



**CURSO DE MATERIAIS, PROCESSOS E COMPONENTES  
ELETRÔNICOS.**

**Giordano Bruno Crepaldi De Simone**

**Estudo da nucleação de nanopartículas de Si em vidros de  
telureto dopados com íons de Er<sup>3+</sup>**

**São Paulo**

**2013**



**Giordano Bruno Crepaldi De Simone**

**Estudo da nucleação de nanopartículas de Si em vidros de telureto  
dopados com íons de Er<sup>3+</sup>**

Trabalho de conclusão do Curso, apresentado para obtenção do grau de TECNÓLOGO no Curso de Tecnologia em Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, FATEC-SP.

Orientador. **Profa. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab.**

São Paulo

2013

Em memória de Pietro De Simone, que me vigia das estrelas.

Meu pai, meu idolo e meu heroi.

## **Agradecimentos**

Existem tantas pessoas que eu devo agradecer por estar aqui hoje, que mal sei por onde começar, por este motivo vou agradecendo elas na ordem em que foram aparecendo na minha vida.

Em primeiro lugar agradeço a minha família Giulia e Giuseppe (meus irmãos) e Liliam (minha mãe), que sempre me incentivaram a dar o melhor de mim, em especial agradeço minha querida mãe que me deu este nome tão especial e que foi fundamental para aguçar minha curiosidade.

Mãe há oito anos eu te disse que um dia iria te falar algo que faria todos os acontecimentos que ocorreram naquela época fazer sentido. Infelizmente eu ainda não cheguei a estas conclusões, talvez elas não existam e a vida não faça realmente algum sentido ou talvez ainda sejamos inexperientes demais para compreender o mundo, pessoalmente eu acredito nesta última alternativa, mas seja o que for eu te amo muito.

Em segundo agradeço meu amigo Matheus, que acreditou em mim e sempre me deu forças para continuar a batalhar.

Em terceiro agradeço a meus grandes amigos com quem junto passei inúmeros finais de semanas estudando Elton, Vinicius, Michael, Renato, Roberto e Fabrício. Entre estes gostaria de destacar especialmente Elton e Vinicius, pois foram sem dúvida eles que me mantiveram focado, jamais esquecerei nossos dias de glória juntos. Elton eu sei que um dia você será quase tão bom quanto eu sou.

Em quarto agradeço minha querida professora Silvia Wapke, que foi a responsável por me dar uma das maiores lições que eu já tive que aprender além de inúmeras outras coisas e conselhos que me forneceu ao longo destes últimos anos. Obrigado por confiar em mim e me deixar fazer parte da sua equipe. Você será para sempre minha professora.

Em quinto agradeço minha orientadora Luciana Reyes, pela oportunidade de trabalhar com ela e por agüentar todas as minhas desculpas e atrasos (que não foram poucas), por confiar em mim e por me ajudar com este árduo trabalho. Talvez você ainda não saiba, mais meu futuro esta sendo moldado em parte por você.

Em sexto eu gostaria de agradecer a todos os meus colegas e amigos de laboratório Davinson, Vanessa, Diego, Thiago, Danilo, Zé, Chico, Mauricio, Augusto, Natália, Elton e Fabrício. Nunca vou poder retribuir tanta ajuda que vocês me disporem. Se eu consegui terminar este trabalho, com certeza vocês são os

responsáveis. A única maneira que vejo para retribuir é dar o mesmo apoio que vocês me deram para outros que virão. Davinson você é um excelente professor, e Zé você não percebe mas já é um professor e dos bons.

Em sétimo lugar agradeço a minha professora Maria Lucia, que com certeza foi o fator decisivo para a continuação dos meus estudos. Jamais esquecerei o dia que sentamos no frio e conversamos francamente, naquele dia tomei minha decisão.

Em oitavo lugar agradeço a todos meus professores que tiveram amor e paciência em me ensinar. Eu sei que foi difícil.

Em último, mas com certeza não menos importante, agradeço a minha linda namorada Karina, que é a razão de eu querer ser sempre o melhor homem que eu posso ser. Eu te amo.

**Muitas pessoas que vivem merecem a morte e algumas que morrem merecem a vida. Pode dar vida a elas? Então não sejamos tão ávidos a condenar alguém.**

**J.R.R.Tolkien**

**Se em nossas caixas de ferramentas mantivermos apenas um martelo, tenderemos a ver todos os problemas como um prego!**

**Autor Desconhecido**

## Resumo

Este projeto tem como objetivo produzir e caracterizar amostras vítreas de telureto pertencentes ao sistema binário  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ , nucleadas com NP's (NPs) de Si e dopadas com íons de terras-raras, para o desenvolvimento de novos materiais adequados para aplicações em fotônica, como por exemplo guias de ondas e fibras ópticas. Foram preparadas amostras dopadas com íons de  $\text{Er}^{3+}$  a fim de estudar a interferência das NPs de Si no processo de conversão ascendente e nas emissões da região do infravermelho. A matriz vítrea pertencente ao sistema acima citado foi escolhida principalmente por conta da sua baixa energia de fônon, adequada para as aplicações desejadas. Não existem trabalhos na literatura referentes à nucleação de Si em amostras vítreas de telureto, o que torna esta pesquisa pioneira no assunto.

Os resultados obtidos demonstraram o aumento das emissões nas regiões do visível associadas ao fenômeno de conversão ascendente de frequências do  $\text{Er}^{3+}$  em 530,550 e 670nm que estão relacionadas com as transições  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  e aumento da emissão de luz no infravermelho, relacionados com as transições  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  para amostras preparadas com 0,1 e 0,4% em peso de nano pó de Si. Estes resultados mostram que a composição utilizada é promissora para aplicações em fotônica.

**Palavras-chave:** NP's Semicondutoras, íons de terras-raras, érbio, vidros de telureto, conversão ascendente e fotônica.

# Índice

<b><i>Resumo</i></b>	<b><i>8.</i></b>
<b><i>1 - Introdução</i></b>	<b><i>11.</i></b>
<b><i>2 - Referencial Teórico</i></b>	<b><i>12.</i></b>
<i>2.1 - Uma breve história sobre o vidro</i>	<i>12.</i>
<i>2.2 - Vidros de telureto</i>	<i>18.</i>
<i>2.3 - Íons de Terras-raras e seu papel nos vidros luminescentes</i>	<i>20.</i>
<i>2.4 - O Érbio e o mecanismo de conversão ascendente</i>	<i>24.</i>
<i>2.5 - A nano tecnologia no vidro</i>	<i>26.</i>
<i>2.6 - Nanopartículas semicondutoras</i>	<i>28.</i>
<b><i>3 - Metodologia</i></b>	<b><i>35.</i></b>
<i>3.1- Produção das amostras</i>	<i>38.</i>
<i>3.2-Técnicas de caracterização</i>	<i>39.</i>
3.2.1 - Medidas de absorção óptica	40.
3.2.2 - Medidas de emissão óptica	41.
3.2.3 - Microscopia Eletrônica de Transmissão	41.
3.2.4 - Difração de raios X	42.
3.2.5 - Calorimetria Diferencial exploratória	44.
3.2.6 - Determinação do numero de fótons	45.

<b><i>4 - Resultados e discussões</i></b>	<b><i>44.</i></b>
<i>4.1 - Resultados de absorção</i>	<i>48.</i>
<i>4.2 - Resultados de medidas de emissão</i>	<i>49.</i>
4.2.1 - Amostras fundidas em 800°C	<i>49.</i>
4.2.2 - Amostras fundidas em 900°C	<i>52.</i>
<i>4.3 - Determinação do numero de fótons</i>	<i>56.</i>
<i>4.4 - Resultados das medidas com microscópio eletrônico de transmissão (MET).</i>	<i>57.</i>
<i>4.5 - Resultados de Difração de raios x</i>	<i>58.</i>
<i>4.6 - Resultados de calorimetria diferencial por varredura (DSC)</i>	<i>59.</i>
<b><i>5 - Conclusões parciais</i></b>	<b><i>62.</i></b>
<b><i>6 - Referencias bibliográfica</i></b>	<b><i>63.</i></b>

## **1 – Introdução.**

O Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da FATEC-SP tem tido como objetivo produzir e caracterizar novos materiais vítreos com grande potencial para aplicações em fotônica e pouco estudados até o momento. Dentre os materiais que atendem às necessidades, encontram-se os vidros de óxidos de metais pesados dopados com íons de terras-raras. Estes tipos de materiais são estudados com frequência e estão envolvidos em diversas áreas da tecnologia.

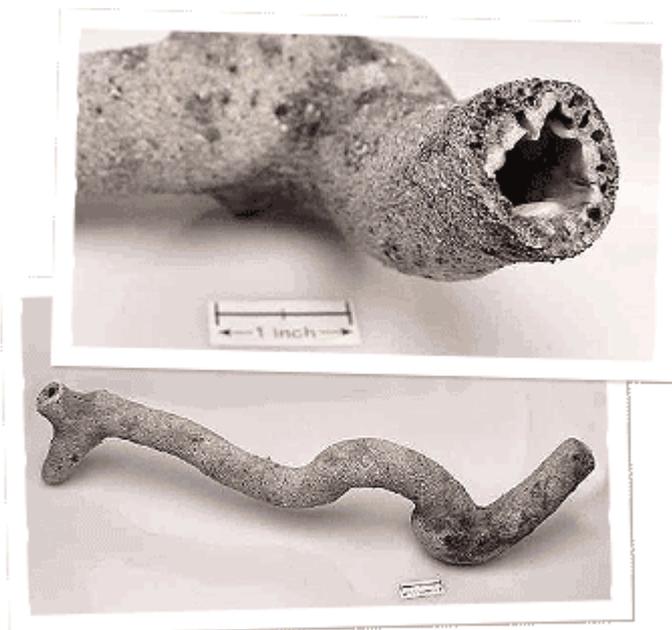
Recentemente foi mostrado que as propriedades óticas dos vidros dopados com íons de terras-raras podem ser aumentadas pela presença de nanopartículas (NP's) metálicas. As nanoestruturas metálicas alteram as propriedades óticas lineares e não lineares dos vidros, causando o aumento da luminescência dos íons de terras-raras usados como dopante e da não linearidade do índice de refração, atributos importantes para dispositivos fotônicos [1,2].

Materiais vítreos com nanoestruturas metálicas têm sido pouco estudados e os únicos resultados apresentados até o momento, em germanatos e teluretos, são oriundos das publicações do nosso grupo. O grupo tem trabalhado e obtido resultados inovadores em amostras vítreas na forma de bulk e de filmes finos de germanato e telureto com NP's metálicas (prata e ouro). Os resultados promissores obtidos recentemente com vidros de germanato e NP's de Si motivam a pesquisa em questão. Pretende-se agora dar continuidade a esses estudos introduzindo em vidros de teluretos NP's de Si de forma a verificar a interferência nas emissões do visível e do infravermelho em íons de érbio. Como meta final, temos visado produzir dispositivos óticos para amplificação nestas regiões.

## 2 – Referencial Teórico.

### 2.1 - Uma breve história sobre o vidro.

Os Vidros encontram-se entre os materiais mais antigos utilizados pelo homem. Usamos vidros há tanto tempo que é praticamente impossível falar sobre eles sem nos referirmos constantemente a história. Provavelmente antes de dominarmos os processos de fabricação deste material, foi na natureza que tivemos nosso primeiro contato com as formas vítreas. Em regiões com bastante concentração de óxidos de metais no solo (geralmente desertos ou regiões litorâneas), quando um raio atinge esta área existe a probabilidade de se encontrar vestígios da formação de sistemas vítreos ramificados. Estes sistemas são chamados de fulgurito e podem se estender em profundidades de até 4,5m (Figura 1) [3].



**Figura 1** – Imagem de fulgurito.

A fusão de uma rocha seguida por seu rápido resfriamento, como ocorre em erupções vulcânicas cria a probabilidade de se gerar o que chamamos de obsidiana (fig. 2A e 2B), estes vidros tem sua coloração e propriedades alterados conforme a região onde são produzidos.



**Figura 2** – Obsidiana (A) Bruta e (B) Polida.

Ao longo da história, várias são as citações do uso de materiais vítreos. O vidro já foi usado como ferramenta de corte, objeto decorativo e lentes. Não se sabe ao certo quando começamos a fabricar materiais vítreos, mas os antigos povos que viviam na Mesopotâmia já o utilizavam há 3000 anos AC.

Um interessante exemplo da utilização do vidro na antiguidade é a chamada taça de Lycurgus. Esta taça data da época do império romano (IV D.C) e é uma taça feita de vidro, porém o material que compunha a matriz do vidro continha também NP's de ouro. Obviamente os artífices romanos não sabiam que estavam colocando o ouro em NP's (NPs). Na verdade eles ignoravam a existência da matéria em escala nanométrica, porém mesmo assim

de alguma maneira eles detinham o método de fabricação do material e o faziam com bastante êxito. O interessante sobre a Taça de Lycurgus é a sua coloração, pois com a excitação das n.p de ouro a taça absorve e reflete luz verde e azul e por este motivo, quando vista sobre luz refletida a taça tem uma coloração esverdeada (Fig 3A), caso fosse colocada uma fonte de luz dentro da taça, esta apresentará uma coloração avermelhada (Fig. 3B). Isto ocorre porque a taça absorve os comprimentos de onda do verde e do azul, transmitindo os comprimentos de onda maiores, emitindo assim coloração vermelha [4].



**Figura 3:** (A) a taça sobre luz refletida e (B) a taça quando uma fonte de luz é colocada internamente.

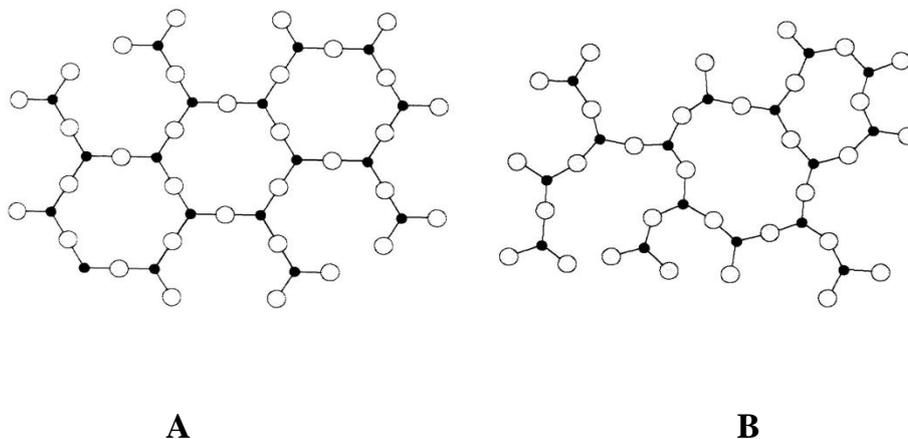
Por causa de suas propriedades úteis a humanidade se esforçou, cada vez mais em fabricar vidros com qualidade. O vidro em sua grande maioria é um material inorgânico, homogêneo e amorfo, obtido através do resfriamento de uma massa fundida. Suas principais qualidades são a transparência, a dureza e o fato de que é facilmente moldado. O vidro distingue-se de outros materiais por várias características: não é poroso nem absorvente, é ótimo isolante (elétrico e

térmico), possui baixo índice de dilatação e suporta pressões de  $5,8 \times 10^3$  a  $1,08 \times 10^4$  N/cm<sup>2</sup> [3].

Em especial as propriedades ópticas dos vidros sempre foram foco de grandes estudos, tanto para criação de vidros adequados a área tecnológica quanto para a estética e objetos de decoração. Nos dois casos as características referentes a coloração do mesmo já eram estudadas muito antes de se entender o que eram vidros, pois sempre existiu um amplo mercado para vidros coloridos.

Lentes, espelhos, janelas e jóias são exemplos fáceis da utilização do vidro colorido ao longo do tempo, muitos artífices de fato ganharam fama e enriqueceram com suas habilidades em fabricar vidros coloridos e, apesar de hoje sabermos quem são de fatos os cientistas responsáveis pela caracterização completa do vidro, não podemos ignorar os vários estudos empíricos realizados por estes artífices.

Muitos foram os pesquisadores que tentaram determinar a formação de vidros como, por exemplo, Goldschmidt, Zachariasen e Stanworth. Segundo Zachariasen, em um artigo publicado em 1947, vidros são materiais que possuem arranjos atômicos sem nenhum tipo de ordenação nem periodicidade, também chamado de material amorfo ou não cristalino. A ilustração abaixo mostra de maneira bidimensional a comparação entre um material com arranjo cristalino e com arranjo amórfico [5].



**Figura 4** – (A) estrutura regular repetida do cristal e (B) a rede caótica do vidro de mesma composição.

Ainda segundo Zachariasen existem quatro regras para que um composto com fórmula geral  $A_mO_n$ , inorgânico tenha propensão a se tornar material não cristalino:

1. Cada anion é ligado a apenas dois cátions;
2. O número de ânions que rodeia um cátion deve ser pequeno (3 ou 4);
3. Os poliedros aniônicos compartilham vértices, mas não arestas ou faces;
4. Pelo menos três vértices do poliedro devem ser compartilhados.

As três primeiras condições geram a rede livre de orientação e a quarta assegura que esta rede possa se estender tridimensionalmente. De acordo com essas regras poucos óxidos de metais são capazes de formar vidros e entre eles estão os óxidos formados pelas famílias IVA e VIA e dispostos na seguinte tabela [5].

**Tabela1** – óxidos formados pelas famílias IVA e VIA.

Óxidos	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	BaO	MgO	PbO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Nº de coordenação dos cátions	4	4	3	2	2	2	2	1	1

Uma exceção a estas regras é o caso do TeO<sub>2</sub> que não obedece a 4ª regra se ligando apenas por 2 vértices.

Os cátions capazes de produzir vidros são classificados em três classes.

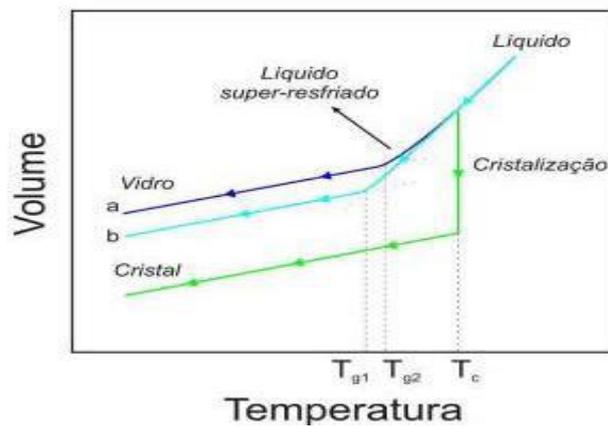
**1 – Formadores de rede**, capazes de produzir vidros na ausência de outros reagentes.

**2– Modificadores de rede**, que não formam vidros sozinhos mais que podem entrar nos espaços livres da rede.

**3 - Intermediários**, que podem entrar na rede do vidro [5].

Nos dois exemplos de vidros encontrados na natureza (fulgurito e obsidiana) o processo de obtenção se dá da mesma forma, pela fusão dos reagentes e rápido resfriamento. Há varias outras técnicas que têm sido usadas para produção de vidros como (Método sol-gel, método de sputtering e método da implantação iônica). Neste trabalho usaremos o método da fusão seguido de processos de tratamento térmico adequados para alívio de tensões internas e ocorrência da nucleação.

A figura 5 a seguir mostra o processo de formação do vidro e do cristal.



**Figura 5 – Curva verde** processo de cristalização de um material. **Curva azul (a e b)** processo de vitrificação do material.

Ao resfriarmos um material fundido, o mesmo tentará ficar no estado de menor energia possível e, portanto tentará se arranjar em um estado mais compacto. Para que isso ocorra é necessário um resfriamento lento onde os átomos possam se rearranjar. Neste momento ocorre uma perda de volume abrupta para uma pequena variação de temperatura seguida por um lento resfriamento (curva verde), gerando o arranjo ordenado e periódico que caracteriza o cristal. Entretanto, em todo material existe um fenômeno onde a estrutura do material é modificada quando esta passa de um estado líquido viscoso para um estado sólido desordenado; chamamos este fenômeno de temperatura de transição vítrea. Neste intervalo as propriedades do líquido variam em função do tempo, devido à dependência com a taxa de resfriamento. Sendo assim, para atingirmos esta taxa é necessário um super-resfriamento do

material, não dando tempo para os átomos se arranjamem de seu metaestado para um estado de menor energia. O material se arranja então de maneira caótica e não periódica formando desta maneira um vidro.

## 2.2 - Vidros de Telureto.

Os vidros encontram-se entre os materiais mais favoráveis para aplicações em fotônica e optoeletrônica. Dentre suas características as que mais se destacam para o nosso estudo são as que se referem às propriedades ópticas, tais como alto índice de refração (linear e não linear), larga janela de transmissão e baixa energia de fônon.

Para que uma composição vítrea de fórmula geral  $A_nO_m$  possua as características ópticas adequadas, é preciso que os cátions (A) formadores de rede tenham massa atômica superior a 50 e como consequência tenham baixa energia de ligação com os oxigênios. Óxidos com estas características são chamados de óxidos de metais pesados como, por exemplo, o óxido de telúrio e o óxido de germânio. As baixas energias de ligação são as responsáveis, por exemplo, pela larga janela de transmissão, a baixa energia de fônon, densidades superiores a  $6\text{g/cm}^3$  e é responsável também por índices de refração superiores a 2,0 [6]. A influência da ligação cátion-oxigênio no limiar de transmissão no infravermelho é dada pela equação 1:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

Onde  $\nu$  é a frequência de vibração,  $k$  é a força elástica de restauração e  $\mu$  é massa reduzida dos íons, dada por:

$$\mu = \frac{m_c m_o}{m_c + m_o} \quad (2)$$

Onde  $m_c$  é a massa do cátion e o  $m_o$  é a massa atômica de oxigênio.

O Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos tem estudado vários compostos vítreos com características adequadas para as aplicações citadas, entre estes os mais utilizados são os germanatos (vidros contendo o óxido de germânio como principal formador de rede) e os teluretos. Em especial o assunto desenvolvido nesta pesquisa já foi abordado em vidros de germanato obtendo resultados relevantes [7]. Todavia as características ópticas dos vidros de telureto os tornam uma matriz muito mais interessante para os fins propostos.

Os vidros de telureto contém óxido de telúrio como o principal formador de rede. Vidros feitos a partir deste óxido têm propriedades particularmente interessantes para aplicações ópticas. Destacam-se uma boa estabilidade química e mecânica, larga janela de transmissão, alto índice de refração (linear e não linear), baixa perda por processos não radiativos, baixo ponto de fusão, alta solubilidade (no que se refere à dopagem com íons de terras-raras) e em geral são vidros com viscosidade muito menor do que a dos vidros comuns de silicato [8]. A tabela 2 abaixo mostra uma comparação entre os vidros de telureto, germanato e de sílica.

**Tabela 2 – Comparação entre propriedades ópticas dos vidros.**

<b>Propriedades ópticas</b>	<b>Teluretos</b>	<b>Sílica</b>	<b>Germanato</b>
Índice de refração (589.9 nm)	1,8~2,3	1,46	2,0
Transmissão ( $\mu\text{m}$ )	0,35~6,5	0,2~2,5	0,4~4,5
Energia de fônon ( $\text{cm}^{-1}$ )	600	1000	800

Como é possível verificar, os vidros de telureto têm alto índice de refração, larga janela de transmissão e baixa energia de fônon tornando-os extremamente adequados para as aplicações desejadas.

Um índice de refração alto é um atributo bastante procurado nos materiais com finalidade em aplicações ópticas, uma vez que é importante para a construção de guias de onda e fibras ópticas.

A larga janela de transmissão favorece aplicações mais abrangentes do material, de modo que o mesmo possa ser empregado em diversas áreas da fotônica e optoeletrônica.

A baixa energia de fônon é um fator bastante desejado uma vez que existem menos perdas, o que por sua vez gera dispositivos com maior eficiência.

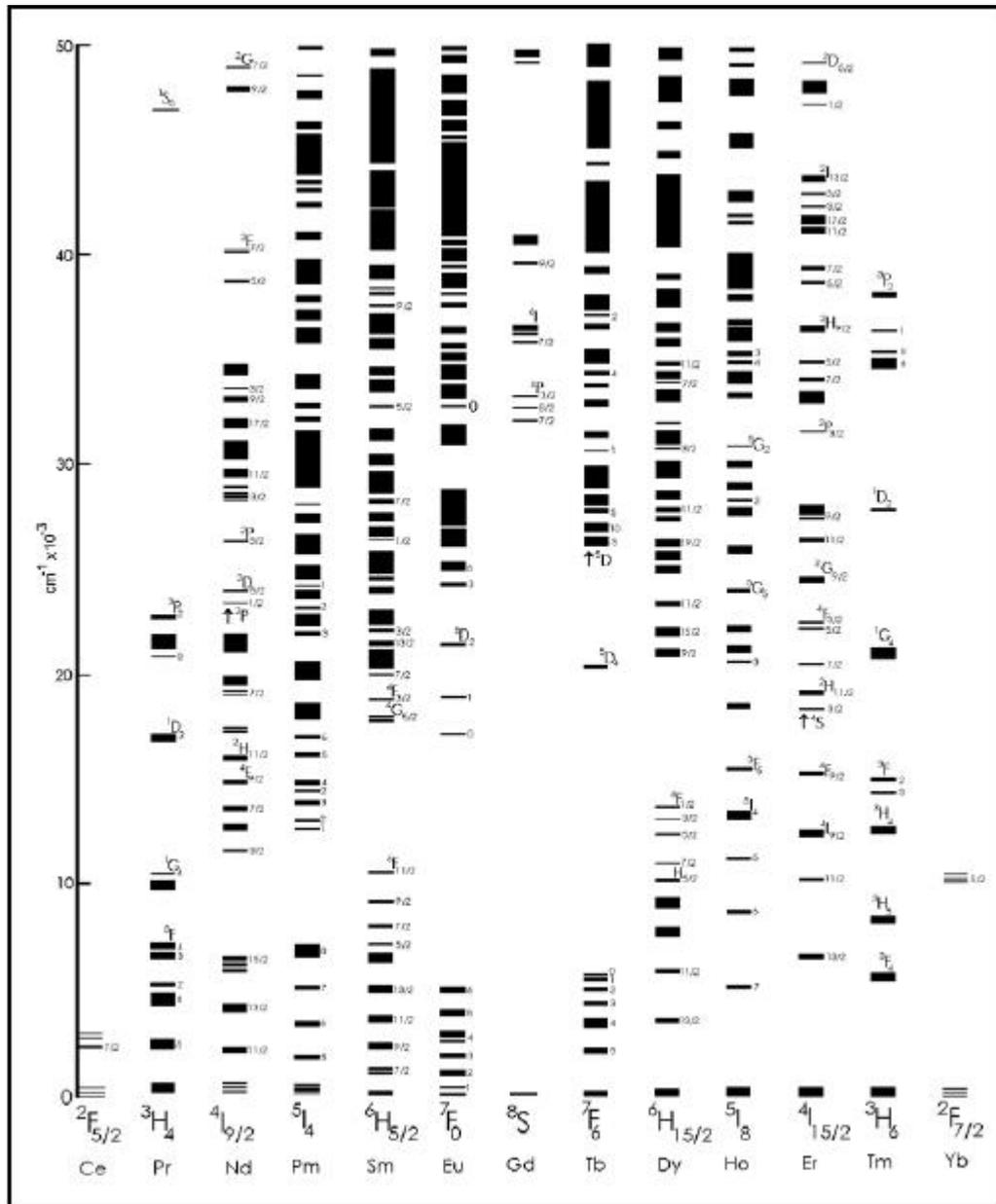
Estas qualidades foram responsáveis por avivar o interesse de vidros de telureto para aplicações em laser e dispositivos ópticos por Stanworth na década de 50 [9] e em vários trabalhos realizados pelo grupo [3,10 e 7].

### **2.3 – Íons de terras-raras e seu papel nos vidros luminescentes.**

O estudo das propriedades espectroscópicas dos íons de Terras-Raras (TRs) vem sendo realizados desde a década de 60 e encontrou grandes aplicações nas áreas industriais, como a lâmpada fluorescente, o laser de estado sólido e células foto voltaicas. Nos dispositivos fotônicos e optoeletrônicos a dopagem de um material vítreo com íons de TRs tem como o objetivo a criação de amplificadores e conversores de luz. Vários são os trabalhos que mostram as vantagens dos vidros de telureto com dopagem de íons de TRs [11, 12,13 e 14].

As chamadas terras-raras são compostas por quinze membros do grupo dos Lantanídeos (do Lantânio ao Lutécio), e mais dois membros do grupo IIIB (Escândio e Ítrio), que possuem a camada eletrônica 4f incompleta. Estes elementos geralmente encontram-se nas valências  $2^+$  ou  $3^+$ , onde para os dois

tipos de íons a camada opticamente ativa é a 4f. A figura 6 apresenta os níveis de energia originados da configuração 4f para íons trivalentes [15].



**Figura 6** – Níveis de energia da configuração 4f dos íons trivalentes.

Os íons de TRs são candidatos naturais para servirem como íons ativos em materiais de lasers de estado sólido, pois apresentam uma gama de transições fluorescentes que cobrem praticamente toda a região do visível e infravermelho próximo, do espectro eletromagnético. Essas linhas de emissão são bastante finas, mesmo na presença dos fortes campos locais dos cristais,

devido ao efeito de “blindagem” a que os elétrons da subcamada 4f estão submetidos [17]. Na prática o que ocorre é o preenchimento das camadas 5s e 5p, com dois elétrons na primeira e seis na segunda camada, respectivamente, que formam uma camada mais externa à camada 4f protegendo-a de fenômenos externos como campo local (blindagem). Portanto, ao ser inserida em um material as propriedades físico-química das terras-raras quase não são afetadas gerando bandas de absorção e emissão estreitas.

Este efeito de blindagem é explicado analogamente ao se analisar a distribuição eletrônica de um gás nobre. A figura 7 demonstra esta distribuição e a tabela 3 mostra uma comparação entre as TRs e o gás nobre correspondente.

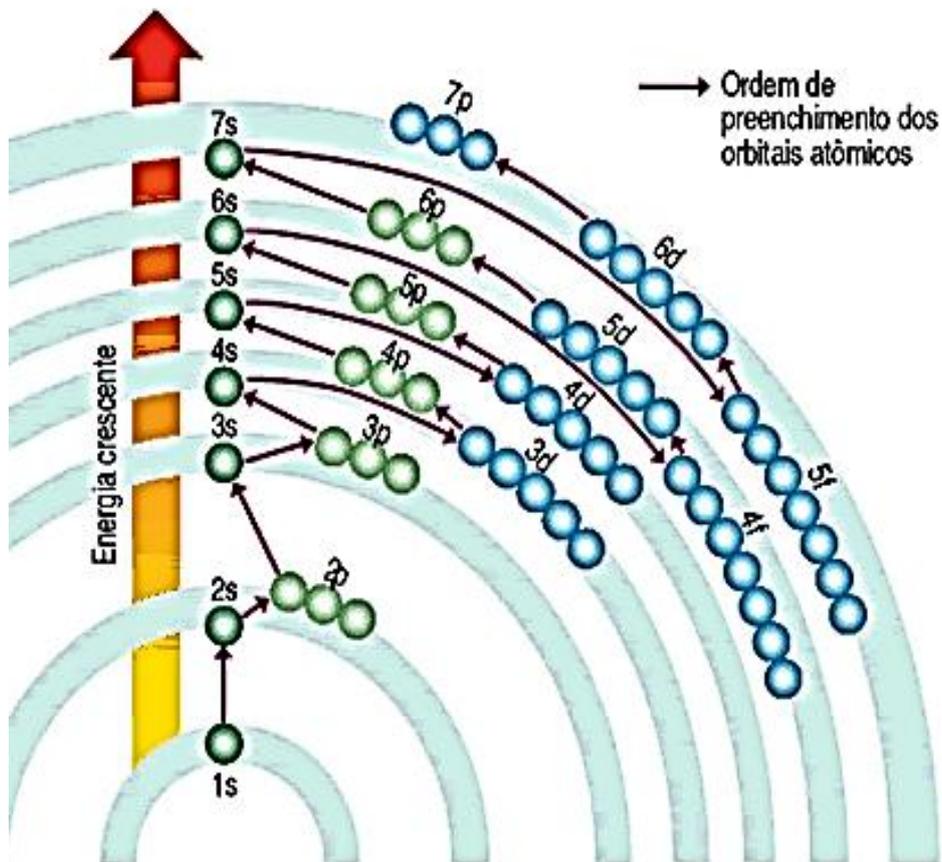


Figura 7 - Distribuição eletrônica de um átomo de gás nobre.

**Tabela 3 – Configuração eletrônica dos elementos de terras-raras. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente [11].**

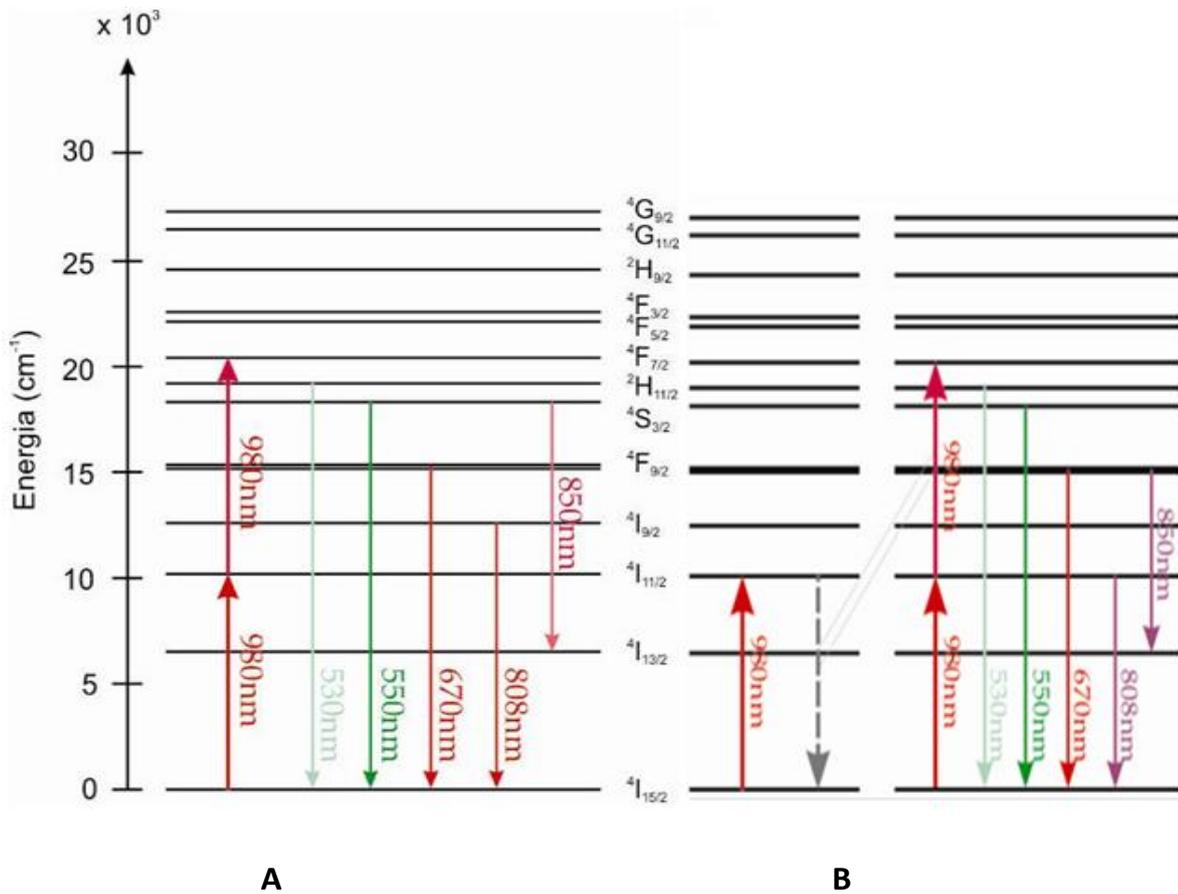
<b>Elemento</b>	<b>Configuração</b>
Sc (21)	[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>
Y (39)	[Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>
La (57)	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Ce (58)	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Pr (59)	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
Nd (60)	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Pm (61)	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
Sm (62)	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Eu (63)	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
Gd (64)	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Tb (65)	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>
Dy (66)	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
Ho (67)	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>
Er (68)	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
Tm (69)	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>
Yb (70)	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>
Lu (71)	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>

Outro fator que contribui para a utilização das TRs em pesquisas desta natureza é o fato do não completo preenchimento da camada 4f com seus respectivos 14 elétrons. Deste modo, um dado número de subníveis dentro da camada 4f sempre ficará desocupado, até que haja a ocupação destes por elétrons da própria camada, quando forem excitados. São estas transições que originam os espectros de absorção e emissão característicos das TRs [18].

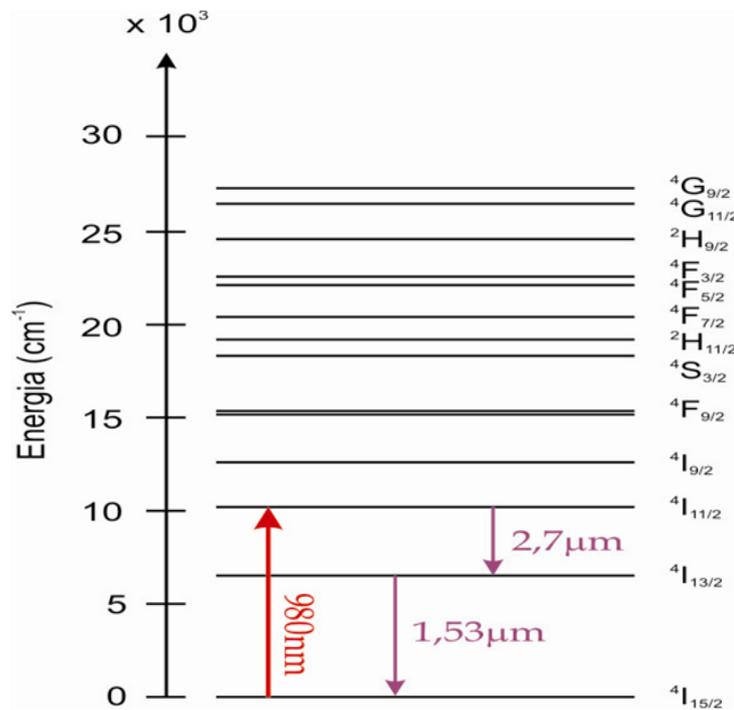
## **2.4 - O Érbio e o mecanismo de conversão ascendente.**

O interessante sobre o érbio é a possibilidade de surgirem novas emissões de acordo com o número de fótons absorvidos, por conversão ascendente.

Os níveis de energia e o mecanismo da conversão ascendente do  $\text{Er}^{3+}$ , deste trabalho, para excitação de 980 nm, são mostrados na Figura 8. São apresentados os processos de absorção por dois fótons e as emissões relacionadas aos possíveis decaimentos. É possível observar emissões associadas aos comprimentos de onda do verde (530 nm e 550 nm) e do vermelho (670 nm) devidas às transições dos estados excitados ( $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$ ) para o estado fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$ . Este processo de conversão ascendente está baseado no mecanismo de absorção do estado excitado (Figura 2a); neste processo um fóton é inicialmente absorvido e causa a transição  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ; em seguida um segundo fóton induz a transição  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ . O nível  $^4\text{F}_{7/2}$  é populado e a partir dele ocorrem transições não radiativas para os níveis excitados  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ . A partir destes níveis são emitidos fótons para o estado fundamental, com comprimentos de 530 e 550 nm, que podem também decair, não radiativamente, para o estado excitado  $^4\text{F}_{9/2}$ , para em seguida fazerem uma transição para o estado fundamental resultando a emissão de fóton com comprimento de onda de 660 nm. Cabe acrescentar que outro mecanismo que contribui para a conversão ascendente é a transferência de energia entre os íons  $\text{Er}^{3+}$  (Figura 8B). Em amostras com altas concentrações de  $\text{Er}^{3+}$  este mecanismo é predominante. A transferência de energia entre íons de  $\text{Er}^{3+}$  não predomina quando usada pequena concentração de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  no preparo das amostras. As emissões do infravermelho são mostradas na figura 9.



**Figura 8** - Diagrama de energia simplificado do Er<sup>3+</sup>, mostrando os processos de conversão ascendente por (A) absorção do estado excitado e (B) transferência de energia.



**Figura 9** - Diagrama de energia simplificado do Er<sup>3+</sup>, mostrando as emissões da região do infravermelho.

Materiais vítreos dopados com érbio possuem diversas aplicações tecnológicas. O érbio tem aplicação na área da terceira janela de telecomunicações, produção de laser de visível, displays coloridos e sensores.

Podemos citar interessantes aplicações com materiais dopados com  $\text{Er}^{3+}$  como, por exemplo, a criação de displays coloridos tridimensionais, LEDs brancos, laser de estado sólido, armazenamento óptico de dados, diagnósticos médicos, sensores para comunicação óptica abaixo d'água utilizando a conversão ascendente do  $\text{Er}^{3+}$  que é responsável pela emissão de luz verde e vermelha [19].

### **2.5 - A Nanotecnologia no Vidro.**

A nanotecnologia diz respeito ao entendimento, controle e exploração de materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades e/ou fenômenos físicos, químicos e biológicos novos e modificados devido a sua escala nanométrica (1 até 100nm). Isto ocorre, pois esta escala se aproxima da escala atômica que sabemos hoje que é de alguns angstroms. Logo ao manipularmos elementos nesta escala estamos manipulando a própria estrutura da matéria e podemos com isso criar materiais totalmente novos com propriedades voltadas ao nosso interesse. Nos últimos anos cientistas de várias áreas de conhecimento passaram a fabricar e analisar nanoestruturas a fim de descobrir novos fenômenos. Já existem aplicações em praticamente todos os setores da indústria e de serviços; fica claro o impacto da nanotecnologia através dos benefícios que tem trazido em diversas áreas como desenvolvimento de materiais, nano eletrônica e tecnologia de computadores, medicina e saúde, aeronáutica e exploração espacial, energia e meio ambiente, biotecnologia e agricultura, segurança nacional, etc.

Apesar dos materiais nanoestruturados serem promissores para aplicações tecnológicas e industriais, a fabricação destes materiais nanoestruturados é um processo complicado. Entre os materiais com características apropriadas para este fim estão os vidros. Para se fabricarem

vidros voltados para este fim, vários são os métodos apresentados na literatura (Sól-Gel, Método da implantação iônica, método de sputtering e método de fusão e tratamento térmico) e o escolhido para este trabalho foi o tradicional método da fusão, rápido resfriamento do material seguido de tratamento térmico.

Materiais vítreos baseados em NP's do 11º grupo de metais (cobre, ouro e prata) fascinam pessoas no mundo todo devido a beleza de vitrais de catedrais medievais e castelos do mesmo período. Cabe citar, por exemplo, um dos vitrais mais antigos do mundo situado no castelo de Sulkowski, na cidade de Bielsko-Biala (Polônia), mostrado na figura 10. Em muitos destes vitrais a presença de NP's proporciona um efeito de variação de luz transmitida, semelhante ao da taça de Lycurgus. Neste caso a lógica de coloração com NP's é a seguinte: A luz que entra sofre interação com o meio vítreo então as NP's absorvem comprimentos de ondas específicos deixando passar alguns e refletindo ou absorvendo outros. Todavia a luz que é absorvida também pode ser utilizada para criar uma coloração no material.



**Figura 10** – Vitral do castelo de sulkowski, na Polônia.

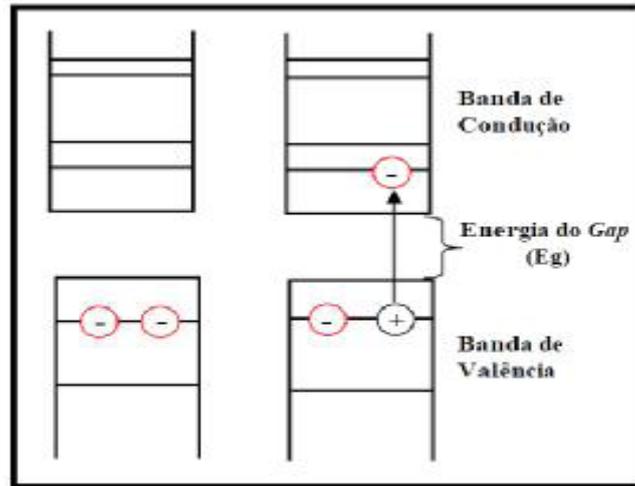
Além deste fato vidros contendo NP's têm atraído muito interesse, pois as propriedades ópticas podem ser controladas através de tratamentos térmicos adequados e da mudança da concentração das NP's. São mais baratos e mais fáceis de fabricar do que o cristal, e as luminescências dos seus íons dopantes bem como suas propriedades ópticas não lineares podem ser otimizadas, dando assim oportunidade de criarmos dispositivos com aplicações comerciais, como chaves ópticas, limitadores ópticos e fibras ópticas.

## **2.6 – Nanopartículas semicondutoras.**

O recente interesse na criação de novos materiais nanoestruturados levou ao amplo estudo da incorporação de NP's semicondutoras. Em 1930, Rocksby [7] foi responsável pela primeira evidência de NP's em vidros submetidos a tratamento térmico. A partir disto várias empresas como Toshiba, Corning Glass Industries, Hoya e Scott Optical Glass têm utilizado vidros dopados com nanocristais semicondutores [7].

As NP's semicondutoras vêm sendo muito estudadas em trabalhos como este, pois as propriedades luminescentes das terras-raras podem ser amplificadas introduzindo concentrações de NP's em matrizes vítreas.

Ao absorver energia suficiente, um elétron do Si pode ser promovido da banda de valência para a banda de condução formando assim um par elétron-lacuna que também é popularmente conhecido como éxciton. Ao adotarmos o modelo de Bohr, podemos comparar o éxciton a um átomo de Hidrogênio [7]. Sabemos que para o Si a energia mínima para que se forme um éxciton é de aproximadamente 1,12 eV. Em outras palavras, para que um elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução é necessário que seja fornecida energia ao elétron nos valores citados acima como mostra a figura 11.



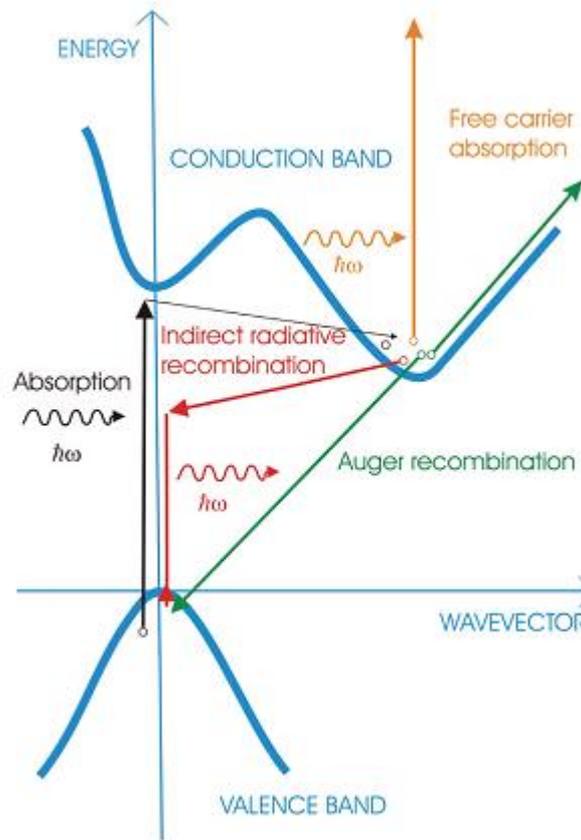
**Figura 11** - Representação da formação de um éxciton, banda de valência, banda de condução e energia de gap.

Uma vez formado o éxciton, o par elétron-lacuna demora alguns milissegundos até que exista uma recombinação radiativa. Neste intervalo de tempo o par elétron-lacuna pode cobrir um espaço de  $10\mu m^3$  podendo se recombinar não radiativamente antes. Como consequência disto pode-se dizer que o tempo de vida para combinações radiativas no Si é longo em comparação ao tempo de vida não radiativo (alguns nanossegundos). Desta maneira o Si sozinho tem uma alta limitação para dispositivos ópticos uma vez que a probabilidade do mesmo se recombinar não radiativamente é muito mais alta. Este fato ocorre porque a banda de condução não é contínua, ou seja, existem subníveis energéticos que podem ser atingidos e por este motivo o ponto mais alto da banda de valência não está alinhado ao mais baixo da banda de condução [20].

Há outros dois fatores que ainda contribuem para a baixa emissão do Si: O primeiro deles é a probabilidade de um elétron excitado decair para estados de menor energia e transferir a sua energia para outro elétron já excitado. Analogamente à transferência de energia entre íons de Er, chamamos este fenômeno de mecanismo de recombinação não radiativa Auger. Este fator somente ocorre quando existem dois ou mais elétrons excitados, e é proporcional a concentração de portadores e inversamente proporcional ao tamanho do gap [20].

O segundo fator está relacionado à absorção de fótons (provenientes de um laser de bombeio) por um elétron excitado, levando-o a estados ainda mais energéticos [20].

A figura 12 mostra de maneira simples um diagrama de energia do Si.



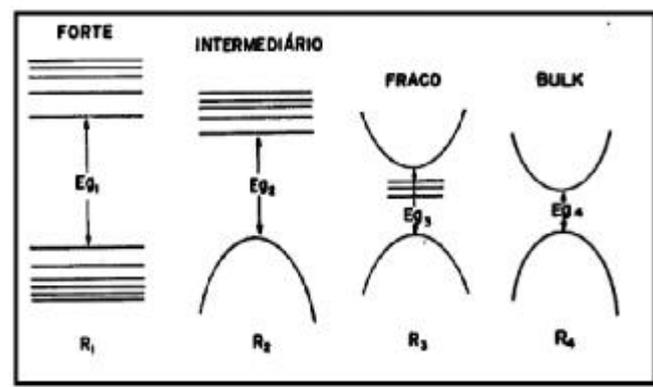
**Figura 12 – Diagrama de energia do Si.** A seta em preto mostra a formação de um exciton pela absorção de um fóton, a seta em vermelho mostra o decaimento não radiativo seguido pela emissão de um fóton com menor energia. Em laranja vemos a absorção de um fóton por um elétron excitado e em verde o mecanismo de recombinação não radiativa auger.

Apesar dos fenômenos apresentados ressaltarem as limitações do Si como emissor de luz, são eles que tornam o Si um forte aliado para as emissões do  $\text{Er}^{3+}$  quando satisfeitas as condições de ressonância para absorção do estado excitado deste último.

No caso das NP's semicondutoras ou cristais semicondutores, o mecanismo de interação com os íons de  $\text{Er}^{3+}$  sofre alteração de acordo com o tamanho das NP's. À medida que o tamanho das NP's diminui seus níveis de energia ficam mais definidos. Chamamos este fenômeno de confinamento

quântico, que altera de modo significativo as propriedades ópticas do material, pois os leva a ter uma estrutura eletrônica que consiste em estados discretos assemelhando-se ao estado eletrônico de átomos.

Desta maneira quanto menor o raio da NP ( $R$ ), maior é o afastamento entre os níveis de energia, tornando-os discretos. O efeito de tamanho leva a diferentes regimes de confinamento, como pode ser observado na figura 13.



**Figura 13** - Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho. O tamanho do material aumenta de  $R_1$  até  $R_4$ .

Entretanto existe um compromisso entre aumento da energia fornecida pelo decaimento eletrônico através do afastamento entre os níveis de energia e os mecanismos de recombinação não radiativa Auger, uma vez que este último é inversamente proporcional ao tamanho do gap. Portanto podemos adequar a energia fornecida pelas NP's às faixas de absorção características do  $Er^{3+}$  apenas controlando seu tamanho.

Para o cálculo dos estados eletrônicos em *quantum dots* (QDs), vários modelos têm sido usados com diferentes níveis de sofisticação, mas para QDs de forma aproximadamente esférica; o confinamento quântico tridimensional pode ser explicado pelo modelo do movimento da partícula em uma caixa. Assume-se assim que o poço quântico unidimensional ou QD neste caso é esférico, de raio  $R$ , e está embebido em um meio material com energia de banda proibida ("gap") mais elevada. Isto corresponde a aproximar as diferenças das energias de gap do ponto quântico e do material circundante como uma barreira de potencial de altura infinita. Esta aproximação justifica-se para QDs

dispersos num meio material com uma Energia de gap muito superior ao do semiconductor [7]. Na aproximação de massa efetiva, que é a massa real do objeto revestida das interações entre ele e o meio, Brus [21] e colaboradores demonstraram para NPs semicondutoras que a dependência com o tamanho da energia da primeira transição eletrônica do éxciton (ou o deslocamento do gap da banda com respeito ao valor típico bulk) pode ser aproximadamente calculada usando a relação:

$$\Delta E = \frac{(\hbar\pi)^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_l^*} \right] - \frac{1,8 * e^2}{\epsilon r} \quad (3)$$

Manipulando a equação acima e isolando o R chegamos à:

$$aR^2 + bR + ck = 0 \quad (4)$$

Onde:

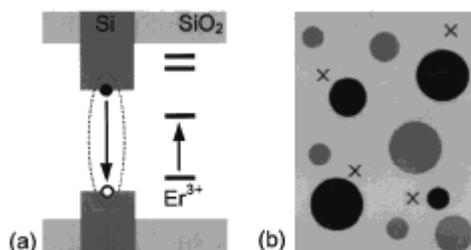
$$a = \Delta E$$

$$b = \frac{1,8 * e^2}{\epsilon}$$

$$ck = \frac{(\hbar\pi)^2}{2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_l^*} \right]$$

Na equação acima,  $\hbar$  é a constante reduzida de Planck,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio, 'e' é a carga do elétron, R é o raio da NP,  $m_e^*$  e  $m_l^*$  são as massas efetivas do elétron e do buraco respectivamente. Na equação acima, o termo Colombiano desloca o primeiro estado excitado eletrônico para baixas energias, enquanto os termos de localização quânticos deslocam o estado para energias maiores. Conseqüentemente, a primeira transição eletrônica (ou gap da banda) aumenta em energia com a diminuição do diâmetro da partícula, como já dito anteriormente. Esta predição tem sido confirmada experimentalmente para uma grande variedade de NP's semicondutoras [20].

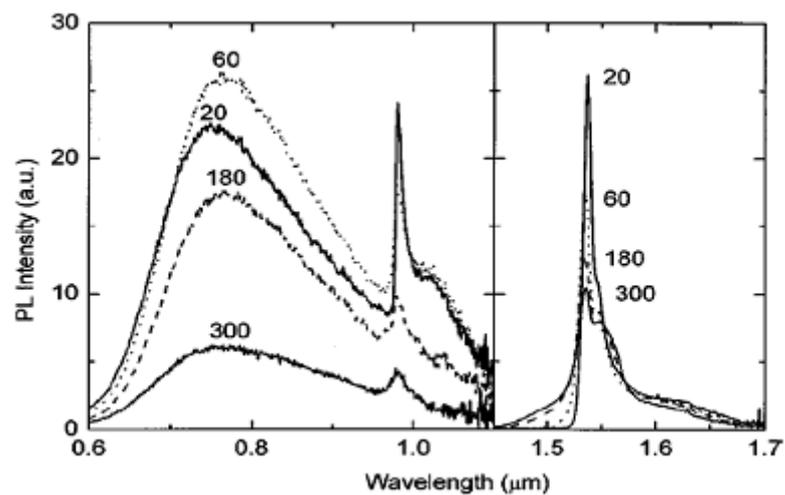
Na figura 14 (a), apresentamos o diagrama de níveis de energia do óxido de Si contendo NP's de Si e íons de  $\text{Er}^{3+}$ . Este processo ocorre quando um fóton é absorvido pela NP, criando o éxciton dentro dele. Caso um íon de  $\text{Er}^{3+}$  esteja próximo da NP (~1nm) o éxciton pode se recombinar não radiativamente levando o íon para estados excitados [17].



**Figura 14** - (a) Modelo esquemático de excitação do érbio, mostrando a estrutura de níveis eletrônicos do óxido de silício dopado com NP's de silício e os níveis de energia 4f do íon de érbio. (b) representação esquemática do óxido de silício contendo íons de érbio (cruzes) e NP's (círculos).

O aumento da luminescência dos íons de terra-rara ocasionado por NP's de Si se dá por mecanismos de transferência de energia. Nestes processos é necessário que o tamanho da NP seja adequado para que o gap de energia esteja em ressonância com o dos íons de terras-raras. É importante ressaltar que os mecanismos de transferência de energia ocorrem tanto da NP para o íon de terra-rara (aumento da luminescência) quanto do íon de terra-rara para a NP (diminuição da luminescência); deste modo é necessário que a quantidade de NP's seja controlada e que a distância entre ela e o íon de terra-rara seja adequada de modo que a primeira situação ocorra preferencialmente [7].

No trabalho abaixo foi feito um espectro luminescente do sistema em diferentes temperaturas, como mostra a figura 15. A larga banda que se situa entre 600 e 1100 nanômetros corresponde a NP de silício com diâmetros entre 2 e 5 nanômetros. Os picos situados a 982 nm e 1536 nm são relativos ao érbio.



**Figura 15** – Espectro de luminescência a diferentes temperaturas mostrando uma larga banda de absorção das NPs no intervalo de 600 e 1100nm e duas bandas estreitas.

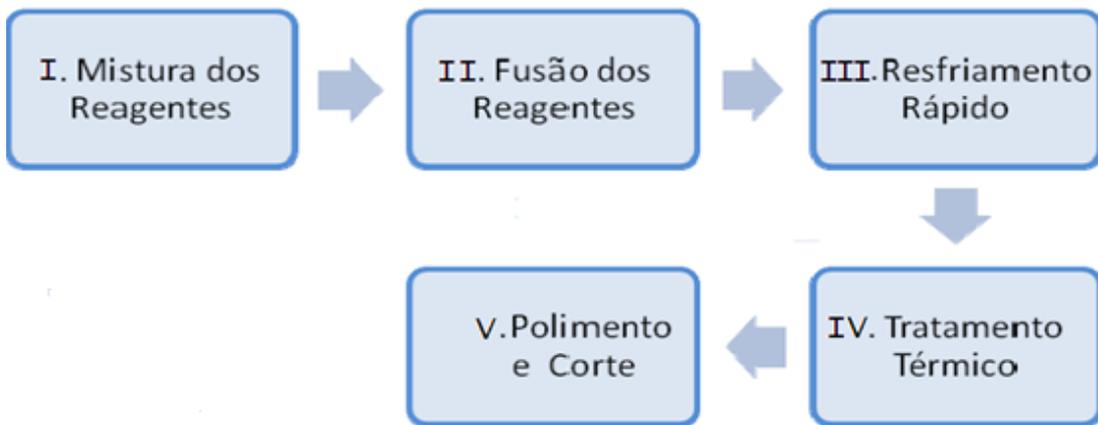
### **3 - Metodologia.**

Para este trabalho foi escolhido o método da fusão e tratamento térmico, por ser um método relativamente simples e que gera bons resultados. Este método consiste na pesagem dos reagentes em balança de alta precisão, seguida de mistura mecânica em cadinho de platina pura. A platina se faz necessária, por ser um metal conhecido como inerte, não reagindo com os reagentes e, portanto não contaminando a amostra. Todos os reagentes usados têm pureza de 99.99% (importados da Fluka e da Sigma-Aldrich).

Para este trabalho foi escolhida uma matriz composta de dióxido de telúrio (85%) e óxido de zinco (15%), estudada anteriormente pelo grupo. Foi usado nanopó de Si formado por partículas com tamanho de até 100nm. Os reagentes utilizados são fundidos em forno de atmosfera não controlada em 800/900°C por aproximadamente 20 min. e depois vertidos em um molde de latão pré-aquecido a 320°C durante 2 horas para que se evite a formação de tensões internas. Após este procedimento a amostra é resfriada até que seja atingida a temperatura ambiente. Em seguida é lixada e polida para que fique adequada para a caracterização do material.

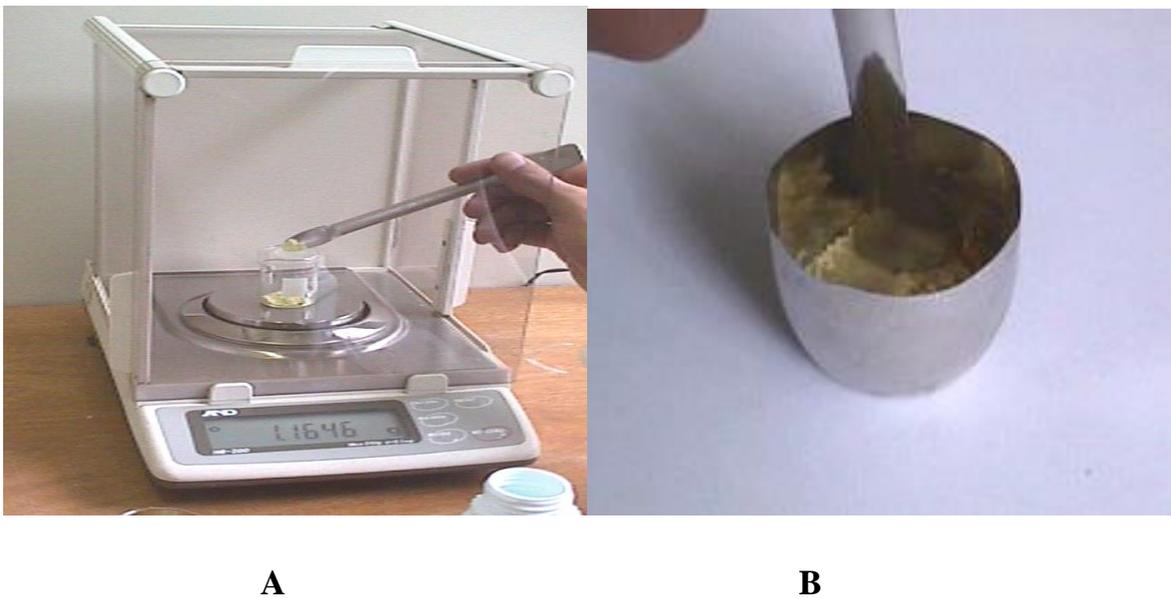
Este procedimento se pautou em trabalhos anteriores realizados pelo grupo

A figura 16 mostra as etapas do processo de produção bem como o preparo das amostras.

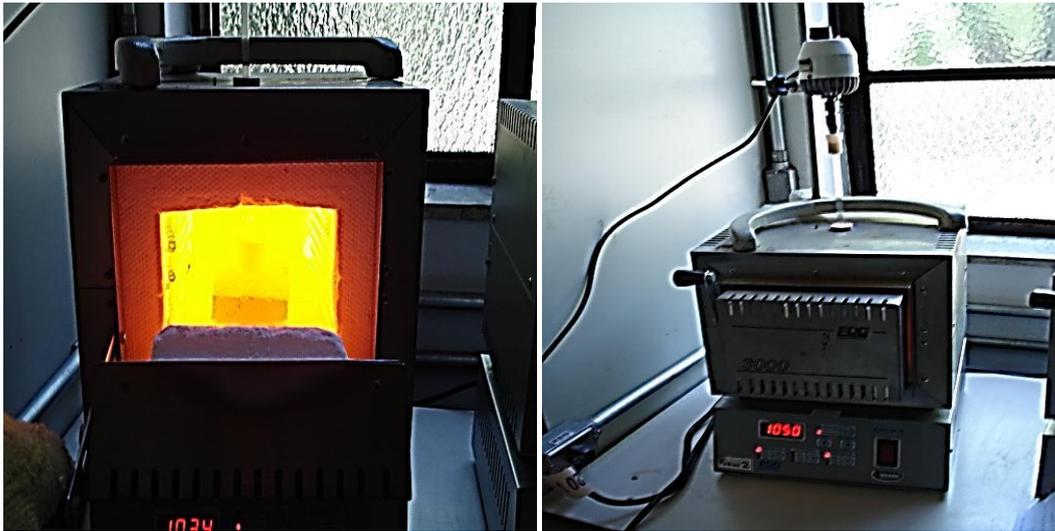


**Figura 16** - Fluxograma de confecção das amostras.

As figuras a seguir apresentam as etapas do processo de produção das amostras vítreas.



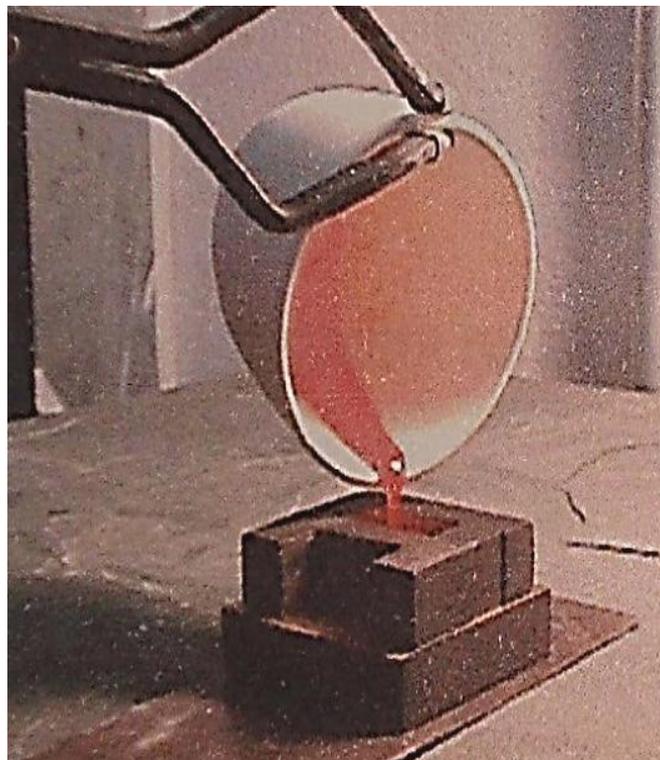
**Figura 17** – Reagentes sendo **A** pesados em balança de precisão e **B** misturados mecanicamente em cadinho de platina.



A

B

**Figura 18** – A Fusão dos reagentes à 800°C e B mistura com vareta de quartzo durante a fusão.



**Figura 19** – Amostra sendo vertida em molde de latão pré aquecido e levada ao forno para tratamento térmico para alívio de tensões internas.



**Figura 20** – Amostra sendo **A** lixada e **B** polida.

Vale ressaltar que as amostras não foram submetidas a posterior tratamento térmico para ocorrência da nucleação das Nps.

### **3.1– Produção das amostras.**

Foram confeccionadas oito amostras vítreas apresentadas na tabela abaixo:

**Tabela 4** – Amostras de telureto produzidas **A** – em 800°C e **B** – em 900°C

Er <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (% em peso)	Si (% em peso)	A	B
1	/	X	X
3	/	X	/
1	0,01	X	/
1	0,1	X	X
1	0,4	X	X

Como pode ser visto foram feitas amostras a diferentes temperaturas de fusão (800°C e 900°C) a fim de otimizar a qualidade óptica e tentar deixá-las mais transparentes. Uma das dificuldades encontradas nesta pesquisa constituiu em achar uma maneira de incorporar as NP's de Si. Ao tentarmos produzir as amostras com silício um problema se apresentou. O Si não foi incorporado pelas matrizes tornando-as escuras, a solução encontrada foi introduzir uma etapa de agitação paralela à fusão dos reagentes.

Com o mecanismo de agitação as amostras ficaram visivelmente mais claras. Entretanto as amostras com 0,4% e 0,1% de Si (% em peso) fundidas a 800°C ficaram opacas. Nestas amostras diversos tipos de caracterizações foram efetuados para determinar a estrutura da matriz vítrea. Baseados nos resultados obtidos resolvemos fazer um novo grupo de amostras fundidas a 900°C, desta vez apenas a amostra com concentração de 0,4% de Si ficou opaca. Entretanto nenhuma destas amostras foi descartada. Após a etapa de confecção das amostras foi necessária uma modificação na forma das amostras para que fosse possível caracterizá-las com maior precisão. A amostra é lixada e polida para evitar espalhamento de luz, ficando assim pronta para a caracterização como mostra a figura 20.

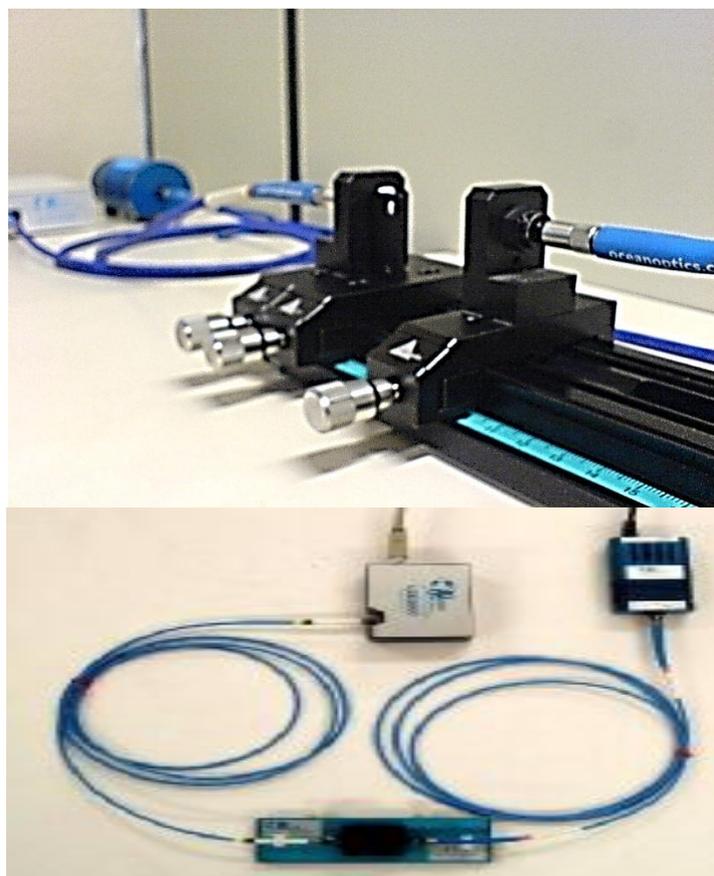
### **3.2 – Técnicas de Caracterização**

As técnicas de caracterização utilizadas buscaram comprovar a presença das NP's semicondutoras em tamanhos adequados nos vidros de telureto e a interferência das mesmas nas emissões dos íons de terras-raras (TR) e nos processos de absorção óptica, assim como identificar a causa da opacidade das matrizes.

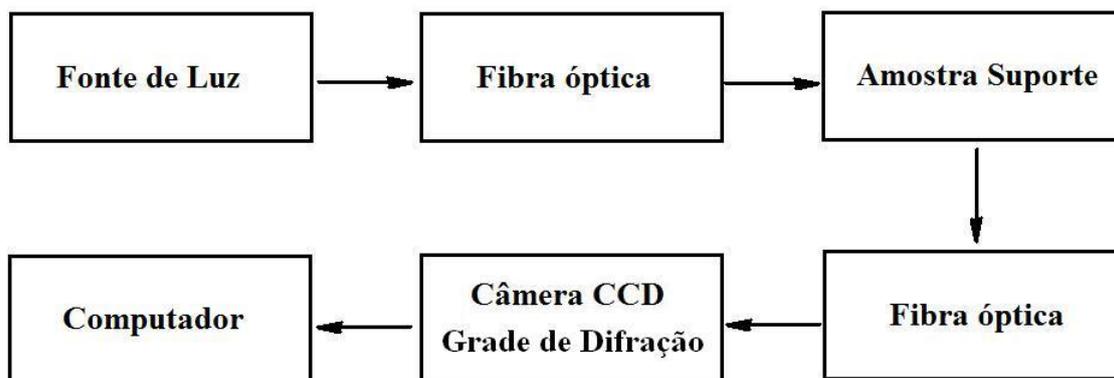
### 3.2.1 – Medidas de absorção óptica.

Essas medidas foram realizadas no laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Fatec-SP. O equipamento usado neste tipo de medida é mostrado abaixo na figura 21. A figura 22 mostra um fluxograma do arranjo experimental.

O método da medida de absorção óptica é utilizado para comprovar a incorporação dos íons de TR na forma trivalente. Pelo diagrama da figura 18 é possível verificar que um feixe de luz passa por uma fibra óptica e é direcionado para o suporte da amostra, incidindo na amostra, que absorve determinados comprimentos de onda (dependendo da dopagem da amostra). A luz que atravessa a amostra segue por outra fibra óptica e é direcionada para uma câmera CCD que converte o espectro e passa para o computador, realizando assim a análise dos dados.



**Figura 21** – Arranjo experimental para medidas de absorção óptica.



**Figura 22** – Fluxograma do arranjo experimental mostrando a sequência de análise.

### 3.2.2 – Medidas de emissão óptica.

Estas medidas também foram realizadas no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Fatec-SP. Esta técnica é utilizada para se analisar a luminescência emitida pelas amostras bem como a interferência de NP's de Si. Consiste em um laser de diodo operando em 980nm, incidido sobre a amostra. O feixe é condensado por um arranjo de lentes e o detector é colocado perpendicularmente à amostra, o que denominamos de bombeamento lateral. A luz que sai da lateral da amostra é captada novamente e colimada por outro arranjo de duas lentes diretamente para a fenda ajustada do monocromador. Este aparelho separa os vários comprimentos de onda que a amostra emite. Em seguida o sinal é amplificado pela fotomultiplicadora e é enviado ao lock-in. O laser de diodo é pulsado por um gerador de funções em 60 HZ e o sinal enviado é alternado a fim de evitar problemas térmicos na amostra e interferências da luz ambiente. O procedimento descrito acima é mostrado na figura 23 e na figura 24 vemos uma fotografia do arranjo experimental.

Para medidas na região do infravermelho o arranjo é similar e é usado um detector de infravermelho (fotodiodo de germânio).

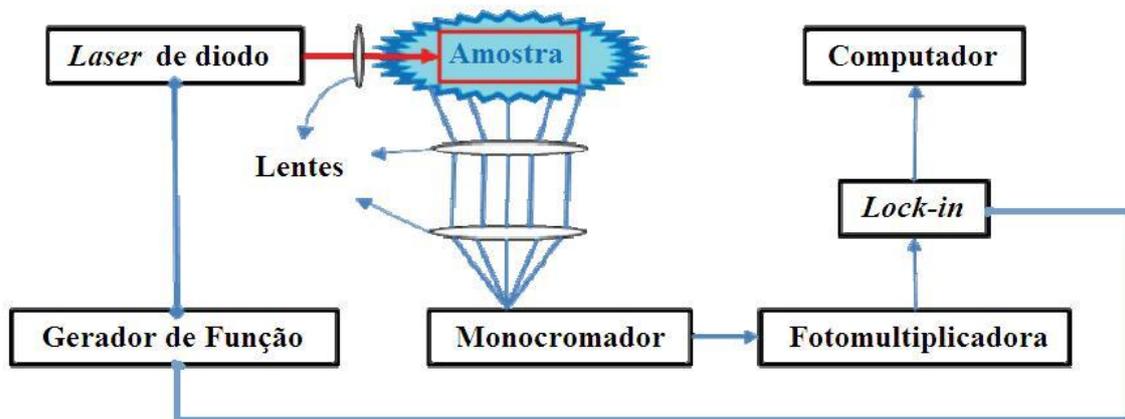


Figura 23 – Diagrama de arranjo experimental de medida de emissão óptica.

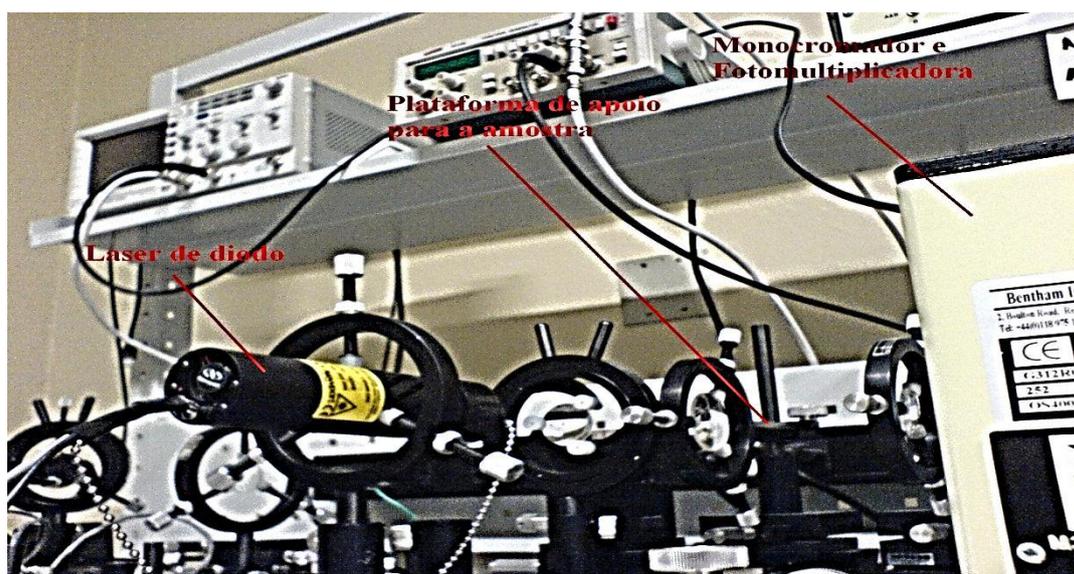


Figura 24 – Arranjo experimental de medida de emissão do laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Fatec-SP.

### 3.2.3 – Microscopia de transmissão eletrônica (TEM).

Estas medidas foram realizadas no laboratório de microscopia eletrônica do Instituto de Física da USP, através de um Microscópio de Transmissão Eletrônica modelo Philips CM 200 operando a 200 KV (Figura 25). Foi também utilizado o microscópio de alta resolução do laboratório nacional de nanotecnologia (LNNANO).



**Figura 25** – Microscópio de transmissão eletrônica.

O microscópio mostrado na figura 25 possui um catodo de grampo de tungstênio, que ao ser aquecido emite elétrons que são acelerados pelo anodo e colimadores pelo cilindro de Wehnelt. O feixe eletrônico divergente é focalizado sobre a amostra pelas duas lentes condensadoras. Assim, com o condensador duplo, os elétrons deixando a ponta do catodo são focalizados na posição da amostra em uma área pequena que pode variar de 2 a 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Com os feixes passando através da abertura da objetiva, é formada a primeira imagem ampliada da amostra. No plano desta imagem, a abertura designada seletora é focalizada. A lente intermediária e projetora amplia sucessivamente a primeira imagem duplicando-a. A ampliação total é obtida pela multiplicação dos aumentos individuais da série de lentes. A imagem ampliada em três estágios é visível sobre o anteparo fluorescente final; quando o anteparo é levantado a imagem é registrada no detector. Importante ressaltar que a colimação do feixe de elétrons só é eficaz quando o sistema está em alto vácuo. Estas análises foram efetuadas para determinar o tamanho das NP's de Si dentro das amostras vítreas.

#### 3.2.4 – Difração de Raios X.

Conforme mencionado as matrizes com maior concentração de Si ficaram opacas. Por este motivo houve a necessidade de analisá-las mais profundamente. Um dos motivos de as amostras terem ficado opacas poderia

estar relacionado com o grau de cristalinidade da matriz. Por este motivo, optamos pela técnica da difração de raios X para realizar esta análise.

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências dos materiais, engenharias metalúrgicas, químicas e de minas, além de geociência dentre outros.

Os raios X ao atingirem o material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O feixe de raios X após a colisão com o elétron “muda sua trajetória”, mantendo, porém, a mesma fase e energia do feixe incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto como centro de emissão de raios X.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração de raios X podem ser observados em vários ângulos.

Por tanto se houver algum grau de cristalinidade nas matrizes a difração de raios X indicará a presença de bandas muito estreitas e bem definidas.

### 3.2.5- Calorimetria diferencial exploratória (DSC).

Com o objetivo de verificar possíveis diferenças entre os vidros transparentes e os opacos e estudar os métodos de fabricação que os tornam transparentes, fizemos análises térmicas para determinar as temperaturas de fusão e tratamento térmico.

Análise térmica é o conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação

em função da temperatura e do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

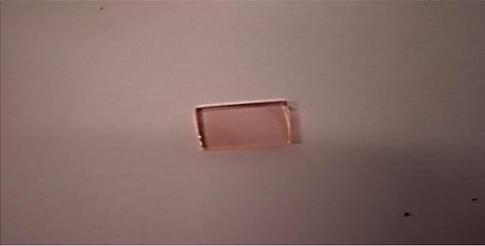
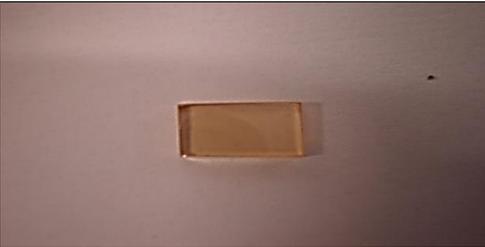
Em especial a DSC é uma técnica que mede temperatura e fluxo de calor associados a transformações de fase em um determinado material quando este é submetido a uma variação de temperatura constante.

### *3.2.6–Determinação do número de fótons.*

A intensidade de emissão por conversão ascendente (CA) é proporcional à potência de excitação do infravermelho,  $I_{IR}$ , ou seja,  $I_{CA} \propto I_{IR}^N$ , onde N representa o número de fótons absorvidos e necessários para popular os estados emissores; N é determinado pelo gráfico da intensidade de CA em função da potência de bombeio, colocada em escala logarítmica [18], que é obtido variando-se a potência do laser em uma região linear do mesmo e medindo o espectro de emissão gerado.

## 4 – Resultados e Discussões.

São mostrados na figura 26 fotografias das amostras produzidas e seus respectivos dopantes.

	DOPANTES
	(A) 1,0 % Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (800°C)
	(B) 3,0% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (800°C)
	(C) 1,0% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 0,01% Si(800°C)
	(D) 1,0% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /0,1% Si(800°C)
	(E) 1,0% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 0,4% Si(800°C)

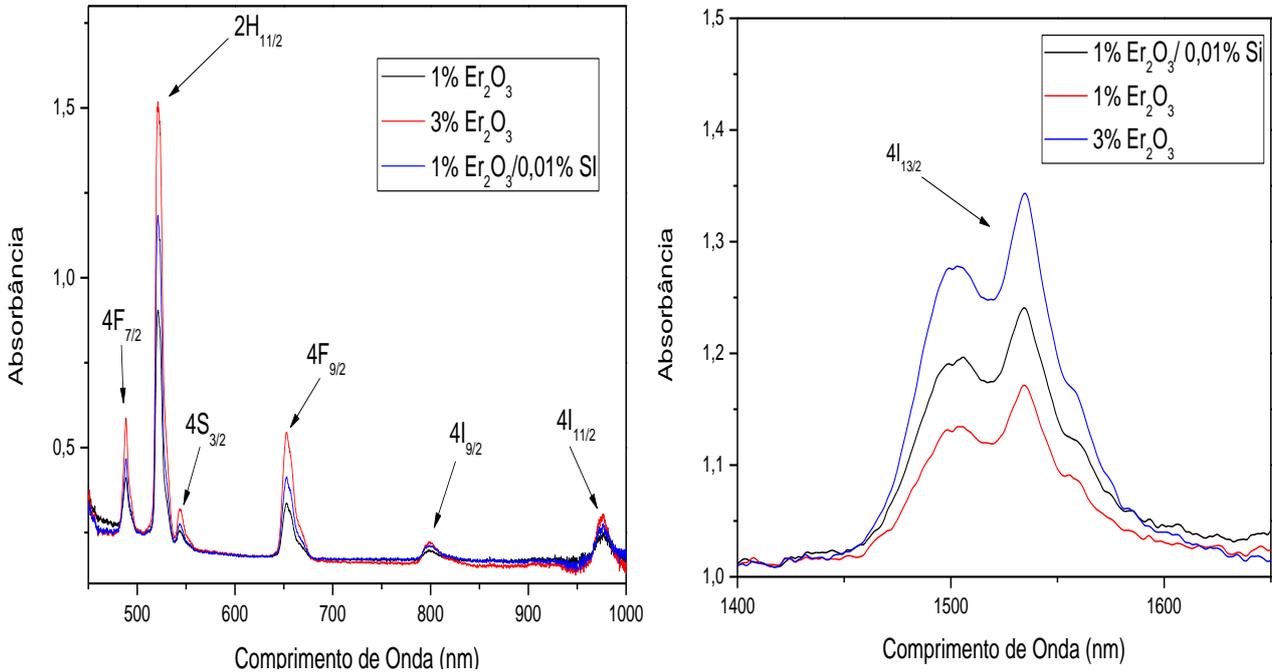
	<p>(F) 1,0 % Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(900°C)</p>
	<p>(G) 1,0% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/0,1% Si(900°C)</p>
	<p>(H) 1,0% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 0,4% Si(900°C)</p>

**Figura 26** – Fotografia das amostras produzidas em 800°C e 900°C

As imagens anteriores mostram que, algumas amostras são opacas e outras transparentes. Esta opacidade ocorre muito provavelmente pela ausência de solubilidade do nanopó de Si no vidro de telureto. Entretanto mesmo os vidros opacos não foram descartados como veremos a seguir.

#### 4.1–Resultados de Absorção.

São mostrados na figura 27 os resultados das medidas de absorção óptica das amostras fundidas em 800°C.



**Figura 27** – Espectro de absorção óptica das amostras A, B e C.

Os resultados obtidos mostram que a terra-rara foi incorporada na forma trivalente o que pode ser comprovado pelas bandas de absorção características das transições do Er<sup>3+</sup>. As referidas bandas estão centradas em 490nm, 520nm, 545nm, 650nm, 800nm, 975nm e 1535nm e referem-se as transições mostradas nas figuras 8 e 9. Muito provavelmente a amostra com Si absorve mais luz pelo fato de ser menos transparentes do que a amostra sem Si.

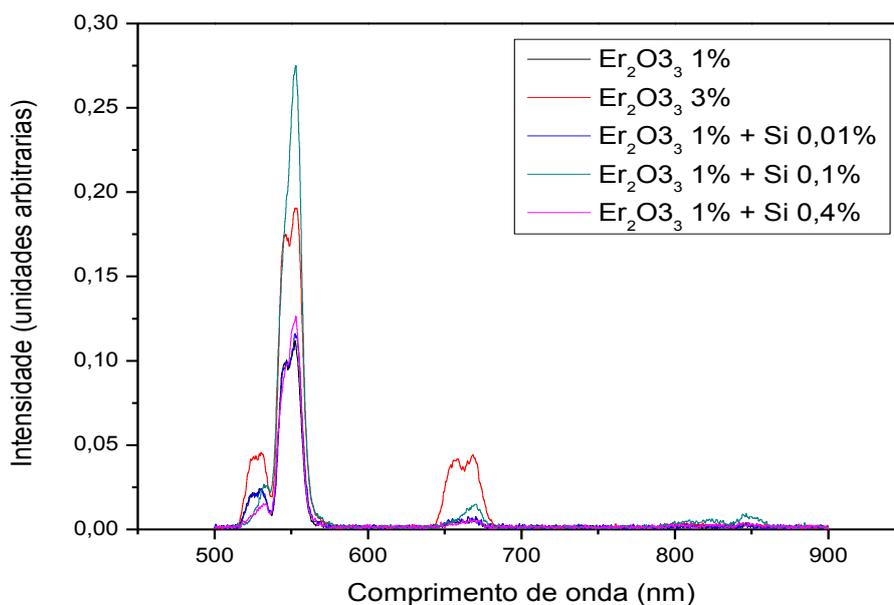
Não foi possível medir absorção das amostras opacas, pois nestas é difícil verificar a absorção característica do íon de érbio na forma trivalente e suas interações com o Si. Desta maneira é possível supor que nas amostras

opacas os íons foram incorporados de maneira adequada, como veremos nos itens 4.2 e 4.3.

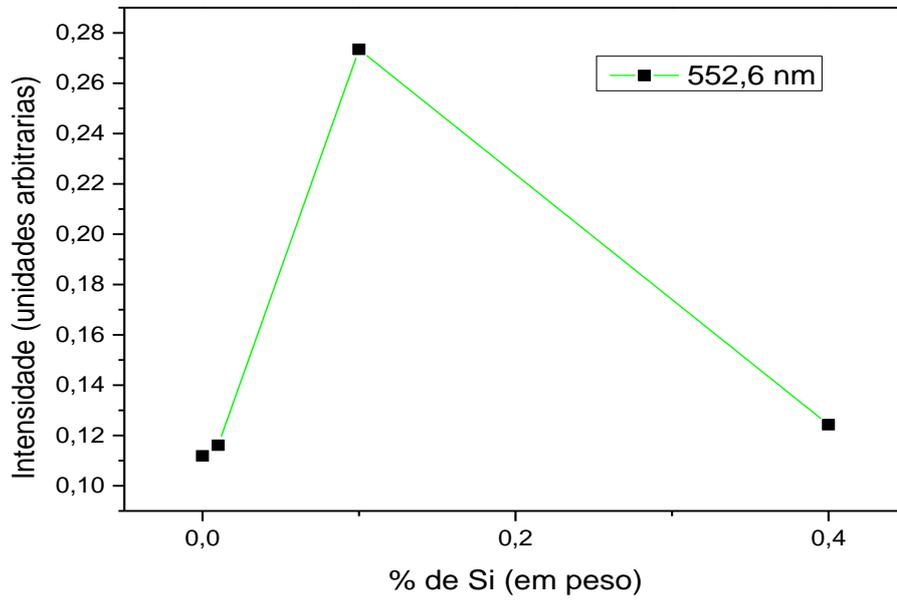
## 4.2 – Resultados de medidas de emissão.

### 4.2.1 – Amostras fundidas em 800°C.

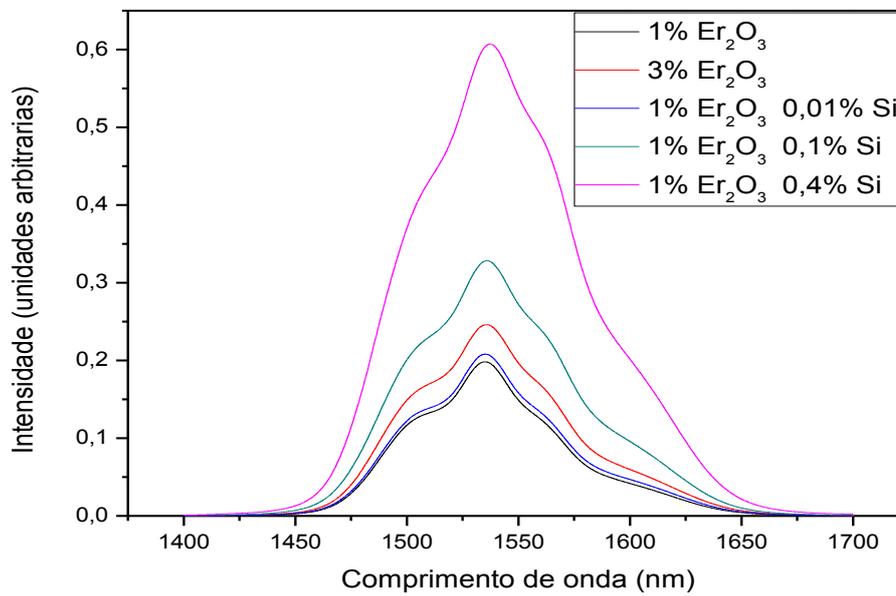
O espectro de emissão das amostras fundidas a 800°C é mostrado nas figuras 28 e 30, com os respectivos gráficos de intensidade em função da concentração de NP's nas figuras 29 e 31. Podemos observar que a incorporação de 0,1% de silício (curva azul clara) possibilitou um grande aumento de intensidade quando comparado com a amostra sem silício e com a mesma concentração de érbio (curva preta).



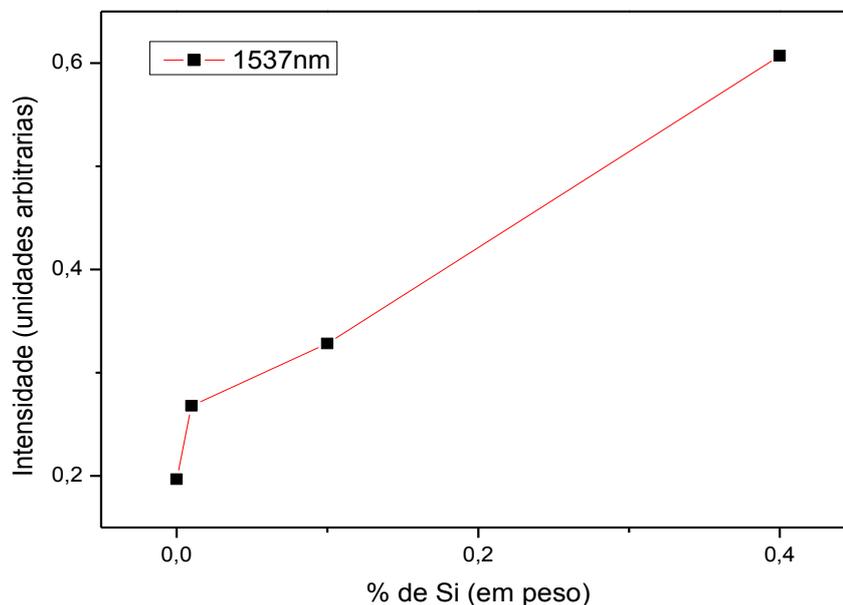
**Figura 28** – Espectros de emissão luminescente na região do visível das amostras com Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com e sem NP's de Si fundidas em 800°C.



**Figura 29** – Intensidade da emissão em função da concentração de NP's, na região do visível, das amostras fundidas em 800°C.



**Figura 30** – Espectro de emissão na região do infravermelho das amostras produzidas com Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com e sem NP's de Si 800°C.



**Figura 31** – Intensidade da emissão em função da concentração de NP's, na região do infravermelho, das amostras fundidas em 800°C.

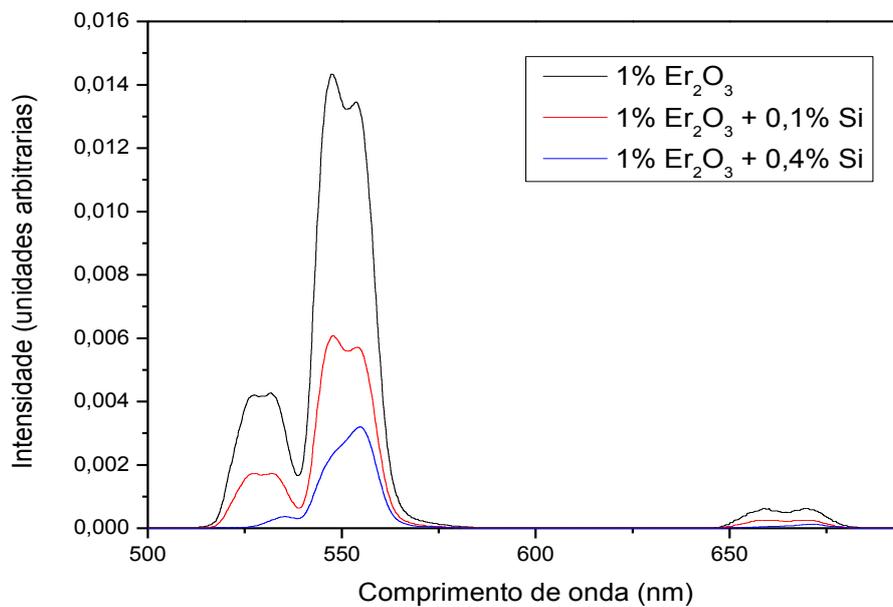
Na figura 30 podemos ver o espectro de emissão na região do infravermelho onde notamos que a maior concentração de silício (curva rosa), favoreceu a emissão do érbio em aproximadamente 1530nm.

Desta maneira notamos aumento de 200% na emissão do infravermelho (1550nm) para a amostra com 0,4% de Si e aumento de 150% para a emissão em 550nm e superior a 100% para 660nm nas amostras com 0,1% de Si. Cabe ainda destacar as emissões em 550nm e 1550nm que tiveram maior aumento na presença das NP's do que quando foi triplicada a concentração de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

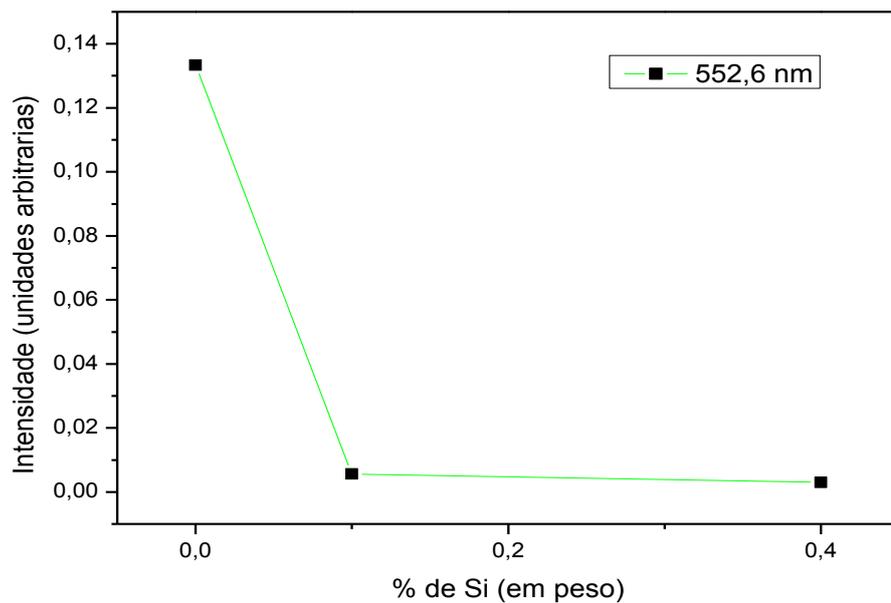
O estudo da intensidade de emissão em função da concentração de Si mostra aumento da emissão do infravermelho em todas as amostras. Para as emissões do visível notamos queda da intensidade para concentrações superiores a 0,1% em peso.

#### 4.2.2 – Amostras fundidas em 900°C.

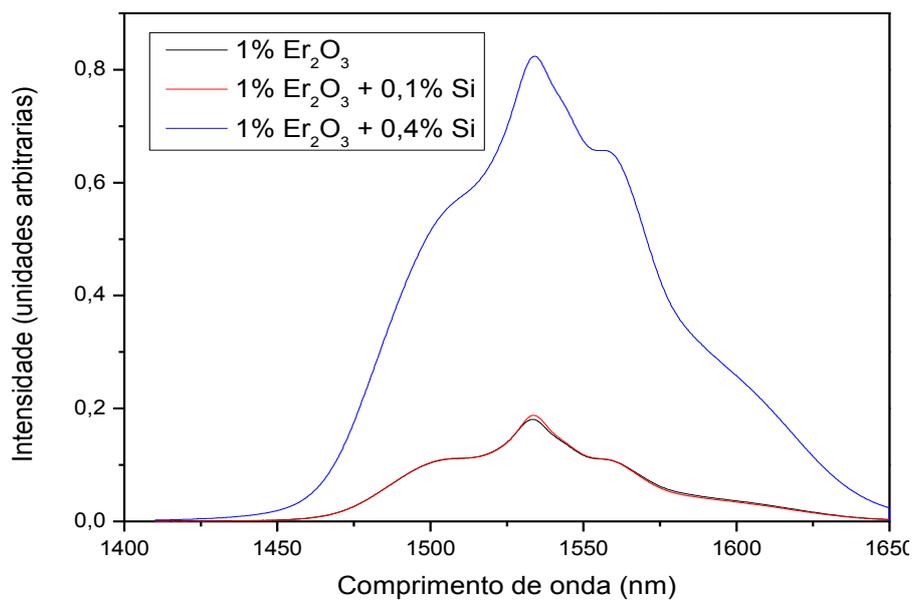
O espectro de emissão das amostras fundidas em 900°C é mostrado nas figuras 32 e 34, com os respectivos gráficos de intensidade em função da concentração de NP's nas figuras 33 e 35. Na Figura 32 podemos ver que a incorporação de Si causou a diminuição da intensidade da emissão característica do  $\text{Er}^{3+}$ , na região do espectro visível, como pode ser visto também na figura 33.



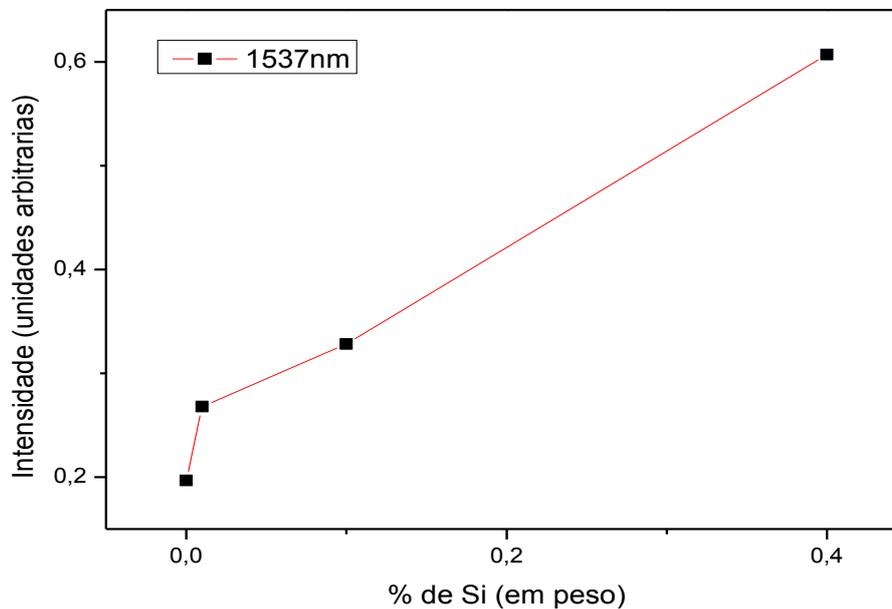
**Figura 32** – Espectros de emissão luminescente na região do visível, das amostras com  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , com e sem NP's de Si fundidas a 900°C.



**Figura 33** – Intensidade da emissão em função da concentração de NP's, na região do visível, das amostras fundidas em 900°C.



**Figura 34** – Espectro de emissão na região do infravermelho das amostras produzidas com Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com e sem NP's de Si fundidas a 900°C.



**Figura 35** – Intensidade da emissão em função da concentração de NP's, na região do infravermelho, das amostras fundidas em 900°C.

Na figura 34 pode-se observar um aumento superior a 300% na emissão da luz em 1530nm para a amostra com 1% de érbio e 0,4% de Si (curva azul), com emissão bem superior do que a das amostras produzidas à 800°C.

Para que ocorra aumento na luminescência dos íons de érbio na região do visível através do processo de conversão ascendente, alguns fatores devem ser considerados. O primeiro deles é o tamanho médio das NP's de Si que deve estar em dimensão adequada para que a absorção do laser e a posterior transferência desta energia para o érbio seja suficiente para excitar o íon até os níveis relacionados à emissão de fótons com comprimentos de onda no visível [11,13 e 14]. Portanto existe um tamanho ideal para que o gap nas NP's de Si satisfaça a condição de ressonância do íon de érbio, realizando a transição  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  e, a partir da absorção do estado excitado (AES), a transição  $^4I_{11/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  (conversão ascendente). Além disso duas ou mais NP's que não tenham o ideal, podem juntas contribuir para a excitação dos íons.

Outro fator que pode influenciar o aumento da luminescência dos íons de érbio no visível é a quantidade de NP's de Si dentro da amostra, pois estas ao serem excitadas pelo laser, ao invés de transferir a energia para o íon, transferem

para outra nanopartícula de Si, ou ainda a terra-rara já excitada pode transferir esta energia para a NP.

Caso estes fatores não sejam obedecidos, teremos um baixo aumento de luminescência no visível porém um aumento significativo nas regiões do infravermelho, já que o processo de conversão ascendente (que favorece as emissões na região do visível) depende da absorção de dois ou mais fótons pelo íon de érbio de maneira quase simultânea e este segundo começa a se tornar escasso por conta dos tamanhos inadequados e/ou alta população das NP's de Si.

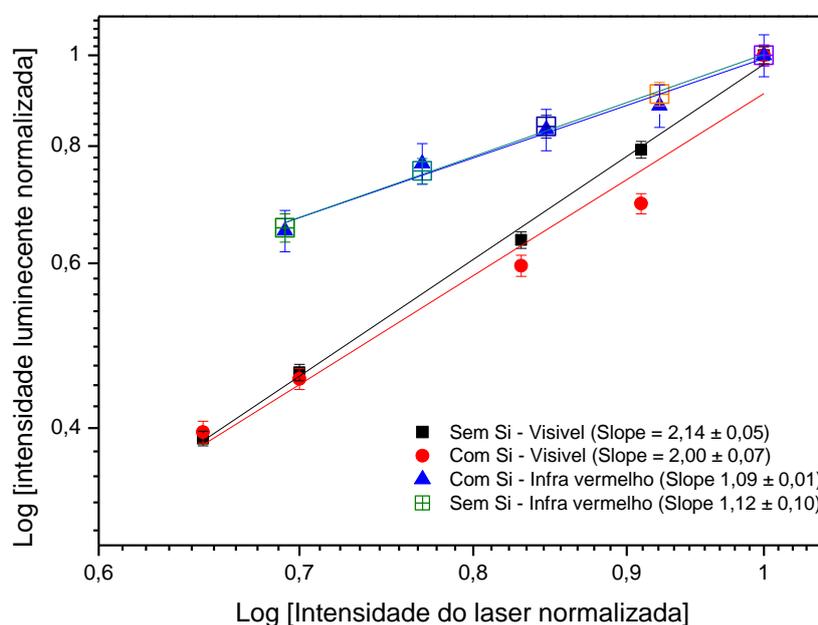
Estes fatores explicam as informações obtidas nas figuras 28 e 30, uma vez que vemos um grande aumento da luminescência no visível para menor concentração de Si e um grande aumento da luminescência no infravermelho para a maior concentração de Si nas amostras fundidas a 800°C.

Já nos gráficos das amostras fundidas a 900°C (figuras 32 e 34) vemos uma diminuição da luminescência no visível com as duas concentrações de Si (0,1% e 0,4%). Isso ocorre pois nas amostras acima citadas temos preferencialmente NP's com determinados tamanhos que causaram a diminuição da luminescência na região do visível pelos efeitos citados anteriormente, porém auxiliaram na emissão da região do infravermelho para a amostra de 0,4% de Si por terem tamanhos mais adequados para este fim.

Não podemos atribuir tão somente ao aumento da temperatura de fusão à alteração encontrada nos resultados obtidos, uma vez que não existe uma maneira de garantir que as NP's tenham a mesma média de tamanho em todas as amostras, o que dificulta a reprodução deste estudo nos mesmos parâmetros.

### 4.3 – Determinação do número de fótons.

A figura a seguir apresenta os resultados de emissão em função da potência de bombeio, em escala logarítmica.

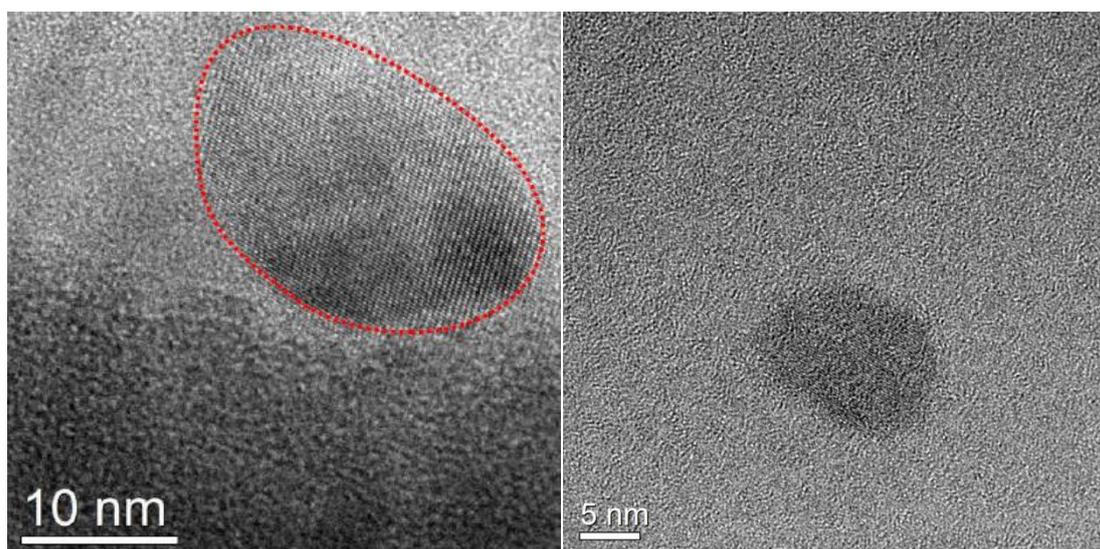


**Figura 35** – Resultado de emissão em função da potência de bombeio A e E.

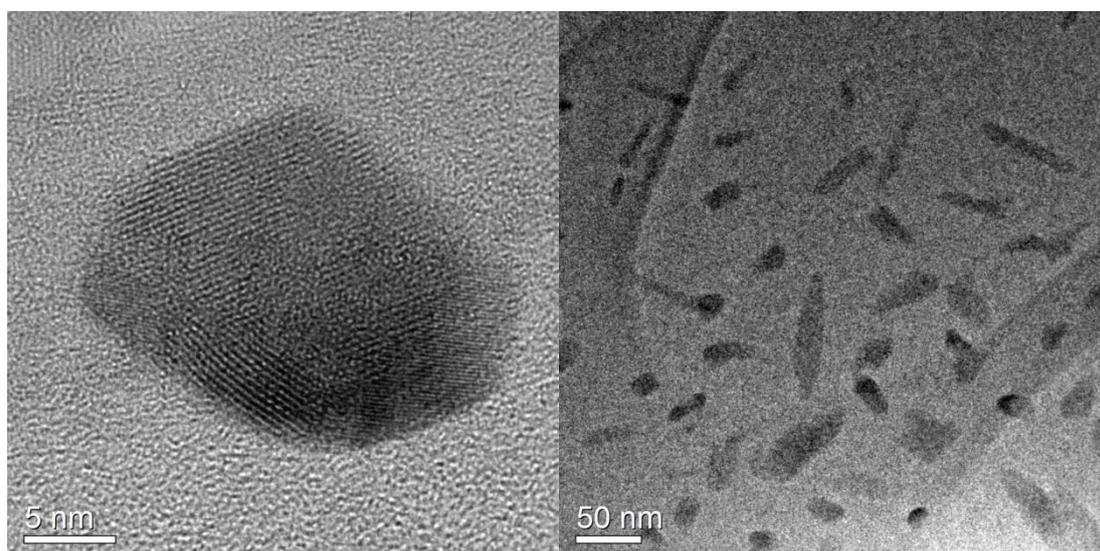
Comparando os resultados obtidos notamos que não ocorre alteração do valor N na presença de NP's de Si. Para a emissão no visível há a participação de dois fótons e para a do infravermelho de um fóton como era de se esperar, conforme mostrado na figura 8 e 9.

#### 4.4–Resultados das medidas com microscópio eletrônico de transmissão (MET).

As figuras 36 e 37 mostram imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de transmissão (MET) das amostras, com 0,1% e 0,4% de Si. Estas imagens foram obtidas no TEM do LNNANO.



**Figura 36** – Imagem de MET da amostra com (A) 0,4% e (B) 0,1% de Si fundidas em 800°C.



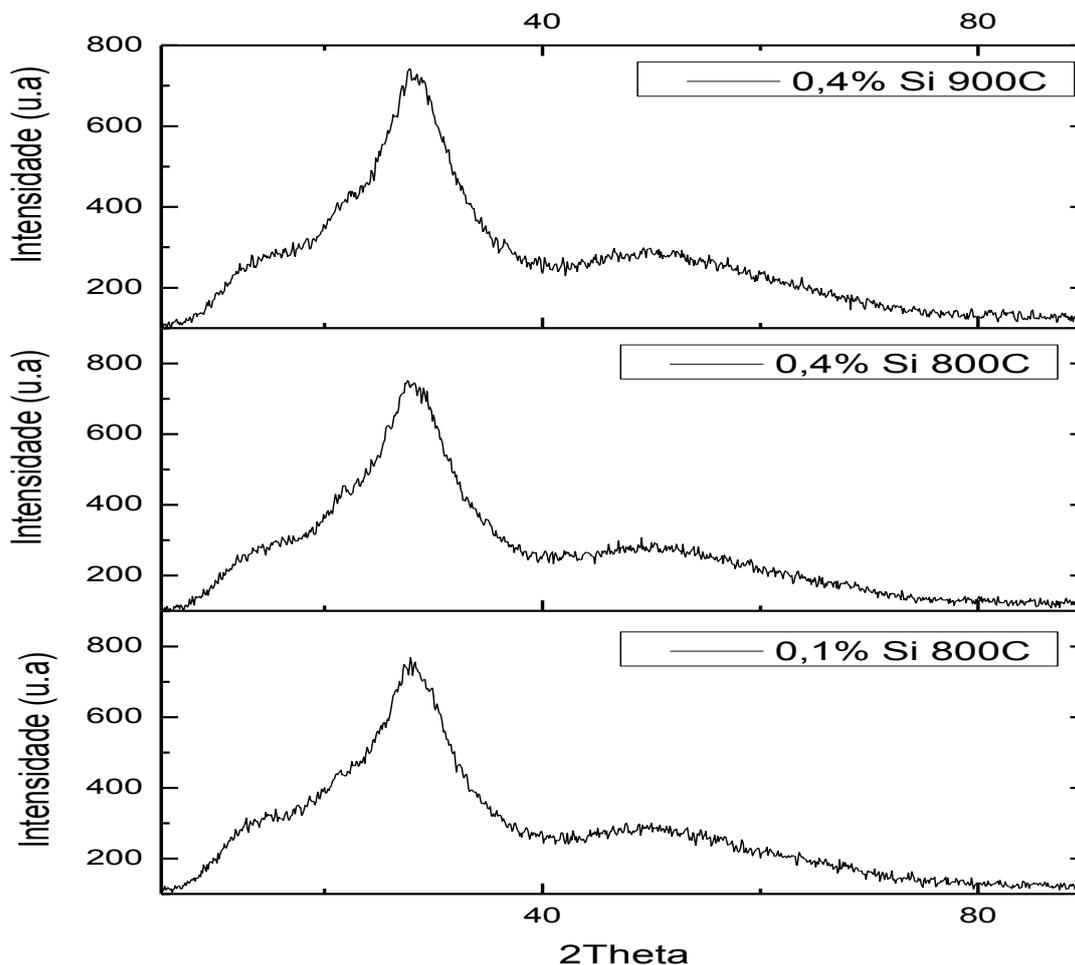
**Figura 37** – Imagem de MET da amostra com (C) 0,4% de Si fundida em 900°C

As figuras 36 e 37 foram obtidas pelo microscópio de transmissão eletrônica de alta resolução do LNNANO, onde conseguimos observar na região destacada o arranjo periódico de NP's de Si. Nestas imagens podemos observar as NP's cujo tamanho são inadequados para auxiliar a emissão na região do visível pelo processo de conversão ascendente a partir da absorção de dois fótons, como mostrado pelo cálculo do N no item 4.3. Como visto na literatura para que as NP's auxiliem a emissão do  $\text{Er}^{3+}$  nestas condições, é necessário que tenham tamanhos adequados para que haja transferência de energia entre a NP e o íon de terra-rara gerando a conversão ascendente com dois fótons como visto no capítulo 4.3. Este tamanho é de aproximadamente 1 a 5nm [17 e 7]. Estas NP's podem ter surgidos por dois motivos: dispersão das partículas do próprio nano pó utilizado para confecção das amostras e/ou agregação das NP's durante a etapa de fusão.

Baseado nos resultados obtidos há indicação de que existem NP's de Si no tamanho necessário para propiciar as transferências de energias adequadas, pois como mostram os resultados de emissão existe um grande aumento na emissão dos íons de  $\text{Er}^{3+}$  nas amostras contendo Si.

#### **4.5 – Resultados de difração de raios X.**

Apresentamos a seguir os resultados de difração de raios x para as amostras contendo 0,1 e 0,4% de Si fundidas a 800°C e a amostra com 0,4% de Si fundida a 900°C na figura 38. A análise destes resultados foi feita utilizando o software X'PertHighScore. As fichas de difração são provenientes da JCPDS – International Centre for Diffraction Data.



**Figura 38** – Resultados de difração de raios-x amostras 0,1 e 0,4% de Si fundidas há 800°C e 0,4% de Si fundidas há 900°C.

Analisando os resultados com o software X'PertHighScore, concluímos que os resultados obtidos muito provavelmente estão mais próximos de estrutura amorfa. Pois por meio da presente técnica não foi possível observar os picos estreitos característicos dos cristais.

#### **4.6 – Resultados das medidas de DSC (Calorimetria diferencial por varredura).**

Apresentamos a seguir os resultados de DSC obtidos para amostras sem NP's, de Si com 0,1% de Si e com 0,4% de Si onde Tf representa temperatura de fusão, Tg de transição vítrea e Tx de cristalização.

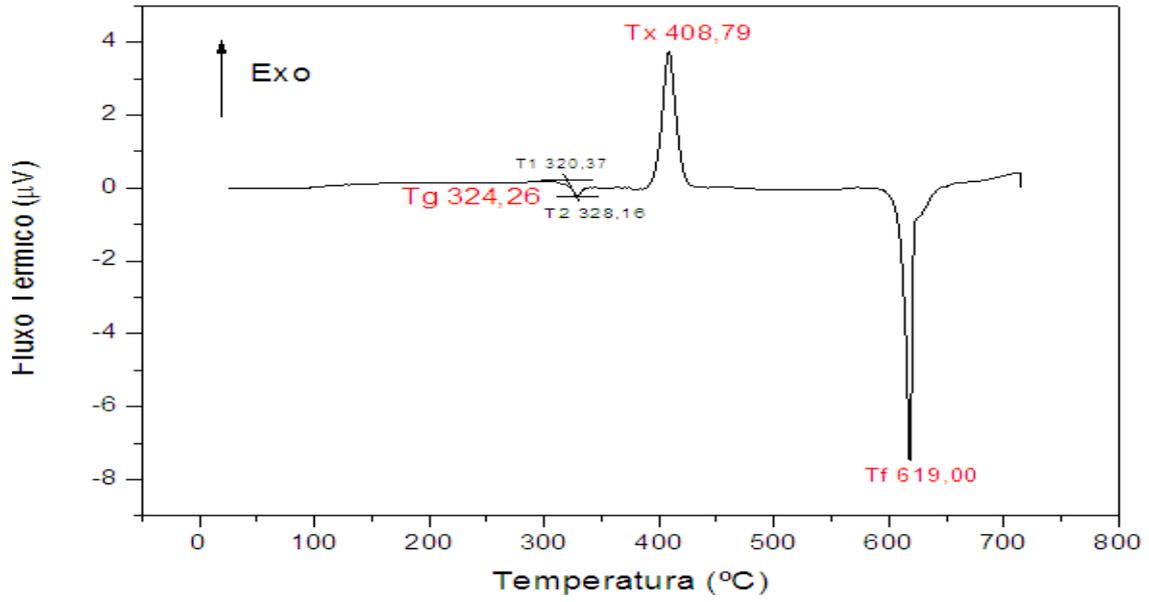


Figura 39 – DSC da amostra sem Si.

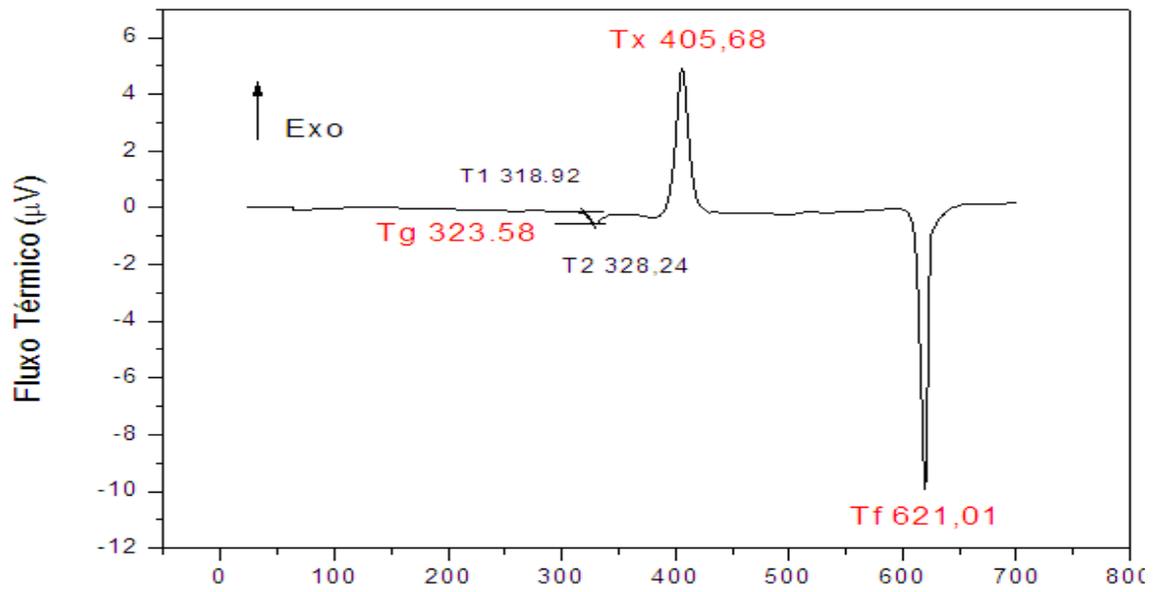
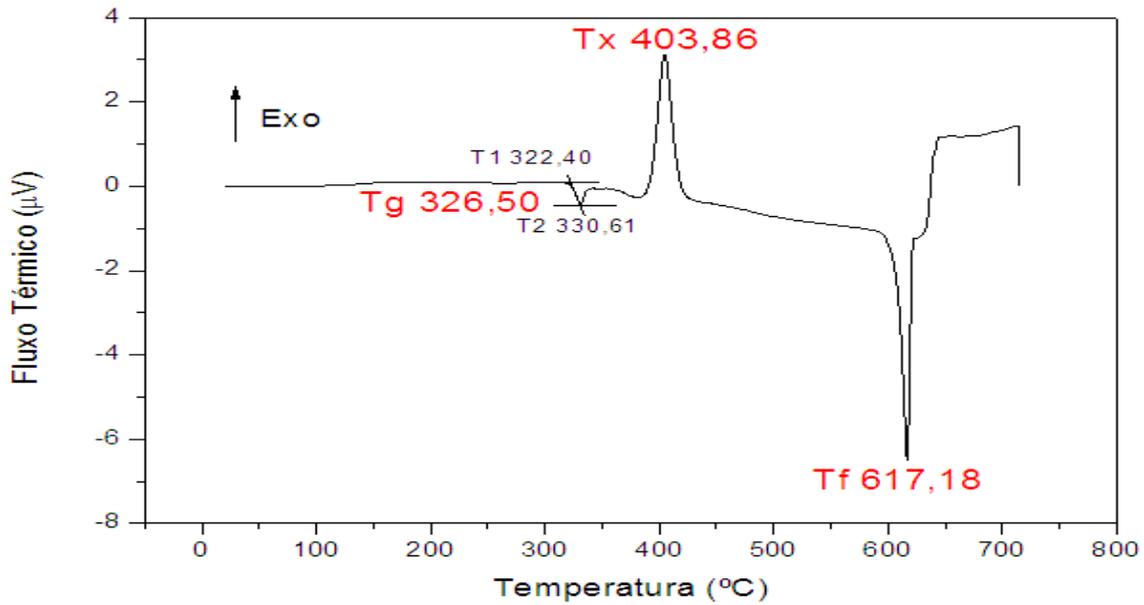


Figura 40 – DSC da amostra com 0,1% Si.



**Figura 41** – DSC da amostra com 0,4% Si.

Podemos ver pelos resultados apresentados acima que a temperatura de cristalização Tx (aproximadamente 400 °C) e a temperatura de transição vítrea Tg (aproximadamente 325 °C), que não se alteram nas matrizes com 0,1% de Si e 0,4% de Si.

O valor obtido para Tx indica que tratamento térmico superior a 400°C cristalizaria as amostras. O valor obtido para a transição vítrea (Tg) indica que os tratamentos térmicos para relaxação das tensões devem ocorrer em temperaturas próximas deste valor, o que foi o caso deste trabalho.

Cabe acrescentar que a inclinação entre 400 e 600°C pode estar relacionada a presença de um sistema vítreo-ternário. Entretanto como o presente sistema vítreo é ternário é necessário que se faça um estudo mais aprofundado para que se tirem maiores conclusões. Além disto, o sinal existente a partir de 600 para a figura (x) pode estar associado ao início de cristalização da matriz.

## **5 - Conclusões**

Os métodos adotados para este trabalho se mostraram adequados para o estudo proposto. Desta maneira através de técnicas menos dispendiosas e mais simples, foi possível estudar combinações de elementos nunca antes utilizados, culminando na criação de um novo material com propriedades adequadas para a aplicação em fotônica.

O estudo mostra que a adição de pequenas quantidades de NP's de Si (com até 0,4% em peso) aumenta significativamente as emissões do íon de érbio nas regiões de 530nm e 1550nm que correspondem às emissões de luz verdes e infravermelha (terceira janela de comunicação) respectivamente. Este aumento é particularmente interessante quando levamos em consideração que nem mesmo triplicando a concentração de  $\text{Er}^{3+}$  obtivemos resultados tão promissores. Isso mostra que a luminescência do  $\text{Er}^{3+}$  é mais eficiente quando auxiliada pela presença de NP's Si.

Destacamos a amostra com 0,4% em peso de Si, para a qual a luminescência de  $\text{Er}^{3+}$  foi quadruplicada na região do infravermelho. Aumento satisfatório na região do visível foi observado com crescimento de até 150%.

Com relação aos mecanismos de transferência das NP's, é interessante que se determine qual é a área de aplicação do material uma vez que o tamanho de suas nanopartículas interfere diretamente na região onde esta auxiliara. Por este motivo é interessante utilizar métodos de controle mais eficientes no que diz respeito ao tamanho das NP's utilizamos nanopó de Si com NP's de até 100nm.

Cabe ainda ressaltar que é interessante que se faça um estudo mais aprofundado para determinar o mecanismo de transferência de energia mais influente nas NPs.

Por fim conclui-se que os resultados obtidos neste trabalho sugerem que o material utilizado é promissor para aplicações em fotônica e optoeletrônica o que motiva a continuidade da pesquisa para a produção de dispositivos nestas áreas.

## 6 – Referencias Bibliográficas.

- 1 - O. L. Malta, P. A. Santa-Cruz, G. F. de Sá, and F. Auzel, **J. Lumin.** 33, 261, (1985).
- 2 - T. Hayakawa, S. T. Selvan, and M. Nogami, **Appl. Phys. Lett.** 74, 1513 (1999).
- 3 - Campos V. P. P, **Síntese e caracterização de compósitos metal-dielétrico a partir de vidros de telureto com NP's metálicas.** Trabalho de conclusão de curso, Faculdade de Tecnologia De São Paulo, 2011.
- 4 - H. A. Atwater, **Scientific American.** 3, 38, (2007).
- 5 - H. W. Zachariasen, **Journal of American Chemical Society,** 54, 3841, (1932).
- 6 - W.R. Dumbaugh, **Heavy Metal Oxides Glasses Containing Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** physics and chemistry of glasses. 119, 27 (1986).
- 7 - D. S. Silva, **Vidros de germanato com NP's metálicas e semicondutoras dopados com terras-raras para aplicação em fotônica.** Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.
- 8 - J. S. Wzang, et al, **Optical Materials.** 3, 187,(1994).
- 9 - J. E. Stanworth, et al, **Glass Technology.** Journal Society. 3, 217, (1952).
- 10 - D. M. da Silva, **Produção e caracterização de materiais vítreos de germanato com NP's metálicas e íons de érbio para aplicações em fotônica.** Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

- 11 - Kassab, L.R.P. et al, **Optics Communications**. 281, 3721, (2008) .
- 12 - Kassab, L.R.P. et al, **Journal of Physics D. Applied Physics**, 40, 1642, (2007).
- 13 - Kassab, L.R.P. et al, **Optics Communications**. 274, 461, (2007).
- 14 - Almeida, R, **Síntese e caracterização de amostras vítreas de telureto dopados com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  com NP's metálicas**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2009.
- 15 - Cassanjes, F. C, **Vidros a Base de Óxidos de Telúrio Para Dispositivos Fotônicos**. Dissertação de Doutorado. Instituto de química de Araraquara; Universidade estadual paulista. São Paulo. 2003.
- 16 - B. R.Judd, **Phys. Rev**; 127, 750 (1962).
- 17 - P. G. Kik, M. L. Brongersma. A, **Polman, Strong exciton-erbium coupling in Si nanocrystal-doped  $\text{SiO}_2$** . Appl. Phys. Lett., 76, 17, (2000).
- 18 - F. A. Bonfin, **Produção e caracterização de vidros de óxidos de metais pesados dopados com terras-raras e NP's metálicas**. Dissertação de mestrado. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Universidade de São Paulo, 2009.
- 19 - Camilo, M.E, **Produção e Caracterização de Germanatos dopados com íons de Tulio, Itérbio e Érbio Para Uso em Displays Coloridos**. Trabalho de Graduação. Faculdade de Tecnologia de São Paulo. 2011.
- 20 - L. C. Kimerling, **Si-Rich Dielectrics for Active Photonic Devices**. 2,107 (2009)

22 - Brus. L, **Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory.** J. Chem. Phys. 90, 2555, (1986).