação de lasers sintonizáveis. Para estudar esse fenômeno foram realizados experimentos de luminescência a temperatura ambiente dos vidros contendo diferentes concentrações molares de NiCl₂, e os espectros de emissão podem ser observados na FIGURA 5.13.

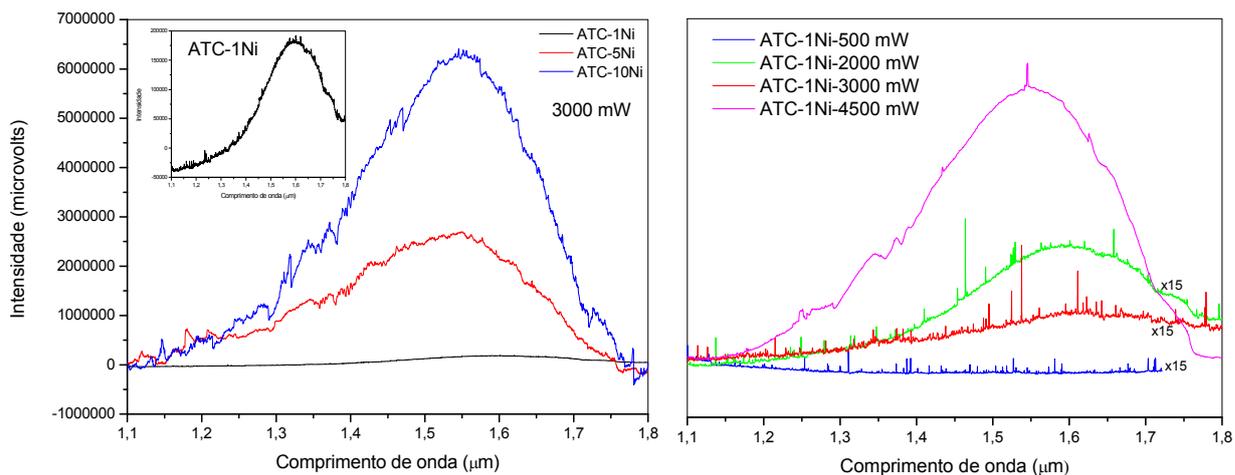


FIGURA 5.13 - **(A)** Espectros de emissão na região do infravermelho, para as amostras contendo diferentes concentrações molares de NiCl_2 ; **(B)** Amostra ATC-1Ni excitada com diferentes potências.

A FIGURA 5.13 **(A)** mostra o espectro de emissão na região do infravermelho das amostras contendo diferentes concentrações de NiCl_2 quando excitado por uma fonte *laser* operando em 980 nm com potência de 3000 mW, como podemos notar existe uma banda larga de emissão que se estende de 1,2 a 1,8 μm e está centrada próximo a 1,55 μm . Esta emissão é a mesma dos amplificadores comerciais para telecomunicações que utilizam vidros dopados com Er^{3+} . Nota-se também que existe um aumento de intensidade de emissão em função da concentração de NiCl_2 . Todas as amostras apresentam largura à meia altura maior que 250 nm, a emissão observada sugere uma emissão típica ${}^3\text{T}_2(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{A}_2(\text{F})$ de íons Ni^{2+} posicionados em geometria octaédrica (ZHOU, 2007). A FIGURA 5.13 **(B)** mostra que a emissão da amostra ATC-1Ni pode ser aumentada quando a potência do laser de excitação passa de 500 para 4500 mW. O espectro da amostra ATC-0Ni não apresenta nenhuma emissão na região do infravermelho próximo, portanto podemos sugerir que a emissão observada nos vidros é decorrente da presença de íons Ni^{2+} posicionados em sítios octaédricos.

5.1.8 Tratamento térmico para crescimento das nanopartículas

A formação de nanopartículas depende de diversos fatores, tais como, a difusão dos íons de níquel pela matriz vítrea, temperatura e o tempo de tratamento. Estes dois últimos fatores podem ser muito bem controlados, baseando-se, principalmente, nas curvas de análise térmica (DSC) dos vidros.

Com o intuito de estudar a cinética de crescimento das nanopartículas nos vidros, uma série de tratamentos térmicos foi realizada nas amostras contendo 1, 5 e 9 % em mol de NiCl_2 . Particularmente, escolheu-se a amostra contendo 1% de NiCl_2 , onde foram realizados tratamentos térmicos durante diferentes períodos, uma vez que esta amostra apresenta alta homogeneidade, alta transparência e é de fácil obtenção. Suas bandas de absorção são de baixa intensidade, tornando possível observar a evolução das bandas no espectro de UV-Vis após o tratamento térmico. A amostra foi sintetizada conforme a metodologia descrita no capítulo 4, e a mesma foi dividida em nove partes, que foram separadamente tratadas.

A temperatura de tratamento térmico foi determinada com base nos dados de análise térmica e nos espectros de UV-Vis da amostra ATC-1Ni tratada em diferentes temperaturas, durante o mesmo intervalo de tempo, como mostra a FIGURA 5.14, onde podemos observar que há uma intensificação de uma banda em 656 nm que pode corresponder a formação do NiO_6 , favorecendo a transição eletrônica ${}^3A_2(F) \rightarrow {}^1E(D)$. A FIGURA 5.14 também mostra que acima de 480 °C se torna difícil observar e atribuir às bandas de absorção, referentes às transições eletrônicas entre os orbitais *d* dos cátions de Ni^{2+} presentes na matriz, devido ao alargamento da banda de absorção na amostra. Escolheu-se então a temperatura de 470 °C que está 25 °C acima de T_g para o tratamento térmico das amostras.

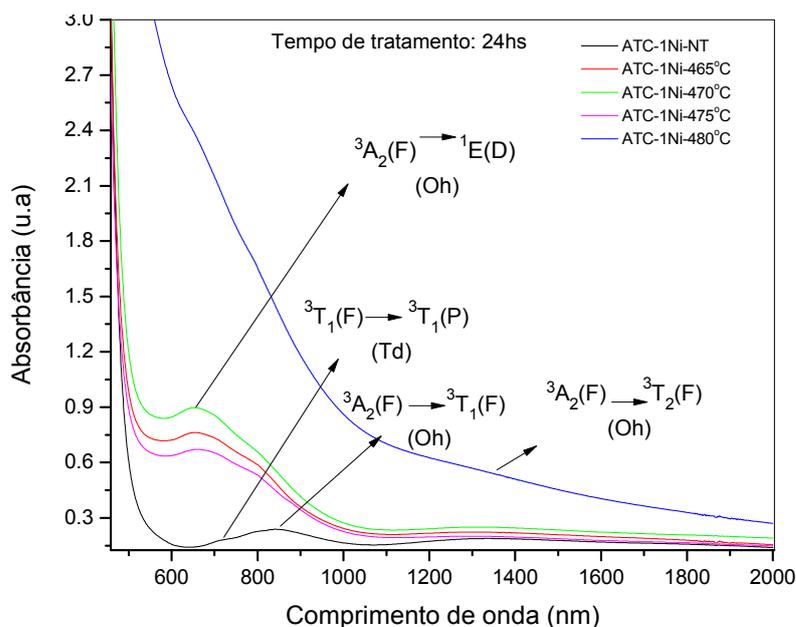


FIGURA 5.14 - Espectro de absorção da amostra ATC-1Ni, tratada 24h em diferentes temperaturas.

Na FIGURA 5.15 podemos observar que um tratamento térmico de 4 h já é suficiente para alterar o padrão do espectro de UV-Vis, com um constante crescimento de uma banda de absorção abaixo de 700 nm, a qual pode ser atribuída à transição eletrônica proibida ${}^3A_2(F) \rightarrow {}^1E(D)$ e ainda podemos notar que tal absorção é deslocada para regiões mais energéticas (menor λ) do espectro, quando o tempo de tratamento é longo (ATC-1Ni-24h), chegando a 675 nm. Este comportamento sugere que os íons Ni^{2+} estão posicionados em um octaedro NiO_6 típico daqueles observados na literatura para o NiO (LEVER, 1968), entretanto, ainda é possível observar um pequeno ombro em aproximadamente 720 nm sugerindo que os íons de Ni^{2+} que ocupam sítios tetraédricos não são influenciados pelo tratamento térmico.

O aparecimento da banda é acompanhado de uma mudança significativa na coloração das amostras, as quais são inicialmente amarelas e após o tratamento térmico se tornam verdes e ainda permanecem com grande transparência. A mudança na coloração das amostras pode ser observada na FIGURA 5.16.

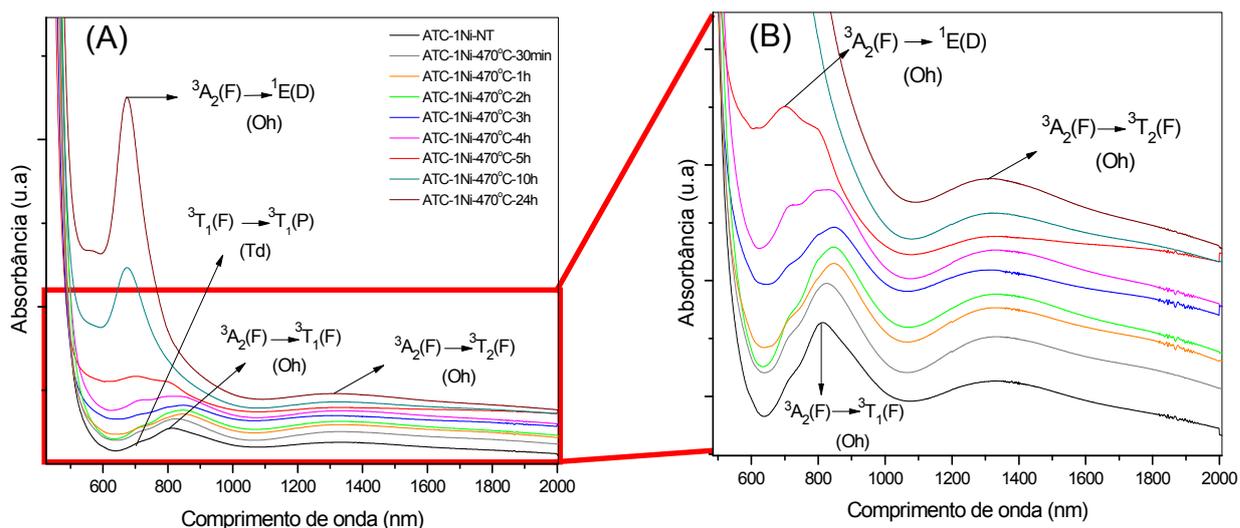


FIGURA 5.15 - (A) Espectro de absorção na região do UV-Vis para amostra ATC-1Ni tratadas em diferentes períodos; (B) Zoom em uma região onde se observa melhor as transições eletrônicas $d-d$ dos íons Ni^{2+} .



FIGURA 5.16 - Fotografia da amostra ATC-1Ni, tratada termicamente a $470^{\circ}C$ em diferentes períodos, evidenciando a transparência do material.

Com intuito de melhor evidenciar a variação do espectro de absorção durante o tratamento térmico, outra amostra ATC-1Ni foi preparada conforme a metodologia descrita no capítulo 4, e a mesma foi tratada termicamente a $470^{\circ}C$ durante 24h. Os espectros de absorção foram obtidos “*in situ*”, onde um forno com controle de temperatura foi colocado dentro do espectrômetro e os espectros foram então coletados a cada 10 min (FIGURA 5.17 (a)). Após 24h o forno foi desligado e os espectros foram coletados a cada 1 minuto até atingir a temperatura ambiente de $25^{\circ}C$ (FIGURA 5.17 (b)).

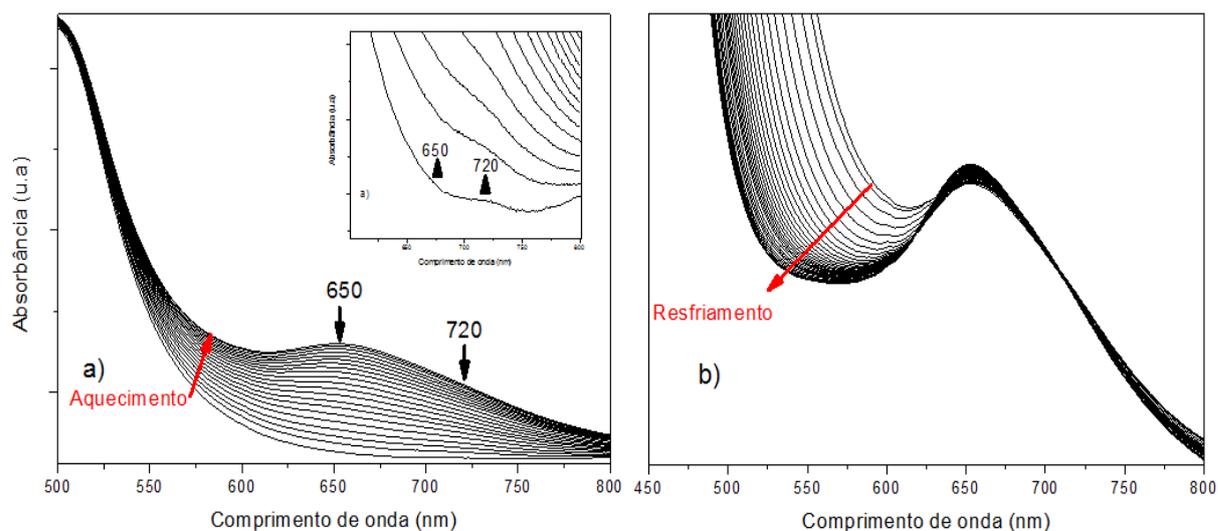


FIGURA 5.17 - a) Espectro de absorção da amostra ATC-1Ni, coletados simultaneamente ao tratamento térmico; b) Espectro de absorção da amostra ATC - 1Ni durante o resfriamento do forno.

Como podemos observar na FIGURA 5.17 (a), o aquecimento durante 24 h leva a formação de uma banda centrada em 650 nm que pode ser atribuída à transição ${}^3A_2(F) \rightarrow {}^1E(D)$, onde os átomos de Ni^{2+} ocupam posições preferencialmente octaédricas. No inserte da FIGURA 5.17 (a) é mostrada uma ampliação das curvas, onde podemos evidenciar a presença da banda em 720 nm a qual permanece inalterada após o tratamento térmico. Observa-se que o aquecimento leva ao surgimento de uma nova banda em 650 nm coexistindo com a banda atribuída ao Ni^{2+} em sítios tetraédricos. O aquecimento da amostra faz com que o *band-gap* (transições eletrônicas) seja deslocado para maiores comprimentos de onda e pode ser explicada pelo efeito da radiação de corpo negro emitida pela alta temperatura, FIGURA 5.17(b). Observa-se que durante o resfriamento do forno o *band-gap* retorna a aproximadamente 470 nm como observado para as amostras onde os espectros de absorção foram obtidos à temperatura ambiente.

Para avaliar o comportamento das amostras mais concentradas em Ni^{2+} frente ao tratamento térmico foi usado o mesmo procedimento descrito para a amostra ATC-1Ni para as amostras contendo 5 e 9 % em mol de $NiCl_2$ e os espectros de absorção na região do UV-Vis podem ser vistos nas FIGURAS 5.18 e 5.19, respectivamente.

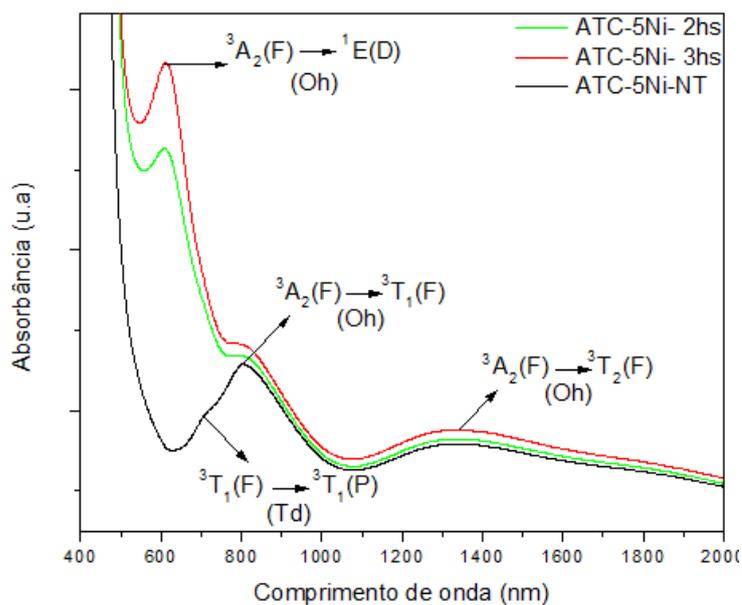


FIGURA 5.18 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para a amostra ATC-5Ni, tratada termicamente a 470°C, em diferentes períodos..

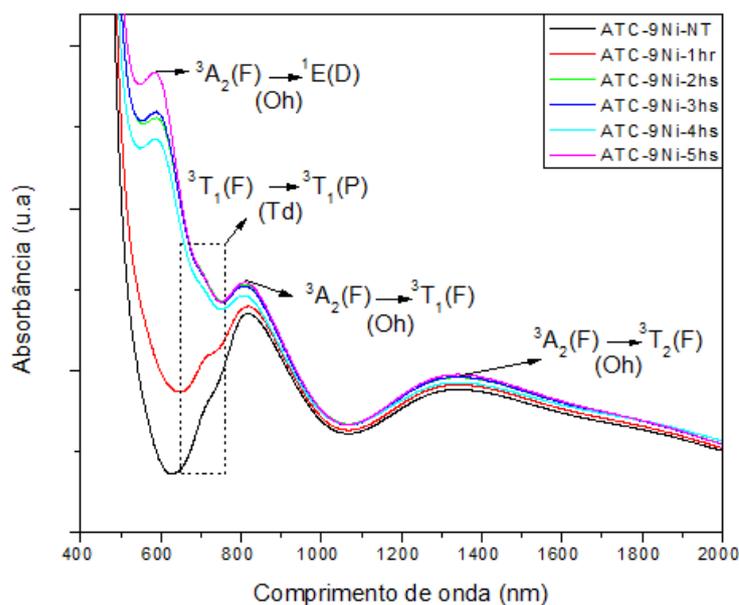


FIGURA 5.19 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para a amostra ATC-9Ni, tratada termicamente a 470°C, em diferentes períodos.

Para ambas as composições vítreas, observamos o mesmo comportamento descrito para a amostra ATC-1Ni. Uma variação observada foi o deslocamento da banda atribuída à transição proibida ${}^3A_2(F) \rightarrow {}^1E(D)$ para maiores energias 613 nm para a amostra ATC-5Ni e 584 nm para a amostra ATC-9Ni. Para

as amostras ATC-9Ni tratadas termicamente ainda é possível observar um ombro de absorção próximo a 700 nm, devido à presença de átomos de níquel em posições tetraédricas.

5.1.8.1 Microscopia eletrônica de transmissão

Para avaliar o efeito do tratamento térmico nos vidros e verificar se houve o crescimento de nanopartículas, foi realizada a microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens de MET são obtidas por contraste, e as regiões escuras são localidades de maior densidade, onde há maior absorção do feixe de elétrons, enquanto que as regiões menos escuras são provenientes de localidades com menor densidade que não absorvem eficientemente o feixe. Na FIGURA 5.20 podemos observar as imagens de MET obtidas para a amostra ATC-1Ni tratada a 470 °C por 24 h, onde observamos nanopartículas com morfologia predominantemente esférica, com diâmetro médio de 1,7 nm e apresentando uma distribuição homogênea por toda a amostra. A observação das nanopartículas confirma a preparação das nano-vitro-cerâmicas através do tratamento térmico controlado dos vidros e que a cristalização do vidro é homogênea.

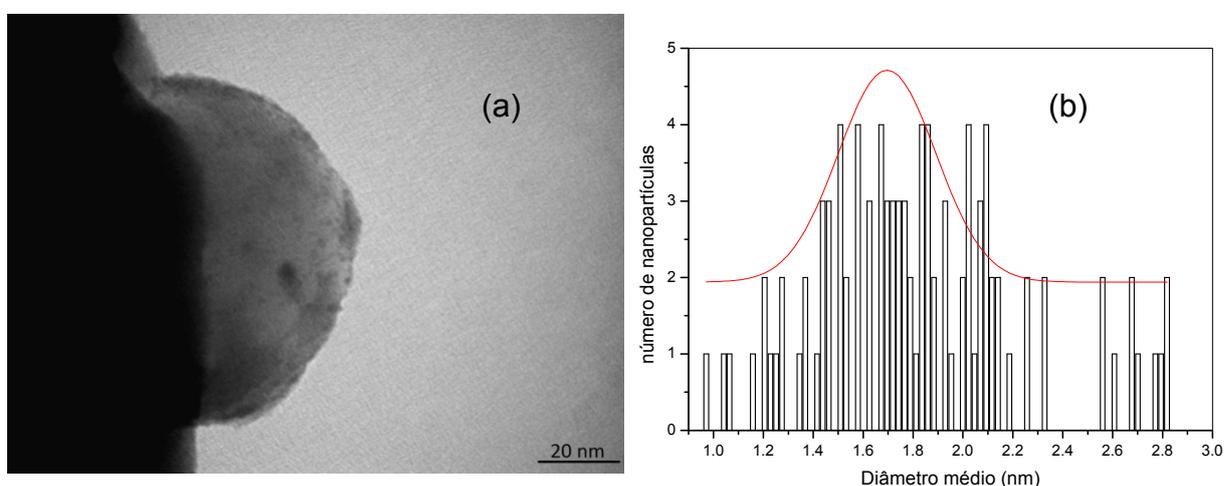


FIGURA 5.20 - (a) Micrografia e (b) Distribuição do diâmetro médio das nanopartículas para a amostra ATC-1Ni tratada termicamente durante 24h.

5.1.8.2 Espectroscopia M-lines

A fim de avaliar a influência do tratamento térmico no índice de refração da amostra ATC-1Ni, realizou-se a espectroscopia M-lines em três comprimentos de ondas distintos, sendo dois deles na região do visível (632,8 e 543 nm) e um na região do infravermelho (1550 nm). Os valores dos índices de refração foram plotados em função do tempo de tratamento térmico, e o gráfico obtido pode ser observado na FIGURA 5.21.

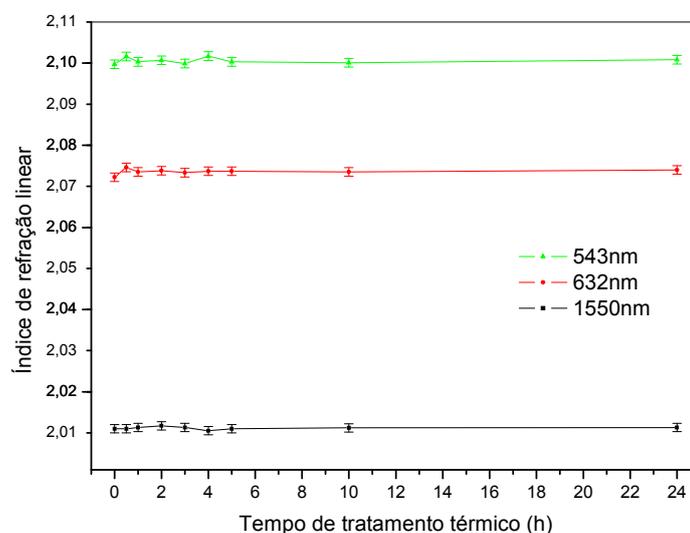


FIGURA 5.21 - Índice de refração linear da amostra ATC-1Ni, em função do tempo de tratamento térmico. (As linhas servem como guias para melhor visualizar a variação de n)

Como podemos observar na FIGURA 5.21, os valores de índice de refração linear da amostra ATC-1Ni tratada termicamente não sofrem variação significativa em função do tempo de tratamento térmico.

5.1.8.3 Varredura-Z

A partir das curvas típicas de Varredura-Z, (conforme exemplo da FIGURA 3.8 (B)), obtidas para as amostras ATC-1Ni tratadas termicamente em diferentes períodos, foi possível determinar os índices de refração não lineares, com base nos cálculos desenvolvidos por (SHEIK-BAHAE, 1989). Utilizou-se como referência um vidro de sílica, que possui n_2 igual a $1,73 \times 10^{-20} \text{m}^2 \text{W}^{-1}$ (valor obtido

experimentalmente). Para avaliar a variação dos valores de n_2 , estes foram plotados em função do tempo de tratamento, conforme mostra a FIGURA 5.22.

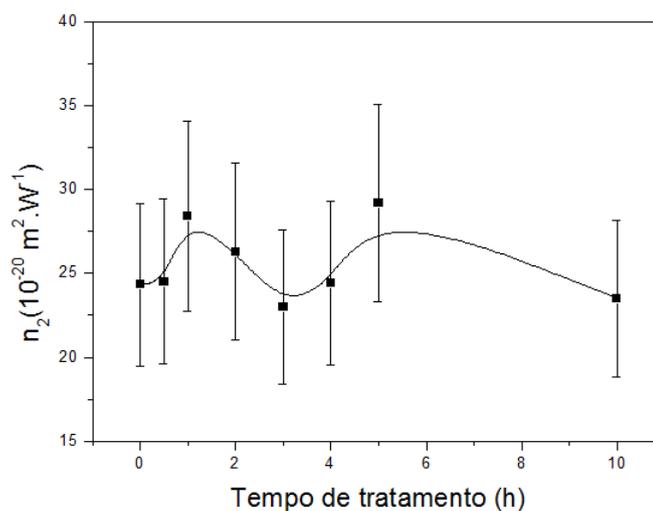


FIGURA 5.22 - Índices de refração não linear em função do tempo de tratamento, para a amostra ATC-1Ni.

Nota-se que as amostras vítreas preparadas apresentam elevados valores de n_2 , por volta de 20 a 30 vezes superior aos vidros de sílica. Este valores elevados são decorrentes da hiperpolarizabilidade nas nuvens eletrônicas dos átomos pesados que constituem a matriz vítrea. Porém, a presença das nanopartículas de óxido de níquel não afeta significativamente os valores de n_2 , como podemos observar na FIGURA 5.22, estes dados são coerentes com os valores de n , pois está de acordo com a Eq. 1.3, onde o valor de n_2 é dependente de n_0 e da intensidade do *laser* focalizado na amostra.

5.1.9 CONCLUSÕES PARCIAIS DO SISTEMA $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2$

Para o sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2$ foi possível obter amostras vítreas, mesmo com altas concentrações de NiCl_2 (entre 1 e 10 % em mol). A incorporação de NiCl_2 não altera significativamente a estrutura da matriz vítrea, como se pode observar através das técnicas de DSC, Infravermelho e Raman e todas as amostras apresentam um índice de refração linear superior a 2,0. Foi observado que o aumento da concentração de NiCl_2 , gera um aumento da emissão de banda larga na região do infravermelho próximo, que se estende de 1,2 a 1,8 μm , e o seu máximo de emissão está situado em 1,55 μm , o que é de grande interesse

para aplicações em sistemas de telecomunicação. A emissão é proveniente dos íons de Ni^{2+} ocupando sítios octaédricos.

O tratamento térmico acima de T_g , das amostras contendo diferentes concentrações de NiCl_2 , mostrou-se bastante eficiente e satisfatório para o crescimento de nanopartículas de óxido de níquel (NiO) conforme verificado por microscopia eletrônica de transmissão. As nanopartículas apresentam distribuição homogênea e morfologia esférica, com diâmetro médio 1,7 nm. A presença das nanopartículas de NiO não altera os valores de índice de refração linear, determinados pela espectroscopia de M-lines e também não afeta o índice de refração não linear, determinado através da técnica de Varredura-Z, porém este material apresenta um valor de n_2 entre 20 e 30 vezes superior ao vidro de sílica, que foi utilizado como referência.

5.2 Sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$

É conhecida na literatura a síntese de algumas nanopartículas metálicas do tipo núcleo-casca (do inglês *core-shell*) que possuem a composição de seu exterior (casca), diferente da do interior (núcleo) (MOHAN, 2003) dentro de diferentes matrizes vítreas. Tais nanopartículas apresentam propriedades ópticas bastante diferenciadas, tal como, o surgimento de bandas de absorção em regiões distintas do espectro de UV-Vis, devido à ressonância de plasmons do núcleo e da casca. Com o intuito de preparar nanopartículas do tipo núcleo-casca, ou então gerar nanopartículas na forma de liga entre níquel e prata, foi realizado um estudo do sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$, no qual a proporção de NiCl_2 é fixa e igual a 4 %, pois acima dessa concentração as amostras se tornam bastante escuras, o que inviabiliza a exploração de suas propriedades ópticas, e a proporção de AgCl variou entre 0 e 20 % em mol.

5.2.1 Difração de Raios-X

Observando-se os difratogramas das amostras representativas, torna-se evidente que os materiais preparados não apresentam um padrão cristalino, o que é característico de estruturas desorganizadas, como os compostos vítreos.

Podemos observar na FIGURA 5.23 a ausência de picos de difração e a presença de um halo característico de materiais não cristalinos. Observa-se também que o aumento da concentração de AgCl não altera o aspecto do difratograma, ou seja, as amostras sintetizadas não apresentam qualquer região de cristalinidade a médias e longas distâncias.

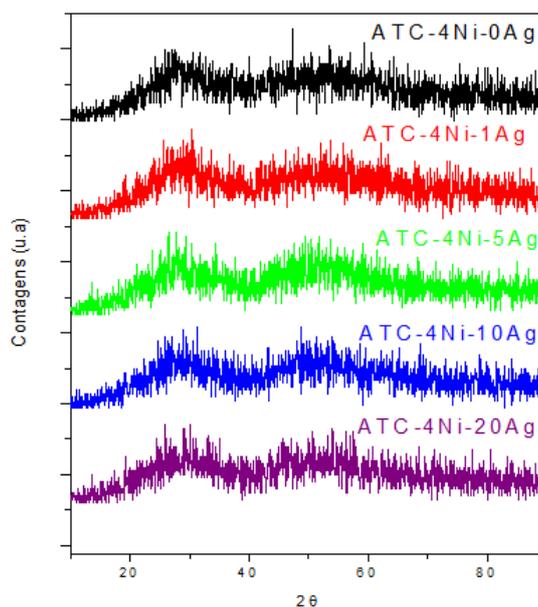


FIGURA 5.23 - Difratogramas de raios-X das amostras para o sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$.

5.2.2 Calorimetria exploratória diferencial

Analisando-se as curvas de DSC na FIGURA 5.24 fica evidente que todas as amostras apresentam o fenômeno de transição vítrea (T_g) e temperatura de início de cristalização (T_x), e as curvas possuem um padrão característico de materiais vítreos. A associação dos dados obtidos pelas técnicas de DRX e DSC permite-nos dizer que os materiais sintetizados apresentam caráter amorfo e transição vítrea, portanto, podemos classifica-los como vidros.

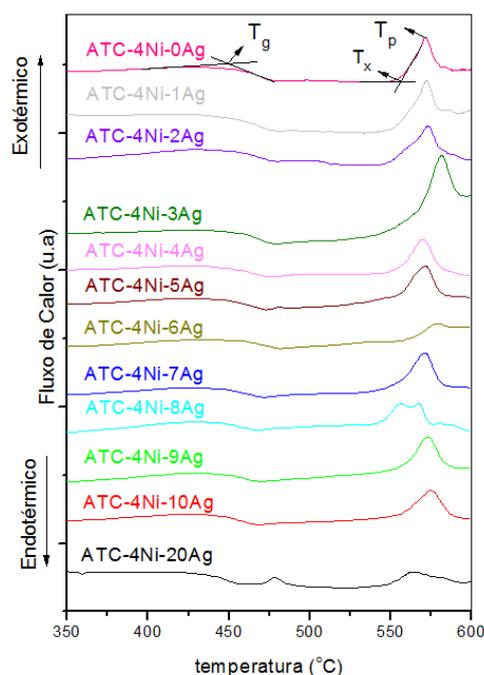


FIGURA 5.24 - Curvas DSC para as amostras obtidas para o $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$.

Na TABELA 5.4 são resumidas as temperaturas características obtidas para as amostras vítreas do sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$, bem como o parâmetro de estabilidade térmica $T_x\text{-}T_g$.

TABELA 5.4 - Temperaturas características sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$.

Amostra	$T_g (\pm 2^\circ\text{C})$	$T_x (\pm 2^\circ\text{C})$	$T_x\text{-}T_g (\pm 4^\circ\text{C})$
ATC-4Ni-0Ag	469	557	88
ATC-4Ni-1Ag	465	538	69
ATC-4Ni-2Ag	463	541	76
ATC-4Ni-3Ag	462	537	79
ATC-4Ni-4Ag	462	538	82
ATC-4Ni-5Ag	461	540	83
ATC-4Ni-6Ag	461	539	84
ATC-4Ni-7Ag	460	539	86
ATC-4Ni-8Ag	459	536	88
ATC-4Ni-9Ag	457	543	88
ATC-4Ni-10Ag	456	544	90
ATC-4Ni-20Ag	446	473	27

Utilizando-se os dados da TABELA 5.4 e da FIGURA 5.25 (evolução de T_g e do parâmetro de estabilidade, em função da concentração de AgCl), nota-se que o aumento da concentração de AgCl diminui a temperatura de transição vítrea (T_g), sugerindo uma diminuição da rigidez estrutural da matriz, portanto, se torna mais fácil o rompimento das cadeias que formam o esqueleto da matriz. Por outro lado podemos observar que a adição de AgCl, mesmo em elevadas quantidades não altera significativamente o parâmetro de estabilidade térmica (T_x-T_g). Porém para amostra contendo 20% em mol de AgCl, observa-se o aparecimento de um pico de cristalização próximo a 480°C , sugerindo a cristalização de uma fase heterogênea no interior da matriz vítrea, levando a uma diminuição significativa no parâmetro de estabilidade T_x-T_g , inviabilizando a sua utilização no estudo do crescimento de nanopartículas.

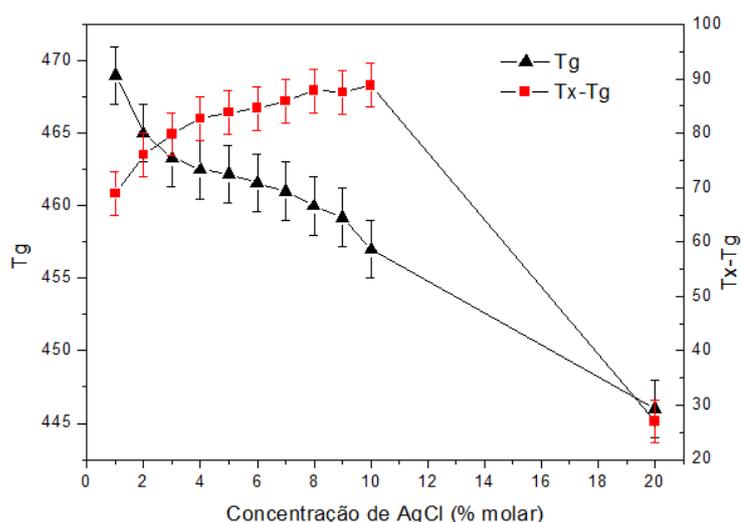


FIGURA 5.25 - Parâmetro de estabilidade térmica (T_x-T_g) e temperatura de transição vítrea (T_g) em função da concentração de AgCl.

5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho médio

As atribuições das bandas foram feitas com base nos espectros dos compostos cristalinos, conforme mostra a FIGURA 5.4, que está presente na seção 5.1.3. Os espectros de infravermelho dos compostos cristalinos PbO, AgCl e NiCl₂ não foram relacionados, uma vez que as vibrações Pb-O ocorrem por volta de 505 cm^{-1} e apresentam baixa intensidade, portanto, nos espectros de infravermelho das amostras vítreas, as vibrações referentes à ligação Pb-O possivelmente estarão encobertas pelas vibrações dos grupos SbO₃ e PO₄ que ocorrem em 593 e 473 cm^{-1} .

¹,respectivamente. Uma vez que o NiCl₂ e o AgCl são sólidos isoelétricos que possuem ligações com grande caráter iônico, portanto, não apresentam vibrações nesta região do espectro.

Os espectros de algumas amostras vítreas sintetizadas podem ser observados na FIGURA 5.26, nota-se que praticamente não há nenhuma variação entre os espectros. Este fenômeno ocorre quando a relação estequiométrica entre os compostos WO₃, PbO, NiCl₂ e SbPO₄ não é alterada em decorrência do aumento da concentração de AgCl e como esperado não há vibrações referentes ao cloreto nesta faixa espectral analisada. Uma possível explicação para este comportamento, seria a de que o cloreto de prata entraria na estrutura vítrea na forma iônica, isto é, como Ag⁺ e Cl⁻, ocupando as posições intersticiais da matriz, sem que houvesse a formação de novas ligações químicas com os outros componentes que formam o vidro. Entretanto, outra hipótese deve ser considerada, e necessita de uma discussão mais aprofundada. Esta abordagem pode ser feita levando-se em consideração que a temperatura de fusão do AgCl é 445°C e que a temperatura de fusão do vidro é de 1200 °C. Assim se poderia esperar a decomposição do AgCl, e a consequente perda do cloreto durante o processo de fusão segundo a reação:



Neste cenário temos que admitir que o vidro, logo após o preparo por choque térmico, já possui prata metálica. Entretanto, em ambos os casos, seja a formação do par iônico Ag⁺/Cl⁻ ou formação de Ag⁰, seria muito difícil visualizar qualquer variação nos espectros de infravermelho devido ao par iônico e ao diminuto tamanho das partículas, respectivamente (BREGADIOLLI, 2012).

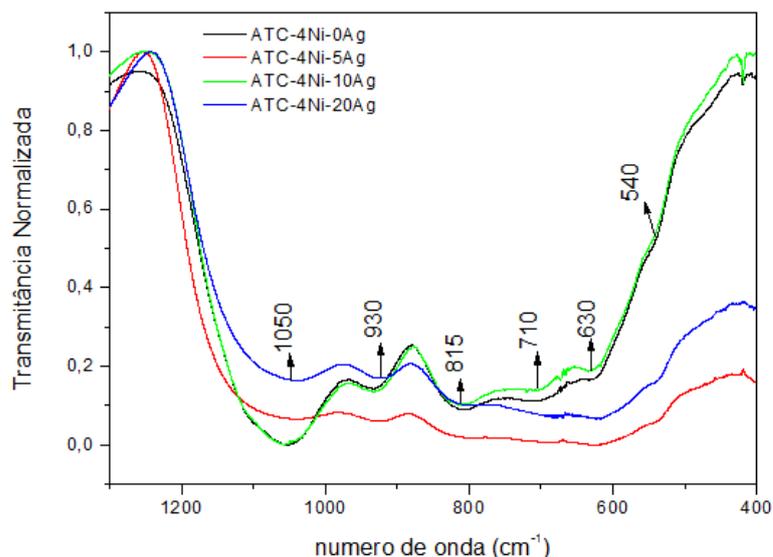


FIGURA 5.26 - Espectros na região do infravermelho para as amostras vítreas obtidas no sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$.

Nos vidros podemos observar bandas mais largas que nos cristais, o que dificulta a atribuição individual das mesmas, entretanto, um fato importante a se notar é que a incorporação de AgCl não altera a posições das bandas de absorção nos espectros. As possíveis atribuições para bandas observadas nos espectros de infravermelho estão dispostas na TABELA 5.5.

TABELA 5.5 - Atribuições das bandas na região do infravermelho, para os vidros no sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$ (NALIN,2007).

Vidros	
<i>Banda (cm^{-1})</i>	<i>Atribuição</i>
1040 - 1060	$\nu_{\text{as}} \text{PO}_4$
930 - 940	$\nu_{\text{as}} \text{PO}_4$
800 - 820	$\nu_{\text{as}} \text{W-O-W}$
700 - 710	$\nu_{\text{s}} \text{W-O-W}$
620 - 640	$\bar{\delta}_{\text{as}} \text{P-O-Sb}$
540 - 590	$\nu_{\text{as}} \text{Sb-O}$
460 - 480	$\bar{\delta}_{\text{s}} \text{PO}_4$

5.2.4 Espectroscopia de espalhamento Raman

A atribuição das vibrações observadas para os vidros foram feitas com base nos espectros dos compostos cristalinos e dados da literatura. Os espectros se encontram na FIGURA 5.7 situados na seção 5.1.4.

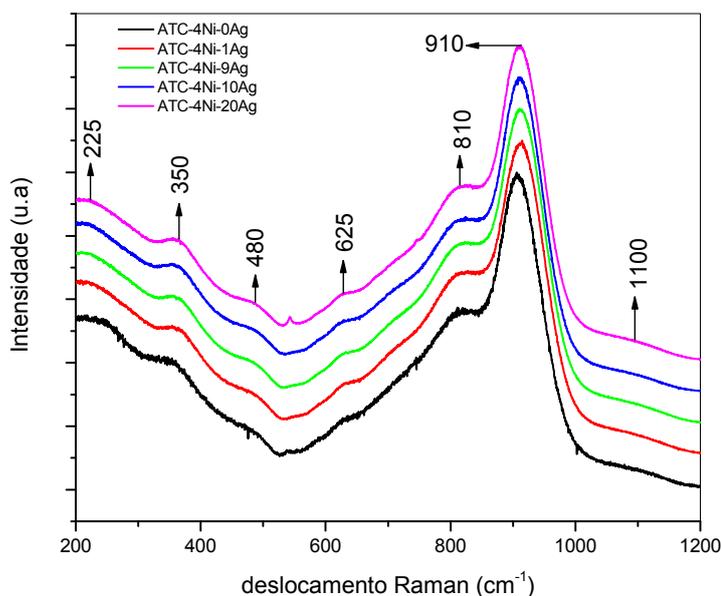


FIGURA5.27 - Espectro de espalhamento Raman para as amostras vítreas para o sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$.

Como podemos notar na FIGURA 5.27, os espectros Raman das amostras vítreas mostram duas regiões de absorção com bandas largas, uma de baixa ($300\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) e outra de mais alta energia ($600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$). A região de baixa energia exibe três bandas situadas em 225 , 380 e 480 cm^{-1} , onde as duas primeiras (225 e 380 cm^{-1}) foram atribuídas às deformações dos clusters distorcidos de WO_6 , que estão inseridos no interior da matriz vítrea, enquanto que a banda em 480 cm^{-1} foi adjudicada a deformação simétrica das unidades PO_4 . Por outro lado, a banda de alta energia apresenta duas absorções principais, uma em 910 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento simétrico das ligações terminais do tipo W-O^- ou W=O (NALIN, 2007) e outra em aproximadamente 810 cm^{-1} , que pode ser arrogada ao estiramento simétrico W-O da ligação W-O-W . Assim como observado nos espectros na região do infravermelho, os espectros de deslocamento Raman para as amostras

vítreas contendo diferentes concentrações de AgCl, não apresentam variações nas posições das vibrações e também não alteram a intensidade das bandas o que pode indicar que a adição de AgCl não altera a estrutura da matriz e os átomos de níquel estão na forma iônica e ocupam posições intersticiais da estrutura, porém a amostra ATC-4Ni-20Ag apresenta uma banda em 542 cm^{-1} , que sugere a formação de uma nova ligação envolvendo os átomos de prata, no entanto estudos mais detalhados e específicos devem ser realizados para comprovar tal afirmação.

5.2.5 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Visível

Através da FIGURA 5.28 é possível observar que todas as amostras apresentam as bandas de absorção referentes às transições eletrônicas entre os orbitais *d* semipreenchidos dos íons Ni^{2+} (d^8) em configurações octaédricas (Oh) e tetraédricas (Td) como discutido anteriormente. Nota-se que o aumento na concentração de AgCl gera um deslocamento da borda de absorção para regiões de maiores comprimentos de onda, ou seja, regiões de menor energia, devido a formação de estados localizados na banda de condução, além disso ainda é possível observar o aparecimento de duas bandas largas de absorção, que possuem seus máximos em 815 e 1340 nm, observa-se ainda que a banda situada em 815 nm é constituída por duas componentes, com máximos próximo a 715 (${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$) e 815nm (${}^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_1(F)$), correspondente as transições eletrônicas dos íons Ni^{2+} , quando ocupam os sítios tetraédricos e octaédricos respectivamente. A larga banda situada em 1340 nm pode corresponder à transição ${}^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$, quando os cátions de Ni^{2+} estão situados em sítios octaédricos, ou seja, os resultados obtidos sugerem que os íons Ni^{2+} ocupam tanto as posições tetraédricas quanto as octaédricas nos vidros sintetizados, sugerindo que a presença da prata, aparentemente, não influencia os átomos de Ni.

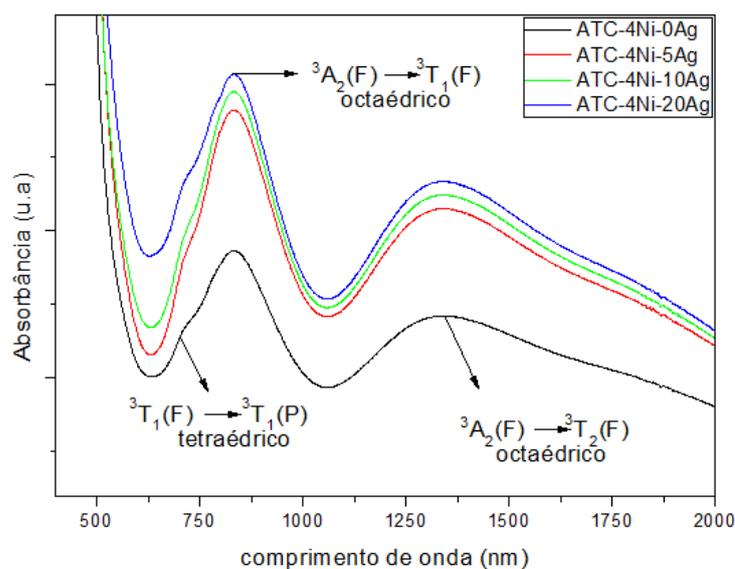


FIGURA 5.28 - Espectro de UV-Vis das amostras vítreas obtidas para o sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$, não tratadas termicamente.

A diferença existente entre as absorções, referentes aos cátions de Ni^{2+} nos espectros das amostras com diferentes concentrações de prata, se deve a diferença de espessura existente entre as amostras.

5.2.6 Espectroscopia M-lines

A fim de verificar a influência da concentração de AgCl no índice de refração das amostras, realizou-se a espectroscopia de M-lines em três comprimentos de ondas distintos, sendo dois na região do visível (632,8 e 543 nm) e um na região do infravermelho (1550 nm), e os resultados podem ser observados na FIGURA 5.29.

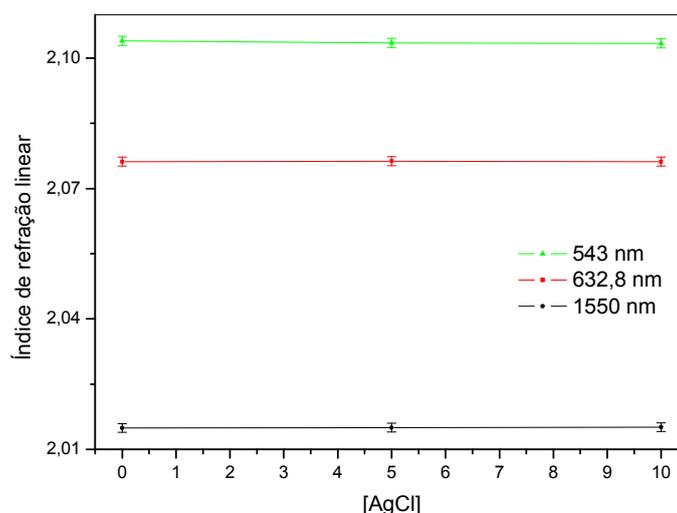


FIGURA 5.29 - Índices de refração linear das amostras vítreas obtidas, em função da concentração de AgCl

Nota-se através da FIGURA 5.29 que o aumento da concentração de AgCl não altera significativamente o valor do índice de refração linear das amostras.

5.2.7 Tratamento térmico para crescimento das nanopartículas

Para o estudo do crescimento das nanopartículas, escolheu-se a amostra ATC-4Ni-10Ag, que possui 10 % em mol de AgCl e 4 % em mol de NiCl₂ pois, apresenta boa estabilidade frente à cristalização. A amostra foi sintetizada conforme metodologia descrita no capítulo 4, e a mesma foi cortada em 11 partes que foram tratadas separadamente. A temperatura de tratamento térmico foi determinada com base nos dados de análise térmica e escolheu-se uma temperatura de 470 °C que está por volta de 15 °C acima da T_g do vidro, pois nesta temperatura existe a possibilidade de difusão dos íons de prata dentro da matriz o que possibilitaria a formação de núcleos iniciais, que posteriormente cresceriam para a formação da nanopartículas. Podemos observar através da FIGURA 5.30 que um tratamento térmico a 470 °C durante 30 minutos já é suficiente para alterar o padrão do espectro de UV-Vis com o aparecimento de um ombro com máximo de absorção situado em 520 nm. A explicação mais plausível para o surgimento desta banda é o efeito de ressonância de plasmons de superfície (RPS), devido a formação de nanopartículas de prata metálica.

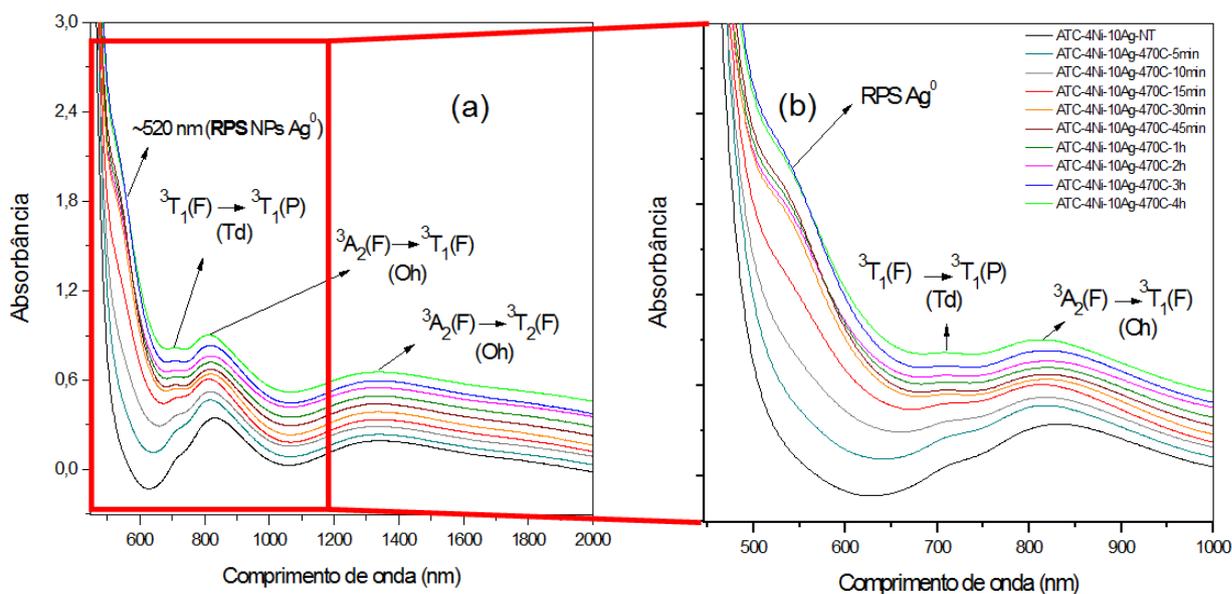


FIGURA 5.30 – (a) Espectro de absorção na região do UV-Vis para amostra ATC-4Ni-10Ag tratadas em diferentes períodos; (b) Zoom na região contendo as transições dos íons de Ni²⁺ e da banda RPS da prata.

Nota-se também que o surgimento do ombro em 520 nm, não altera as bandas de absorção, que foram atribuídas às transições eletrônicas entre os orbitais *d* dos íons Ni²⁺ situados na matriz, sugerindo que não há participação dos cátions Ni²⁺ na cristalização das nanopartículas, ou seja, o crescimento das nanopartículas de prata metálica, que possui cinética de cristalização mais rápida, é preferencial ao crescimento de nanopartículas de óxido de níquel.

O aparecimento da banda é acompanhado de uma mudança significativa na coloração das amostras, na qual são inicialmente são amarelas e após o tratamento térmico se tornam avermelhadas, porém ainda transparentes. A mudança na coloração FIGURA 5.30 e o aparecimento da banda de plasmons são indícios da formação de nanopartículas metálicas.

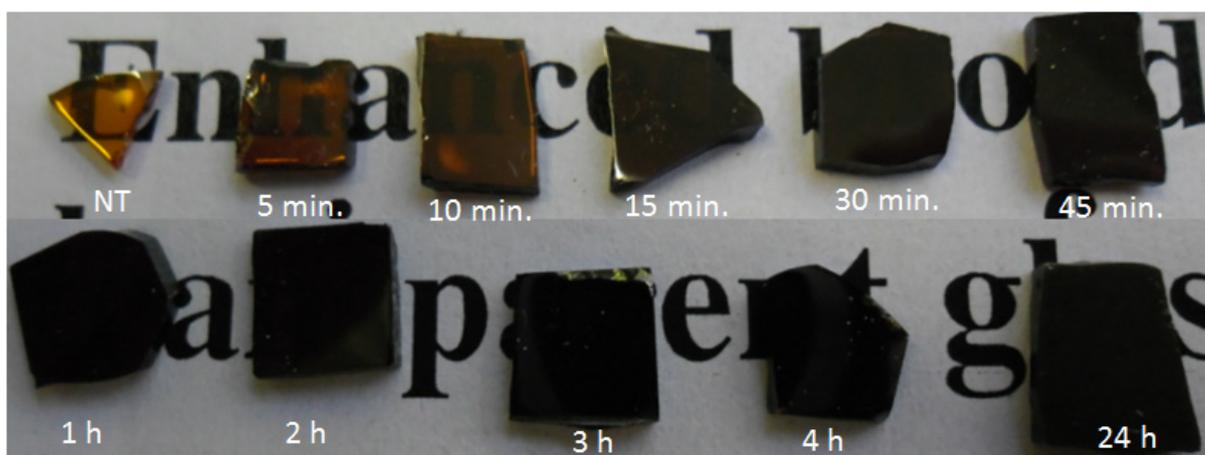


FIGURA 5.31 - Fotografia da amostra ATC-4Ni-10Ag, tratada termicamente a 470°C em diferentes períodos.

5.2.7.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Com o intuito de confirmar a presença das nanopartículas metálicas nos vidros, e também poder evidenciar e determinar sua morfologia, diâmetro médio e composição química, foi realizado a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Duas partes da amostra ATC-4Ni-10Ag com diferentes tempos de tratamento térmico (45 min e 24 h) foram submetidas à MET para determinar o diâmetro médio das nanopartículas, sua morfologia e composição química. As micrografias obtidas e distribuição média de diâmetro das nanopartículas para a amostra 45 min podem ser observadas respectivamente na FIGURA 5.31.

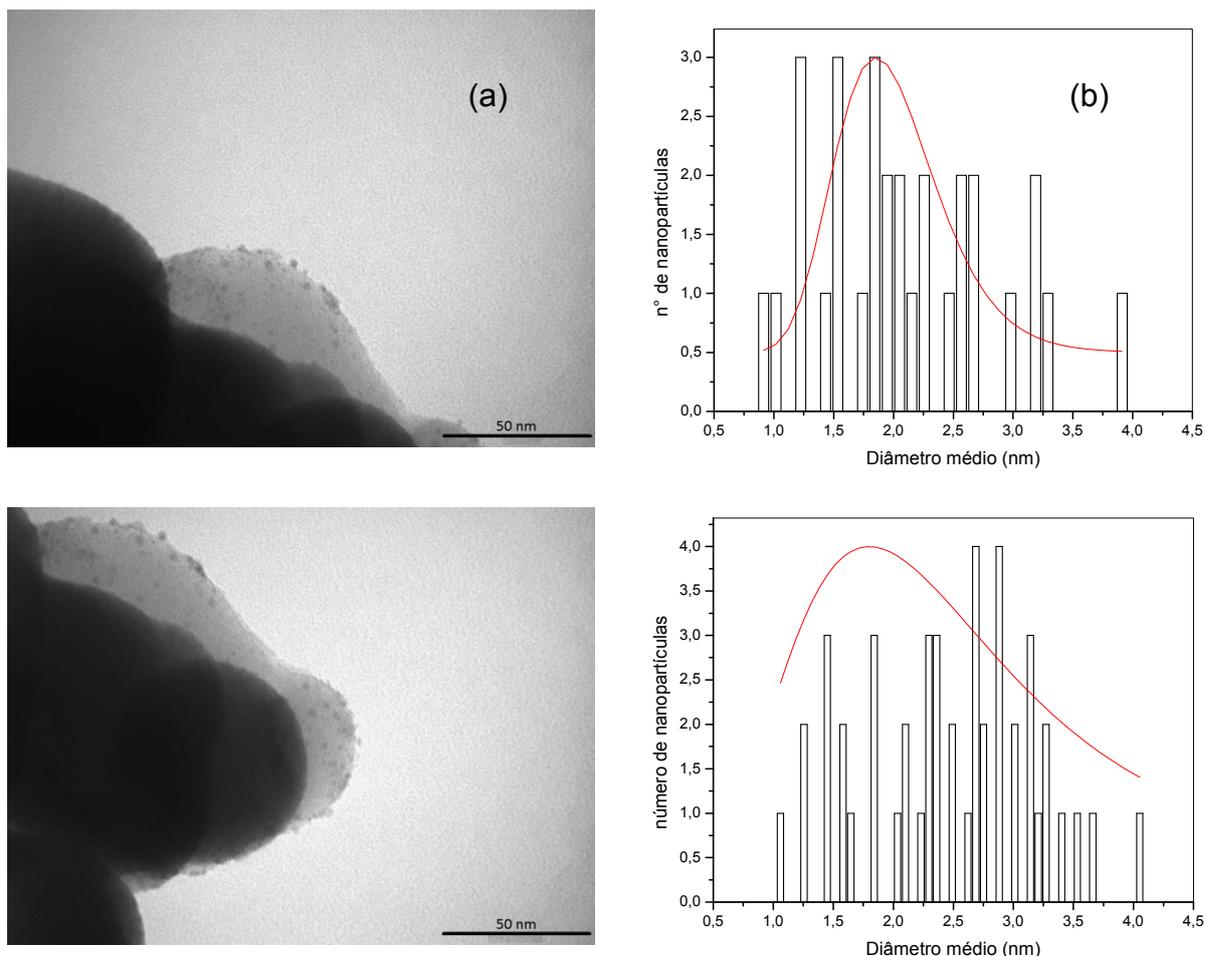


FIGURA 5.32 - (a) Micrografias e (b) distribuição de diâmetro médio das nanopartículas, para a amostra tratada termicamente durante 45min.

As micrografias mostram que o tratamento térmico acima de T_g leva a formação e crescimento de nanopartículas com geometria praticamente esférica no interior do vidro e sua distribuição de diâmetro varia entre 1 e 4 nm e grande parte das nanopartículas possuem um diâmetro médio de 1.7 nm.

As micrografias obtidas e sua distribuição média de diâmetro das nanopartículas, para a amostra tratada durante 24h podem ser observadas na FIGURA 5.33.

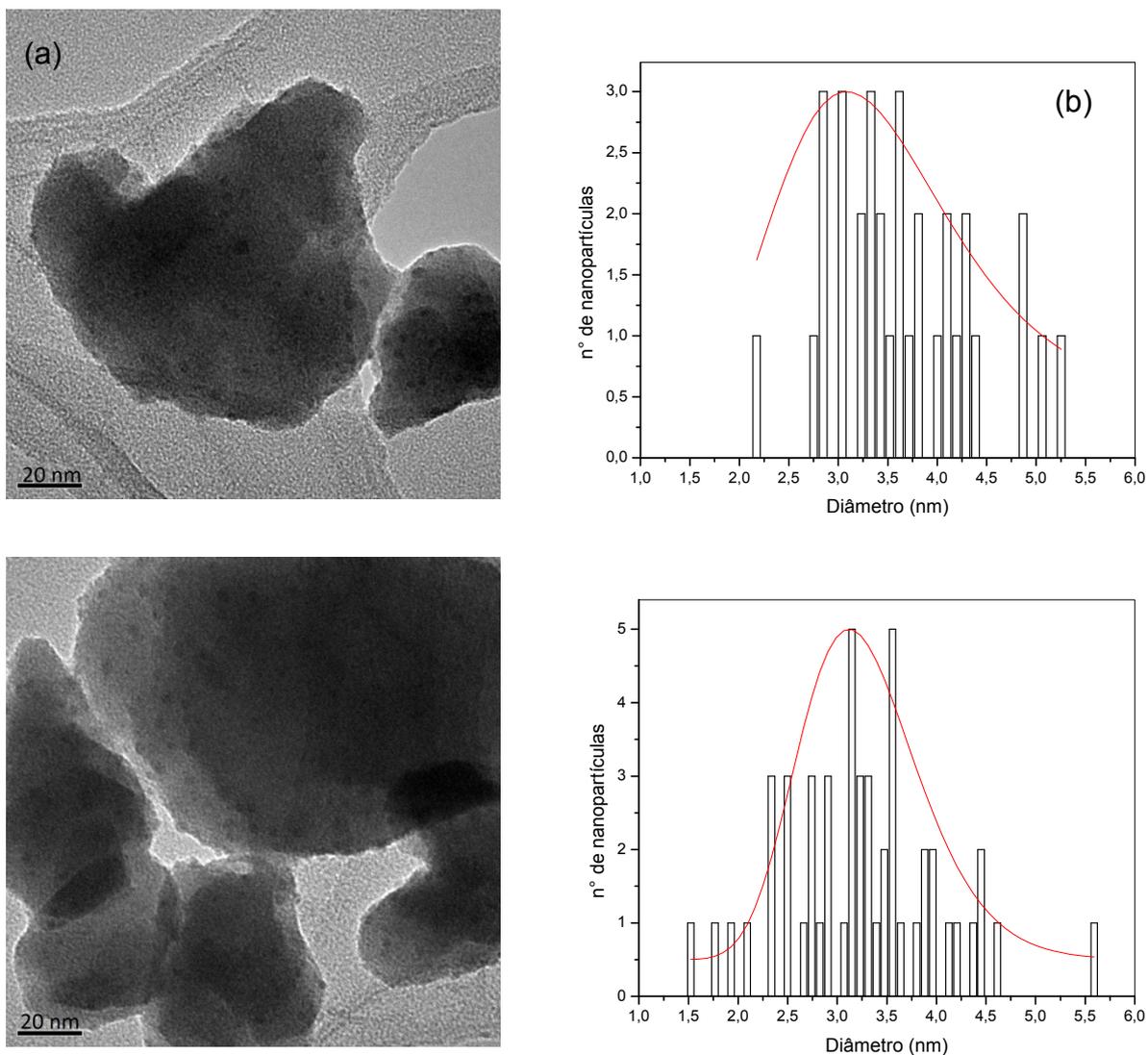


FIGURA 5.33 - Micrografias e distribuição de diâmetro médio das nanopartículas para a amostra tratada termicamente durante 24h.

Observando as imagens obtidas torna-se evidente que o tratamento térmico acima da T_g induz a formação e crescimento de nanopartículas praticamente esféricas no interior do vidro, através das curvas de distribuição foi possível determinar o tamanho das nanopartículas, que podem variar entre 1,5 e 5 nm, porém grande parte das nanopartículas apresenta um diâmetro médio de 3 nm.

Para analisar a composição química do vidro e também a das nanopartículas que o compõem, realizou-se a análise química EDX simultaneamente a MET, e estes podem ser vistos na FIGURA 5.34.

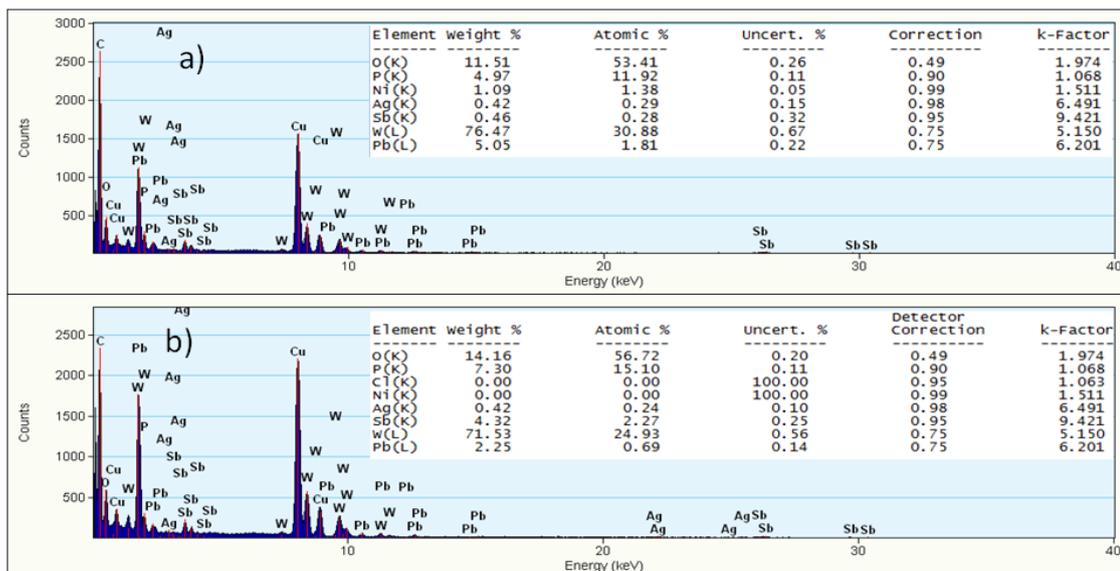


FIGURA 5.34 - (a) Análise química EDX sobre a matriz vítrea; (b) Análise química EDX sobre a nanopartícula e o vidro.

A análise química, apenas da região amorfa da matriz vítrea (FIGURA 5.34(a)) mostra a presença dos elementos que compõem a base estrutural da matriz, tais como, Sb, W, Pb, Ni e Ag e também outros dois elementos que não compõem a matriz vítrea, como é o caso do Cu e C, que advém da grade utilizada como suporte para a microscopia eletrônica de transmissão. A análise das tabelas anexas às figuras mostra que, sobre a matriz vítrea pode-se identificar a presença dos elementos Ni e Ag, já a análise sobre as nanopartículas mostram apenas a presença do elemento Ag e ausência de átomos de Ni, sugerindo que existe a formação de nanopartículas metálicas de Ag sem incorporação de átomos de Ni na mesma. Para ambas as tabelas nota-se a ausência do elemento Cl, que possivelmente foi eliminado no processo de síntese do material confirmando a formação das nanopartículas de Ag durante o processo de fusão dos vidros.

Para caracterizar as nanopartículas, realizou-se a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução juntamente com a análise por difração de elétrons. A imagem de alta resolução e a difração de elétrons da partícula pode ser observada na FIGURA 5.35 (a) e (b) respectivamente. O formato ovalado das nanopartículas observadas nas micrografias da FIGURA 5.35 se deve a aglomeração de três ou mais nanopartículas esféricas.

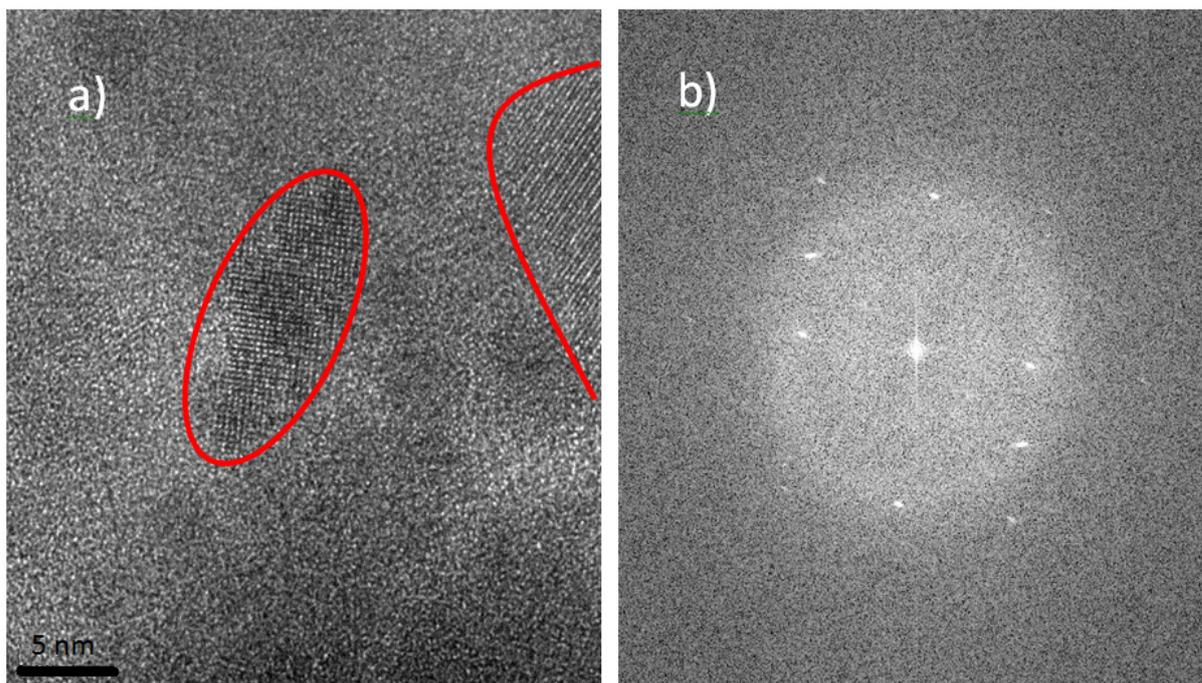


FIGURA 5.35 - (a) MET de alta resolução das nanopartículas no interior do vidro, possibilitando a visualização dos planos cristalinos; (b) Difração de elétrons das nanopartículas.

Utilizando-se um programa baseado em linguagem JAVA[®], denominado JEMS Windows (*Java Electron Microscopy Software*), tornou-se possível a comparação entre os valores obtidos para as distâncias interplanares das nanopartículas com uma base de dados bastante ampla de materiais cristalinos, a difração de elétrons e a imagem de difração do programa JEMS podem ser observadas na FIGURA 5.36.

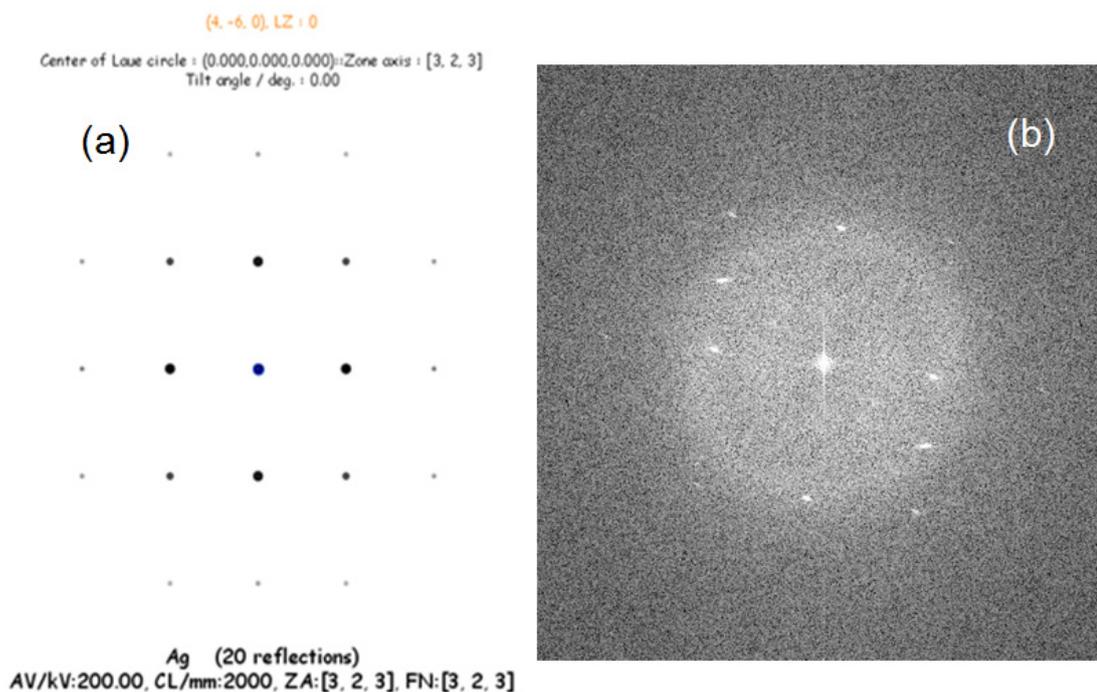


FIGURA 5.36 - Imagem de difração de elétrons de prata metálica, obtido através do programa JEMS e difração de elétrons para as nanopartículas metálicas.

Nota-se que há uma grande semelhança entre as difrações de elétrons obtidas para as nanopartículas e a imagem de difração cedida pelo programa JEMS, esta observação sugere a presença de nanopartículas de prata metálica com um eixo de zona [3,2,3], no interior da matriz vítrea.

Utilizando-se o programa Gatan Digital Micrograph v. 1.71.38, analisou-se a difração de elétrons das nanopartículas, para determinação das distâncias interplanares e conseqüentemente identificar a fase cristalina de prata metálica que cresce no interior do vidro, os valores das distâncias interplanares determinadas podem ser observadas na FIGURA 5.37.

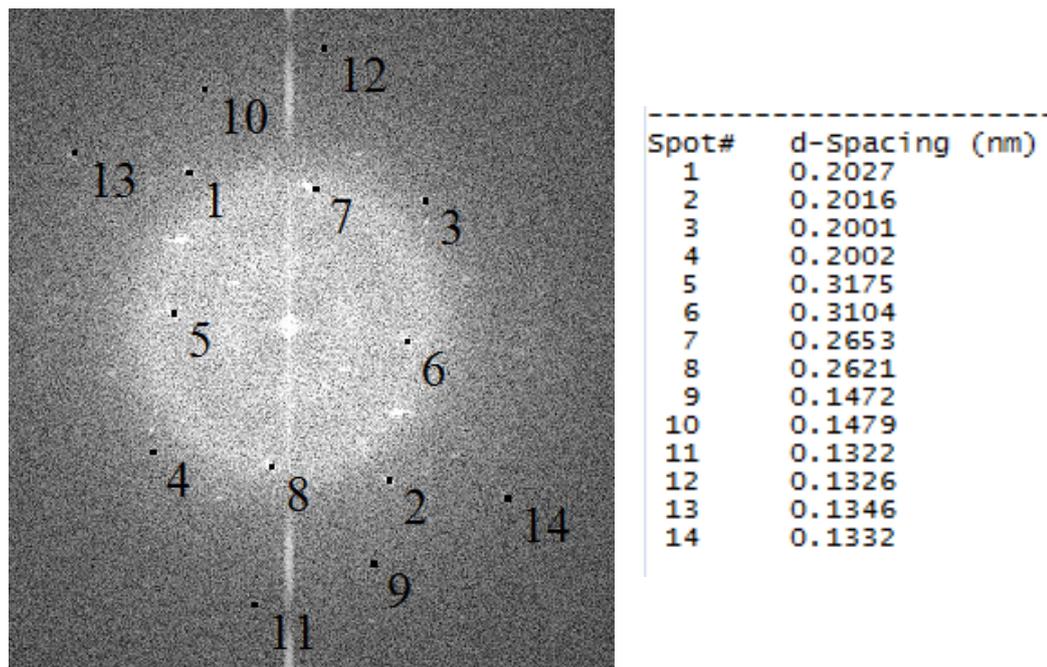


FIGURA 5.37 - Difração de elétrons das nanopartículas e suas respectivas distâncias interplanares.

As distâncias interplanares obtidas para as nanopartículas foram comparadas as distâncias fornecidas pelo programa JEMS, e estão de acordo com as distâncias cedidas pela base de dados. A FIGURA 5.38 ilustra a cela unitária da fase cristalina de prata com eixo de zona [3,2,3]. Nota-se que a fase cristalina de prata metálica com eixo de zona [3,2,3] apresenta o arranjo de seus átomos na forma hexagonal.

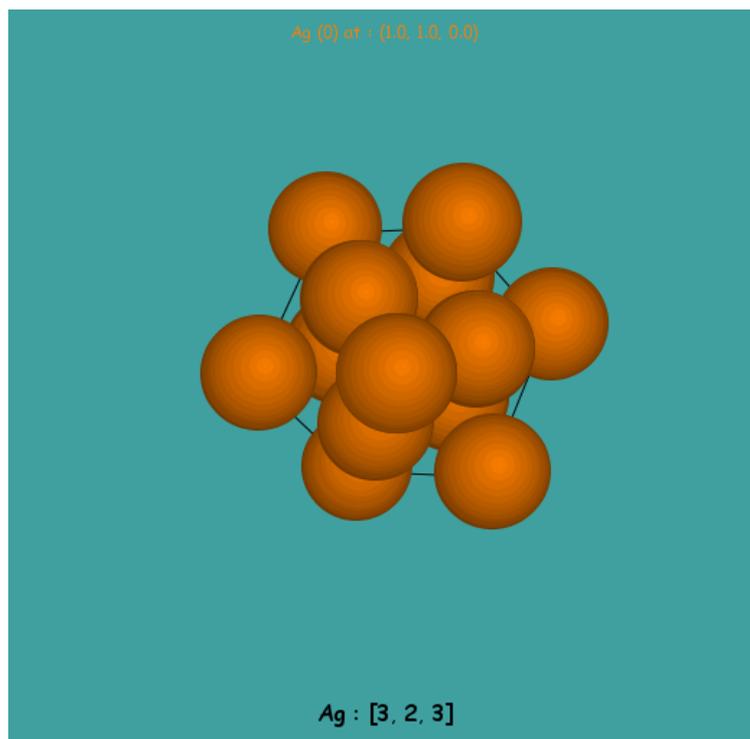


FIGURA 5.38 - Ilustração da célula unitária da fase cristalina de prata metálica, com eixo de zona [3,2,3].

5.2.7.3 Espectroscopia M-Lines

Para avaliar o índice de refração da amostra ATC-4Ni-10Ag, em função do tempo de tratamento térmico, realizou-se a espectroscopia M-lines em três comprimentos de ondas distintos, sendo dois deles na região do visível (632,8 e 543 nm) e um na região do infravermelho (1550 nm). Os valores obtidos para os índices de refração linear foram plotados em função do tempo de tratamento térmico, e o gráfico obtido pode ser observado na FIGURA 5.39.

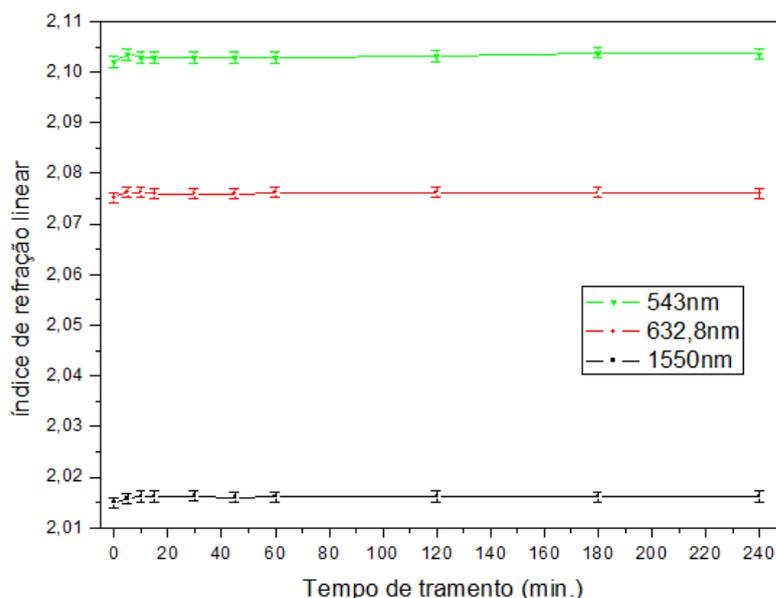


FIGURA 5.39 - Índices de refração linear em função do tempo de tratamento.

Como podemos observar na FIGURA 5.39, os valores de índice de refração linear da amostra ATC-4Ni-10Ag tratada termicamente não mostra uma variação significativa nos valores do índice de refração em função do tempo de tratamento térmico.

5.2.8 CONCLUSÕES PARCIAIS DO SISTEMA $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$

Para o sistema $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3\text{-PbO-NiCl}_2\text{-AgCl}$ foi possível obter amostras vítreas contendo concentrações elevadas de AgCl (entre 1 e 20 % em mol). A incorporação de AgCl não altera significativamente a estrutura da matriz vítrea, como se pode observar através das técnicas de DSC, Infravermelho e Raman, com exceção da amostra contendo 20% em mol de AgCl, onde o parâmetro de estabilidade térmico é drasticamente diminuído, devido a uma cristalização heterogênea no interior da matriz. Todas as amostras apresentam índice de refração linear superior a 2,0. O tratamento térmico acima de T_g , das amostras contendo AgCl, mostrou-se bastante eficiente e satisfatório para o crescimento de nanopartículas de prata metálica (Ag^0), conforme pudemos observar pela técnica de UV-Vis, onde há o surgimento de um ombro de absorção próximo a 520 nm, que foi atribuído a ressonância de plasmon superficial (RPS). A microscopia eletrônica de transmissão, mostra a presença de nanopartículas com distribuição homogênea e morfologia preferencialmente esférica, possuindo um diâmetro médio de 1,7 nm para

as amostras tratadas durante 45 min e de 3 nm para as amostras tratadas durante 24 h. A presença das nanopartículas Ag^0 não altera significativamente os valores de índice de refração linear, determinados pela espectroscopia de M-lines. A análise química por EDX mostra que não há a presença do elemento Cl, que possivelmente é eliminado durante o processo de síntese do material.

6 CONCLUSÕES

Para ambos os sistemas, a realização de um tratamento térmico a uma temperatura específica acima de T_g mostrou-se bastante eficiente e satisfatória, com isso foi possível obter nanopartículas de óxido de níquel (NiO) no sistema contendo somente níquel, e nanopartículas de prata metálica no sistema contendo ambos metais de transição (níquel e prata), ou seja, não houve a incorporação de átomos de níquel as nanopartículas de prata, como mostra os espectros de UV-Vis das amostras tratadas. Os dois sistemas não apresentaram mudanças significativas em suas estruturas, como demonstram as técnicas de DSC, Raman e Infravermelho. Não houve variação significativa no índice de refração linear para os dois sistemas, com relação ao aumento das concentrações dos íons metálicos e também com relação ao tempo de tratamento térmico e, conseqüentemente, crescimento das nanopartículas. O sistema contendo apenas níquel apresentou um aumento na emissão na região do infravermelho próximo, em função da concentração de Ni^{2+} .

7 PERSPECTIVAS

As amostras estudadas nesta dissertação mostraram propriedades interessantes, principalmente aquelas contendo somente átomos de níquel, que mostraram emissão de banda larga na região de telecomunicações. Assim, os próximos objetivos serão: explorar esse efeito, medindo o tempo de vida da emissão para avaliar a possibilidade de preparação de fibras ópticas. No caso do sistema contendo Ni e Ag a ideia é verificar a existência do efeito de transferência de energia entre as nanopartículas metálicas e os átomos de Ni^{2+} , o que possibilitaria uma emissão ainda maior no infravermelho. Para ambos os sistemas, ainda serão realizados tratamentos térmicos específicos em diferentes temperaturas acima de T_g , para melhor compreender a cinética de cristalização das nanopartículas.

Sabendo que diferentes materiais, apresentando níquel em sua composição, podem apresentar propriedades magnéticas, devido à presença de elétrons desemparelhados nos orbitais *d*, torna-se interessante realizar um estudo sobre as propriedades magnéticas que esses vidros podem apresentar. Para avaliar a potencialidade de magnetismo das amostras, as mesmas serão estudadas pelas técnicas de SQUID (do inglês *Superconducting Quantum Interference Device*), Microscopia de Força Magnética (MFM – *Magnetic Force Microscopy*) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR – *Electronic Paramagnetic Resonance*).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, O. L. *et al.* "Vidros", *Cadernos temáticos de química nova na escola*, Ed. Especial (Maio) : **13**, 2001.

ANTONOV, I. "Fabrication of microlenses in Ag-doped glasses by a focused continuous wave laser beam", *J. Appl. Phys.* : **93**, 2343, 2003

ARAÚJO, R.E. ; CID B. de ARAÚJO; G. POIRIER; M. POULAIN & Y. MESSADDEQ "Nonlinear optical absorption of antimony and lead oxyhalide glasses", *Appl. Phys. Lett.* : **81**, 4694, 2002.

ARDELEAN, I. "Magnetic susceptibility investigation of NiO-Bi₂O₃-GeO₂ glasses", *Mod. Phys. Lett. B* : **15**, 523, 2001.

ASHOORI, R. C. "Electrons in artificial atoms", *Nature* : **379**, 413, 1996.

ATWATER, H. A. "The promise of plasmonics", *Sci. Amer.* : **17**, 56, 2007.

BALAJI RAO, R. & GERHARDT R.A. "Effect of alkaline earth modifier ion on the optical, magnetic and electrical properties of lithium nickel borate glasses", *Mat. Chem. and Phys.*, **112**, 186, 2008.

BILLAS, I.M.L.; CHÂTELAIN, A. & HEER, W. A. "Magnetism from the Atom to the bulk in Iron, Cobalt and Nickel Clusters", *Science*, **265**, 1682, 1994.

BOGOMOLOVA, L.D., KRASIL'NIKOVA, N.A. & TARAVOSA, V.V. "Electron paramagnetic resonance of silica glasses implanted with nickel", *J. of Non-Cryst. Sol.* : **319**, 225, 2002.

BREGADIOLI, B. *et al.* "Preparação de vidros e vitro-cerâmicas de óxidos de metais pesados contendo prata: Propriedades ópticas, estruturais e eletroquímicas", *Química Nova*, 2012 (a ser publicado).

BREGADIOLI, B. "Síntese e caracterização de vidros contendo nanopartículas de Ag", Monografia de conclusão de curso, *Universidade Estadual Paulista*, Bauru, 2009.

CAO, G. "Nanostructures & Nanomaterials", *Imperial College Press*, Londres, 2004, 433 p.

CHIASERA, A.; FERRARI, M.; MATTARELLI, M.; MONTAGNA, M.; PELLI, S.; PORTALES, H., ZHENG, J. & RIGHINI, G.C. "Assessment of spectroscopic properties of erbium ions in a soda-lime silicate glass after silver-sodium exchange", *Opt. Mat.* : **27**, 1743, 2005.

CÍNTORA-GONZÁLEZ, O.; MULLER, D.; ESTOURNÈS C.; RICHARD-PLOUET, M.; POINSOT, R.; GROB, J.J. & GUILLE, J. "Structure and magnetic properties of Co implanted silica", *Nucl. Instru. Meth. Phys. Res. B* : **178**, 144, 2001.

DAS, S.S.; BARANWAL, B.P.; RAYEENY, S.A. & GUPTA, C.P. "Viscosity behavior of salt free aqueous solutions of sodium nickel and sodium copper co-polyphosphate glasses", *Phys. Chem. of Glass.* : **42**, 74, 2001.

De MARCHI, G.; GONELLA, F.; MAZZOLDI, P.; BATTAGLIN, G.; KNYSTAUTAS, E.J. & MENEHINI, C. "Non-linear glasses metal cluster formation: synthesis and properties", *J. of Non-Cryst. Sol.* : **196**, 79, 1996.

DEL FATTI, N.; VALLÉE, F.; FLYTZANIS, C.; HAMANAKA, Y. & NAKAMURA, A. "Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles", *Chem. Phys.* : **251**, 215, 2000.

DOREMUS, R.H. "Glass science", *John Wiley & Sons*, New York, 1994.

DUMBAUGH, W.R. "Heavy metal oxides glasses containing Bi₂O₃", *Phys. Chem. of Glass.* : **27**, 119, 1986.

FALCÃO-FILHO, E.L.; CID B. de ARAÚJO; BOSCO, C. A. C.; MACIEL, G. S.; ACIOLI, L. H.; NALIN, M & MESSADDEQ, Y. "Antimony orthophosphate glasses with large nonlinear refractive indices, low two-photon absorption coefficients, and ultrafast response", *J. of Appl. Phys.* : **97**, 013505, 2005.

FALCÃO-FILHO, E.L.; CID B. de ARAÚJO; BOSCO, C. A. C.; MACIEL, G. S.; ACIOLI, L. H.; NALIN, M & MESSADDEQ, Y. "Ultrafast nonlinearity of antimony polyphosphate glasses", *Appl. Phys. Lett.* : **83**, 1292, 2003.

FALCONIERE, M.; SALVETTI, G.; CATTARUZZA, E.; GONELLA, F.; MATTEI, G.; MAZZOLDI, P.; PIOVESAN, M.; BATTAGLIN, G. & POLLONI, R. "Large third-order optical nonlinearity of nanocluster-doped glass formed by ion implantation of copper and nickel in silica", *Appl. Phys. Lett.* : **73**, 288, 1998.

FU, G.; CAI, W.; KAN, C.; LI, C. & ZHANG, L. "Controllable optical properties of Au/SiO₂ nanocomposite induced by ultrasonic irradiation and thermal annealing", *Appl. Phys. Lett.* : **83**, 36, 2003.

GUAN, H.; SHAO, C.; WEN, S.; CHEN, B.; GONG, J.; YANG, X. "Preparation and characterization of NiO nanofibres via an electrospinning technique", *Inorg. Chem. Comm.* : **06**, 1302, 2003.

HAMANAKA, Y.; NAKAMURA, A.; OMI, S.; Del FATTI, N.; VALLEÉ, F.; FLYTZANIS, C. "Ultrafast response of nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glasses", *Appl. Phys. Lett.* : **85**, 1712, 1999.

HAYNES, C.L.; McFARLAND, A.D.; ZHAO, L.; Van DUYNE, R.P. & SCHATZ, G.C. "Nanoparticle Optics: The importance of radiative dipole coupling in two-dimensional nanoparticle arrays", *J. Phys. Chem. B* : **107**, 7337, 2003.

HOFMESTEIR, H.; THIEL, S.; DUBIEL, M. & SCHURIG, E. "Synthesis of nanosized silver particles in ion-exchanged glass by electron beam irradiation", *Appl. Phys. Lett.* : **70**, 1694, 1997.

HOSONO, H.; IKUHARA, Y., ABE, Y. & WEEKS, R. A. "Formation of Cooper nanoscale particles in implanted silica glass", *Journal of Mat. Sci. Lett.* : **11**, 1257, 1992.

ISOBE, T.; PARK, S.Y.; WEEKS, R.A.; ZUHR, R.A. "The optical and magnetic properties of Ni⁺ implanted silica", *J. of Non-Cryst. Sol.* : **189**, 173, 1995.

JIANRONG, Q., BAO, J.; ZHOU, S.; FENG, G.; WANG, X.; QIAO, X. "Luminescence properties of nickel and bismuth co-doped barium aluminosilicate glasses", *J. of Alloys Comp.* : **456**, 239, 2008.

JIMÉNEZ, J.A.; LYSENKO, S.; ZHANG, G. & LIU, H. "Optical characterization of Ag nanoparticles embedded in aluminophosphate glass", *J. of Elec. Mat.* : **36**, 7, 2007.

KAGANOVSKII, Y.; ANTONOV, I.; IANETZ, D.; ROSENBLUH, M.; IHLEMANN, J.; MUELLER, S.; MAROWSKY, G. & LIPOVSKII, A. A. "Optical recording in silver-doped glasses by a femtosecond laser", *Appl. Phys. Lett.* : **83**, 554, 2003.

KALKMAN, J. N.; KUIPERS, L.; POLMAN, A. & GERSEN, H. "Coupling of Erbium ions to surface plasmons on Ag", *Appl. Phys. Lett.* : **86**, 41113, 2005.

KAMINSKII, A. A. "Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes", *CRC Press*, Boca Raton, 1996.

KASSAB, L. R. P.; CID B. de ARAÚJO; KOBAYASHI, R. A.; PINTO, R. A. & D. M. SILVA "Influence of silver nanoparticles in the luminescence efficiency of Pr³⁺ -doped tellurite glasses", *J. of App. Phys.* ; **102**, 103515, 2007.

KHASA, S.; SETH, V.P.; AGARWAL, A.; MURALI KRISHNA, R.; GUPTA, S.K.; CHAND, P. "Effects of nickel ions on electron paramagnetic resonance, DC conductivity and thermal behavior in vanadyl doped NiO-Li₂O-B₂O₃ glasses", *Mat. Chem. Phys.* ; **72**, 366, 2001.

LEDEMI, Y. "Verres et vitrocéramiques à base de chalcogénures dopés par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible". Tese (Doutorado), *Universidade de Rennes*, Rennes (França), 2008.

LEVER, A. B. P. "Inorganic Electronic Spectroscopy", *Elsevier*, London, 1968.

LIPINSKA-KALITA, K. E. ; KROL, D. M.; HEMLEY, R. J. ; MARIOTTO, G. ; KALITA, P. E. & OHKI, Y. "Synthesis and characterization of metal-dielectric composites with

nanoparticles embedded in a glass matrix: A multitechnique approach”, *J. of Appl. Phys.* ; **98**, 54301, 2005.

MANZAINI, D. “Vidros óxidos contendo átomos pesados para aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho”, Tese (Doutorado), *Universidade Estadual Paulista, Araraquara*, 2011.

MARTUCCI, A. *et al.* “Silver-sensitized erbium doped ion-exchanged sol-gel waveguides”, *Appl. Phys. A* : **80**, 557, 2005.

MIE, G. “Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen“, *Annalen der Physik* : **330**, 377, 1908.

MISHRA, S.K. & KANUGO, S.B. “Thermal dehydration and decomposition of nickel chloride hydrate ($\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)”, *J. of Therm. Anal.* : **38**, 2417, 1992.

MOCK, J.J.; BARBIC, M.; SMITH, D. R.; SCHULTZ, D. A. & SCHULTZ, S. “Shape effects in Plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles”, *Journal of Phys. Chem.* : **116**, 6755, 2002.

MOHAN, S.; MANIKANDAN, D.; NAIR, K.G.M “Annealing-induced metallic core-shell clusterization in soda-lime glass: an optical absorption study-experiment and theory”, *Physica B: Cond. Mat.* : **337**, 64, 2003

MURRAY, C.B.; NORRIS, D.J.; BAWENDI, M.G. “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites”, *J. of Amer. Chem. Soc.* : **115**, 8706, 1993.

NALIN, M. “Vidros Polianiônicos à base de Antimônio”, Tese (Doutorado), *Universidade Estadual Paulista, Araraquara*, 2002.

NALIN, M.; POIRIER, G.; RIBEIRO, S.J.L.; MESSADDEQ, Y.; CESCATO, L. “Glasses in $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3$ system”, *J. of Non-Cryst. Sol.* : 353, p. 1592, 2007.

NARANJO, L.P.; CID B. de ARAÚJO; MALTA, O. L.; CRUZ, P. A. S.; KASSAB, L. R. P. "Enhancement of Pr³⁺ luminescence in PbO-GeO₂ glasses containing silver nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.* : **87**, 241914, 2005.

PODLIPENSKY, A.; ABDOLVAND, A.; SEIFERT, G.; GRAENER, H.; DEPARIS, O. & KAZANSKY, P.G. "Dissolution of silver nanoparticles in glass through an intense dc electric field", *J. Phys. Chem. B* :**108**,17699, 2004.

POIRIER, G.Y.; POULAIN, M.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. "New tungstate fluorophosphate glasses", *J. of Non-Cryst. Sol.* : **351**, 293, 2005.

POIRIER, G.Y.; OTTOBONI F.S.; CASSANJES, F.C.; REMONTE, A.; MESSADDEQ, Y., RIBEIRO S.J.L. "Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses", *J. of Phys. Chem. B* : **112**, 4481, 2008.

PRASAD, P.N. "Nanophotonics", *Wiley*, New Jersey, 2004.

QU, S.; QIU, J.; ZHAO, C.; JIANG, X.; ZENG, H.; ZHU, C. & HIRAO, K. "Metal nanoparticle precipitation in periodic arrays in Au₂O-doped glass by two interfered femtosecond lasers pulses", *Appl. Phys. Lett.* : **84**, 2046, 2004.

QU, S.; ZHANG, Y.; LI, H.; QIU, J.; ZHU, C. "Nanosecond nonlinear absorption in Au and Ag nanoparticles in precipitated glasses induced by a femtosecond laser", *Opt. Mat.* : **28**, 259, 2006.

QU, S.; ZHAO, C.; JIANG, X.; FANG, G.; GAO, Y.; ZENG, H.; SONG, Y.; QIU, J.; ZHU, C. & HIRAO, K. "Optical nonlinearities of space selectively precipitated Au nanoparticles inside glass", *Chem. Phys. Lett.* : **368**, p.352, 2003.

RAO, P.V.; SATYANARAYANA, T.; REDDY, M. S.; GANDHI, Y. & VEERAIHAH, N. "Nickel ion as a structural probe in PbO-Bi₂O₃-B₂O₃ glass system by means of spectroscopic and dielectrics studies", *Physica B: Phys. of Cond. Mat.* ; **403**, 3751, 2008

RIAÑO, L.P.N. "Preparação e caracterização óptica de vidros com nanoestruturas de prata dopados com terras raras", Tese (Doutorado), *Universidade Federal do Pernambuco*, Recife, 2006.

SAITOU, M.; MAKABE, A. & TOMOYOSE, T. "Surface roughening in electrodeposited nickel films in ITO glasses at low current density", *Surf. Sci.* : **459**, L462, 2000;

SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A.A. & VAN STRYLAND, E.W. "High-sensitivity, single beam n_2 measurements", *Opt. Lett.* : **14**, 955, 1989.

SILVERSTEIN, R.M. et al. "Spectrometric identification of organic compounds", *John Wiley & Sons*, New York, 2005.

SINGH, R.S. & SINGH S.P. "Thermodynamic activity of nickel oxide in alkali silicate glasses", *Phys. Chem. of Glass.* : **40**, 235-241, 1999.

SRINIVASA RAO, G.; SUDHAKAR; B.K.; PRASANNA, H.N.L.; DEVASAHAYAM, V.; CHANDRA, M.V.S. & RAO, S. "Spectroscopic studies of lead arsenate glasses doped with nickel oxide", *J. of Non-Cryst. Sol.* : **357**, 1130, 2011.

STEPANOV, A.L. "Nonlinear optical properties of implanted metal nanoparticles in various transparent matrixes: A Review", *Review Adv. Mat. Sci.* : **27**, 115, 2011.

STEPANOV, A.L.; GANEEV, R.A.; RYASNYANSKY, A.I. & USMANOV, T. "Non-linear optical properties of metal nanoparticles implanted in silicate glass", *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B* : **206**, 624, 2003.

STRASHHÖFER, C. & POLMAN, A. "Silver as a sensitizer for erbium", *Appl. Phys. Lett.* : **81**, p. 1414, 2002.

SUN, H.; WEN, L.; DUAN, Z.; HU, L.; ZHANG, J. & JIANG, Z. "Intense frequency up-conversion fluorescence emission $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -co-doped oxychloride germanate glasses", *J. of Alloys Comp.* : **414**, 142, 2006.

SUN, S.; MURRAY, C.B.; WELLER, D.; FOLKS, L. & MOSER, A. "Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices", *Science* : **287**, 1989, 2000.

SUZUKI, T. & OHISHI, Y. "Broadband 1400 nm emission from Ni²⁺ in zinc-alumino-silicate glass", *Appl. Phys. Lett.* : **84**, 3804, 2004.

SUZUKI, T.; MURUGAN, G.S. & OHISHI, Y. "Optical properties of transparent Li₂O-Ga₂O₃-SiO₂ glass-ceramics embedding Ni-doped nanocrystals", *Appl. Phys. Lett.* : **86**, 131903, 2005.

TOLBERT, S.H. & ALIVISATOS, A.P. "Size Dependence of a First Order Solid-Solid Phase Transition : The Wurtzite to Rock Salt Transformation in CdSe NanoCrystals", *Science*, **265**, 373, 1994.

VARSHNEYA, A. K. "Fundamentals of inorganic glasses", *Academic Press*, New York, 1994.

VENKATESWARARAO, P.; SATYANARAYANA, T.; SRINIVASA REDDY, M.; GANDHI, Y. & N. VEERAAH "Nickel ion as a structural probe in PbO–Bi₂O₃–B₂O₃ glass system by means of spectroscopic and dielectric studies", *Physica B* : **403**, 3751, 2008.

WU, B.; QIU, J.; PENG, M.; REN, J.; JIANG, X. & ZHU, C. "Transparent Ni²⁺ doped ZnO-Al₂O₃-SiO₂ system glass-ceramics with broadband infrared luminescence", *Mat. Res. Bull.* : **42**, 762, 2007.

ZACHARIAZEN, W. H. "Atomic arrangements in glasses", *J. of Amer. Chem. Soc.* : **54**, 3841, 1932.

ZANNONI, E.; CAVALLI, E.; TONCELLI A.; TONELLI, M. & BETTINELLI, M. "Optical spectroscopy of Ca₃Sc₂Ge₃O₁₂: Ni", *J. of Phys. and Chem. of Sol.* : **60**, 449, 1999.

ZANOTTO, E. D. "A bright future for glass-ceramics", *Amer. Ceram. Soc.* : **89**, 19, 2010.

ZARZYCKI, J. "Glasses and the vitreous state", *Cambridge: Academic Press*, 1991.

ZERNIKE, F. & MIDWINTER, J. E. "Applied Nonlinear Optics", *Wiley*, New York, 1973.

ZHANG, J.; DAI, S.; WANG, G.; ZHANG, L.; SUN, H. & HU, L. "Investigation on up-conversion luminescence in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite glasses and fiber", **Phys. Lett. A** : **345**, 409, 2005.

ZHOU, S.; DONG, H.; ZENG, BOTAO WU, H.; ZHU, B.; YANG, H.; XU, S.; WAN, Z. & QIU, J. "Broadband near-infrared emission from transparent Ni²⁺-doped glass ceramics", *J. of Appl. Phys.* : **102**, 063106, 2007.

ZHOU, S. JIANG, N.; B. WU; HAO, J. & QIU, J. "Ligand-Driven Wavelength-Tunable and Ultra-Broadband infrared luminescence in Single-ion-doped transparent hybrids materials", *Adv. Func. Mat.* : **19**, 2081, 2009.