

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

**Marcelo Sandrini**

ESTUDO DE EFEITOS DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA  
SOBRE AS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE  
VIDROS CÁLCIO BOROALUMINATO DOPADOS COM  
EURÓPIO

**Maringá, 2016**

**Marcelo Sandrini**

**ESTUDO DE EFEITOS DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA  
SOBRE AS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE  
VIDROS CÁLCIO BOROALUMINATO DOPADOS COM  
EURÓPIO**

*Tese apresentada à Universidade Estadual  
de Maringá, como requisito parcial para ob-  
tenção do título de doutor.*

Orientador: **Prof. Dr. Antonio Medina Neto**

Coorientador: **Prof. Dr. Alysson Steimacher**

**Maringá, 2016**

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

S219e      Sandrini, Marcelo  
              Estudo de efeitos de nanopartículas de prata sobre as propriedades espectroscópicas de vidros cálcio boroaluminato dopados com európio / Marcelo Sandrini. -- Maringá, 2016.  
              110 f. : il. col., figs., tabs.

              Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto.  
              Co-orientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher.  
              Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2016

              1. Espectroscopia – Vidros cálcio boroaluminato – Európio. 2. Nanopartículas. 3. Ressonância plasmônica. 4. Luminescência. 5. Absorção óptica. I. Medina Neto, Antonio, orient. II. Steimacher, Alysson, co-orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 21.ed. 530.412

MN

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
Dona Rose e Sr. Antônio por todo  
amor e por sempre acreditarem que o  
melhor caminho é a educação.*



# Agradecimentos

Agradeço ao professor Dr. Antonio Medina Neto pela orientação, dedicação, paciência, compreensão e amizade durante esses oito anos de trabalho.

Ao professor Dr. Alysson Steimacher pela orientação, disponibilidade e atenção, por todo conhecimento compartilhado e pela recepção durante minha visita a UFMA.

A todos os integrantes do *Institut Lumière Matière*, em especial ao prof. Yannick Guyot pelo interesse, disponibilidade, paciência, preciosa ajuda para a realização desse trabalho e principalmente pela recepção e ajuda durante minha estadia em Lyon.

A todos os integrantes do grupo LEOF, em especial aos professores Dra. Franciana Pedrochi e Dr. Márcio José Barboza e aos alunos Jheimison F. Gomes e Millena Lima por toda ajuda e pela recepção na UFMA.

A todos os professores do departamento de pós-graduação em Física da UEM que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

Aos amigos Vitor S. Zanuto, Robson F. Muniz e a Rafaela Takako pela grande parceria.

Ao todos os amigos do PFI, em especial a Elton L. Savi, Otávio A. Capeloto, Pablo Portes, Patrick Simonário, Renan L. Biagio, Vinícius M. Lenart pela ajuda e pelos momentos de descontração.

A Mônica M. Loiola por todo auxílio e dedicação.

Às agências financiadoras CNPq, Capes e Fundação Araucária-PR.

Um agradecimento especial a minha noiva Raquel D. Bini por toda ajuda, pela enorme paciência, parceria, amor e carinho.

Aos meus familiares por todo incentivo, amor e carinho.

# Resumo

Neste trabalho é apresentado um estudo a respeito da incorporação da prata (Ag) na matriz vítrea Cálcio Boroaluminato (CaBAI), bem como da utilização de tratamento térmico como meio para nucleação e crescimento de nanopartículas de Ag (AgNPs) e suas consequências sobre as propriedades luminescentes desses vidros dopados com íons de Európio. A temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) do vidro CaBAI (~610 °C) foi utilizada como referência para a escolha das temperaturas de tratamentos para garantir que o processo não acarretasse na perda de qualidade óptica e/ou cristalização dos vidros estudados. Assim, as temperaturas adotadas foram 550, 575 e 600 °C. Resultados de absorção óptica evidenciaram a incorporação de íons de Európio na forma trivalente e a nucleação de nanopartículas de Ag para as amostras tratadas termicamente. Por meio de mapas de excitação/emissão verificou-se a existência de centros emissores característicos de transições do Eu<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>*j*</sub>, *j* = 1, 2, 3 e 4) e centros emissores característicos de espécies opticamente ativas da prata (Ag<sup>0</sup>, Ag<sup>0</sup>-Ag<sup>+</sup> e Ag<sup>+</sup>-Ag<sup>+</sup>), os quais apresentam larga banda de emissão cobrindo quase toda região do visível no espectro eletromagnético. Os espectros de emissão sob excitação de 325 nm apresentaram inicialmente um aumento na intensidade de emissão em função do tempo de tratamento térmico, devido ao fato de que o tratamento pode promover a formação de pares Ag<sup>0</sup>-Ag<sup>+</sup> e Ag<sup>+</sup>-Ag<sup>+</sup>. Porém, a redução das intensidades de emissão observadas para tratamentos mais longos ou em maiores temperaturas indicam uma competição entre o processo de formação de AgNPs e da formação de pares de Ag. Espectros de emissão sob excitação em 442 nm, ressoante a banda de ressonância de plásmons de superfície (RPS), indicaram que o efeito de ressonância de plásmons proveniente das AgNPs fornece uma nova região de excitação aos agregados de prata. Os espectros apresentaram amplificação da intensidade de emissão que pode estar associado ao efeito de RPS e/ou a processos de transferência direta de energia entre as AgNPs e as espécies opticamente ativas. A partir das coordenadas de cromaticidade (x,y) no diagrama CIE 1931, juntamente com os valores de temperatura de correlação de cor (CCT) e do índice de reprodução de cores (CRI) verificou-se que o vidro CaBAI co-dopado com AgNO<sub>3</sub> e Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam características promissoras para aplicação em dispositivos emissores de luz branca e que, a escolha da composição, bem como a escolha das condições de tratamentos térmicos, podem funcionar como ferramentas para a sintonia da cor de emissão.

Palavras-chave: Nanopartículas; Ressonância plasmônica; Luminescência; Absorção óptica; Európio.

# Abstract

This work presents a study about the silver (Ag) incorporation in Calcium Boroaluminate (CaBAI) glasses, as well as the use of thermal treatment as a means of nucleation and growth of Ag nanoparticles (AgNPs) and their consequences on the luminescent properties of europium-doped CaBAI glasses. To ensure that the thermal treatment process does not result in optical quality loss and/or crystallization on the studied glasses, the glass transition temperature ( $T_g$ ) ( $\sim 610$  °C) was used as reference. Thus, the adopted temperatures were 550, 575 and 600 °C. Optical absorption results demonstrated the incorporation of Europium trivalent ions and the nucleation of Ag nanoparticles in the treated samples. By excitation/emission maps, it was possible to verify the existence of characteristic emission centers of  $\text{Eu}^{3+}$  transitions ( ${}^5D_0$ - ${}^7F_j$ ,  $j = 1, 2, 3$  e  $4$ ) and emission centers of silver optically active species, which have broad emission band covering almost the entire visible region in the electromagnetic spectrum. The emission spectra under excitation at 325 nm initially showed an increase in the emission intensity as function of thermal treatment time, due to the fact that the treatment can promote the formation of  $\text{Ag}^0$ - $\text{Ag}^+$  and  $\text{Ag}^+$ - $\text{Ag}^+$  pairs. However, the reduction of the emission intensities observed for longer treatment or higher temperatures indicates a competition between the AgNPs formation process and the formation of Ag pairs. Emission spectra under excitation at 442 nm, resonant with the surface plasmon resonance (SPR) band, indicated that the plasmon resonance effect, from AgNPs, provides a new excitation region for the silver pairs. An amplification of the emission intensity was observed and can be associated with the SPR effect and/or the energy transfer processes between AgNPs and optically active species. By the chromaticity coordinates ( $x$ ,  $y$ ) in the CIE 1931 diagram, the color correlation temperature (CCT) and color rendering index (CRI), it was verified that the  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ - $\text{AgNO}_3$ -co-doped CaBAI glasses have promising characteristics for application in devices emitting white light and the choice of composition, as well as the conditions of thermal treatments can work as tools for tuning the color of emission.

Keywords: Nanoparticles; Plasmon Resonance; Luminescence; Optical absorption; Europium.

# Lista de Figuras

1.1	Taça de Licurgo (séc. 4 d.C.) iluminada por uma fonte externa (esquerda), ou iluminada internamente (direita). . . . .	17
1.2	Vitral "Cenas da vida da Virgem". Ao centro estão indicadas as cores associadas as diferentes dimensões de partículas de ouro prata. . . . .	17
2.1	Esquema bidimensional, proposto por Zachariasen, para ilustrar a diferença entre <b>(a)</b> estrutura regular em um cristal e <b>(b)</b> estrutura desordenada de um vidro de mesma composição. . . . .	20
2.2	Representação do comportamento do volume específico em função da temperatura para um processo de resfriamento de um material fundido, destacando a etapa de cristalização e de transição vítrea. . . . .	22
2.3	Estrutura vítrea do oxido de Boro, anel boroxol. . . . .	23
2.4	Unidades superestruturais do boro, que apresentam menor conectividade que anéis boroxol. . . . .	24
2.5	Unidades superestruturais do boro que apresentam maior conectividade que anéis boroxol. . . . .	24
2.6	Tabela periódica dos elementos. Em destaque os elementos Terras-Raras. . . . .	25
2.7	Diagrama de níveis de energia dos lantanídeos . . . . .	27
2.8	Diagrama de níveis de energia do $\text{Eu}^{2+}$ e $\text{Eu}^{3+}$ . . . . .	29
2.9	Representação esquemática de processos de transferência de energia entre doador e aceitador: (a) Transferência radiativa ressonante; (b) Transferência não radiativa ressonante; (c) Transferência não radiativa assistida por fônons; (d) Relaxação cruzada. . . . .	33
2.10	Representação esquemática dos níveis de energia eletrônica em espécies metálicas. . . . .	34
2.11	Representação esquemática da oscilação da nuvem eletrônica em esferas metálicas. . . . .	35

2.12	Intensidade normalizada do espectro de absorção de nanopartículas de metais nobres (Au, Ag e Cu) dispersos em água. Acima está uma representação do espectro de luz visível. Em cinza é mostrada a irradiância espectral do Sol vista da terra à 37 de inclinação. . . . .	35
2.13	Representação do deslocamento da banda de absorção de nanopartículas esféricas de ouro para diâmetros diferentes. . . . .	40
2.14	Esfera homogenia em um campo elétrico estático. . . . .	41
2.15	Representação do número de artigos publicados no período de 1990-2016 de acordo com o Scopus <sup>®</sup> contendo o termo " <i>synthesis of nanoparticles</i> " como palavra chave. O asterisco indica que o resultado é parcial (janeiro-agosto 2016). . . . .	44
2.16	Representação ilustrativa dos conceitos de Top-down e Bottom-up. . . . .	44
2.17	Representação esquemática para o processo de nucleação de AgNPs por meio de tratamento térmico, a partir do precursor AgNO <sub>3</sub> . . . . .	45
2.18	Células da retina responsáveis pela percepção visual. . . . .	45
2.19	Curvas de absorção espectral dos quatro tipos de fotorreceptores presentes na retina humana. . . . .	46
2.20	Regimes de visão e seus respectivos receptores. . . . .	46
2.21	Funções de combinação de cores CIE RGB e CIE XYZ. . . . .	47
2.22	Diagrama de cromaticidade CIE 1931. . . . .	48
2.23	Distribuição espectral da radiação de corpo negro para diferentes temperaturas. . . . .	49
2.24	Indicação de coordenadas de cromaticidade para radiação de corpo negro em diferentes temperaturas e coordenadas para algumas fontes de luz branca padronizadas pelo CIE. . . . .	50
2.25	Fluxograma para cálculo de CRI proposto pelo CIE. . . . .	51
3.1	Etapas dos processos de produção e preparação das amostras CaBAI. . . . .	52
3.2	Curva de análise térmica diferencial do vidro CaBAI_3,0Ag_5,0Eu. . . . .	55
3.3	Configurações de tratamentos térmicos utilizados para a nucleação de NPs. . . . .	55
3.4	Fotografia amostra CaBAI_0,0Ag_0,0Eu (BASE). . . . .	56
3.5	Fotografia amostra CaBAI dopadas com 1,0 e 5,0% em massa de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	56
3.6	Arranjo experimental utilizado na obtenção dos mapas de excitação/emissão óptica. . . . .	59
3.7	Arranjo experimental utilizado para obter os espectros de luminescência. . . . .	60
4.1	Espectros de absorção UV-Vis das amostras CaBAI não dopada (BASE) e dopadas com (a) 0,5AgNO <sub>3</sub> + 0,5Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) 1,0AgNO <sub>3</sub> + 0,5Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (c) 3,0AgNO <sub>3</sub> + 0,5Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (d) 5,0AgNO <sub>3</sub> + 0,5Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em peso. Em todos os quadros estão apresentados os espectros das amostras não tratadas para efeito de comparação. . . . .	62

4.2	Mapas de excitação/emissão óptica para as amostras CaBAL dopadas com 0,0AgNO <sub>3</sub> + 0,5Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 1,0AgNO <sub>3</sub> + 0,5Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 3,0AgNO <sub>3</sub> + 0,5Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 5,0AgNO <sub>3</sub> + 0,5Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	63
4.3	Espectro de absorção (tracejado azul) e de emissão (linha preta) da amostras CaBAL dopada com 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e tratada em 600 °C por 3 horas. . . .	64
4.4	Espectros de absorção dos vidros CaBAL não dopado (BASE) e CaBAL co-dopados com 3,0% AgNO <sub>3</sub> e 1,0% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Amostra não tratada (NT), amostras tratadas em 550 °C por 3h, 6h e 9h. . . . .	66
4.5	Espectros de absorção dos vidros CaBAL não dopado (BASE) e CaBAL co-dopados com 3,0% AgNO <sub>3</sub> e 2,5% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Amostra não tratada (NT), amostras tratadas em 550 °C por 3h, 6h e 9h. . . . .	66
4.6	Espectros de absorção dos vidros CaBAL não dopado (BASE) e CaBAL co-dopados com 3,0% AgNO <sub>3</sub> e 5,0% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Amostra não tratada (NT), amostras tratadas em 550 °C por 3h, 6h e 9h. . . . .	67
4.7	Espectros de absorção dos vidros CaBAL não dopado (BASE) e CaBAL co-dopados com 3,0% AgNO <sub>3</sub> e 1,0% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Amostra não tratada (NT), amostras tratadas em 575 °C por 3h, 6h e 9h. . . . .	68
4.8	Espectros de absorção dos vidros CaBAL não dopado (BASE) e CaBAL co-dopados com 3,0% AgNO <sub>3</sub> e 2,5% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Amostra não tratada (NT), amostras tratadas em 575 °C por 3h, 6h e 9h. . . . .	68
4.9	Espectros de absorção dos vidros CaBAL não dopado (BASE) e CaBAL co-dopados com 3,0% AgNO <sub>3</sub> e 5,0% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Amostra não tratada (NT), amostras tratadas em 575 °C por 3h, 6h e 9h. . . . .	69
4.10	Espectros de absorção dos vidros CaBAL não dopado (BASE) e CaBAL co-dopados com 3,0% AgNO <sub>3</sub> e 1,0% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Amostra não tratada (NT), amostras tratadas em 600 °C por 3h, 6h e 9h. . . . .	69
4.11	Espectros de absorção dos vidros CaBAL não dopado (BASE) e CaBAL co-dopados com 3,0% AgNO <sub>3</sub> e 2,5% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Amostra não tratada (NT), amostras tratadas em 600 °C por 3h, 6h e 9h. . . . .	70
4.12	Espectros de absorção dos vidros CaBAL não dopado (BASE) e CaBAL co-dopados com 3,0% AgNO <sub>3</sub> e 5,0% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Amostra não tratada (NT), amostras tratadas em 600 °C por 3h, 6h e 9h. . . . .	70
4.13	Espectros de absorção dos vidros CaBAL co-dopados com 3,0% AgNO <sub>3</sub> e 1,0, 2,5 e 5,0% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratadas durante 3 horas em 550, 575 e 600 °C. . . .	71
4.14	Espectros de absorção dos vidros CaBAL co-dopados com 3,0% AgNO <sub>3</sub> e 1,0, 2,5 e 5,0% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratadas durante 6 horas em 550, 575 e 600 °C. . . .	71
4.15	Espectros de absorção dos vidros CaBAL co-dopados com 3,0% AgNO <sub>3</sub> e 1,0, 2,5 e 5,0% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratadas durante 9 horas em 550, 575 e 600 °C. . . .	72
4.16	Exemplo de ajuste de duas funções lorentzianas sob o espectro de absorção para o calculo da largura a meia altura da banda RPS. . . . .	72

4.17	Valores médios estimados para os diâmetros das AgNPs das amostras CaBAI dopados com 3,0% AgNO <sub>3</sub> e (a) 1,0%; (b) 2,5% e 5,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	74
4.18	Espectro de emissão sob excitação de 325 nm das amostras CaBAI co-dopadas com 3,0% AgNO <sub>3</sub> e (a) 1,0%, (b) 2,5% e (c) 5,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratadas em 550 °C. . . . .	75
4.19	Espectro de emissão sob excitação de 325 nm das amostras CaBAI co-dopadas com 3,0% AgNO <sub>3</sub> e (a) 1,0%, (b) 2,5% e (c) 5,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratadas em 575 °C. . . . .	77
4.20	Espectro de absorção (tracejado azul) e de emissão (linha preta) da amostras CaBAI co-dopada com 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e 2,5% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratada em 575 °C por 9 horas. . . . .	78
4.21	Espectro de emissão sob excitação de 325 nm das amostras CaBAI co-dopadas com 3,0% AgNO <sub>3</sub> e (a) 1,0%, (b) 2,5% e (c) 5,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratadas em 600 °C. . . . .	79
4.22	Diagrama de níveis de energia, transições e processos de transferência de energia sob excitação em 325 nm. . . . .	80
4.23	Espectro de emissão sob excitação de 442 nm das amostras CaBAI co-dopadas com 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e (a) 1,0%, (b) 2,5% e (c) 5,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratadas em 550 °C. . . . .	81
4.24	Espectro de emissão sob excitação de 442 nm das amostras CaBAI co-dopadas com 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e (a) 1,0%, (b) 2,5% e (c) 5,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratadas em 575 °C. . . . .	82
4.25	Espectro de emissão sob excitação de 442 nm das amostras CaBAI co-dopadas com 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e (a) 1,0%, (b) 2,5% e (c) 5,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratadas em 600 °C. . . . .	83
4.26	Exemplo de ajuste de duas funções Voigt sob o espectro de emissão para obtenção de linha de base. . . . .	84
4.27	Espectro de emissão sob excitação de 442nm após a subtração de linha de base das amostras CaBAI co-dopadas com 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e (a) 1,0%, (b) 2,5% e (c) 5,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratadas em 550 °C. . . . .	84
4.28	Razão entra as intensidades de emissão das transições <sup>5</sup> D <sub>0</sub> - <sup>7</sup> F <sub>2</sub> (~614 nm) e <sup>5</sup> D <sub>0</sub> - <sup>7</sup> F <sub>1</sub> (~590 nm), calculadas para as amostras tratadas em 550 °C, em função do tempo de tratamento térmico. . . . .	85
4.29	Espectro de emissão sob excitação de 442nm após a subtração de linha de base das amostras CaBAI co-dopadas com 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e (a) 1,0%, (b) 2,5% e (c) 5,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratadas em 575 °C. . . . .	86
4.30	Razão entra as intensidades de emissão das transições <sup>5</sup> D <sub>0</sub> - <sup>7</sup> F <sub>2</sub> (~614 nm) e <sup>5</sup> D <sub>0</sub> - <sup>7</sup> F <sub>1</sub> (~590 nm), calculadas para as amostras tratadas em 575 °C, em função do tempo de tratamento térmico. . . . .	86

4.31	Espectro de emissão sob excitação de 442nm após a subtração de linha de base das amostras CaBAI co-dopadas com 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e (a) 1,0%, (b) 2,5% e (c) 5,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratadas em 600 °C. . . . .	87
4.32	Razão entre as intensidades de emissão das transições <sup>5</sup> D <sub>0-7</sub> F <sub>2</sub> (~614 nm) e <sup>5</sup> D <sub>0-7</sub> F <sub>1</sub> (~590 nm), calculadas para as amostras tratadas em 600 °C, em função do tempo de tratamento térmico. . . . .	87
4.33	Diagrama de níveis de energia, transições e processos de transferência de energia sob excitação em 442 nm, ressonante com a absorção de plásmons.	88
4.34	Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e 1,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tratadas em 550 °C e sob excitação de 325 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas <i>Locus Planck</i> . . . . .	89
4.35	Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e 2,5% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tratadas em 550 °C e sob excitação de 325 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas <i>Locus Planck</i> . . . . .	89
4.36	Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e 5,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tratadas em 550 °C e sob excitação de 325 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas <i>Locus Planck</i> . . . . .	90
4.37	(Esquerda) Amostras CaBAI dopada apenas com 1,0% em peso de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . (Direita) Amostra CaBAI dopada com 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e 1,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratada a 550 °C por 3 horas. Ambas sob excitação de 325 nm. . . . .	91
4.38	Amostra CaBAI dopada com 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e 2,5% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratada a 550 °C por 9 horas, sob excitação de 325 nm. . . . .	91
4.39	(Esquerda) Amostras CaBAI dopada apenas com 5,0% em peso de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . (Direita) Amostra CaBAI dopada com 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e 5,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratada a 550 °C por 3 horas. Ambas sob excitação de 325 nm. . . . .	91
4.40	Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e 1,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tratadas em 575 °C e sob excitação de 325 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas <i>Locus Planck</i> . . . . .	92
4.41	Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e 2,5% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tratadas em 575 °C e sob excitação de 325 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas <i>Locus Planck</i> . . . . .	92
4.42	Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e 5,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tratadas em 575 °C e sob excitação de 325 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas <i>Locus Planck</i> . . . . .	93



4.43	Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e 1,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tratadas em 600 °C e sob excitação de 325 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas <i>Locus Planck</i> . . . . .	94
4.44	Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e 2,5% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tratadas em 600 °C e sob excitação de 325 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas <i>Locus Planck</i> . . . . .	94
4.45	Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e 5,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tratadas em 600 °C e sob excitação de 325 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas <i>Locus Planck</i> . . . . .	95
4.46	Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e 1,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tratadas em 550, 575 e 600 °C e sob excitação de 442 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas <i>Locus Planck</i> . . . . .	96
4.47	Valores de CCT obtidos para as amostras CaBAI co-dopadas com 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e 1,0; 2,5 e 5,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Também está apresentada o valor de CCT para uma fonte de iluminação padrão D65. . . . .	97
4.48	Valores de CRI obtidos para as amostras CaBAI co-dopadas com 3,0% de AgNO <sub>3</sub> e 1,0; 2,5 e 5,0% de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Também está apresentada o valor de CRI para uma fonte de iluminação padrão D65. . . . .	97

# Lista de Tabelas

2.1	Óxidos formadores de rede. . . . .	21
2.2	Óxidos modificadores de rede. . . . .	21
2.3	Óxidos intermediários. . . . .	21
2.4	Configuração eletrônica e nomenclatura do estado fundamental dos elementos TRs. . . . .	26
2.5	Configuração eletrônica dos metais de transição (MTs). . . . .	30
2.6	Possíveis estados de oxidação dos metais de transição. . . . .	31
3.1	Composição em percentual de peso e percentual de mol para as amostras do grupo 1. . . . .	53
3.2	Composição em percentual de peso e percentual de mol para as amostras do grupo 2. . . . .	54
3.3	Amostras Grupo 1. Temperatura e tempo de tratamento térmico. . . . .	56
3.4	Amostras do Grupo 2 tratadas a 550 °C. . . . .	57
3.5	Amostras do Grupo 2 tratadas a 575 °C. . . . .	57
3.6	Amostras do Grupo 2 tratadas a 600 °C. . . . .	58
4.1	Valores dos diâmetros das AgNPs estimados a partir da largura a meia altura da banda de absorção de ressonância plasmônica. . . . .	73

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>3</b>
<b>Abstract</b>	<b>4</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>16</b>
<b>2 Revisão bibliográfica</b>	<b>19</b>
2.1 Vidros . . . . .	19
2.1.1 Vidros Cálcio Boroaluminato (CaBAI) . . . . .	23
2.2 Terras-Raras . . . . .	25
2.2.1 Európio . . . . .	28
2.3 Metais de transição . . . . .	29
2.3.1 Propriedades espectroscópicas da prata . . . . .	31
2.4 Processos de transferência de energia . . . . .	32
2.5 Nanopartículas metálicas e plasmônica . . . . .	33
2.5.1 Propriedades eletrônicas . . . . .	33
2.5.2 Propriedades ópticas . . . . .	34
2.5.3 Teoria de Mie – Seção de choque de extinção . . . . .	35
2.5.4 Ressonância de plásmons . . . . .	38
2.5.5 Luminescência acoplada aos plásmons . . . . .	43
2.5.6 Métodos de obtenção de nanopartículas . . . . .	43
2.6 Luz branca . . . . .	45
2.6.1 Diagrama de cromaticidade . . . . .	47
2.6.2 Temperatura e índice de reprodução de cor . . . . .	49
<b>3 Materiais e métodos</b>	<b>52</b>
3.1 Método de preparação . . . . .	52
3.2 Tratamento térmico para nucleação de AgNPs . . . . .	54
3.3 Amostras . . . . .	55
3.4 Técnicas de caracterização . . . . .	58
3.4.1 Absorção óptica UV-Vis . . . . .	58

3.4.2	Mapas de excitação/emissão óptica . . . . .	58
3.4.3	Espectroscopia de luminescência . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>61</b>
4.1	Amostras grupo 1 . . . . .	61
4.1.1	Absorção óptica UV-Vis . . . . .	61
4.1.2	Mapas de excitação/emissão óptica . . . . .	62
4.2	Amostras grupo 2 . . . . .	65
4.2.1	Absorção óptica UV-Vis . . . . .	65
4.2.2	Fotoluminescência (excitação 325 nm) . . . . .	75
4.2.3	Fotoluminescência (excitação 442 nm) . . . . .	80
4.2.4	Diagrama de cromaticidade CIE 1931 . . . . .	88
4.2.5	Temperatura e índice de reprodução de cor . . . . .	96
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>99</b>
<b>6</b>	<b>Perspectivas</b>	<b>101</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>102</b>

## Introdução

Buscando incentivar a conscientização mundial para a importância de tecnologias baseadas em luz, a UNESCO proclamou o ano de 2015 como sendo o "Ano Internacional da Luz" [1], destacando o papel indispensável dessa tecnologia para o desenvolvimento sustentável e como fonte de soluções para os desafios mundiais nas áreas de energia, educação, agricultura, comunicação e saúde. Esse reconhecimento por parte da UNESCO justifica o grande avanço científico, observado nas últimas décadas, na linha de desenvolvimento de novos materiais luminescentes sendo que, cada vez mais, esse avanço vem sendo direcionado para o estudo de sistemas vítreos.

Apesar de estarem presentes no cotidiano da humanidade desde a antiguidade [2], somente a partir do último século sistemas vítreos passaram a ser utilizados em aplicações de alta tecnologia – chamados vidros especiais – como, por exemplo, dispositivos fotônicos (amplificadores, fibras e chaves ópticas, etc.) ou como meio ativo de sistemas emissores de luz (laser e LED, por exemplo). A escolha de materiais vítreos para essas aplicações se dá principalmente pelo fato desses materiais apresentarem, quando comparados a produção de cristais, um menor custo e um maior controle no processo de produção. Além disso, tais materiais apresentam uma combinação de propriedades física e químicas de grande interesse, tais como, alta solubilidade dos íons opticamente ativos, larga janela de transmissão óptica, durabilidade química e estabilidade térmica [3–5].

Vidros óxidos, foco deste trabalho, que têm como formadores de rede  $B_2O_3$ ,  $TeO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ , apresentam elevada transparência, boa variedade composicional e facilidade para produção em larga escala [5–8]. Em especial, o óxido de boro ( $B_2O_3$ ), na forma vítrea é um material industrialmente importante e frequentemente usado como hospedeiro de íons condutores. Os vidros com alto teor de boro apresentam várias características peculiares; é altamente higroscópico, possui baixa temperatura de transição vítrea, baixo módulo de elasticidade e dureza mecânica, porém sua tenacidade à fratura é relativamente alta e apresenta alta resistência à cristalização [3, 4, 6, 9].

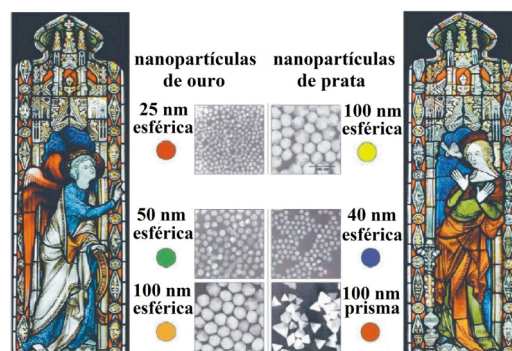
Em paralelo, é notável o crescente interesse da comunidade científica, principalmente nas últimas décadas, a respeito do ramo da nanociência devido às mudanças geradas nas propriedades físicas de determinados sólidos quando suas dimensões são reduzidas à escala

nanométrica [10, 11]. O crescimento do interesse nessa área de pesquisa é atribuído principalmente às inúmeras aplicações dadas a nanopartículas metálicas, como construção de sensores, catálise, ação bactericida, células fotovoltaicas [12–15]. Apesar de esses estudos terem ganhado notoriedade apenas nas últimas décadas, na antiguidade já se produziam vidros contendo nanopartículas metálicas sem que seus fabricantes tivessem o entendimento técnico de suas propriedades. Por exemplo, o vidro que compõe a taça de Licurgo (séc. 4 d.C. - figura 1.1) possui nanocristais de ouro cujas propriedades ópticas definem sua coloração. Essa taça, quando iluminada externamente por luz branca, apresenta uma coloração esverdeada, enquanto que, ao se introduzir a fonte de luz branca em seu interior, sua coloração modifica-se para vermelho [16]. Para compreender esse fenômeno, as descrições matemáticas do eletromagnetismo e dos metais são necessárias.

Outro exemplo clássico de vidros da antiguidade que continham nanopartículas metálicas são os vitrais de antigas catedrais espalhadas pela Europa [17], onde os artistas adicionavam compostos contendo ouro e prata a matriz durante o processo de fusão. Sob excitação da luz do sol, o vidro pode espalhar e transmitir luz em diferentes faixas de comprimento de onda devido a presença de nanopartículas metálicas, figura 1.2.



**Figura 1.1:** Taça de Licurgo (séc. 4 d.C.) iluminada por uma fonte externa (esquerda), ou iluminada internamente (direita) [16].



**Figura 1.2:** Vitral "Cenas da vida da Virgem". Ao centro estão indicadas as cores associadas as diferentes dimensões de partículas de ouro prata [17].

Porém, apenas após o advento das equações de Maxwell e a descoberta de Thompson a respeito de correntes elétricas em fios metálicos, começam a surgir modelos que descrevem efetivamente o comportamento físico de metais em escalas muito pequenas [11]. Por exemplo, combinando as equações de Maxwell e o modelo de Drude para o elétron livre, é possível verificar que, a depender da disposição geométrica do sistema e da frequência da radiação eletromagnética, podem ser excitados modos coerentes de oscilação da densidade de carga (oscilação ressonante de plasma, ou plásmons).

A ressonância de plásmons possuem a característica de confinar campos eletromagnéticos próximo à superfície do metal. Esta é a característica mais importante para as aplicações em ótica, o qual permite a amplificação de algumas propriedades, tais como, aumento no sinal de espalhamento Raman, conhecido como Amplificação Superficial de Espalhamento Raman (*SERS* – *Surface-enhanced Raman Spectroscopy*), aumento de não linearidade de terceira ordem e aumento de fotoluminescência, sendo essas propriedades for-

temente dependentes do tamanho, formato e da dispersão das partículas metálicas [18–21].

O.L.Malta e colaboradores publicaram no *Journal of Luminescence* do ano de 1985, um dos trabalhos pioneiros sobre as interações de nano partículas metálicas e íons terras-raras incorporados em vidros [18]. Neste trabalho foram estudadas as propriedades espectroscópicas de vidros Boro Fluoreto de Cálcio ( $\text{Ca}_2\text{F} - \text{B}_2\text{O}_3$ ) co-dopados com íons  $\text{Eu}^{3+}$  e Ag. Os autores apontam a presença de partículas de Ag como principal fator para a amplificação do sinal de fluorescência. Desde então, vem crescendo o número de estudos relacionando mudanças na emissão de sistemas vítreos dopados com terras raras contendo partículas metálicas [22–25].

O Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (GEFF) da Universidade Estadual de Maringá vem, nas últimas décadas, desenvolvendo trabalhos com o objetivo de aperfeiçoamento do processo de produção e de caracterização de vidros luminescentes, mais especificamente trabalhos estudando a matriz vítrea Aluminosilicato de Cálcio (CAS) dopados com íons de terras-rara e/ou metais de transição. Porém, a matriz CAS não se mostrou susceptível a incorporação de prata em sua composição. Testes com métodos de preparação por fusão em atmosfera controlada (vácuo) e não controlada (AR) foram realizados e ambos sem sucesso. Assim, fez-se necessária a escolha de outro vidro base para este estudo. A matriz vítrea escolhida foi a Cálcio Boroaluminato (CaBAI), pois esta faz parte de uma importante família de materiais ópticos que também apresentam propriedades de grande interesse para as aplicações citadas anteriormente. Além disso, a escolha dessa matriz se deu pelo fato que, já relatado em várias pesquisas, o vidro CaBAI apresenta boa capacidade de incorporação de dopantes possibilitando a incorporação de Ag na composição.

Com isso surge a motivação da realização do presente trabalho. Um novo passo no desenvolvimento de vidros luminescentes, tendo como foco a incorporação de partículas de prata (Ag) na matriz Cálcio Boroaluminato dopados com Európio, buscando aproveitar as propriedades físicas promissoras dessa matriz juntamente com as propriedades espectroscópicas do íon terra-rara e as propriedades provenientes do fenômeno de ressonância de plásmons. Assim, se faz importante o estudo de uma composição ideal para esses vidros e também a definição de uma metodologia buscando o controle do processo de nucleação e de crescimento das nanopartículas, visando à evolução das propriedades espectroscópicas em função do tamanho das partículas metálicas.

## Revisão bibliográfica

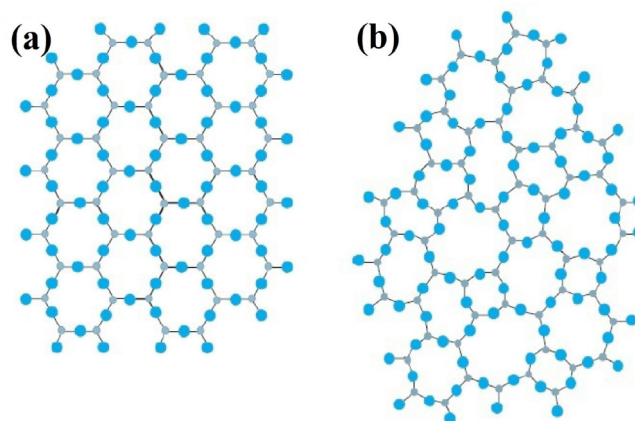
### 2.1 Vidros

A história do desenvolvimento de materiais vítreos se mostra diretamente vinculada à história do desenvolvimento social e científico da humanidade. Acredita-se que os primeiros vidros feitos pelo homem tenham origem na região da Mesopotâmia (4000 a.C.) e eram utilizados como objetos ornamentais. Já a utilização destes materiais como recipientes ocorre por volta de 1500 a.C. por meio da cobertura de moldes de argila e com vidro fundido. Durante o 1º século a.C., o desenvolvimento da técnica de sopro possibilitou a produção em grande escala desses utensílios e tiveram ampla disseminação graças a expansão do império romano. Na Idade Média popularizou-se o uso de vidros para janelas e vitrais além dos famosos copos e jarros brilhantes de Veneza, chamados "cristais", mas ainda fabricados pela técnica de sopro. E em tempos atuais, com o desenvolvimento de técnicas de produção automatizadas e um amplo crescimento no número de departamentos dedicados a ensino e pesquisa em vidros, esses materiais passaram a apresentar papel fundamental na ciência e tecnologia [26, 27].

Hoje a maioria dos métodos de fabricação de vidros se baseia em fusão e resfriamento rápido da massa fundida, porém outras técnicas são possíveis, como por exemplo, a utilização de deposição química (CVD – *Chemical Vapor Deposition*), Sol-Gel e processamento por micro-ondas [28–30].

Em 1932 em seu trabalho intitulado "*The Atomic Arrangement in Glass*", Zachariasen [31] propõem que vidros são materiais cujo arranjo atômico é caracterizado por uma rede tridimensional com ausência de simetria e periodicidade de longo alcance, como mostrado na figura 2.1.





**Figura 2.1:** Esquema bidimensional, proposto por Zachariasen, para ilustrar a diferença entre (a) estrutura regular em um cristal e (b) estrutura desordenada de um vidro de mesma composição [27, 31].

Depois de considerar que uma rede aleatória era necessária à formação de vidros, Zachariasen propõe regras empíricas para explicar a estrutura de vidros óxidos. Segundo estas regras, para que um óxido com fórmula geral  $A_mO_n$  forme um vidro, é necessário que:

- O número de átomos de oxigênio circundando o cátion seja pequeno;
- Cada átomo de oxigênio esteja ligado a dois cátions no máximo;
- As estruturas poliédricas formadas por estes átomos compartilhem somente os vértices e nunca as arestas ou faces;
- Cada poliedro deve compartilhar, pelo menos, três vértices.

A partir dessas regras é possível listar óxidos que podem ser utilizados como constituintes de vidro. Esses óxidos são classificados em três classes [17] e estão apresentados nas tabelas que seguem:

- **Formadores de rede:** Óxidos capazes de formar vidros na ausência de outros reagentes, tabela 2.1.
- **Modificadores de rede:** Incapazes de formar vidro, porém entram nas imperfeições e vacâncias da rede original e têm a função de alterar a temperatura de fusão dos vidros, tabela 2.2.
- **Intermediários:** Para ser considerado intermediário, o óxido não pode ter a capacidade de formar um reticulado sozinho, mas quando adicionado a um reticulado já existente, podem fazer o papel do formador. Por outro lado, podem atuar também como modificadores de reticulado ajudando a romper as ligações da estrutura diminuindo o ponto de fusão, tabela 2.3.

**Tabela 2.1:** Óxidos formadores de rede [17].

Óxidos	n° de coordenação	Óxidos	n° de coordenação
Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	ZrO <sub>2</sub>	6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4	PbO	3
GeO <sub>3</sub>	4	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2

**Tabela 2.2:** Óxidos modificadores de rede [17].

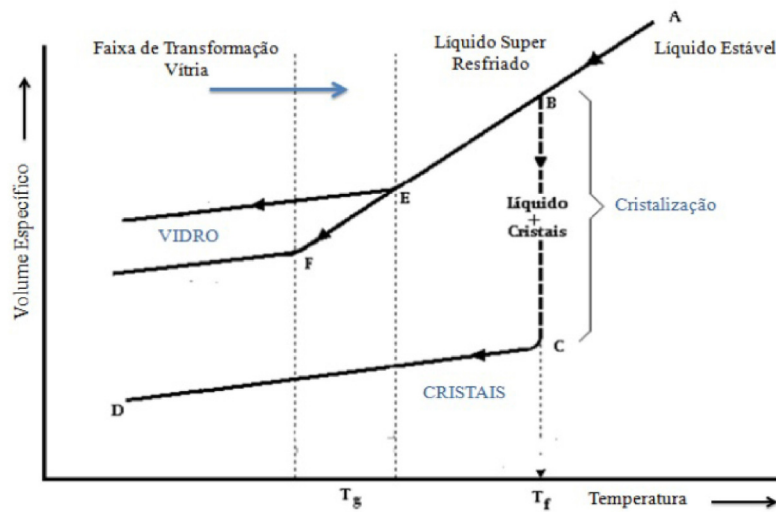
Óxidos	n° de coordenação	Óxidos	n° de coordenação
PbO	4	In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6
LiO <sub>2</sub>	4	La <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7
ZnO	4	Y <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8
CdO	4	BaO	8
PbO <sub>2</sub>	6	CaO	8
MgO	6	SrO	8
Na <sub>2</sub> O	6	K <sub>2</sub> O	9
HgO	6	Rb <sub>2</sub> O	10
ScO <sub>5</sub>	6	ThO <sub>3</sub>	12
SnO <sub>2</sub>	6	Cs <sub>2</sub> O	12
Ga <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6		

**Tabela 2.3:** Óxidos intermediários [17].

Óxidos	n° de coordenação	Óxidos	n° de coordenação
PbO	2	ZrO <sub>2</sub>	4
ZnO	2	BeO	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	TiO <sub>2</sub>	6
Ga <sub>2</sub> O	4	ThO <sub>2</sub>	8
CdO	4		

Do ponto de vista cinético, a habilidade de formação de um vidro pode ser entendida como a resistência do sistema em sofrer cristalização durante o resfriamento do fundido [17, 27, 32]. Ou seja, para que o material fundido vitrifique é necessário que o resfriamento ocorra de forma rápida, de modo que não ocorra reorganização de longo alcance de sua estrutura atômica, ocasionando uma diminuição abrupta do volume ou entalpia. Para

um melhor entendimento a figura 2.2 representa, esquematicamente, o resfriamento de um material fundido.



**Figura 2.2:** Representação do comportamento do volume específico em função da temperatura para um processo de resfriamento de um material fundido, destacando a etapa de cristalização e de transição vítrea [32].

No ponto **A** encontra-se um material bem acima de sua temperatura de fusão ( $T_f$ ), nesta fase o material apresenta uma desorganização estrutural como em um líquido. Resfriando esse material lentamente observa-se um decréscimo gradual do volume específico devido à redução de agitação das moléculas (trecho **A-B**). Quando alcançada temperatura de fusão  $T_f$  ocorre uma redução abrupta no volume específico e as moléculas tendem a se ordenar na forma de cristais. A partir do ponto **C** o material encontra-se na fase cristalina de equilíbrio estável. Por outro lado, se o resfriamento a partir do ponto **A** é realizado em altas taxas não haverá tempo suficiente para ocorrer o ordenamento estrutural e atômico fazendo com que o material não sofra cristalização no ponto **B** e continue apresentando redução linear de volume específico. Esse estado é chamado líquido super-resfriado (trecho **B-E**). Já a mudança de inclinação na curva no ponto **E** e **F** não são referentes a uma transformação de fase, como a que ocorre na temperatura de fusão, mas sim, uma mudança na viscosidade com a variação de temperatura. A temperatura em que se observa essa mudança na viscosidade é dita temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e depende da taxa de resfriamento, assim, é comum definir uma região de transformação vítrea [2, 32].

Desta forma, a definição de vidro que cobre todas as características citadas, e que será adotada neste trabalho, é a proposta por Shelby em seu trabalho intitulado *Introduction to Glass Science and Technology* [33] "Vidro é todo sólido que não apresenta ordenação ou periodicidade atômica e estrutural de longo alcance e que apresenta fenômeno de transição vítrea".

### 2.1.1 Vidros Cálcio Boroaluminato (CaBAI)

Considerado um dos formadores de vidro mais importante devido a características importantes, como por exemplo, elevada força de ligação, pequeno tamanho de cátion e baixa temperatura de fusão, o óxido de boro ( $B_2O_3$ ) é utilizado em vários sistemas vítreos para se obter materiais com propriedades físicas e químicas específicas e adequadas para aplicações de alta tecnologia [3, 4, 27, 34, 35].

Em vidros, o óxido  $B_2O_3$  apresenta-se essencialmente como estrutura de anéis formados por três átomos de Boro e três de oxigênio, chamados anel boroxol [8, 36–38], figura 2.3. Esses anéis se conectam através do terceiro átomo de oxigênio ligados aos átomos de boro dos anéis semelhantes, ligação identificada em azul.

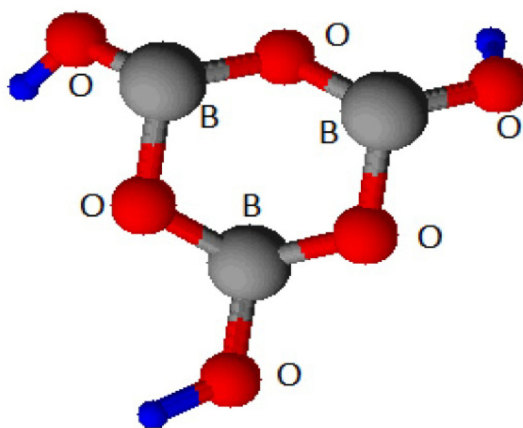
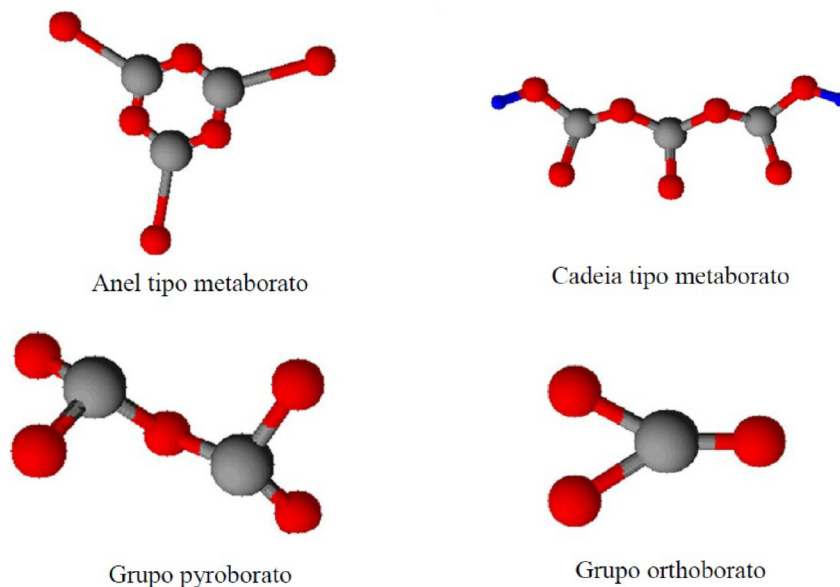


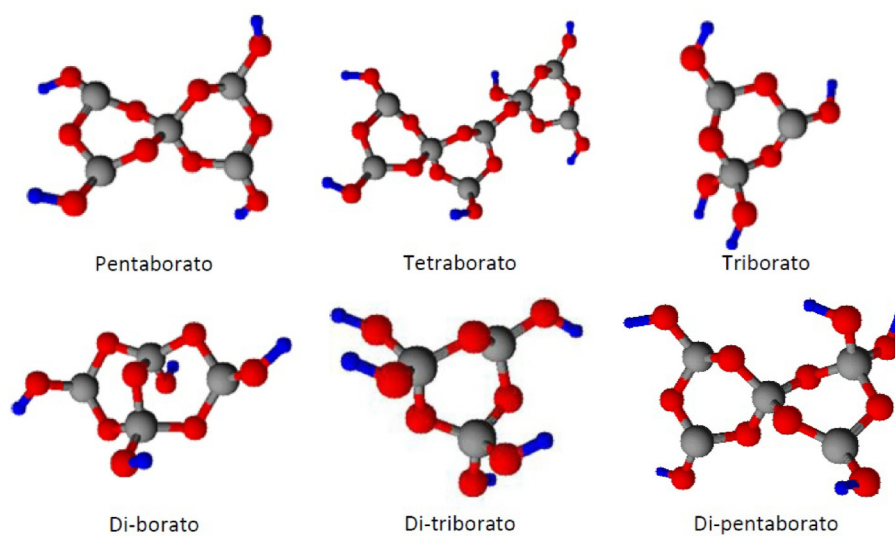
Figura 2.3: Estrutura vítrea do óxido de Boro, anel boroxol [27, 36].

Quando modificadores de rede são adicionados a composição de vidros boratos, podem ocorrer quebras de anéis boroxol e também a substituição de unidades tri coordenadas de  $BO_3$  por unidades tetra coordenadas de  $BO_4$ , que apresentam maior conectividade, sem a formação de oxigênios não ligados (NBO). Tendo em vista que diversas propriedades dos vidros estão diretamente relacionadas com a conectividade da rede, essa substituição pode provocar modificações significativas nas propriedades do vidro, como por exemplo, mudanças na temperatura de transição vítrea  $T_g$ , coeficiente de expansão térmica, entre outras.

Porém, essa substituição não ocorre de forma sempre crescente, uma saturação de  $BO_4$  ocorre para determinadas concentrações de modificadores de rede, a partir da qual as unidades tetra coordenadas começam a se desfazer formando novamente unidades  $BO_3$  e unidades  $BO_4$ , porém agora, com a formação de oxigênios não ligados, esse fenômeno é conhecido como anomalia do boro [39]. Assim, dependendo da estequiometria do material, as duas unidades fundamentais do boro,  $BO_3$  e  $BO_4$ , podem formar diferentes grupos estruturais do tipo  $B_xO_y$ , tais como: anel boroxol, pentaborato, tetraborato, anéis e cadeias de metaborato, grupos diborato etc., representadas nas figuras 2.4 e 2.5, onde as esferas cinzas representam átomos de boro, as vermelhas representam átomos de oxigênio e as azuis representam ligações entre oxigênios e átomos de boro de estruturas vizinhas.



**Figura 2.4:** Unidades superestruturais do boro, que apresentam menor conectividade que anéis boroxol [27,36].



**Figura 2.5:** Unidades superestruturais do boro que apresentam maior conectividade que anéis boroxol [27,36].

Quando se adiciona modificadores de rede ao boro puro a fim de formar o vidro CaBAI, obtém-se um vidro com boa combinação de propriedades, tais como boa estabilidade química, boa capacidade de incorporação de dopantes, redução da energia de fônons, baixa temperatura de síntese, boa estabilidade térmica, boa habilidade de formação de vidro, elevada resistência a ataques químicos, baixa ou nenhuma absorção em larga faixa do espectro, de 350 a 2300 nm e boas propriedades térmicas e ópticas [3, 4, 6, 40, 41]. Essas propriedades fazem do vidro CaBAI um bom candidato para aplicações como meio ativo para laser de estado sólido, guias de ondas integrados, e outros dispositivos fotônicos.

## 2.2 Terras-Raras

O químico finlandês Johan Gadolin descobriu em 1794 um mineral raro que acreditava ser constituído de um elemento desconhecido até então, ele classificou tal elemento como sendo "Terra-Tara"(TR), e o nomeou de Ytterbia, devido ao nome da região na Suécia onde o mineral foi encontrado, Ytterby, próxima de Stockholm. Em 1803, químicos da época descobriram que o mesmo mineral era constituído também por um segundo terra-rara, batizado de Céria, em função do asteroide descoberto em 1801, o Ceres [42]. Com o passar dos anos, descobriu-se que o mineral encontrado por Gadolin tinha em sua composição diversos óxidos de TRs e que esses poderiam estar presentes em muitos outros minérios.

Por volta de 1860, houve um grande avanço na classificação e separação desses óxidos graças ao desenvolvimento de técnicas espectroscópicas e a aplicação dessas nos estudos das TRS. Foram catalogados padrões de absorção e emissão de cada elemento e esses catálogos atuaram e atuam como valiosas ferramentas nos estudos dessas espécies. Atualmente compõem o grupo de TRs 17 elementos da tabela periódica, figura 6. São eles, Escândio (Sc), Ítrio (Y) e os elementos da série do Lantânio (La-Lu) [43]. Hoje sabemos que, apesar do nome "Terras-Raras", esses elementos são encontrados em abundância na crosta terrestre. O Túlio (Tm), por exemplo, que é o mais raro entre os TRs, é mais abundante que prata (Ag) e ouro (Au). E com as técnicas atuais de fracionamento, hoje esses elementos são comercializados na forma de oxido com grau de pureza de até 99,9999%.

**Tabela Periódica**

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										
Lanthanides																		
La			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinides																		
Ac			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

**Figura 2.6:** Tabela periódica dos elementos. Em destaque os elementos Terras-Raras.

Os elementos TRs apresentam, geralmente, maior estabilidade no estado de oxidação +3, porém podem também ser encontrados em estados +2 e +4 [44]. A formação dos íons ocorre, principalmente, pela remoção de elétrons dos orbitais 6s e 5p, o que faz com que os íons trivalentes apresentem distribuição eletrônica similar a do Xenônio (Xe), distinguidos apenas pela quantidade de elétrons no orbital 4f. As configurações eletrônicas dos

lantanídeos neutros e de seus íons trivalentes estão apresentadas na tabela 2.4.

**Tabela 2.4:** Configuração eletrônica e nomenclatura do estado fundamental dos elementos TRs [45].

n° atômico	Elemento químico	Configuração Eletrônica	
		átomo	íon trivalente
57	Lantânio, La	[Xe]4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>0</sup>
58	Cério, Ce	[Xe]4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>
59	Praseodímio, Pr	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>
60	Neodímio, Nd	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>
61	Promécio, Pm	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>
62	Samário, Sm	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>
63	Európio, Eu	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>
64	Gadolínio, Gd	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>
65	Térbio, Tb	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>
66	Disprósio, Dy	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>
67	Hólmio, Ho	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>
68	Érbio, Er	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>
69	Túlio, Tm	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>
70	Itérbio, Yb	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>
71	Lutécio, Lu	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>

Devido às camadas externas totalmente preenchidas, os lantanídeos não apresentam diferenças do ponto de vista químico. Porém este efeito de blindagem é importante na definição das propriedades físicas, por exemplo, na formação das estruturas cristalinas, nas propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento dos elétrons da camada 4f e, principalmente, nas propriedades ópticas.

A figura 2.7 apresenta os níveis de energia originados da configuração 4f<sup>n</sup> para os íons trivalentes. A nomenclatura dos níveis de energia utiliza a seguinte simbologia:

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

- Os números quânticos de momento orbital total  $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ , são representados pelas letras maiúsculas  $S, P, D, F, G, H, \dots$ .
- O valor  $(2S + 1)$  é a multiplicidade do nível de energia devido às possíveis orientações do spin resultante  $S$ .
- $J$  é o momento angular total ( $J = L + S$ ).



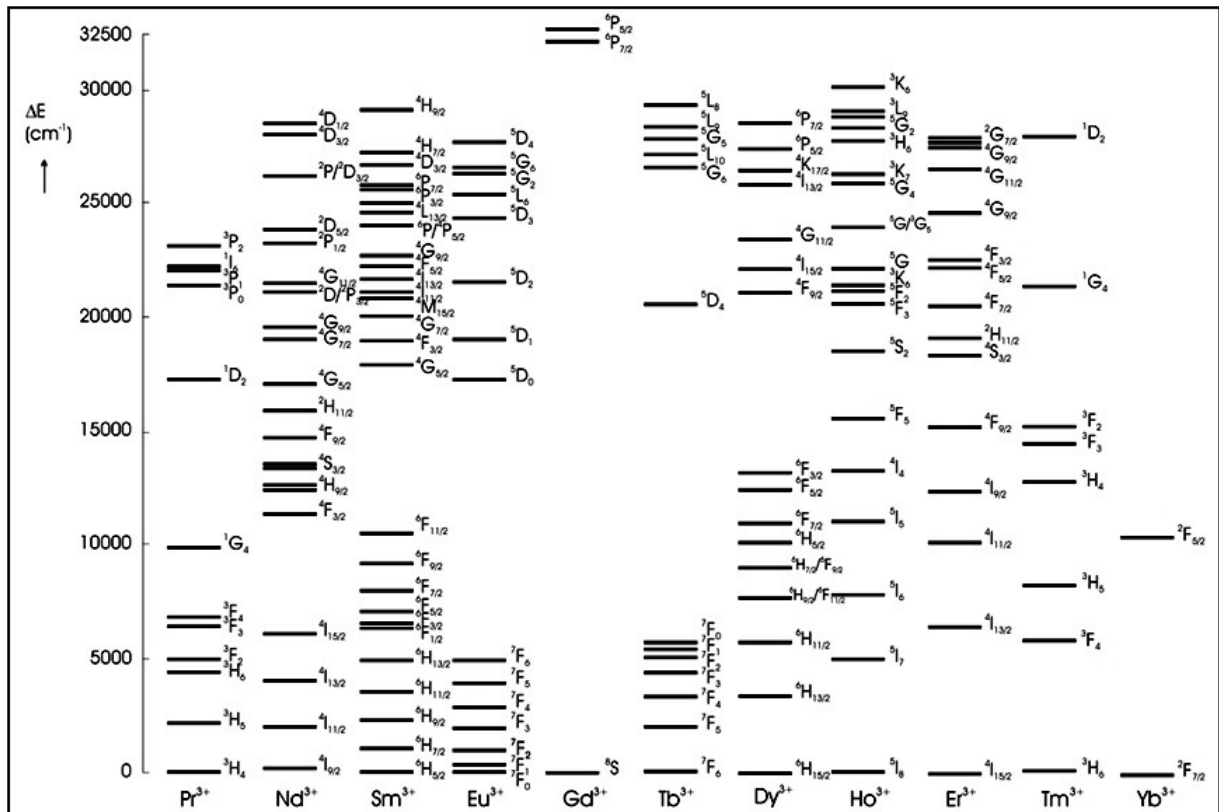


Figura 2.7: Diagrama de níveis de energia dos lantanídeos [46]

As propriedades espectroscópicas dos TRs têm sido estudadas ao longo do tempo. Laporte [47] verificou que as transições  $4f - 4f$  são proibidas por paridade, assim, a proposição de uma nova teoria que descrevesse perfeitamente essas transições se fez necessária. B. Judd [48] e G. Ofelt [49], trabalhando independentemente, consideraram as transições nos íons de TRs como oriundas de uma mistura de estados  $4f^n 5d$ . Isso faz com que a paridade dos estados  $4f^n$  não seja mais bem definida explicando as transições observadas através do conceito de dipolo elétrico forçado. O presente trabalho não tem como foco apresentar uma abordagem detalhada destas teorias, porém, através da observação dos fenômenos de absorção óptica e de emissão de materiais opticamente ativos pode-se entender, de maneira simplificada, o processo de luminescência da seguinte maneira.

Por meio de absorção de radiação, o íon TR passa de um estado fundamental (E1) para um estado excitado (E2), a emissão ocorre com o retorno do íon para o estado fundamental. Antes de decair radiativamente para o estado fundamental, podem ocorrer decaimentos não radiativos para estados intermediários, diminuindo a eficiência do processo de emissão.

O termo luminescência vem do latim (lúmen = luz) e foi utilizado pela primeira vez pelo físico e historiador da ciência, Eilhardt Wiedemann em 1888 para "todos os fenômenos de luz que não são exclusivamente condicionados pelo aumento da temperatura", como oposição à incandescência [46].

Luminescência induzida por radiação eletromagnética é denominada fotoluminescência e é formalmente dividida em duas categorias, fluorescência e fosforescência. A fluores-



cência é definida como o processo de emissão radiativa que ocorre a partir de um estado singleto-excitado para o estado singleto-fundamental. Em estados singletos, o elétron no orbital excitado está emparelhado (com rotação oposta) com o segundo elétron no estado fundamental, conseqüentemente, o retorno para o estado fundamental é permitido por rotação e ocorre rapidamente pela emissão de um fóton. As taxas de emissão de fluorescência são extremamente rápidas, de modo que um tempo de vida de fluorescência típico é perto de 10 nanossegundos. Já fosforescência é a emissão de luz a partir de estados tripleto-excitados, em que o elétron no orbital excitado tem a mesma orientação de spin com o elétron do estado fundamental. Assim, as transições para o estado fundamental são proibidas e as taxas de emissão são mais lentas, de modo que os tempos de vida de fosforescência são tipicamente de milissegundos para segundos [46].

Porém, neste trabalho será utilizado o termo Luminescência que é o termo mais abrangente e será utilizado para descrever qualquer transição radiativa que ocorre a partir de estados eletronicamente excitados.

### 2.2.1 Európio

Em 1890, Paul Émile Lecoq percebeu que as linhas espectrais de um concentrado de samário e gadolínio apresentavam características que não correspondiam a nenhum dos dois elementos. Porém, apenas seis anos depois, Eugène-Anatole Demarçay identificou que tais linhas se tratavam de um elemento até então desconhecido, o qual recebeu o nome de Európio devido ao continente de origem. Extremamente difícil de ser isolado, processo realizado com sucesso apenas em 1901, o Európio é geralmente encontrado em materiais bastnasita e monazita [27].

O Európio pode ser encontrado em estados de oxidação +3 e +2, sendo que, quando em estado trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ ), apresenta forte emissão na região do vermelho, enquanto que, quando no estado divalente ( $\text{Eu}^{2+}$ ) apresenta emissão verde-azulada [5, 50].

Assim como outros íons terras-raras trivalentes, o  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta a camada  $4f$  blindada pelas camadas externas totalmente preenchidas  $5s^2$  e  $5p^6$ , de forma que os elétrons opticamente ativos do íon trivalente, da camada  $4f$ , interagem muito pouco com o campo ligante, assim seu espectro de absorção é semelhante ao do íon livre. Quando incorporados em meios com baixa simetria esses íons têm as probabilidades de transições  $f - f$  amplificadas. Além disso, sua emissão apresenta caráter de banda muito estreita e de alta intensidade, suas transições ocorrem do nível  $^5D_0$  para os níveis  $^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  e  $6$ ), dentro da camada  $4f$  [5, 9, 51–55]. Entretanto, quando o európio se encontra no estado de valência  $\text{Eu}^{2+}$ , este apresenta transições eletrônicas com nível fundamental  $4f^7$  e os níveis opticamente ativos  $4f^65d$ , os quais não possuem a blindagem dos níveis  $4f$ , assim as bandas de absorção óptica e de emissão são bastante largas. A figura 2.8 apresenta um diagrama esquemático dos níveis de energia do Európio em ambos estados de oxidação.

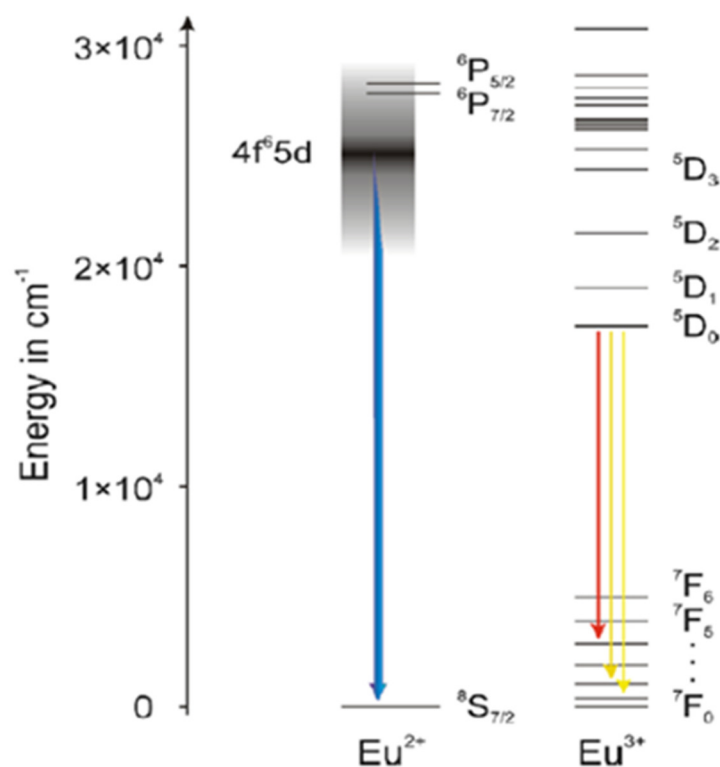


Figura 2.8: Diagrama de níveis de energia do  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  [56].

Devido à característica de estreita banda de emissão e tempo de vida longo do  $\text{Eu}^{3+}$ , dispositivos contendo Európio se destacam em aplicações como, por exemplo, lâmpada fluorescente isenta de mercúrio, painéis de plasma, entre outras [57, 58]. E quando os dois estados de oxidação do Európio estão presentes candidata esses materiais as promissoras aplicações em dispositivos emissores de luz branca, graças à combinação das características de emissão dos dois estados [5].

## 2.3 Metais de transição

Os elementos que se encontram localizados na região central da tabela periódica, entre os elementos do grupo 1 e 2 (metais) e grupo 13 ao 18 (não-metais), são conhecidos como metais de transição (MT). De acordo com a (IUPAC) [43], metal de transição é "o elemento cujo átomo possui um subnível  $d$  incompleto ou que possa vir a formar cátions com um subnível  $d$  incompleto" e podem ser classificados de acordo com o nível que está sendo preenchido,  $3d$ ,  $4d$  ou  $5d$ , em elementos da primeira, segunda e terceira série. A tabela 2.5 apresenta a configuração eletrônica dos MT no estado neutro.

**Tabela 2.5:** Configuração eletrônica dos metais de transição (MTs) [59].

Metal de Transição	Configuração eletrônica	Metal de Transição	Configuração eletrônica	Metal de Transição	Configuração eletrônica
Escândio	[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	Ítrio	[Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	Lantânio	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Titânio	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	Zircônio	[Kr]4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	Háfnio	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
Vanádio	[Ar] 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	Nióbio	[Kr]4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	Tântalo	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
Cromo	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	Molibdênio	[Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	Tungstênio	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Manganês	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	Tecnécio	[Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	Rênio	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
Ferro	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	Rutênio	[Kr]4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	Ósmio	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Cobalto	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	Ródio	[Kr]4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	Íridio	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
Níquel	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	Paládio	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>	Platina	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
Cobre	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	Prata	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	Ouro	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
Zinco	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	Cádmio	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	Mércurio	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>

Diferente dos lantanídeos que apresentam a camada 4*f* blindada pelas camadas externas (5*s* e 5*p*) totalmente preenchidas, nos metais de transição os elétrons opticamente ativos são elétrons em um subnível externo *d*, não existindo assim, nenhum efeito de blindagem, sendo tais elétrons altamente influenciados pelo campo cristalino da matriz hospedeira.

As propriedades espectroscópicas dos MT incorporados em redes são distintas, quando comparadas com propriedades de íons livres. Para íons livres a energia depende essencialmente de interações elétron-núcleo e elétron-elétron. Em uma rede, as interações dos elétrons de valência do íon com os elétrons de valência dos vizinhos mais próximos (ligantes) devem ser consideradas, resultando em novos níveis de energia. Deste modo, os espectros de absorção e emissão óptica destes elementos, apresentam forte dependência com o campo da matriz hospedeira, fazendo que linhas de absorção, encontradas em íons livres, tornem-se bandas alargadas. Este efeito de alargamento de bandas é mais pronunciado em matrizes vítreas, devido à ausência de periodicidade da rede, sendo que cada sítio exerce uma influência diferente no íon [59].

Uma característica importante desses elementos é a ocorrência de variados estados de oxidação para um mesmo íon. A tabela 2.6 mostra os diferentes estados de oxidação para os MT [60].

**Tabela 2.6:** Possíveis estados de oxidação dos metais de transição [60].

MT	Estado de oxidação	MT	Estado de oxidação	MT	Estado de oxidação
Sc	+3	Y	+3	La	+3
Ti	+3, +4	Zr	+4	Hf	+4
V	+2, +3, +4, +5	Nb	+3, +4, +5	Ta	+3, +4, +5
Cr	+2, +3, +4, +6	Mo	+2, +3, +4, +5, +6	W	+2, +3, +4, +5, +6
Mn	+2, +3, +4, +6, +7	Tc	+2, +3, +4, +5, +6, +7	Re	+2, +3, +4, +5, +6, +7
Fe	+2, +3	Ru	+2, +3, +4, +5, +6, +7	Os	+3, +4, +5, +6, +7
Co	+2, +3	Rh	+1, +3	Ir	+1, +3
Ni	+2	Pd	+2, +4	Pt	+2, +4
Cu	+1, +2	Ag	+1	Au	+1, +3
Zn	+2	Cd	+2	Hg	+1, +2

### 2.3.1 Propriedades espectroscópicas da prata

Apesar de apresentar apenas o estado de oxidação +1, a prata (Ag) tem recebido grande atenção por parte da comunidade científica devido a suas propriedades luminescentes quando inseridas em matrizes vítreas [23–25, 61, 62]. A emissão do íons  $\text{Ag}^+$  é devido à transição  $4d^9 5s \rightarrow 4d^{10}$ , estritamente proibido para o íon livre, mas parcialmente permitido em cristais ou vidros por acoplamento com vibrações da rede. Nos vidros, os íons de prata opticamente ativos podem ocupar uma variedade de sítios que, assim, resulta em um aumento da largura da banda de emissão. Além disso, os íons de  $\text{Ag}^+$  apresentam grande mobilidade quando inseridos em matrizes vítreas e alta tendência a se agregarem e/ou sofrer um processo de redução para  $\text{Ag}^0$ . A agregação e a foto-redução pode ocorrer simultaneamente, o que cria as condições para a formação de diferentes espécies emissões e a precipitação de nanopartículas de  $\text{Ag}^0$  [24].

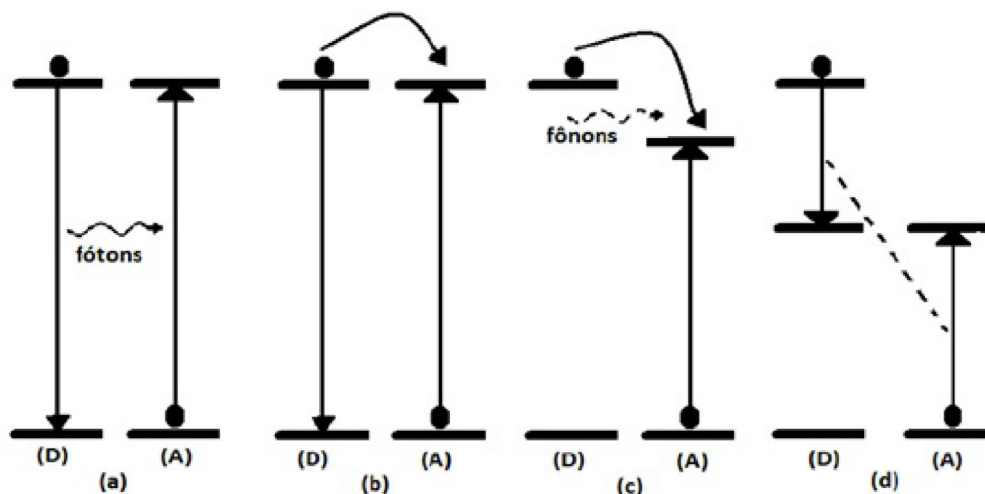
No âmbito da investigação da luminescência de espécies de prata em vidros, são comumente identificados dois centros emissores, sendo eles, íons isolados de  $\text{Ag}^+$  o qual apresenta emissão característica na região de UV próximo e pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$  com larga banda de emissão a centrada próxima de 600 nm. Porém, em vidros contendo maiores quantidades de Ag, pode ser encontrado um terceiro centro emissor, na região do visível, que é atribuído a pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$  [24, 62, 63]. A presença dessas três espécies emissoras da prata, quando incorporada em matrizes vítreas, ganha notoriedade devido a potencial aplicação desses materiais no desenvolvimento de dispositivos emissores de luz branca [7, 64].

## 2.4 Processos de transferência de energia

Os processos de transferência de energia podem ocorrer entre íons de mesma espécie ou íons diferentes, envolvendo transições radiativas ou não radiativas. Geralmente, os mecanismos destes processos são explicados a partir da interação entre dois íons. A transferência de energia direta ocorre entre íons doadores ( $D^+$ ) e aceitadores ( $A^+$ ), havendo quatro mecanismos diferentes de transferência direta de energia: radiativa ressonante, não radiativa ressonante, não radiativa assistida por fônons e relaxação cruzada.

- Transferência radiativa ressonante: um íon  $D^+$  emite um fóton que é absorvido por um íon  $A^+$ . A transferência é dada como ressonante, pois a energia fornecida pelo íon doador é totalmente absorvida pelo íon aceitador, podendo ocorrer entre íons iguais ou diferentes.
- Transferência não radiativa ressonante: A transferência ocorre devido a interação eletromagnética não radiativa entre os estados do íon  $D^+$  e do íon  $A^+$ , onde a energia fornecida pelo íon doador é ressonante a diferença entre níveis energéticos do íon aceitador.
- Transferência não radiativa assistida por fônons: Esse é um processo não radiativo e não ressonante que ocorre, também, através da interação eletromagnética, contudo, entre íons diferentes. Essa transferência é considerada não ressonante, pois ocorre liberação de fônons quando a energia fornecida pelo íon  $D^+$  é maior que a necessária para excitar o íon  $A^+$ , ou então ocorre absorção de fônons quando a energia transferida é menor que a necessária para excitar o íon  $A^+$ , mantendo dessa forma, o equilíbrio entre as energias emitida e absorvida.
- Transferência não radiativa por relaxação cruzada: Um íon  $D^+$  em um estado excitado pode transferir parte de sua energia para um íon  $A^+$ , ficando ambos os íons em estados excitados intermediários após a transferência. Essa também se dá por meio da interação eletromagnética de ambos os íons, e ocorre apenas entre íons de mesma natureza.

A figura 2.9 apresenta um diagrama energético que representa os possíveis mecanismos de transferência de energia entre doador e aceitador [65].



**Figura 2.9:** Representação esquemática de processos de transferência de energia entre doador e aceitador: (a) Transferência radiativa ressonante; (b) Transferência não radiativa ressonante; (c) Transferência não radiativa assistida por fônons; (d) Relaxação cruzada [65].

Para algumas espécies de TR, a concentração de dopante, a existência de defeitos na matriz, ou a presença de impureza podem gerar processos de transferência de energia indesejadas, assim, a luminescência proveniente pode ser comprometida. Essa energia é normalmente perdida em forma de fônons e esse efeito é conhecido como "*quenching*" de emissão.

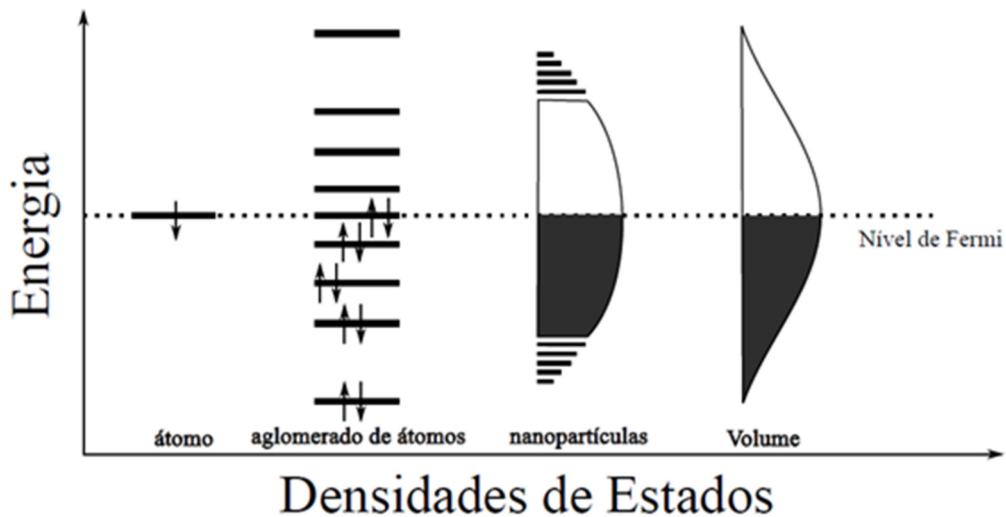
## 2.5 Nanopartículas metálicas e plasmônica

O confinamento da matéria em escala nanométrica e sua interação com a luz têm sido assunto amplamente abordado por centros de pesquisa nas últimas décadas. Nanopartículas metálicas (NPs), como ouro (Au) e prata (Ag), possuem propriedades distintas que as apresentadas pelo material em grandes volumes ou bulk, propriedades essas que têm sido amplamente exploradas em vários campos da ciência como a física, química e medicina [11]. Neste trabalho, o interesse em relação às nanopartículas está focado nos efeitos causados pela interação dessas com a radiação eletromagnética, e de suas influências sobre propriedades luminescentes dos íons TRs.

### 2.5.1 Propriedades eletrônicas

Átomos, quando isolados, possuem níveis de energia eletrônicos discretos. Quando mais átomos são reunidos em um aglomerado inicia-se a formação de bandas de energia, ainda discretas, centradas nos níveis de energia originais. Com o aumento progressivo da quantidade de átomos os níveis centrais das bandas de energia se aproximam, obtendo um caráter quase contínuo, porém a base e o topo dessas bandas ainda se apresentam discretizadas. Por fim, quando o número de átomos se apresenta suficientemente grande

caracterizando um volume metálico, as bandas de energia adquirem o caráter contínuo, figura 2.10. Assim, a transição de um estado de volume metálico para a condição de nanopartícula metálica pode ser caracterizada por mudanças nas propriedades eletrônicas e, como podemos concluir, essa transição se dá inicialmente nas extremidades das bandas [66].



**Figura 2.10:** Representação esquemática dos níveis de energia eletrônica em espécies metálicas [67].

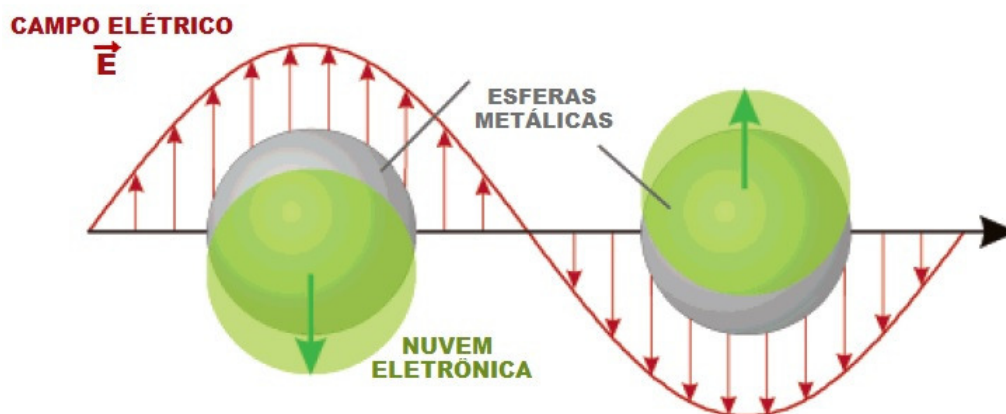
É importante destacar, aqui, uma importante diferença entre bandas de energia eletrônica de nanopartículas metálicas e nanopartículas semicondutoras. Em metais, o nível de Fermi se encontra no centro da banda de condução (semi-preenchida), enquanto que, em semicondutores o nível de Fermi localiza-se entre a banda de valência e a banda de condução. Desse modo, efeitos de tamanho são percebidos primeiramente pelos elétrons de nanopartículas semicondutoras. Ou seja, com o mesmo tamanho, as nanopartículas metálicas ainda podem apresentar características de volume devido ao fato de que seus elétrons livres se encontram na região central da banda, onde a discretização dos níveis de energia eletrônica ainda não é notável (figura 2.10). É necessário, portanto, uma maior redução nas dimensões metálicas para que a modificação das propriedades eletrônicas, provenientes da discretização, seja mensurável [68].

## 2.5.2 Propriedades ópticas

Propriedades ópticas de nanopartículas metálicas se referem às características ou fenômenos apresentados quando se utiliza a luz como instrumento de teste em sistemas coloidais. A ressonância de plásmos de partículas metálicas é um resultado direto da interação da radiação eletromagnética com os elétrons [66].

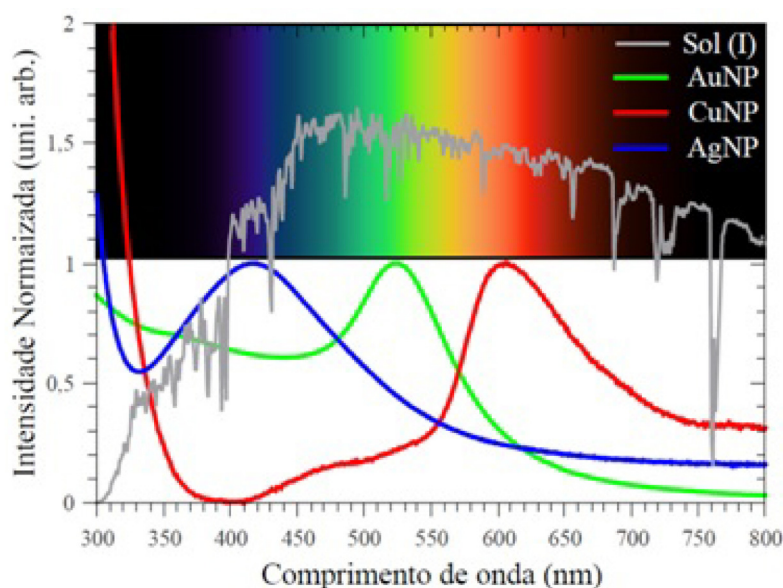
À medida que um feixe luminoso incide sobre uma partícula metálica, com dimensões muito menores que o comprimento de onda, os elétrons livres na superfície da mesma irão sofrer a ação do campo elétrico da onda transiente, de forma que os elétrons se direcionem em sentido contrário ao campo, figura 2.11. Dessa forma, com o deslocamento da onda

pela partícula metálica, o campo elétrico inverte sua direção alternadamente causando um movimento oscilatório dos elétrons. Essa oscilação ressonante é chamada de ressonância de plásmons de superfície (RPS) [11].



**Figura 2.11:** Representação esquemática da oscilação da nuvem eletrônica em esferas metálicas [11].

A ressonância de plásmons de superfície é uma das propriedades eletrônicas que, para os metais nobres como ouro, prata e cobre, em escala de nanômetros, se manifesta na região visível do espectro eletromagnético como apresentado na figura 2.12.



**Figura 2.12:** Intensidade normalizada do espectro de absorção de nanopartículas de metais nobres (Au, Ag e Cu) dispersos em água. Acima está uma representação do espectro de luz visível. Em cinza é mostrada a irradiância espectral do Sol vista da terra à 37 de inclinação [67].

### 2.5.3 Teoria de Mie – Seção de choque de extinção

Gustav Mie em 1908, tentando explicar a coloração de uma amostra de água contendo pequenas partículas de ouro, resolveu de forma plena as equações de Maxwell para uma partícula esférica submetida a um campo eletromagnético [69]. Será considerada como ponto de partida a expressão para a seção de choque de extinção (equação 2.1) apresentada



por Mie. Um caminho matemático, envolvendo funções de Bessel esféricas, é percorrido até a obtenção da expressão apresentada na equação [70, 71].

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \operatorname{Re}\{a_l + b_l\} \quad (2.1)$$

Na qual  $k = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_m}$ , com  $\lambda$  e  $\epsilon_m$  sendo, respectivamente, o comprimento de onda incidente e a constante dielétrica do meio onde a esfera está inserida. Os coeficientes  $a_l$  e  $b_l$ , chamados coeficientes de espalhamento, são dados em termos das funções esféricas de Bessel. Por questão de simplicidade, suas formas não serão explicitadas aqui, porém, vale ressaltar que esses têm dependência com o tamanho da esfera, com o índice de refração dessa e do meio, além do comprimento de onda da luz incidente.

O campo elétrico espalhado pela partícula esférica é descrito como uma combinação linear dos chamados modos normais eletromagnéticos. Os coeficientes de espalhamento ponderam a presença dos modos que constituem o padrão de radiação espalhada em torno da partícula. A equação 2.1 é exata e demanda de métodos computacionais para o cálculo dos termos de ordens superiores para a série. Entretanto, certas aproximações podem ser tomadas para a obtenção de resultados analíticos com considerável precisão. Por exemplo, considerando uma partícula esférica muito menor que o comprimento de onda incidente ( $R \ll \lambda$ )<sup>1</sup>, os primeiros termos para os coeficientes de espalhamento podem ser escritos como

$$a_1 = -i \frac{2x^3}{3} \left( \frac{y^2 - 1}{y^2 + 2} \right) + O(x^5) \quad (2.2)$$

$$b_1 = -i \frac{x^5}{45} (y^2 - 1) + O(x^7) \quad (2.3)$$

$$a_2 = -i \frac{x^5}{15} \left( \frac{y^2 - 1}{2y^2 + 3} \right) + O(x^7) \quad (2.4)$$

$$b_2 = O(x^7) \quad (2.5)$$

onde são definidos:

$$x = kR = \frac{2\pi}{\lambda} R \sqrt{\epsilon_m} \quad (2.6)$$

<sup>1</sup>Aproximação dipolar ou quase-estática. Seu regime de validade e a justificativa de sua escolha é apresentada na referência [71].

$$y = \sqrt{\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m}} \quad (2.7)$$

sendo  $\epsilon_p$  e  $\epsilon_m$  as constantes dielétricas da partícula e do meio, respectivamente.

Como  $R \ll \lambda$ , então,  $x \ll 1$  e com isso pode-se desprezar os coeficientes de ordem mais alta comparado à  $a_1$ . Assim, a equação 2.1 pode se reescrita na forma

$$C_{ext} = \frac{6\pi R^2}{x^2} Re \left\{ -i \frac{2x^3}{3} \left( \frac{y^2 - 1}{y^2 + 2} \right) \right\} \quad (2.8)$$

Utilizando a propriedade  $Re\{-iz\} = Im\{z\}$ , com  $z = \alpha + i\beta$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  reais, obtém-se o coeficiente de extinção na forma

$$C_{ext} = \frac{4\pi R^2}{x^2} Im \left\{ x^3 \left( \frac{y^2 - 1}{y^2 + 2} \right) \right\} \quad (2.9)$$

Agora, supondo que o meio no qual está inserida a partícula seja não absoritivo, seu índice de refração apresentará apenas parte real. Como  $n_m = \sqrt{\epsilon_m}$  então,  $x$  apresentará apenas parte real. Logo:

$$C_{ext} = 4x\pi R^2 Im \left\{ \frac{y^2 - 1}{y^2 + 2} \right\} \quad (2.10)$$

A seção de choque de extinção é definida como a razão entre a potência de luz extinta  $W_{ext}$  e a intensidade de luz incidente  $I_{inc}$ , sendo  $W_{ext}$  composta pela soma das potências absorvida  $W_{abs}$  e espalhada  $W_{esp}$ .

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_{inc}} = \frac{W_{abs} + W_{esp}}{I_{inc}} = C_{abs} + C_{esp} \quad (2.11)$$

Usualmente, define-se também uma grandeza adimensional chamada eficiência de extinção (equação 2.12), dada em função de  $G$ , que é a área da seção transversal da partícula perpendicular à direção do feixe incidente, no caso de uma esfera  $G = \pi R^2$ .

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{G} = \frac{C_{ext}}{\pi R^2} \quad (2.12)$$

Substituindo a equação 2.10 na equação 2.12, a eficiência de extinção pode ser escrita na forma,

$$Q_{ext} = 4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{y^2 - 1}{y^2 + 2} \right\} \quad (2.13)$$

e, utilizando as expressões para  $x$  e  $y$ , equações 2.6 e 2.7 respectivamente,

$$Q_{ext} = \frac{8\pi R}{\lambda} \sqrt{\epsilon_m} \operatorname{Im} \left\{ \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \right\}. \quad (2.14)$$

Devido ao fato do meio ser não absorvivo  $\epsilon_m$  deve ser real e, sendo definido  $\epsilon_p = \epsilon_1 + \epsilon_2$ ,

$$\operatorname{Im} \left\{ \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \right\} = \frac{3\epsilon_m \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_1^2} \quad (2.15)$$

com isso a equação 2.14 torna-se,

$$Q_{ext} = \frac{24\pi R}{\lambda} (\epsilon_m)^{\frac{3}{2}} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_1^2}. \quad (2.16)$$

Por outro lado, considerando a seção de choque de espalhamento proposta por Mie [69–71]

$$C_{esp} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \operatorname{Re} \{ |a_l|^2 + |b_l|^2 \} \quad (2.17)$$

e considerando as aproximações utilizadas até o momento, é possível obter a eficiência de espelhamento como sendo,

$$Q_{esp} = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{y^2 - 1}{y^2 + 2} \right|^2. \quad (2.18)$$

Fica claro que, para uma partícula esférica muito menor que o comprimento de onda ( $x \ll 1$ ), a contribuição do espalhamento para a extinção é muito pequena ( $\approx x^4$ ). Desse modo, a aproximação de que  $C_{ext} \approx C_{abs}$  é correta [71, 72].

#### 2.5.4 Ressonância de plásmons

A relação obtida na equação 2.16 descreve a eficiência de extinção de luz,  $Q_{ext}$ , para uma partícula esférica dentro do regime quase estático. Se a parte imaginária da constante dielétrica da partícula,  $\epsilon_2$ , for muito pequena ou fracamente dependente da frequência, a eficiência de extinção apresentará um máximo quando  $\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m$ . Essa equação é

chamada de condição de ressonância ou condição de Fröhlich [67], em que  $\epsilon_m$  é independente da frequência e  $\omega$  é a frequência para a qual ocorre a maximização da extinção.

Uma aproximação importante com relação ao espalhamento de luz pelas nanopartículas, o chamado espalhamento único, onde cada uma das NPs espalha apenas a luz proveniente do feixe incidente, sendo que este campo espalhado não interage com mais nenhuma outra NP. Esta aproximação, válida quando a concentração de NP na amostra é pequena e a separação entre elas é grande, permite que a seção de choque de extinção total da amostra seja aproximada por uma simples soma algébrica sobre a contribuição de cada NP isolada. Desse modo, o coeficiente de extinção resulta em

$$\alpha = NC_{ext} = \frac{18\pi NV}{\lambda} (\epsilon_m)^{\frac{3}{2}} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_1^2} \quad (2.19)$$

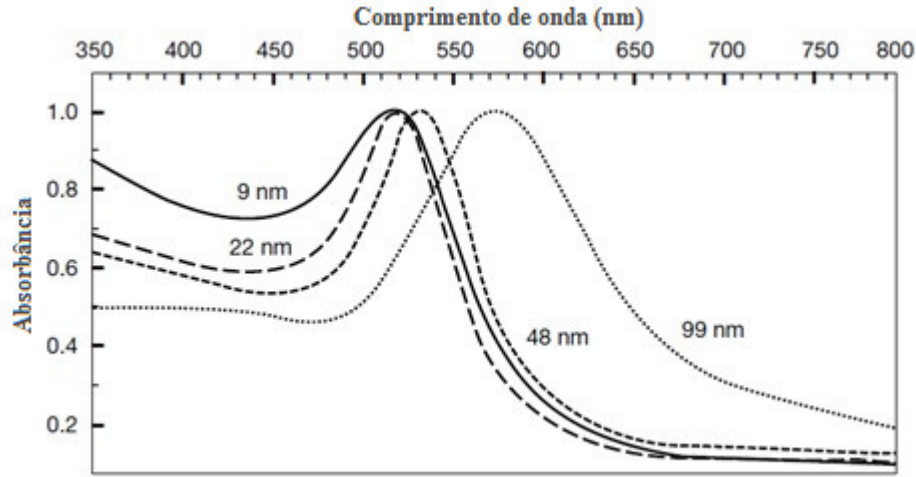
com  $N$  sendo o número de NPs metálicas por unidade de volume. Defini-se, então, a grandeza adimensional Absorbância gerada pelas NPs metálicas.

$$A = -\alpha L = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (2.20)$$

na qual  $\alpha$  e  $I_0$  são o coeficiente de absorção e a intensidade do feixe incidente, respectivamente.

A equação 2.19 depende linearmente do volume da NP esférica, a qual afetaria somente o valor para absorvância. Porém, verifica-se experimentalmente que o formato do espectro de Absorbância apresenta uma dependência com o tamanho das partículas. A explicação para isso está no fato de que a equação 2.19 é válida apenas para a aproximação dipolar ( $R \ll \lambda$ ), onde, segundo a teoria de Mie, o campo eletromagnético pode ser descrito como uma combinação linear dos modos normais, levando também a uma expansão multipolar da seção de choque de extinção. Portanto, para NPs de tamanho maiores, modos de ordens elevadas passam a contribuir mais efetivamente para o efeito de RPS, ou seja, a equação 2.19 passaria a conter mais termos com dependência explícita do raio da partícula.

Conforme o tamanho da NP metálica aumenta, o campo elétrico deixa de polarizar a nuvem eletrônica de forma homogênea, gerando a excitação de outros modos multipolares. Como a ressonância desses modos ocorre em comprimentos de onda maiores [11], espera-se um deslocamento para o vermelho e um alargamento da Banda de Absorção, figura 2.13.



**Figura 2.13:** Representação do deslocamento da banda de absorção de nanopartículas esféricas de ouro para diâmetros diferentes [11].

Além disso, a teoria de Drude para o elétron livre também pode ser considerada para explicar as características da banda de absorção de plásmons [22]. De acordo com Drude, a função dielétrica do material que constitui a partícula metálica submetida a um campo elétrico pode ser expressa por:

$$\epsilon(\omega) = 1 + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 - i\omega\tau)}, \quad (2.21)$$

onde  $\tau$  é o tempo de relaxação eletrônica (tempo que o elétron demora para retornar ao estado original) e  $\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}\right)^{(1/2)}$  é a frequência de oscilação de plasma, com  $N$ ,  $e$ , e  $m$  sendo o número, a carga e a massa do elétron, respectivamente. Segundo Kreibig [73] e Doyle [74], para uma partícula esférica com dimensão muito menor que o caminho livre médio dos elétrons no metal em bulk, as colisões dos elétrons da camada de condução com a superfície da partícula se tornam importantes no processo de relaxação. Assim, o caminho livre médio se restringe ao diâmetro da partícula e o tempo de relaxação fica expresso pelo tempo de colisão,

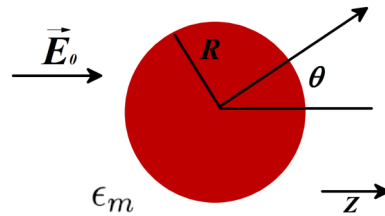
$$\tau_c = \frac{2R}{\nu_f}, \quad (2.22)$$

onde  $\nu_f$  é a velocidade de Fermi ( $\approx 1,39 \times 10^8 \text{ cm/s}$ ). As equações 2.21 e 2.22 mostram a dependência do coeficiente de extinção ( $\alpha$ ) com o tamanho da partícula  $2R$ . Sendo a largura da banda de absorção na região de meia altura dada por  $\Delta\omega_{1/2} = 1/\tau_c$  [22] então,

$$2R = \frac{\nu_f}{\Delta\omega_{1/2}}. \quad (2.23)$$

A equação 2.23 possibilita que seja estimado o diâmetro das NPs metálicas esféricas a partir da largura a meia altura da banda de absorção de plásmons.

A teoria de Mie também fornece expressões para a obtenção do campo elétrico em torno da partícula esférica. Essas expressões são válidas apenas na região de campo distante, isto é, região muito afastada da partícula. Entretanto, pode-se obter uma expressão simples para o campo elétrico utilizando argumentos eletrostáticos. Devido às dimensões da partícula ser muito menor que o comprimento de onda da luz incidente, o campo eletromagnético sentido pela mesma pode ser considerado uniforme em todo o seu volume. Considerando, então, o problema de uma esfera imersa em um campo elétrico uniforme e estático  $\vec{E} = E_0 \hat{z}$ , figura 2.14. Assim, o potencial elétrico no interior,  $\Phi_{int}$ , e exterior,  $\Phi_{ext}$ , da esfera pode ser obtido através da resolução da equação de Laplace [71].



**Figura 2.14:** Esfera homogênea em um campo elétrico estático.

Dadas as condições de contorno em  $r = R$ ,

$$\Phi_{int} = \Phi_{ext}, \quad (2.24)$$

$$\epsilon_p \frac{\partial \Phi_{int}}{\partial r} = \epsilon_m \frac{\partial \Phi_{ext}}{\partial r}, \quad (2.25)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Phi_{ext} = -E_0 z = -E_0 \cos \theta, \quad (2.26)$$

onde  $r$  é a distância até o centro da esfera. A equação 2.26 relaciona-se ao fato de que, para distâncias muito afastadas da esfera, o campo elétrico externo, dado por  $\vec{E} = \nabla \Phi_{ext}$ , deve ser igual ao campo elétrico uniforme aplicado,  $E_0$ , já que a influência da partícula nessa região é desprezível. A solução geral da equação de Laplace em coordenadas esféricas para problemas com simetria azimutal é dada por

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left( A_l r^l + \frac{B_l}{r^{l+1}} \right) P_l(\cos \theta), \quad (2.27)$$

onde  $A_l$  e  $B_l$  são coeficientes a ser determinados e  $P_l(\cos \theta)$  são os polinômios de Legendre. Utilizando as condições de contorno para os campos eletromagnéticos e garantindo que o potencial se mantenha finito,

$$\Phi_{int} = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} E_0 r \cos \theta, \quad (2.28)$$

$$\Phi_{ext} = -E_0 r \cos \theta + E_0 R^3 \left( \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \right) \frac{\cos \theta}{r^2}. \quad (2.29)$$

Através da relação  $\vec{E} = \nabla \Phi$ , obtêm-se as expressões para os campos:

$$\vec{E}_{int} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} E_0 \hat{z}. \quad (2.30)$$

$$\vec{E}_{ext} = E_0 \hat{z} + \frac{p}{4\pi r^3} \left( 2 \cos \theta \hat{r} + \sin \theta \hat{\theta} \right). \quad (2.31)$$

O segundo termo da equação 2.31 é o campo elétrico produzido por um dipolo elétrico ideal localizado na origem do sistema de coordenadas, cuja magnitude do momento de dipolo,  $p$ , é dada por,

$$p = 4\pi\epsilon_0 + E_0 R^3 \left( \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \right). \quad (2.32)$$

Portanto, o campo elétrico externo resultante em torno de uma esfera imersa em um campo inicialmente uniforme e estático é composto pela superposição deste e de um campo dipolar estático. Em resumo, é usual referir-se à aproximação de partícula muito pequena como aproximação dipolar ou quase-estática. Para frequências ópticas, o regime de validade desta aproximação corresponde, em geral, a nanopartículas com até poucas dezenas de nanômetros de diâmetro. Utilizando  $\epsilon_p = \epsilon_1 + \epsilon_2$  na equação 2.32, facilmente percebe-se que o campo elétrico externo dado pela equação 2.31 apresenta o mesmo denominador que a eficiência de extinção de luz,  $Q_{ext}$ , apresentada na equação 2.16. Assim, o perfil de campo será amplificado nesta mesma condição de ressonância,  $\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m$ , ou seja, a partícula esférica atua como uma antena dipolar.

A origem física para esta amplificação, tanto na extinção de luz como no campo local em torno da partícula metálica, está na oscilação coletiva e coerente dos elétrons livres da banda de condução. Tais elétrons absorvem energia do campo eletromagnético de forma diferenciada em relação aos elétrons de valência. O deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo positivo cria uma densidade de carga na superfície da partícula que,

por sua vez, cria uma força restauradora também auxiliando na movimentação dos elétrons resultando em uma banda de ressonância. A criação desta densidade de carga na superfície (no interior, a densidade de carga permanece nula) é o motivo pelo qual essa oscilação eletrônica é comumente denominada Ressonância de Plásmons de Superfície [11, 70].

### 2.5.5 Luminescência acoplada aos plásmons

Após apresentada a teoria que descreve o surgimento do efeito de ressonância plasmônica, torna-se interessante também analisar alguns aspectos relacionados à influência do efeito de RPS sobre as espécies opticamente ativas.

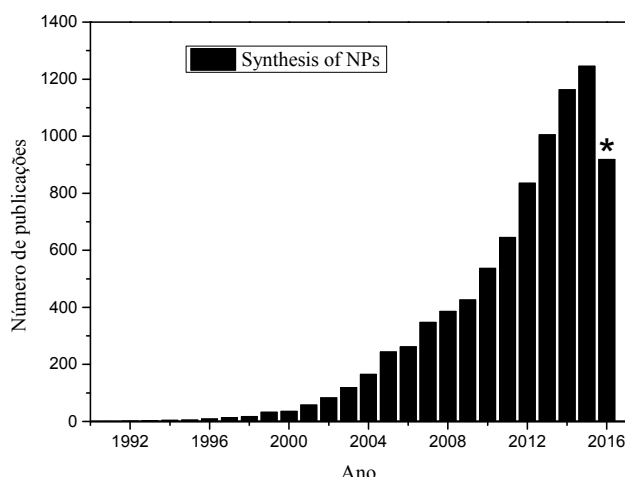
As interações entre os elétrons plasmônicos de NPs metálicas e os centros luminescentes de alguns materiais dão origem à chamada luminescência acoplada aos plásmons [75]. Essas interações têm sido utilizadas para aumentar ou diminuir a intensidade de emissão de materiais luminescentes. Porém, é difícil prever se uma nanoestrutura metálica acarretará aumento ou diminuição da intensidade de emissão. A física por trás desses processos, apesar de complexa, pode ser descrita pela eletrodinâmica clássica, equações de Maxwell e teoria de Mie [75]. De uma forma geral, consideram-se duas formas de interação entre as NPs metálicas e os centros emissores podendo influenciar a intensidade de emissão.

A primeira considera a forte interação da luz incidente com as nanoestruturas metálicas em condições ressonantes. Como dito anteriormente, nessa condição de ressonância, quando exposta à luz, a partícula metálica gera um aumento no campo local ao seu redor, intensificando a excitação dos centros luminescentes próximos à NP metálica, podendo promover um aumento no rendimento quântico da emissão [76]. A segunda considera processos de transferência de energia direta entre os centros emissores e as NPs metálicas [75]. Em ambos os casos, a distância entre as NPs metálicas e os centros emissores é o fator que pode determinar se ocorrerá aumento ou redução da intensidade de emissão. Para que um aumento seja percebido, um número considerável de centros emissores deve estar posicionado próximo as nanopartículas, porém, há um limite para essa proximidade; se essa distância for muito pequena o processo de transferência de energia do centro emissor para a partícula metálica torna-se mais efetivo, reduzindo assim a emissão. Essa distância crítica em geral é da ordem de 6 nm, distância característica para ocorrência do mecanismo de transferência de Forster [75].

### 2.5.6 Métodos de obtenção de nanopartículas

Como discutido anteriormente, as propriedades ópticas de nanopartículas metálicas dependem diretamente de seu tamanho. A diversa gama de aplicações dessas nanopartículas fez com que, nos últimos anos, o número de pesquisas com foco no desenvolvimento e no aprimoramento de novas técnicas de produção de NPs crescesse quase que exponencialmente (figura 2.15).

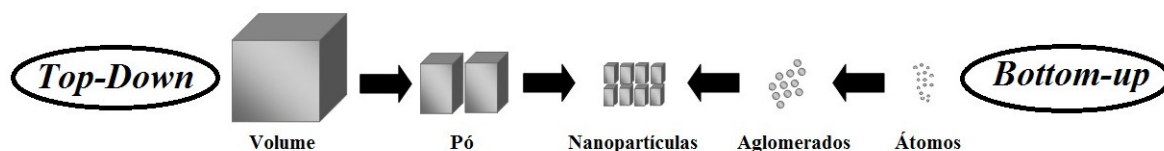




**Figura 2.15:** Representação do número de artigos publicados no período de 1990-2016 de acordo com o Scopus® contendo o termo "synthesis of nanoparticles" como palavra chave. O asterisco indica que o resultado é parcial (janeiro-agosto 2016).

Geralmente, os métodos usados para preparação de nanopartículas são divididos em duas categorias: *Top-down* ou *Bottom-up*.

Os métodos *Top-down* partem de materiais em bulk que, então, são reduzidos para dimensões nanométricas. Esses métodos, em geral, envolvem processos mecânicos e de altas energias. Já os métodos *Bottom-up* partem de átomos ou moléculas e que por meio de processos químicos ou biológicos aumentam suas dimensões para ordem nanométricas, figura 2.16 [10].

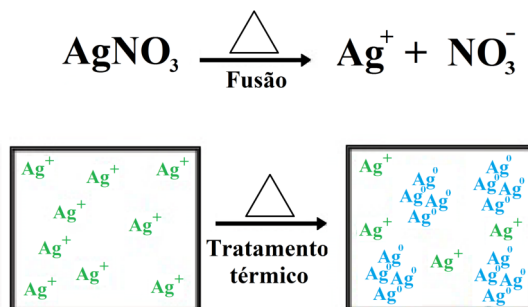


**Figura 2.16:** Representação ilustrativa dos conceitos de Top-down e Bottom-up [77].

Neste trabalho foi empregada a técnica de tratamento térmico para nucleação e crescimento de nanopartículas (*Bottom-up*) em vidros dopados com prata. O desenvolvimento deste processo é fundamental para o controle das dimensões e da distribuição de tamanhos das NPs. Assim sendo, é preciso determinar condições necessárias para que ocorra, simultaneamente, a formação das NPs com as características desejadas e a preservação da qualidade óptica do sistema, evitando que ocorra cristalização de elementos da matriz hospedeira.

No processo de tratamento térmico, a nucleação depende da energia de ativação (temperatura na qual é realizado o tratamento), do tempo de duração do tratamento e por fim, de características da matriz hospedeira com relação a difusão dos íons metálicos. Como mencionado, a prata apresenta grande mobilidade quando inserida em matrizes vítreas podendo gerar uma grande dispersão de tamanhos de NPs e até mesmo a formação

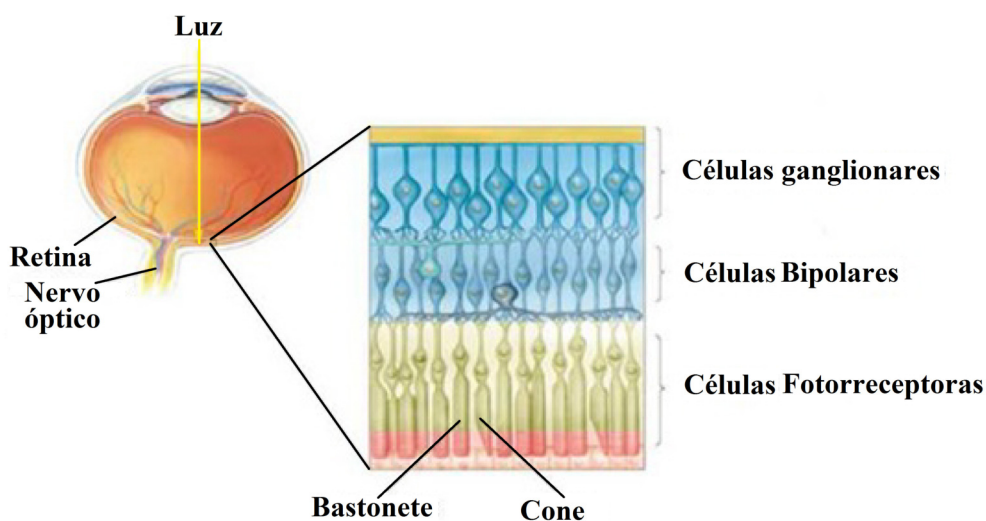
de agregados [24]. A figura 2.17 ilustra de forma esquemática o processo de nucleação de nanopartículas de prata a partir do precursor  $AgNO_3$ , utilizado neste trabalho.



**Figura 2.17:** Representação esquemática para o processo de nucleação de AgNPs por meio de tratamento térmico, a partir do precursor  $AgNO_3$  [78].

## 2.6 Luz branca

Para o entendimento de geração de luz branca é importante o entendimento de como se dá a diferenciação de cores pelo olho humano. O conceito de percepção e de formação de cores ganha lugar na discussão científica em meados do século *XIX* com o entendimento de que, uma vez que a luz chega aos olhos, existem duas classes de fotorreceptores responsáveis pela percepção visual: os bastonetes (responsáveis pela visão noturna, com pouca participação na visão de cores) e os cones (responsáveis pela visão diurna e de fundamental importância na percepção de cores) (figura 2.18). O que diferencia as respostas entre esses é a molécula pigmentada que compõe cada um: rodopsina (para bastonetes) e opsina (para cones) [79, 80].



**Figura 2.18:** Células da retina responsáveis pela percepção visual [79].

Os cones são classificados em três categorias dependendo da região do espectro com maior probabilidade de excitar seu fotopigmento, são eles:

- Cone S: cujo pigmento é mais sensível a comprimentos de onda menores, com máxima sensibilidade em torno de 437 nm;
- Cone M: cujo pigmento é mais sensível a comprimentos de onda médios, com máxima sensibilidade em torno de 533 nm;
- Cone L: cujo pigmento é mais sensível a comprimentos de onda maiores, com máxima sensibilidade em torno de 564 nm;

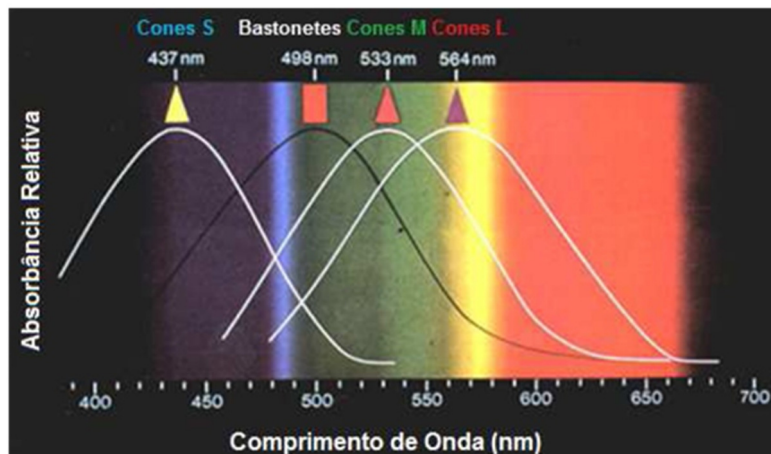


Figura 2.19: Curvas de absorção espectral dos quatro tipos de fotorreceptores presentes na retina humana [79].

Além disso, a visão pode ser dividida em três diferentes regimes dependendo da iluminação ambiente, regime de visão fotópica, escotópica e mesópica [80]. A visão escotópica está relacionada à visão humana em ambientes com baixo nível de luz (por exemplo, à noite) quando a visão é mediada pelos bastonetes. Já a visão fotópica está relacionada à visão humana para ambientes com alto nível de iluminação (por exemplo, durante a luz do dia), sendo esta mediada pelos cones. E por fim, a visão mesópica está relacionada aos níveis de luz entre os dois primeiros regimes. A figura 2.20 apresenta os três regimes juntamente com os receptores predominantes em cada um.

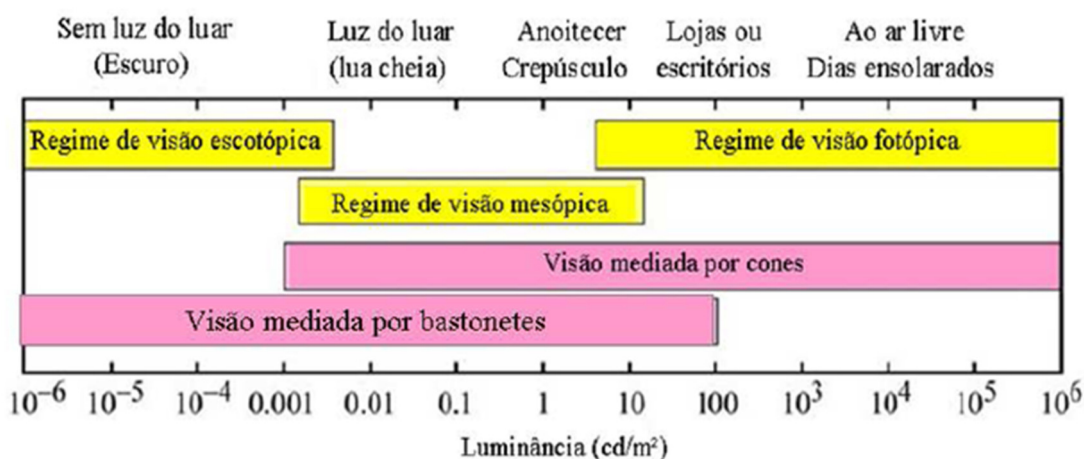
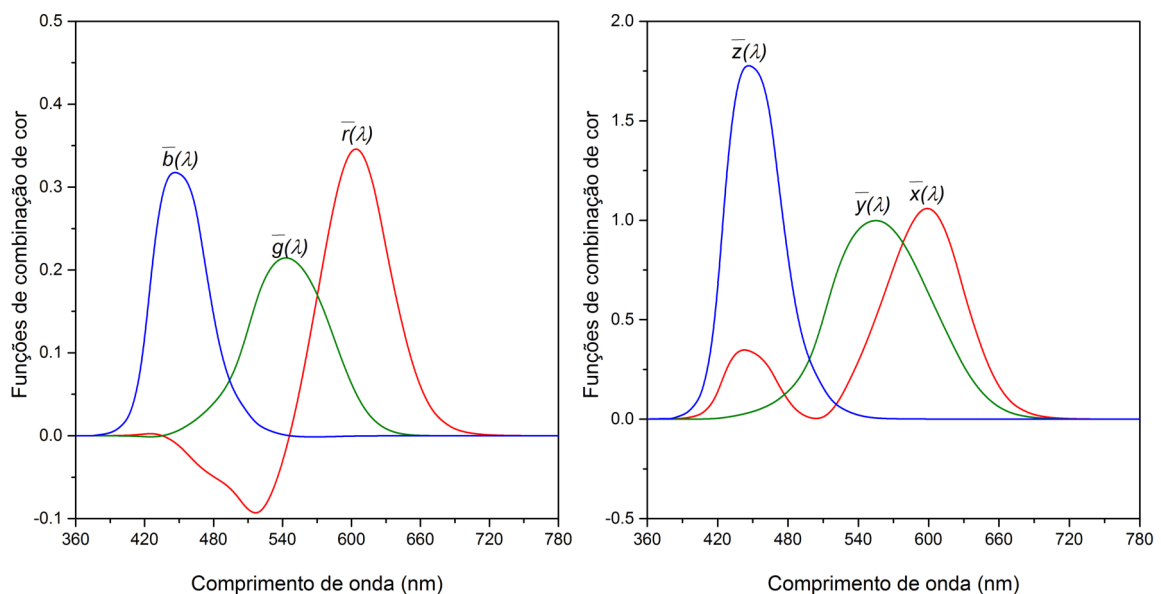


Figura 2.20: Regimes de visão e seus respectivos receptores [80].

### 2.6.1 Diagrama de cromaticidade

Como visto, a percepção de cores corresponde a um processo sensorial produzido pelo cérebro logo após a captação de luz pelo olho e que depende fortemente das condições de iluminação ambiente. Assim, com o intuito de padronizar as medidas de cores a Comissão Internacional de Iluminação (CIE – *Comission Internationale de l'Eclairage*) elaborou um diagrama onde a determinação de uma cor é feita a partir de combinações de três cores primárias, vermelho, verde e azul (CIE RGB – *Red, Green, Blue*), sendo que a proporção de cada uma é obtida por meio de funções de combinação de cores (*color matching functions*) apresentadas na figura 2.21.

O CIE detectou que algumas combinações de cores no sistema RGB (vermelho a 700 nm, verde a 546 nm e azul a 436 nm) não eram detectadas pelo olho humano, sendo assim, necessárias algumas modificações nas proporções de intensidade dessas funções. Porém, essas novas proporções podem assumir valores negativos fazendo com que dispositivos emissores de luz, baseados em combinações RGB, não fossem capazes de produzir todas as cores do espectro visível. Devido a esse problema, em 1931 a CIE resolveu adotar um novo modelo de representação padrão  $X, Y, Z$ , cujas cores primárias não correspondem a cores visíveis, mas suas componentes de cor são positivas (valores de tri-estímulos positivos) sendo possível então reproduzir todos os comprimentos de ondas de luz visível (figura 2.21) [81].



**Figura 2.21:** Funções de combinação de cores CIE RGB e CIE XYZ [81].

Para uma dada densidade de potência espectral  $P(\lambda)$ , o grau de excitação necessário para combinar uma cor de  $P(\lambda)$  será dado por:

$$X = k \int_{\lambda} \bar{x}(\lambda) P(\lambda) d\lambda, \quad (2.33)$$

$$Y = k \int_{\lambda} \bar{y}(\lambda) P(\lambda) d\lambda, \quad (2.34)$$

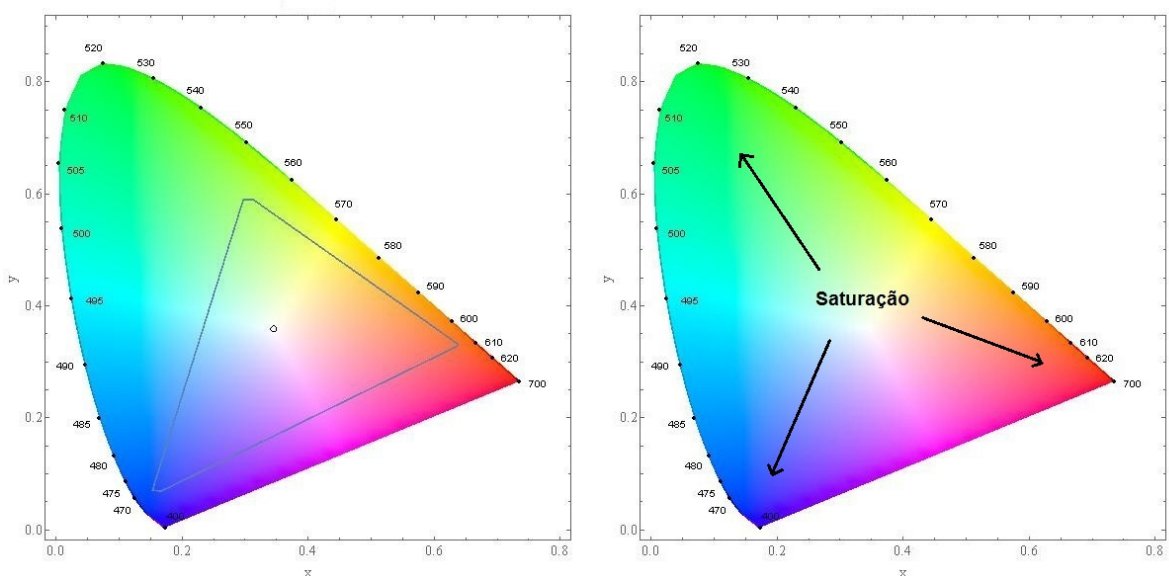
$$Z = k \int_{\lambda} \bar{z}(\lambda) P(\lambda) d\lambda. \quad (2.35)$$

Onde  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  são os valores tri-estímulos que fornecem a potência de cada uma das três cores primárias necessárias para combinação de uma cor  $P(\lambda)$  e  $k$  é uma constante ( $683 \text{ lm/W}$ ) para a obtenção de valores absolutos de tri-estímulos em unidades de  $\text{cd/m}^2$ . Assim, é definido o diagrama de cromaticidade  $(x, y)$  CIE 1931 (figura 2.22) onde as coordenadas de tricromaticidade são obtidas a partir das relações abaixo.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad (2.36)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad (2.37)$$

$$z = 1 - x - y. \quad (2.38)$$



**Figura 2.22:** Diagrama de cromaticidade CIE 1931.

O triângulo dentro do diagrama é denominado "*Gamut*" e seus vértices estão situados exatamente no ponto espectral das cores primárias, vermelho, verde, e azul. Já o ponto

central indica as coordenadas de cor branca, que pode ser obtido para valores iguais de  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Propriedades de cor como matiz, saturação e brilho estão presentes no diagrama de cromaticidade. O matiz é um atributo referente à percepção de cor, no caso de uma fonte monocromática refere-se ao seu comprimento de onda, no caso de fontes baseadas em mistura de cores ele está relacionado com o comprimento de onda predominante. A saturação diz respeito à pureza colorimétrica, também chamada de "tonalidade", ela descreve a proporção de luz branca misturada com o comprimento de onda dominante. O brilho diz respeito à intensidade de luz (luminância) percebida em um estímulo visual.

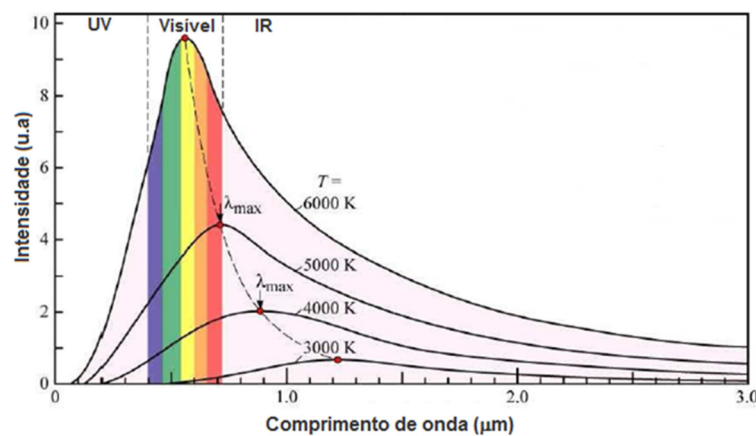
### 2.6.2 Temperatura e índice de reprodução de cor

As coordenadas  $x$  e  $y$  do diagrama de cromaticidade vêm, desde sua concepção, sendo utilizadas como valores de padronização de cores. Alguns pontos foram aprimorados, alguns valores foram refinados, porém, o fundamento do diagrama se manteve [5, 79]. Entretanto, para classificação de dispositivos emissores de luz branca, além das coordenadas de cromaticidade, também são utilizados parâmetros como temperatura de correlação de cor (*CCT- Correlated Colour Temperature*) e índice de reprodução de cor (*CRI- Color Rendering Index*).

Temperatura de correlação de cor é o parâmetro que compara a emissão analisada com o espectro de radiação de corpo negro (figura 2.23) [81],

$$I(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5} \left[ e^{\left( \frac{C_2}{\lambda T} \right)} - 1 \right]^{-1}, \quad (2.39)$$

onde  $C_1 = 3,748 \times 10^{-16} \text{Wm}^2$  e  $C_2 = 1,434 \times 10^{-2} \text{mK}$ .



**Figura 2.23:** Distribuição espectral da radiação de corpo negro para diferentes temperaturas [80].

Na prática, *CCT* é apenas significativo para fontes de luz que apresentam emissão próxima a radiação de um corpo negro, isto é, aquelas em uma linha de coloração que vai do vermelho ao centro do diagrama, região de luz branca, passando pelo laranja e pelo

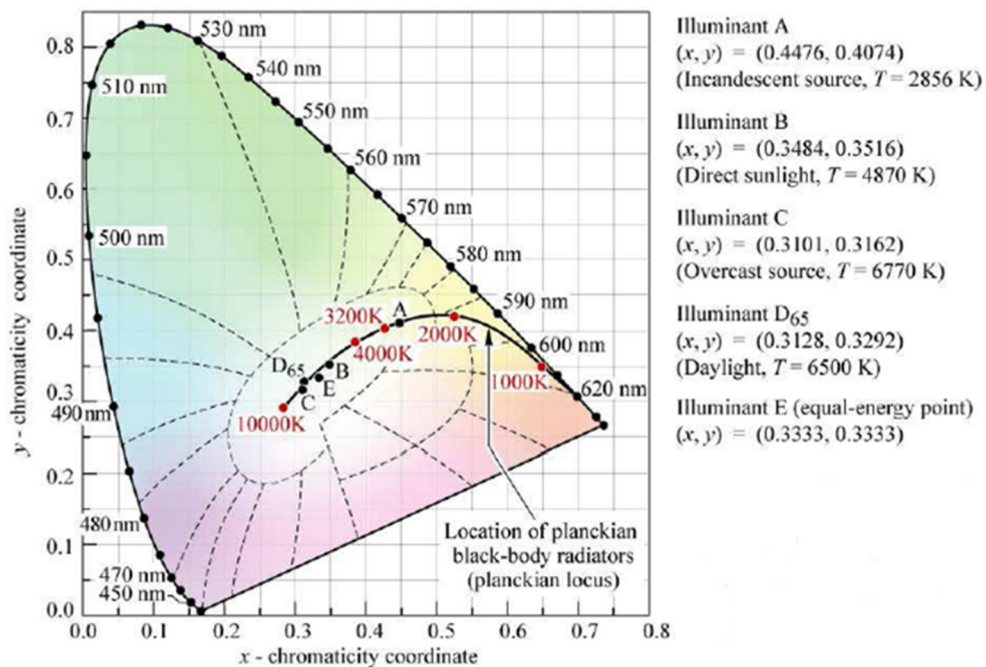


amarelo. Dessa forma, não faz sentido falar de a temperatura de cor para luz verde ou luz roxa, por exemplo.

A determinação da  $CCT$  pode ser feita usando as coordenadas de cromaticidade segundo um polinômio de grau três proposto por McCamy em 1992 [82],

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823,3n + 5520,33, \quad (2.40)$$

onde  $n = ((x - 0,3320))/((y - 0,1858))$ . A localização da radiação de corpo negro no diagrama de cromaticidade  $(x, y)$  é sistematizada na figura 2.24. Também estão mostrados, na figura, a localização de várias fontes de luz branca padronizadas pela CIE (Illuminant A, B, C, D65, E).



**Figura 2.24:** Indicação de coordenadas de cromaticidade para radiação de corpo negro em diferentes temperaturas e coordenadas para algumas fontes de luz branca padronizadas pelo CIE [83].

Outra importante característica de uma fonte de luz branca é a habilidade de mostrar (reproduzir) a verdadeira cor dos objetos, essa habilidade é medida em termos do índice de reprodução da cor  $CRI$ , o qual é normalizado de 0 a 100 [5, 81]. O CIE propôs o primeiro método para cálculo de  $CRI$  em 1964 e esse foi atualizado em 1965 [81]. O método consiste na comparação da habilidade de reprodução de cor de quatorze amostras padronizadas pelo CIE sob iluminação de uma fonte de luz teste e uma fonte de luz referência. O cálculo é feito segundo as etapas abaixo:

- I - Calcula-se a temperatura de correlação de cor ( $CCT$ ) para o espectro de emissão da fonte de luz a ser testada.
- II - Determina-se o espectro de radiação de corpo negro para a temperatura  $CCT$  calculada na primeira etapa, esse espectro é usado como fonte de referência.

- III - Ambos os espectros, teste e referência, devem ser normalizados pela refletância das quatorze amostras de cor padrão CIE, e então, calculados os respectivos valores tri-estímulos ( $XYZ$ ) do diagrama CIE1931.
- IV - A partir dos valores tri-estímulos, determina-se as coordenadas ( $u, v$ ) do diagrama CIE 1960.
- V - Devido ao efeito de adaptação cromática do olho humano, realiza-se uma transformação de von Kries para as coordenadas ( $u, v$ ) do espectro da fonte de luz teste.
- VI - A partir dos valores de ( $u, v$ ), calcula-se a diferença de cor  $\Delta E_i$  entre a fonte de luz teste e a fonte referência para cada amostra padrão de cor.
- VII - Por fim, calcula-se os índices de reprodução de cada amostra padrão de cor  $R_i$  e o valor final de  $CRI$  é determinado pelo valor médio dos  $R_i$ . Os valores de  $CRI$  variam de 0 a 100, sendo que, valores mais próximos de 100 correspondem à reprodução de cor real.

O fluxograma abaixo, figura 2.25, apresenta de forma resumida as etapas adotadas para o cálculo do CRI. Uma descrição detalhada sobre os cálculos é apresentada na referência [81].

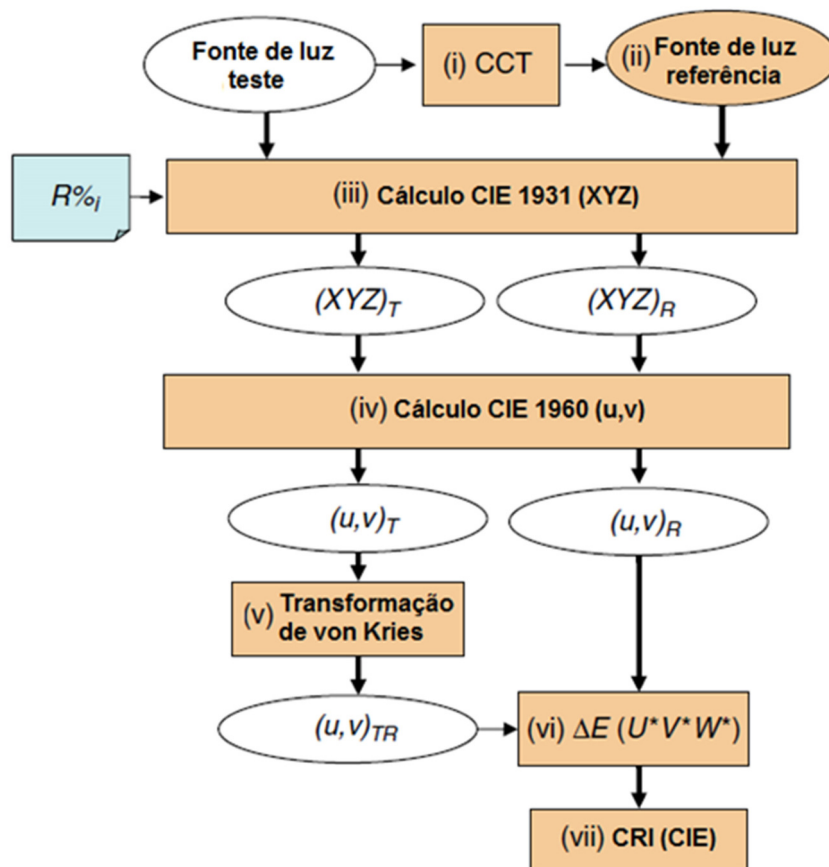


Figura 2.25: Fluxograma para cálculo de CRI proposto pelo CIE [81].



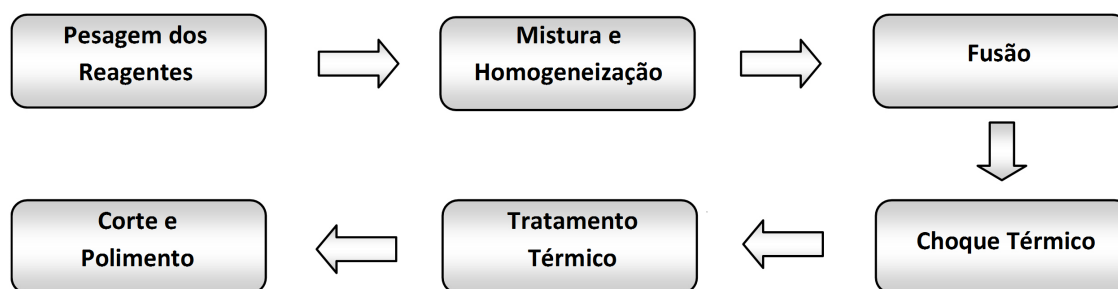
## Materiais e métodos

Neste capítulo serão apresentados os métodos utilizados para a produção e preparação das amostras e os processos de tratamento térmico utilizados para a nucleação e crescimento de partículas de Ag

### 3.1 Método de preparação

As amostras estudadas neste trabalho, vidros Cálcio Boroaluminato (CaBAL), foram produzidas em colaboração com o Laboratório de Espectroscopia Ótica e Fototérmica (LEOF) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA – Campus Imperatriz). Como precursores foram utilizados reagentes analíticos do fabricante SIGMA-ALDRICH com grau de pureza igual ou superior a 99%.

A figura 3.1 apresenta as etapas do processo de produção e de preparação das amostras adotados.



**Figura 3.1:** Etapas dos processos de produção e preparação das amostras CaBAL.

Os reagentes foram pesados em uma balança analítica com precisão de 0,01 mg de forma a se obter uma amostra final de 7 gramas, em seguida foram misturados e homogeneizados utilizando um almofariz de Ágata. A composição adotada segue a relação,

$$[25 - (x + y)] CaO - 15Al_2O_3 - 50B_2O_3 - 10CaF_2 : xAgNO_3 - yEu_2O_3 \quad (3.1)$$

na qual, os valores na frente de cada reagente representam suas respectivas porcentagem em massa e  $x$  e  $y$  representam as porcentagens dos dopantes, cuja soma corresponde a quantidade reduzida de  $CaO$ .

No processo de fusão, as misturas dos reagentes foram acondicionadas em um cadinho de platina dentro de um forno resistivo com atmosfera não controlada (Ar). A temperatura do forno foi elevada até a temperatura de fusão da mistura (1200 °C) e mantida assim por duas horas, em seguida o fundido foi vertido em um molde de aço inox preaquecido em 500 °C, etapa onde ocorre o choque térmico responsável pela vitrificação do material. Logo após essa etapa, as amostras foram tratadas termicamente por um período de quatro horas em 550 °C para eliminar tensões mecânicas geradas no processo. Por fim, as amostras foram cortadas em fatias com aproximadamente 2 mm de espessura as quais tiveram ambas as faces polidas.

Para o presente trabalho foram preparados dois conjuntos de amostra. O primeiro, denominado grupo 1, foi preparado mantendo-se fixa a concentração em 0,5% em massa de  $Eu_2O_3$  e variando a concentração de  $AgNO_3$  de 0,5 – 5,0%, também em massa. As composições das amostras desse grupo estão apresentadas na tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Composição em percentual de peso e percentual de mol para as amostras do grupo 1.

Grupo 1	CaO		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaF <sub>2</sub>		AgNO <sub>3</sub>		Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	%massa	%mol	%massa	%mol	%massa	%mol	%massa	%mol	%massa	%mol	%massa	%mol
<b>BASE</b>	25,00	30,98	15,00	10,22	50,00	49,90	10,00	8,90	-	-	-	-
<b>0Ag-0,5Eu</b>	24,50	30,52	15,00	10,28	50,00	50,16	10,00	8,95	-	-	0,50	0,10
<b>0,5Ag-0,5Eu</b>	24,00	30,02	15,00	10,32	50,00	50,37	10,00	8,98	0,50	0,21	0,50	0,10
<b>1,0Ag-0,5Eu</b>	23,50	29,52	15,00	10,36	50,00	50,59	10,00	9,02	1,00	0,41	0,50	0,10
<b>3,0Ag-0,5Eu</b>	21,50	27,47	15,00	10,54	50,00	51,45	10,00	9,18	3,00	1,27	0,50	0,10
<b>3,0Ag-0,0Eu</b>	22,00	27,96	15,00	10,48	50,00	51,18	10,00	9,13	3,00	1,26	-	-
<b>5,0Ag-0,5Eu</b>	19,50	25,35	15,00	10,72	50,00	52,35	10,00	9,35	5,00	2,15	0,50	0,10

O objetivo da preparação dessa série de amostras foi encontrar uma melhor concentração de  $AgNO_3$  na composição para o qual fossem obtidos vidros com boa qualidade óptica e que, após o tratamento térmico para nucleação, descrito na próxima seção, apresentassem indícios de formação de nanopartículas de prata (AgNPs). A partir da mudança de cor após a etapa de tratamento térmico e dos resultados de absorção óptica das amostras do grupo 1, verificou-se que a amostra com concentração de 3,0% em massa de  $AgNO_3$  apresentou uma melhor resposta quanto a formação de nanopartículas. Com isso, foi preparado o segundo conjunto de amostras, denominado grupo 2, para o qual foi mantida fixa a concentração de  $AgNO_3$  em 3,0% em massa e variou-se a concentração de  $Eu_2O_3$  de 0,0 a 5,0%. As composições das amostras desse grupo estão apresentadas na tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Composição em percentual de peso e percentual de mol para as amostras do grupo 2.

Grupo 2	CaO		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaF <sub>2</sub>		AgNO <sub>3</sub>		Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	%massa	%mol	%massa	%mol	%massa	%mol	%massa	%mol	%massa	%mol	%massa	%mol
<b>BASE</b>	25,00	30,98	15,00	10,22	50,00	49,90	10,00	8,90	-	-	-	-
<b>3,0Ag-1,0Eu</b>	21,00	26,97	15,00	10,60	50,00	51,73	10,00	9,23	3,00	1,27	1,00	0,20
<b>3,0Ag-2,5Eu</b>	19,50	25,46	15,00	10,77	50,00	52,58	10,00	9,38	3,00	1,29	2,50	0,52
<b>3,0Ag-5,0Eu</b>	17,00	22,82	15,00	11,07	50,00	54,06	10,00	9,64	3,00	1,33	5,00	1,07

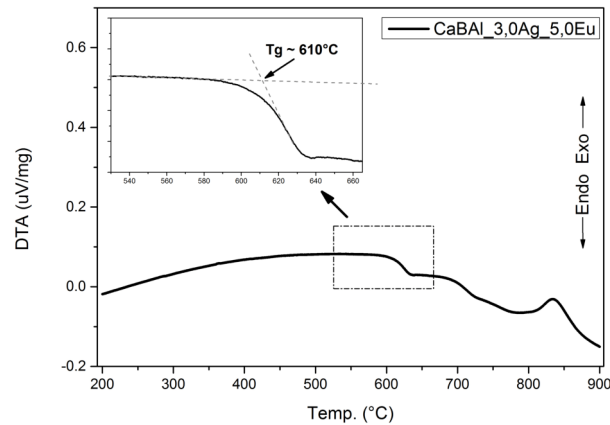
### 3.2 Tratamento térmico para nucleação de AgNPs

Nos últimos anos vêm sendo desenvolvidos diversos métodos ou rotas de preparação de nanopartículas (NPs) metálicas, esses métodos são normalmente divididos em dois grandes grupos, *Top-down* e *Bottom-up* [10, 77]. Para o presente trabalho o método utilizado foi o de tratamento térmico, que se enquadra no grupo de métodos *Bottom-up*.

Depois de realizadas as etapas de corte e polimento, uma fatia de cada amostra foi separada para servir como referência, essas serão mencionadas daqui para frente como amostras não tratadas. Porém, vale lembrar que todas as amostras passaram por um tratamento térmico prévio (4 horas) para a eliminação de tensões geradas no processo de produção, como citado anteriormente, mas esse tratamento não é levado em consideração no controle de nucleação de NPs.

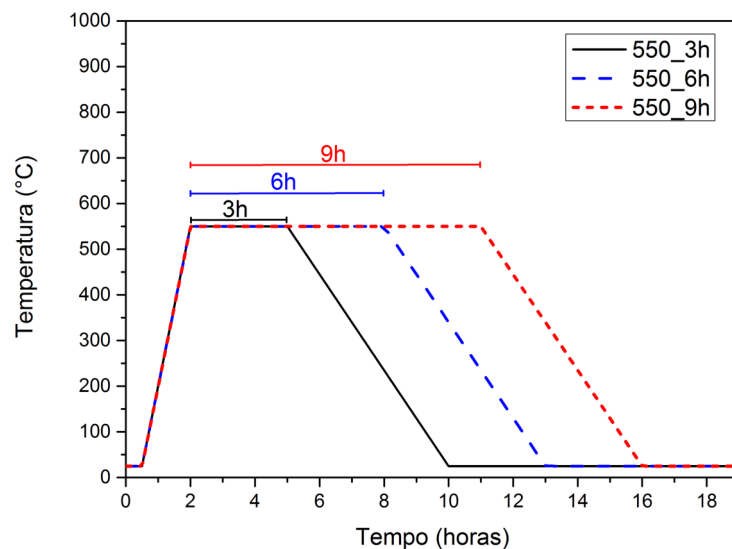
Para o processo de nucleação é de extrema importância encontrar condições nas quais ocorra, simultaneamente, a formação das NPs e a preservação da qualidade óptica, além de evitar a cristalização da matriz hospedeira. Em geral, na literatura, é reportada a utilização da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) como referência para a escolha da temperatura de tratamento a ser utilizada no processo de nucleação de NPs metálicas [84–86]. Porém, é importante levar em consideração o fato de que, para algumas matrizes vítreas, o tratamento térmico pode induzir mobilidade e relaxação estrutural (quando tratado em temperatura abaixo da transição vítrea) ou induzir cristalização (quando a temperatura é acima da T<sub>g</sub>) [87].

A partir de resultados de Análise Térmica Diferencial (DTA – *Differential Thermal Analysis*), figura 3.2, foi verificada que a temperatura de T<sub>g</sub> dos vidros CaBaI co-dopados com AgNO<sub>3</sub> e Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fica em torno de 610 °C, valor que se encontra em bom acordo com os obtidos por G. H. A. de Melo em sua dissertação de mestrado, onde ele estuda a mesma matriz vítrea dopada apenas com Európio [27]. Assim, para garantir que o processo de tratamento térmico não acarretasse na cristalização dos vidros estudados, fixou-se a temperatura máxima de tratamento em 600 °C, ligeiramente abaixo do T<sub>g</sub> do material.



**Figura 3.2:** Curva de análise térmica diferencial do vidro CaBAI-3,0Ag-5,0Eu.

Considerando que tanto a variação da temperatura, quanto do tempo de tratamento podem interferir na nucleação das NPs, adotou-se três procedimentos. No primeiro manteve-se fixa a temperatura em 550 °C e os tempos de tratamento foram 3, 6 e 9 horas, como está apresentado da figura 3.3, no segundo e no terceiro procedimento as temperaturas foram, respectivamente, 575 e 600 °C e foram repetidos os tempos usados no primeiro procedimento.

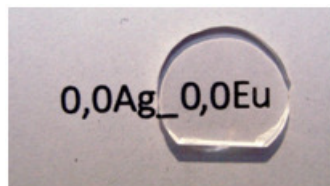


**Figura 3.3:** Configurações de tratamentos térmicos utilizados para a nucleação de NPs.

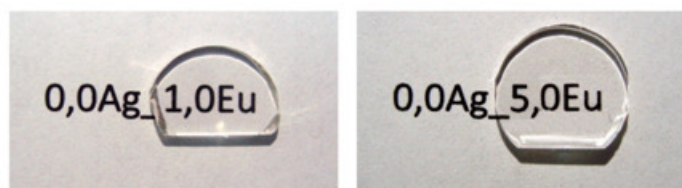
### 3.3 Amostras

Nessa seção serão apresentadas, em fotografias, as amostras produzidas para o estudo desse trabalho, também serão apresentadas fotografias das amostras submetidas aos diferentes tratamentos térmicos. Esse resultado visual é importante, pois, um dos objetivos do trabalho é a obtenção de vidros com ótima qualidade óptica e que tal seja mantida mesmo

após os tratamentos. Nas figuras 3.4 e 3.5 são mostradas as fotografias dos vidros CaBAI base e os vidros CaBAI dopados com 1,0 e 5,0% em peso de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .




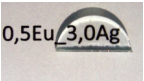
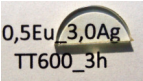

**Figura 3.4:** Fotografia amostra CaBAI\_0,0Ag\_0,0Eu (BASE).



**Figura 3.5:** Fotografia amostra CaBAI dopadas com 1,0 e 5,0% em massa de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

O vidro base e os vidros dopados com 1,0 e 5,0% em massa de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  se mostraram incolores e com ótima qualidade óptica, não apresentaram estrias ou cristalites visíveis. Os vidros dopados com Európio praticamente não apresentaram coloração. As tabelas a seguir apresentam as fotografias dos conjuntos de vidros do grupo 1 e grupo 2 junto com a indicação da temperatura e tempo de tratamento térmico ao qual cada fatia foi submetida.

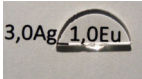
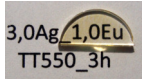
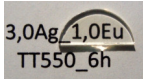
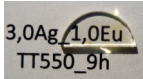
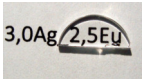
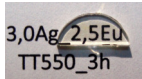
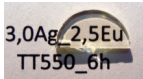
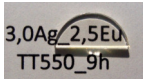
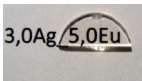
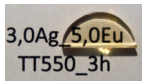
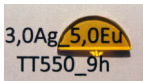
**Tabela 3.3:** Amostras Grupo 1. Temperatura e tempo de tratamento térmico.

GRUPO 1	Tratamento a 600 °C	
	0 horas	3 horas
0,5Ag_0,5Eu		
1,0Ag_0,5Eu		
3,0Ag_0,5Eu		
5,0Ag_0,5Eu		

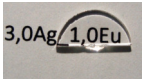
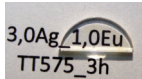
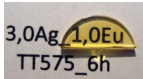
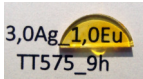

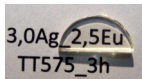
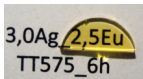
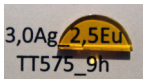




As amostras do grupo 1 dopadas com até 3,0% em massa de  $\text{AgNO}_3$ , não tratadas, se apresentaram incolores e com boa qualidade óptica, por outro lado, a amostra com 5,0% de  $\text{AgNO}_3$  apresenta coloração amarelo/âmbar e sua qualidade ótica não foi ideal, com

algumas regiões não transparentes. Após a realização de tratamentos térmicos as amostras dopadas com 0,5 e 1,0% de  $AgNO_3$  não mostraram variação de coloração, enquanto que, para amostra com 3,0% de nitrato de prata é possível verificar uma leve tonalidade amarelo/âmbar. E a amostra dopada com 5,0% de  $AgNO_3$ , após o tratamento, se apresentou mais escura e com aumento das regiões de opacidade. Essa mudança de coloração é um dos primeiros indícios de nucleação de NPs de prata [17].

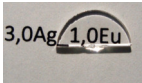
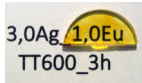
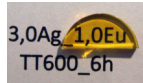
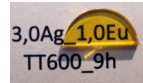
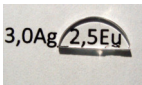
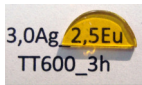
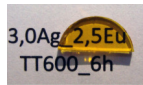

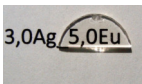


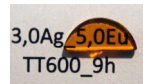
**Tabela 3.4:** Amostras do Grupo 2 tratadas a 550 °C.

GRUPO 2	Tratamento a 550 °C			
	0 horas	3 horas	6 horas	9 horas
3,0Ag_1,0Eu				
3,0Ag_2,5Eu				
3,0Ag_5,0Eu				

**Tabela 3.5:** Amostras do Grupo 2 tratadas a 575 °C.

GRUPO 2	Tratamento a 575 °C			
	0 horas	3 horas	6 horas	9 horas
3,0Ag_1,0Eu				
3,0Ag_2,5Eu				
3,0Ag_5,0Eu				

**Tabela 3.6:** Amostras do Grupo 2 tratadas a 600 °C.

GRUPO 2	Tratamento a 600 °C			
	0 horas	3 horas	6 horas	9 horas
3,0Ag_1,0Eu				
3,0Ag_2,5Eu				
3,0Ag_5,0Eu				

Para as amostras do grupo 2, nota-se que ocorre uma mudança de cor com a realização de tratamento térmico. Para as amostras tratadas a 550 °C verifica-se que a amostra CaBAL\_3,0Ag\_5,0Eu sofre uma mudança de coloração gradual com o aumento de tempo de tratamento. Já para as amostras tratadas a 575 °C, é possível verificar que todas as composições apresentaram variação gradual de coloração. Por fim, para as amostras tratadas em 600 °C fica claro a mudança de cor entre as fatias não tratadas e tratadas, porém é difícil identificar uma graduação de cor entre as amostras tratadas com diferentes tempos. Outro fato que chama atenção é que as amostras com maiores concentração de Európio sofreram maiores variações de cor com a realização de tratamento.

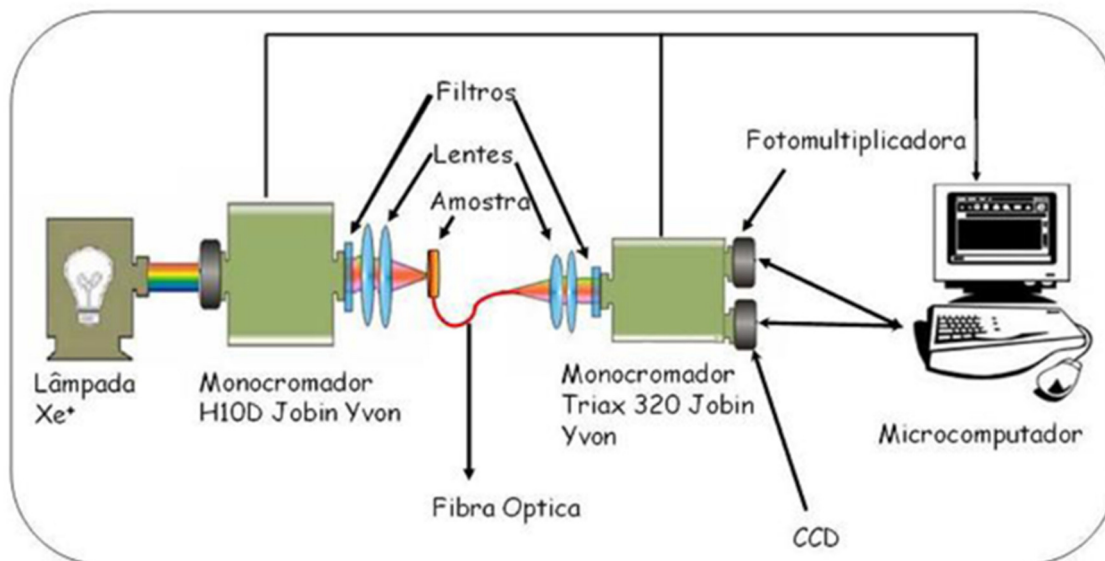
## 3.4 Técnicas de caracterização

### 3.4.1 Absorção óptica UV-Vis

As medidas de absorção óptica das amostras estudadas neste trabalho foram realizadas por transmitância em um espectrofotômetro UV/VIS/NIR da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 1050. As amostras foram cortadas com espessuras de aproximadamente 2 mm e então polidas. Essas medidas foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP).

### 3.4.2 Mapas de excitação/emissão óptica

Para a obtenção dos mapas de excitação/emissão óptica foi utilizado o arranjo experimental apresentado na figura 3.6.



**Figura 3.6:** Arranjo experimental utilizado na obtenção dos mapas de excitação/emissão óptica [80].

Para montagem foi utilizado como fonte de excitação uma lâmpada de  $Xe^+$  acoplada a um monocromador *H10D Jobin Yvon*. O feixe de excitação é focalizado na amostra e a luminescência é coletada por meio de uma fibra óptica e direcionada até um monocromador *Triax 320 Jobin Yvon* com duas saídas, uma delas é acoplada a um detector do tipo CCD, refrigerado por Peltier, e ligado a um microcomputador, na outra saída é acoplada uma fotomultiplicadora *Hamamatsu R1477*, conectada a um amplificador que envia o sinal para o mesmo computador. A CCD foi utilizada para a obtenção dos mapas de excitação/emissão óptica desse trabalho. O experimento é feito de modo a se obter espectros de emissão para uma sequência de comprimentos de onda de excitação, sendo que utilizamos um passo de 5 nm. Este procedimento permite identificar a região espectral na qual a excitação e a emissão são mais eficientes.

A medidas para a construção dos mapas foram realizadas no Institut Lumière Matière (ILM) na Université Claude Bernard Lyon 1 na França.

### 3.4.3 Espectroscopia de luminescência

O esquema do arranjo experimental utilizado para a obtenção dos espectros de fotoluminescência é mostrado na figura 3.7.

Como fonte de excitação foi utilizado um laser de He-Cd da marca *Kimmon Koha*, modelo *IK565IR-G*, operando em 325 nm e em 442 nm com potência de 300 mW. A excitação é modulada por um *chopper* e incide sobre uma das faces da amostra. A luminescência é coletada a 90 graus e direcionada para um monocromador por meio de uma fibra óptica, sua intensidade é detectada por uma fotomultiplicadora que está conectada a um amplificador *lock-in* também conectado ao modulador, o amplificador envia o sinal a um microcomputador para análise. As medidas de luminescência foram feitas em temperatura ambiente.



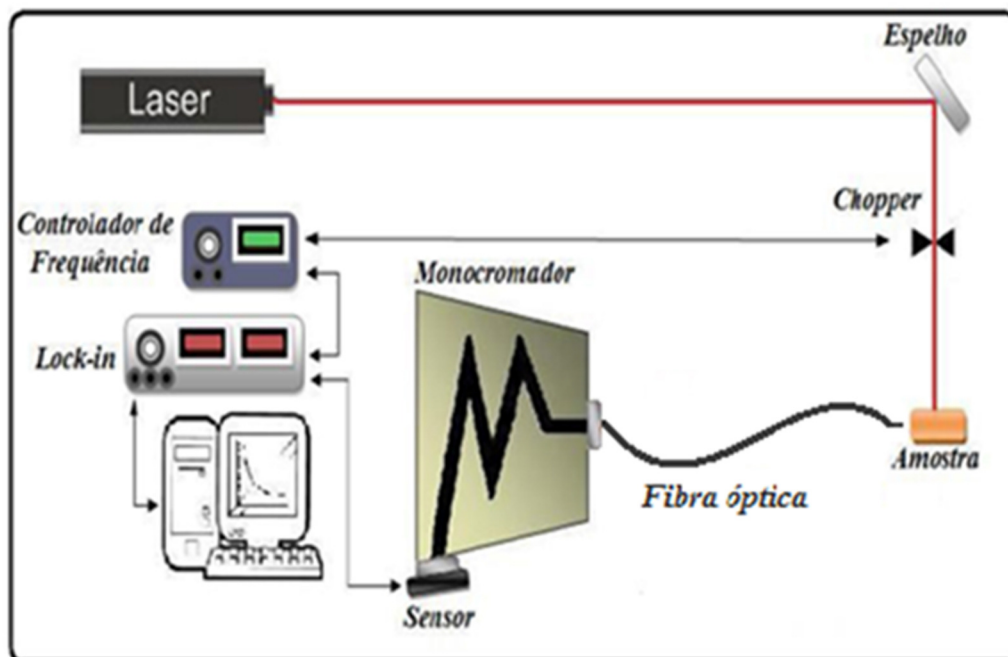


Figura 3.7: Arranjo experimental utilizado para obter os espectros de luminescência [80].

As medidas de luminescência foram realizadas nos laboratórios de pesquisa do grupo Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (GEFF) na Universidade Estadual de Maringá.

## Resultados

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para os vidros produzidos neste trabalho. A primeira seção contém resultados do conjunto de amostra do grupo 1. Como mencionado anteriormente, o objetivo dessa série de amostras era determinar uma melhor concentração de  $\text{AgNO}_3$  na composição para o qual fossem obtidos vidros com boa qualidade óptica e que, a partir da realização de tratamentos térmicos, apresentassem indícios de formação de nanopartículas de prata (AgNPs). A segunda seção estão apresentados os resultados obtidos para o conjunto de amostras do grupo 2.

### 4.1 Amostras grupo 1

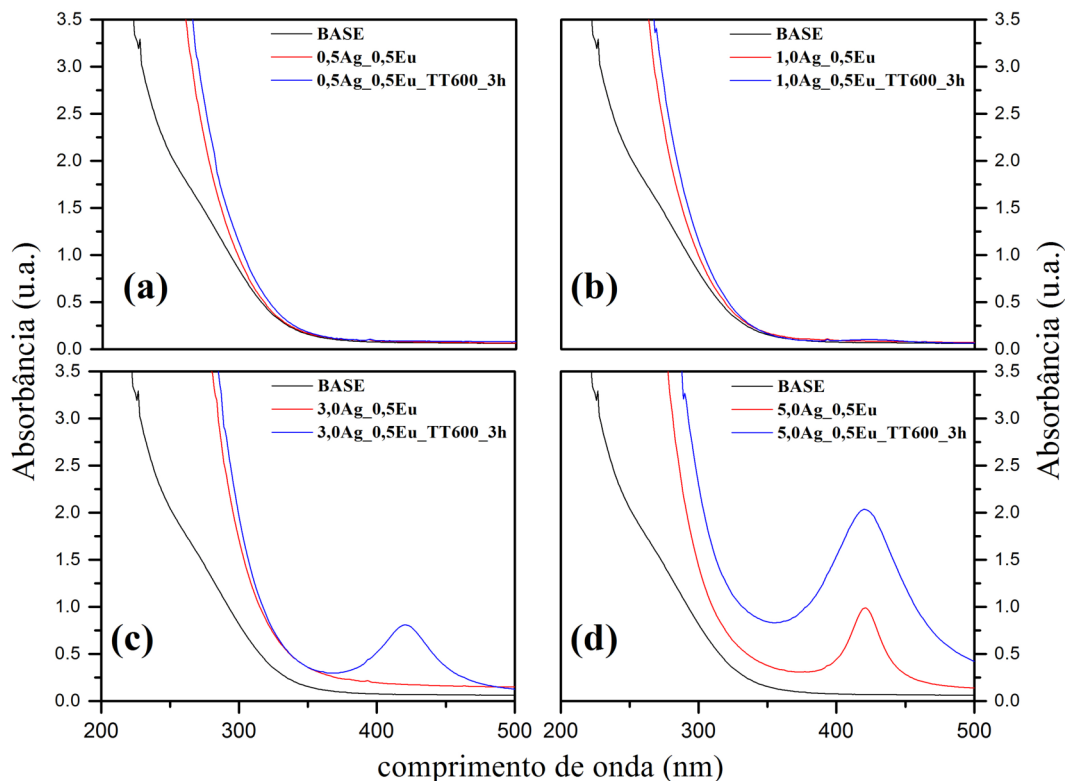
#### 4.1.1 Absorção óptica UV-Vis

A figura 4.1 apresenta os espectros de absorção óptica obtidas para as amostras do grupo 1 submetidas ao processo de tratamento térmico a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas. Vale ressaltar que todas as amostras foram cortadas em fatias e polidas de forma a padronizá-las com espessura de 2 mm.

Observando a região abaixo de 300 nm, verifica-se um deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda em comparação com a borda de absorção do vidro não dopado (BASE). Em alguns estudos de vidros dopados com prata, os autores associam esse comportamento à formação de agregados de Ag na matriz [7, 24, 64].

Nas figuras 4.1(a) e 4.1(b) nenhuma mudança significativa foi verificada para regiões acima de 300 nm, tanto com relação à presença dos dopantes quanto com relação ao tratamento térmico. Já nas figuras 4.1(c) e 4.1(d), além do deslocamento da borda de absorção, evidencia-se o surgimento de uma banda centrada em aproximadamente 420 nm para as amostras submetidas ao tratamento térmico. Essa banda é característica de absorção de AgNPs devido ao efeito de ressonância de plásmons de superfície (RPS) [11, 22, 63, 84–86, 88]. Esses resultados indicam que a matriz vítrea CaBAI se mostrou suscetível a inserção de prata na composição, e que, as amostras com concentração de 3,0 e 5,0% em massa de  $\text{AgNO}_3$  apresentaram indícios de uma melhor resposta quanto a formação

de nanopartículas devido ao tratamento térmico, sendo que, o espectro da amostra com 5,0% de  $\text{AgNO}_3$  não tratada, figura 4.1(d), já apresenta banda de ressonância de plásmons, o que é coerente com a coloração amarelada da amostra.

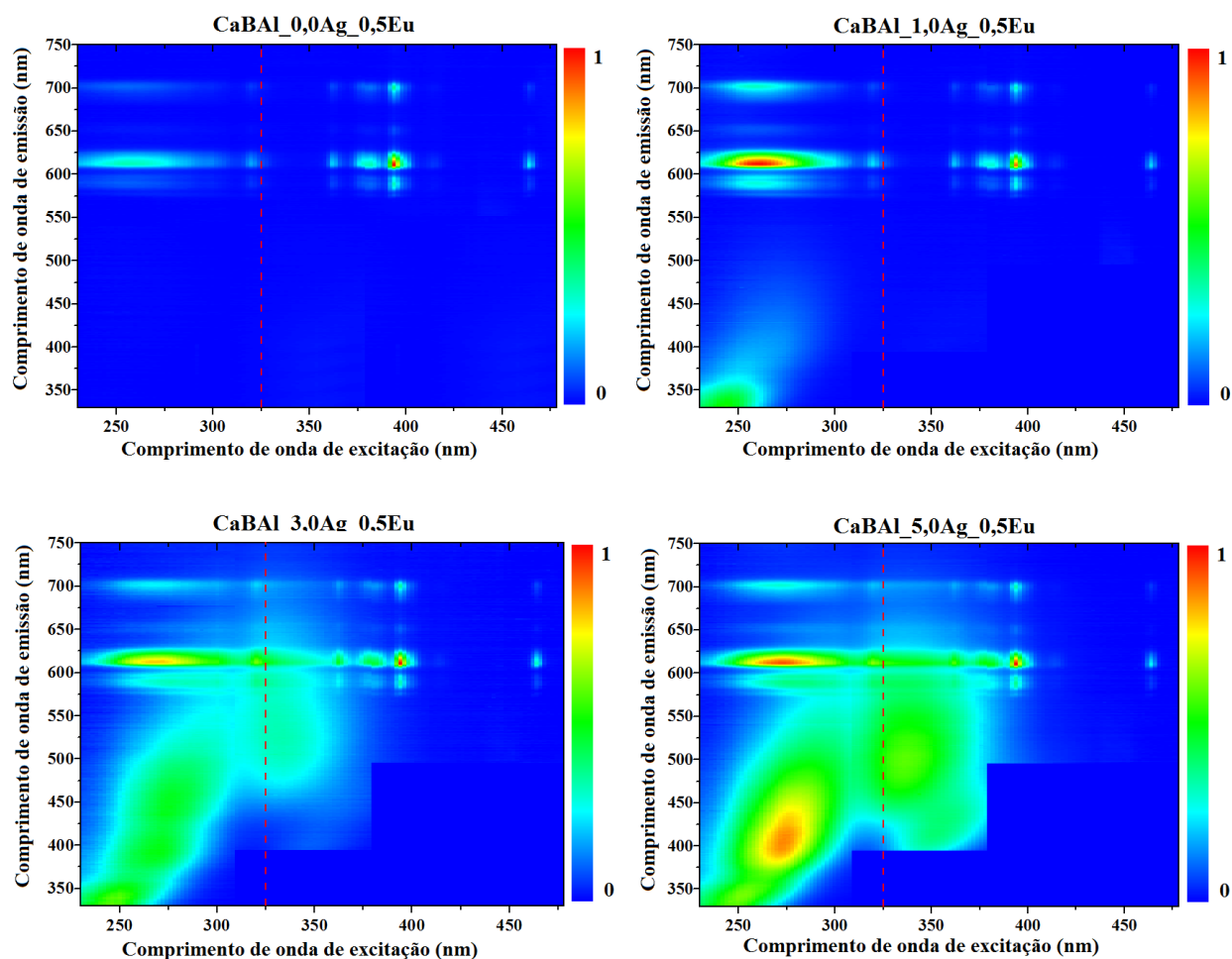


**Figura 4.1:** Espectros de absorção UV-Vis das amostras CaBAL não dopada (BASE) e dopadas com (a) 0,5 $\text{AgNO}_3$  + 0,5 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , (b) 1,0 $\text{AgNO}_3$  + 0,5 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , (c) 3,0 $\text{AgNO}_3$  + 0,5 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e (d) 5,0 $\text{AgNO}_3$  + 0,5 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  em peso. Em todos os quadros estão apresentados os espectros das amostras não tratadas para efeito de comparação.

#### 4.1.2 Mapas de excitação/emissão óptica

Os mapas de excitação/emissão óptica nos permitem identificar a região espectral na qual a excitação e a emissão são mais eficientes. Com esse objetivo elaboramos estes mapas para as amostras com 0; 1,0; 3,0 e 5,0% de  $\text{AgNO}_3$ , que estão mostrados na figura 4.2.

É possível observar que a amostra CaBAL\_0,0Ag\_0,5Eu apresenta apenas emissões características do  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo elas,  ${}^5D_0-{}^7F_1$  ( $\sim 590\text{nm}$ ),  ${}^5D_0-{}^7F_2$  ( $\sim 614\text{nm}$ ),  ${}^5D_0-{}^7F_3$  ( $\sim 655\text{nm}$ ) e  ${}^5D_0-{}^7F_4$  ( $\sim 700\text{nm}$ ). Com relação à excitação, verifica-se a existência de duas regiões predominante. A primeira é originada por transições de transferência de carga do íon  $\text{O}^{2-}$  para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , que geralmente ocorre entre 250 e 300 nm [89]. A segunda região trata-se da excitação em torno de 465 nm, referente à transição  ${}^7F_0-{}^5D_2$  [5].



**Figura 4.2:** Mapas de excitação/emissão óptica para as amostras CaBAI dopadas com 0,0AgNO<sub>3</sub> + 0,5Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,0AgNO<sub>3</sub> + 0,5Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3,0AgNO<sub>3</sub> + 0,5Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 5,0AgNO<sub>3</sub> + 0,5Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para as amostras contendo AgNO<sub>3</sub> na composição nota-se, além dos centros de emissões características do Eu<sup>3+</sup>, a presença de um centro de emissão com excitação abaixo de 300 nm e emissão que vai de comprimentos de onda inferiores a 350 até aproximadamente 425 nm, no caso da amostra com 1,0% de prata, e até aproximadamente 550 nm, no caso das amostras com 3,0 e 5,0% de prata.

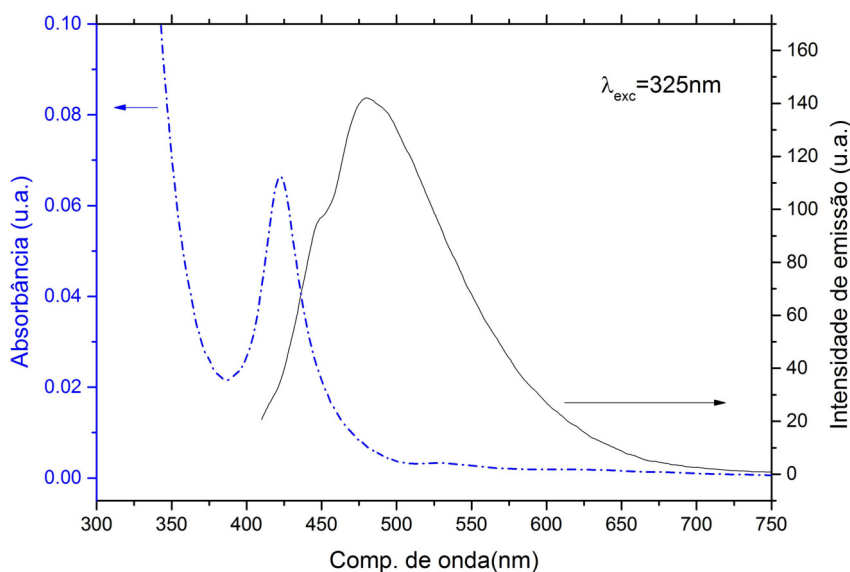
Verifica-se também que, para as amostras CaBAI\_3,0Ag\_0,5Eu e CaBAI\_5,0Ag\_0,5Eu, além das emissões características do Eu<sup>3+</sup> e do centro de emissão na região do UV mencionado acima, aparece ainda um terceiro centro de emissão que ocorre na região mais central dos mapas. Essas emissões cobrem praticamente toda região do visível, com excitação entre 300 e 400 nm. Vale ressaltar que nos mapas da figura 4.2, foi removida a região com excitação entre 380 até 475 nm e emissão até 500 nm, devido à presença de segundos harmônicos detectados pelo sistema de medida.

Alguns estudos encontrados na literatura a respeito das propriedades luminescentes de vidros dopados com prata reportam a possível formação, durante o processo de preparação dos vidros, de três espécies opticamente ativas de íons de Ag, as quais apresentam emissões com características similares a obtidas nos vidros CaBAI do presente trabalho. A primeira espécie é associada a íons isolados com estado de valência Ag<sup>+</sup> e que apresen-

tam excitação e emissão na região do UV. Já a segunda e terceira espécie são associadas aos pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$  e  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$ , os quais apresentam bandas de excitação entre 300 e 400 nm e bandas de emissão sobrepostas cobrindo praticamente todo o espectro na região do visível [24, 63].

Apesar da presença de uma larga banda de emissão quando excitadas abaixo de 300 nm (íons  $\text{Ag}^+$ ), essa região não gera grande interesse para aplicações de dispositivos emissores de luz devido à dificuldade de se encontrar fontes de bombeio com comprimento de onda nessa região. Por outro lado, para a região de excitação entre 300 e 400 nm (pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$  e  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$ ) encontra-se mais facilmente opções de lasers e LEDs que operam dentro desse intervalo do espectro o que gera grande interesse, principalmente para dispositivos emissores de luz branca, devido a larga banda de emissão resultante na região do visível.

Para investigar melhor a origem dessa banda de emissão, foi preparada uma amostra dopada apenas com  $\text{AgNO}_3$  e então submetida a um tratamento térmico em 600 °C por 3h. A figura 4.3 apresenta seu espectro de absorção junto com o de emissão sob excitação em 325 nm.



**Figura 4.3:** Espectro de absorção (tracejado azul) e de emissão (linha preta) da amostras CaBAL dopada com 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e tratada em 600 °C por 3 horas.

Mesmo sem a presença de európio na composição, o espectro de emissão apresenta uma larga banda cobrindo desde  $\sim 380$  nm até 700 nm, indicando que essa não seja proveniente de uma possível formação de íons de  $\text{Eu}^{2+}$ . Além disso, quando comparado com a absorção, verifica-se que o vale presente no espectro de emissão próximo a 460 nm não é proveniente de reabsorção pela banda de RPS. Assim, a comparação do formato do espectro de emissão da amostra CaBAL, sem íons de Európio na composição, com resultados reportados na literatura [24, 63, 90] corrobora a ideia de que essa banda seja proveniente da sobreposição de duas componentes; a primeira devido a emissão de pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$ , centrada em aproximadamente 450 nm, e a segunda de pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$ , centrada mais

próxima de 500 nm.

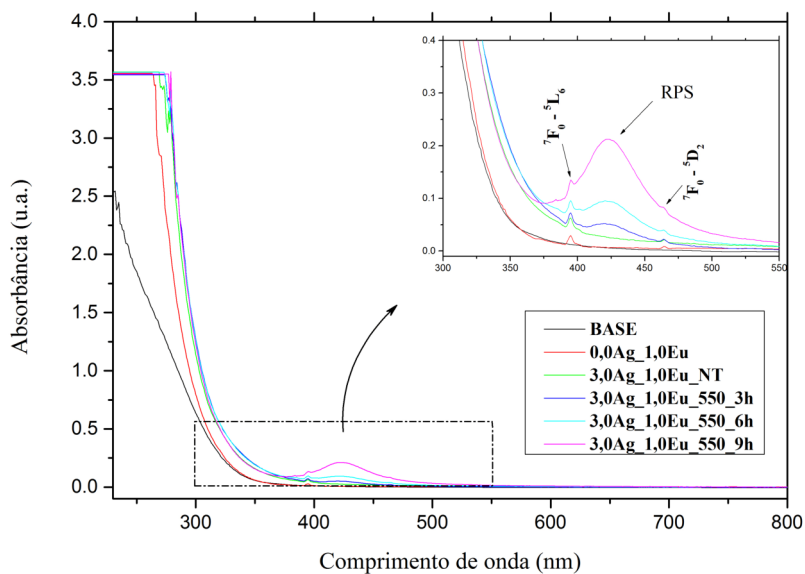
## 4.2 Amostras grupo 2

A concentração de 3,0% em massa de  $\text{AgNO}_3$  foi escolhida para a composição das amostras do grupo 2, pois, a amostra com essa concentração de Ag apresentou uma melhor resposta quanto a formação de nanopartículas devido ao tratamento térmico (ver seção 4.1.1), mantendo a qualidade óptica desejada. Além disso, o mapa de excitação/emissão dessa amostra indica a formação de pares de Ag, os quais apresentam emissão de grande interesse visando a geração de luz branca.

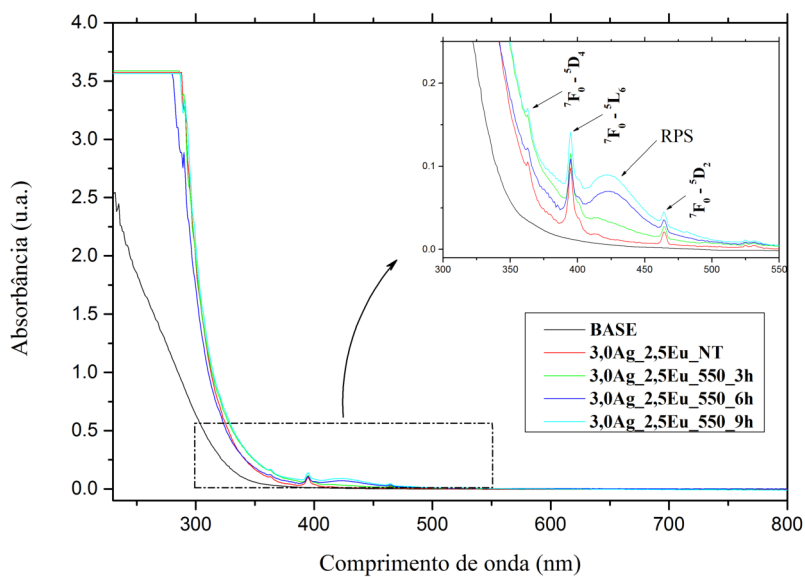
Os resultados obtidos para o conjunto de amostras do grupo 2 estão apresentados nas próximas seções. Novamente, vale ressaltar que as amostras foram cortadas em fatias e polidas de forma a padronizá-las com espessura de 2 mm.

### 4.2.1 Absorção óptica UV-Vis

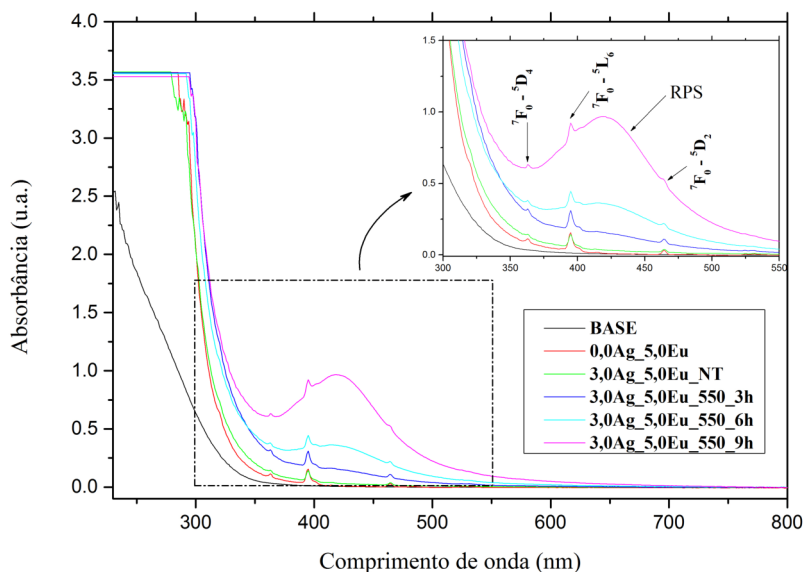
As figuras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam os espectros de absorção óptica obtidos para conjunto de amostras do grupo 2 tratadas em 550 °C. Em destaque é mostrada a região delimitada pelo retângulo tracejado nos espectros. Todas as amostras dopadas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  apresentam bandas de absorção associadas às transições características de íons de  $\text{Eu}^{3+}$ , são elas,  ${}^7F_0-{}^5D_2$  ( $\sim 465$  nm),  ${}^7F_0-{}^5L_6$  ( $\sim 395$  nm) e  ${}^7F_0-{}^5D_4$  ( $\sim 364$  nm), sendo esta última evidenciada nas amostras com concentração de Európio maior ou igual a 2,5%. Assim como as amostras contendo 3% de  $\text{AgNO}_3$  do grupo 1, as amostras do grupo 2 também apresentaram um deslocamento na borda de absorção para maiores comprimentos de onda, indicando a formação de agregados de prata. As amostras submetidas ao processo de tratamento térmico também apresentam a formação de uma banda de absorção de RPS de prata, centrada em aproximadamente 420 nm, que aumenta com o aumento do tempo de tratamento. O corte nos espectros abaixo de 300 nm ocorre devido à saturação do sinal.



**Figura 4.4:** Espectros de absorção dos vidros CaBaI não dopado (BASE) e CaBaI co-dopados com 3,0%  $\text{AgNO}_3$  e 1,0%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Amostra não tratada (NT), amostras tratadas em 550 °C por 3h, 6h e 9h.



**Figura 4.5:** Espectros de absorção dos vidros CaBaI não dopado (BASE) e CaBaI co-dopados com 3,0%  $\text{AgNO}_3$  e 2,5%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Amostra não tratada (NT), amostras tratadas em 550 °C por 3h, 6h e 9h.

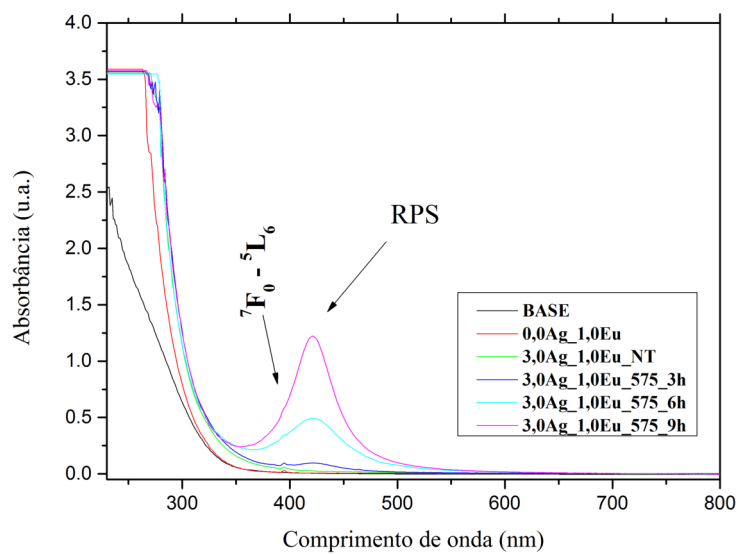


**Figura 4.6:** Espectros de absorção dos vidros CaBAL não dopado (BASE) e CaBAL co-dopados com 3,0%  $\text{AgNO}_3$  e 5,0%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Amostra não tratada (NT), amostras tratadas em 550 °C por 3h, 6h e 9h.

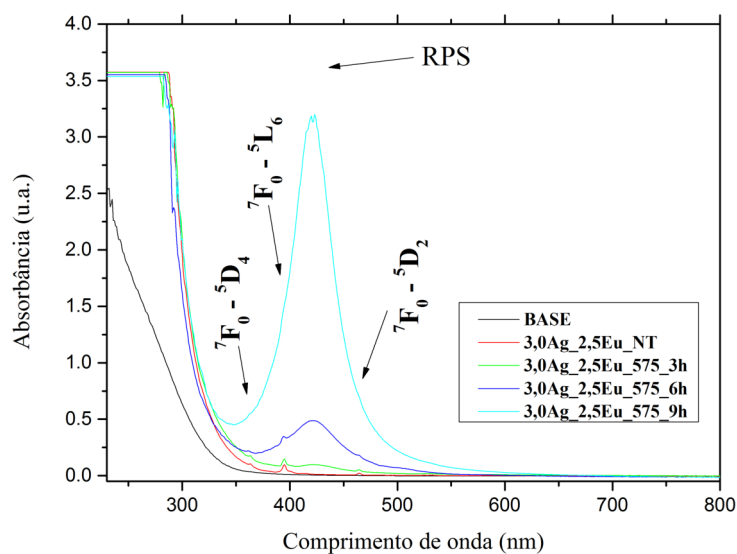
Como mencionado na seção 2.5.4, a intensidade da banda de absorção de RPS está diretamente relacionada com a concentração de NPs metálicas no volume pelo qual passa o feixe de luz, enquanto que, a largura da banda relaciona-se com a distribuição de tamanhos dessas partículas. Desta forma, os resultados de absorção obtidos indicam que, quanto maior o tempo de tratamento térmico maior o número de nucleações de NPs de  $\text{Ag}^0$  geradas na matriz a partir do processo de redução  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ . Esse mesmo comportamento foi reportado para outras matrizes vítreas contendo AgNPs, como por exemplo vidros Silicatos [22], Teluretos [63], Germanatos [85] e Fosfatos [90].

Nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9 estão apresentados os espectros de absorção óptica obtidos para as amostras tratadas em 575 °C. Novamente é possível observar a presença das bandas de absorção associadas às transições características de íons de  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^7F_0-{}^5D_2$ ,  ${}^7F_0-{}^5L_6$ , e  ${}^7F_0-{}^5D_4$ ), o deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda e também o surgimento da banda de absorção associadas a RPS das nanopartículas de Ag para as amostras tratadas termicamente.

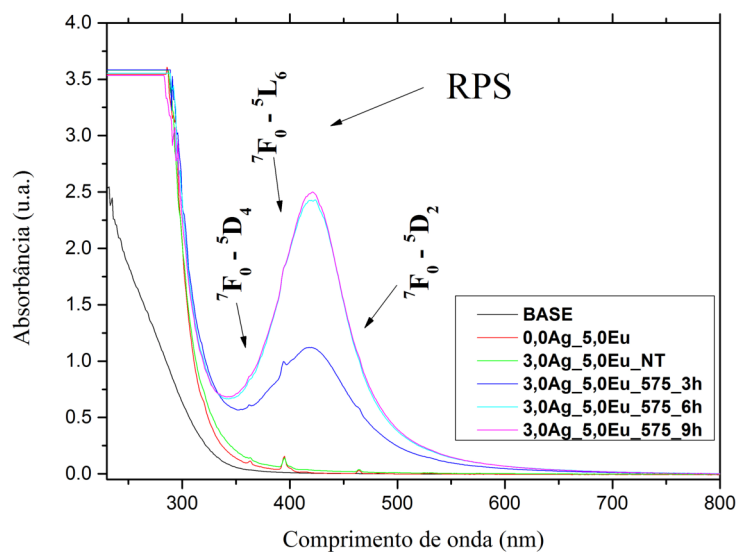




**Figura 4.7:** Espectros de absorção dos vidros CaBaI não dopado (BASE) e CaBaI co-dopados com 3,0%  $\text{AgNO}_3$  e 1,0%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Amostra não tratada (NT), amostras tratadas em 575 °C por 3h, 6h e 9h.

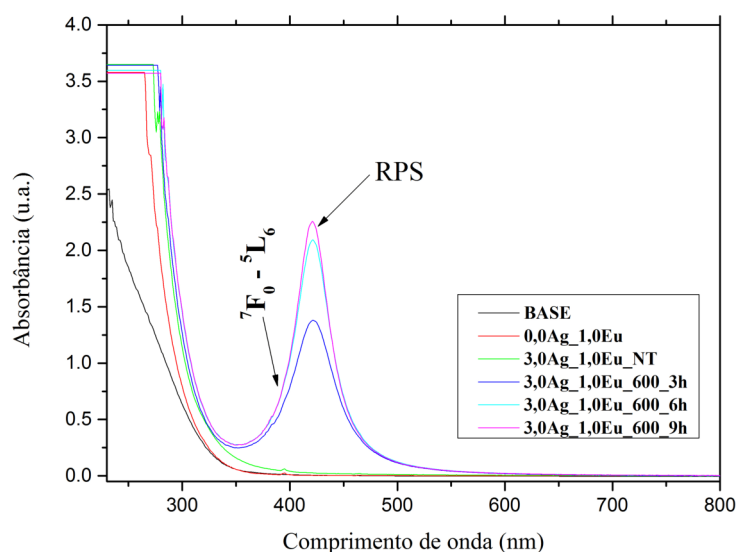


**Figura 4.8:** Espectros de absorção dos vidros CaBaI não dopado (BASE) e CaBaI co-dopados com 3,0%  $\text{AgNO}_3$  e 2,5%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Amostra não tratada (NT), amostras tratadas em 575 °C por 3h, 6h e 9h.

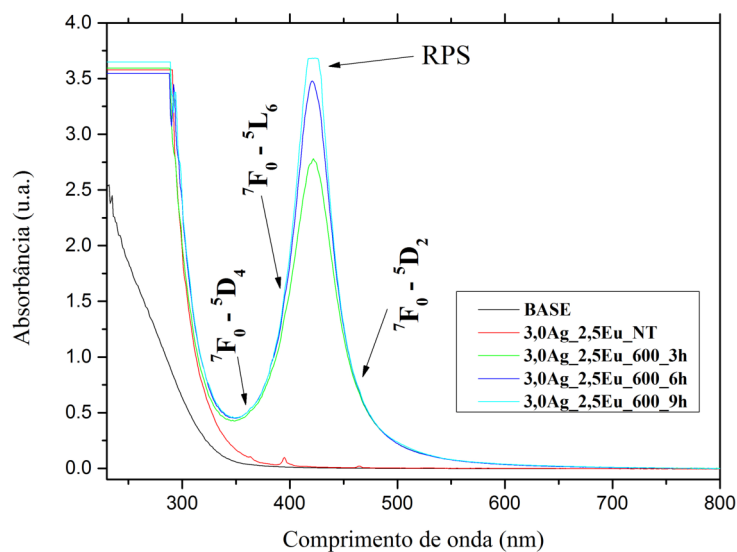


**Figura 4.9:** Espectros de absorção dos vidros CaBAI não dopado (BASE) e CaBAI co-dopados com 3,0%  $\text{AgNO}_3$  e 5,0%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Amostra não tratada (NT), amostras tratadas em 575 °C por 3h, 6h e 9h.

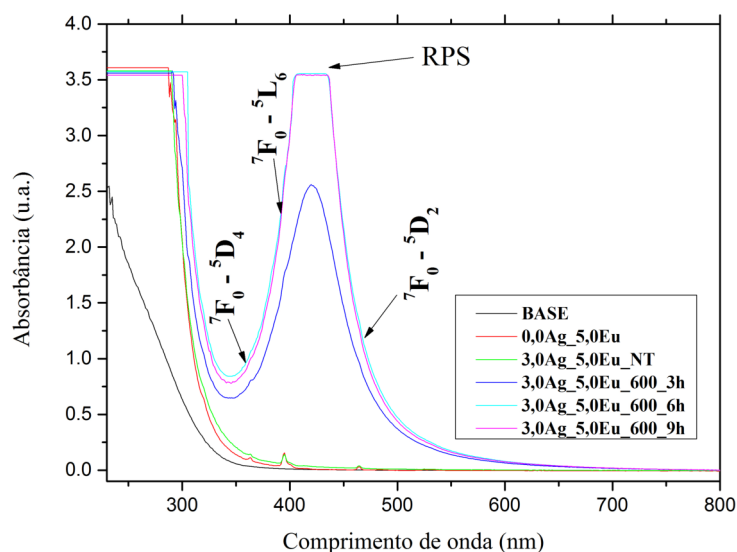
Já nas figuras 4.10, 4.11 e 4.12 estão apresentados os espectros obtidos para as amostras tratadas em 600 °C. Os resultados mostram total acordo com espectros obtidos para as amostras tratadas em temperaturas menores. Além disso, tanto para as amostras tratadas em 575 °C quanto para as tratadas em 600 °C, também fica evidente o aumento na intensidade da banda de RPS com o aumento do tempo de tratamento, indicando a ocorrência de um maior número de nucleações de AgNPs para tempos de tratamento maiores. Vale ressaltar que o corte na banda de RPS na figura 4.12 também se dá devido à saturação do sinal.



**Figura 4.10:** Espectros de absorção dos vidros CaBAI não dopado (BASE) e CaBAI co-dopados com 3,0%  $\text{AgNO}_3$  e 1,0%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Amostra não tratada (NT), amostras tratadas em 600 °C por 3h, 6h e 9h.



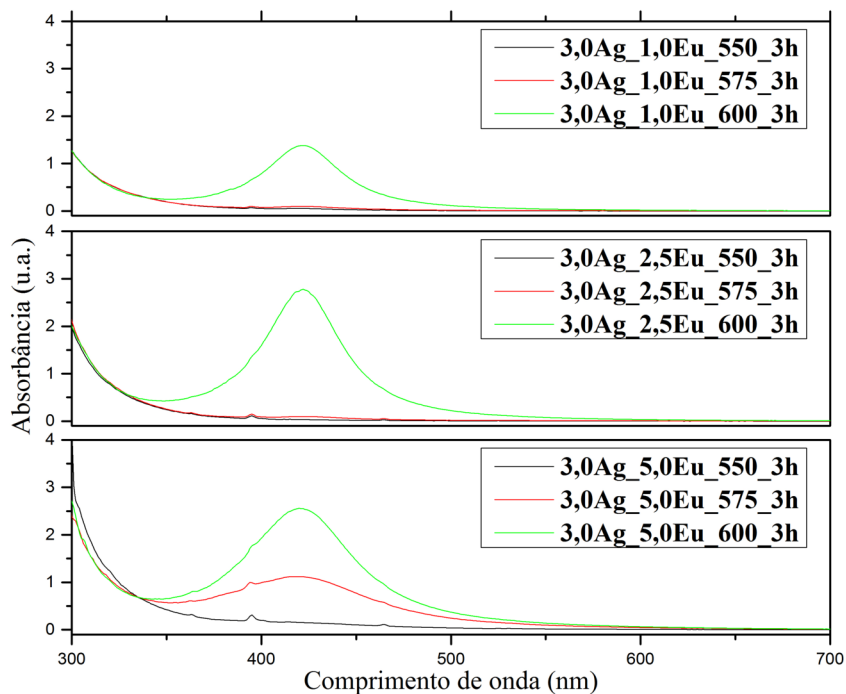
**Figura 4.11:** Espectros de absorção dos vidros CaBaI não dopado (BASE) e CaBaI co-dopados com 3,0%  $\text{AgNO}_3$  e 2,5%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Amostra não tratada (NT), amostras tratadas em 600 °C por 3h, 6h e 9h.



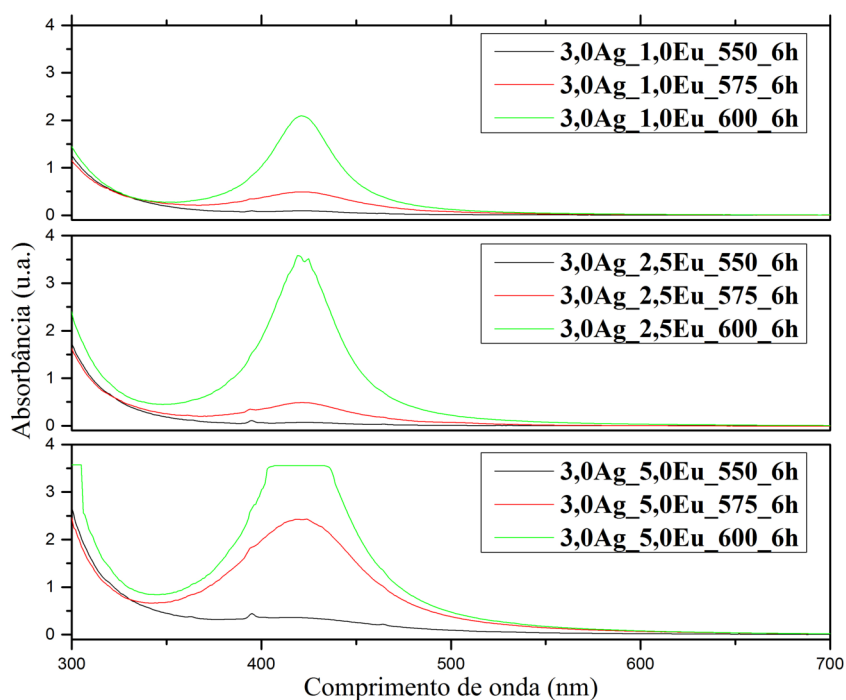
**Figura 4.12:** Espectros de absorção dos vidros CaBaI não dopado (BASE) e CaBaI co-dopados com 3,0%  $\text{AgNO}_3$  e 5,0%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Amostra não tratada (NT), amostras tratadas em 600 °C por 3h, 6h e 9h.

Outra observação importante é que, em geral, os espectros dos vidros dopados com maiores concentrações de Európio apresentaram bandas de absorção de RPS mais intensas e mais alargadas. Isso pode ser justificado considerando que, a adição de óxidos modificadores de rede, no caso, o óxido de Európio, aumenta a basicidade óptica do vidro gerando um aumento no número de oxigênios doadores de elétron na rede, facilitando assim, a redução da prata ( $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ ) durante o processo de tratamento térmico [90]. Já o alargamento dessas bandas indica que o aumento da concentração de Európio acaba gerando também maior dispersão de tamanhos de partículas metálicas formadas.

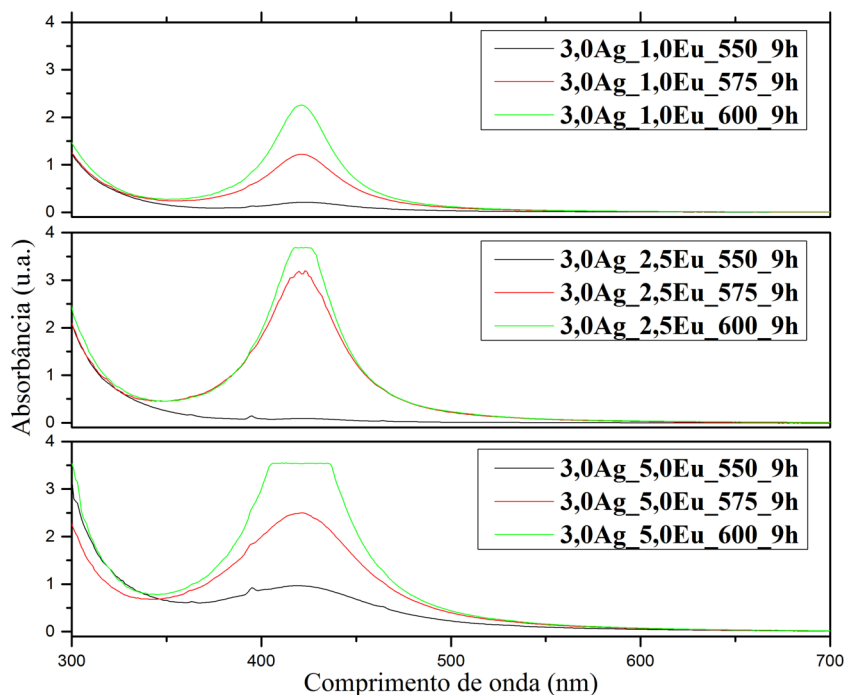
Analisando os mesmos resultados de absorção, porém comparando tempos iguais de tratamento térmico, figuras 4.13, 4.14 e 4.15 é possível verificar que, com aumento da temperatura de tratamento também ocorre um aumento na intensidade das bandas de absorção RPS indicando a formação de um maior número de nucleações de AgNPs.



**Figura 4.13:** Espectros de absorção dos vidros CaBAI co-dopados com 3,0%  $\text{AgNO}_3$  e 1,0, 2,5 e 5,0%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tratadas durante 3 horas em 550, 575 e 600 °C.

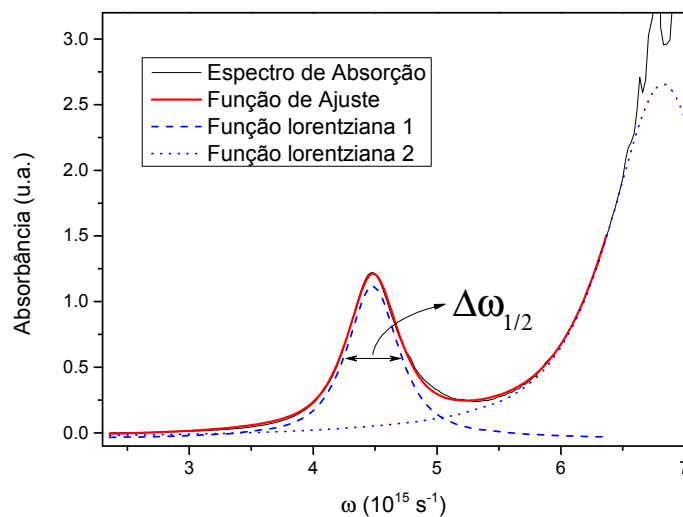


**Figura 4.14:** Espectros de absorção dos vidros CaBAI co-dopados com 3,0%  $\text{AgNO}_3$  e 1,0, 2,5 e 5,0%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tratadas durante 6 horas em 550, 575 e 600 °C.



**Figura 4.15:** Espectros de absorção dos vidros CaBAI co-dopados com 3,0%  $\text{AgNO}_3$  e 1,0, 2,5 e 5,0%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tratadas durante 9 horas em 550, 575 e 600 °C.

A partir da equação 2.23, a qual relaciona largura à meia altura da banda de absorção de plásmons com os raios das nanopartículas metálicas, foi possível estimar o diâmetro médio das partículas obtidas após os tratamentos térmicos. Para determinar a largura na meia altura nas bandas de RPS foi realizado o ajuste de duas funções lorentzianas sob os espectros de absorção, como mostrado na figura 4.16. Vale ressaltar que, para este procedimento é crucial que o espectro de absorção esteja em função da frequência angular e não em comprimento de onda. Os valores estimados para os diâmetros da AgNPs estão apresentados na tabela 4.1.

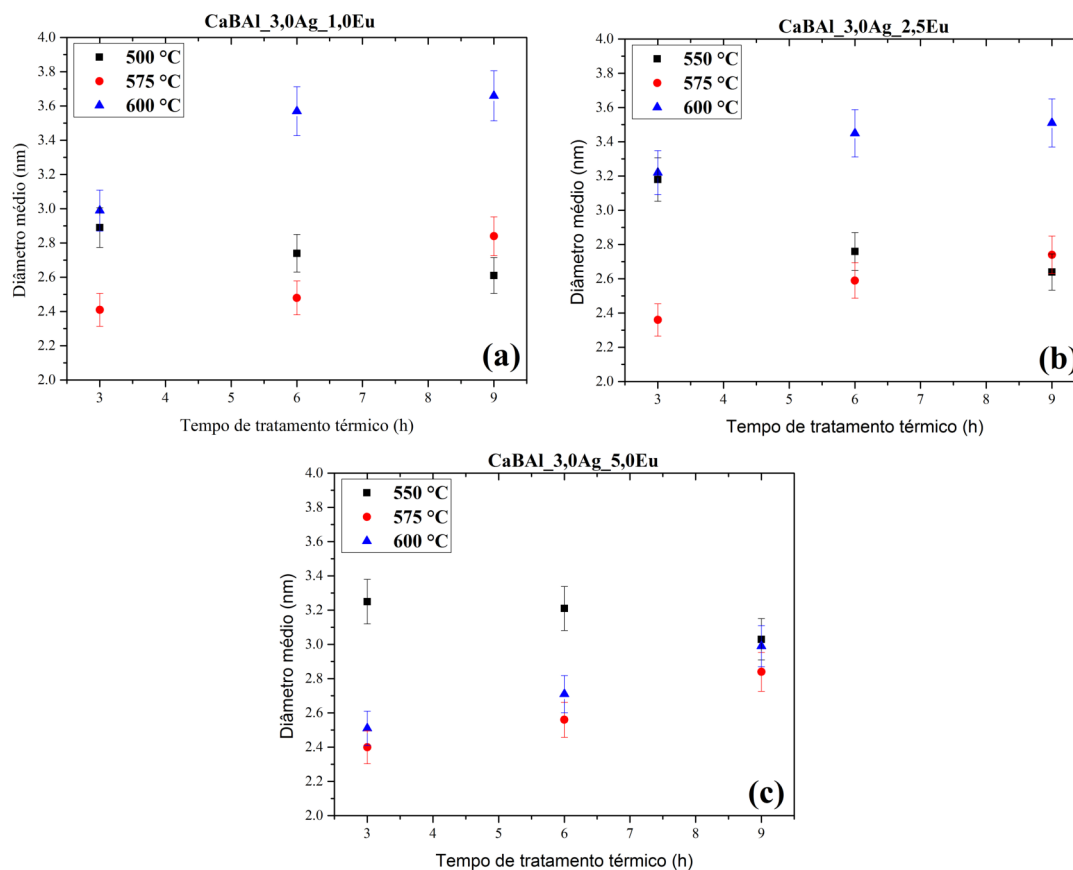


**Figura 4.16:** Exemplo de ajuste de duas funções lorentzianas sob o espectro de absorção para o cálculo da largura a meia altura da banda RPS.

**Tabela 4.1:** Valores dos diâmetros das AgNPs estimados a partir da largura a meia altura da banda de absorção de ressonância plasmônica.

Amostras	550 °C			575 °C			600 °C		
	3 horas	6 horas	9 horas	3 horas	6 horas	9 horas	3 horas	6 horas	9 horas
<b>3,0Ag-1,0Eu</b>	2,89	2,74	2,61	2,41	2,48	2,84	2,99	3,57	3,66
<b>3,0Ag-2,5Eu</b>	3,18	2,76	2,64	2,36	2,59	2,74	3,22	2,45	3,51
<b>3,0Ag-5,0Eu</b>	3,25	3,21	3,03	2,40	2,56	2,84	2,51	2,71	2,99

Para uma melhor análise dos tamanhos das AgNPs com relação ao tratamento térmico, a figura 4.17 apresenta esses resultados em forma de gráficos. Analisando com relação ao aumento do tempo de tratamento térmico, é possível identificar que, para as amostras tratadas a 575 e 600 °C, os tamanhos médios das partículas apresentam uma tendência de aumento, enquanto que, para as amostras tratadas em 550 °C ocorre o contrário, observa-se uma leve redução do diâmetro. Agora, analisando esses resultados com foco no aumento de temperatura de tratamento térmico, percebe-se que as amostras tratadas em 600 °C em geral apresentam valores maiores para o tamanho das AgNPs, porém, novamente as amostras tratadas a 550 °C apresentam um comportamento irregular e inesperado. Por fim, levando em consideração a quantidade de Európio na composição dos vidros, verifica-se que as amostras contendo 1,0 e 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  não mostraram grandes variações para o tamanho das partículas metálicas, quando comparadas em mesmas temperaturas e tempos de tratamento. Já as amostras contendo 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , comparadas as amostras com menores concentrações de Európio, apresentam discrepância nos valores estimados para o diâmetro, exceto para as tratadas em 575 °C.



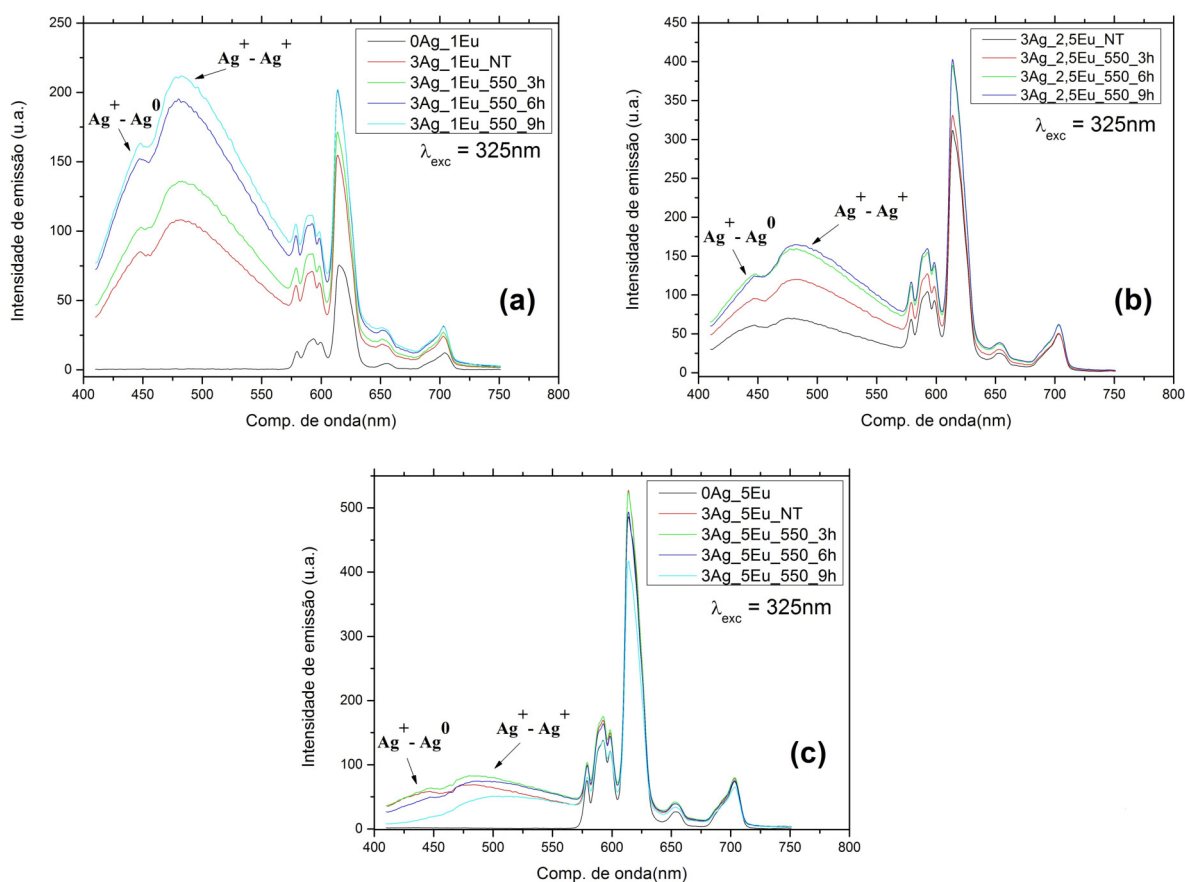
**Figura 4.17:** Valores médios estimados para os diâmetros das AgNPs das amostras CaBAL dopados com 3,0%  $\text{AgNO}_3$  e (a) 1,0%; (b) 2,5% e 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Em resumo, é possível afirmar que os tratamentos térmicos realizados a temperaturas de 575 e 600 °C apresentaram um maior controle para a nucleação e no crescimento das AgNPs em função do tempo de tratamento, sendo que o tratamento a 600 °C, em geral, resultou em partículas maiores. Por outro lado, a adição de maiores quantidades de óxido de Európio (5,0% em massa), na composição do vidro, acaba reduzindo esse controle gerando partículas com tamanhos inesperados, como por exemplo, para os tamanhos obtidos com tratamento em 600 °C, que estão bem abaixo dos valores obtidos para as amostras com menores quantidades de Európio.

Cabe aqui comentar, previamente, uma perspectiva futura para esse trabalho, que é a realização de medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*) para confirmar, por meio de imagens, os tamanhos médios das AgNPs. Porém, em trabalhos encontrados na literatura, nos quais foram realizados estudos para nucleação e crescimento de nanopartículas metálicas em vidros por meio de tratamento térmico, é reportado que, apesar dos diâmetros estimados por meio da equação 2.23 apresentarem certa discrepância com os valores determinados por técnicas de imagem, o comportamento de aumento com relação à temperatura e ao tempo de tratamento, é o mesmo obtido por ambos os métodos [17, 78]. Assim, mesmo que os valores, apresentados na tabela 4.1, para os diâmetros das AgNPs nos vidros CaBAL não sejam exatos, é possível aceitar que os comportamentos identificados sejam coerentes.

### 4.2.2 Fotoluminescência (excitação 325 nm)

A partir dos mapas de excitação/emissão (seção 4.1.2) verificou-se que, utilizando uma fonte de excitação operando entre 300 e 400 nm ocorrem simultaneamente as excitações dos pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$  e  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$ , os quais apresentam bandas de emissão sobrepostas cobrindo praticamente todo o espectro na região do visível. Assim, utilizando um laser de He-Cd operando em 325 nm foram realizadas medidas de fotoluminescência das amostras CaBAI. A figura 4.18 apresenta os espectros de emissão obtidos para as amostras do grupo 2 tratadas em 550 °C.



**Figura 4.18:** Espectro de emissão sob excitação de 325 nm das amostras CaBAI co-dopadas com 3,0%  $\text{AgNO}_3$  e (a) 1,0%, (b) 2,5% e (c) 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tratadas em 550 °C.

Em todos os espectros estão presentes as emissões características de transições do  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo elas,  ${}^5D_0-{}^7F_1$  (~590 nm),  ${}^5D_0-{}^7F_2$  (~614 nm),  ${}^5D_0-{}^7F_3$  (~655 nm) e  ${}^5D_0-{}^7F_4$  (~700 nm). Comparando as figuras 4.18(a), 4.18(b) e 4.18(c), é possível perceber o aumento na intensidade de emissão dessas transições com o aumento da concentração de Európio na composição. Também estão presentes nos espectros as duas bandas associadas às emissões dos pares de Ag, como já citado, a primeira banda devido a emissão de pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}_0$ , centrada em aproximadamente 450 nm, e a segunda de pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$ , centrada mais próxima de 500 nm.

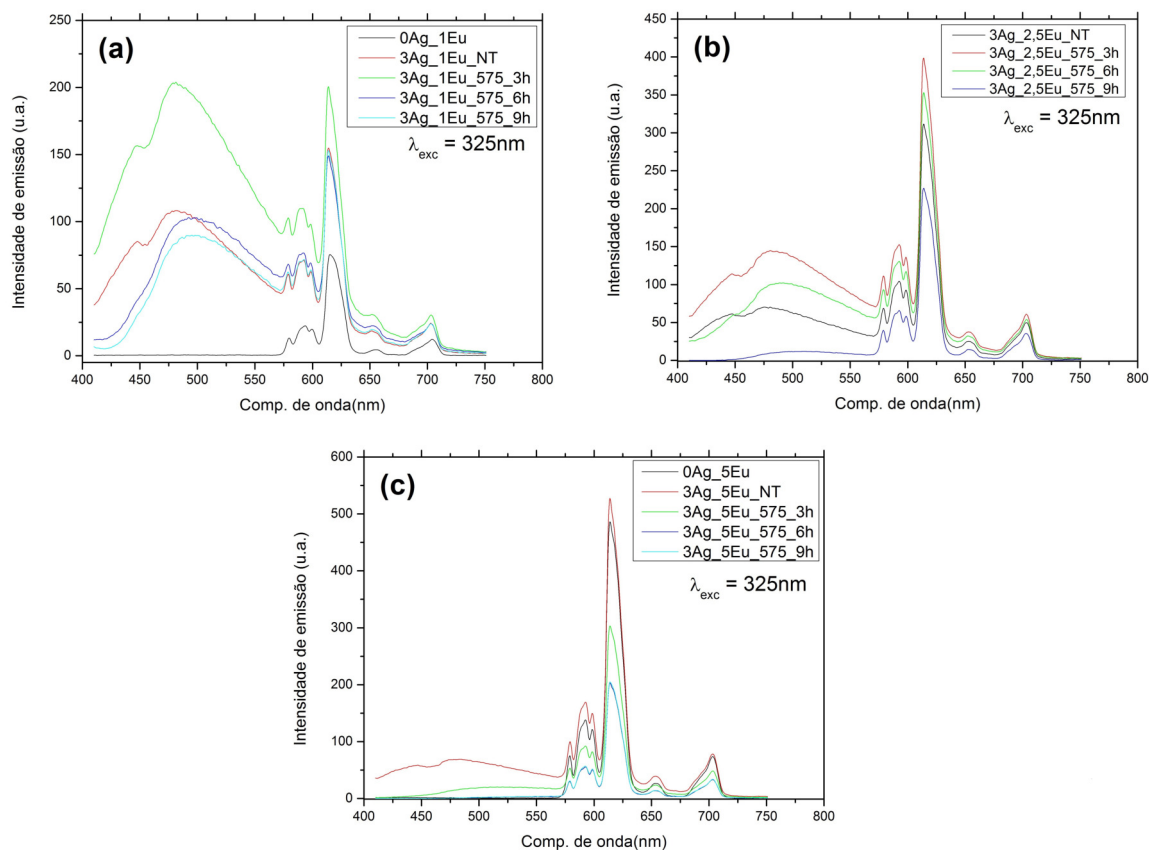
Nas figuras 4.18(a) e 4.18(b) os espectros apresentam um aumento geral na intensidade de emissão em função do tempo de tratamento térmico. Em contra partida, na figura



4.18(c) não ocorrem grandes variações nas intensidades para as amostras tratadas termicamente até 6 horas, porém, uma redução é observada para a amostra tratada durante 9 horas.

Eichelbaum e Rademann reportam um comportamento similar ao observado nos espectros das figuras 4.18(a) e 4.18(b) para vidros soda-lime co-dopados com Ag e Európio [19]. Os autores creditam o aumento da intensidade de emissão ao aumento da concentração de espécies opticamente ativas de Ag na matriz.

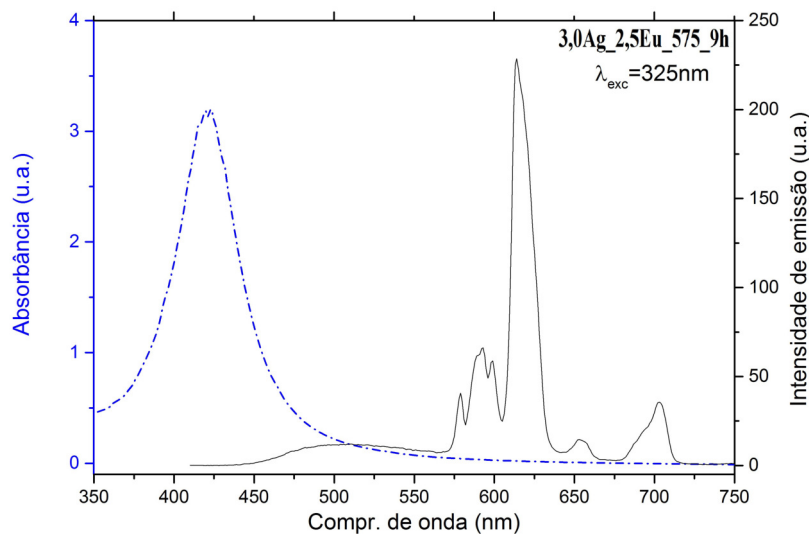
Para os vidros CaBAL estudados no presente trabalho, devido ao fato de que foi mantida fixa a concentração de  $\text{AgNO}_3$  na composição das amostras do grupo 2 e como a excitação encontra-se fora da região de ressonância plasmônica, o aumento da intensidade de emissão em função do tempo de tratamento térmico indica que esse processo pode estar promovendo a formação de novos pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$  e  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$ , aumentando a concentração dessas espécies na matriz. No entanto, os resultados de absorção óptica indicaram que para tempos maiores de tratamento térmico ocorre a formação de um número maior de nanopartículas de  $\text{Ag}^0$ , ou seja, aparentemente há uma competição entre a formação de AgNPs e de pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$  e  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$ . Esse fato pode explicar a redução na intensidade de emissão da amostra CaBAL\_3,0Ag\_5,0Eu tratada a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  por 9h, observado na figura 4.18(c), pois, em tempos mais longos de tratamento térmico a reação de redução  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$  deve começar a consumir os pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$  e  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$ , diminuindo assim a quantidade dessas espécies fotoluminescentes de prata. E de fato, comparado com a absorção das amostras tratadas em períodos mais curtos, o espectro de absorção dessa amostra apresenta maior intensidade na banda de absorção de RPS, o que indica maior concentração de AgNPs.



**Figura 4.19:** Espectro de emissão sob excitação de 325 nm das amostras CaBAI co-dopadas com 3,0%  $\text{AgNO}_3$  e (a) 1,0%, (b) 2,5% e (c) 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tratadas em 575 °C.

Na figura 4.19(a) e 4.19(b), é possível observar um aumento da intensidade luminescência para as amostras tratadas por períodos até 3 horas e que, a partir de 6 horas de tratamento já ocorre redução das intensidades. As amostras com 5,0% de Európio tratadas por 6 e 9 horas, figura 4.19(c), praticamente não apresentam banda de emissão associada aos pares de prata e, comparado com a emissão da amostra sem prata, também apresentam uma redução de intensidade considerável para as transições do  $\text{Eu}^{3+}$ . Novamente, a competição entre formação de pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$  e  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$  e o processo de redução  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$  pode ser considerada para justificar o comportamento das intensidades de emissões para as amostras tratadas a 575 °C. Porém, um detalhe chama a atenção nessa figura, a emissão correspondente ao par  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$  ( $\sim 450$  nm) apresenta uma redução mais proeminente que a do par  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$  ( $\sim 500$  nm). Diferentes fatores podem ser considerados para explicar esse comportamento.

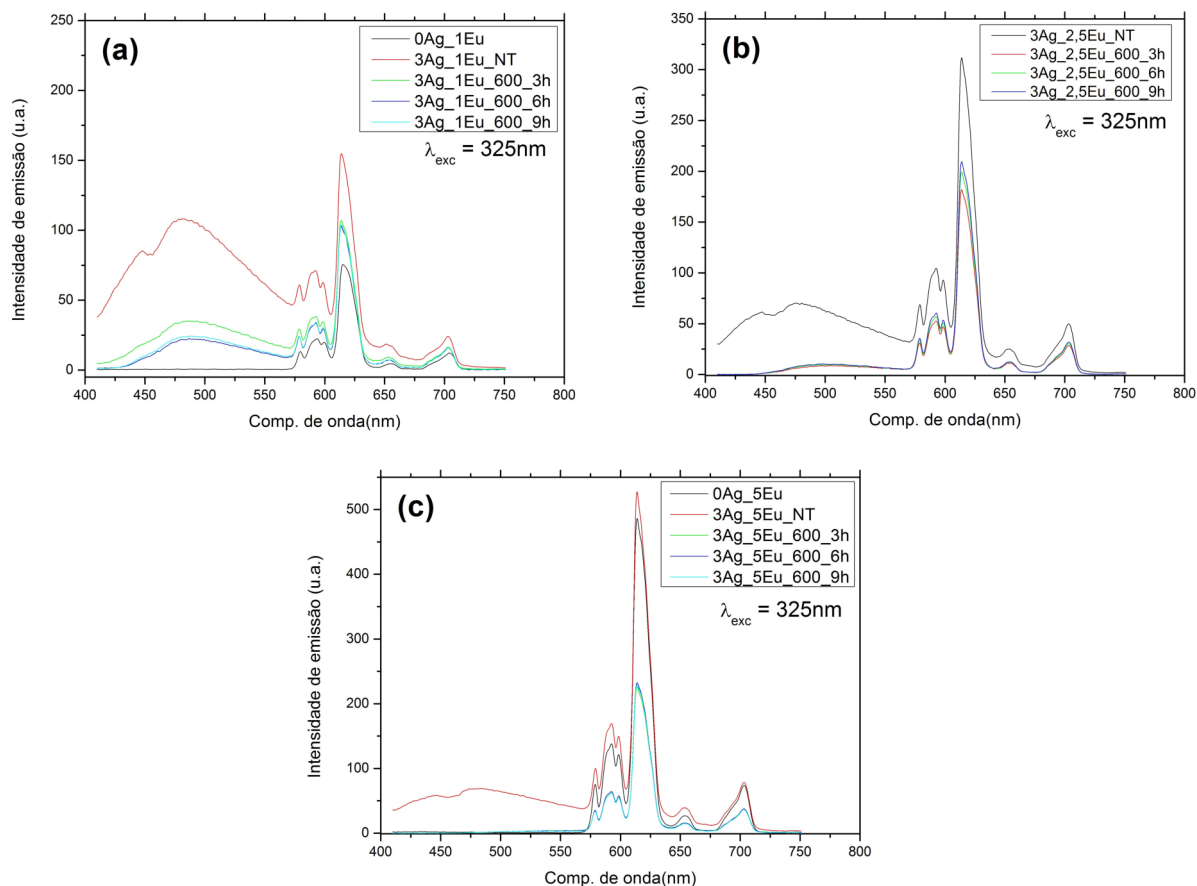
O primeiro fator que pode ser considerado é que, comparando os espectros de emissão com os de absorção, para as amostras que apresentam bandas de absorção RPS mais intensas o processo de reabsorção começa competir de forma efetiva com a emissão, e como a banda de emissão do par  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$  ocorre mais próxima a banda de absorção RPS, ela acaba sofrendo mais o efeito de reabsorção do vidro. A figura 4.20 mostra um exemplo de comparação entre emissão e absorção para amostra 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tratada termicamente a 575 °C por 9h.



**Figura 4.20:** Espectro de absorção (tracejado azul) e de emissão (linha preta) da amostras CaBAI co-dopada com 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tratada em  $575^\circ\text{C}$  por 9 horas.

Outro fator possível é ocorrência de transferência de energia das espécies opticamente ativas para as nanopartículas de Ag. Resultados similares, com um aumento inicial seguido de redução na intensidade da emissão em vidros dopados com prata já foram reportados na literatura [19, 63, 85]. Os autores justificam esse comportamento considerando que com o aumento da concentração de AgNPs na matriz, as distâncias entre as nanopartículas metálicas e pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$  e  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$  ou entre as nanopartículas e os íons de Európio tendem a diminuir, habilitando processos de transferência de energia direta entre essas espécies. Esse processo de transferência de energia é conhecido como mecanismo de Forster que ocorre predominantemente quando a distância entre centros doadores e centros aceitadores é menor que 6 nm [76]. Assim, o fato do par  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$  apresentar redução de intensidade na emissão mais proeminente, indica que essa espécie tende a ficar mais próximo das AgNPs.

A figura 4.21 apresenta os espectros de emissão obtidos para as amostras tratadas termicamente a  $600^\circ\text{C}$ . Verifica-se que a partir da realização dos tratamentos térmicos, todas as amostras mostraram redução da intensidade de emissão com relação à amostra não tratada, sendo que, as amostras com 5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , tratadas, não apresentaram emissão associada aos pares de prata. Novamente a emissão característica dos pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$  mostra uma redução maior comparada a emissão do par  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$ .



**Figura 4.21:** Espectro de emissão sob excitação de 325 nm das amostras CaBAI co-dopadas com 3,0%  $\text{AgNO}_3$  e (a) 1,0%, (b) 2,5% e (c) 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tratadas em 600 °C.

A figura 4.22 mostra o diagrama de níveis de energia considerando o modelo proposto por Jiménez e colaboradores [63] e também por Shenfeng e colaboradores [91]. Nessa figura estão apresentadas, de forma resumida, as transições e processos de transferência de energia responsáveis pela formação dos espectros de emissão das amostras CaBAI co-doadas com Ag e Európio sob excitação em 325 nm. As características estruturais e de coordenação dos sítios, nos quais os pares de Ag estão inseridos, são responsáveis por deformações ou distorções nas ligações desses pares que acaba gerando superposição de níveis energéticos dando um caráter de banda larga [64, 92].

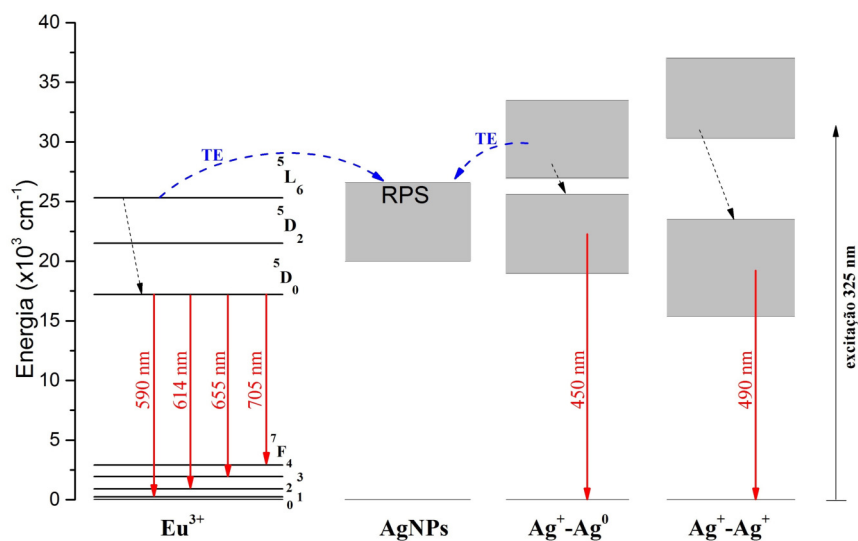
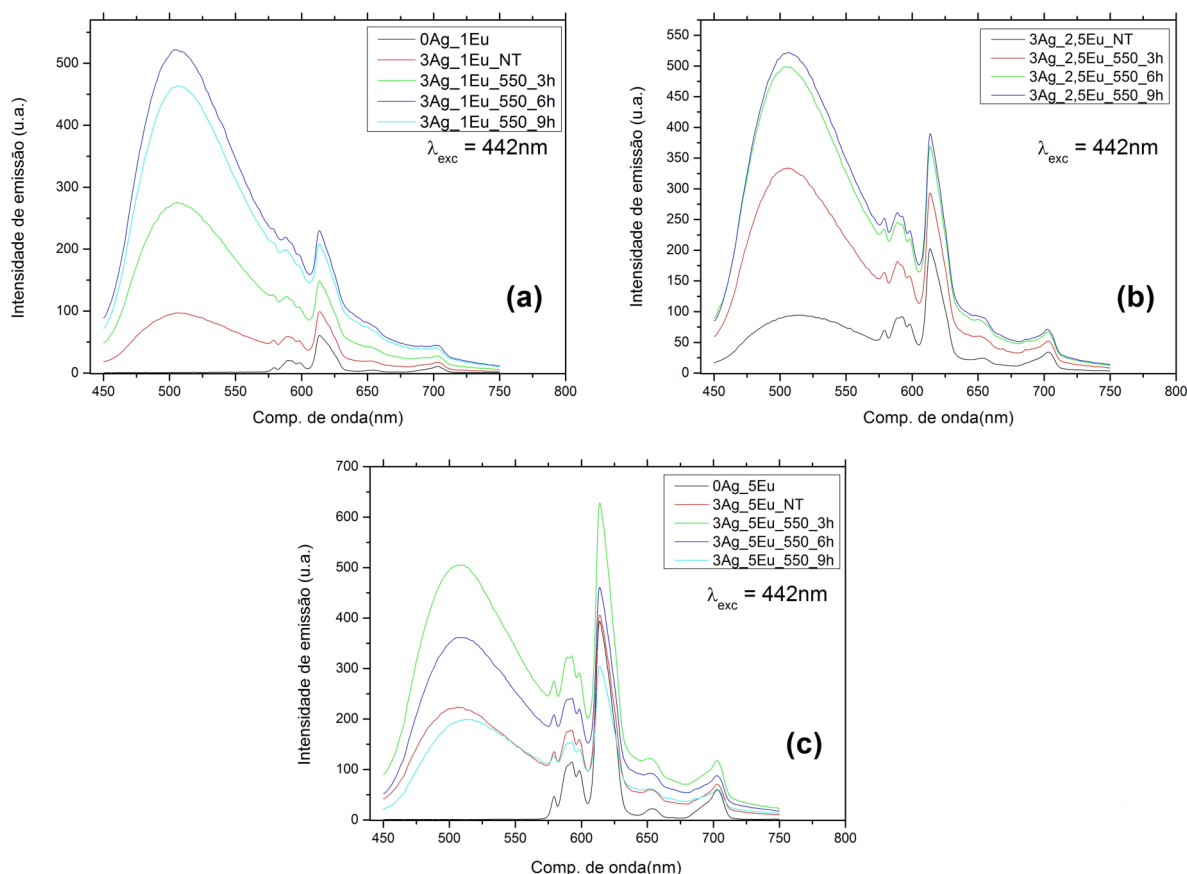


Figura 4.22: Diagrama de níveis de energia, transições e processos de transferência de energia sob excitação em 325 nm.

### 4.2.3 Fotoluminescência (excitação 442 nm)

Utilizando o laser de He-Cd como fonte de excitação, porém operando em 442 nm, foram realizadas novas medidas de fotoluminescência. O objetivo dessa excitação é verificar o comportamento das emissões quando a excitação ocorre na região de ressonância plasmônica. A figura 4.23 apresenta os espectros de emissão obtidos sob essa excitação das amostras tratadas em 550 °C.

Análogo aos resultados obtidos sob excitação em mais alta energia, todos os espectros apresentam emissões características de transições do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , e que essas se tornam mais intensas com o aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  na composição. Os espectros das amostras dopadas com  $\text{AgNO}_3$  também apresentam larga banda de emissão característica de pares de Ag.



**Figura 4.23:** Espectro de emissão sob excitação de 442 nm das amostras CaBa1 co-dopadas com 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e (a) 1,0%, (b) 2,5% e (c) 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tratadas em  $550^\circ\text{C}$ .

As amostras tratadas em  $550^\circ\text{C}$ , figura 4.23, apresentam um intenso aumento na emissão dos pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$  junto com um deslocamento dessa banda para maiores comprimentos de onda, comparado com os espectros sob excitação em 325 nm. Esse resultado chama atenção, pois, considerando os mapas de excitação/emissão, figura 4.2, obtidos para as amostras do grupo 1 verifica-se que, a amostra contendo 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  praticamente não apresenta emissão acima de 500 nm quando excitada nesse comprimento de onda.

Segundo Belharouak [24], Paje [62] e Lai [91], apesar dos pares de Ag possuírem níveis energéticos próximos de 440 nm, a probabilidade de excitação direta desses níveis é muito baixa, sendo que, a excitação desses pares é privilegiada em 350 nm para os pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$  e 380 nm para  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$ . Jiménez associa essa nova região de excitação para aos agregados de prata ao efeito de ressonância de plásmons proveniente das AgNPs [63].

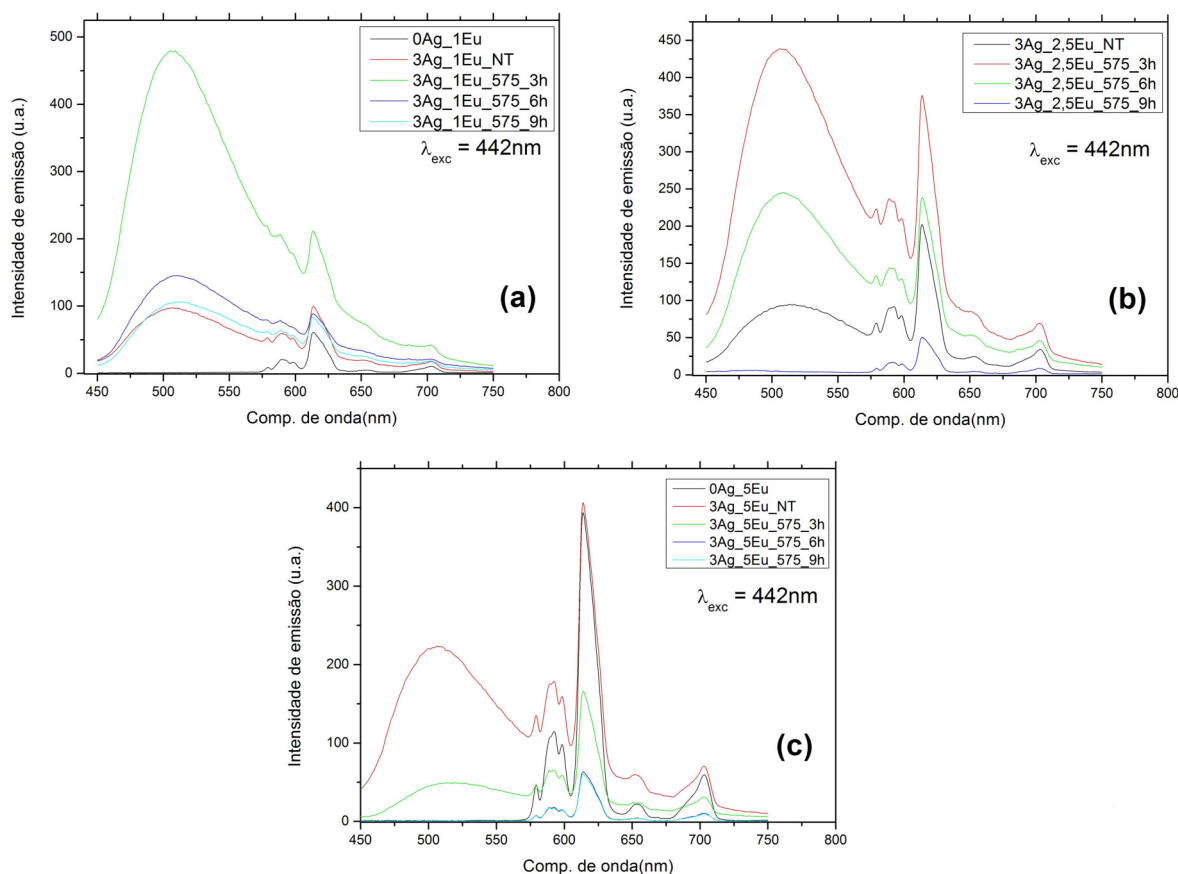
Duas razões são usualmente consideradas para explicar esse aumento de intensidade de luminescência em vidros contendo NPs metálicas. A primeira está relacionada com o confinamento de campo eletromagnético devido ao efeito de ressonância de plásmons. Esse confinamento gera um aumento de campo local nas vizinhanças dessas NPs que intensifica a excitação dos centros emissores posicionados nas proximidades, tanto as moléculas de Ag quanto os íons  $\text{Eu}^{3+}$ , porém vale ressaltar que esses devem estar em posições de favorecimento da luminescência, pois, como já mencionado, se as distâncias entre as NPs e os centros emissores forem muito pequenas, o processo de transferência de energia no sentido

contrário pode predominar causando a redução da emissão [85, 93, 94].

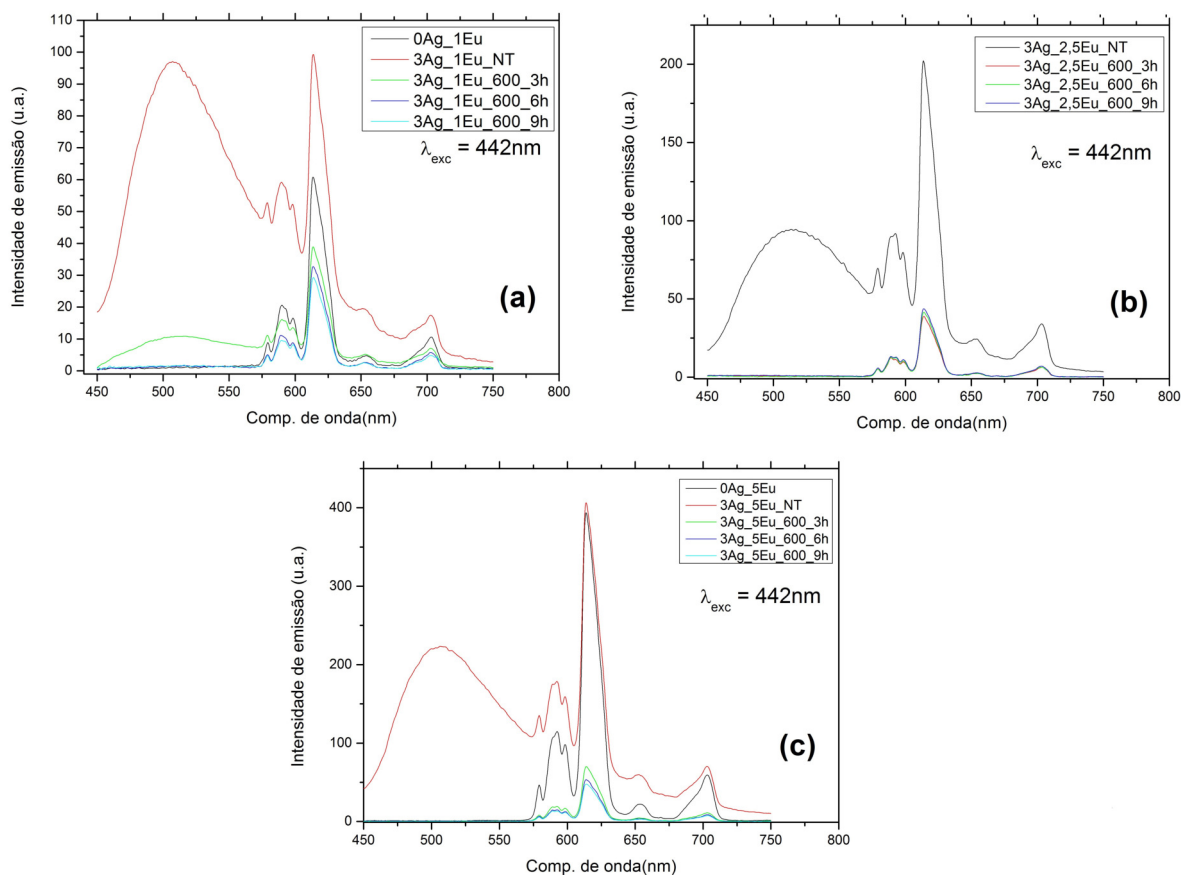
A segunda razão é relacionada com a forte absorção por parte das partículas metálicas devido ao efeito de plásmons seguido de transferência de energia para as espécies opticamente ativas. Jiménez e colaboradores propõem a ocorrência de um processo de transferência de energia em duas etapas. Os pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$  são inicialmente excitados via transferência de energia de ressonância de plásmons (PRET - *Plasmon Resonance Energy Transfer*) a partir das AgNPs, em seguida os pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$  transferem essa energia para os pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$  e essa decai de forma radiativa gerando o espectro de emissão [23, 63].

Como já mencionado, quando a concentração de AgNPs fica muito elevado o fenômeno de reabsorção da emissão pelo próprio vidro começa a predominar. Isso, juntamente com transferência de energia no sentido contrário (Forster) devido à redução nas distâncias entre as partículas metálicas e os centros emissores, acaba causando a redução na intensidade de emissão.

As figuras 4.24 e 4.25 apresentam os espectros obtidos para as amostras tratadas em 575 e 600 °C, respectivamente.



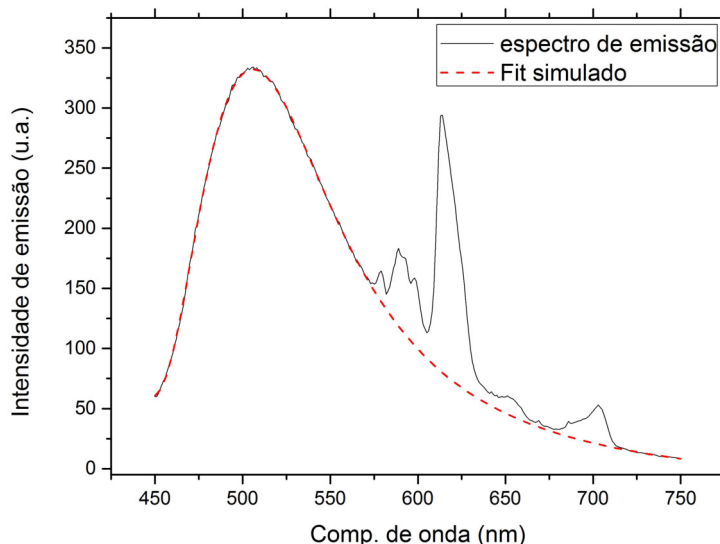
**Figura 4.24:** Espectro de emissão sob excitação de 442 nm das amostras CaBAI co-dopadas com 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e (a) 1,0%, (b) 2,5% e (c) 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tratadas em 575 °C.



**Figura 4.25:** Espectro de emissão sob excitação de 442 nm das amostras CaBAI co-dopadas com 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e (a) 1,0%, (b) 2,5% e (c) 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tratadas em 600 °C.

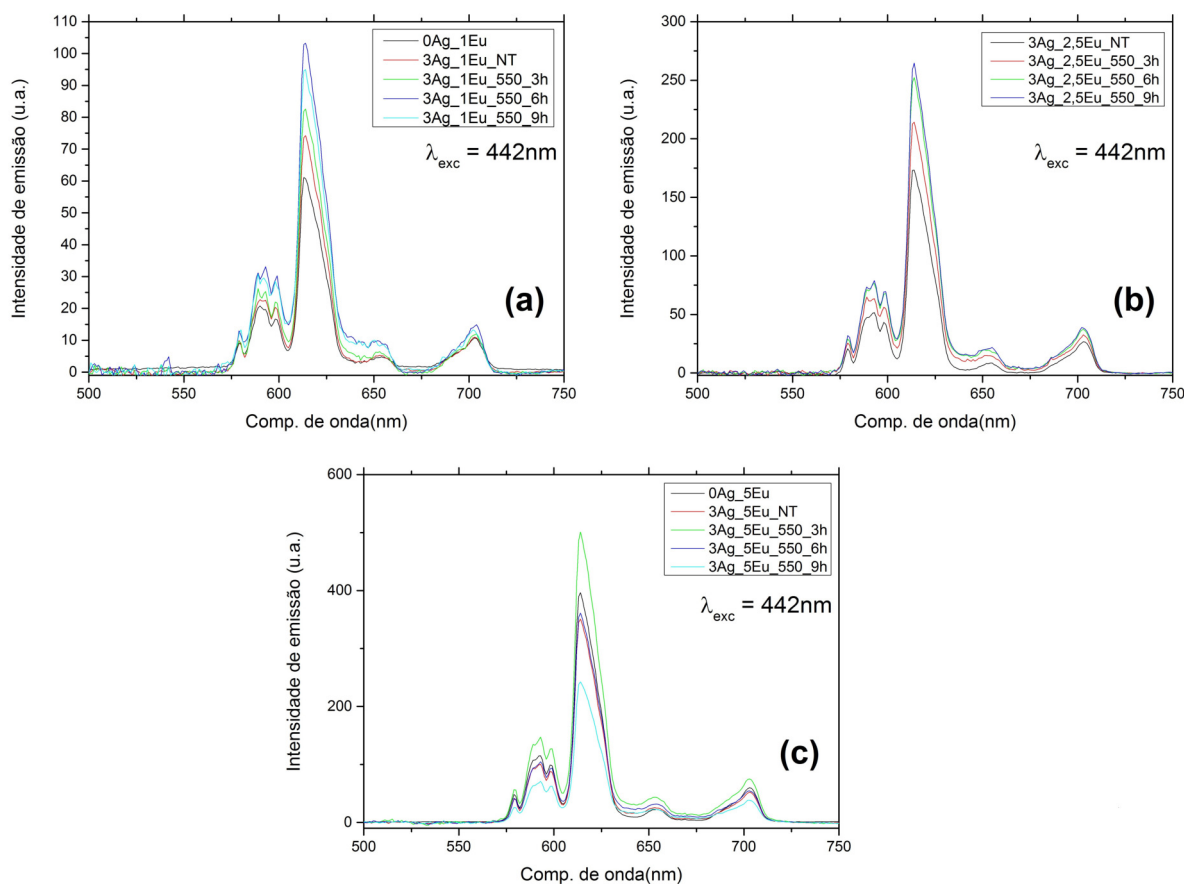
Com o intuito de analisar a influencia da presença das nanopartículas de prata sobre os íons de Európio, foi realizado um procedimento de subtração de linha de base. Nesse procedimento, foi ajustada uma função tipo *Voigt* (convolução de uma função de Gauss com uma função de Lorentz) sobre os espectros de emissão tentando simular a componente do espectro correspondente a prata. Então, essa função foi usada como linha de base para obtermos o espectro de emissão com apenas as transições características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . A figura 4.26 apresenta um exemplo de ajuste realizado.





**Figura 4.26:** Exemplo de ajuste de duas funções Voigt sob o espectro de emissão para obtenção de linha de base.

Os espectros obtidos após a subtração de linha de base obtidos das amostras tratadas em 550 °C estão apresentados na figura 4.27.

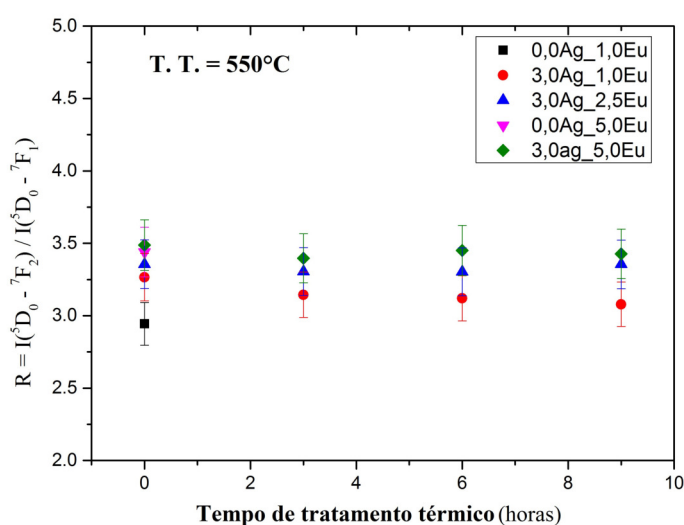


**Figura 4.27:** Espectro de emissão sob excitação de 442nm após a subtração de linha de base das amostras CaBAL co-dopadas com 3,0% de AgNO<sub>3</sub> e (a) 1,0%, (b) 2,5% e (c) 5,0% de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratadas em 550 °C.

É possível observar que, depois de removida a componente de emissão da Ag, as transições características do íon Eu<sup>3+</sup> também apresentam aumento na intensidade de

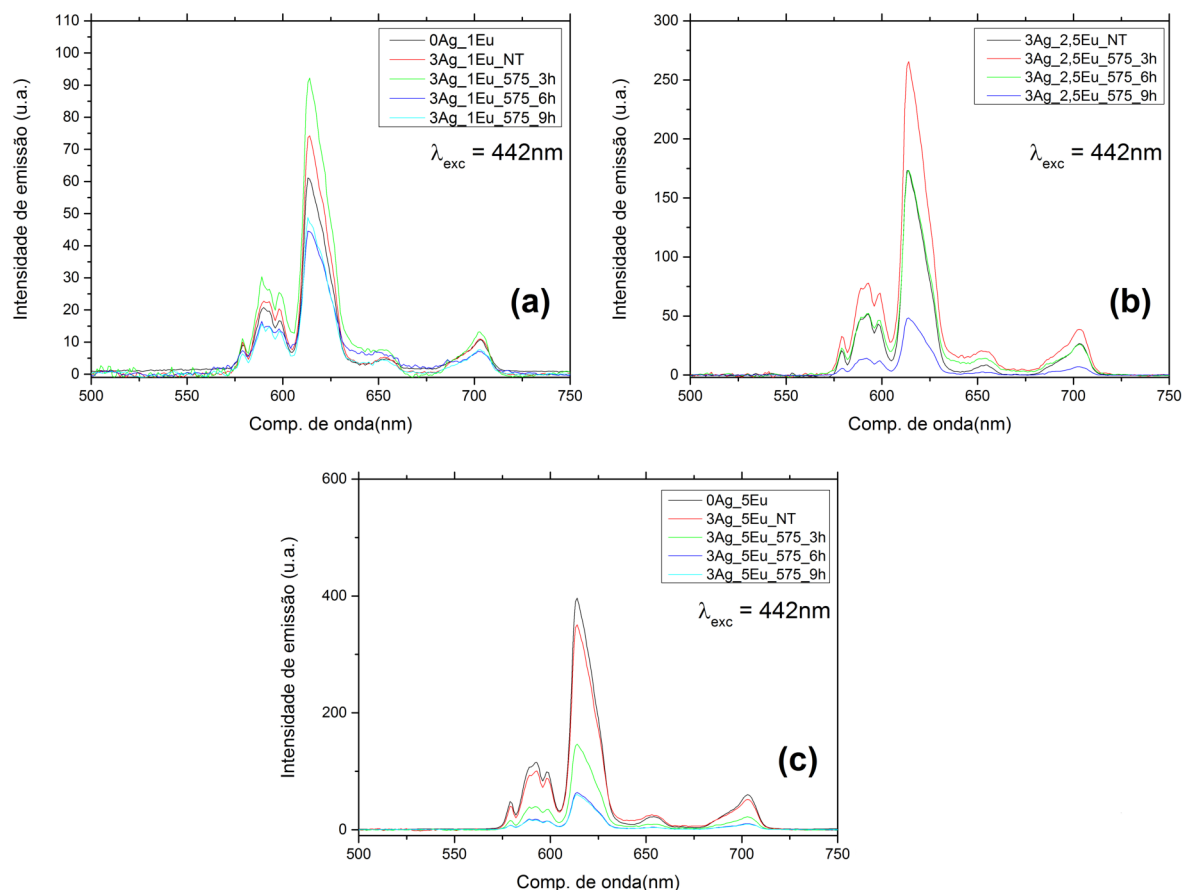
emissão com o aumento do tempo de tratamento térmico, sendo que as amostras dopadas com 5,0% de  $\text{AgNO}_3$  apresentam redução de emissão para tratamento em tempos superiores a 3 horas.

É bem conhecido que a transição  ${}^5D_0-{}^7F_2$  ( $\sim 614$  nm) do íon  $\text{Eu}^{3+}$  tem caráter de dipolo elétrico e é extremamente sensível a mudança no campo cristalino onde o íon está inserido, já a transição  ${}^5D_0-{}^7F_1$  ( $\sim 590$  nm) tem caráter de dipolo magnético e praticamente não percebe essas alterações. Assim, a razão  $R=I({}^5D_0-{}^7F_2)/I({}^5D_0-{}^7F_1)$  é comumente utilizada para se obter indicações da simetria no qual os íons  $\text{Eu}^{3+}$  estão predominantemente localizados. A figura 4.28 apresenta o parâmetro R calculado para as amostras tratadas em  $550$  °C.

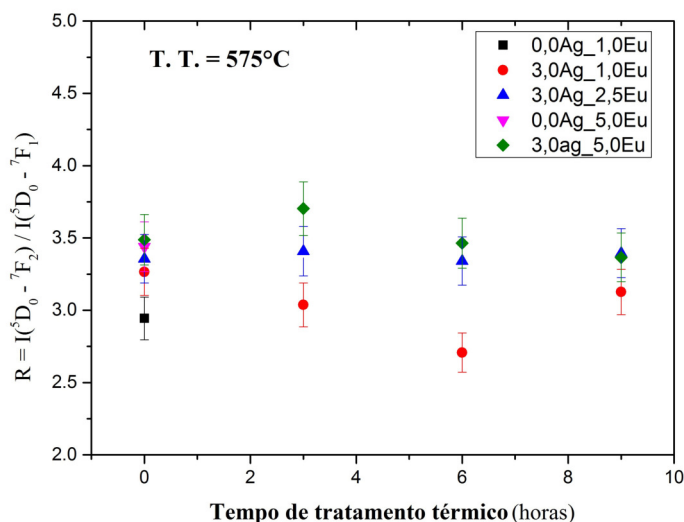


**Figura 4.28:** Razão entre as intensidades de emissão das transições  ${}^5D_0-{}^7F_2$  ( $\sim 614$  nm) e  ${}^5D_0-{}^7F_1$  ( $\sim 590$  nm), calculadas para as amostras tratadas em  $550$  °C, em função do tempo de tratamento térmico.

A figura 4.29 apresenta os espectros de emissão, após a subtração da linha de base, para as amostras tratadas em  $575$  °C. Os resultados das amostras contendo 1,0 e 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  apresentam redução de emissão após 6 horas de tratamento térmico. Já a amostra com 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  apresenta redução na emissão com a presença da prata na composição. Também foram calculados os parâmetros Rs para essas amostras, os resultados estão na figura 4.30.

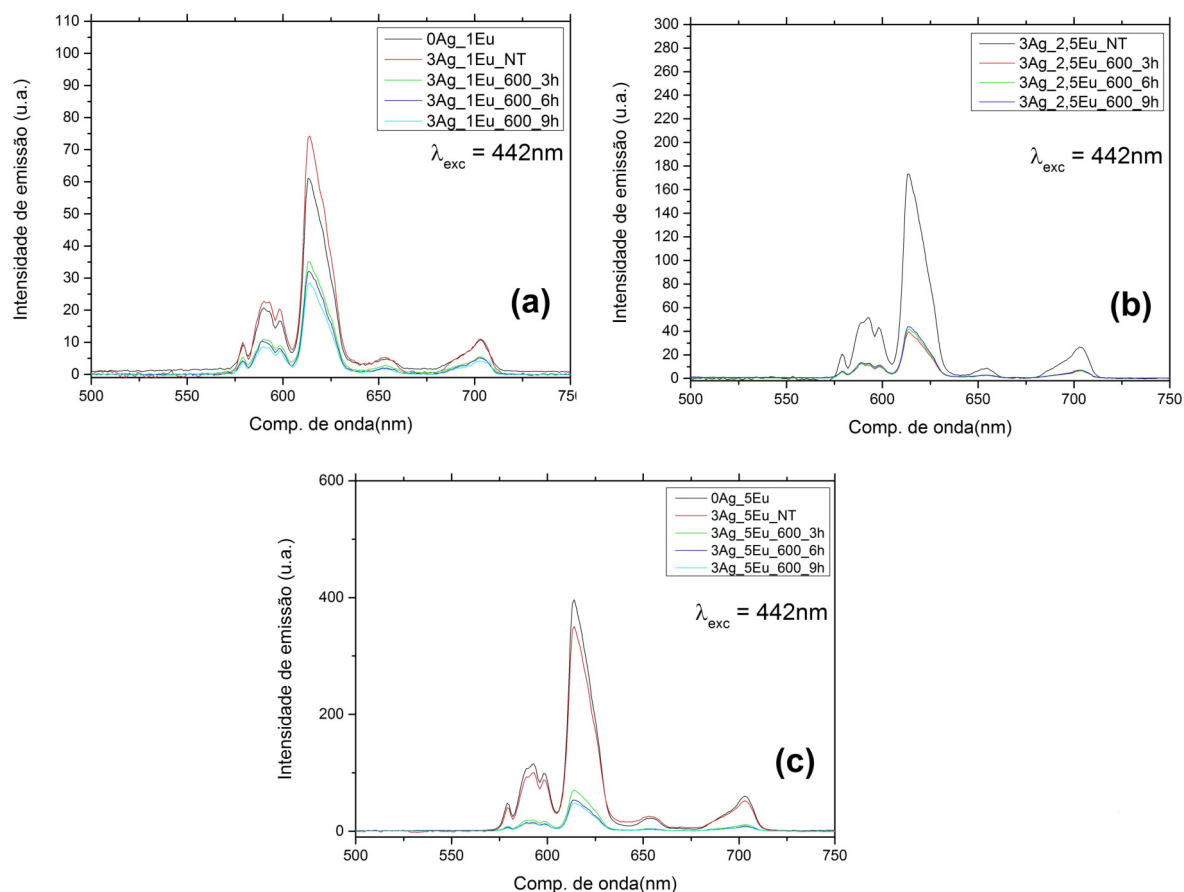


**Figura 4.29:** Espectro de emissão sob excitação de 442nm após a subtração de linha de base das amostras CaBaAl co-dopadas com 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e (a) 1,0%, (b) 2,5% e (c) 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tratadas em 575 °C.

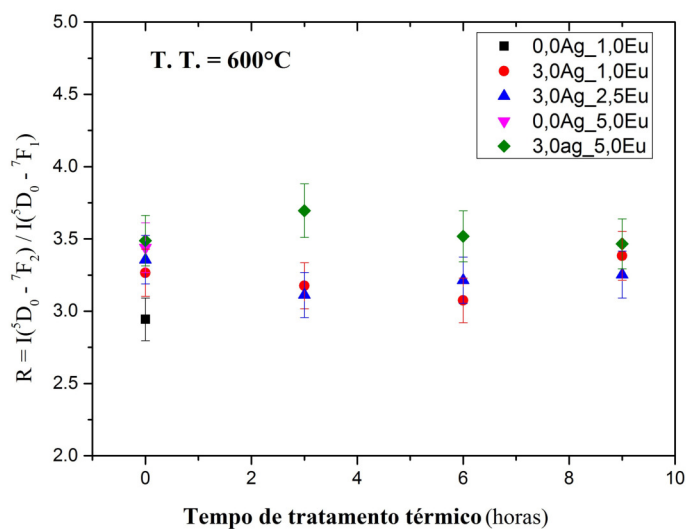


**Figura 4.30:** Razão entre as intensidades de emissão das transições  ${}^5D_0-{}^7F_2$  (~614 nm) e  ${}^5D_0-{}^7F_1$  (~590 nm), calculadas para as amostras tratadas em 575 °C, em função do tempo de tratamento térmico.

As figuras 4.31 e 4.32 apresentam os espectros, após a subtração de linha de base, para as amostras tratadas em 600 °C e os parâmetros Rs, respectivamente. Com relação à intensidade de emissão, as amostras tratadas em 600 °C apresentam o mesmo comportamento obtido para amostras tratadas em 575 °C.



**Figura 4.31:** Espectro de emissão sob excitação de 442nm após a subtração de linha de base das amostras CaBaAl co-dopadas com 3,0% de AgNO<sub>3</sub> e (a) 1,0%, (b) 2,5% e (c) 5,0% de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratadas em 600 °C.

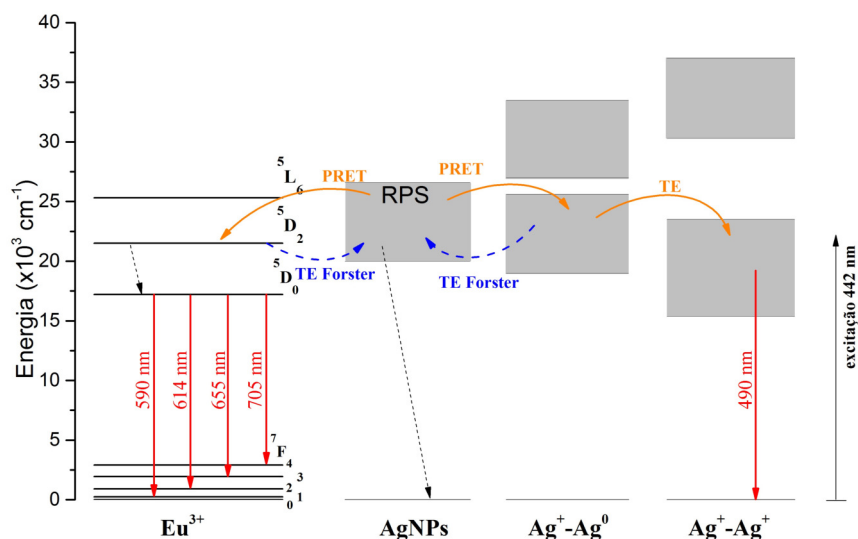


**Figura 4.32:** Razão entre as intensidades de emissão das transições  $^5D_0-^7F_2$  (~614 nm) e  $^5D_0-^7F_1$  (~590 nm), calculadas para as amostras tratadas em 600 °C, em função do tempo de tratamento térmico.

Não houve variação significativa para nenhuma das amostras nas razões entre as intensidades de emissão das transições  $^5D_0-^7F_2$  e  $^5D_0-^7F_1$ , devido à presença de partículas de Ag e ou ao tratamento térmico. Isso é um fator importante para corroborar a ideia de que, a variação na intensidade de emissão dos vidros CaBaAl co-dopados com Ag e

Európio é devido a presença de AgNPs, seja por processo de transferência de energia ou devido ao efeito de aumento de campo eletromagnético local associado a ressonância de plásmons. Porém, o fato da emissão característica dos pares  $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^0$ , centrada em aproximadamente 450 nm, ter praticamente desaparecido, serve como indicativo de que o processo de transferência de energia PRET tem predominância como agente causador.

A figura 4.33 apresenta um diagrama de energia resumindo as possíveis transições e processos de transferência de energia responsáveis pela formação dos espectros de emissão sob excitação em 442 nm, onde as flechas vermelhas representam as emissões observadas, as flechas alaranjadas representam os processos de transferência de energia responsáveis pelo aumento da emissão e, por fim, as flechas tracejadas azuis representam as transferências de energias responsáveis pela redução da emissão.



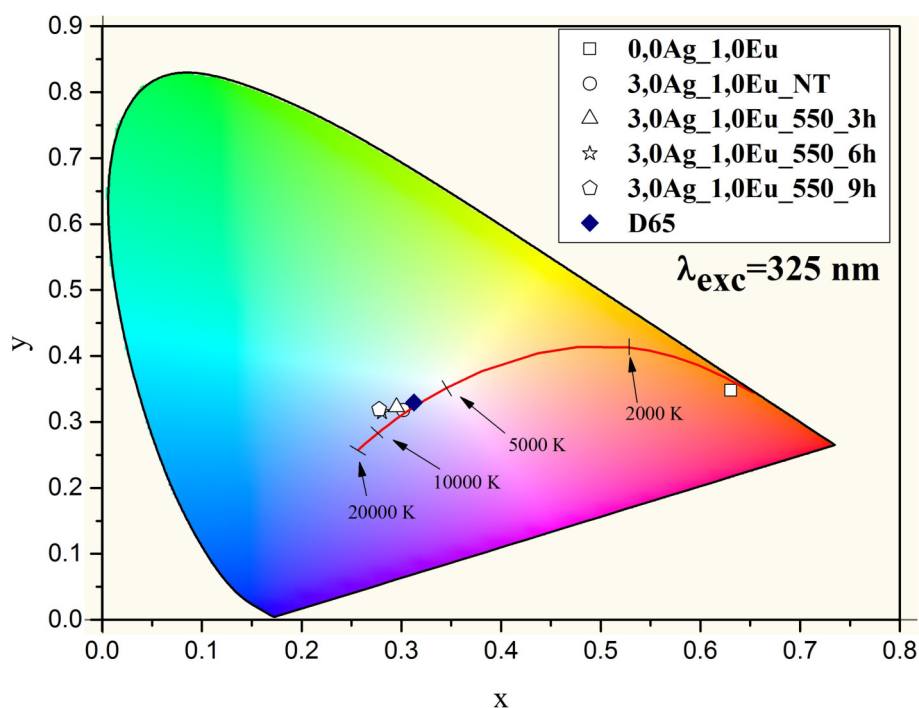
**Figura 4.33:** Diagrama de níveis de energia, transições e processos de transferência de energia sob excitação em 442 nm, ressonante com a absorção de plásmons.

#### 4.2.4 Diagrama de cromaticidade CIE 1931

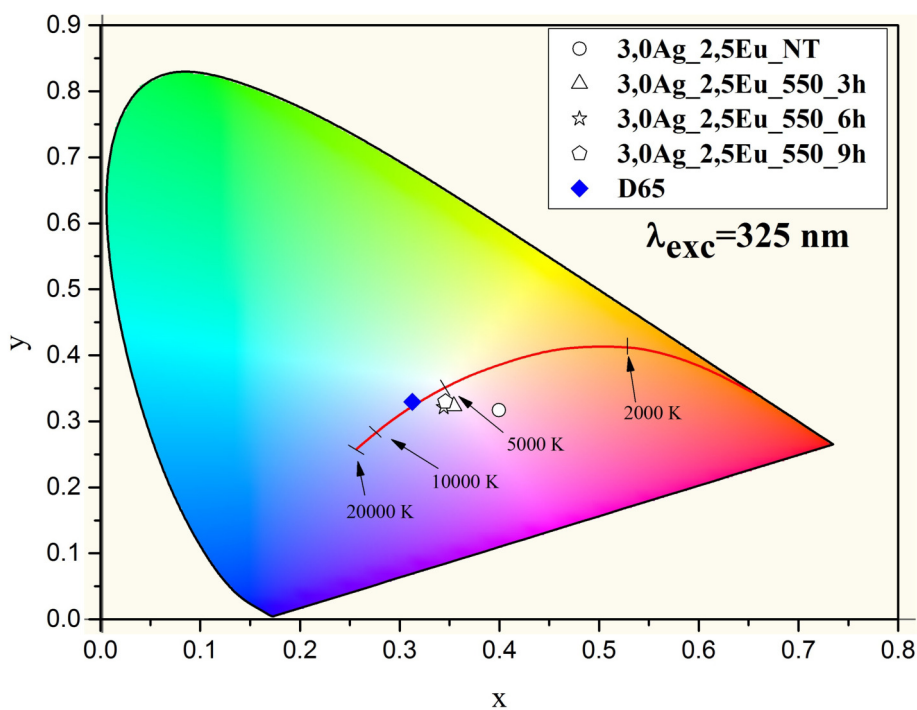
A larga banda de emissão cobrindo quase toda região do visível do espectro eletromagnético, qualifica os vidros CaBAL co-dopados com  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  para a possível aplicação em dispositivos emissores de luz branca. Porém alguns parâmetros com relação à qualidade dessa luz branca gerada pela emissão devem ser avaliados, como por exemplo, a cor final emitida pela amostra, parâmetro esse que pode ser obtido calculando as coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade CIE1931, a temperatura de cor emitida e o índice de renderização de cor [5].

As figuras a seguir apresentam as coordenadas x e y no diagrama CIE 1931 calculadas para as amostras CaBAL dopadas com 1,0% , 2,5% e 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , tratadas em 550 °C e sob excitação de 325 nm. Também estão apresentadas as coordenadas para uma fonte de iluminação D65, qualificada como fonte referencia para emissão de luz branca segundo o

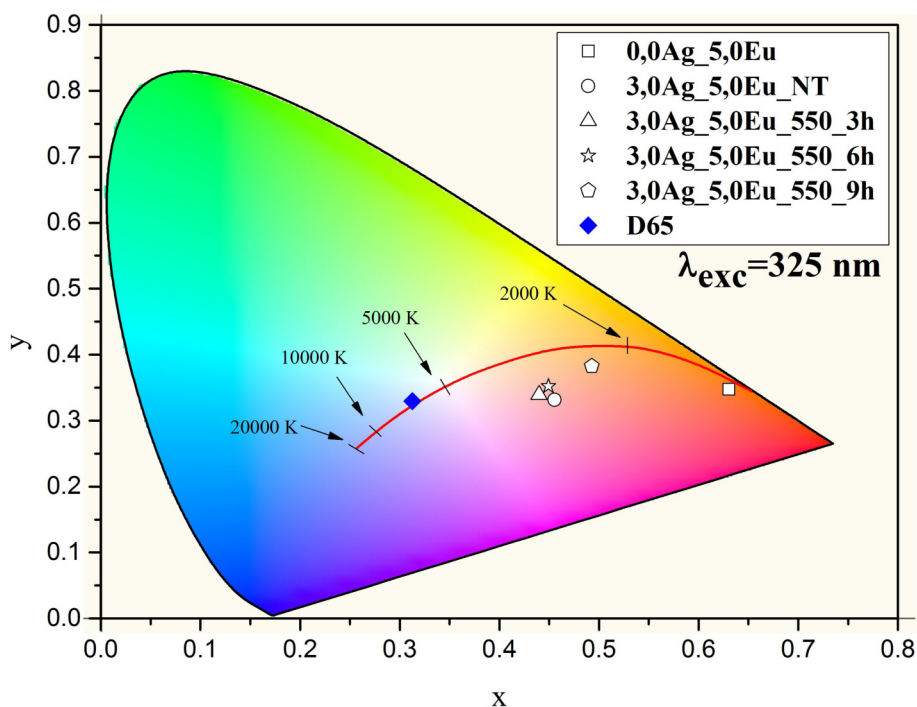
CIE. A linha vermelha representa as coordenadas (*Locus Planck*) do espectro de radiação de corpo negro.



**Figura 4.34:** Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , tratadas em  $550^\circ\text{C}$  e sob excitação de 325 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas *Locus Planck*.



**Figura 4.35:** Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , tratadas em  $550^\circ\text{C}$  e sob excitação de 325 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas *Locus Planck*.

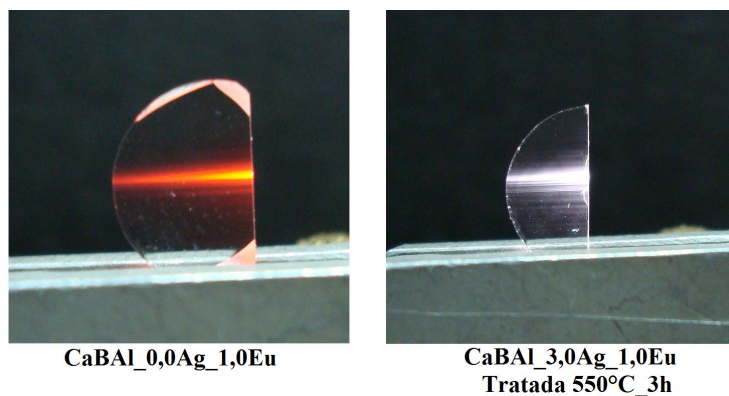


**Figura 4.36:** Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , tratadas em 550 °C e sob excitação de 325 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas *Locus Planck*.

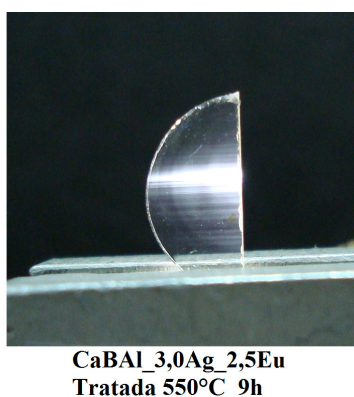
Como esperado a emissão da amostra que não contém Ag na composição apresenta uma emissão estritamente na região do vermelho, devido às emissões características do  $\text{Eu}^{3+}$ . A incorporação da Ag na composição gera um deslocamento da cor emitida para a região mais central do diagrama. Porém, as amostras dopadas com 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , tratadas a 550 °C, emitem uma cor ligeiramente deslocada para a região do azul, isso acontece devido à intensidade de emissão característica de  $\text{Eu}^{3+}$  não alcançar um valor mais adequado para a composição da cor branca. Já as amostras dopadas com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  apresentam uma coloração na emissão bem próximo da cor branca. Apesar da emissão da amostra não tratada ter coloração deslocada para o vermelho, observa-se que após os tratamentos térmicos, responsável pelo aumento da banda de emissão dos pares de Ag nessas amostras, a cor da emissão se aproxima consideravelmente do branco. As amostras dopadas com 5,0% de európio apresentam emissões com coloração deslocada para a região do vermelho. Isso se dá devido ao aumento de intensidade das emissões características do  $\text{Eu}^{3+}$ .

As figuras 4.37, 4.38 e 4.39 apresentam fotos das amostras sob excitação de 325 nm, apenas para exemplificar a diferença da cor de emissão das amostras tratadas em 550 °C. Para essas fotos a excitação foi muito atenuada para que não ocorresse saturação da câmera fotográfica.

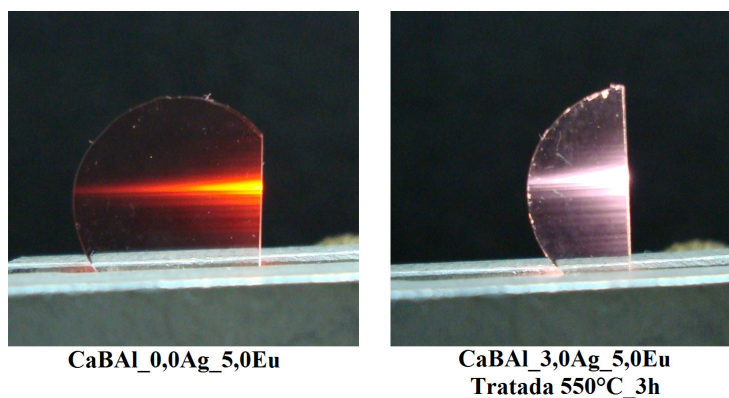




**Figura 4.37:** (Esquerda) Amostras CaBAI dopada apenas com 1,0% em peso de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . (Direita) Amostra CaBAI dopada com 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tratada a  $550^\circ\text{C}$  por 3 horas. Ambas sob excitação de 325 nm.



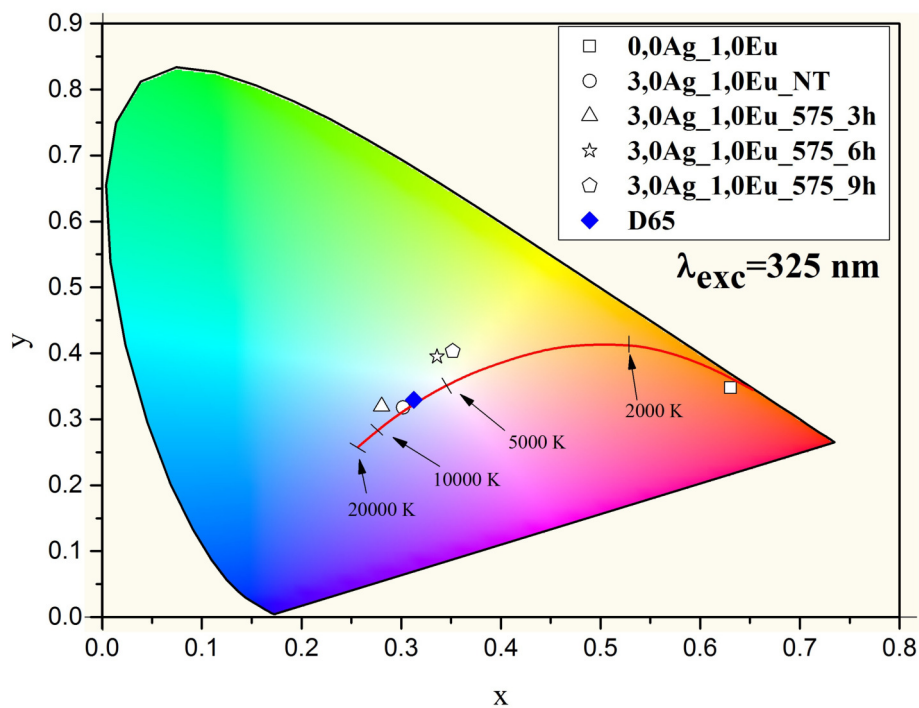
**Figura 4.38:** Amostra CaBAI dopada com 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tratada a  $550^\circ\text{C}$  por 9 horas, sob excitação de 325 nm.



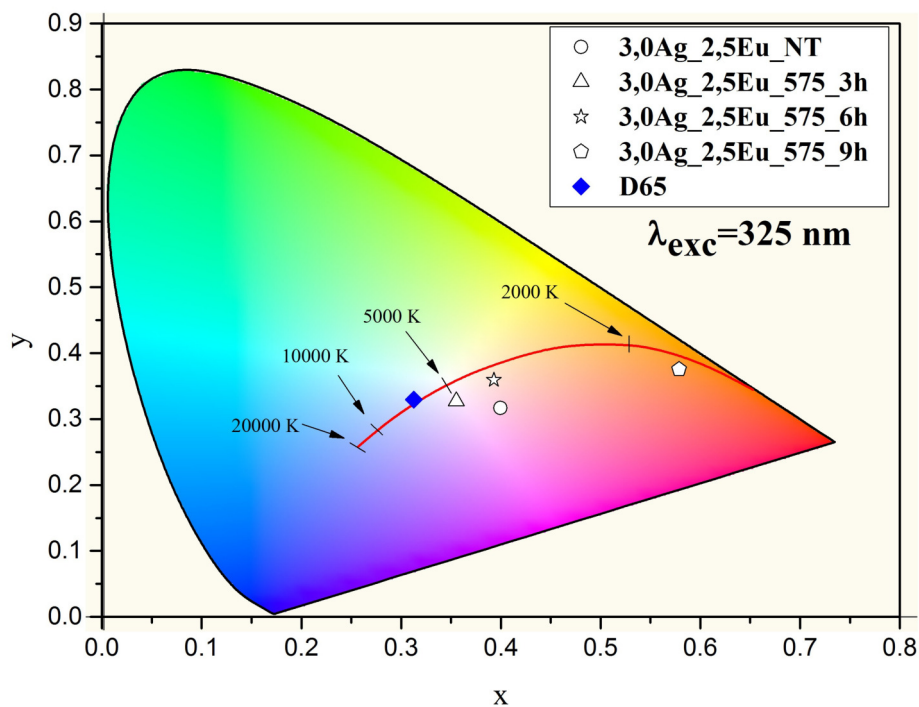
**Figura 4.39:** (Esquerda) Amostras CaBAI dopada apenas com 5,0% em peso de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . (Direita) Amostra CaBAI dopada com 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tratada a  $550^\circ\text{C}$  por 3 horas. Ambas sob excitação de 325 nm.

As figuras 4.40, 4.41 e 4.42 apresentam as coordenadas x e y das cores emitidas pelas amostras co-dopadas com 3% de  $\text{AgNO}_3$  e 1,0% , 2,5% e 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , respectivamente, tratadas em  $575^\circ\text{C}$ .

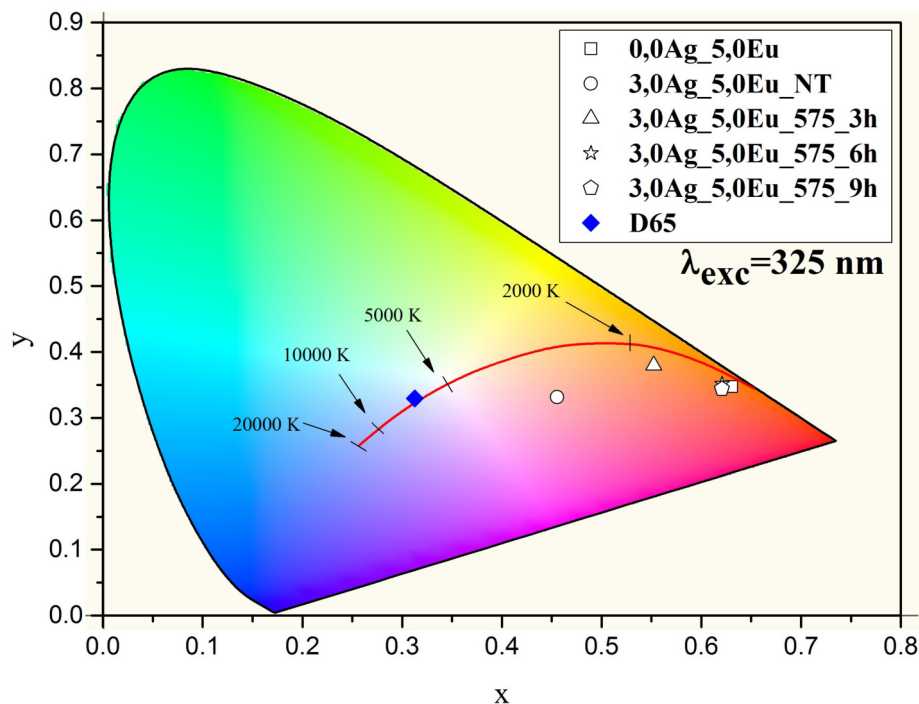




**Figura 4.40:** Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , tratadas em 575 °C e sob excitação de 325 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas *Locus Planck*.



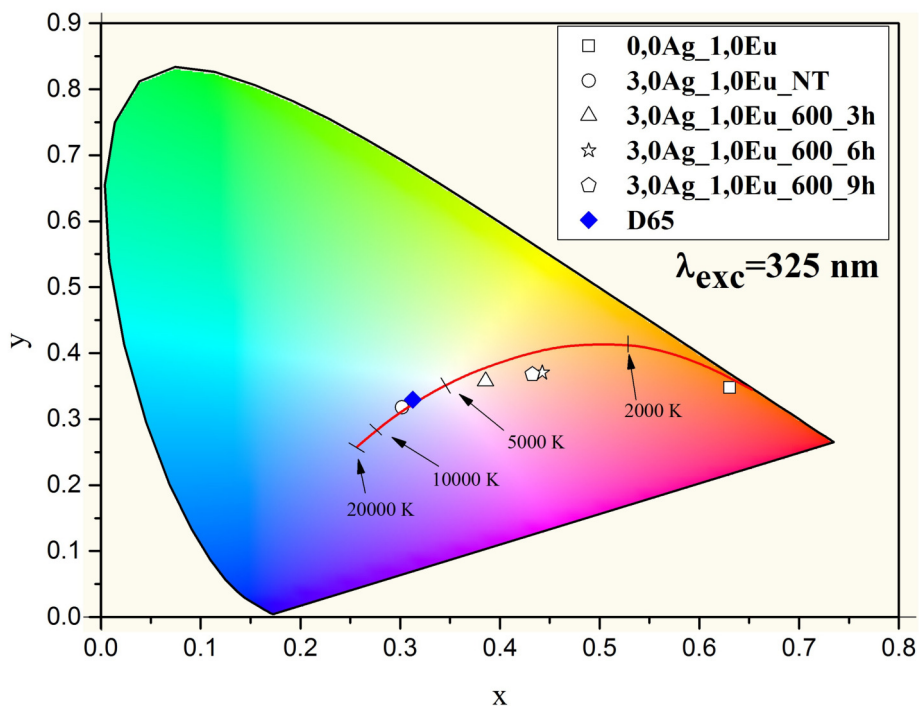
**Figura 4.41:** Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , tratadas em 575 °C e sob excitação de 325 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas *Locus Planck*.



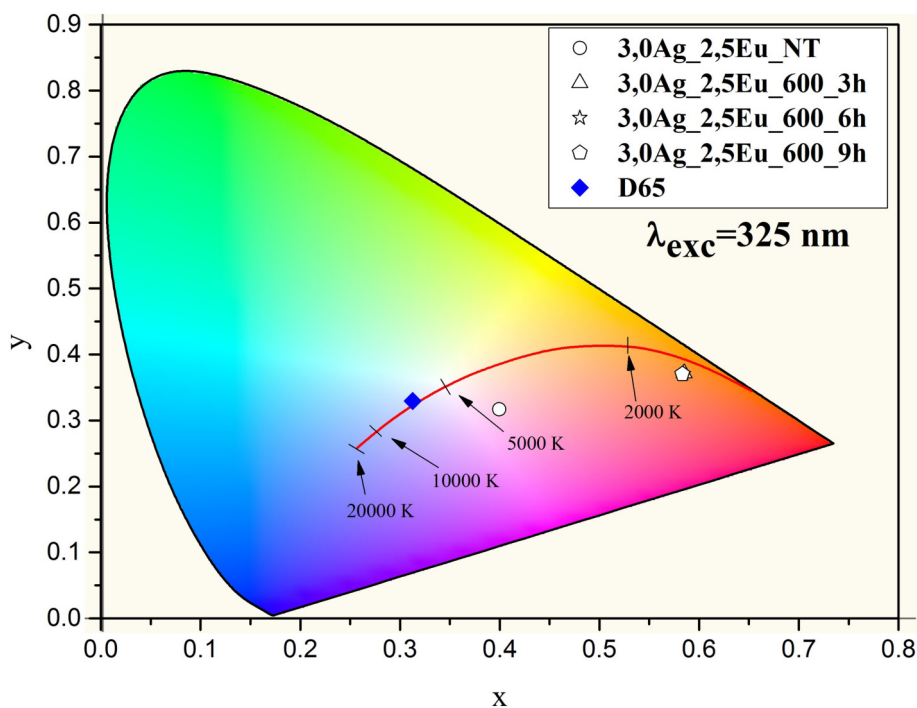
**Figura 4.42:** Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , tratadas em 575 °C e sob excitação de 325 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas *Locus Planck*.

Novamente, algumas amostras apresentaram emissões bem próximas a emissão branca, como por exemplo, amostras contendo 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tratadas em 575 °C durante 6 e 9 horas ou a amostra contendo 2,5% de Európio tratada durante 3 horas. Como os espectros de emissão das amostras co-dopadas com 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , não apresentaram banda de emissão associadas aos pares de Ag após os tratamentos térmicos, temos que a cor resultante emitidas por essas amostras é predominantemente vermelha devido as emissões características do  $\text{Eu}^{3+}$ , como podemos ver na figura 4.42.

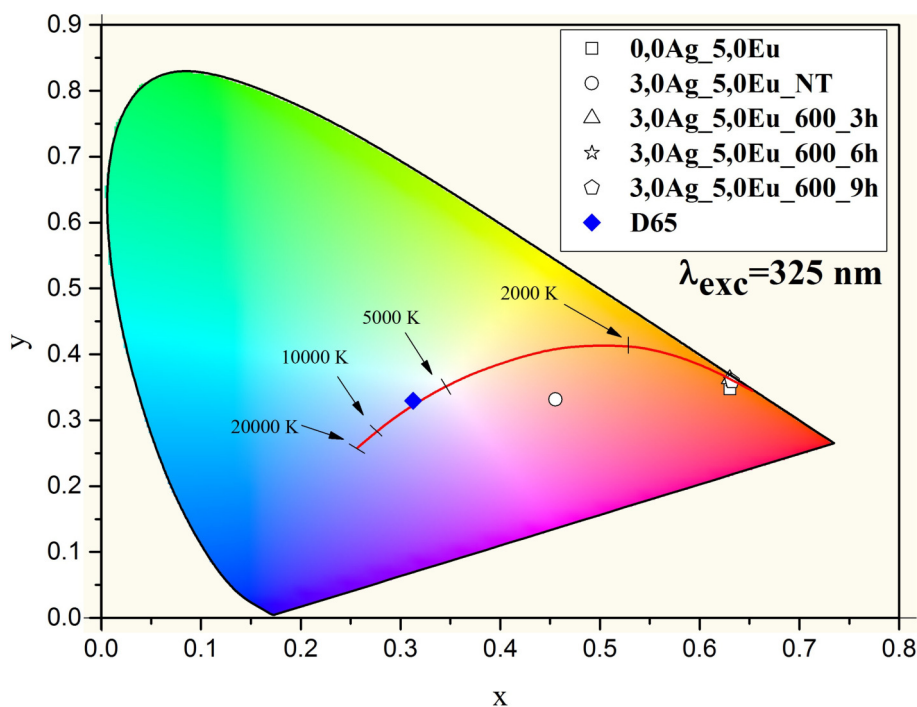
Por fim, as figuras 4.43, 4.44 e 4.45 apresentam as coordenadas calculadas para as amostras tratadas em 600 °C. Porém devido ao fato de apenas as amostras dopadas com 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  apresentarem bandas largas de emissão da prata faz com que as demais amostras concentrem emissão apenas na região do vermelho.



**Figura 4.43:** Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , tratadas em 600 °C e sob excitação de 325 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas *Locus Planck*.



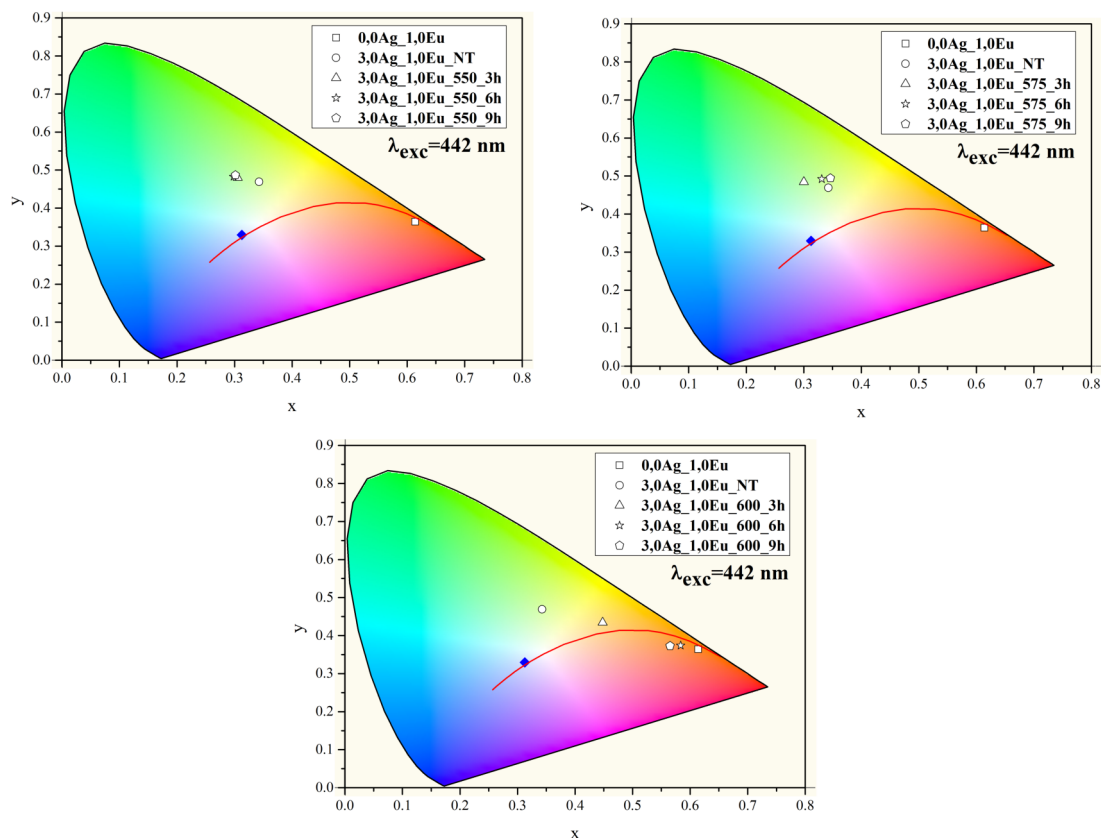
**Figura 4.44:** Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , tratadas em 600 °C e sob excitação de 325 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas *Locus Planck*.



**Figura 4.45:** Coordenadas  $x$  e  $y$  no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , tratadas em  $600^\circ\text{C}$  e sob excitação de 325 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas *Locus Planck*.

Fica claro que a incorporação da prata na composição dos vidros CaBAI dopados com Európio e o controle na formação de AgNPs a partir da realização de tratamentos térmicos servem como ferramenta para a sintonização da cor resultante da emissão desses vidros. O ajuste adequado de composição, tempo e temperatura de tratamento térmico possibilita alcançar emissões bem próximas de branco, sob excitação em 325nm.

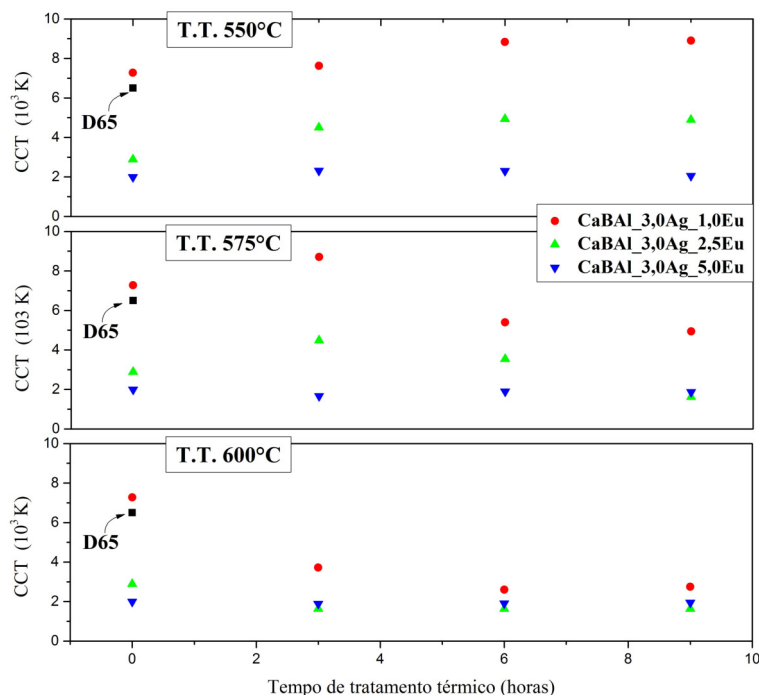
Por fim, a figura 4.46 apresenta as coordenadas de cromaticidade calculadas para as amostras co-dopadas com 3% de  $\text{AgNO}_3$  e 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tratadas a 550, 575 e  $600^\circ\text{C}$ , sob excitação de 442 nm. Verifica-se que as cores emitidas apresentam um deslocamento para a região do amarelo, isso se dá devido ao deslocamento da emissão característica da prata para maiores comprimentos de onda, fazendo com que haja uma deficiência de azul para a composição da cor. A demais amostras, dopadas com 2,5 e 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , apresentaram o mesmo comportamento. Dessa forma, para busca de uma emissão mais próxima da região do branco sob excitação ressonante a banda de RPS, é necessário que a detecção da emissão seja feita oposta a excitação, e não a 90 graus, de modo que o feixe de excitação também seja detectado, compensando assim, a falta de azul na composição da cor. Porém, para controlar a intensidade do feixe de excitação transmitido e controlar a quantidade de azul presente na cor resultante, é necessária a variação na espessura do vidro, o que pode inviabilizar outras análises futuras, assim, esses testes ficam como perspectivas futuras para continuação desse trabalho.



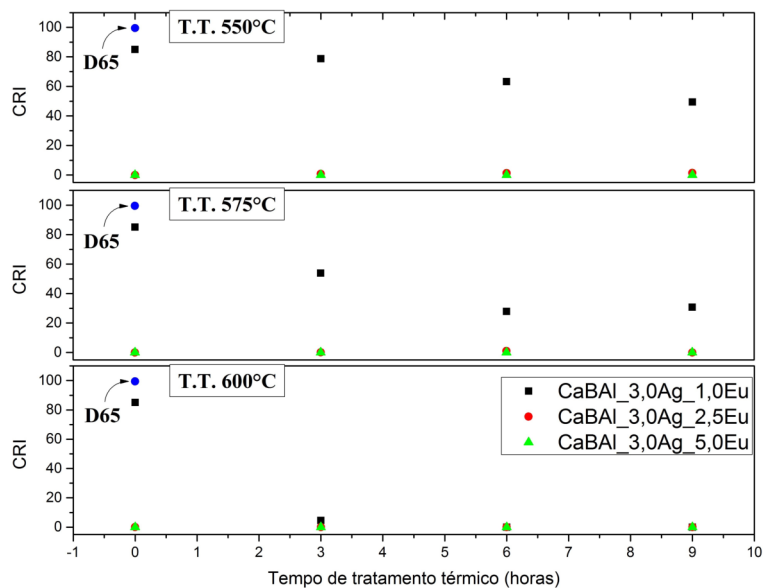
**Figura 4.46:** Coordenadas x e y no diagrama de cromaticidade CIE1931 calculadas para a emissão das amostras co-dopadas 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , tratadas em 550, 575 e 600 °C e sob excitação de 442 nm. A linha em vermelho indica as coordenadas *Locus Planck*.

#### 4.2.5 Temperatura e índice de reprodução de cor

Como mencionado na seção 2.6, para classificação de dispositivos emissores de luz branca, além das coordenadas de cromaticidade, também devem ser analisados parâmetros como temperatura de correlação de cor (CCT- *Correlated Colour Temperature*) e índice de reprodução de cor (CRI- *Color Rendering Index*). As figuras 80 e 81 apresentam os valores calculados de CCT e CRI, respectivamente, para as amostras CaBAI co-dopadas com 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 1,0; 2,5 e 5,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Também está apresentado o valor calculado para a fonte de iluminação D65.



**Figura 4.47:** Valores de CCT obtidos para as amostras CaBAL co-dopadas com 3,0% de AgNO<sub>3</sub> e 1,0; 2,5 e 5,0% de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Também está apresentada o valor de CCT para uma fonte de iluminação padrão D65.



**Figura 4.48:** Valores de CRI obtidos para as amostras CaBAL co-dopadas com 3,0% de AgNO<sub>3</sub> e 1,0; 2,5 e 5,0% de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Também está apresentada o valor de CRI para uma fonte de iluminação padrão D65.

As amostras CaBAL\_3,0Ag\_1,0Eu e CaBAL\_3,0Ag\_2,5Eu apresentaram tendência de aumento para os valores de CCT em função do tempo de tratamento a 550 °C. Já quando submetidas ao tratamento térmico a 575 °C, as duas primeiras amostras apresentam crescimento nos valores de CCT para tratamentos até 3 horas, seguido de redução para maiores tempos. Por fim, quando tratadas em 600 °C ambas mostram redução nos valores de CCT com relação ao tempo de tratamento. A amostra CaBAL\_3,0Ag\_5,0Eu praticamente não apresenta variação na temperatura de correlação de cor. A amostra CaBAL\_3,0Ag\_1,0Eu

não tratada foi a que apresentou valores mais próximos comparado com a fonte D65.

Os valores de reprodução de cor (CRI) variam de 0 a 100, sendo que valores mais elevados indicam maior capacidade que uma fonte de luz branca tem para reproduzir cores reais de objetos, segundo padronizações do CIE. Também para esse parâmetro, a amostra CaBAL\_3,0Ag\_1,0Eu foi a que apresentou valores mais próximos comparado com a fonte D65, sempre acima do valor 50 quando tratadas a 550 °C, o que é considerado favorável para padrões internacionais de iluminação [5]. Porém, nota-se que a realização de tratamentos térmicos provoca redução nos valores de CRI. As amostras com 2,5% em peso de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , apesar de apresentarem coordenadas de cromaticidade bem mais próximas do branco, apresentaram valores bem baixos para o CRI, assim como as amostras dopadas com 5,0% de óxido de Európio.



## Conclusão

Neste trabalho foram estudados vidros Cálcio Boroaluminato co-dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{AgNO}_3$ . Os vidros produzidos apresentaram ótima transparência e qualidade óptica, exceto a composição com 5,0% em peso de nitrato de prata, a qual apresentou regiões com baixa transparência.

Visando a nucleação de partículas de prata, foram adotadas três temperaturas de tratamento térmico, 550, 575 e 600 °C. Por meio de medidas de absorção óptica observou-se o surgimento do efeito de ressonância de plásmons, característicos de nanopartículas de  $\text{Ag}^0$ , a partir da realização de tratamentos térmicos. Verificou-se também um aumento na intensidade da banda de absorção de RPS em função da temperatura e do tempo de tratamento. Esse resultado mostra que esse processo de tratamento pode ser utilizado como meio de controle de nucleação e crescimento de AgNPS nessa matriz. A partir da largura a meia altura da banda de absorção de RPS foram estimados os diâmetros médios das AgNPs geradas durante os processos de tratamento. Os valores obtidos indicam que o tratamento realizado a 575 °C fornece maior controle sobre o processo de nucleação e crescimento das nanopartículas.

Mapas de excitação/emissão apresentaram centros emissores característicos de transições do  $\text{Eu}^{3+}$ . Os mapas das amostras co-dopadas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{AgNO}_3$  indicaram também a formação de espécies opticamente ativas de prata, durante o processo de fusão, sendo essas espécies, íons isolados de prata ( $\text{Ag}^+$ ) e agregados  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$  e  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$ . A primeira espécie apresenta excitação e emissão na região do UV. Já os agregados apresentam bandas de excitação entre 300 e 400 nm e bandas de emissão sobrepostas cobrindo praticamente todo o espectro na região do visível, o que abre a possibilidade de aplicação desses vidros em dispositivos emissores de luz branca.

Com foco nesta aplicação foram analisados espectros de emissão desses vidros sob excitação em 325 nm, os quais apresentaram larga banda de emissão cobrindo toda a região do visível do espectro eletromagnético. Essa banda é composta pela sobreposição de emissões características do Európio trivalente e dos pares de Ag.

Os espectros de emissão apresentaram inicialmente um aumento na intensidade em função do tempo de tratamento térmico, o qual foi associado ao fato de que o tratamento



pode promover a formação de pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$  e  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$ . Porém, como indicaram os resultados de absorção óptica, a realização de tratamentos térmicos também promove a redução  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ , o que gera uma competição entre o processo de formação de AgNPs e da formação de pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^0$  e  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$ . Ou seja, em determinado momento, para que ocorra formação ou crescimento de AgNPs, pares de Ag devem ser consumidos, isso justifica o fato das amostras submetidas a tratamentos mais longos, ou em temperaturas mais elevadas, terem apresentado redução na intensidade de emissão características desses pares.

Com o objetivo de verificar o comportamento das emissões quando a excitação ocorre na região de ressonância plasmônica foram analisados espectros de emissão sob excitação em 442 nm. Os resultados indicaram que o efeito de ressonância de plásmons proveniente das AgNPs fornece uma nova região de excitação para os agregados de prata. Além disso, observou-se um intenso aumento na emissão dos pares  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$  junto com um deslocamento dessa banda para maiores comprimentos de onda, comparado com os espectros sob excitação em 325 nm. Esses resultados também foram associados a dois fatores. O primeiro é a intensificação de campo local nas vizinhanças das AgNPs devido ao efeito de ressonância de plásmons que intensifica a excitação dos centros emissores posicionados nas proximidades. O segundo é relacionado com a forte absorção por parte das partículas metálicas devido ao efeito de plásmons seguido de transferência direta de energia para as espécies opticamente ativas, tanto os pares de Ag quanto os íons de Európio. Porém, se a distância entre as AgNPs e os centros emissores for muito pequena, o processo de transferência de energia no sentido contrário pode predominar causando a redução da emissão.

A partir dos espectros de emissão foram calculadas as coordenadas de cromaticidade (x, y) do diagrama CIE 1931, as quais indicaram que a escolha das condições de tratamentos térmicos pode funcionar como uma ferramenta para a sintonia da cor de emissão do vidro, além claro, da escolha da concentração de  $\text{AgNO}_3$  e de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Por fim, em posse das coordenadas de cromaticidade (x,y), dos valores de temperatura de correlação de cor (CCT) e do índice de reprodução de cores (CRI), obtidos sob excitação em 325 nm, conclui-se que o vidro CaBAL co-dopado com 3,0% de  $\text{AgNO}_3$  e 1,0% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  apresenta resultados bem próximo das fonte de luz branca D65, considerada ideal pelo CIE. Apesar do aumento do tempo de tratamento gerar redução no CRI, esse vidro ainda apresenta valores considerados elevados para esse parâmetro, além de alta intensidade de emissão, o que o configura como sendo o mais indicado, dentre os vidros estudados, para dispositivos emissores de luz branca.

## Perspectivas

Como perspectivas para continuação desse trabalho, planeja-se a realização de medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão para confirmar, por meio de imagens, os tamanhos médios das AgNPs geradas por meio de tratamentos térmicos. A realização de medidas de tempo de vida de emissão também se faz necessária para um melhor entendimento a respeito da identificação das bandas de emissão associadas aos pares de Ag, assim como, um melhor entendimento a respeito do fator responsável pelo aumento de intensidade de emissão, ressonância plasmônica (RPS) ou transferência de energia.

Também como perspectivas futuras, planeja-se a realização de medidas de luminescência, sob excitação ressonante a banda de RPS, com a detecção realizada de forma oposta a fonte de excitação, de modo que o feixe de excitação transmitido também seja detectado, compensando assim, a falta de azul na composição da cor. Além disso, a variação da espessura dos vidros pode fornecer um meio de controle para a quantidade de azul na composição de cores.

Por fim, como continuação na linha de pesquisa fica o estudo com diferentes concentrações de prata e Eu, bem como diferentes íons Terra-rara para estudo dos mecanismos de transferência de energia e/ou ressonância plasmônica. E também, o estudo da incorporação de nanopartículas de ouro e cobre, que apresentam banda de ressonância de plásmons em diferentes comprimentos de onda, assim como, das condições de nucleação e crescimento destas nanopartículas na matriz CaBAL.

## Referências Bibliográficas

- [1] UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC and CULTURAL ORGANIZATION - UNESCO. International year of light and light-based technologies 2015. Disponível em <<http://www.light2015.org/Home/About/Resources.html>>. Acesso em: 11/08/2016.
- [2] DE ARAUJO, E. B. Vidro: Uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, São Paulo, v. 19, n. 3, 1997.
- [3] MELO, G.; DIAS, J.; LODI, T.; BARBOZA, M.; PEDROCHI, F.; STEIMACHER, A. Optical and spectroscopic properties of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  doped cabal glasses. *Optical Materials*, v. 54, p. 98–103, 2016.
- [4] PAZ, E.; DIAS, J.; MELO, G.; LODI, T.; CARVALHO, J.; FAÇANHA FILHO, P.; BARBOZA, M.; PEDROCHI, F.; STEIMACHER, A. Physical, thermal and structural properties of calcium borotellurite glass system. *Materials Chemistry and Physics*, v. 178, p. 133–138, 2016.
- [5] FARIAS, A. M.; SANDRINI, M.; VIANA, J. R. M.; BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.; ROHLING, J. H.; GUYOT, Y.; DE LIGNY, D.; NUNES, L. A. O.; GANDRA, F. G.; SAMPAIO, J. A.; LIMA, S. M.; ANDRADE, L. H. C.; MEDINA, A. N. Emission tunability and local environment in europium-doped  $\text{OH}^-$ -free calcium aluminosilicate glasses for artificial lighting applications. *Materials Chemistry and Physics*, v. 156, p. 214–219, 2015.
- [6] CAI, J.-L.; LI, R.-Y.; ZHAO, C.-J.; TIE, S.-L.; WAN, X.; SHEN, J.-Y. White light emission and energy transfer in  $\text{dy}^{3+}/\text{eu}^{3+}$  co-doped aluminoborate glass. *Optical Materials*, v. 34, n. 7, p. 1112–1115, 2012.
- [7] FAN, S.; YU, C.; HE, D.; WANG, X.; HU, L. Tunable white light emission from  $\gamma$ -irradiated ag/eu co-doped phosphate glass phosphor. *Optical Materials Express*, v. 2, n. 6, p. 765–770, 2012.

- [8] KAUR, P.; KAUR, S.; SINGH, G. P.; SINGH, D. Cerium and samarium codoped lithium aluminoborate glasses for white light emitting devices. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 588, p. 394–398, 2014.
- [9] BETTINELLI, M.; SPEGHINI, A.; FERRARI, M.; MONTAGNA, M. Spectroscopic investigation of zinc borate glasses doped with trivalent europium ions. *Journal of non-crystalline solids*, v. 201, n. 3, p. 211–221, 1996.
- [10] HORNYAK, G. L.; DUTTA, J.; TIBBALS, H. F.; RAO, A. *Introduction to nanoscience*. Number ISBN 9781420047790. CRC press, 2008.
- [11] PRASAD, P. N. *Nanophotonics*. Number ISBN 0-471-64988-0. John Wiley & Sons, 2004.
- [12] WANG, D. H.; KIM, D. Y.; CHOI, K. W.; SEO, J. H.; IM, S. H.; PARK, J. H.; PARK, O. O.; HEEGER, A. J. Enhancement of donor–acceptor polymer bulk heterojunction solar cell power conversion efficiencies by addition of au nanoparticles. *Angewandte Chemie*, v. 123, n. 24, p. 5633–5637, 2011.
- [13] WANG, C. C.; LUCONI, M. O.; MASI, A. N.; FERNÁNDEZ, L. P. Derivatized silver nanoparticles as sensor for ultra-trace nitrate determination based on light scattering phenomenon. *Talanta*, v. 77, n. 3, p. 1238–1243, 2009.
- [14] MANESH, K. M.; GOPALAN, A. I.; LEE, K.-P.; KOMATHI, S. Silver nanoparticles distributed into polyaniline bridged silica network: a functional nanocatalyst having synergistic influence for catalysis. *Catalysis Communications*, v. 11, n. 10, p. 913–918, 2010.
- [15] LUKMAN, A. I.; GONG, B.; MARJO, C. E.; ROESSNER, U.; HARRIS, A. T. Facile synthesis, stabilization, and anti-bacterial performance of discrete ag nanoparticles using medicago sativa seed exudates. *Journal of colloid and interface science*, v. 353, n. 2, p. 433–444, 2011.
- [16] MAIER, S. A.; ATWATER, H. A. Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 98, n. 1, p. 011101, 2005.
- [17] SILVA, D. S. D. *Vidros de germanato com nanopartículas metálicas e semicondutoras dopados com terras-raras para aplicações em fotônica*. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo, 2010.
- [18] MALTA, O.; SANTA-CRUZ, P.; DE SA, G.; AUZEL, F. Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in eu<sup>3+</sup> doped materials. *Journal of Luminescence*, v. 33, n. 3, p. 261–272, 1985.

- [19] EICHELBAUM, M.; RADEMANN, K. Plasmonic enhancement or energy transfer? on the luminescence of gold-, silver-, and lanthanide-doped silicate glasses and its potential for light-emitting devices. *Advanced Functional Materials*, v. 19, n. 13, p. 2045–2052, 2009.
- [20] DE ARAUJO, C. B.; SILVÉRIO DA SILVA, D.; ALVES DE ASSUMPÇÃO, T. A.; KASSAB, L. R. P.; MARIANO DA SILVA, D. Enhanced optical properties of germanate and tellurite glasses containing metal or semiconductor nanoparticles. *The Scientific World Journal*, v. 2013, 2013.
- [21] KNEIPP, K.; MOSKOVITS, M.; KNEIPP, H. Surface-enhanced raman scattering. *Physics Today*, v. 60, n. 11, p. 40, 2007.
- [22] HAYAKAWA, T.; SELVAN, S. T.; NOGAMI, M. Field enhancement effect of small ag particles on the fluorescence from eu<sup>3+</sup>-doped sio<sub>2</sub> glass. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 74, n. 11, p. 1513–1515, 1999.
- [23] JIMENEZ, J.; LYSENKO, S.; ZHANG, G.; LIU, H. Optical properties of silver-doped aluminophosphate glasses. *Journal of materials science*, v. 42, n. 5, p. 1856–1863, 2007.
- [24] BELHAROUAK, I.; PARENT, C.; TANGUY, B.; LE FLEM, G.; COUZI, M. Silver aggregates in photoluminescent phosphate glasses of the Ag<sub>2</sub>O–ZnO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. *Journal of non-crystalline solids*, v. 244, n. 2, p. 238–249, 1999.
- [25] EICHELBAUM, M.; RADEMANN, K.; HOELL, A.; TATCHEV, D. M.; WEIGEL, W.; STÖSSER, R.; PACCHIONI, G. Photoluminescence of atomic gold and silver particles in soda-lime silicate glasses. *Nanotechnology*, v. 19, n. 13, p. 135701, 2008.
- [26] ZANOTTO, E. D. Vidros: Arte, ciência e tecnologia de 4000 a.C. a 2000 d.C. *Engenharia de materiais*, 1989.
- [27] MELO, G. *Estudo de vidro Cálcio Boroaluminato dopados com Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Maranhão – Campus Imperatriz, 2015.
- [28] RAO, K. *Structural chemistry of glasses*. Number ISBN 9780080439587. Elsevier, 2002.
- [29] BOCCACCINI, A. R.; VERONESI, P.; LEONELLI, C. Microwave processing of glass matrix composites containing controlled isolated porosity. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 8, p. 1073–1080, 2001.
- [30] ZARZYCKI, J.; ZARZYCKI, J. *Glasses and the vitreous state: Cambridge solid state science series*. Number ISBN 9780521355827. Cambridge University Press: London, 1991.

- [31] ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932.
- [32] MUNIZ, R. *Estudo dos Parâmetros e Mecanismos de Cristalização de vidros e vitro-cerâmicas Aluminossilicato de Cálcio dopados com Nd<sup>3+</sup>*. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [33] SHELBY, J. E. *Introduction to glass science and technology*. Number ISBN 978-0-85404-639-3. Royal Society of Chemistry, 2005.
- [34] KAUR, P.; SINGH, G. P.; KAUR, S.; SINGH, D. Modifier role of cerium in lithium aluminium borate glasses. *Journal of Molecular Structure*, v. 1020, p. 83–87, 2012.
- [35] SHAABAN, E. R.; SHAPAAN, M.; SADDEEK, Y. B. Structural and thermal stability criteria of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 20, n. 15, p. 155108, 2008.
- [36] KONIJNENDIJK, W. L.; STEVELS, J. The structure of borate glasses studied by raman scattering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 18, n. 3, p. 307–331, 1975.
- [37] LI, H.; SU, Y.; LI, L.; STRACHAN, D. M. Raman spectroscopic study of gadolinium (III) in sodium-aluminoborosilicate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, v. 292, n. 1, p. 167–176, 2001.
- [38] MANIU, D.; ILIESCU, T.; ARDELEAN, I.; CINTA-PINZARU, S.; TARCEA, N.; KIEFER, W. Raman study on B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO glasses. *Journal of Molecular Structure*, v. 651, p. 485–488, 2003.
- [39] ABOUTALEB, D.; SAFI, B.; AYADI, A.; IRATNI, A. Effect of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BaO addition on the thermal and physical properties of ternary glass system (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–BaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). *Journal of Materials Science and Engineering. B*, v. 3, n. 5B, p. 291, 2013.
- [40] XU, F.; SERNA, R.; DE CASTRO, M. J.; NAVARRO, J. F.; XIAO, Z. Broadband infrared emission of erbium–thulium-codoped calcium boroaluminate glasses. *Applied Physics B*, Berlin, v. 99, n. 1-2, p. 263–270, 2010.
- [41] XIAO, Z.; YAN, L.; ZHU, F.; ZHANG, F.; HUANG, A.; YIN, P. Visible luminescence of Tm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> in calcium-aluminoborate glasses. *J. Korean Phys. Soc.*, v. 55, p. 2630, 2009.
- [42] JACKSON, M. Wherefore gadolinium? Magnetism of the rare earths. *The IRM Quarterly*, v. 10, n. 3, p. 1–7, 2000.
- [43] CONNELLY, N. G. *Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005*. Number ISBN 0-85404-438-8. Royal Society of Chemistry, 2005.

- [44] WYBOURNE, B. G. *Spectroscopic properties of rare earths*. Interscience New York, 1965.
- [45] MOELLER, T. *The chemistry of the lanthanides: Pergamon texts in inorganic chemistry*. Pergamon Press, 1973. v. 26.
- [46] ŠAKIRZANOVAS. *Novel  $sm(2 + /3+)$  phosphors as luminescence converter for near  $uv$  radiation*. Tese de Doutorado - Vilnius University–Center for Physical Sciences and Technology, 2011.
- [47] LAPORTE, O.; MEGGERS, W. F. Some rules of spectral structure. *JOSA*, v. 11, n. 5, p. 459–460, 1925.
- [48] JUDD, B. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, New York, v. 127, n. 3, p. 750, 1962.
- [49] OFELT, G. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.
- [50] AMARAL, D. *Uso da luminescência do  $eu^{3+}$  no estudo da vizinhança local e da transferência de energia  $yb^{3+}-eu^{3+}$  em nanocristais óxidos*. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal Fluminense, 2010.
- [51] MUNIZ, R.; DE LIGNY, D.; MARTINET, C.; SANDRINI, M.; MEDINA, A.; ROHLING, J.; BAESSO, M.; LIMA, S.; ANDRADE, L.; GUYOT, Y. In situ structural analysis of calcium aluminosilicate glasses under high pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 28, n. 31, p. 315402, 2016.
- [52] PUCKER, G.; GATTERER, K.; FRITZER, H.; BETTINELLI, M.; FERRARI, M. Optical investigation of  $eu^{3+}$  in a sodium borosilicate glass: Evidence for two different site distributions. *Physical Review B*, v. 53, n. 10, p. 6225, 1996.
- [53] NOGAMI, M.; NAGAKURA, T.; HAYAKAWA, T. Site-dependent fluorescence and hole-burning spectra of  $Eu^{3+}$ -doped  $Al_2O_3-SiO_2$  glasses. *Journal of Luminescence*, v. 86, n. 2, p. 117–123, 2000.
- [54] VENKATRAMU, V.; NAVARRO-URRIOS, D.; BABU, P.; JAYASANKAR, C.; LAVIN, V. Fluorescence line narrowing spectral studies of  $eu^{3+}$ -doped lead borate glass. *Journal of non-crystalline solids*, v. 351, n. 10, p. 929–935, 2005.
- [55] MOLIÈRES, E.; PANCZER, G.; GUYOT, Y.; JOLLIVET, P.; MAJÉRUS, O.; ASCHEHOUG, P.; BARBOUX, P.; GIN, S.; ANGELI, F. Investigation of local environment around rare earths (la and eu) by fluorescence line narrowing during borosilicate glass alteration. *Journal of Luminescence*, v. 145, p. 213–218, 2014.

- [56] HERRMANN, A.; FIBIKAR, S.; EHRT, D. Time-resolved fluorescence measurements on  $\text{Eu}^{3+}$ - and  $\text{Eu}^{2+}$ -doped glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 355, n. 43, p. 2093–2101, 2009.
- [57] YANG, H.; SHI, J.; GONG, M. A novel red emitting phosphor  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Eu}^{3+}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, Orlando, v. 178, n. 3, p. 917–920, 2005.
- [58] RAO, R.; DEVINE, D. RE-activated lanthanide phosphate phosphors for PDP applications. *Journal of Luminescence*, v. 87, p. 1260–1263, 2000.
- [59] VIANA, J. *InvestigaÇÃo do estado de oxidaÇÃo dos Íons eurÓpio e titÂnio incorporados na matriz vÍtrea aluminossilicato de cálcio*. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [60] GERLOCH, M.; CONSTABLE, E. C. *Transition metal chemistry: the valence shell in d-block chemistry*. Number ISBN 3-527-29218-7. VCH, 1994.
- [61] TIKHOMIROV, V.; RODRÍGUEZ, V.; KUZNETSOV, A.; KIRILENKO, D.; VAN TENDELOO, G.; MOSHCHALKOV, V. Preparation and luminescence of bulk oxyfluoride glasses doped with Ag nanoclusters. *Optics express*, v. 18, n. 21, p. 22032–22040, 2010.
- [62] PAJE, S.; GARCÍA, M.; LLOPIS, J.; VILLEGAS, M. Optical spectroscopy of silver ion-exchanged As-doped glass. *Journal of non-crystalline solids*, v. 318, n. 3, p. 239–247, 2003.
- [63] JIMÉNEZ, J.; LYSENKO, S.; LIU, H. Photoluminescence via plasmon resonance energy transfer in silver nanocomposite glasses. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 104, n. 5, p. 054313, 2008.
- [64] SHESTAKOV, M.; CHEN, X.; KAYDASHEV, V.; BAECKELANT, W.; TIKHOMIROV, V.; VANACKEN, J.; HOFKENS, J.; MOSHCHALKOV, V. Oxyfluoride glass ( $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$ ) co-doped with Ag nanoclusters and  $\text{Tm}^{3+}$  ions for UV-driven, Hg-free, white light generation with a tuneable tint. *Optical Materials Express*, v. 4, n. 6, p. 1227–1235, 2014.
- [65] BARBOZA, M. *Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminossilicatos de cálcio co-dopados com er e yb*. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [66] ALIVISATOS, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 31, p. 13226–13239, 1996.
- [67] LENART, V. *Estudo das propriedades ópticas e de transporte térmico do ouro coloidal em cristais líquidos liotrópicos*. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2015.



- [68] ZHANG, J. Z. Ultrafast studies of electron dynamics in semiconductor and metal colloidal nanoparticles: Effects of size and surface. *Accounts of chemical research*, v. 30, n. 10, p. 423–429, 1997.
- [69] MIE, G. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der physik*, v. 330, n. 3, p. 377–445, 1908.
- [70] BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. *Absorption and scattering of light by small particles*. Number ISBN 9783527618156. John Wiley & Sons, 2008.
- [71] MAIER, S. A. *Plasmonics: fundamentals and applications*. Number ISBN 0-387-33150-6. Springer Science & Business Media, 2007.
- [72] LIOU, K.-N. A complementary theory of light scattering by homogeneous spheres. *Applied Mathematics and Computation*, v. 3, n. 4, p. 331–358, 1977.
- [73] KREIBIG, U.; FRAGSTEIN, C. V. The limitation of electron mean free path in small silver particles. *Zeitschrift für Physik*, v. 224, n. 4, p. 307–323, 1969.
- [74] DOYLE, W. T. Absorption of light by colloids in alkali halide crystals. *Physical Review*, New York, v. 111, n. 4, p. 1067, 1958.
- [75] LAKOWICZ, J. R. Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission. *Analytical biochemistry*, v. 337, n. 2, p. 171–194, 2005.
- [76] LAKOWICZ, J. R.; RAY, K.; CHOWDHURY, M.; SZMACINSKI, H.; FU, Y.; ZHANG, J.; NOWACZYK, K. Plasmon-controlled fluorescence: a new paradigm in fluorescence spectroscopy. *Analyst*, v. 133, n. 10, p. 1308–1346, 2008.
- [77] PACIONI, N. L.; BORSARELLI, C. D.; REY, V.; VEGLIA, A. V. Synthetic routes for the preparation of silver nanoparticles. In: *Silver Nanoparticle Applications*. Springer, 2015. p. 13–46.
- [78] ASSUMPÇÃO, T. A. A. D. *Desenvolvimento de técnica para nucleação de nanopartículas metálicas em vidros de germanato dopados com íons de túlio para aplicações em dispositivos fotônicos*. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo, 2010.
- [79] LIMAS, M. *Avaliação da sensibilidade ao contraste espacial de cores em humanos*. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Pará, 2010.
- [80] NOVATSKI, A. *Vidro aluminossilicato de cálcio dopado com  $ti^{3+}$  ou  $ce^{3+}$  para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente*. Tese de Doutorado - 2009.
- [81] LUO, M. R. The quality of light sources. *Coloration Technology*, v. 127, n. 2, p. 75–87, 2011.

- [82] MCCAMY, C. S. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Research & Application*, v. 17, n. 2, p. 142–144, 1992.
- [83] SCHUBERT, E. F.; GESSMANN, T.; KIM, J. K. *Light emitting diodes*. Number ISBN 13 978-0-511-34476-3. Cambridge University Press, 2006.
- [84] FARES, H.; ELHOUCHEH, H.; GELLOZ, B.; FÉRID, M. Surface plasmon resonance induced  $\text{Er}^{3+}$  photoluminescence enhancement in tellurite glass. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 117, n. 19, p. 193102, 2015.
- [85] KASSAB, L. R.; SILVA, D. S. D.; ARAUJO, C. B. D. et al. Influence of metallic nanoparticles on electric-dipole and magnetic-dipole transitions of  $\text{Eu}^{3+}$  doped germanate glasses. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 107, n. 11, 2010.
- [86] NIKONOROV, N.; SIDOROV, A.; TSEKHOMSKII, V. *Silver nanoparticles in oxide glasses: technologies and properties*. INTECH Open Access Publisher, 2010.
- [87] QIAO, J.; PELLETIER, J. Analysis of atomic mobility in a  $\text{Cu}_{38}\text{Zr}_{46}\text{Ag}_8\text{Al}_8$  bulk metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 549, p. 370–374, 2013.
- [88] KASSAB, L. R.; SILVA, D. S. D.; ALMEIDA, R. D.; ARAUJO, C. B. D. et al. Photoluminescence enhancement by gold nanoparticles in  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  glasses. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 94, n. 10, 2009.
- [89] GARCIA-HIPÓLITO, M.; HERNÁNDEZ-PÉREZ, C.; ALVAREZ-FREGOSO, O.; MARTINEZ, E.; GUZMAN-MENDOZA, J.; FALCONY, C. Characterization of europium doped zinc aluminate luminescent coatings synthesized by ultrasonic spray pyrolysis process. *Optical Materials*, v. 22, n. 4, p. 345–351, 2003.
- [90] BELHAROUAK, I.; WEILL, F.; PARENT, C.; LE FLEM, G.; MOINE, B. Silver particles in glasses of the  $\text{Ag}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$  system. *Journal of non-crystalline solids*, v. 293, p. 649–656, 2001.
- [91] LAI, S.; YANG, Z.; LI, J.; SHAO, B.; YANG, J.; WANG, Y.; QIU, J.; SONG, Z. Photoluminescence enhancement of  $\text{Eu}^{3+}$  ions by Ag species in  $\text{SiO}_2$  three-dimensionally ordered macroporous materials. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 3, n. 29, p. 7699–7708, 2015.
- [92] SHESTAKOV, M. V.; CUONG, N. T.; TIKHOMIROV, V. K.; NGUYEN, M. T.; CHIBOTARU, L. F.; MOSHCHALOV, V. V. Quantum chemistry modeling of luminescence kinetics of Ag nanoclusters dispersed in glass host. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 15, p. 7796–7800, 2013.
- [93] DE ASSUMPÇÃO, T.; DA SILVA, D.; KASSAB, L.; MARTINELLI, J.; DE ARAÚJO, C. Influence of the temperature on the nucleation of silver nanopar-

- titles in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{PbO-GeO}_2$  glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 356, n. 44, p. 2465–2467, 2010.
- [94] DE ALMEIDA, R.; DA SILVA, D. M.; KASSAB, L. R.; DE ARAUJO, C. B.  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence in tellurite glasses with gold nanostructures. *Optics Communications*, Amsterdam, v. 281, n. 1, p. 108–112, 2008.