



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MATERIAIS HÍBRIDOS FORMADOS POR NANOFILMES
MOLECULARES DEPOSITADOS SOBRE NANOFILMES METÁLICOS
PRODUZIDOS POR PROCESSO *BOTTOM-UP* EM SUBSTRATOS
VÍTREOS PARA USO COMO PARTE ATIVA DE NANODISPOSITIVOS**

RICARDO SCHNEIDER

Orientador: Prof. Petrus Santa-Cruz

Recife, Junho de 2008

**MATERIAIS HÍBRIDOS FORMADOS POR NANOFILMES
MOLECULARES DEPOSITADOS SOBRE NANOFILMES METÁLICOS
PRODUZIDOS POR PROCESSO *BOTTOM-UP* EM SUBSTRATOS
VÍTREOS PARA USO COMO PARTE ATIVA DE NANODISPOSITIVOS**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO
PARTE DOS REQUISITOS PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE PELO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
PERNAMBUCO.

Orientador: Prof. Petrus D'Amorim Santa-Cruz

Schneider, Ricardo

Materiais híbridos formados por nanofilmes moleculares depositados sobre nanofilmes metálicos produzidos por processo *bottom-up* em substratos vítreos para uso como parte ativa de nanodispositivos / Ricardo Schneider. - Recife : O Autor, 2008.

107 : folhas : il., fig., tab.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2008.

Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica . 2. Vidros. 3. Nanopartículas de prata. 4. Processo *botom-up*. 5. Plásmons. I. Título.

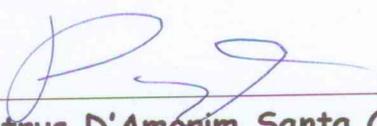
546

CDD (22.ed.)

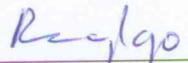
FQ2008-041

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

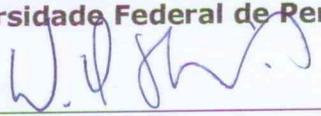
Aprovada:



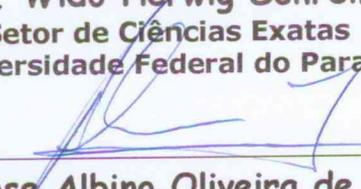
Prof. Petrus D'Amorim Santa Cruz Oliveira
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Ricardo Luiz Longo
Departamento de Química Fundamenta
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Wido Herwig Schreiner
Setor de Ciências Exatas
Universidade Federal do Paraná



Prof. Jose Albino Oliveira de Aguiar
Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco

"Materiais Híbridos Formados por Nanofilmes Moleculares Depositados Sobre Nanofilmes Metálicos Produzidos por Processo Bottom-UP em Substratos Vítreatos para uso como parte Ativa de Nanodispositivos".

por

Ricardo Schneider

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
20 de junho de 2008

Sumário

1. Introdução Geral	7
2. Vidros	10
2.1 Vidros – Formação e Estabilidade	13
3. Plásmons – Nanopartículas	19
3.1 Plásmons– Superfícies Ativas	22
4. Procedimentos e Técnicas Utilizadas	25
4.1 Preparação das Amostras Vítreas	25
4.2 Formação dos Filmes de Prata Nanoestruturados	26
4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	26
4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Dif. (DTA) ...	26
4.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)	28
4.6 Deposição Física de Vapor (PVD)	30
4.7 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)	31
4.8 Fluorescência – Lantanídeos	35
4.9 Difração de Raios-X de Pó	37
5. Resultados e Discussão	39
5.1 Substratos Ativos Formadores do Filme Nanoestruturado	39
5.2 Análise Termogravimétrica (TGA) e Cal. Exploratória Diferencial (DSC)	40
5.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)	43
5.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)	56
5.5 Microscopia de Força Atômica (AFM): Análise do sistema GAPAgF	69
5.6 Microscopia de Força Atômica (AFM): Análise do sistema GAPAgO	75
5.7 Difração de Raios-X de Pó	87
5.8 Fluorescência do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$:Sistemas GAPAgF e GAPAgO	91
6. Conclusão.....	98
7. Perspectivas.....	101
Referências Bibliográficas	102

Resumo

No presente trabalho, foi desenvolvido e caracterizado um sistema híbrido formado pela evaporação térmica de um nanofilme molecular de complexo de terra rara sobre um filme fino metálico, obtido por um processo *bottom-up*. Para a produção do novo híbrido, o complexo fotônico $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ foi depositado sobre um substrato recoberto por um filme de prata nanoestruturado formado pela redução térmica de íons de prata seguido do crescimento e migração de nanopartículas de prata para a superfície do material vítreo. A luminescência do complexo de terra rara sobre o substrato vítreo foi monitorada em função do tempo de tratamento na temperatura de transição vítrea (T_g), e do crescimento do nanofilme autoformado, este, por sua vez, monitorado por microscopia de força atômica (AFM).

Amostras de dois sistemas GAPAgF e GAPAgO foram obtidas pela fusão dos materiais de partida em um forno resistivo, seguido por um tratamento térmico próximo da T_g para produzir um filme de prata nanoestruturado na superfície das amostras, apresentando uma aparência metálica.

O novo substrato vítreo ativo GAPAgO possui uma enorme velocidade de crescimento do nanofilme se comparada com a cinética de crescimento do vidro ativo GAPAgF, previamente estudado. O crescimento das nanopartículas foi monitorado por AFM em ambos os sistemas, em função do tempo de tratamento térmico, apresentando o crescimento de nanoestruturas de prata com 100 nm somente em dois minutos de tratamento térmico. A energia de ativação E relacionada com cristalização, e o fator de frequência ν foi calculado para as composições do sistema GAPAgO. O resultado indica uma instabilidade deste vidro se relacionado com o sistema GAPAgF previamente estudado. A morfologia da superfície foi avaliada em função da atmosfera durante o tratamento térmico. O sistema GAPAgO apresentou uma geometria preferencial de crescimento do nanofilme na superfície do vidro.

Medidas de fluorescência do íon Eu^{3+} no complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ foram analisadas como uma função do tempo de tratamento, mostrando um melhor aumento da luminescência em amostras com superfícies mais rugosas. As propriedades fotônicas das amostras foram analisadas, e os sistemas foram caracterizados por DRX, AFM e XPS. O objetivo final deste trabalho é de usar esses novos materiais, como substratos ativos para nanodispositivos.

Palavras chave: Nanopartículas de prata, Plásmons, processo *bottom-up*.

Abstract

In the present work we are investigating a hybrid systems formed by a thermally evaporated molecular nanofilm of rare earth complex over a metallic thin film obtained by a bottom-up process. To produce the new hybrid, we have deposited the photonic $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ complex on a glassy substrate containing a silver nanostructured film formed by thermal reduction of embedded silver ions followed by growth and migration of silver nanoparticles, up to the glass surface. The luminescence of the rare earth complex over the glassy substrate was monitored as a function of the annealing time at the glass transition temperature (T_g), and the self-assembled nanofilm growth, monitored by Atomic Force Microscopy (AFM).

The glassy samples of two systems GAPAgF and GAPAgO were obtained by melting the raw materials in a resistive furnace, followed by a thermal treatment around the glass transition temperature (T_g) to produce the nanostructured silver film in the surface of the samples, presenting metallic appearance.

The new active glass substrate GAPAgO has an enormous growth velocity of the silver nanofilm if compared with the active glass GAPAgF, previously studied. The growth of nanoparticles was followed by atomic force microscopy (AFM) as a function of annealing time in both systems, allowing a silver nanostructure growth with 100 nm size in only two minutes of thermal treatment. The activation energy E related to crystallization, and the frequency factor ν was calculated for three compositions of the system GAPAgO. The results indicate the instability of this glass related to the previous system GAPAgF. The surface morphology was evaluated as a function of atmosphere during thermal treatment. The system GAPAgO presents preferential geometry structures in the glass surface.

Fluorescence measurements of the Eu^{3+} in the complex $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ were analyzed as a function of the time of annealing, showing better luminescence enhancement increasing the roughness of the sample surface. The photonic properties of the sample were analyzed, and the systems were characterized by DRX, AFM and XPS. The aim of this work is to use these news materials as active substrates for nanodevices.

Keywords: Silver nanoparticles, Plásmons, botom – up process.

Índice de abreviaturas

E = Energia de ativação relacionada com cristalização

ν = fator de frequência

STM = Scanning Tunneling Microscope

AFM = Atomic Force Microscopy

XPS = X-ray Photoelectron Spectroscopy

SERS = Surface Enhancement Raman Scattering

A.S.T.M. = American Society for Testing and Materials

T_g = temperatura de transição vítrea

GFA = Glass Forming Ability

GS = Glass Stability

DSC = Differential Scanning Calorimetry

DTA = Differential Thermal Analysis

q_{cr} = taxa resfriamento crítica

χ_c = fração cristalina

Z = valência do cátion

r = o seu raio iônico

T_x = temperatura de início de cristalização

T_c = temperatura do máximo do pico exotérmico de cristalização

T_f = temperatura de fusão

T_F = temperatura do pico endotérmico de fusão da amostra

T_l = temperatura do liquidus

T-T-T = Transformação-Temperatura-Tempo

TGA = Análise Termogravimétrica

EM = Modelo Eletromagnético

MWCNT = Multiwall carbon nanotube

AES = Auger Electron Spectroscopy

Agradecimentos

Ao professor Petrus Santa Cruz pela orientação e amizade essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

A minha mãe e meu pai que são responsáveis pelo meu estudo.

Membros integrantes da República Happy Family, Gustavo (Fracassado), Jorlandio (Chiquinho), Thiago (Chorão – lorrroo) e Yarenne, se não fosse por vocês com certeza os dias não seriam tão divertidos. Pelas festas e cervejadas que foram e as que virão na República Happy Family Revolution. Aos frequentadores assíduos da nossa humilde República, Yannick (Francês), Maycon (Percio), Mauri, Miúria, Geovani, Rafael, Augusto.

Aos meus amigos do DQF Euzébio, Agrinaldo, Rodrigo, Débora, Fred muito obrigado pela ajuda durante a conclusão deste trabalho.

Membros e antes de tudo amigos do Grupo LAND-Foton, Camila, Ana Clara, Diana e Elaine pelos dias de trabalho juntos, tá certo que não foram tantos assim, mas que importa é a qualidade. Um “That’s Ok” para vocês.

Ao Professor Wido H. Schreiner e Jorge Klein da Universidade Federal do Paraná-UFPR pela realização das análises de XPS.

Aos funcionários do DQF que são essenciais para os nossos trabalhos em especial ao senhor Wellington que sempre me ajudou.

Ao Maurílio e a Patrícia sempre atenciosos resolvendo nossos problemas na Secretaria da Pós – Graduação.

E é claro, a Mary pelos dias felizes, pela ajuda. Um “monteeeeeeee de xeroooooo em ti” diz quanto você é especial.

1. Introdução Geral

Literalmente a nanotecnologia se refere à tecnologia elaborada em escala nanométrica, com aplicações que impactam o mundo macroscópico.

A nanotecnologia já é comumente citada como a quarta revolução industrial [1], e inclui produtos e processos que exploram a aplicação de sistemas físicos, químicos, biológicos e híbridos, arranjados na escala de átomos ou moléculas, explorando novas propriedades da matéria intrínsecas à escala.

Em geral, termo nanotecnologia é empregado para os produtos caracterizados por apresentarem estruturas com pelo menos uma das dimensões menor do que 100 nm ($1\text{ nm}=10^{-9}\text{ m}$) [2], já que é nesta dimensão que se observa uma mudança radical nas propriedades da matéria.

Efeitos quânticos associados ao confinamento de elétrons em nanopartículas de dimensões atômicas resultam, por exemplo, em mudanças de muitas propriedades facilmente observáveis, como cor e condutividade, e materiais nanoestruturados podem apresentar propriedades significativamente diferentes associadas à nanoestrutura, e não a sua composição. Desta forma, o controle adequado das nanoestruturas pode levar a novas propriedades e novos conhecimentos e, portanto, a novas aplicações, caracterizadas pela importância da escala. Ao mesmo tempo, o surgimento dessas novas propriedades leva à necessidade de novas precauções, já que a toxicidade ou biocompatibilidade também são propriedades que podem ser afetadas nesta escala. Sendo assim, faz-se necessário se aplicar o “princípio da precaução” simultaneamente a uma avaliação constante da relação risco/benefício de forma ética, direcionando muitas vezes as pesquisas para áreas estratégicas, como as de saúde e meio ambiente.

O descobrimento de novos métodos de inspeção, manipulação e caracterização de materiais em escala atômica levou a novos processos de síntese de nanomateriais, e um intenso crescimento nas áreas de nanociência, e conseqüentemente de nanotecnologias, aconteceu em poucos anos. A invenção do microscópio de tunelamento (STM, *Scanning Tunneling Microscope*, 1981), primeiro prêmio Nobel para um trabalho de instrumentação, e em seguida do microscópio de força atômica (AFM, *Atomic Force Microscopy*, 1989), permitiram que os pesquisadores pudessem analisar a matéria em escala atômica, viabilizando a caracterização, por exemplo, de nanopartículas metálicas, nanofios, fulerenos, e levando à invenção de nanoestruturas sintéticas como a de

nanotubos de carbono, em 1991 por Sumio Iijima, e nanotubos de uma variedade de materiais inorgânicos [2], que chegam a ter o diâmetro 100.000 vezes menor do que o de um fio de cabelo.

Materiais nanoestruturados, incluindo os derivados de nanopartículas, têm se desenvolvido como uma classe separada de materiais nesta última década. Isso se deve principalmente ao grande potencial de aplicações desses materiais nas mais diversas áreas. A funcionalização de nanoestruturas levou principalmente a aplicações médicas que resultaram em inúmeros produtos, particularmente para doenças como o câncer, introduzindo inclusive novas metodologias, como a da vetorização de fármacos, que reduz drasticamente efeitos secundários das drogas, através de uma diminuição de dose decorrente do direcionamento inteligente do produto ao órgão-alvo.

As nanopartículas já estão sendo usadas em muitas aplicações, como na medicina, na área de diagnóstico e novas metodologias no combate ao câncer, em novos fármacos, bloqueadores solares físicos, cosmeceutica e produtos de higiene [3], em catalisadores, propelentes para foguetes [4] e lamentavelmente, até mesmo em bombas (MOAB, bomba incendiária de nanopartículas de alumínio).

O estudo de processos de preparação, propriedades físicas e impacto em meio ambiente e saúde relacionados a nanopartículas metálicas [5] vem se tornando prioritário, já que interações destas nanopartículas com moléculas apresentam grande interesse tecnológico.

Compósitos de vidro e nanopartículas são estudados em nosso grupo há mais de 25 anos, em que se produziu inicialmente um material vítreo constituído de nanopartículas metálicas produzidas por processo *bottom-up*, imobilizadas em uma matriz amorfa, e mais recentemente um híbrido constituído de substrato vítreo ativo com um nanofilme obtido pela migração dessas nanopartículas metálicas de prata [6]. Vários trabalhos estudando as interações entre íons luminescentes e nanopartículas metálicas dispersas em um material dielétrico por processo de termoredução ou fotoredução e nucleação foram desenvolvidos em nosso grupo [7][8][9][10][11][11][13].

A presente dissertação envolve o estudo do material híbrido [6] com outras linhas de pesquisa do nosso grupo. Essa fusão das linhas de pesquisa resultou na obtenção de um material compósito híbrido, formado pelo nanofilme metálico e por um nanofilme molecular de complexo fotônico sobre um substrato ativo [14].

As propriedades do nanofilme metálico foram estudadas objetivando a arquitetura de novos dispositivos nanoestruturados, buscando a interação dinâmica das nanopartículas metálicas automontadas na superfície do substrato ativo, com íons ópticamente ativos no nanofilme molecular.

Para uma melhor compreensão das interações da nanoestrutura de prata com o filme molecular, medidas de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) foram realizadas no material híbrido.

Serão apresentados os conceitos básicos usados para o desenvolvimento do projeto, bem como os resultados obtidos com relação a potenciais aplicações do novo compósito híbrido como parte ativa de dispositivos utilizando SERS (*Surface Enhancement Raman Scattering*).

Além dos resultados obtidos para o objetivo original do trabalho, serão mostrados os resultados de novas aplicações do material híbrido produzido, com outros materiais [15], bem como avanços no entendimento do processo de obtenção dos filmes com uma nova matriz vítrea, mais simples com as mesmas potencialidades do material híbrido inicial.

2. Vidros

Apesar de o estado cristalino representar em geral uma configuração de menor energia, em muitas substâncias é possível de se evitar a cristalização, ou obtê-las em um estado desordenado, muitas vezes metaestável, constituindo a classe de materiais amorfos. A forma mais freqüente de se obter um material no “estado amorfo” é evitando a cristalização durante sua preparação. A outra possibilidade é de se “amorfizar” o sólido, destruindo, geralmente por meios mecânicos, a cristalinidade do material [16].

Os vidros, apesar de serem caracterizados pela desordem, apresentam ordem local (a curta distância). Se por um lado possuem muitas características macroscópicas associadas a sólidos, estruturalmente apresentam-se como líquidos: a difração de raios-X de um vidro é equivalente a de um líquido, por exemplo. Assim, o vidro pode ser classificado como um líquido de alta viscosidade [17].

Existem várias definições para vidros, mas nenhuma perfeita, algumas dependendo inclusive da aplicação em que o mesmo é usado. Segundo a A.S.T.M. (*American Society for Testing and Materials*), o vidro, pode ser classificado como “*um produto obtido através do resfriamento de um material inorgânico fundido levado à condição de rigidez sem cristalização*”. Esta definição exclui pelo menos duas subclasses de vidros: aqueles obtidos de substâncias orgânicas que podem ser superresfriadas a uma condição rígida e que apresentam várias características de vidros [18], e vidros obtidos pela amorfização de sólidos não fundidos. Com o aumento do número de substâncias que podem ser obtidas no estado vítreo (virtualmente, qualquer material fundido e resfriado respeitando uma taxa crítica de resfriamento pode vitrificar), uma grande variedade de características e possíveis aplicações podem ser encontradas, e uma definição geral para vidros torna-se difícil.

Apesar de existir formas de classificações que até mesmo incluem os vidros na mesma categoria que cristais (quando este é classificado como matéria condensada “hard”, em contraste com a matéria condensada “soft”, que incluiria sistemas biológicos e polímeros, por exemplo), os vidros são quase sempre caracterizados pelo que os difere dos materiais cristalinos.

Sugere-se reservar o termo “vidro” para materiais não-cristalinos que apresentem uma transição vítrea (T_g), transição de segunda ordem caracterizada pela isoviscosidade (10^{13} poise na T_g , independente do material). Deste ângulo, apenas os materiais amorfos

que apresentem uma T_g são considerados vidros. A T_g é a temperatura abaixo da qual as propriedades físicas do material amorfo se comportam como as de um vidro, e acima da qual as propriedades são próximas às do estado líquido. Em torno desta temperatura, há variações bruscas de propriedades como densidade, viscosidade, calor específico, mobilidade iônica, etc. Como nesta transição observa-se uma descontinuidade nas propriedades do material, analisando-se as propriedades dos estados da matéria que o vidro tem algumas características em comum (líquido e sólido), pode-se entender melhor os problemas que impedem a formulação de uma definição geral para esta classe de materiais.

O movimento molecular em líquidos e fundidos afeta interações moleculares e determina as propriedades à longa distância do sistema. O movimento de partículas em líquidos pode ser considerado como uma oscilação em torno de posições médias temporárias. Os centros temporários de oscilações são trocados após um tempo médio τ_R . Para um cristal perfeito, essas oscilações ocorrem em torno de uma posição de equilíbrio independente do tempo, e este tipo de movimento associa-se com a ausência da habilidade do escoamento (fluxo viscoso, nos líquidos) e a existência de forma definitiva para materiais cristalinos [19].

Deste modo, quando realizamos experimentos de difração raios-X em líquidos e vidros, observamos características comuns, como o ordenamento somente a curtas distâncias, enquanto que em materiais cristalinos obteremos um ordenamento a longa distância. As unidades estruturais (atômicas ou agrupamentos moleculares) são praticamente as mesmas no líquido ou vidro e no material cristalino correspondente, mas só nos materiais cristalinos elas são ordenadas de maneira regular [17].

Resultados experimentais mostram que vidros possuem viscosidade praticamente infinita (só diminuem para 10^{13} poise na T_g), além de forma definida e propriedades mecânicas de sólidos. Por outro lado, possuem propriedades típicas de líquidos, como ausência de ordem a longa distância e propriedades isotrópicas.

Se considerarmos uma base termodinâmica para esta classificação, o vidro pode ser classificado como um quarto estado de agregação da matéria, ao lado de gases, líquidos e sólidos (materiais cristalinos). Por este ponto de vista, várias classificações de estados podem surgir para materiais que possuem estruturas e propriedades não usuais, como cristais líquidos, elastômeros, géis, etc. [19].

A princípio, qualquer material pode ser vitrificado, se resfriado do estado fundido para uma temperatura menor ou igual à temperatura de transição vítrea T_g , a uma taxa

de resfriamento igual ou superior a uma taxa crítica q_{cr} . Desta forma, atinge-se o estado de rigidez em um tempo menor que o necessário para os átomos atingirem as posições de menor energia (configuração cristalina). Quanto menor a taxa em que o material pode se resfriado abaixo da T_g sem cristalizar, maior a habilidade de formação de vidro (GFA, *Glass Forming Ability*) do material. A fração cristalina (χ_c) máxima tomada como parâmetro de referência, que também é convencionalmente assumida para classificar um material como vidro, usualmente está entre 0,1% e 0,0001% [20].

Depois de formado, o vidro pode apresentar cristalização (desvitrificação) quando o sistema é perturbado (p.ex., temperatura, pressão). A resistência frente à cristalização é denominada *estabilidade do vidro* (GS, *Glass Stability*). O conceito de GFA está diretamente relacionado com a taxa de resfriamento crítica q_{cr} , de modo que quanto menor o valor q_{cr} , mais facilmente o vidro será formado. No entanto, os conceitos GS e GFA não estão ligados tão diretamente, apesar da correlação desses parâmetros com a composição do material. Laboratorialmente, analisaremos esta relação no presente trabalho através de técnicas termoanalíticas: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) e Análise Térmica Diferencial (DTA, *Differential Thermal Analysis*).

2.1 Formação e Estabilidade dos Vidros

Quando os vidros começaram a apresentar propriedades de interesse científico com aplicações tecnológicas, uma maior atenção foi dada para a compreensão dos mecanismos de sua formação e estabilidade. Dentro deste enfoque, teorias foram formuladas e vários parâmetros foram definidos. O presente subcapítulo tem como referência principal o livro de McMillan [17], de reconhecido destaque na área, e adota suas definições, contudo, referências complementares mais recentes foram usadas, introduzindo principalmente parâmetros atuais, associados à evolução dos conceitos estabelecidos.

Em 1926, Goldschmidt sugeriu que a capacidade de formação de um vidro óxido esta relacionada com a maneira que os íons oxigênio (O) estão em volta do cátion (M) na célula unitária da estrutura cristalina equivalente. Goldschmidt relacionou a capacidade de formação do vidro para um óxido do tipo M_xO_y com a coordenação tetraédrica dos íons oxigênio em volta do cátion. Esta geometria seria um requisito para a formação de um vidro, e este número de coordenação surge se razão entre os raios atômicos $\frac{R_M}{R_O}$ situa-se entre 0,225 e 0,414.

Já em 1932, Zachariasen demonstrou que a capacidade de formação de um vidro óxido não poderia estar unicamente relacionada à geometria tetraédrica, exemplificando que o BeO possui a razão entre os raios adequada para esta geometria mas não se apresentava na forma vítrea. Dentro da sua teoria, Zachariasen apresentou explicações para a formação de vidros óxidos baseando-se na energia de interação entre os íons, na não periodicidade à longa distância das unidades estruturais (introduzindo a idéia de rede aleatória) e na semelhança das unidades estruturais do vidro e do material cristalino correspondente. Com base nestas considerações, Zachariasen apresentou quatro postulados [17] que são aplicáveis a vidros baseados em óxidos.

Os postulados de Zachariasen prevêm que nem todos os cátions podem formar vidros de óxidos, e classificou os cátions em:

- i) Formadores: são capazes de construir redes aleatórias tridimensionais;
- ii) Intermediários: a função é de substituir uma pequena fração dos cátions formadores da rede tridimensional e aumentar a capacidade de formação do vidro, pela desordem do sistema. Não são necessariamente capazes de

formar redes tridimensionais sozinhos. Atualmente também são conhecidos como estabilizadores;

iii) Modificadores: devido ao seu raio bem maior que o do formador e intermediário, interrompe a rede aleatória tridimensional, formando ânions terminais. Seu papel é de enfraquecer a rede, com o rompimento das ligações entre as unidades estruturais, dificultando a organização e desvitrificação do material. São em geral incapazes de formar uma rede tridimensional.

A classificação dos cátions nessas três classes leva em conta a força da ligação que cada um pode formar. Uma medida desta capacidade é dada pela força do campo:

$$\text{Eq.1} \quad F = \frac{Z}{r^2}$$

em que Z é a valência do cátion, e r o seu raio iônico. Cátions formadores possuem altos valores de F e fortes ligações covalentes são formadas. Já os cátions modificadores possuem baixos valores de F e apresentam ligações predominantemente iônicas.

A relação entre os parâmetros de estabilidade e a capacidade de formação de um vidro foi estudada em vários sistemas por Nascimento e colaboradores [20] a partir de quatorze diferentes parâmetros de estabilidade. Uma variedade de teorias foram propostas para entender por que alguns sistemas vitrificam facilmente e outros não. Para iniciarmos a discussão sobre os parâmetros utilizados para a descrição da estabilidade e capacidade de formação de vidros, consideremos a curva termoanalítica típica mostrada na figura 2.1 [21].

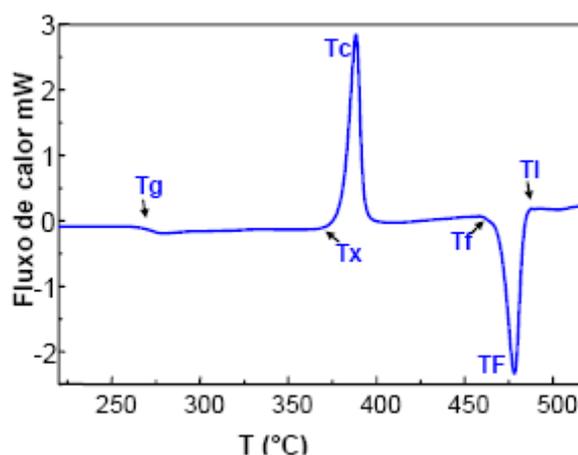


Figura 2.1: Curva de DSC mostrando as temperaturas características de um material vítreo.

A figura 2.1 mostra as temperaturas características de um material vítreo, obtidas através da análise de DSC: T_g (temperatura de transição vítrea), T_x (temperatura de início de cristalização), T_c (temperatura do máximo do pico exotérmico de cristalização), T_f (temperatura de fusão), T_F (temperatura do pico endotérmico de fusão da amostra) T_1 (temperatura do *liquidus*, em que o fundido é termodinamicamente estável) [21].

Uhlman (1972) foi o primeiro a utilizar os conceitos de cinética de cristalização controlada para a formação de vidros. Seu método denominado *T-T-T* (Transformação-Temperatura-Tempo) utiliza diagramas de temperatura em função do tempo de tratamento térmico necessário para formar uma fração cristalina do material naquela temperatura. Numa curva *T-T-T* típica, existe um ponto (τ_n, T_n) conhecido como o “nariz” da curva, em que o material leva o menor tempo possível para cristalizar. Isto ocorre para uma temperatura T_n no nariz da curva, e o tempo mínimo τ_n representa um valor crítico para a cristalização ser evitada [20][17][6]. A taxa de resfriamento crítico q_{cr}^n , segundo este método, pode ser expressa como [20]:

$$\text{Eq.2} \quad q_{cr}^n = \frac{T_1 - T_n}{\tau_n} .$$

Este método não é facilmente utilizado para determinação de q_{cr}^n . Além do exaustivo trabalho requerido para a obtenção destas curvas experimentalmente, devido à necessidade de cálculo preciso do tempo necessário para se formar uma fração cristalina preestabelecida para cada ponto de temperatura, a simulação das mesmas não é feita devido à falta de expressões exatas para taxas de nucleação de cada material, que depende do mecanismo de cristalização de cada sistema [20].

Métodos alternativos às curvas *T-T-T* podem ser usados para avaliar a habilidade de formação e estabilidade de vidros. Estes métodos utilizam valores que podem ser extraídos de análises térmicas como DTA ou DSC, em que o material é resfriado a diferentes taxas. O método chamado CB, em homenagem aos seus criadores, Colmenero e Barandiarán, foi desenvolvido baseado neste procedimento. O valor de q_{cr}^n pode ser obtido com a expressão:

$$\text{Eq.3} \quad \ln q = A - \frac{B}{(\Delta T_c)^2} .$$

Em que $\Delta T_c^e = T_l - T_c^e$, T_c^e é a temperatura no pico de cristalização durante o resfriamento, q é taxa de resfriamento. As constantes A e B são obtidas quando o gráfico $\ln q$ versus $\frac{1}{(\Delta T_c^e)^2}$ é construído a diferentes taxas de resfriamento. Apesar da relativa facilidade para se estimar q_{cr} por este método, na literatura são encontrados poucos trabalhos.

Cabral *et al* [22] apresentaram uma forma alternativa à apresentada na Eq.3, considerando que ΔT_c^e só pode variar entre T_l e zero, e a taxa de resfriamento q não pode ser nula. Os autores propuseram a seguinte equação para q_{cr} agora denominada q_{cr}^* [22]:

$$\text{Eq.4} \quad \ln q_{cr}^* = A - \frac{B}{T_l^2} .$$

Outra forma de se avaliar o fator q_{cr} foi apresentada por Wakasugi [23], em uma equação empírica envolvendo as temperaturas T_x e T_l :

$$\text{Eq.5} \quad \frac{T_x}{T_l} = -(0,031 \pm 0,006) \log q + (0,70 \pm 0,05) .$$

O valor de q pode ser obtido a partir dos valores de T_x e T_l , no entanto, a equação somente é válida para poucos sistemas.

Existem métodos mais complexos que empregam cálculos teóricos das taxas de cristalização, bem como ajustes a curvas experimentais de taxas de crescimento de cristalitos baseados na teoria cinética de Johnson-Mehl, Avrami e Kolmogorov (a teoria JMAK) [20].

Da mesma forma que na avaliação da habilidade de formação do vidro (GFA), dados termoanalíticos também são usados para avaliar a estabilidade do vidro (GS), com expressões e métodos que podem incluir duas ou mais temperaturas características, obtidas experimentalmente. Um parâmetro proposto por Turnbull utiliza apenas T_g e T_l para o cálculo da GS [20]:

$$\text{Eq.6} \quad K_T = \frac{T_g}{T_l} .$$

Este parâmetro (K_T) é denominado de *temperatura de transição vítrea reduzida*. O parâmetro Weinberg utiliza também a temperatura de início de cristalização T_x [20]:

$$\text{Eq.7} \quad K_w = \frac{T_x^h - T_g}{T_l},$$

em que o sobrescrito h em T_x indica que é o valor da temperatura de cristalização no aquecimento. Weinberg atualmente utiliza temperatura do máximo do pico exotérmico de cristalização T_c^h ao invés de T_x^h [20]. O parâmetro de Hubry expressa a GS frente à cristalização no aquecimento por [20]:

$$\text{Eq.8} \quad K_H = \frac{T_x^h - T_g}{T_l - T_x^h}.$$

Altos valores de K_H utilizando as temperaturas características para um vidro no aquecimento representam uma alta estabilidade contra a cristalização (GS), já no resfriamento, altos valores representam grande habilidade de vitrificação (GFA). Recentemente Lu e Liu [24] apresentaram um parâmetro para estabilidade de materiais não cristalinos (γ) que envolve fatores relacionados com a GFA:

$$\text{Eq.9} \quad K_{LL} = \gamma \equiv \frac{T_x^h}{T_g + T_l}$$

Este parâmetro foi aplicado a 23 vidros óxidos e 49 vidros metálicos, mostrando boa correlação com várias q_{cr} , obtidas de diversos trabalhos descritos na literatura. Em um trabalho mais recente, Du e Huang propuseram um parâmetro ξ [25], semelhante ao apresentado por Lu e Liu. O parâmetro proposto apresenta dois fatores, um associado à estabilidade da fase líquida (T_g/T_l) e outro à resistência frente à cristalização no aquecimento ($\frac{(T_x - T_g)}{T_x}$):

$$\text{Eq.10} \quad K_{DU} = \xi \equiv \frac{T_g}{T_l} + \frac{(T_x - T_g)}{T_x}.$$

Este parâmetro, como o proposto por Lu e Liu, também se aplica para vidros metálicos. O termo (T_g/T_l) pode descrever a estabilidade da fase líquida em sistemas

onde T_g não apresenta forte dependência com a composição, tipicamente observado em ligas metálicas binárias, mas não é observado para sistemas multicomponentes [25].

O parâmetro proposto por Saad e Poulain [26] utiliza quatro temperaturas características para determinar GS:

$$\text{Eq.11} \quad K_{SP} = \frac{(T_X^h - T_g)(T_c^h - T_X^h)}{T_g}.$$

Duan *et al* [27] apresentaram um parâmetro que inclui, além do fator cinético, um fator termodinâmico. Este parâmetro, $k_D(T)$, é obtido por meio da inserção de um fator de correção no parâmetro de cristalização cinético $k(T)$:

$$\text{Eq.12} \quad k(T) = \nu e^{\frac{-E}{RT}}.$$

O fator termodinâmico (D) é apresentado na equação abaixo,

$$\text{Eq.13} \quad D = \frac{T_X(T_c - T_X)}{T_F(T_F - T_g)},$$

e o parâmetro $k_D(T)$ inclui ambos os critérios, cinético e termodinâmico: $k_D(T)$:

$$\text{Eq.14} \quad k_D(T) = \nu e^{\frac{-E_D}{RT}}.$$

ν é um fator de frequência e E é a energia de ativação necessária para perturbar o sistema, impedindo a cristalização, R é a constante dos gases e T a temperatura em kelvin (K).

Os parâmetros apresentados serão utilizados no presente trabalho para a caracterização da matriz vítrea PbO-GeO₂-Al₂O₃-Ag₂O, que apresenta as mesmas propriedades como meio ativo para crescimento de nanopartículas metálicas por processo *bottom-up* que a matriz PbF₂-GeO₂-Al₂O₃-AgF anteriormente estuda em nosso Grupo [6][21] e agora utilizada em outro projeto deste Grupo para o desenvolvimento de compósito híbrido com nanotubos de carbono tipo MWCNT, explorando-se as baixas temperaturas características da matriz. Os parâmetros de estabilidade serão avaliados com relação à inserção dos íons Ag⁺ e Al³⁺ na matriz PbO-GeO₂-Al₂O₃.

3. Plásmons – Nanopartículas

Por milênios, alquimistas e fabricantes de vidro aproveitaram de forma empírica as propriedades associadas a pequenas partículas metálicas para colorir vidros, na fabricação de vitrais, janelas e utensílios vítreos [28]. São conhecidos objetos de vidro com nanopartículas metálicas feitos desde a Roma antiga, como o Cálice de Licurgo (século IV a.C.), exposto no British Museum (Londres). O vidro do cálice contém nanopartículas de ouro e prata (~70 nm), na proporção molar de 14:1 [29], e o cálice é conhecido por apresentar cor verde quando iluminado por reflexão, e cor vermelha quando iluminado por transmissão, devido à interação das nanopartículas com a radiação eletromagnética.

Apesar do pioneirismo de Faraday no estudo sistemático da síntese e das cores obtidas com ouro coloidal há cerca de 150 anos, somente recentes desenvolvimentos estimularam o controle dos processos de síntese, caracterização estrutural e entendimento teórico das propriedades de nanopartículas metálicas [29]. Tal desenvolvimento é perfeitamente justificado pela potencialidade das aplicações desses materiais em áreas que permeiam principalmente a química e a biologia.

Um dos primeiros trabalhos a estudar excitação de plásmons, como excitações coletivas de elétrons de condução na superfície de metais, foi publicado por Ritchie em 1957 [30], sendo parte sua dissertação para obtenção do título de Ph.D. na Universidade do Tennessee. Em seu trabalho pioneiro, tratou teoricamente a perda de energia de elétrons rápidos por excitação de plásmons. Através da análise de energia e distribuição angular ao passar em filmes metálicos finos e espessos, em função de sua espessura, previu a existência desses plásmons pelo surgimento dessas excitações coletivas na superfície do metal, sendo dois anos depois demonstrado experimentalmente por Powell e Swan [31] [32]. Atualmente, com a evolução da microscopia eletrônica, são bem estabelecidas experimentalmente, técnicas como EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), HREELS (High Resolution EELS) e SPEELS (Spin Polarised EELS).

Com o desenvolvimento da ciência, da instrumentação científica, e atualmente da nanotecnologia, compostos com nanopartículas metálicas passaram a despertar um interesse crescente, devido a suas propriedades serem dependentes da forma e tamanho e, portanto, “sintonizáveis”. A vasta possibilidade de aplicações desses materiais resultou num aumento do número de trabalhos na área nas últimas décadas, em especial

relacionados às propriedades ópticas dos mesmos [29]. A intensa cor de colóides metálicos surge devido aos plásmons de superfície, estes que são modos de oscilação que surgem quando o campo eletromagnético (no visível para Au, Ag e Cu) é acoplado com as oscilações coletivas de elétrons de condução na superfície do metal, de forma ressonante. Plásmons ocorrem no “bulk” de metais (*bulk plasmons*), ou como plásmons de superfície, em filmes metálicos ou nanopartículas, quando essas são significativamente menores que o comprimento de onda da radiação incidente. A condição de ressonância é somente satisfeita em uma pequena faixa do espectro, o que reflete bem a sintonia das cores em função do tamanho e forma das nanoestruturas [32].

Atualmente o estudo de plásmons deu origem a uma nova área de estudo, denominada plasmônica [28], em que os interesses estão em uma ampla área da ciência envolvendo químicos, físicos, cientistas de materiais e biólogos, com ênfase em nanotecnologia. As aplicações em potencial, envolvendo plásmons de superfície, incluem dispositivos ópticos, armazenamento de dados, microscopia, células solares, marcadores funcionalizados para detecção de moléculas de interesse biológico [34], com várias aplicações já comerciais como, por exemplo, testes de gravidez mais eficientes e indicadores de período fértil para facilitar gravidez, ambos utilizando nanopartículas de ouro funcionalizadas com anticorpos.

Uma grande inovação na área de sensores constitui o desenvolvimento de dispositivos envolvendo plásmons utilizando o efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*) ou espalhamento Raman aumentado por superfície, que consiste em uma intensificação significativa do espalhamento Raman, e foi descoberto casualmente por Fleischmann *et al* (1974) [35] quando estudavam piridina adsorvida em eletrodos de prata em solução, através da espectroscopia Raman. Fleischmann atribui o aumento do sinal Raman à rugosidade do eletrodo de prata, e com isso um aumento da área superficial (conseqüentemente uma maior quantidade de moléculas adsorvidas) [35]. Jeanmaire e Van Duyne, Albrecht e Creighton (independentemente em 1977) identificaram que o aumento anormal na intensidade observada no sinal Raman não poderia somente ser atribuído ao aumento do número de espalhadores presentes na superfície. Estes mesmos autores propuseram dois mecanismos para explicar o fenômeno. Jeanmaire e Van Duyne atribuíram o aumento de sinal a um aumento do campo elétrico local (Modelo Eletromagnético, EM), enquanto que Albrecht e Creighton investigaram o espalhamento Raman ressonante do ponto de vista de estados

eletrônicos moleculares e sua interação com a superfície do metal (Modelo Químico ou Modelo Molecular) [35].

Na UFPE, o Grupo onde a presente dissertação foi desenvolvida publicou a partir de 1985 os primeiros resultados sobre o aumento de intensidade de luminescência de íons de Európio (III) em vidros contendo nanopartículas de prata [7][8][9][10][11][11][13]. Trata-se de um trabalho pioneiro em relação à interação entre elétrons $4f$ e plásmons de superfície em nanopartículas metálicas distribuídas em volume, em que se constata um efetivo aumento de luminescência do sistema, sendo considerado um dos primeiros trabalhos experimentais em nanociência no País.

Na última década, esta linha de pesquisa, desenvolvida pelo mesmo grupo no Departamento de Química Fundamental da UFPE passou a ter como foco o estudo da automontagem de nanofilmes metálicos a partir da migração das nanopartículas metálicas em vidros, estudadas anteriormente [6][38][38][40][41]. Trata-se de um processo *bottom-up*, em que íons de prata são termorreduzidos *in-situ*, onde ocorre a nucleação e migração das nanopartículas, permitindo o controle das características do filme produzido na superfície do vidro, incluindo o controle da rugosidade do mesmo, monitorada por AFM.

3.1 Plásmons – Superfícies Ativas

O aumento do campo elétrico local (campo elétrico efetivo) na superfície próxima de protuberâncias (superfícies rugosas) ou nanopartículas metálicas, afeta processos associados aos plásmons como o aumento da absorção e fluorescência de moléculas próximas a superfícies rugosas, o aumento da geração de segundos harmônicos, de espalhamento hyper-Raman e de processos não lineares [37].

Diversos experimentos mostraram que corantes adsorvidos em filmes de ilhas de prata apresentam seu máximo de luminescência quando a absorção do corante encontra-se em torno da frequência de ressonância do metal, que possui uma dependência com o tamanho das ilhas do metal condutor. Esta observação constitui uma prova de que o aumento da luminescência envolve interação eletromagnética, sendo, no entanto, o efeito na luminescência mais fraco, quando comparado com o efeito SERS.

O campo local E_{loc} próximo a uma partícula metálica é dado por [41]:

$$\text{Eq.15 } E_{loc} = \left(\frac{\epsilon(\omega_i)}{1+A[\epsilon(\omega_i)-1]} \right) E_{inc} = f(\omega_i)E_{inc},$$

em que $\epsilon(\omega_i) = \epsilon_1(\omega_i) + i\epsilon_2(\omega_i)$ é a função dielétrica do meio (parte real e parte imaginária) na frequência ω_i incidente e A é um fator modificado de polarizabilidade e depende da forma e densidade eletrônica da partícula [41]. Quanto maior o campo local sentido por uma molécula emissora adsorvida, maior será a taxa de excitação da molécula. Na condição de ressonância, temos:

$$\text{Eq.16 } \epsilon(\omega_i) \approx 1 - \frac{1}{A}$$

Geometrias que forneçam regiões de altos campos locais favorecem o aumento da taxa de excitação. García-Vidal e Pendry [43] abordaram uma geometria que se aproxima em alguns casos de sistemas reais (Figura 3.1):

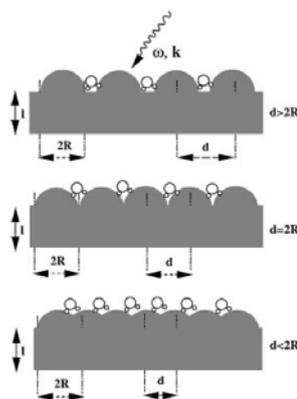


Figura 3.1: Geometria abordada por García-Vidal e Pendry para tratar coletivamente o espalhamento Raman aumentado por superfície [43].

Em processos onde o sinal Raman e aumento da luminescência dependem do campo local, a geometria possui grande importância. Neste caso, a forma como os cilindros estão dispostos na superfície do sistema (Fig. 3.1) gera diferentes intensificações no sinal Raman. Observou-se uma distância adequada, em que o campo evanescente decorrente dos plásmons converge. Em distâncias maiores ($d > 2R$), essas linhas divergem. Já para distâncias muito pequenas ($d < 2R$), o sistema se aproxima de uma superfície lisa. A geometria tratada pelos autores busca simular uma superfície rugosa, considerando-se que este parâmetro (rugosidade) é responsável por aumentos significativos no sinal Raman devido aos valores do E_{loc} associado.

Processos não-lineares são esperados com enormes aumentos próximos de superfícies com protuberâncias, e a geração de segundos harmônicos é uma prova da magnitude do campo na superfície. Da mesma forma, há aumento da absorção molecular verificado em moléculas próximas a superfícies rugosas ou colóides, desde que a banda de absorção esteja próxima da frequência de ressonância dos plásmons de superfície da partícula metálica [37]. A fluorescência, fosforescência e Raman ressonante de moléculas podem ser beneficiados pelo aumento da absorção, levando a uma amplificação da luz emitida, no entanto, processos não-radiativos podem atuar em competição, reduzindo a eficiência do processo [37].

A possibilidade da redução da fluorescência favorece aplicações dos materiais SERS “ativos”, visto que resolve um dos principais problemas da análise de moléculas de interesse biológico por Raman, que é fluorescência de fundo, ou auto-fluorescência, suprimida quando a radiação no infravermelho próximo (NIR) é usada para excitação [44].

A presente dissertação envolve o estudo de uma superfície nanoestruturada metálica obtida pela termorredução e posterior migração de íons Ag^+ em um substrato vítreo ativo. Este material apresenta características únicas que permitem potenciais aplicações em dispositivos SERS e fotônicos. As nanopartículas de prata são obtidas por um processo *bottom-up* e são automontadas no próprio substrato ativo. Além da vantagem de serem auto-imobilizadas pelo próprio processo de obtenção, são consideradas quimicamente limpas, já que não necessitam de reagentes redutores que podem ser fonte de contaminação da superfície (citratos, p.ex.). Se aliado com o controle pelo tempo de termorredução, podemos obter vários tamanhos de nanopartículas e rugosidades de filme (monitoráveis por AFM), com potenciais aplicações em sensores e dispositivos fotônicos.

4. Procedimentos e Técnicas Utilizadas

Neste capítulo descreveremos a preparação das amostras vítreas, que atuarão como substrato ativo, bem como a obtenção do filme nanoestruturado de prata na superfície destas amostras. Apresentaremos também as técnicas utilizadas para caracterizar este material.

4.1. Preparação das Amostras Vítreas

Os reagentes utilizados na preparação das amostras, com suas respectivas procedências, são listados a seguir:

- Fluoreto de chumbo (PbF_2) 99,99% - Aldrich
- Óxido de germânio (GeO_2) 99,99% - Fluka
- Óxido de Alumínio (Al_2O_3) p.a. - Merck
- Óxido de Chumbo (PbO) p.a 99,0% - Fluka
- Óxido de prata (Ag_2O) 99,99+% - Aldrich
- Fluoreto de prata (AgF) 99,9+% - Aldrich

A composição das amostras vítreas preparadas neste trabalho em termos de proporção molar é a seguinte: (PbF_2 ou PbO)/ $\text{GeO}_2 = 2$; 3 mol% Al_2O_3 e x % AgX (em que x = 0 ou 3 ou 5 mol%; $\text{AgX} = \text{AgF}$ ou Ag_2O). As amostras foram preparadas pesando-se as massas previamente definidas dos reagentes de partida em função de suas proporções molares, e de tal forma que a massa total da cada amostra fosse igual a 3 g. Durante todo processo de preparação das amostras as luzes do laboratório permaneceram desligadas com a finalidade de evitar a foto-redução da prata ou qualquer reagente de partida. Os reagentes de partida foram homogeneizados em almofariz de ágata, e em seguida, a mistura foi transferida para um cadinho de platina com tampa, e levada à fusão em forno resistivo a 950°C por 1 hora. Após o período da fusão, o material fundido foi submetido a um choque térmico ao ser vertido em um molde de grafite à temperatura do laboratório ($\sim 22^\circ\text{C}$), obtendo-se assim as amostras vítreas na forma massiva. Para se evitar induzir o início da formação de nanopartículas, as amostras não foram submetidas a recozimento (annealing).

4.2. Formação dos Filmes de Prata Nanoestruturados

Os filmes de prata nanoestruturados foram obtidos na superfície das amostras, durante tratamento térmico em forno resistivo a 280°C, temperatura em torno da transição vítrea, para o sistema $\text{PbF}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AgF}$, e em torno de 384°C para o sistema $\text{PbO-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$. Em função do tempo de tratamento térmico, a amostra vítrea apresenta em sua superfície, um filme de prata com aparência metálica.

4.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que mede a variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo quando em isotermas. Assim, a aplicação desta técnica é voltada a processos que incluem reações de decomposição térmica e de oxidação, e a processos físicos como vaporização, sublimação e dessorção.

Neste trabalho, a análise térmica foi utilizada para avaliar a perda de material que volatiliza durante o processo de fusão na preparação das amostras vítreas. Para isto, utilizou-se a mistura de reagentes nas proporções molares utilizadas no preparo das amostras. As análises foram realizadas em painéis de platina sob fluxo constante de nitrogênio (vazão de 50mL/min) com uma taxa de aquecimento de 50°C/min, numa faixa de temperatura de 25°C a 950°C, seguido por uma isoterma nesta última temperatura por 1 hora, conforme as condições utilizadas na preparação das amostras vítreas. As análises foram realizadas utilizando-se um equipamento TGA-50H (Shimadzu).

4.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Nestas duas técnicas termoanalíticas, o princípio básico de funcionamento dos equipamentos é o mesmo, bem como a natureza das informações obtidas nas respectivas curvas termoanalíticas. A diferença entre as duas técnicas está nas fontes de calor empregadas para amostra e referência: para o DSC são fontes independentes, enquanto que para o DTA é a mesma. Em um equipamento de DSC, amostra e referência são mantidas num calorímetro a uma mesma temperatura imposta, com auxílio de fontes independentes de calor monitoradas por termopares que geram um *feed-back* para os

fornos, e a energia necessária para mantê-las na mesma temperatura imposta é diretamente proporcional à capacidade calorífica do material. No equipamento de DTA, a fonte é a mesma, sendo registrada somente a diferença de temperatura entre a amostra e a referência. As medidas por DSC são mais precisas, e apresentam melhor linha de base, no entanto, a faixa térmica de funcionamento do equipamento é bem mais limitada que a alcançada pelo DTA [45][46]. Desta forma, o DTA só é utilizado quando se faz necessário analisar termicamente a amostra em uma faixa de temperatura não atingida pelo DSC.

A análise térmica por DSC é uma técnica que consiste em medir variações de fluxo de calor entre a amostra e um material de referência termicamente inerte na faixa de temperatura da análise, quando ambos são submetidos a uma mudança programada de temperatura. Estas variações de fluxo de calor surgem devido a processos térmicos, tais como: transições de fase, decomposição ou mudança estrutural, que ocorrem na amostra. Assim, qualquer processo térmico que possa ocorrer, resultando em liberação de calor (processos exotérmicos) ou absorção de calor (processos endotérmicos) pela amostra e produzindo variações de entalpia, dá origem a picos ou vales nos termogramas. Os mesmos valores podem ser obtidos por DTA, sendo necessário, no entanto, um padrão para a correta conversão da área da curva em entalpia [45][46].

Neste trabalho, a análise de DSC foi utilizada para determinar as temperaturas características das amostras vítreas do sistema $\text{PbF}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AgF}$ como: T_g (temperatura de transição vítrea), T_x (temperatura de início de cristalização), T_c (temperatura no ponto máximo do pico exotérmico de cristalização), T_f (temperatura de fusão), T_F (temperatura no ponto mínimo do vale endotérmico de fusão da amostra) e T_l (temperatura do *liquidus*, em que o fundido é termodinamicamente estável). Para o sistema $\text{PbO-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$, com temperaturas características mais elevadas, só foi possível utilizar o DTA.

As análises de DSC foram realizadas com as amostras na forma de pó (granulometria de 325 mesh) em panela de alumínio lacrada, sob fluxo constante de nitrogênio (50 mL/min), utilizando-se de 10 a 30 mg de amostra, e alumina como referência. As análises foram processadas numa faixa de temperatura de 25 a 600°C para o sistema $\text{PbF}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AgF}$, utilizando-se o DSC-60 da Shimadzu. Para o sistema $\text{PbO-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$ foram preparadas as amostras na forma de pó (granulometria de 325 mesh) em panela de platina aberta, numa faixa de temperatura de 25 a 800°C com várias taxas de aquecimento (α) em equipamento DTA-50 (Shimadzu).

4.5. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica é uma técnica de varredura que permite a caracterização de superfícies através de imagens de alta resolução em três dimensões (3D). É possível medir com AFM forças muito fracas, às vezes menores que 1 nN, estabelecidas entre o “*tip*” (Figura 4.1), comumente chamado de “ponta do AFM”, e a superfície da amostra, permitindo reconstruir a imagem tridimensional da superfície da amostra com resolução atômica. Estas pequenas forças são mensuradas pela medida do deslocamento de um “*cantilever*” (haste) de massa muito pequena, que comporta o *tip* em sua extremidade.

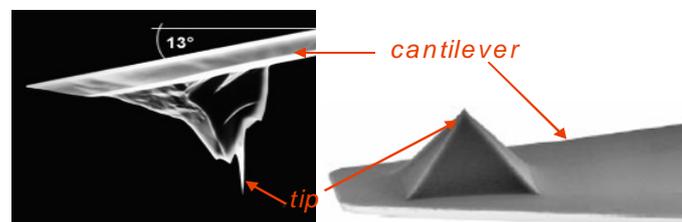


Figura 4.1: Imagens de sondas de AFM disponíveis comercialmente.

O *tip*, que atua como sonda em um AFM, é integrado a um *cantilever* microfabricado, sensível à força de interação com a superfície da amostra, deflexionando-se em função dessa força. Comercialmente existe uma grande variedade de *cantilever* feitos de silício ou nitreto de silício (entre outros materiais) com escalas microscópicas, constantes de mola de 0,01 a 100 N/m e frequências ressonantes de 5 kHz a 300 kHz para uso no modo dinâmico (DFM), em que se mede a atenuação da amplitude de uma oscilação imposta ao *cantilever*, quando interage com a superfície do material analisado. A deflexão do *cantilever*, ou atenuação da amplitude de sua oscilação, é medida por um feixe de laser monitorado por um sensor de posição, conforme esquematizado na Figura 4.2.



Figura 4.2: Ilustração do sistema de deflexão de feixe de laser comumente utilizado, que detecta o deslocamento do *cantilever* em um microscópio de força atômica [1].

As deflexões do *cantilever* são proporcionais a diferença de sinal $V_A - V_B$ observada no sensor de posição. Deflexões na escala de sub-Ångstrom podem ser detectadas, e com isso forças na ordem de piconewton podem ser medidas.

Os modos de operação para obtenção de imagens por AFM, em geral podem ser classificados como: contato, contato intermitente (ou modo de força dinâmica) e não-contato, dependendo das forças entre o *tip* e a amostra.

No modo de não-contato, o equipamento é operado na região atrativa, em que forças do tipo *van der Waals* predominam à longa distância. Nessa região, o *cantilever* do AFM se enverga na direção da amostra, e no modo dinâmico, a amplitude de oscilação do *cantilever* é reduzida.

A operação na região repulsiva chama-se contato, e neste modo o *cantilever* se curva afastando-se da amostra. Isso é obtido através de algoritmo que mantém a força de interação constante.

O contato intermitente se produz quando o *cantilever* é forçado a oscilar a certa frequência e a certa altura da amostra, de tal forma que periodicamente ele toca a amostra, e a amplitude de oscilação é mudada por forças iônicas repulsivas entre o *tip* e a amostra, da mesma maneira que no modo contato. A força que age neste modo de operação é ora atrativa, ora repulsiva.

Dentre as técnicas de microscopia de varredura de sonda (*Scanning Probe Microscopy*, SPM), AFM é a técnica mais largamente utilizada, visto que não requer nenhuma condutividade elétrica da amostra como em microscópios de tunelamento (STM), ou transparência do substrato ou amostra como nas técnicas de microscopias de varredura óptica por campo próximo (*Near-Field Scanning Optical Microscopy*, NSOM) [1].

Modos básicos de AFM requerem somente que a amostra seja depositada ou suportada sobre uma superfície lisa e rígida o suficiente para se opor à varredura. A possibilidade de medida de vários tipos de força como *van der Waals*, eletrostáticas, magnéticas, adesivas e atrito, abre um grande campo de aplicações nas mais variadas áreas da ciência e tecnologia. Equipamentos com módulos mais sofisticados podem, além da topologia, caracterizar propriedades elétricas, mecânicas e químicas das amostras, permitindo, por exemplo, medidas de espectroscopia de força de interação e imagens formadas por contraste de fase, associadas às propriedades químicas de nanocompósitos, no lugar da topologia.

Neste trabalho a Microscopia de Força Atômica foi utilizada para monitorar o crescimento dos filmes de prata na superfície das amostras vítreas e investigar a estrutura destes filmes, objetivando inclusive se estabelecer uma correlação com o aumento na luminescência do complexo emissor $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ usado como sonda.

As análises foram realizadas com as amostras com e sem prata, submetidas a tratamentos térmicos. Análises de AFM também foram realizadas no modo de não-contato para caracterização do filme molecular depositado por termoevaporação. O equipamento de AFM utilizado foi o modelo EasySacan 1 da NanoSurf Co., com cantilever de nitreto de silício para imagens de contato e não-contato, da NanoWorld AG. As imagens foram processadas pelo programa de manipulação de imagens SPIP *Image Metrology* na sua versão demo. Utilizando o programa SPIP, todas as imagens apresentadas tiveram seus planos de obtenção corrigidos e suas imagens processadas, para a visualização em 2D e 3D.

4.6. Deposição Física de Vapor (PVD)

O uso de filmes finos nanométricos vem crescendo a cada dia, especialmente com o desenvolvimento da nanotecnologia. O largo emprego de nanofilmes no desenvolvimento da tecnologia de dispositivos semicondutores e ópticos deve-se às propriedades características destes materiais. Para os filmes finos, a presença de defeitos não só interrompe a regularidade da geometria a nível nanoscópico, como também influencia em muitas de suas propriedades, como a reatividade química, a condutividade elétrica e o comportamento mecânico. A técnica de termoevaporação consiste na transferência controlada de espécies (átomos, ou no presente caso, moléculas) de uma fonte aquecida para um substrato, onde a deposição e formação do filme ocorrem.

O aquecimento do material no nosso laboratório acontece em uma barca metálica, geralmente feita de tungstênio ou molibdênio, ligada a dois conectores por onde flui uma alta corrente. O aquecimento elétrico da barca, pelo efeito Joule, causa a sublimação ou evaporação do material constituinte do filme a ser formado.

Em geral, dois modos de evaporação podem existir na prática, dependendo de como o vapor emana da fonte, líquida ou sólida [49]. Em se tratando de um metal, se o mesmo não alcançar pressões de vapor superiores a 10^{-3} torr no seu ponto de fusão, normalmente fundem. Trata-se de uma regra empírica, e como exceção a essa regra,

existem elementos que alcançam pressões de vapor suficientemente altas antes de atingir o ponto de fusão e sublimam, passando do estado sólido direto para estado de vapor, com ocorre com o Si.

Em geral, pode-se se dizer que os metais evaporam como átomos ou grupos de átomos enquanto apenas poucos compostos inorgânicos evaporam sem qualquer mudança na sua estrutura, como ocorre com os complexos utilizados no presente trabalho. Como consequência, a estequiometria de filmes de compostos inorgânicos, na maioria dos casos, difere do sólido ou líquido original [50]. Estudos de espectroscopia de massa confirmam estes fenômenos como resultado de processos de associação e dissociação sofridos pelas moléculas durante a termoevaporação, enquanto que os filmes produzidos a partir do complexo aqui utilizado mantêm a composição de partida.

Os filmes moleculares foram depositados sobre amostras com filme de prata autoformado nos sistemas avaliados, sendo que para o sistema GAPAgF, apenas a metade da amostra foi recoberta, com um filme de 60 nm de espessura do complexo emissor $\text{Eu}(\text{btf})_3\text{bipy}$. Uma balança piezoelétrica é utilizada para monitorar em tempo real a espessura do filme evaporado, através da atenuação da frequência de oscilação de um cristal de quartzo, pela massa evaporada.

4.7. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

Todo material sólido interage com sua vizinhança através de sua superfície. A composição química e física destas superfícies determina a natureza de suas interações. A química da superfície afeta fatores como taxas de corrosão, atividade catalítica, propriedades adesivas, de forma que a superfície influencia diretamente as propriedades dos sólidos. Toda essa importância nas propriedades dos sólidos é resultado apenas de uma pequena fração de átomos na superfície, em relação à quantidade total de átomos presentes no volume do sólido. Isso é uma característica fundamental das técnicas de XPS e AES (*Auger Electron Spectroscopy*) - a composição obtida em uma análise quantitativa reflete a composição superficial da amostra, que muitas vezes é completamente diferente da composição do volume do sólido.

Em termos simples, um espectrômetro de fotoelétrons consiste em uma fonte primária de radiação e um analisador de elétrons, contidos em uma câmara juntamente com a amostra a ser analisada, operando em ultra alto vácuo (*Ultra-High Vacuum*, UHV), aproximadamente 10^{-12} mbar. A fonte primária de radiação para XPS/AES faz

uso de raios-X, geralmente as linhas AlK_{α} ou MgK_{α} . Os raios-X são obtidos pelo bombardeamento de um ânodo com elétrons de alta energia. Estes por sua vez são emitidos de uma fonte térmica, usualmente um filamento de tungstênio eletricamente aquecido.

Antes das considerações sobre os elétrons que são liberados após o bombardeamento da amostra com a fonte primária, será apresentada a nomenclatura usada em espectroscopia de raios-X.

XPS e AES analisam a energia dos elétrons emitidos pelo material estudado. Além da diferença do fenômeno em si, a nomenclatura em estas duas técnicas é diferente: XPS utiliza a notação espectroscópica ou química, enquanto que a AES utiliza a notação de raios-X.

Na notação espectroscópica, os fotoelétrons são descritos em termos de seus números quânticos, as transições são usualmente classificadas de acordo com o esquema nl_j , onde n é o número quântico principal ($n = 1,2,3,\dots$), l é o número quântico do momento angular orbital ($l = 0,1,2,3,\dots$), que também é rotulado com letras $l = s,p,d,f$ respectivamente. O valor de j resulta da interação do momento angular de spin s , $s = +1/2, -1/2$ com o momento angular orbital, sendo dado por $j = |l+s|$. Na notação de raios-X, o número quântico principal n é rotulado com as letras K, L, M, etc, respectivamente, onde é inserido como subscrito também o valor de j . A diferença entre as notações está sumarizada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Relação entre os números quânticos e notações espectroscópica e de raios-X.

Números Quânticos				Notação Espectroscópica	Notação raios-X
n	l	s	j		
1	0	+1/2, -1/2	1/2	$1s_{1/2}$	K
2	0	+1/2, -1/2	1/2	$2s_{1/2}$	L_1
2	1	-1/2	1/2	$2p_{1/2}$	L_2
2	1	+1/2	3/2	$2p_{3/2}$	L_3
3	0	+1/2, -1/2	1/2	$3s_{1/2}$	M_1
3	1	-1/2	1/2	$3p_{1/2}$	M_2
3	1	+1/2	3/2	$3p_{3/2}$	M_3
3	2	-1/2	3/2	$3d_{3/2}$	M_4
3	2	+1/2	5/2	$3d_{5/2}$	M_5

A espectroscopia de fotoelétrons abrange a emissão e análise da energia de elétrons de baixa energia, geralmente na faixa de 20-2000 eV (1 eV= 1,595x10⁻¹⁹ J). Estes elétrons são ejetados do cerne do átomo pela incidência de radiação de energia $h\nu$. A energia do fotoelétron emitido é analisada pelo espectrômetro de elétrons. A energia cinética E_K do elétron ejetado depende da energia do feixe de raio-X. Já a energia de ligação do elétron E_B é um parâmetro intrínseco. A relação entre os parâmetros em um experimento de XPS pode ser feito em termos do efeito fotoelétrico (Eq.17)[47][6]:

$$\text{Eq.17} \quad E_B = h\nu - E_K - W ,$$

em que W é a função de trabalho, a energia mínima necessária que deve ser fornecida para remover um elétron da superfície de um sólido. Para gases, a energia de ligação do elétron num dado orbital é idêntica à energia de ionização deste elétron e $W = 0$. Todas as três variáveis ν , E_K e W são mensuráveis, de forma que a energia de ligação E_B pode ser determinada. A irradiação de um sólido por raios-X pode também resultar na emissão de elétrons Auger. Uma característica de elétrons Auger é que sua energia é independente da energia de irradiação (transição interna), enquanto que a energia do fotoelétron é diretamente proporcional à energia de irradiação. A figura 4.3 esquematiza os processos.

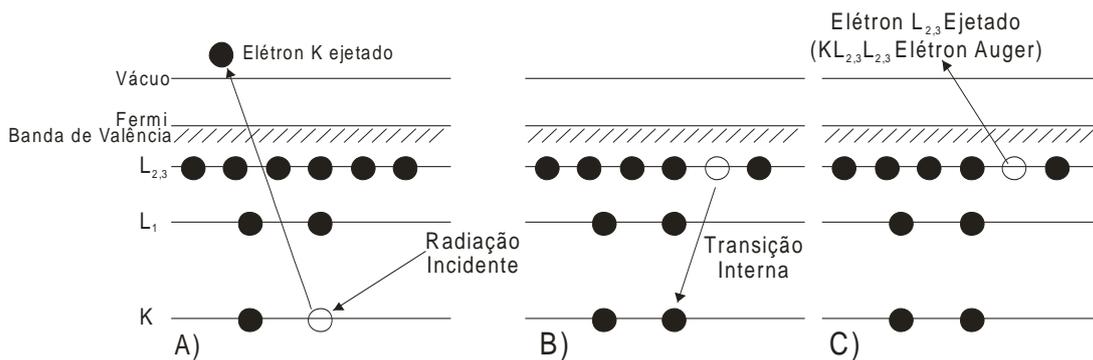


Figura 4.3: Representação esquemática de um processo A) XPS, B) e C) processo de relaxação do átomo com a emissão de um elétron Auger [47].

A energia de ligação do elétron no átomo varia com o tipo de átomo (mudança da carga nuclear) e com o estado de oxidação do átomo analisado. A energia de ligação de

um elétron não será consideravelmente afetada por diferentes isótopos de um mesmo elemento, nem por interações fracas entre os átomos, tais como ligações de hidrogênio, portanto, as variações que são observadas na energia de ligação do elétron, que nos fornece o conteúdo de informação química do XPS, estão associadas com as ligações iônicas e covalentes entre os átomos [6]. A separação entre os picos dubletos para um dado valor de n e l aumenta com o número atômico, já para um dado átomo diminui com o aumento de n e l [47].

O resultado da análise de XPS é um gráfico de número de elétrons por energia de ligação dos elétrons. A energia de ligação é um valor calculado por meio da energia cinética, da energia dos fótons de raios-X e da função trabalho. Depois de cada evento de fotoemissão, existe um sinal de *background* cumulativo associado com fotoelétrons que perderam energia devido a colisões inelásticas no sólido, mas que ainda tem energia suficiente para escapar da superfície. Existe um contínuo de energia de tais elétrons variando entre a energia cinética de fotoemissão e energia cinética zero, visto que, os eventos de colisão que reduzem a energia cinética dos fotoelétrons não têm energias discretas [6].

Além dos picos de fotoemissão e Auger, outros picos podem aparecer no espectro de XPS, onde podemos citar *shake-up*, *shake-off*, *multiplet splitting*, *plasmon*. Os picos satélite *shake-up* representam fotoelétrons que perderam energia através da promoção de elétrons de valência de um nível de energia ocupado para um nível mais alto desocupado. A energia dos picos *shake-up*, no entanto ainda são superiores aos picos da energia de ligação E_B . Um efeito semelhante é o *shake-off*, que acontece quando o elétron de valência é ejetado do átomo. Estes são dificilmente observados como picos discretos, mas usualmente causam o alargamento do pico do elétron ejetado do cerne. O efeito de *multiplet splitting* pode ocorrer quando o composto possui elétrons não emparelhados na banda de valência. Esses de alguma forma assumem diferentes distribuições dos spins na banda de estrutura, gerando assim um dubleto do pico do cerne. A perda de energia por *plásmons* pode ocorrer tanto em espectros Auger como em espectros XPS. Este efeito é observado especificamente em superfícies limpas de metais, e elas aparecem quando o fotoelétron excita coletivamente oscilações nos elétrons da banda de condução [47].

Os espectros de XPS foram obtidos em amostras com prata com 30, 60, 180 e 300 min de tratamento térmico, e uma amostra sem prata, de referência, sendo metade da amostra recoberta com um filme de 60 nm de espessura do complexo emissor

$\text{Eu}(\text{btf})_3\text{bipy}$. Utilizou-se um equipamento VG Microtech, modelo ESCA 3000. Este equipamento tem um vácuo de base de 3×10^{-10} mbar. A fonte de raios-X utilizada para a fotoemissão foi a linha K_α do Magnésio, de 1253,6 eV e a linha K_α do Alumínio, de 1486,6 eV. Para detecção dos fotoelétrons, o equipamento dispõe de um analisador semi-hemisférico de 250 mm dotado de 9 detectores de elétrons/íons tipo *channeltron*. A resolução em energia do equipamento é de 0,8 eV. A energia de ligação foi corrigida utilizando o pico de fotoemissão correspondente à linha 1s do carbono, em 284,5 eV. Esta energia corresponde ao carbono adventício sobre a amostra como também ao carbono em ligação C–C ou C–H.

Estas análises foram realizadas em missão no LSI - Laboratório de Superfícies e Interfaces do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, com a colaboração do Prof. Wido Schreiner.

4.8. Fluorescência – Lantanídeos

Luminescência é o processo de emissão de fótons na faixa visível do espectro, por uma espécie eletronicamente excitada. O termo luminescência foi introduzido pelo físico Eilhardt Wiedemann (1888), para descrever todos os fenômenos de luz não condicionados ao aumento de temperatura, se opondo à incandescência. A luminescência pode ser dividida em fluorescência, para processos envolvendo tempos de vida mais curtos de emissão (da ordem de milisegundos ou menos), e fosforescência, para tempos de vida mais longos, casos particulares da luminescência. A fluorescência teve o termo introduzido por *Sir* George Gabriel Stokes na metade do século dezanove. No entanto, o primeiro relato de fluorescência foi realizado por Nicolas Monardes, em 1565 [48].

As características da fluorescência (espectro, rendimento quântico, tempo de vida) são afetadas quando a molécula excitada interage com seu ambiente próximo, podendo então fornecer informação sobre a vizinhança química, e o material luminescente atuar como sonda espectroscópica.

O grande sucesso da fluorescência como uma ferramenta investigativa no estudo da estrutura e dinâmica da matéria ou em sistemas vivos, está na alta sensibilidade das técnicas fluorimétricas. A singularidade das características da fluorescência associadas ao microambiente da espécie emissora, e a capacidade desta em fornecer informações espaciais e temporais, mostram os parâmetros químicos e físicos que caracterizam este

microambiente, e então afetam as características fluorescentes da espécie. Como consequência da forte influência da vizinhança na luminescência, espécies emissoras são freqüentemente usadas como sondas para estudar sistemas físico-químicos, bioquímicos e biológicos [48].

Sondas fluorescentes podem ser divididas em três classes *i*) sondas intrínsecas *ii*) sondas extrínsecas covalentemente ligadas, e *iii*) sondas extrínsecas associadas. Sondas intrínsecas são ideais, mas há poucos exemplos práticos (ex. triptofano em proteínas). A vantagem das sondas extrínsecas covalentes é que a localização da sonda é previamente conhecida. Devido à dificuldade de síntese de moléculas ou macromoléculas com sondas especificamente ligadas ou funcionalizadas, muitas investigações são feitas com sondas não covalentemente associadas, no entanto, com a evolução da ciência, as sondas funcionalizadas vêm se tornando cada vez mais freqüentes graças, às vantagens da especificidade.

Os lantanídeos, série de 14 elementos que seguem o lantânio ($58 \leq Z \leq 71$), são caracterizados pelo preenchimento gradativo dos orbitais $4f$. Incluindo-se o Sc, Y e o próprio La, representam as Terras Raras. Esses elementos não são raros no que diz respeito à abundância, e sim no que diz respeito à pureza, porque ocorrem na natureza na forma de mistura de seus compostos, e devido à semelhança de propriedades químicas, havia uma enorme dificuldade de separação deles [21]. Os íons lantanídeos são explorados para obtenção de complexos de alta luminescência, sendo freqüentemente utilizados como sondas espectroscópicas.

Os íons lantanídeos podem funcionar como sondas estruturais: a análise dos espectros de luminescência nos permite obter informações quanto à vizinhança química do lantanídeo, em função da simetria do sítio que este ocupa, por exemplo. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ do Európio (III) é muito utilizada como sonda espectroscópica, já que não há desdobramento ($2J+1 = 1$) tanto no estado fundamental como no estado excitado. Assim, estruturas finas nesta transição representam sítios diferentes que o lantanídeo ocupa. As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (dipolo elétrico) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (dipolo magnético) são também importantes para sondagem estrutural, já que a primeira é bastante sensível à vizinhança química (hipersensitiva), sendo proibida em sítios centrosimétricos pela regra de Laporte, e a segunda, permitida, não sente muita influência do meio, sendo útil como referência interna.

Para o registro dos espectros de emissão, utilizou-se um espectrofotômetro Jobin-Yvon modelo Ramanor U-1000 com duplo monocromador, utilizando a

fotomultiplicadora RCA C31034-RF refrigerada com Peltier como detector. O equipamento é interfaceado com um microcomputador através de um módulo “spectralink”, e o programa utilizado na aquisição dos espectros foi o PRISM versão 3.2 da ISA Instruments.

Os espectros de emissão foram obtidos para as amostras com prata, com 30, 60, 180 e 300 min de tratamento térmico, e uma amostra sem prata, sendo metade da amostra recoberta com um filme de 60 nm de espessura do complexo emissor $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ termoevaporado.

4.9. Difração de Raios-X de Pó

A técnica de difração de raios-X é a mais freqüentemente utilizada na determinação de estruturas cristalinas de materiais, ou seja, a maneira segundo a qual os átomos, íons ou moléculas estão arranjados espacialmente, bem como para avaliação da fração cristalina de uma amostra parcialmente cristalizada. No método de difração de raios-X de pó, um feixe monocromático de raios-X atinge uma amostra finamente pulverizada, que deve ter cristais arranjados aleatoriamente em todas as orientações possíveis, que constitui o verdadeiro pó, para evitar o favorecimento de planos específicos na medida. Em tal amostra na forma de pó, os vários planos cristalográficos estarão presentes em todas as possíveis orientações. Portanto, para cada conjunto de planos, pelo menos alguns cristais devem estar orientados no ângulo de Bragg (θ) para o feixe incidente, e assim ocorrer a difração associada a este plano no cristal.

O método de difração de raios-X de pó é muito importante e útil em análise qualitativa de fase cristalina, isto porque todo material cristalino tem seu próprio difratograma de pó característico, sendo o difratograma de pó, geralmente considerado uma “impressão digital” do material. Existem dois fatores determinantes no difratograma: o primeiro é o tamanho e a forma da cela unitária, e o segundo é o número atômico e a posição dos vários átomos na cela. Assim, mesmo que dois materiais tenham a mesma estrutura cristalina, podem freqüentemente ter difratogramas de pó bastante distintos. Desta forma, podemos determinar qualitativamente as fases cristalinas desconhecidas presentes num material através da comparação dos difratogramas obtidos, com padrões de referências de um banco de dados, como por exemplo, o JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Neste trabalho, a técnica de difração de raios-X foi utilizada particularmente para verificar se o processo de formação dos filmes de prata nanoestruturados na superfície das amostras induz a formação de algum tipo de fase cristalina nas amostras vítreas. Desta forma, foram utilizadas para as análises, as amostras antes e depois de serem submetidas ao processo de formação do filme de prata em suas superfícies. As análises foram realizadas com as amostras pulverizadas (granulometria de 325 mesh) cuidadosamente prensadas num suporte plano apropriado, para evitar induzir possíveis orientações aos grãos. As aquisições dos difratogramas foram feitas no intervalo de 2θ de 5° a 90° , num passo de $0,02^\circ$ e tempo de integração de 1 segundo por ponto. Os difratogramas de pó foram obtidos num difratômetro de raios-X Rigaku utilizando a linha K_α do cobre.

5. Resultados e Discussão

5.1. Substratos Ativos Formadores do Filme Nanoestruturado

A composição inicial das amostras foi determinada a partir de trabalhos anteriores realizados em nosso Grupo com uma matriz vítrea de mesma família ($\text{PbF}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) [21][38]. O filme nanoestruturado obtido neste vidro foi estudado detalhadamente por Pedrosa [6], tendo suas principais características avaliadas.

Durante a execução do trabalho com o intuito de elucidar os mecanismos envolvidos na formação do filme metálico nanoestruturado, variações na composição da matriz inicialmente usada [6] foram realizadas na série GAPAgF, substituindo os reagentes precursores PbF_2 e AgF por PbO e Ag_2O respectivamente, dando origem à série GAPAgO. O intuito inicial desta modificação foi de testar experimentalmente a hipótese, prevista por simulação computacional [51], de que a redução dos íons Ag^+ era decorrente da oxidação dos íons fluoreto presentes na série GAPAgF. A Tabela 5.1 mostra a composição nominal das amostras selecionadas para este estudo.

Tabela 5.1: Composição nominal das amostras selecionadas, preparadas com e sem prata.

Amostra	Concentração (mol%)						Obs.
	PbF_2	PbO	GeO_2	Al_2O_3	AgF	Ag_2O	
GAP-51	-	64,67	32,33	3	-	0	0% Ag^+
GAPAgO(2,5)-53	-	63,00	31,5	3	-	2,5	5% Ag^+
GAPAgO(1,5)-56	-	63,67	31,83	3	-	1,5	3% Ag^+

Os substratos ativos derivados da série GAPAgO foram preparados da mesma maneira que os decorrentes da série GAPAgF.

Ao contrário do esperado, amostras decorrentes da série GAPAgO também apresentaram o crescimento do filme nanoestruturado quando tratadas termicamente.

Dois pontos considerados relevantes devem ser destacados:

i) os tratamentos térmicos foram feitos nas respectivas T_g por ser um ponto isoviscoso, e observou-se uma cinética diferente na formação do filme nanoestruturado. O crescimento dos filmes para a série GAPAgO é mais rápido que os obtidos na série GAPAgF. Com tratamentos térmicos de apenas 5 min na série GAPAgO já se obtém filmes visíveis, enquanto que na série GAPAgF não se observa formação do filme

durante os tratamentos térmicos de 30 minutos realizados para aliviar as tensões internas das amostras para permitir o corte sem a quebra das mesmas [6];

ii) na série GAPAgO a temperatura não influencia tanto na cinética do processo como na série GAPAgF. Na primeira série, mesmo para uma temperatura 100°C abaixo da T_g o filme é formado em meia hora, enquanto que na série GAPAgF, para um tratamento térmico abaixo da T_g não se observa formação do filme, mesmo com horas de tratamento térmico.

A simulação computacional da matriz GAPAgO, poderá ser facilitada, visto que os potenciais de interação dos íons fluoreto com os demais componentes da matriz não serão necessários, já que a mesma não contém este íon [51].

5.2. Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A série GAPAgF apresentou uma perda de massa considerável durante o processo de fabricação do vidro, levando a mudanças de estequiometria, conforme observado por Pedrosa [6]. Assim, caracterizamos termogravimetricamente os reagentes de partida da nova série, para amostras com e sem prata (Fig. 5.1).

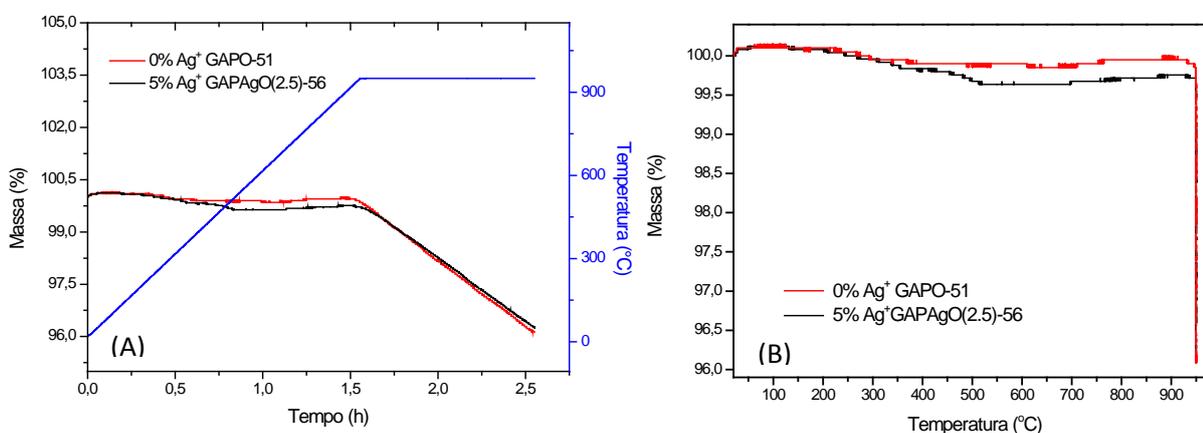


Figura 5.1 (A) Termogramas dos reagentes precursores das amostras GAP-51 e GAPAgO(2.5)-53, obtido sob um fluxo de N₂ de 50 mL/min, e rampa de aquecimento com $\alpha=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, seguido de isoterma a 950°C por 60 min, conforme mostrado em azul. (B) Mesmos termogramas, retrçados em função da temperatura.

A figura 5.1 (B) refere-se aos mesmos termogramas da figura (A), retrçados em função da temperatura ($\alpha = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). A linha vertical em 950°C representa a perda de massa durante a isoterma de 1h a qual as amostras foram submetidas.

Para as medidas de TGA, massas de aproximadamente 20,00 mg foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 950°C, permanecendo nesta temperatura durante 1 hora, da mesma forma que o tempo de preparação dos vidros, necessário para garantir a homogeneização do material de partida por correntes de convecção durante seu processamento. Esta temperatura é bem superior à T_f do vidro (Fig. 5.2), para se atingir uma baixa viscosidade do fundido, facilitando essas correntes.

Apesar da massa total da mistura dos reagentes utilizada na análise de TGA ser bem menor que a massa utilizada para preparar as amostras, o resultado forneceu uma estimativa da perda percentual de material que volatiliza durante o processo de fusão, na preparação das amostras. As perdas decorrentes do processo de preparação são muito sutis: a amostra GAPAgO(2.5)-53 apresentou uma perda 3,7% em relação à massa inicial, enquanto que a amostra sem prata GAP-51 apresentou uma perda de 3,9% de massa durante o processamento. Esta perda corresponde apenas a 35% da quantidade de material perdido durante o mesmo processo de preparação na série GAPAgF (com PbF₂ e AgF), que apresentou redução de massa de 10,5% [6].

Considerando que as perdas não são estequiométricas, conclui-se que a composição final dos vidros da série GAPAgO está mais próxima da composição nominal calculada para os reagentes de partida.

A figura 5.2 mostra o DSC da amostra GAPAgF com 5% de Ag⁺, obtido sob uma taxa de aquecimento $\alpha = 10^\circ\text{C}/\text{min}$, e fluxo de 50 mL/min de N₂, evidenciando a T_g em 280°C. Para o sistema GAPAgO, apenas medidas de DTA foram feitas (de 200 a 800°C, capítulo 5.3), já que nas amostras sem flúor há um considerável aumento na temperatura de fusão do material, e o limite de operação do DSC é de 600°C.

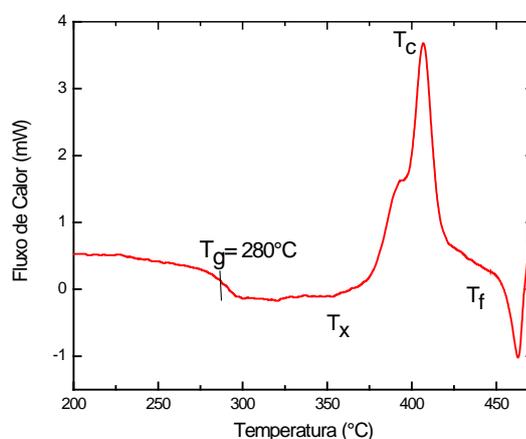


Figura 5.2: DSC da amostra GAPAgF com 5% de Ag⁺, $\alpha = 10^\circ\text{C}/\text{min}$, 50 mL/min de N₂.

Para se avaliar a possibilidade de deposição do complexo molecular $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ sobre o substrato vítreo ativo antes do tratamento térmico na T_g , foi registrado o TGA deste complexo nesta temperatura de tratamento, conforme mostrado na figura 5.3.

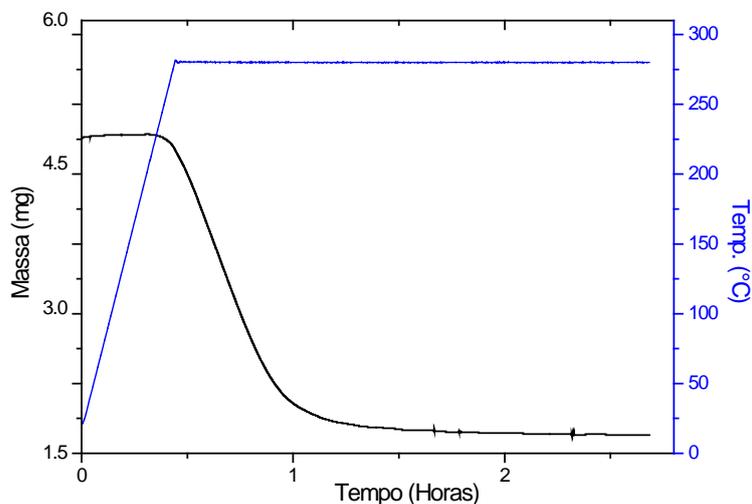


Figura 5.3: Curva termogravimétrica do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ seguido de isoterma de 180 minutos em torno da T_g da matriz GAPAgF, sob fluxo de $50 \text{ mL}/\text{min}$ de N_2 .

Pode ser observado que, nas condições acima utilizadas, o complexo começa a degradar em torno de 250°C , ou seja, um pouco abaixo da T_g , ponto em que foi iniciada uma isoterma (280°C), e que o mesmo sofre total degradação após cerca de 80 minutos de análise, cerca de uma hora depois do início da degradação, durante a isoterma.

Com o intuito de se identificar a maior temperatura na qual o complexo não apresentasse perdas de massa significativas, foram realizadas medidas em temperaturas inferiores à T_g , conforme mostrado na figura 5.4. É possível observar que o complexo sofre considerável degradação, mesmo em temperaturas muito abaixo da T_g , em que o tratamento térmico do substrato é normalmente realizado.

Para medidas de TGA do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ submetidos a isotermas de 120 minutos a 220°C , 230°C e 240°C , foram observados perdas de massa de 16,16%, 24,30% e 35,09% respectivamente. Como descrito por Pedrosa [6] e observado experimentalmente, o crescimento do filme nanoestruturado de prata nas amostras da série GAPAgF (com PbF_2) é extremamente dependente da temperatura do tratamento térmico.

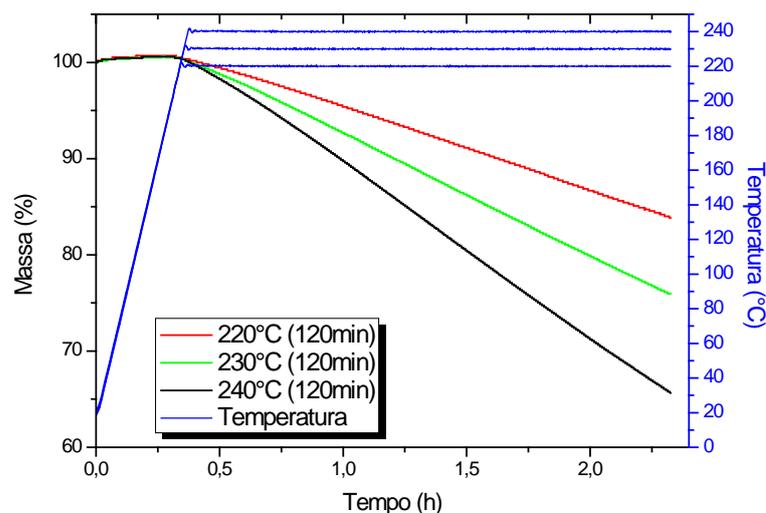


Figura 5.4: Análises termogravimétricas do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ submetido a isotermas de 2 h a 220°C , 230°C e 240°C ($\alpha = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo $\text{N}_2 = 50\text{mL}/\text{min}$).

O crescimento do filme de prata nanoestruturado no substrato ativo submetido à temperatura de 220°C necessitaria de muito tempo de tratamento térmico, o que aumentaria a degradação do complexo molecular se este já estivesse depositado. Desta forma, optou-se por caracterizar o híbrido de nanofilme molecular depositado sobre nanofilme metálico, depositando-se o nanofilme molecular por termoevaporação somente após o tratamento térmico do substrato, para crescimento do nanofilme metálico.

5.3. Análise Térmica Diferencial (DTA)

A estabilidade de vidros está associada com fatores termodinâmicos e cinéticos. Os valores das temperaturas características T_g , T_x , T_c , T_{fi} , T_F e T_l de vidros, são influenciados pelos métodos ou condições de medida, como a taxa de aquecimento (α). Das temperaturas características, T_c em particular T_c é a mais severamente afetada por α [27]. Como essa taxa de aquecimento afeta de forma diferente cada temperatura característica, os parâmetros termodinâmicos anteriormente citados K_T , K_w , K_H , K_{LL} , K_{DU} e K_{SP} acabam sendo afetados pelas taxas de aquecimento utilizadas.

A estabilidade de vidros frente à cristalização no aquecimento é extremamente importante em diversas áreas da tecnologia. Vidros são utilizados tecnologicamente pela

sua ótima transparência, por exemplo, e a cristalização destes materiais, na forma de um material policristalino, é indesejável particularmente em aplicações ópticas, em que a fase cristalina pode causar espalhamento e dispersão. Já no desenvolvimento de vitrocerâmicas, explora-se a cristalização (ou desvitrificação) controlada, a fim de unir as propriedades de materiais vítreos e cristalinos.

Dos vários métodos descritos para se determinar os parâmetros de estabilidade (GS), utilizaremos somente os que podem ser obtidos através de medidas de simples experimentos de DTA e DSC.

A Figura 5.5 mostra as análises de DTA realizadas para amostras da série GAPAgO, com $\alpha = 15^\circ\text{C}/\text{min}$, listadas na Tabela 5.1.

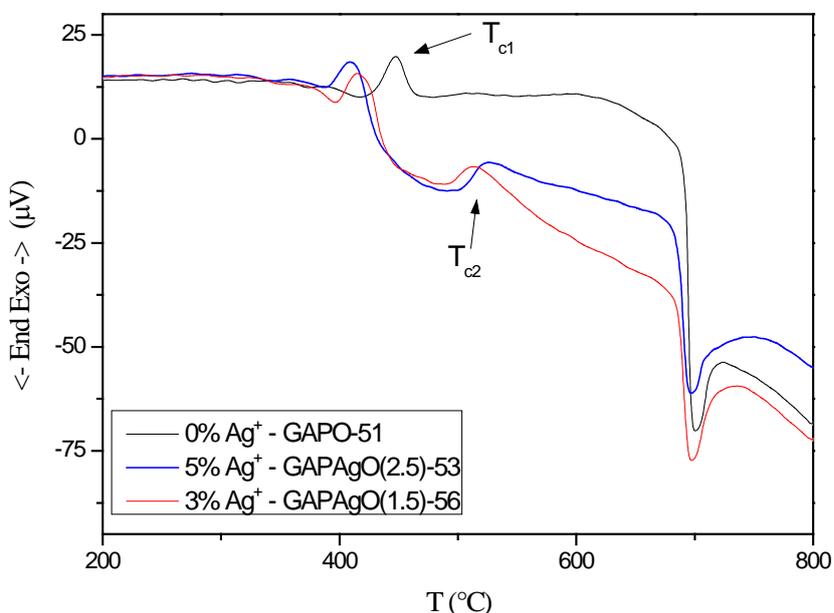


Figura 5.5: Curvas de DTA das amostras da série GAPAgO em função da concentração de prata, utilizando o Ag_2O como precursor. $\alpha = 15^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo $\text{N}_2 = 50\text{mL}/\text{min}$.

Conforme pode-se observar, a adição de prata à matriz GAPO diminui a T_g consideravelmente. Além disso, a adição de prata leva à formação de um novo pico de cristalização T_{c2} em torno de 515°C , indicando que os íons Ag^+ passam a fazer parte da matriz vítrea.

O efeito da diminuição das temperaturas características está relacionado com a inserção de íons prata na matriz, visto que neste caso não temos a adição de nenhum outro íon, como o F⁻ na série com AgF, que poderia reduzir o grau de ligações

intercruzadas (cross-link) na rede vítrea, e produzir o mesmo efeito de redução nas temperaturas características.

A Figura 5.6 mostra a curva de DTA da matriz vítrea sem a adição de íons Al^{3+} , cujo papel é de aumentar o domínio vítreo atuando como estabilizador nas séries GAPo e GAPF.

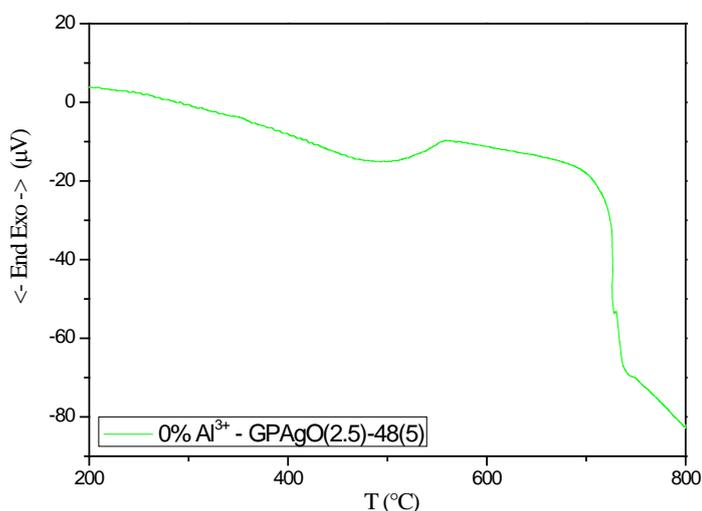


Figura 5.6: Curva de DTA da amostra sem Al^{3+} utilizando o Ag_2O como precursor para a série GAPAgO. $\alpha = 5^\circ\text{C}/\text{min}$, fluxo de $\text{N}_2 = 50\text{mL}/\text{min}$.

Não é observado no termograma o pico de cristalização T_{c1} para a amostra GAPAgO(2.5)-48, provavelmente porque esta fase cristalina já deve ter se formado espontaneamente antes da análise, mostrando o importante papel do íon Al^{3+} para a formação do vidro. A amostra na ausência de alumínio se apresentou opaca, escura e com uma superfície irregular, não sendo interessante para os objetivos deste trabalho. Foram repetidos os procedimentos para a obtenção da amostra sem o íon alumínio para os mesmos reagentes e também para reagentes provenientes de outros lotes, e os resultados se reproduziram. O não aparecimento do pico exotérmico referente à primeira cristalização T_{c1} durante a análise está de acordo com a opacidade da amostra, que indica já sua cristalização espontânea devido a uma redução do domínio vítreo na ausência do alumínio, comprovando seu papel de estabilizador.

Para avaliar a influência do íon Al^{3+} na formação do filme metálico nanoestruturado, um fragmento da amostra sem alumínio foi tratado a 280°C por 2 horas, apresentando a formação de um filme, e indicando que a ausência de alumínio não é um fator limitante na sua formação. Como o pico T_{c2} não pode ser observado na

curva referente à amostra GAP-51 (Figura 5.5), este deve estar associado com os íons Ag^+ , e sua inclusão na rede vítrea.

Para avaliar os parâmetros de GS e GAF dos vidros derivados da série GAPO, realizou-se vários termogramas com taxas de aquecimento de 5, 8, 10 e $15^\circ\text{C}/\text{min}$, sob fluxo constante de N_2 a $50 \text{ mL}/\text{min}$. Além dos parâmetros de estabilidade, foram calculadas as energias de ativação para as três amostras derivadas desta série. As Figuras 5.7, 5.8 e 5.9 mostram as curvas de DTA obtidas com taxas de aquecimento $\alpha = 10, 8$ e $5^\circ\text{C}/\text{min}$ respectivamente.

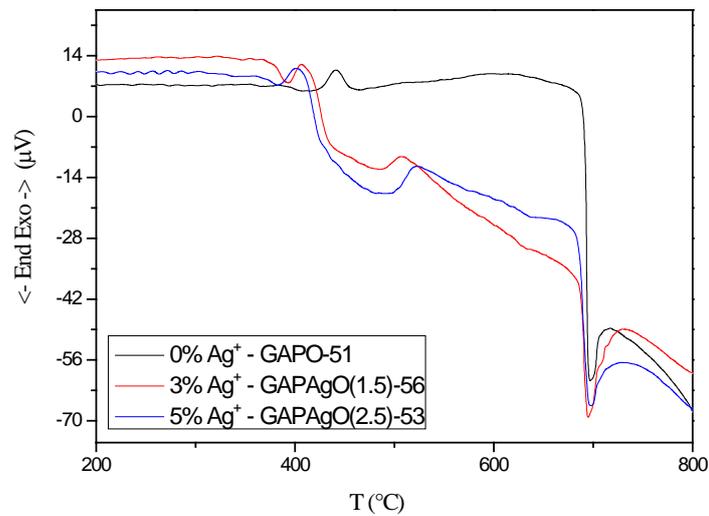


Figura 5.7: Curvas de DTA com taxa de aquecimento $\alpha = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de $\text{N}_2 = 50\text{mL}/\text{min}$.

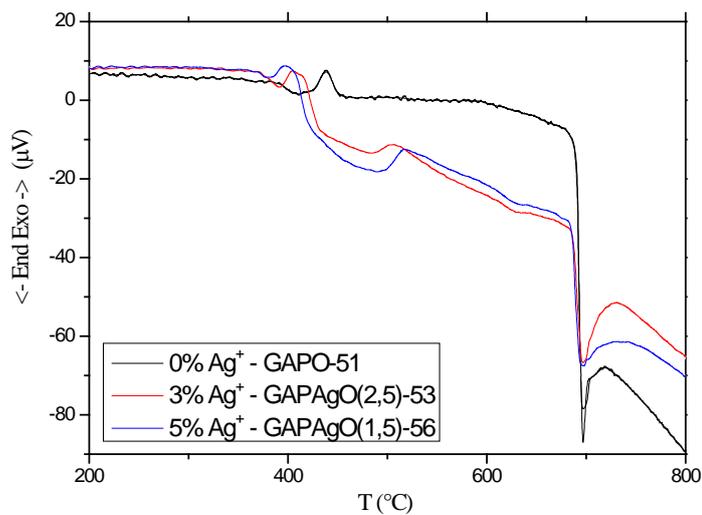


Figura 5.8: Curvas de DTA com taxa de aquecimento $\alpha = 8^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de $\text{N}_2 = 50\text{mL}/\text{min}$.

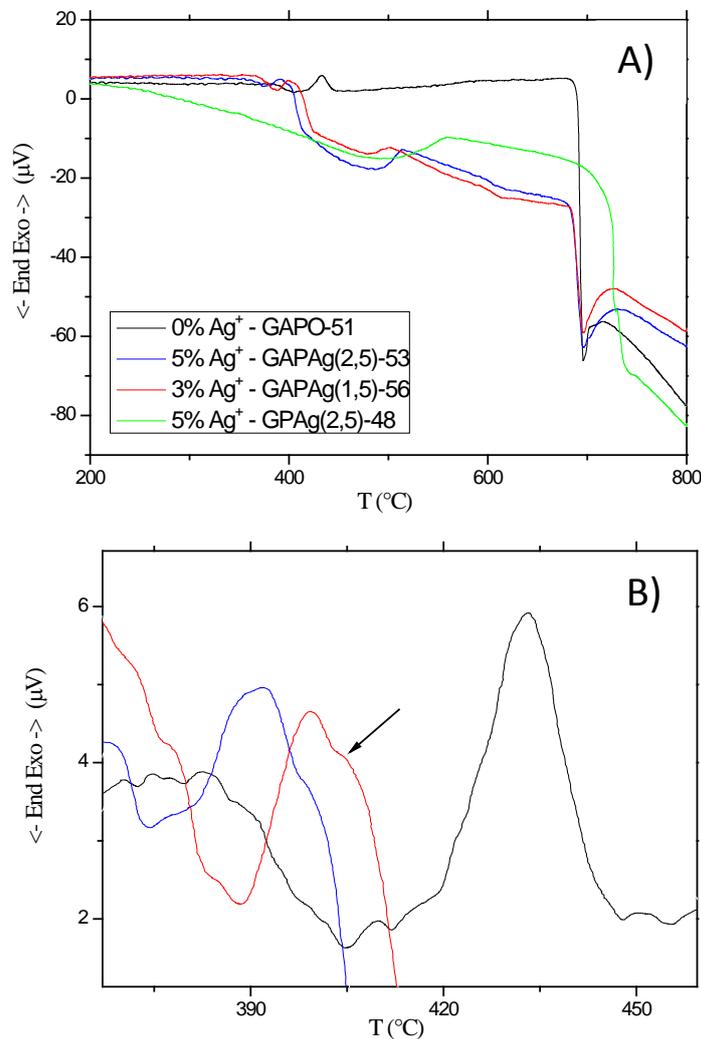


Figura 5.9: Curvas de DTA com taxa de aquecimento $\alpha=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e fluxo de $\text{N}_2=50\text{mL}/\text{min}$. A) para as amostras com 0%, 3% e 5% de prata, esta última também apresentada sem alumínio (em verde) e B) ampliação do DTA em torno de T_{c1} , destacando com uma seta o surgimento de um segundo evento térmico, alargando o pico exotérmico.

Sob taxas de aquecimento mais baixas, observamos o alargamento do pico exotérmico referente à cristalização, sendo verificado o surgimento de um novo pico de cristalização nas amostras contendo 3% e 5% de prata (Figura 5.9B).

Através da análise das temperaturas características sob várias taxas de aquecimento, foi possível determinar os parâmetros cinéticos dos materiais vítreos, e os parâmetros termodinâmicos foram calculados a partir das equações descritas anteriormente. Para o cálculo dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos foram usadas

as curvas de DTA das Figuras 5.5, 5.7, 5.8 e 5.9, e os valores obtidos das temperaturas características são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Temperaturas características para o sistema GAPAgO em função de α .

Amostra	α (K/min)	T_g	T_x	T_{c1}	T_F	T_{fi}	T_l
GAP-51	15	667,3	705,7	720,7	972,3	964,4	982,0
GAPAgO(2.5)-53	15	643,0	666,7	684,2	969,9	960,2	975,8
GAPAgO(1.5)-56	15	657,7	675,3	685,7	970,2	961,4	988,9
GAP-51	10	667,0	700,9	714,0	970,0	963,5	976,1
GAPAgO(2.5)-53	10	641,0	661,0	673,9	969,2	959,3	973,6
GAPAgO(1.5)-56	10	653,8	670,9	678,3	969,4	962,3	984,5
GAP-51	8	666,2	698,3	711,5	969,8	963,0	974,4
GAPAgO(2.5)-53	8	643,3	659,2	667,6	968,5	958,5	971,7
GAPAgO(1.5)-56	8	652,5	667,2	678,1	970,1	970,1	978,5
GAP-51	5	663,7	694,7	705,2	969,3	961,3	973,0
GAPAgO(2.5)-53	5	643,1	656,6	661,3	969,5	957,8	971,9
GAPAgO(1.5)-56	5	648,2	664,0	672,6	969,0	958,5	971,2

A inserção dos íons de prata na matriz $\text{PbO-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ gera uma diminuição nas temperaturas características. O aumento da concentração dos íons de prata na matriz também causa uma diminuição na T_g e T_x em torno de 10°C para todas as taxas de aquecimento. No entanto, para a temperatura T_c a variação é mais sutil, e a taxas de aquecimento altas, como $15^\circ\text{C}/\text{min}$, a variação é de apenas de 1°C , mas a taxas menores, como $5^\circ\text{C}/\text{min}$, a diminuição da T_c chega a 10°C . Para T_l , o comportamento é contrário: a $15^\circ\text{C}/\text{min}$ a diminuição é de 12°C , no entanto, para taxas menores a variação é menor que 1°C . As temperaturas T_{fi} e T_f não são afetadas significativamente pelas taxas de aquecimento. Os íons Ag^+ devem atuar como modificadores da rede, explicando a diminuição na T_g e T_x . A dependência das temperaturas características com a taxa de aquecimento é citada na literatura [27], e o comportamento diferente em função da composição da amostra em relação às outras temperaturas pode estar relacionado com o fato de o filme estar sendo formado sobre a amostra pulverizada, em que os fenômenos de superfície são mais destacados em relação aos do *bulk*.

Os valores de vários parâmetros de estabilidade termodinâmica foram calculados conforme descritos anteriormente, e estão listados na Tabela 5.3 e colocados na forma de gráficos na Figura 5.10. A estabilidade dos vidros está relacionada com fatores cinéticos e termodinâmicos.

Tabela 5.3: Valores de parâmetros de estabilidade para as matrizes estudadas sob várias taxas α .

Amostra	α °C/min	K_T	K_w	K_w'	K_H	K_{LL}	K_{DU}	K_{SP}
GAP-51	15	0,6795	0,0392	0,0544	0,1392	0,4279	0,7340	0,8634
GAPAgO(2.5)-53	15	0,6590	0,0243	0,0423	0,0767	0,4119	0,6945	0,6460
GAPAgO(1.5)-56	15	0,6650	0,0178	0,0284	0,0561	0,4101	0,6911	0,2793
GAP-51	10	0,6833	0,0347	0,0481	0,1231	0,4266	0,7317	0,6659
GAPAgO(2.5)-53	10	0,6584	0,0205	0,0338	0,0640	0,4094	0,6886	0,4031
GAPAgO(1.5)-56	10	0,6641	0,0173	0,0248	0,0543	0,4095	0,6895	0,1927
GAP-51	8	0,6837	0,0329	0,0466	0,1162	0,4256	0,7296	0,6400
GAPAgO(2.5)-53	8	0,6621	0,0164	0,0250	0,0510	0,4082	0,6862	0,2061
GAPAgO(1.5)-56	8	0,6669	0,0150	0,0261	0,0472	0,4091	0,6889	0,2452
GAP-51	5	0,6821	0,0319	0,0427	0,1114	0,4245	0,7267	0,4918
GAPAgO(2.5)-53	5	0,6617	0,0138	0,0187	0,0426	0,4065	0,6821	0,1000
GAPAgO(1.5)-56	5	0,6675	0,0162	0,0251	0,0512	0,4100	0,6912	0,2086

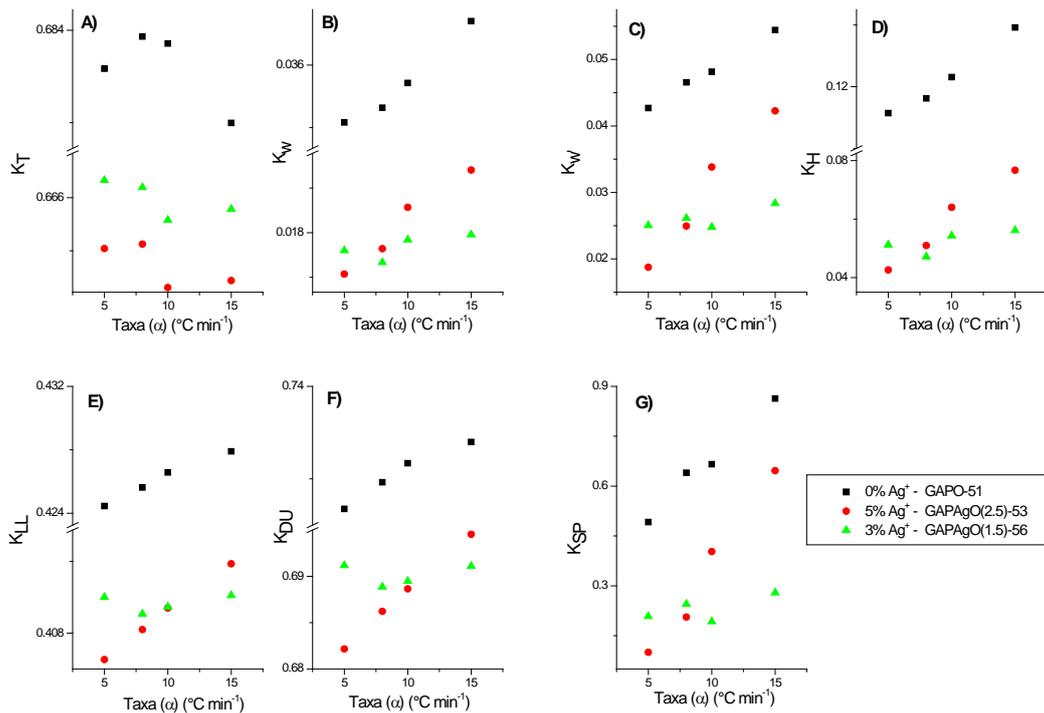


Figura 5.10: Variação dos parâmetros termodinâmicos em função da taxa de aquecimento α . A) Turnbull, B) Weinberg, C) Weinberg modificado, utilizando o pico exotérmico de cristalização T_c^h ao invés de T_x^h (ver Eq. 7), D) Hubrÿ, E) Lu e Liu, F) Du e Huang, G) Saad-Poulain.

A variação das temperaturas características com a taxa de aquecimento, sem dúvida limita em grande parte esse tipo de análise. O uso destes parâmetros para estimativas de estabilidade pode ser feito, mas com cautela, pois a dependência desses parâmetros, principalmente com a taxa de aquecimento, pode levar a interpretações

incorretas. A Figura 5.10, mostra a dependência dos fatores termodinâmicos, descritos anteriormente, com as taxas de aquecimento para a série de vidros derivados da matriz GAPAgO.

A dependência dos parâmetros citados com a taxa de aquecimento pode ser evidenciada em todos os casos descritos acima. Os valores de todos os parâmetros aumentam com a taxa de aquecimento α , apesar de que para a amostra GAPAgO(1.5)-56 (3% Ag⁺) essa dependência não apresenta ser significativa, com valores que oscilam para todos os parâmetros em torno de um valor médio.

Para todos os parâmetros apresentados, quanto maior seu valor, maior será a resistência do material frente à cristalização. Partindo deste princípio, para valores baixos de taxas de aquecimento ($\alpha = 5^\circ\text{C}/\text{min}$), todos os parâmetros indicam que a amostra com 3% de prata é mais estável que a amostra com 5%. No entanto, acontece uma inversão para maiores valores ($\alpha = 8^\circ\text{C}/\text{min}$), em que todos os parâmetros, exceto K_w e K_H , indicam uma menor estabilidade da amostra GAPAgO(2.5)-53 (5% Ag⁺) com relação à amostra GAPAgO(1.5)-56 (3% Ag⁺).

Com base nos parâmetros apresentados, não é possível se especificar uma amostra mais estável em todas as situações. Por exemplo, entre as amostras com prata, para baixos valores da taxa α a amostra com 3% apresenta-se como mais estável, enquanto que, para maiores valores de α , é a amostra com 5% que se mostra com uma maior estabilidade.

Realizando-se uma comparação entre as amostras com e sem o íon Ag⁺, todos os parâmetros (a uma mesma taxa) indicam uma maior resistência à cristalização nas amostras sem prata. Esse resultado é oposto ao observado por Pedrosa [6]. Na série contendo PbF₂ no lugar de PbO, a adição da prata resulta em maiores valores para o parâmetro K_{SP} . Nesta mesma matriz (PbF₂-GeO₂-Al₂O₃), no entanto, o aumento na concentração do íon Ag⁺, tendo como precursor Ag₂O, resulta em menores valores de K_{SP} , representando uma menor estabilidade do vidro.

Utilizando as temperaturas características apresentadas por Pedrosa [6], obtidas por DSC para a matriz PbF₂-GeO₂-Al₂O₃-Ag₂O com 3% e 5% em mol de íons Ag⁺, os valores calculados do parâmetro de Saad-Poulain (K_{SP}) para as respectivas amostras foram de 3,32 e 3,09.

A substituição de PbF₂ por PbO, no presente trabalho, resulta em um vidro altamente instável, segundo o parâmetro de Saad-Poulain. Para as amostras tendo o PbO como precursor, com 3% e 5%, K_{SP} diminui respectivamente para 0,19 e 0,40.

Parâmetros de estabilidade que envolvem simultaneamente critérios cinéticos e termodinâmicos deve ser considerados como os mais indicados para se avaliar a estabilidade de vidros. Duan *et al* [27] propuseram o parâmetro $k_D(T)$ (Eq.18a) que envolve critérios de ambas as naturezas, aplicando-se um fator de correção D (Eq.18b) ao parâmetro de cristalização cinético k , descrito na equação de Johnson-Mehl-Avrami (JMA). Ao contrário dos outros parâmetros de estabilidade, devido à sua natureza, $k_D(T)$ é inversamente proporcional à estabilidade do vidro.

$$\text{Eq.18a} \quad k_D(T) = v e^{\frac{-E_D}{RT}}$$

$$\text{Eq. 18b} \quad D = T_x(T_c - T_x) / T_l(T_l - T_g)$$

A equação JMA (Eq.19) é aplicada para o estudo da nucleação e crescimento de cristais em vidros. A forma isotérmica da equação JMK pode ser escrita como:

$$\text{Eq.19} \quad x = 1 - e^{-(kt)^n},$$

em que x é a fração cristalina produzida durante o tempo t a uma temperatura T constante (dada em Kelvin) e n é conhecido como o índice de Avrami, associado ao mecanismo de cristalização.

Para mecanismo de cristalização controlado por difusão de íons, pode-se concluir que o crescimento de cristais ocorre com:

- taxa de Nucleação nula para $n \leq 1,5$;
- taxa de Nucleação decrescente para $1,5 < n < 2,5$;
- taxa de Nucleação constante para $n = 2,5$;
- taxa de Nucleação crescente para $n > 2,5$.

Para mecanismo de cristalização controlado por interface, o crescimento de cristais ocorre com:

- taxa de Nucleação nula para $n \leq 3,0$;
- taxa de Nucleação decrescente para $3,0 < n < 4,0$;
- taxa de Nucleação constante $n = 4,0$;
- taxa de Nucleação crescente $n > 4,0$.

O valor médio do índice de Avrami para amostras da família $\text{PbF}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi de $n = 1,7$ conforme calculado em trabalho anterior do Grupo [21]. Como indicado acima, este valor está associado a um crescimento de cristalitos controlado por difusão de íons, com taxa de nucleação decrescente. Medidas de n para a série com PbO e em função da concentração de Ag^+ serão realizadas no Grupo em trabalho posterior.

A relação entre o parâmetro de cristalização cinético k e a temperatura T pode ser escrita segundo a Eq. 20:

$$\text{Eq. 20} \quad k = v e^{-\frac{E}{RT}},$$

em que v é definido como um fator de frequência, R a constante universal dos gases, e E a energia de ativação do processo.

A interpretação do papel desta energia de ativação envolve um paradoxo. Segundo a Eq. 20, ela está relacionada com a cristalização, ou seja, com a energia mínima para a fase metaestável passar para a fase cristalina, significando que um vidro mais estável deveria apresentar maior valor de E . No entanto, medidas experimentais de E para sistemas mais instáveis, como vidros de fluoreto de metais pesados (*heavy-metal fluoride glass*, HMFG), mostram uma relação inversa com a estabilidade do vidro: independente do método de obtenção de E , a estabilidade do vidro é sempre maior para menores valores desta energia de ativação.

A energia de ativação E passou a ser chamada de energia de ativação aparente, sendo inversamente proporcional à estabilidade do vidro. A explicação atual deste comportamento está relacionada com o fluxo viscoso na fase metaestável, ou seja, com a energia mínima para perturbar o sistema, levando a flutuações de viscosidade e favorecendo a desordem para valores baixos de E , e dificultando a cristalização do vidro ou desvitrificação.

Os valores dos parâmetros de estabilidade apresentados na tabela 5.3 e figura 5.10 são bem menores do que para a maioria dos HMFG, indicando que as matrizes estudadas neste trabalho encontram-se no regime do paradoxo citado, sendo a interpretação acima, a adotada no presente trabalho.

Para um processo não-isotérmico de DTA temos:

$$\text{Eq.21} \quad T = T_0 + \alpha t ;$$

$$\text{Eq.22} \quad dT = \alpha dt ,$$

em que T_0 é a temperatura inicial, e T a temperatura após um tempo t numa taxa de aquecimento α . Em condições não-isotérmicas a equação pode ser escrita como:

$$\text{Eq.23} \quad x = 1 - e^{-\left(\int_0^t k(t) dt\right)^n} .$$

Na temperatura de cristalização T_c , a taxa de cristalização é máxima, e $\frac{dx}{dt}$ chega do seu valor máximo (Eq.24):

$$\text{Eq.24} \quad \left. \frac{d^2x}{dt^2} \right|_{T=T_0} = 0.$$

Se $T \gg T_0$ podemos obter a equação 25:

$$\text{Eq.25} \quad \ln\left(\frac{T_c^2}{\alpha}\right) = \ln\left(\frac{E}{R}\right) - \ln(v) + \frac{E}{RT_c}.$$

Realizando-se várias medidas de DTA a diferentes taxas de aquecimento α , pode-se medir os valores correspondentes de T_c , e então fazer o gráfico de $\ln\left(\frac{T_c^2}{\alpha}\right)$ em função de $\frac{1}{T_c}$. Obtêm-se uma reta, e o valor da energia de ativação E , é obtido a partir do coeficiente seu angular $\frac{E}{R}$, bem como o valor de v .

A Figura 5.11 mostra o gráfico obtido com os valores da Tabela 5.2, aplicando-se a Eq.25, e a tabela 5.4 sumariza os valores obtidos. Desta forma, o parâmetro de cristalização cinético k pode ser calculado a partir da equação 20.

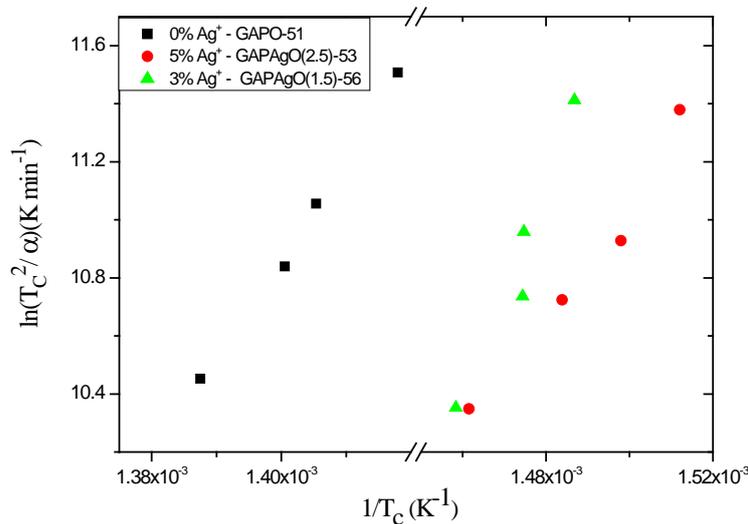


Figura 5.11: Gráfico de $\ln\left(\frac{T_c^2}{\alpha}\right)$ em função de $\frac{1}{T_c}$ para as amostras do sistema GAPO avaliadas.

Tabela 5.4: Valores obtidos a partir do gráfico da Fig. 5.11 para o sistema PbO-GeO₂-Al₂O₃.

Amostra	Coef. Linear	Coef. Angular	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	v (min ⁻¹)
GAP-51 (0% Ag ⁺)	-37,8934	34826,67848	0,993	289,5654	9,973x10 ²⁰
GAPAgO(1.5)-56 (3% Ag ⁺)	-43,4264	36843,86642	0,915	306,3373	2,668x10 ²³
GAPAgO(2.5)-53 (5% Ag ⁺)	-18,3253	19592,26643	0,952	162,8993	1,781x10 ¹²

Com base no valor da energia de ativação aparente E , inversamente proporcional à estabilidade da fase vítrea, segundo a tabela 5.4 a amostra GAPAgO(2.5)-53, com 5% de Ag⁺, é a mais estável.

Este resultado, no entanto, não está de acordo com a avaliação feita pelos parâmetros apresentados na Figura 5.10. A comparação entre as amostras pelos diversos parâmetros apresentados nesta figura pode ser considerada imprecisa, devido à variação das temperaturas características com a taxa de aquecimento.

O mesmo resultado foi encontrado por Duan *et al* [27], em que as energias de ativação indicavam ordem de estabilidade contrária ao parâmetro de Hubrÿ.

A Tabela 5.5 mostra os valores de k_D proposto por Duan *et al*. na Eq. 18, calculados para cada temperatura característica em função da taxa de aquecimento α , permitindo-se comparações mais precisas para os vidros aqui estudados, lembrando que k_D é inversamente proporcional à estabilidade do vidro.

Tabela 5.5: Parâmetro k_D em função de α para várias temperaturas

Amostra	α °C/min	$k_D(T_g)$	$k_D(T_x)$	$k_D(T_c)$	$k_D(T_{298})$
GAP-51 (0% Ag ⁺)	15	1,552x10 ²⁰	1,718x10 ²⁰	1,782x10 ²⁰	1,548x10 ¹⁹
	10	1,949x10 ²⁰	2,110x10 ²⁰	2,171x10 ²⁰	2,583x10 ¹⁹
	8	1,920x10 ²⁰	2,071x10 ²⁰	2,133x10 ²⁰	2,508x10 ¹⁹
	5	2,730x10 ²⁰	2,892x10 ²⁰	2,946x10 ²⁰	5,567x10 ¹⁹
GAPAgO(1.5)-56 (3% Ag ⁺)	15	7,261x10 ²²	7,512x10 ²²	7,658x10 ²²	1,510x10 ²²
	10	1,069x10 ²³	1,094x10 ²³	1,105x10 ²³	3,587x10 ²²
	8	7,035x10 ²²	7,245x10 ²²	7,398x10 ²²	1,441x10 ²²
	5	9,402x10 ²²	9,637x10 ²²	9,763x10 ²²	2,759x10 ²²
GAPAgO(2.5)-53 (5% Ag ⁺)	15	5,796x10 ¹¹	6,032x10 ¹¹	6,202x10 ¹¹	1,580x10 ¹¹
	10	7,840x10 ¹¹	8,037x10 ¹¹	8,160x10 ¹¹	3,049x10 ¹¹
	8	1,047x10 ¹²	1,061x10 ¹²	1,068x10 ¹²	5,660x10 ¹¹
	5	1,316x10 ¹²	1,324x10 ¹²	1,327x10 ¹²	9,266x10 ¹¹

Em todas as situações apresentadas na tabela 5.5 os valores de k_D são mais baixos para a amostra GAPAgO(2.5)-53, indicando uma maior estabilidade vítrea (GS) para esta amostra, com 5% de Ag^+ , independente da temperatura e taxa de aquecimento utilizadas para o cálculo. Ao contrário dos parâmetros apresentados na Fig. 5.10, o parâmetro k_D , por envolver simultaneamente critérios cinéticos e termodinâmicos, é bem menos influenciado pela taxa de aquecimento utilizada nas medidas experimentais.

A partir dos valores apresentados na mesma tabela, a amostra GAPAgO(1.5)-56, com 3% de Ag^+ , apresenta a menor estabilidade.

Conforme descrito anteriormente, outro fator importante a ser analisado é a habilidade de formação do vidro (GFA, *Glass Forming Ability*). Quanto menor a taxa de resfriamento necessária para o material atingir a rigidez sem cristalizar, (taxa de resfriamento crítica q_{cr}) maior a GFA, ou seja, quanto menor o valor de q_{cr} , mais facilmente o vidro será formado.

A Figura 5.12 mostra o gráfico de $\ln(q)$ em função de $1/T_l^2$ para avaliação da taxa de resfriamento crítico pelo método proposto por Cabral *et al* [22] nas mesmas amostras em que a GS foi analisada neste capítulo.

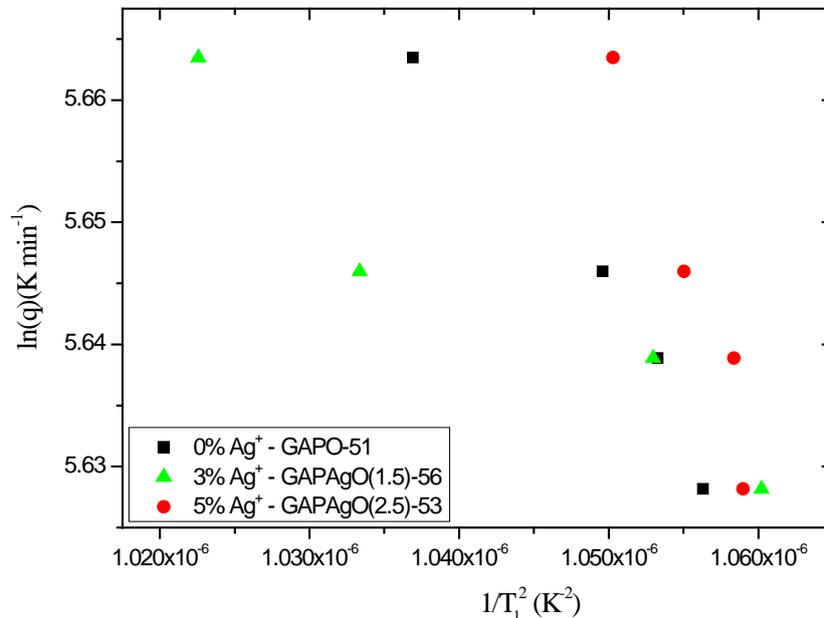


Figura 5.12: $\ln(q)$ em função de $1/T_l^2$ para os vidros GAP-51, GAPAgO(2.5)-53 e GAPAgO(1.5)-56.

A partir da Eq.4, obtendo-se do gráfico da Figura 5.12 os valores dos coeficientes angulares que representam os valores de A e B da mesma equação, foram calculados os valores de q_{cr} , inversamente proporcionais à GFA. Os valores são mostrados na tabela 5.6, calculados para os mesmos vidros em que a GS foi analisada.

Tabela 5.6: Taxas de resfriamento crítico para os vidros estudados, utilizando a Eq.4 $\alpha = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Amostra	Coef. Linear	Coef. Angular	R ²	q_{cr} (Ks ⁻¹)
GAP-51 (0% Ag ⁺)	7,43227723	1,705x10 ⁶	0,94	4,809
GAPAgO(1.5)-56 (3% Ag ⁺)	6,49766757	8,189x10 ⁵	0,87	4,787
GAPAgO(2.5)-53 (5% Ag ⁺)	9,46676834	3,691x10 ⁶	0,91	4,462

Nascimento *et al* [20] observaram uma relação direta entre GS e GFA. Os valores de q_{cr} , inversamente proporcionais à GFA, sugerem uma mesma ordem de estabilidade que a obtida com E , inversamente proporcional à GS, ou seja, quanto maior GFA, maior GS, ou quanto menor q_{cr} maior a estabilidade do vidro.

Por este parâmetro, a tabela 5.6 indica o vidro com 5% Ag⁺ como o mais estável, estando esta conclusão de acordo com a obtida pela análise da energia de ativação E (tabela 5.4), e do parâmetro k_D (tabela 5.5). No entanto, devido à proximidade dos valores calculados de q_{cr} e os vários fatores que o influenciam, não se recomenda uma afirmação conclusiva da estabilidade baseada apenas neste parâmetro.

5.4. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons foi utilizada com o intuito de estudar a interação do filme metálico nanoestruturado produzido, com o filme molecular do complexo de terra rara utilizado como sonda. As amostras vítreas com o filme metálico formado tiveram sobre eles depositado o complexo Eu(btfa)₃bipy. O estudo consistiu em avaliar a posição das bandas de XPS em função do tempo de tratamento térmico utilizado para crescer o filme metálico nanoestruturado. Para este estudo foram utilizadas amostras sem prata e com prata (5 mol% de íons Ag⁺) da série GAPAgF, com a relação a $\text{PbF}_2/\text{GeO}_2 = 2$.

A Figura 5.13 mostra os espectros completos de XPS para as amostras GAP-40 e GAPAgF(5)-42, com composição nominal listada na tabela 5.7, juntamente com todas as amostras selecionadas pra as medidas de XPS.

Tabela 5.7: Composição nominal das amostras selecionadas para XPS

Amostra	Concentração em mol%				Ag ⁺ (mol%)	Tempo de Tratamento (min)
	PbF ₂	GeO ₂	Al ₂ O ₃	AgF		
GAP-40 (A)	64,67	32,33	3	0	0	0
GAPAgF(5)- 44 (B)	61,33	30,67	3	5	5	30
GAPAgF(5)- 43 (C)	61,33	30,67	3	5	5	60
GAPAgF(5)-42 (D)	61,33	30,67	3	5	5	180
GAPAgF(5)-41 (E)	61,33	30,67	3	5	5	300

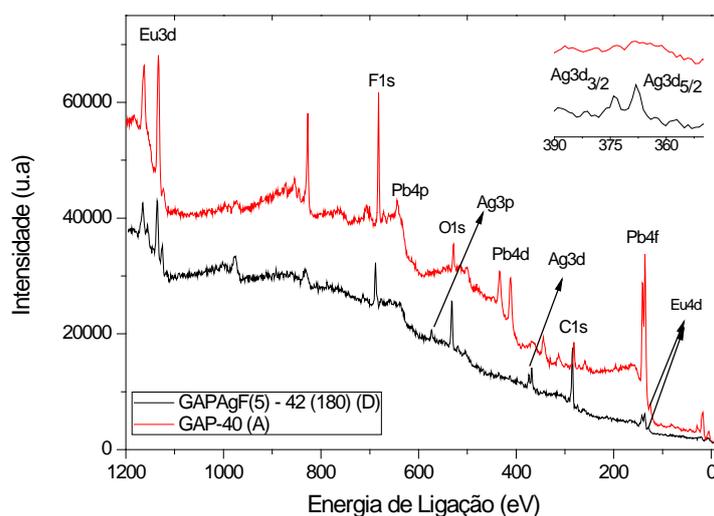


Figura 5.13: Espectros de XPS completos para as amostras GAP-40 (em vermelho) e GAPAgF(5)-42 (em preto), utilizando a linha Al K_α. Em destaque, a ampliação na região do dupletto Ag3d_{3/2} e Ag3d_{5/2}.

Podem ser observados na Figura 5.13 os picos característicos dos elementos de interesse ao nosso objetivo, nas amostras sem prata (em vermelho) e com 5 mol% de prata e 3 h de tratamento térmico (em preto). Os picos referentes ao Pb4f_{7/2} e Pb4f_{5/2} ($\Delta=4,86$ eV) sofrem uma considerável diminuição em virtude do crescimento do filme nanoestruturado sobre a superfície da matriz. Já os picos referentes aos elétrons Pb4d_{3/2} (434 eV), Pb4d_{5/2} (412 eV) e Pb4p (644 eV) não são observados na amostra GAPAgF(5)-42, submetida a 3 h de tratamento térmico. Os dubletos referentes ao Eu3d_{5/2} e Eu3d_{3/2} ($\Delta = 29,8$ eV) e o pico Eu4d podem ser observados em ambos os espectros (discutidos detalhadamente em seguida).

Em detalhe no gráfico da Figura 5.13, como esperado, pode-se observar que, as linhas referentes ao duplete $\text{Ag}3d_{3/2}$ e $\text{Ag}3d_{5/2}$ ($\Delta = 6.00 \text{ eV}$) não aparecem no espectro da amostra GAP-40, já que esta amostra não contém Prata. A Figura 5.14 mostra os espectros de XPS realizados com a linha $\text{Mg K}\alpha$ para as amostras GAP-40 e GAPAgF(5)-44.

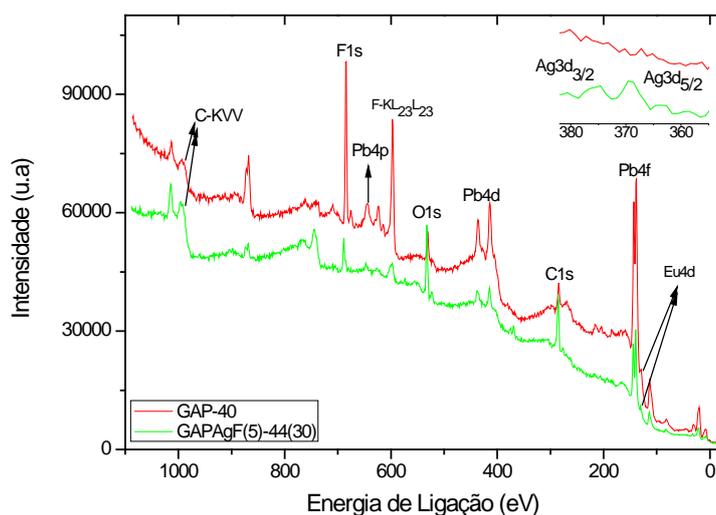


Figura 5.14: Espectros de XPS completos, para as amostras GAP-40 (em vermelho) e GAPAgF(5)-44 (em verde), utilizando a linha $\text{Mg K}\alpha$.

Devido à matriz GAPAgF apresentar uma cinética de formação do filme lenta, a amostra GAPAgF(5)-44, com 30 min de tratamento térmico, apresenta picos referentes ao duplete $\text{Ag}3d_{3/2}$ e $\text{Ag}3d_{5/2}$ menos intensos que na amostra da figura 5.13, com um tempo seis vezes maior de tratamento térmico. No espectro da figura 5.14, podemos observar linhas KLL do F em 598 eV e a linha KVV do C em 990 eV. A linha $\text{Ag}3p$ em 573 eV não pode ser observada com este tempo de tratamento, provavelmente devido a pouca quantidade de prata presente.

A literatura para esta técnica é relativamente escassa em estudos com compostos de európio, e se limita quase basicamente a compostos metálicos (EuM_5 onde M é um metal de transição) ou em seus óxidos. Um recente trabalho realizado por Marcier *et al* aborda o estudo por XPS de compostos de Eu^{3+} [53]. O estudo de lantanídeos (configuração $4f^n$) por XPS é focado essencialmente no estudo dos satélites (*shake-up* e *shake-off*) decorrente dos níveis 3d e 4d. Quando íons lantanídeos são analisados por XPS, as subcamadas 4f não ocupadas são rebaixadas em energia devido ao buraco criado pelo fóton. Acontece então uma interação coulombica entre o buraco e o sistema

eletrônico, o qual permite uma de transferência de elétrons para ocupar as subcamadas 4f, correspondendo assim uma aparente troca de valência em relação ao cátion inicial [53] [54]. A Figura 5.15 mostra os espectros de XPS detalhados para a região 3d do íon Eu^{3+} :

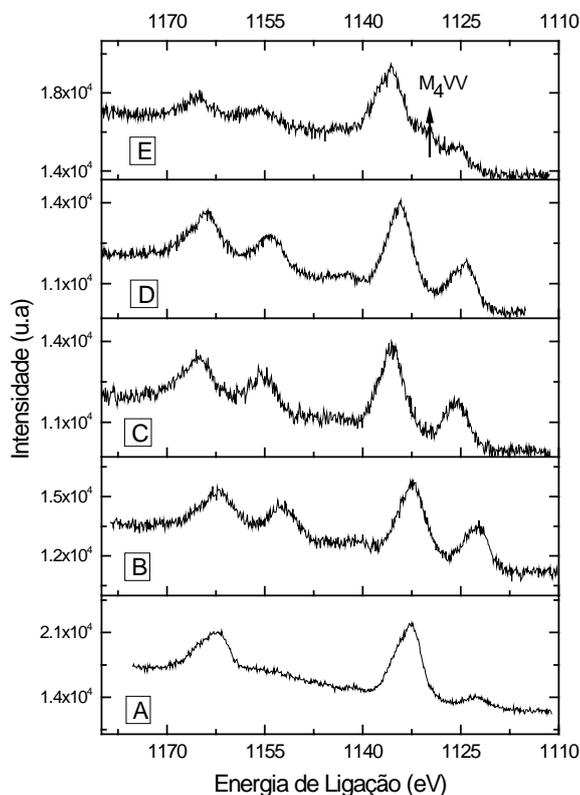


Figura 5.15: Análises de XPS detalhadas na região do $\text{Eu}3d$. **A)** Sem Ag^0 . Com Ag^0 **B), C), D)** e **E).** Tempo de tratamento térmico, **A)** 0 min, **B)** 30 min, **C)** 60 min, **D)** 180 min e **E)** 300min (em detalhe a M_4VV da prata em 1129,9 eV).

Espectro de lantanídeos com orbitais 4f incompletos exibem dois sinais divididos, e esta separação é citada na literatura entre 7-10 eV, sendo observada para os picos $\text{Eu}3d$ e $\text{Eu}4d$. São observados para todos os óxidos ou compostos metálicos Eu-M e atribuídos ao pico principal do fotoelétron do Eu^{3+} (maior valor da energia de ligação EL) e seu satélite *shake-off*.

Na literatura, os valores para $\text{Eu}3d_{5/2}$ variam, devido à muitas análises terem sido realizadas com feixes não monocromados. Por isso, usaremos neste trabalho os valores descritos por Marcier *et al* (2006) [53]. Os satélites *shake-off* referentes ao $\text{Eu}3d_{5/2}$ (mais intenso) e $\text{Eu}4d$ podem ser usados como sondas do ambiente químico do Eu^{3+} .

A Figura 5.15 mostra a evolução dos picos Eu3d em função do tempo de tratamento térmico, e a Tabela 5.8 sumariza os resultados.

Tabela 5.8: Razões entre os picos Eu3d_{5/2} e Eu3d_{3/2} e seus respectivos satélites *shake-off*

Tempo de tratamento (min)	Satélite/pico 3d _{5/2} (inten.)	Satélite/pico 3d _{3/2} (inten.)*	ΔSatélite -pico 3d _{5/2} (eV)	ΔSatélite-pico Eu3d _{3/2} (eV)*	Δ3d _{3/2} -3d _{5/2} (eV)	ΔSatélites (eV)*
Sem Prata	0,13	-	9,70	-	-	29,6
30	0,59	0,88	9,7	9,7	29,6	29,6
60	0,53	0,85	9,8	9,8	29,7	29,7
180	0,52	0,78	9,6	9,8	29,7	29,6
300	0,35	1,0	10,3	9,1	29,2	30,4

* O satélite referente ao pico Eu3d_{3/2} na amostra sem prata não foi observado (Figura 5.15A).

A análise do satélite *shake-off* referente ao pico Eu3d_{5/2} pode ser utilizado com seu respectivo pico para a discriminação de compostos de Eu³⁺. No trabalho realizado por Marcier *et al* foram estudados vários compostos de európio, onde os ligantes acetato e oxalato foram avaliados. Estes ligantes apresentam, da mesma forma que o ligante btfa utilizado nos complexos do presente trabalho, dois átomos de oxigênio que podem se coordenar ao íon Eu³⁺. O ligante oxalato (C₂O₄)⁻, em especial, apresenta uma relação anômala de intensidade satélite/pico do Eu3d_{5/2} = 1 [53], e essa tendência, observada em oxo-compostos de európio, não foi explicada pelo autor.

Para uma série M_z-O_y-X_z de compostos com M = Eu, a evolução do pico Eu3d_{3/5} pode ser interpretada em termos do aumento do caráter iônico da ligação M-O, em que o segundo elemento (X) ligado ao oxigênio, determina a posição do sinal XPS em relação ao composto M-O-M. Caso o elemento X do composto M-O-X seja menos eletropositivo que M, a ligação X-O será mais covalente que M-O, conseqüentemente o átomo X tende a retirar os elétrons de M deixando a ligação M-O mais iônica, e maior será o deslocamento do pico para maiores valores da Energia de Ligação (EL).

A evolução do pico Eu3d_{3/5} no presente trabalho, no entanto, não pode ser atribuída à mudança de ligantes, pois somente um complexo foi utilizado, e o processo de evaporação foi simultâneo para todas as amostras, indicando o mesmo material sobre as nanoestruturas metálicas. Pode-se observar, entretanto, uma diminuição na relação da intensidade satélite/Eu3d_{5/2} com o tempo de tratamento térmico do substrato ativo sobre

o qual o complexo foi depositado, e assim, provavelmente com o aumento de prata sobre a superfície do substrato, em contato com o filme desse complexo.

A deconvolução dos espectros presentes na Figura 5.15 mostra a existência de íons európio em dois ambientes químicos diferentes. A Figura 5.16 mostra deconvoluções para o íon európio para na região Eu3d e Eu4d.

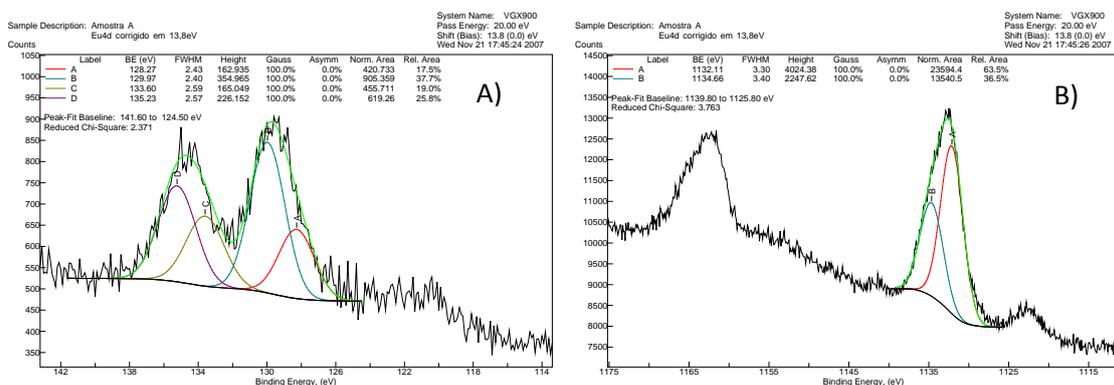


Figura 5.16: Análises de XPS e deconvoluções nas regiões A) Eu4d B) Eu3d para a amostra GAP-40.

A observação da existência de dois ambientes químicos para o európio pode ser decorrente de dois motivos: *i*) o complexo utilizado como sonda, sensível à radiação ultravioleta, pode apresentar na superfície alguma fotoreação [50][55]; *ii*) o complexo interage com o substrato de forma diferente, em função da formação do nanofilme metálico.

Destaca-se a evolução contínua dos espectros apresentados na figura 5.15 com o tempo de tratamento térmico. No caso de uma interação não-uniforme com a interface, esperava-se provavelmente um comportamento diferente para cada um dos picos apresentados no espectro.

No presente trabalho, são analisados por XPS sistemas heterogêneos, em que nanopartículas metálicas são autoformadas e migram num substrato vítreo ativo, formando um nanofilme que apresenta características metálicas, mas ao mesmo tempo forte caráter isolante quando sua condutividade é inspecionada [6].

Se a amostra é condutora o suficiente, esta então fica em equilíbrio com o espectrômetro, e neste caso as cargas positivas induzidas pela emissão do fotoelétrons são efetivamente neutralizadas pelo fluxo de elétrons através do aterramento amostra. Em contraste, em amostras isolantes esta compensação é menos efetiva, e uma significativa carga se acumula na superfície. Elétrons passando através desta camada carregada perdem energia cinética, resultando em um aumento aparente na EL.

Este meio, onde os níveis de Fermi da amostra e o espectrômetro não mais estão em equilíbrio, fornece um potencial de superfície (ϕ) não conhecido. O potencial de superfície aparece quando dois materiais com condutividades diferentes, e conseqüentemente potenciais diferentes, estão presentes na mesma amostra [56].

A variação da EL (ΔE_B) em um espectro de XPS é decorrente das seguintes contribuições [56]:

$$\text{Eq.24} \quad \Delta E_B = \Delta E + \Delta E_R + \Delta E_F ,$$

em que ΔE é o verdadeiro valor da EL, ΔE_R a energia de relaxação, corresponde a energia de reorganização do sistema após a emissão do fotoelétron e ΔE_F corresponde a uma possível variação do nível de Fermi em uma amostra não condutora com relação ao espectrômetro, que é justamente o feito causado pelas cargas superficiais [56].

As amostras analisadas no presente trabalho apresentaram um potencial superficial decrescente em função do tempo de tratamento térmico em que foram submetidas, até 180 minutos (amostra GAPAgF(5)-42 (D)). Para a próxima amostra (GAPAgF(5)-41 (E)), tratada termicamente por 300 minutos, observa-se um aumento do potencial, conforme mostrado na figura 5.17.

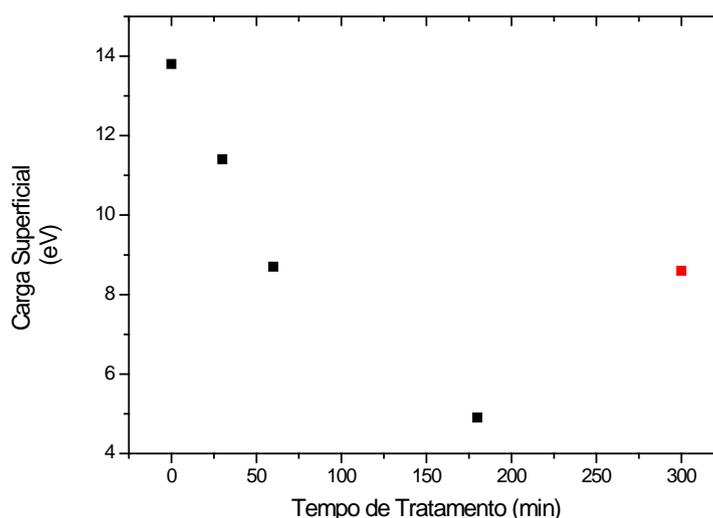


Figura 5.17: Variação de ΔE_B (eV) em função do tempo de tratamento térmico (amostras da tabela 5.7). Em vermelho, destaca-se a amostra GAPAgF(5)-41 (E), com mudança de tendência da Variação de ΔE_B .

O crescimento do filme nanoestruturado de prata na superfície do substrato ativo causa uma forte mudança no forma do pico do F1s, conforme mostrado na figura 5.18.

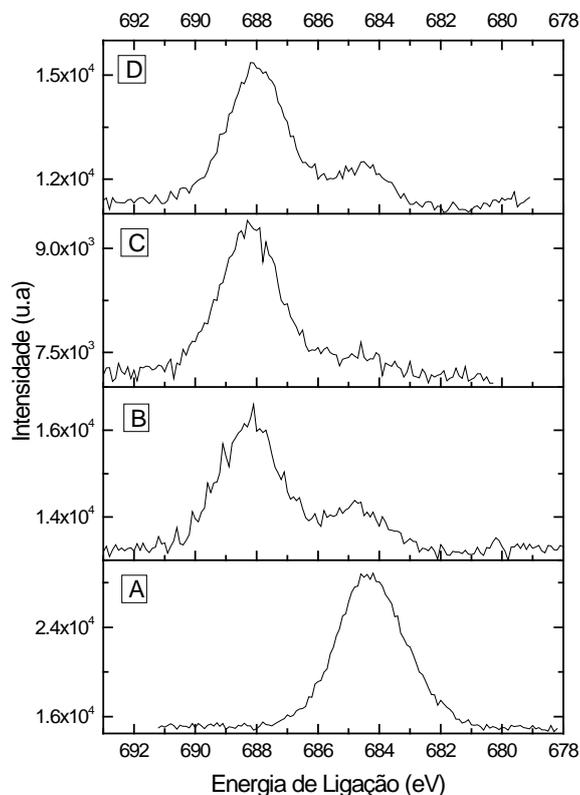


Figura 5.18: Análises de XPS detalhadas na região do F1s, para a amostra **A)** Sem Ag^0 , e para as amostras com Ag^0 , em função do tempo de tratamento térmico - **B)** 30 min, **C)** 60 min e **D)** 180 min.

Pela figura 5.18 podemos distinguir duas formas de F. Uma forma, presente na composição do próprio substrato de vidro oxifluoreto, decorrente da adição dos reagentes precursores PbF_2 ou AgF , e outra forma, ligados ao btfa (4,4,4-trifluor-1-fenil-1,3-butadiona). As ligações C-F presentes no btfa podem ser evidenciadas no espectro da figura 5.18B.

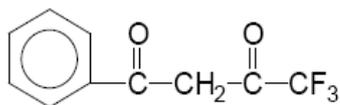


Figura 5.19: Estrutura do btfa.

Para a amostra sem prata, o pico referente ao flúor ligado ao carbono está sobreposto ao pico referente ao F presente na matriz vítrea, conforme pode-se observar na figura 5.18A. A figura 5.20 mostra a deconvolução desse espectro.

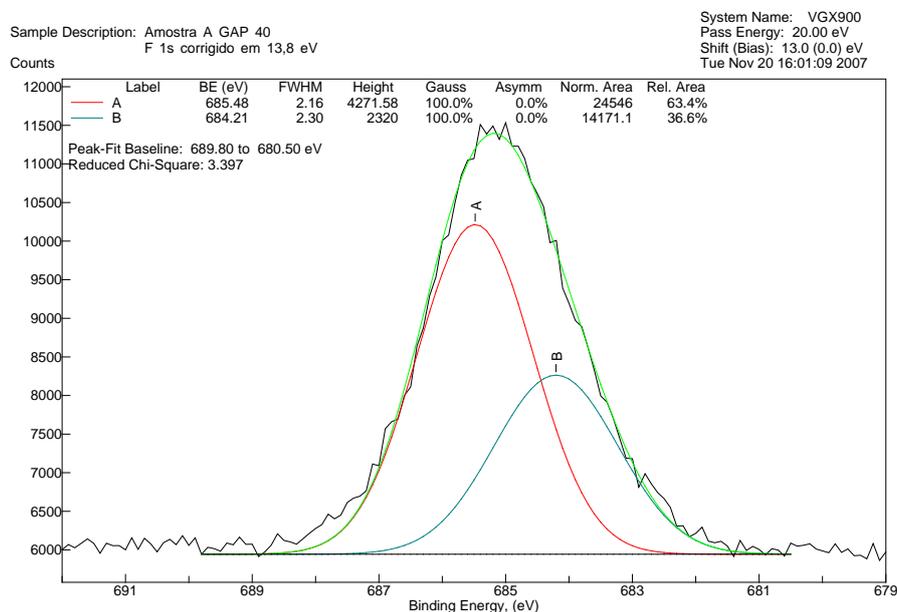


Figura 5.20: Deconvolução do espectro XPS da figura 5.18A, na região do F1s, para a amostra GAP-40 (A), para as duas formas de F, no substrato e no filme molecular.

Segundo valores da literatura [57] o valor referente ao F no composto PbF_2 deve apresentar uma EL em torno de 683,6 eV, mais próximo da banda de deconvolução B da figura 5.20, indicando também que a superfície da matriz não é composta unicamente por este composto. O valor para o F no AgF também indica que a superfície não deve apresentar esse composto. A Figura 5.21 mostra a deconvolução para as amostras com 30 e 60 minutos de tratamento térmico.

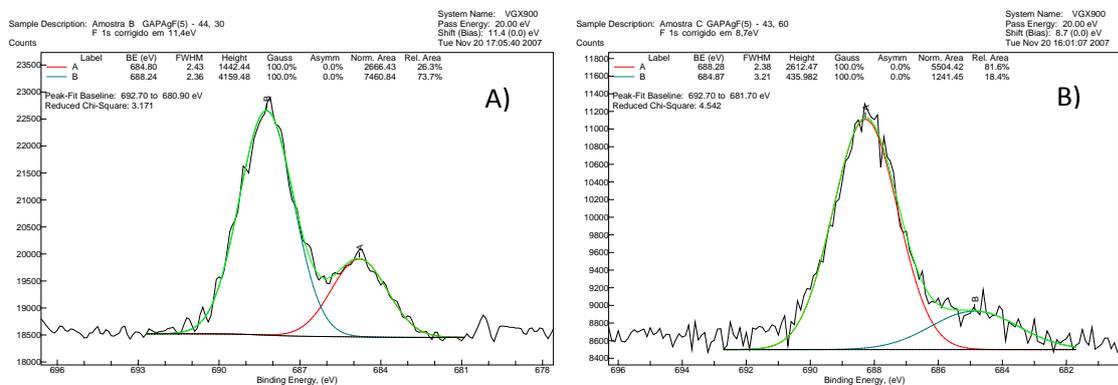


Figura 5.21: Análise de XPS detalhada na região do F1s para as amostras **A)** GAPAgF(5)-44, 30 min de tratamento térmico, e **B)** GAPAgF(5)-43, 60 min de tratamento térmico.

Conforme mostrado nas deconvoluções da figura 5.21, o aumento do tempo de tratamento térmico, e conseqüentemente da espessura do filme nanoestruturado de prata, diminui a intensidade da banda correspondente ao flúor no substrato, refletindo a “blindagem” do sinal do substrato pelo filme nanoestruturado.

Os picos de maior intensidade, em 688 eV [57], mostrados nas Figuras 5.21A e 5.21B são referentes às ligações C-F do filme molecular de btfa que recobre o substrato, podendo também ser observado da mesma forma para as demais amostras.

Os espectros referentes à região de 528-530 eV, mostram o oxigênio em dois ambientes diferentes. O oxigênio está presente tanto no substrato vítreo de oxifluoreto, como no filme molecular de btfa termoevaporado sobre ele. No substrato, é introduzido através dos precursores GeO_2 e Al_2O_3 , e também em PbO possivelmente formado pelo reagente precursor PbF_2 , em maior quantidade.

A Figura 5.22 mostra as análises de XPS detalhadas na região do O1s:

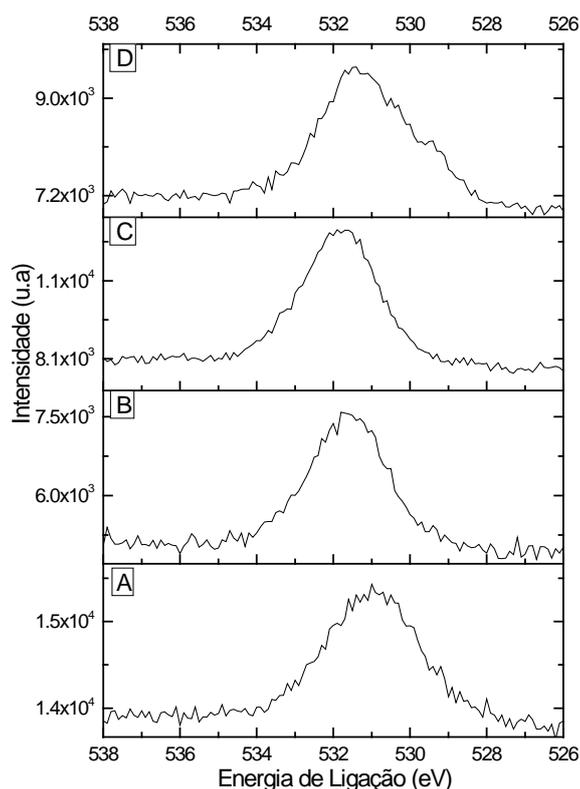


Figura 5.22: Análises de XPS detalhadas na região do O1s. para a amostra **A)** Sem Ag^0 , e para as amostras com Ag^0 , em função do tempo de tratamento térmico - **B)** 30 min, **C)** 180 min e **D)** 300 min.

Os valores citados nas bases de dados disponíveis (NIST DataBase, acesso em 06/05/2008) [57] para o PbO variam de 529,3 a 531,6 eV.

Nas amostras aqui analisadas, espera-se também compostos contendo Ge na superfície. O pico com energia em ~30 eV poderia ser relacionado como Ge3d, no entanto, coincide na mesma faixa do pico referente ao F2s, em grande quantidade na matriz decorrente dos reagentes precursores PbF₂ e AgF. Nos espectros completos, realizados com a linha Al K_α, pode ser observado um pico em ~1219 eV, que pode ser associado à linha referente ao Ge2p_{2/3}, conforme mostra a figura 5.23.

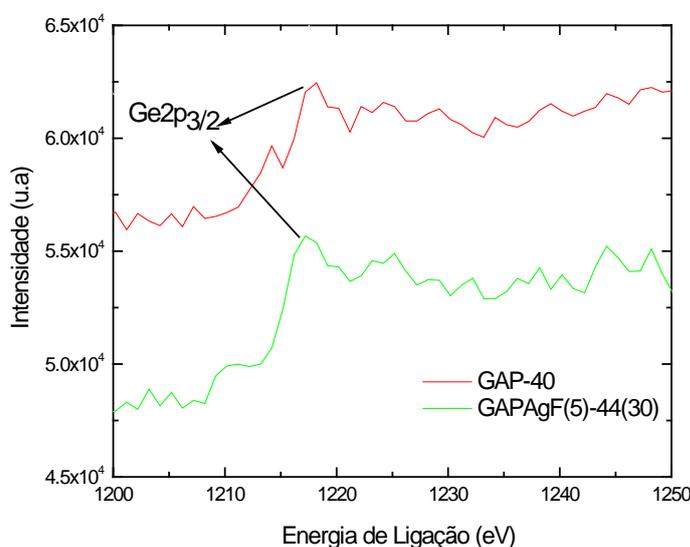


Figura 5.23: Análises de XPS obtido com a linha Al K_α, com destaque para a linha Ge2p_{2/3}.

O sinal mostrado no XPS da Figura 5.23, para a amostra GAPAgF(5)-44 (30 minutos de tratamento térmico), não foi observado para as amostras com tempos de tratamento térmico maiores, possivelmente devido à baixa intensidade decorrente do aumento da espessura do filme nanoestruturado com o tempo de tratamento térmico, que “blinda”o sinal do substrato. Não foram feitas análises mais detalhadas nessas regiões (30 e 1220 eV) para análise da presença do Ge na superfície da matriz.

A figura 5.24 mostra os espectros deconvoluídos para as amostras GAP-40 (sem prata) e GAPAgF(5)-41 (5% de prata e 300 minutos de tratamento térmico, conforme Tabela 5.7).

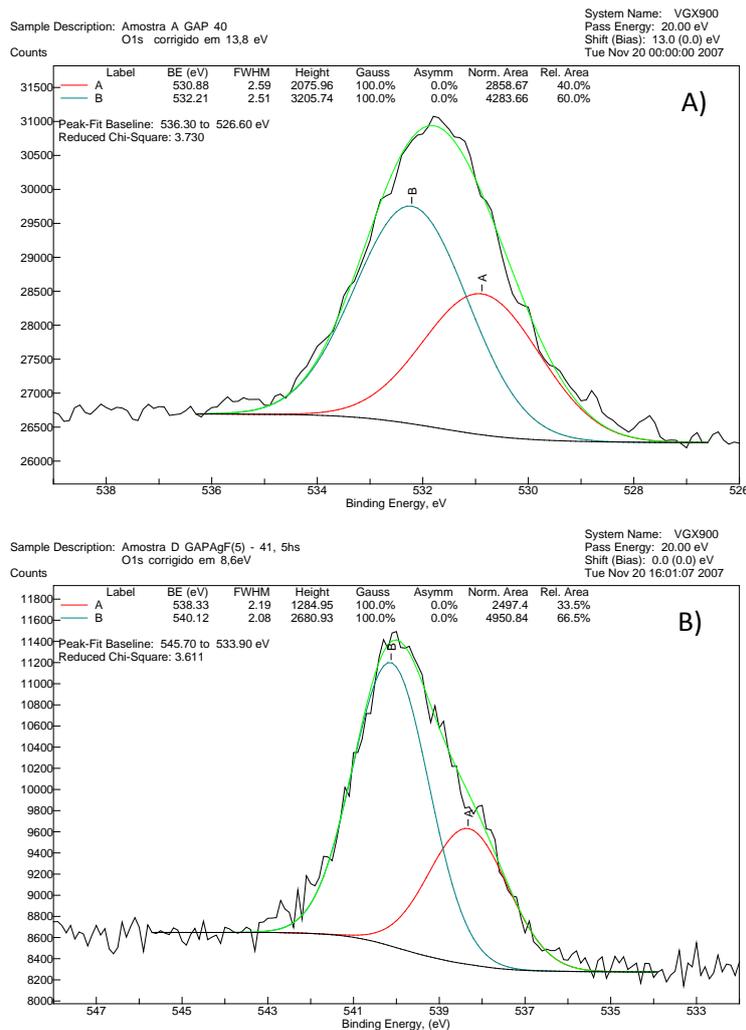


Figura 5.24: Análise de XPS detalhada na região do O1s para as amostras **A)** GAP-40, sem prata, e **B)** GAPAgF(5)-41, 5% Ag⁺ e 300 minutos de tratamento térmico.

A adição de prata à matriz do substrato ativo gera uma mudança de 1,15 eV no pico atribuído ao oxigênio na forma de óxido. Três processos podem ocasionar esse efeito: *i)* o íon Ag⁺ gera uma mudança na composição superficial da amostra; *ii)* o tratamento térmico gera mudanças estruturais na matriz (p.e cristalização de fases na superfície); *iii)* devido a tempos mais longos de tratamento térmico, durante o processo ocorre a oxidação superficial das nanopartículas de prata (mostrado a seguir). Provavelmente os três processos devem atuar simultaneamente, visto que imagens de AFM mostram que, mesmo o tratamento térmico na T_g para reduzir as tensões internas, dependendo do tempo de tratamento, causa cristalização superficial.

Foi observado que a adição de prata causou mudanças nas temperaturas características das amostras (T_g , T_c etc.), que mesmo estando associadas às propriedades do *bulk*, também afetou a superfície da matriz.

Na deconvolução dos espectros de XPS nas figuras 5.24A e 5.24B, o segundo pico (maior valor de EL) é referente ao oxigênio das carbonilas presentes no btfa. Os valores observados para O1s estão acima dos reportados na literatura 530,5-531,5 eV. Atribui-se este efeito ao fato dos átomos de F presentes na molécula do btfa causarem forte deslocamento, devido à alta eletronegatividade do F [47].

A Figura 5.25 mostra o espectro XPS detalhado para a região C1s.

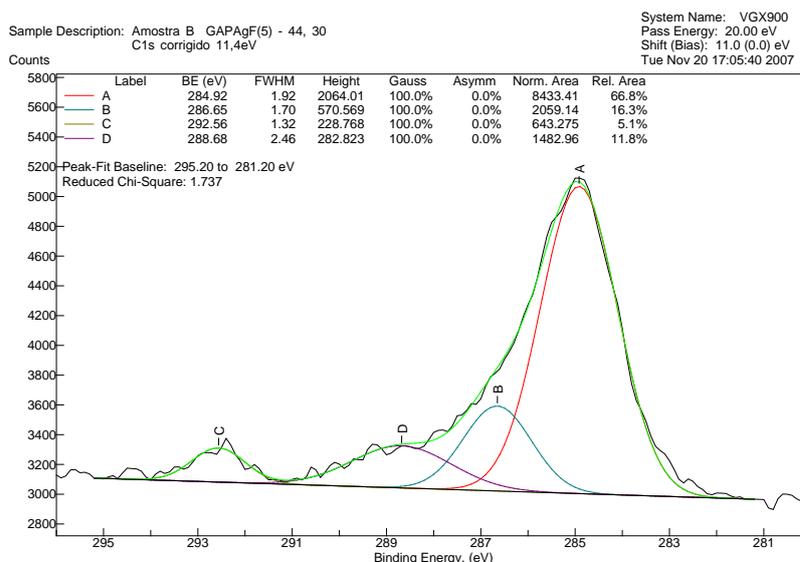


Figura 5.25: Deconvolução do espectro XPS na região do C1s para a amostra GAPAgF(5)-44.

Heteroátomos eletronegativos causam o deslocamento do C1s para valores mais positivos se comparado ao metano [45]. Átomos de oxigênio causam um deslocamento do carbono na ligação C-O de 1,6 eV, e duplas ligações C=O causam um deslocamento de 2,9 eV. Halogênios causam deslocamentos ainda mais pronunciados devido sua alta eletronegatividade. Para o -CF₃, o deslocamento chega a 7.65 eV [47].

O carbono 1s em torno de 292,6 eV, banda “C” no espectro de XPS mostrado na Figura 5.23, é atribuído ao Carbono do btfa com três átomos de flúor ligados. O pico em 288,7 eV, banda “D” na mesma figura, pode ser atribuído ao Carbono entre carbonilas do btfa, que exercem forte força retiradora de elétrons. O pico em 286,7 eV (banda “B” da deconvolução do espectro) é referente ao Carbono carbonílico presente na molécula de btfa, e finalmente, o pico com menor deslocamento pode ser atribuído aos Carbonos aromáticos presentes na molécula de btfa e biperidina [47].

Os picos referentes ao N1s presente na molécula de biperidina não foram observados em nenhuma das análises, e não puderam ser avaliados.

A análise de XPS mostrou que existe uma modificação microestrutural no substrato vítreo ativo durante o seu tratamento térmico, confirmada pelo deslocamento relativo dos picos referentes ao O1s, além do comportamento do pico referente ao $\text{Eu}3d_{5/2}$ e seu satélite.

Além disso, a formação do filme metálico nanoestruturado na superfície do substrato ativo, observado também por inspeção visual, pode ser acompanhada pela redução dos sinais da matriz vítrea no espectro XPS, sendo esta redução atribuída à “blindagem” exercida pelo filme autoformado durante o tratamento térmico.

A deconvolução dos espectros detalhados permitiu distinguir os sinais do Flúor e Oxigênio provenientes da matriz do substrato ou do filme molecular depositado por termoevaporação sobre o substrato.

Dados referentes ao íon sonda Eu^{3+} puderam ser extraídas dos espectros detalhados. A redução do íon Eu^{3+} é pouco provável, pois além de não serem observadas bandas características do íon Eu^{2+} no espectro de luminescência, não há relato desta possibilidade quando o complexo encontra-se na forma de filme fino [50][55]. A interação do filme molecular do complexo do íon Eu^{3+} na interface com o filme metálico nanoestruturado da matriz ativa, de forma diferente que na sua superfície, pode ser a causa do surgimento de mais de um sinal do európio no XPS.

5.5. Microscopia de Força Atômica (AFM): Análise do sistema GAPAgF

A microscopia de força atômica foi utilizada para obter imagens da superfície dos substratos vítreos ativos em função do processo de tratamento térmico que resulta na autoformação dos filmes de prata, e desta forma, acompanhar as mudanças estruturais que possam vir a ocorrer na superfície destas amostras durante a formação desses filmes. A morfologia do complexo molecular de európio depositado por termoevaporação na superfície deste substrato ativo também foi analisada por AFM.

As imagens de AFM foram obtidas com o microscópio EasyScan-55 (Nanosurf), indicado para a análise de áreas de até $10 \times 10 \mu\text{m}$ e estruturas de até $1.8 \mu\text{m}$ de altura, com resolução nominal de até $1,5 \text{ \AA}$ no plano, e $0,3 \text{ \AA}$ em altura. Para análise de grandes áreas (até $110 \times 110 \mu\text{m}$), utilizamos o EasyScan-57. Ambos possuem cabeça tipo “*stand alone*”, permitindo análise de amostras inteiras, sem limite de tamanho, operando no modo estático ou dinâmico (DFM), contraste de fase e espectroscopia de força.

A Figura 5.26 mostra imagens de AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}$) da superfície das amostras GAP-40, GAPAgF(5)-44, e GAPAgF(5)-42.

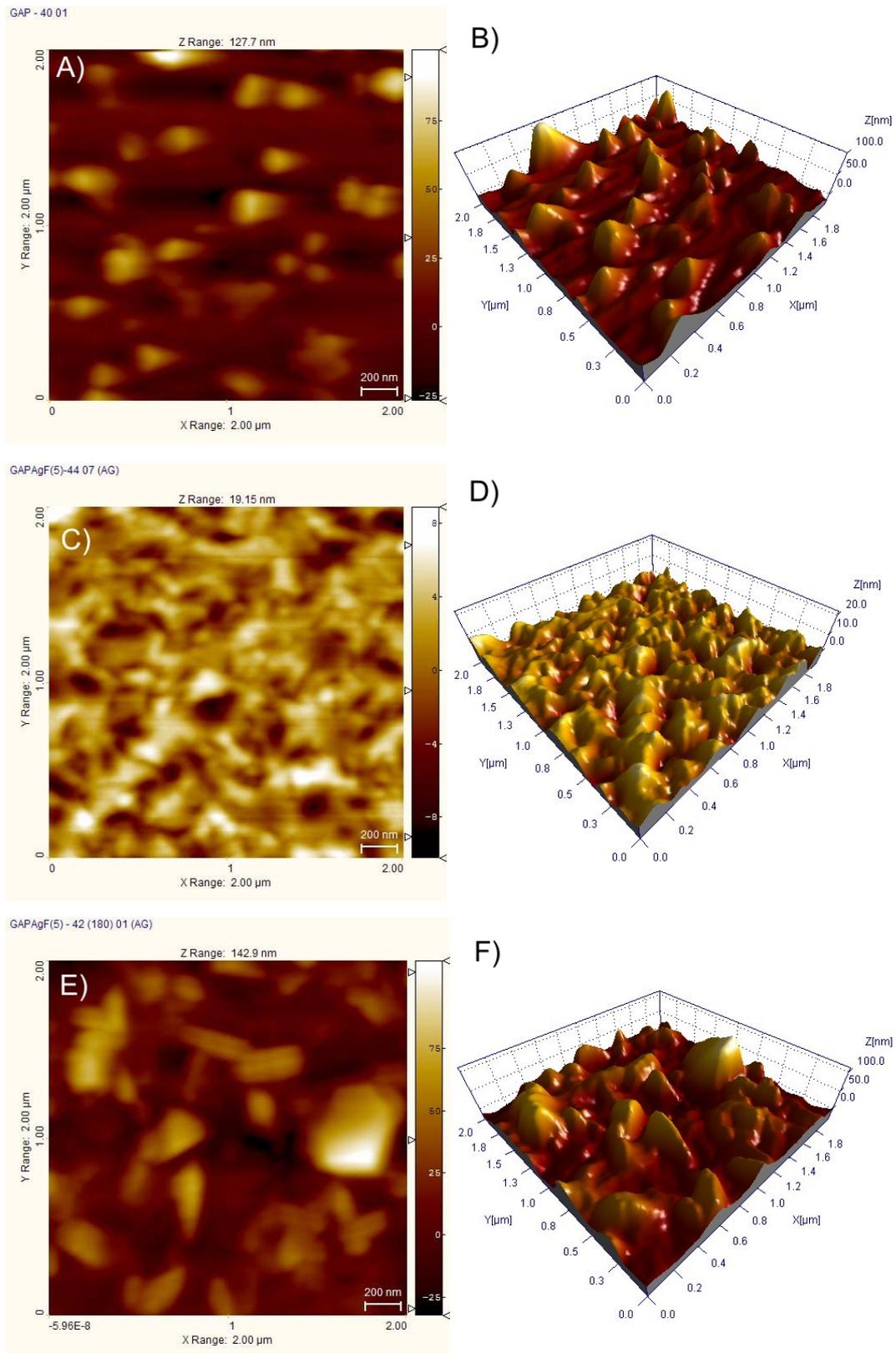


Figura 5.26: Imagens de AFM na superfície das amostras obtidas no modo dinâmico, com visualizações em 2D e 3D respectivamente em A) e B) amostra GAP-40, C) e D) amostra GAPAgF(5)-44, com 30 min de tratamento térmico, E) e F) amostra GAPAgF(5)-42, com 180 min de tratamento térmico.

Conforme listado na tabela 5.7, a amostra GAP-40 não possui prata, e as amostras seguintes, com 5 mol% de prata, foram submetidas a tratamentos térmicos em torno da T_g , de 30 minutos para a GAPAgF(5)-44, e 180 min. para a amostra GAPAgF(5)-42.

Pela Figura 5.26 podemos observar que existe uma mudança na morfologia da superfície da amostra, quando os íons de prata são adicionados na matriz. Os picos presentes nas imagens das Figuras 5.26A e 5.26B são atribuídos à cristalização superficial da matriz GAP-40 (sem prata), surgindo aleatoriamente na superfície da amostra. A Figura 5.27 mostra uma imagem de um cristalito da ordem de 100 nm na superfície desta amostra.

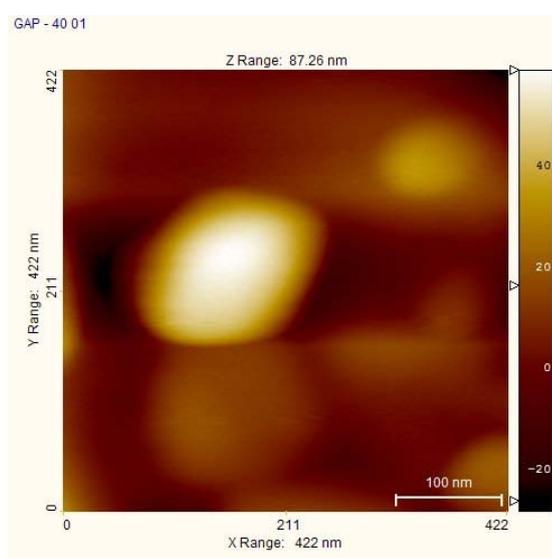


Figura 5.27: Visualização 2D detalhada de uma estrutura presente na matriz GAP-40.

Para a amostra GAPAgF(5)-44, com 30 min de tratamento térmico, o filme formado sobre a superfície não apresenta visualmente uma aparência metálica. As imagens de DFM (Figuras 5.26C e 5.26D) mostram estruturas com alguns nanômetros de altura (escala do eixo Z = 19 nm), sem formas definidas. A amostra GAPAgF(5)-42, com 180 min de tratamento térmico, apresenta a olho nu um filme com aparência metálica, e as estruturas formadas apresentam dimensões bem maiores, distribuídas de forma aleatória (Figuras 5.26C e 5.26D).

A Figura 5.28 mostra imagem de DFM para a amostra GAPAgF(5)-41 com 300 minutos de tratamento térmico.

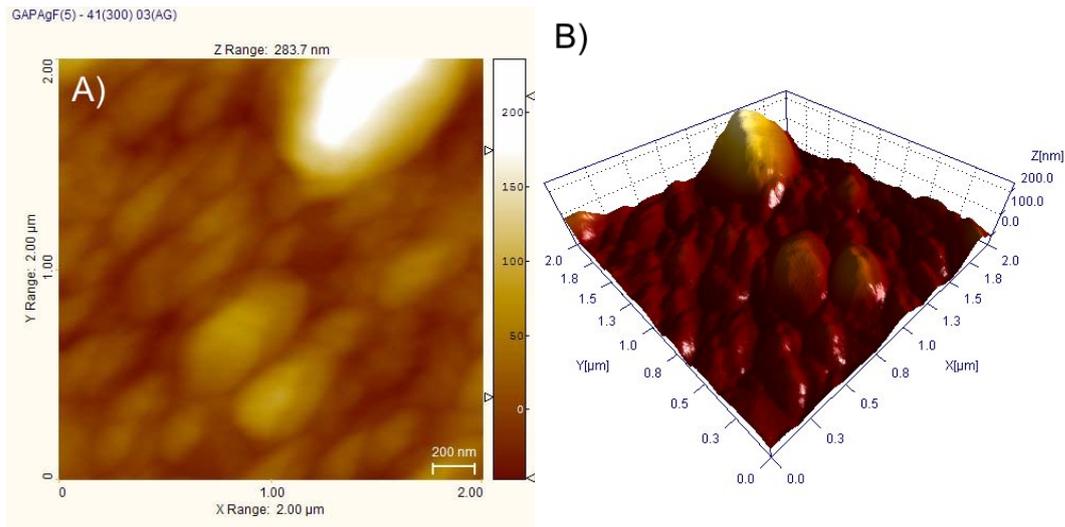


Figura 5.28: Imagem de AFM obtida no modo dinâmico para a amostra GAPAgF(5)-41 com 300 min. de tratamento A) visualização 2D; B) visualização 3D.

Com o aumento do tempo de tratamento térmico, as estruturas tendem a coalescer, formando um filme contínuo na superfície da amostra. O cálculo da rugosidade média (R_a) da superfície é afetado por estruturas com tamanhos fora da média na superfície, como pode ser observado na Figura 5.28.

A rugosidade média R_a é definida como sendo a média aritmética dos desvios do valor médio da altura (eixo Z), dado por:

$$\text{Eq.25} \quad R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - \langle Z \rangle| ,$$

em que $\langle Z \rangle$ é a média de Z. Com isso, os valores de R_a não devem ser usados quando existe a formação de estruturas de tamanhos muito diferentes da média, distribuídas de maneira não homogênea.

A Figura 5.29 mostra uma área maior ($6 \times 6 \mu\text{m}$) da superfície da amostra GAPAgF(5)-41 obtida por AFM no modo dinâmico. Pode ser observado nesta figura que a distribuição das estruturas maiores é aleatória, e que parecem ter outro tipo de origem que as estruturas com maior frequência de ocorrência. Quando as imagens são obtidas em áreas menores ($2 \times 2 \mu\text{m}$ ou $1 \times 1 \mu\text{m}$) podemos isolar uma dessas estruturas e ter a falsa impressão da superfície como um todo.

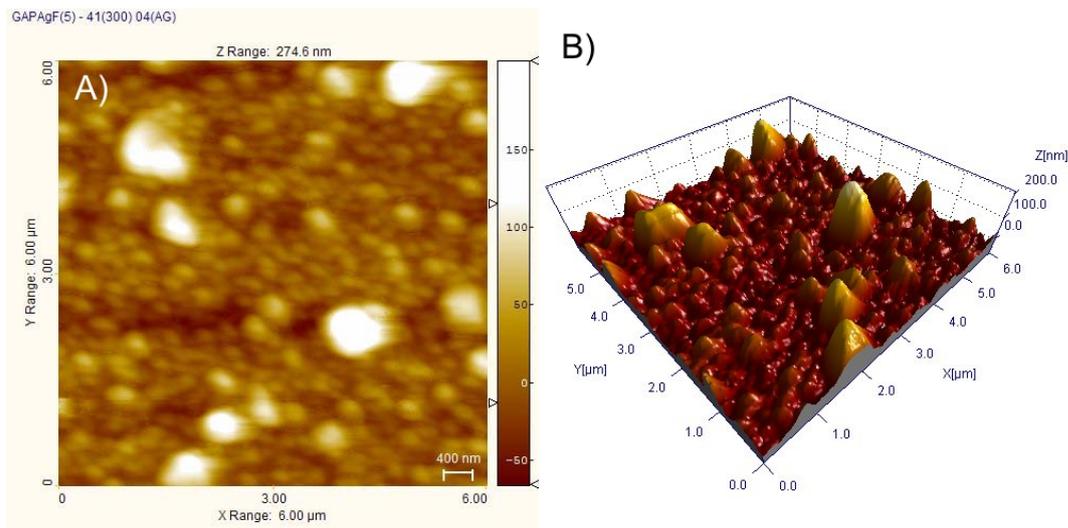


Figura 5.29: Imagens de DFM com Setpoint de 55% para a amostra GAPAgF(5)-41 com 300 min de tratamento térmico. A) visualização 2D, B) visualização 3D.

Cálculos envolvendo estas estruturas podem não representar exatamente a rugosidade da superfície da amostra, já que vai depender da extensão de área considerada. Para menores áreas há risco de estruturas localizadas influenciarem mais no valor médio calculado, podendo gerar valores de R_a mais altos. Mesmo uma imagem de $6 \times 6 \mu\text{m}$ (Fig. 5.29) corresponde a uma fração muito pequena da superfície total. Aliado a este problema, as amostras obtidas apresentam uma curvatura inerente ao seu meio de obtenção, devido à tensão superficial do fundido durante a solidificação, o que causa desvios no eixo-Z quando varremos o plano XY na realização das medidas. Essa curvatura pode ser corrigida em tempo real pelo próprio software de aquisição de imagem do equipamento de AFM, dentro de uma certa tolerância. No entanto, medidas em grandes áreas, como é de se esperar, sofrem uma distorção maior, devido ao deslocamento da ponta sobre a amostra curva.

A microscopia de força atômica também foi utilizada para estudar a morfologia do filme molecular depositado por termoevaporação sobre o substrato ativo. Para este objetivo, avaliamos as amostras sempre no modo dinâmico (DFM), evitando assim danificar o filme depositado pelo contato com o *tip*. A Figura 5.30 mostra a imagem do filme molecular depositado sobre a amostra GAPAg(5)-44, que foi previamente submetida a 30 minutos de tratamento térmico.

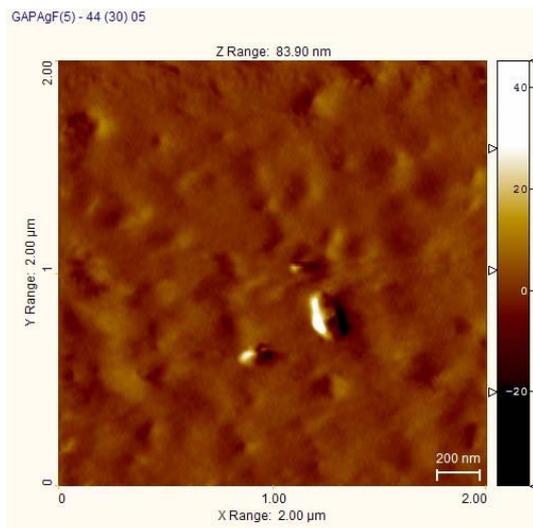
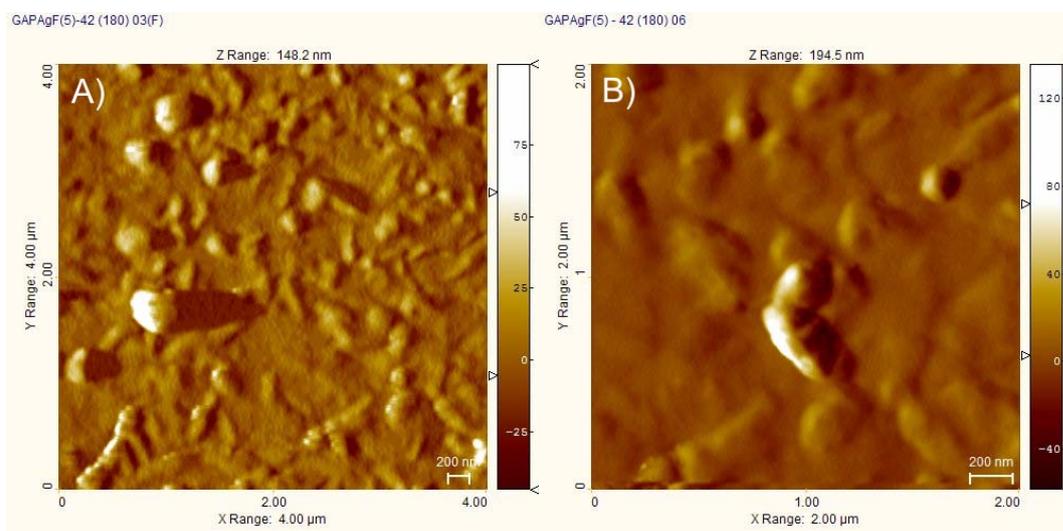


Figura 5.30: Imagem de DFM da superfície da amostra GAPAgF(5)-44 recoberta com um nanofilme molecular do complexo de 60 nm de espessura.

Como citado por Gameiro [50], filmes do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ com espessura da ordem de 60 nm apresentam-se bem lisos, numa deposição bastante homogênea, sendo observados aleatoriamente *clusters* do complexo sobre a superfície. Neste caso, o filme do complexo consegue recobrir as nanoestruturas metálicas, não sendo mais observada a mesma morfologia da Figura 5.26C.

Com o aumento do tempo de tratamento térmico, as nanoestruturas a superfície do substrato ativo aumentam em tamanho, e quando o filme molecular é depositado sobre esses substratos com maiores tempos de tratamento, não observamos a mesma morfologia lisa da Figura 5.30. A Figura 5.31 mostra as imagens de DFM do filme sobre as amostras com tempos de tratamento de 180 e 300 minutos.



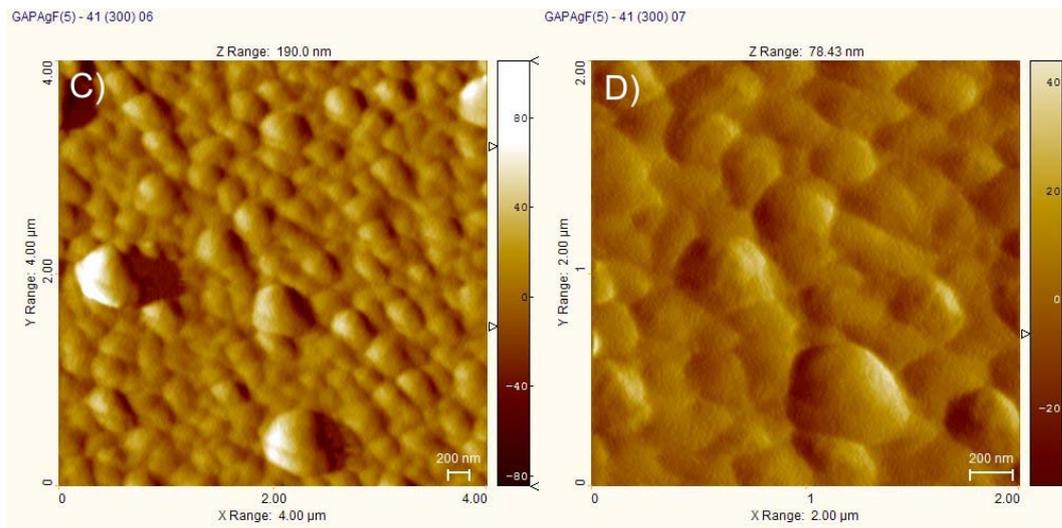


Figura 5.31: Imagens de DFM do filme do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ sobre A) e B) amostra GAPAgF(5) – 42 com 180 min de tratamento, com 4X4 μm e 2X2 μm respectivamente, e C) e D) amostra GAPAgF(5) – 41 com 300 min de tratamento, com 4X4 μm e 2X2 μm respectivamente.

A morfologia encontrada nas amostras com tempos de tratamento mais elevados muda consideravelmente. Podemos verificar essa informação quando inspecionamos as imagens da Figura 5.31, em que, mesmo após a deposição do filme do complexo de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$, a morfologia da amostra muda em função do tempo de tratamento térmico em que elas foram previamente submetidas. Enquanto que na amostra GAPAgF(5)-42, com 180 minutos de tratamento térmico, encontramos estruturas mais alongadas, na amostra GAPAgF(5)-41, com 300 minutos de tratamento, encontramos formas mais circulares, que podem ser comparadas com as encontradas nas imagens das figuras 5.26 e 5.28.

Essa diferença na morfologia parece ser decorrente unicamente do nanofilme metálico de prata, autoformado no substrato, já que, na figura 5.30, com 30 minutos de tratamento térmico do substrato, as nanoestruturas metálicas são menores, e o filme molecular apresenta-se bastante liso e homogêneo, recobrando essas nanoestruturas formadas no substrato.

5.6. Microscopia de Força Atômica (AFM): Análise do sistema GAPAgO

O sistema GAPAgF já havia sido estudado morfologicamente por Pedrosa [6], e no presente trabalho, o estudo foi centrado na morfologia do filme metálico de prata

autoformado no sistema GAPAgO em função do tempo de tratamento térmico que esses substratos ativos foram previamente submetidos.

O sistema GAPAgO foi obtido pela primeira vez no presente trabalho, não havendo assim qualquer estudo prévio sobre o mesmo, e os resultados seguintes mostram diversas imagens obtidas por AFM que nos permitirão avaliar morfológicamente o comportamento deste sistema.

Partindo da observação experimental de que o crescimento das nanoestruturas metálicas para o sistema GAPAgO é consideravelmente mais rápido que no sistema GAPAgF, os tempos de tratamento foram mudados, para tornar possível o estudo do crescimento destas nanopartículas antes da formação de um filme contínuo espesso.

O intuito inicial da troca dos reagentes à base de fluoretos pelos respectivos óxidos era de se investigar o papel do flúor no mecanismo de redução da prata na formação do filme metálico nanoestruturado. No entanto, foi observada uma velocidade de crescimento do filme muito superior à observada para o sistema GAPAgF, despertando o interesse também em outro projeto do Grupo com a Agência Espacial Brasileira (AEB), em que o tempo de obtenção do filme era um fator limitante nos experimentos realizados em plataformas embarcadas em foguetes para vôo suborbital, para estudo da formação dos nanofilmes em ambiente de microgravidade [6].

Inicialmente a quantidade de prata (5 mol% de íons Ag^+) foi mantida nas amostras produzidas. Observou-se a formação de cristalização não-homogênea, caracterizada por pequenas manchas brancas na superfície das amostras. Foi preparada uma amostra de referência sem prata, somente composta com óxidos, não sendo observada a cristalização não-homogênea. Diante disto, reduziu-se a concentração de prata para 3 mol%, acreditando-se que a cristalização não-homogênea fosse decorrente da quantidade de prata presente na matriz. Obteve-se uma série de amostras com 5 mol% de íons Ag^+ . No entanto, todas elas apresentaram cristalização não-homogênea. As amostras utilizadas neste estudo estão sumarizadas na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Composição nominal das amostras selecionadas para o sistema GAPAgO

Amostra	Concentração (mol%)				Ag^+ (mol%)	Tempo de Tratamento (min.)
	PbO	GeO ₂	Al ₂ O ₃	Ag ₂ O		
GAP-55	64,67	32,33	3	0	0	0
GAPAgO(1.5)- 58	63,67	31,83	3	1,5	3	2
GAPAgO(1.5)- 59	63,67	31,83	3	1,5	3	8
GAPAgO(1.5)- 56	63,67	31,83	3	1,5	3	12

A obtenção das imagens por DFM nas amostras compostas unicamente por óxidos e que possuem como precursor o Ag_2O é extremamente difícil. A aproximação da ponta (*tip*) acontece normalmente. No entanto, durante a obtenção da imagem, há perda súbita de “contato” com muita frequência, independente do modo de aquisição. Foi observado que a perda de contato estava associada à presença da prata na composição das amostras deste sistema. A figura 5.32 mostra as imagens obtidas nos modos DFM e contato para a amostra sem prata GAP-55.

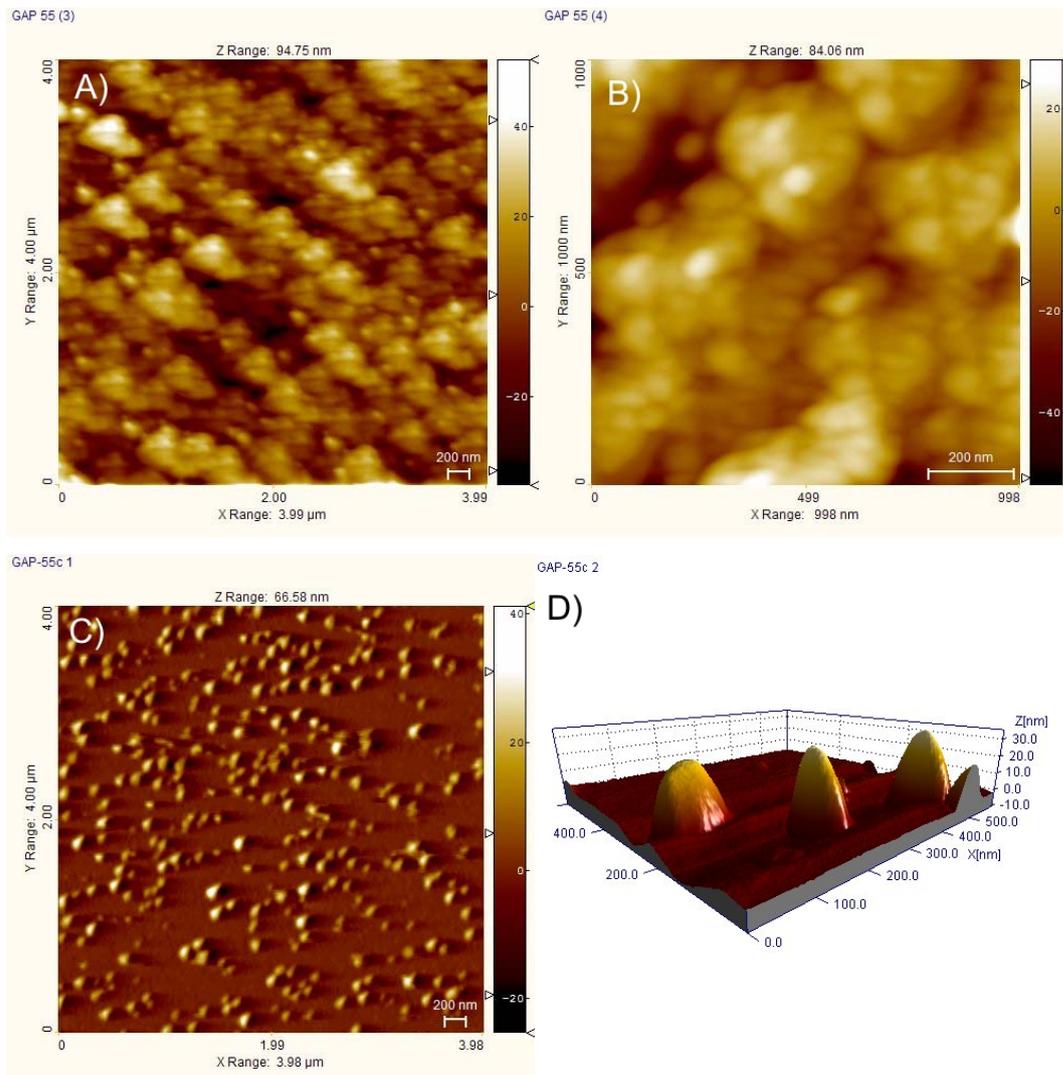


Figura 5.32: Imagens obtidas para a amostra GAP-55, **A)** 4x4 μm e **B)** 1x1 μm com *set point* 55% no modo DFM. **C)** e **D)** no modo Contato, com força constante de 25nN entre o *tip* e a amostra. Em destaque, em **D)** a visualização em 3D de quatro nanocristalitos formados na superfície do vidro.

Podemos observar a morfologia da amostra GAP-55, formada por nanocristalitos resultantes da desvitrificação da amostra, e distribuídos de forma aleatória sobre sua superfície. Na Figura 5.32D as nanoestruturas possuem alturas da ordem de 10 a 30 nm, com erro de 2,8 nm.

Conforme foi mencionado, as imagens para o sistema GAPAgO não foram obtidas com boa qualidade no modo DFM. A mesma dificuldade já foi encontrada em nosso grupo na análise da série BAPA (composta de óxidos de boro, prata, chumbo e alumínio), em que, provavelmente devido a influência de eletricidade estática na superfície das amostras, não é possível a aproximação correta do *tip* e a obtenção de imagens. Neste último sistema, nenhum dos modos DFM, contraste de fase ou contato obteve sucesso.

Para o presente sistema, GAPAgO, imagens por contraste de fase foram obtidas, no entanto com ruídos. A Figura 5.33 mostra uma imagem obtida por contraste de fase para a superfície da amostra GAPAgO(1.5)-59 antes do seu tratamento térmico, apresentando muitos artefatos que impedem sua correta visualização.

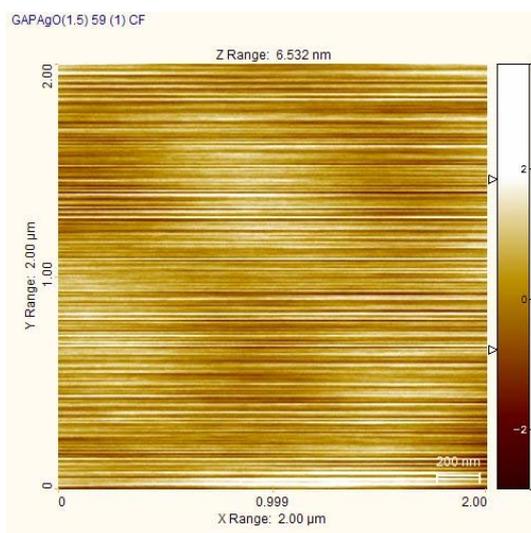


Figura 5.33: Imagem obtida pelo método de contraste de fase, da superfície da amostra GAPAgO(1.5)-59 antes do tratamento térmico.

As imagens foram repetidas várias vezes em amostras diferentes, mas com mesma composição, no entanto, as imagens também não puderam ser obtidas corretamente.

A Figura 5.33 mostra, no entanto, uma superfície com pouco contraste de fase, como pode ser observado pela escala no eixo-Z. Isto pode indicar uma homogeneidade composicional da superfície do material, já que a imagem foi obtida por contraste de fase, em que a fase da oscilação imposta ao *cantilever* é associada a mudanças na interação da ponta (*tip*) com a amostra, interação esta afetada pela composição local.

Como a obtenção das imagens com as pontas de não-contato não foram satisfatórias, realizou-se a troca da ponta para uma avaliação pelo modo de contato.

As amostras do sistema GAPAgO foram todas analisadas no modo de contato, antes e depois do tratamento térmico. O sistema GAPAgO na composição estudada apresenta a formação de ilhas de cristalização na superfície, observadas ao acaso, em algumas amostras em maior quantidade. Não se observou a cristalização interna da amostra. A Figura 5.34 mostra uma imagem obtida no modo de contato com o microscópio de grandes áreas EasyScan-57, na interface entre as duas fases, e os respectivos perfis de curvas traçados.

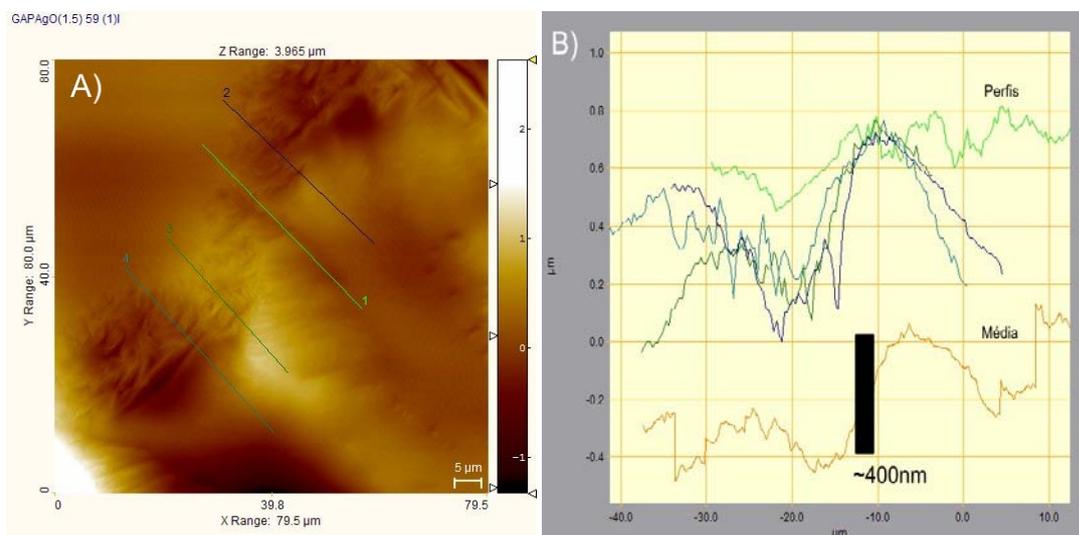


Figura 5.34: A) AFM no modo de contato com força constante de 24.2nN na interface entre a fase cristalina e superfície do vidro B) Perfis das curvas traçadas, indicadas em A), e a média com a altura do desnível no perfil destacada na escala da barra preta (400 nm).

Pode ser observada na figura 5.34 uma diferença acentuada de altura na interface. Os perfis marcados na Figura 5.34A estão traçados na Figura 5.34B, e indicam em média, aproximadamente 400 nm de altura do desnível de altura na interface.

Tratamentos térmicos foram realizados por 2, 8 e 12 minutos na temperatura de transição vítrea T_g (Tabela 5.2) das amostras contendo 3 mol% de Ag^+ , em um forno resistivo sob atmosfera ambiente.

A Figura 5.35 mostra imagens de AFM no modo contato para a amostra GAPAgO(1.5)-58, que foi submetida a 2 minutos de tratamento térmico.

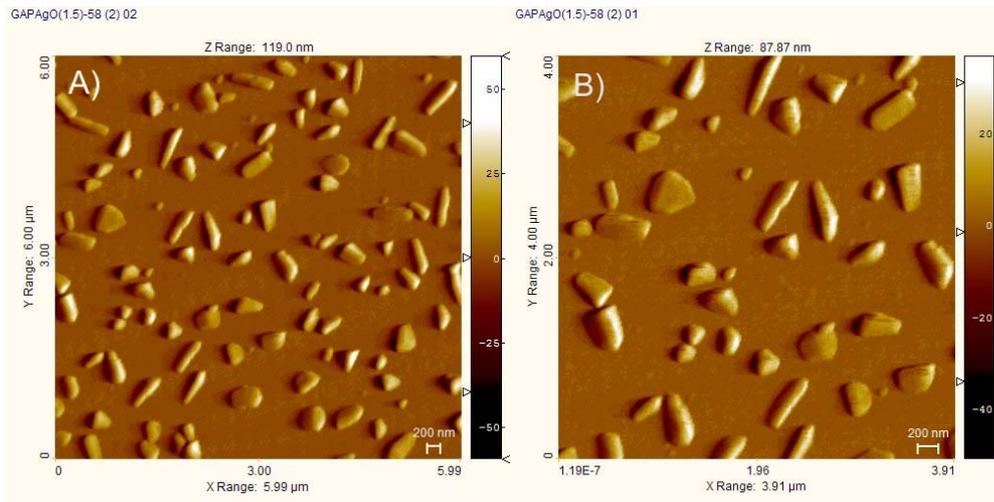


Figura 5.34: Imagens obtidas por AFM no modo de contato, da superfície da amostra GAPAgO(1.5)-58 com 2 minutos de tratamento térmico na sua T_g .

Observa-se a cristalização superficial da amostra em várias formas preferenciais, em que podemos destacar estruturas alongadas e piramidais. A amostra GAPAgO(1.5)-59, que foi submetida a 8 minutos de tratamento térmico, apresenta as mesmas estruturas sobre sua superfície (Figura 5.35).

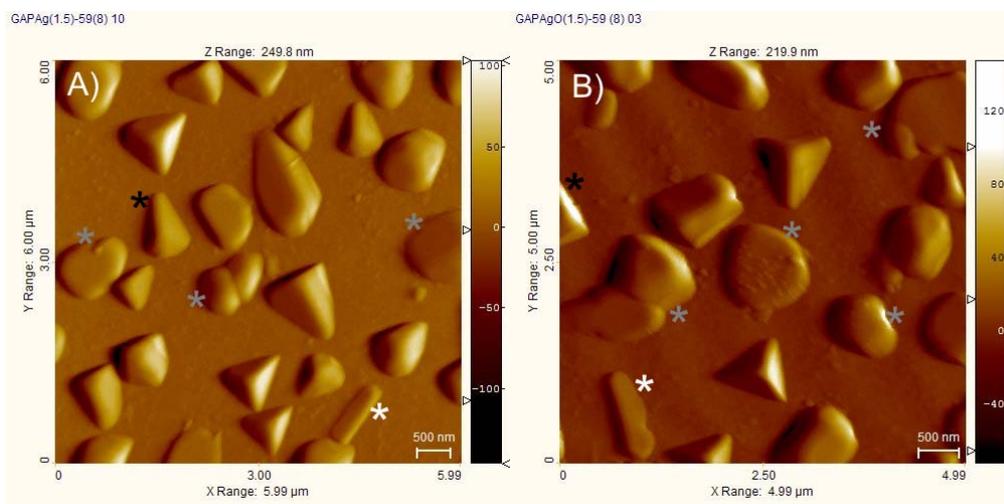


Figura 5.35: Imagens da amostra GAPAgO(1.5)-59 (8 minutos de tratamento térmico) obtidas por AFM no modo de contato com força de 25.6 nN. A) 6x6 μm e B) 5x5 μm , destacando-se diversas geometrias.

As estruturas observadas na Figura 5.34 (amostra com 2 minutos de tratamento térmico) estão bem mais definidas na Figura 5.35 (amostra com 8 minutos de tratamento térmico). Essas últimas incluem estruturas piramidais “alongadas” (asteriscos preto), e estruturas com formas não definidas com tendências à formação de

geometrias mais definidas como as piramidais (asteriscos branco) e estruturas com nenhuma aparente relação com as demais geometrias definidas (asteriscos cinza).

A amostra GAPAgO(1.5)-56, com 12 minutos de tratamento térmico, apresentou um comportamento morfológico diferente das demais amostras. Foram obtidas imagens em várias áreas e dimensões na superfície da amostra, para garantir que não se tratava de um processo local. A Figura 5.36 mostra as imagens obtidas.

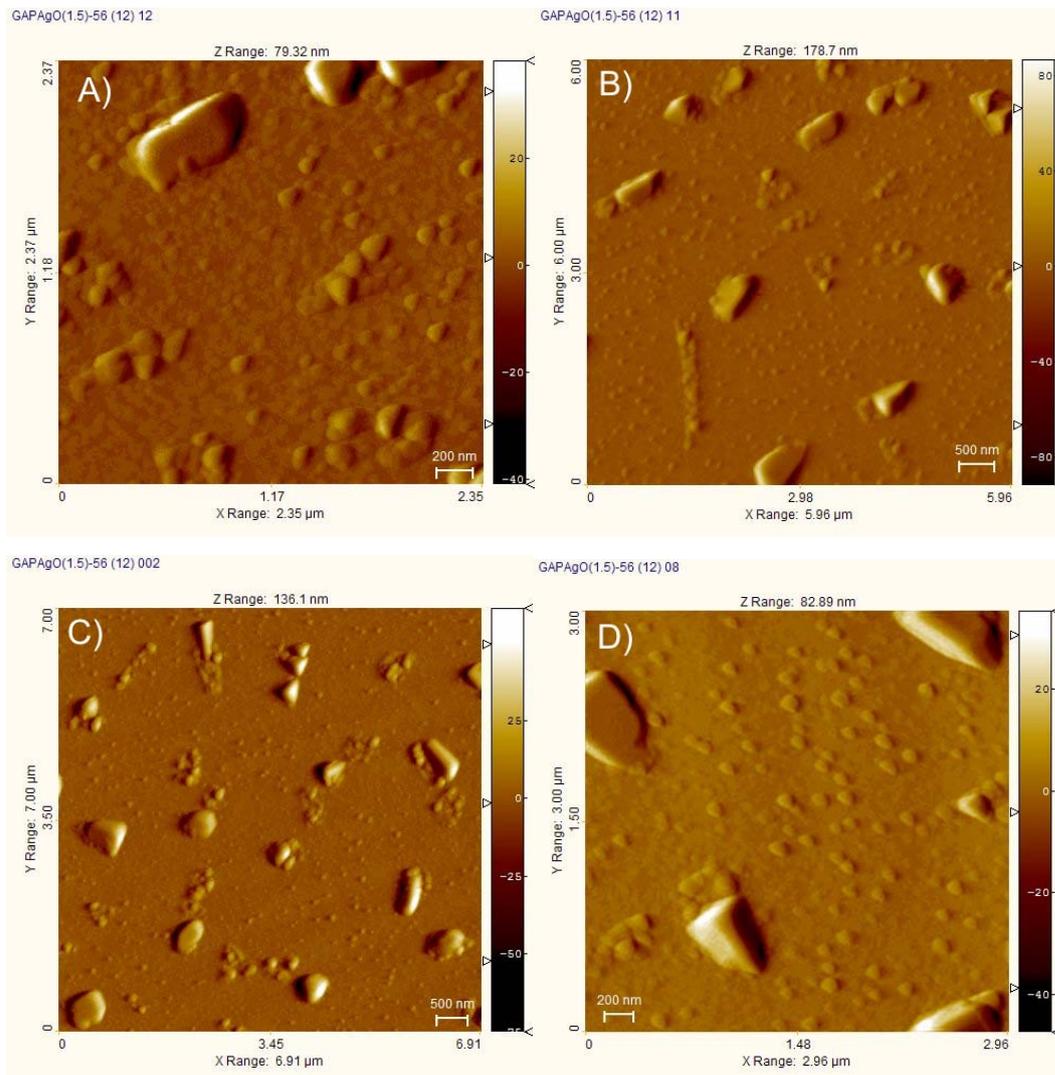


Figura 5.36: Imagens de AFM obtidas no modo de contato, com força de interação de 26.5 nN sobre a superfície da amostra GAPAgO(1.5)-56, com tempo de tratamento de 12 minutos em várias áreas e dimensões sobre a amostra.

As geometrias observadas na superfície da amostra GAPAgO(1.5)-56, tratada termicamente por 12 minutos, não possuem definição como as apresentadas na amostra tratada por 8 minutos.

Comportamentos não-lineares de algumas propriedades analisadas em função do tempo de tratamento térmico já foram observadas no sistema GAPAgF. Através de medidas de rugosidade linear, obteve-se um máximo de rugosidade em função do tempo de tratamento térmico, seguido de um inesperado decréscimo no valor da mesma [6].

Efeitos da cristalização não-homogênea sobre a superfície podem também causar diferenças nas propriedades da amostra, pois podem levar a gradientes de concentração sobre a superfície da mesma.

Para se avaliar influência do agente precursor do íon Ag^+ , foi preparada a série GAPAgO, obtida substituindo-se o precursor do íon Ag^+ de AgF para Ag_2O no sistema GAPAgF, conforme mostrado na tabela 5.8.

Tabela 5.8: Composição nominal das amostras selecionadas para avaliar a influência do agente precursor do íon Ag^+ .

Amostra	Concentração (mol%)				Ag^+ (mol%)	Tempo de Tratamento (min)
	PbF_2	GeO_2	Al_2O_3	Ag_2O		
GAPAgO(2.5)-34	63,00	31,50	3	2,5	5	60
GAPAgO(2.5)-35	63,00	31,50	3	2,5	5	120
GAPAgO(2.5)-37	63,00	31,50	3	2,5	5	180

Não se observou a formação de um filme com aparência metálica. A Figura 5.37 mostra imagens de AFM obtidas no modo de contato, para a amostra GAPAgO(2.5)-34 que foi submetida a 60 minutos de tratamento térmico.

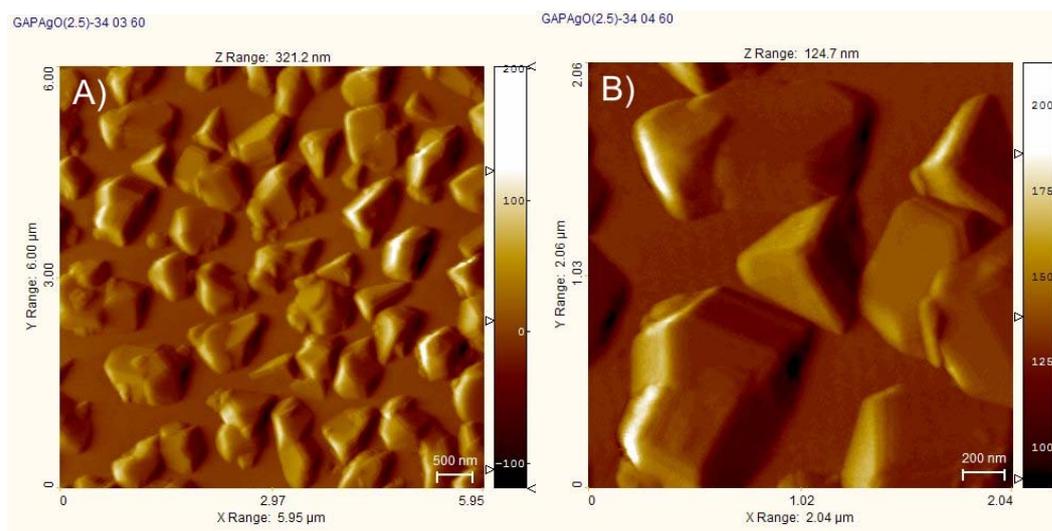


Figura 5.37: Imagens de AFM obtidas no modo de contato com 26,5 nN de força de interação sobre a amostra GAPAgO(2.5)-34, com tempo de tratamento de 60 minutos A) 6x6 μm , B) 2x2 μm .

Podemos observar na figura 5.37 a formação de estruturas piramidais idênticas às observadas na figura 5.35. No entanto, as demais estruturas não parecem ter correlação com as observadas nesta figura. Por outro lado, arestas bem definidas são observadas em todas as estruturas da Figura 5.37.

Aumentando-se o tempo de tratamento térmico da amostra GAPAgO-35 de 60 min para 120 min, observa-se estruturas com a mesma geometria apresentada na figura 5.37, no entanto, com dimensões maiores, conforme mostrado na figura 5.38.

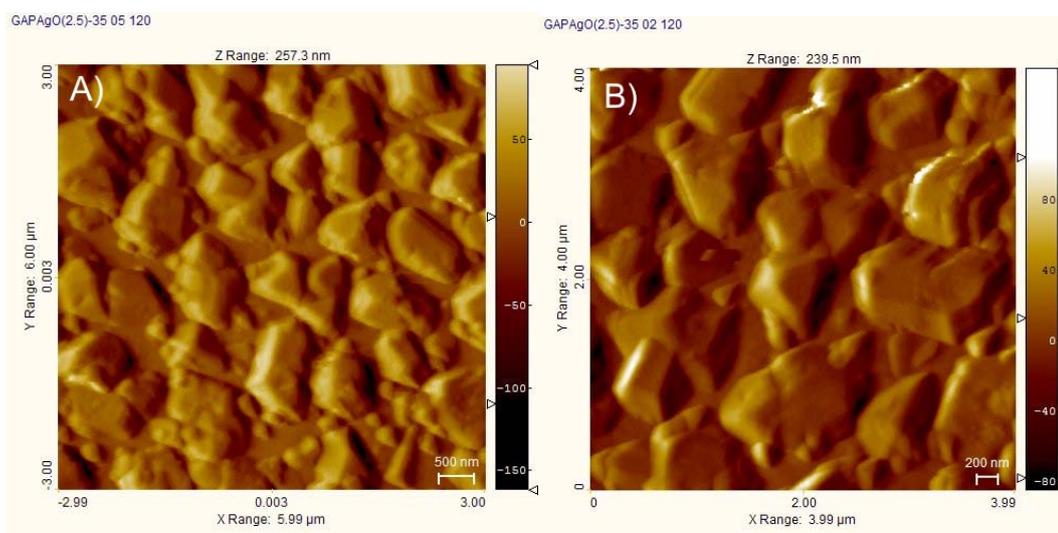


Figura 5.38: AFM da superfície da amostra GAPAgO(2.5)-35, submetida a 120 minutos de tratamento térmico.

Com o aumento do tempo de tratamento térmico, as estruturas começam a apresentar formas menos definidas. Para 180 min de tratamento térmico, a superfície da amostra GAPAgO(2.5)-37 assemelha-se a ilhas, com estruturas pouco definidas com relação às anteriores. A Figura 5.39 mostra as imagens obtidas.

A formação de nanoestruturas sobre a superfície do sistema GAPAgF, foi atribuído por Pedrosa [6] à redução do íon Ag^+ para seu estado de oxidação zero, explicando a aparência metálica do filme nanoestruturado formado. Essa afirmação é também sustentada pelas análises de XPS realizadas. A aparência opaca, no lugar do brilho metálico nos filmes observados nas amostras contendo 3 mol% de Ag^+ é, em princípio, atribuída à formação de óxido de prata.

Para se avaliar este efeito, foi preparada uma série de amostras com 5 mol% de íons Ag^+ (Tabela 5.9). Essas amostras apresentaram, da mesma forma que as amostras contendo 3 mol%, a formação de ilhas de cristalização não homogênea. Os tratamentos foram realizadas na T_g da amostra, mas em atmosfera de N_2 em um forno resistivo.

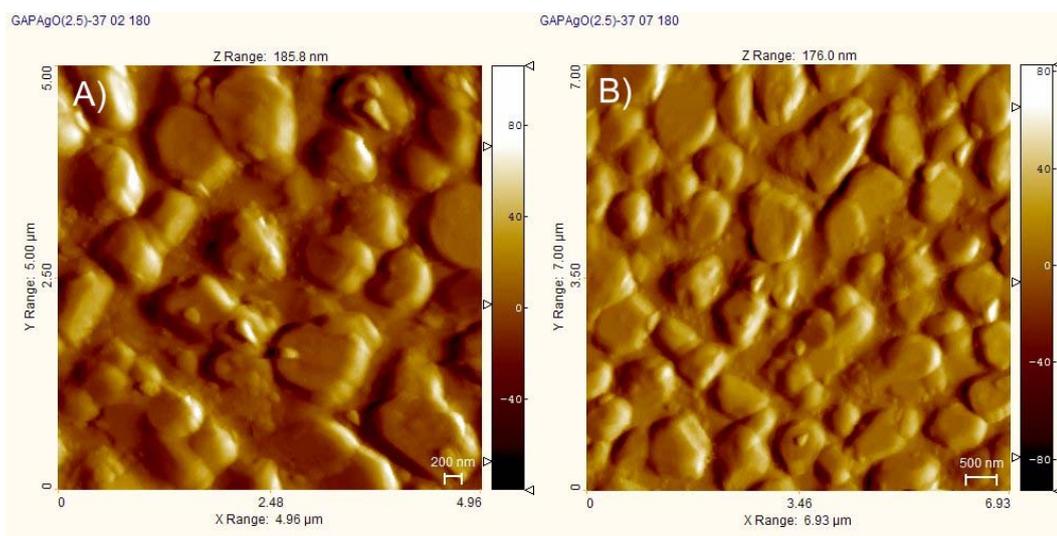


Figura 5.39: AFM da superfície da amostra GAPAgO(2.5)-37, submetida a 180 minutos de tratamento térmico.

Tabela 5.10: Composição nominal das amostras selecionadas para avaliar influência da atmosfera de tratamento térmico (atmosfera de N₂).

Amostra	Concentração em mol%				Ag ⁺ (mol%)	Tempo de Tratamento sob N ₂ (min)
	PbF ₂	GeO ₂	Al ₂ O ₃	Ag ₂ O		
GAPAgO(2.5)-62	63,00	31,50	3	2,5	5	0
GAPAgO(2.5)-64	63,00	31,50	3	2,5	5	2
GAPAgO(2.5)-63	63,00	31,50	3	2,5	5	5
GAPAgO(2.5)-61	63,00	31,50	3	2,5	5	8

Amostras com 5 mol% de Ag⁺ apresentaram o mesmo comportamento na obtenção das imagens por AFM. A Figura 5.40 mostra a imagem obtida por AFM da amostra sem tratamento térmico, e fotografias das amostras tratadas por 0, 2, 5 e 8 minutos.

A morfologia da amostra é semelhante às amostras contendo 3 mol% de íons Ag⁺, não sendo observadas estruturas aparentes.

As listras observadas na imagem da Figura 5.40 são artefatos que podem ocorrer durante a obtenção das imagens em baixa escala no eixo-Z. As estruturas observadas na Figura 5.40 não se reproduzirão em outras regiões da amostra, e devem ser decorrentes de imperfeições na amostra ou provenientes de alguma impureza que resistiu ao jato de N₂ de baixo fluxo, que é utilizado na limpeza da superfície.

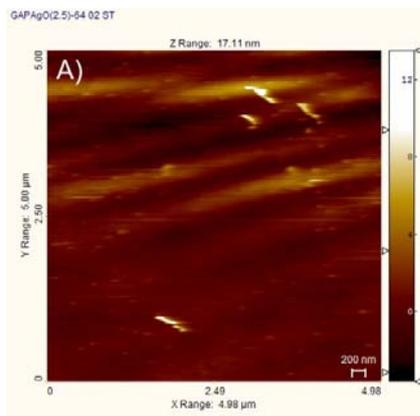


Figura 5.40: A) Imagem de AFM obtida sobre a superfície da amostra GAPAgO(2.5)-62 sem tratamento térmico. B) Fotografia das amostras tratadas termicamente por 0, 2, 5 e 8 minutos na T_g .

A Figura 5.41 mostra imagens de AFM da superfície da amostra GAPAgO(2.5)-64, tratada termicamente durante dois minutos na T_g , em atmosfera de N_2 .

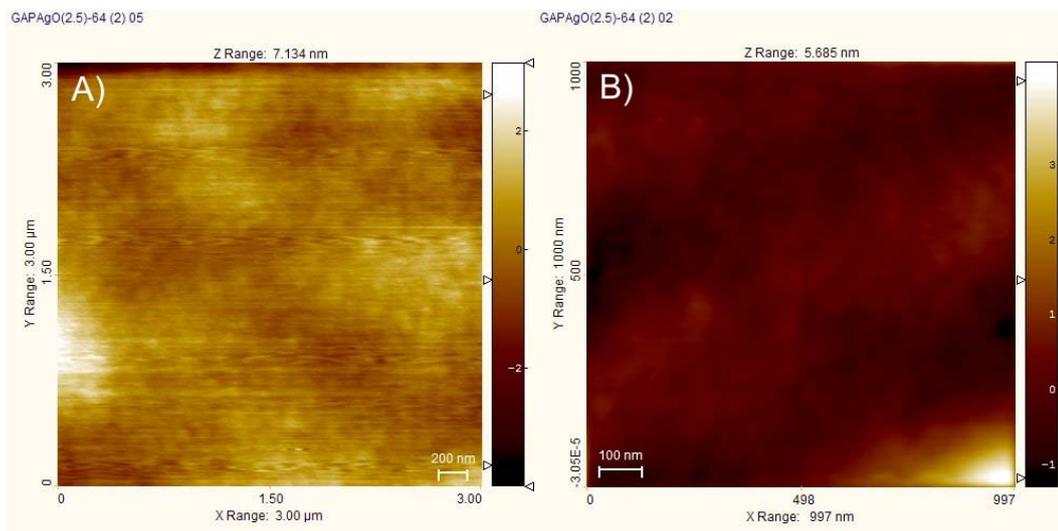


Figura 5.41: Imagem de AFM obtida no modo contato sobre a superfície da amostra GAPAgO(2.5)-64 com 2 min de tratamento térmico sob atmosfera de N_2 .

A amostra GAPAgO (2.5)-64 apresenta uma mudança de coloração com apenas 2 min de tratamento térmico em atmosfera de N_2 , no entanto, por AFM não é possível observar estruturas na sua superfície, mesmo quando áreas maiores são analisadas (3X3 μm , figura 5.41A), o filme apresenta-se bastante liso ($Z = 7$ nm).

As amostras tratadas termicamente por tempos mais longos (5 e 8 minutos) apresentam uma forte mudança na aparência. Pela imagem da Figura 5.42 podemos verificar o aparecimento de nanopartículas sobre a superfície da amostra, coincidindo com a mudança macroscópica na aparência da mesma, mostrada na Figura 5.40B, em que a amostra GAPAgO(2.5)-63 em 5 minutos apresenta uma aspecto metálico.

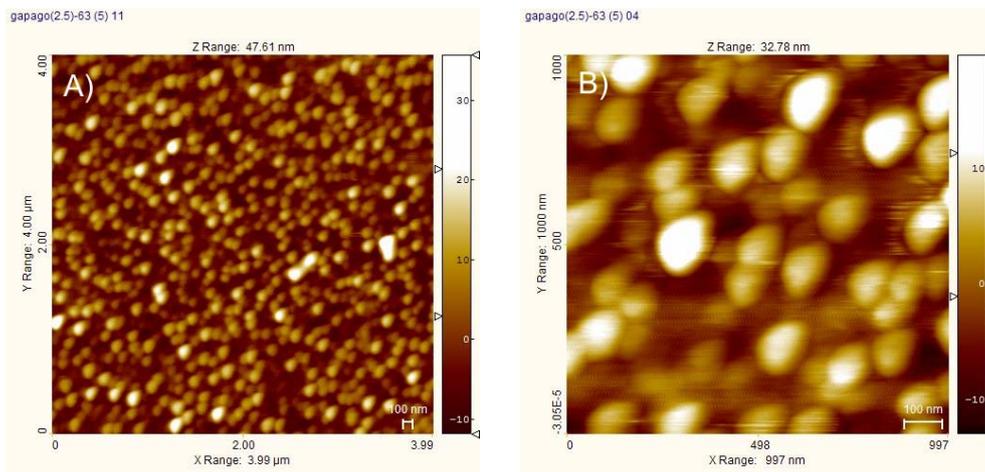


Figura 5.42: Imagens de AFM obtidas no modo contato sobre a superfície da amostra GAPAgO(2.5)-63 com tratamento térmico por 5 minutos em atmosfera de nitrogênio.

Há formação de algumas nanopartículas com tamanhos maiores, distribuídas aleatoriamente sobre a superfície da amostra. As nanopartículas menores estão em geral separadas uma das outras (Figura 5.42A). A Figura 5.43 mostra as imagens obtidas sobre a superfície da amostra da GAPAgO(2.5)-61, tratada termicamente por 8 minutos em atmosfera de N_2 .

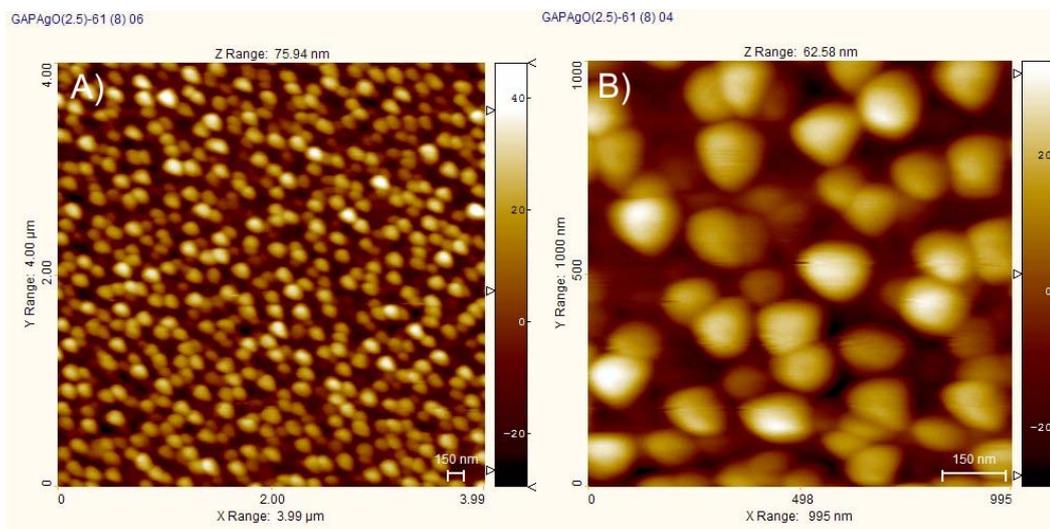


Figura 5.43: Imagens de AFM obtidas no modo contato, da superfície da amostra GAPAgO(2.5)-61 com tratamento térmico por 8 minutos em atmosfera de nitrogênio.

As nanopartículas formadas na superfície da amostra GAPAgO(2.5)-61 estão mais próximas se comparadas com as nanopartículas formadas na amostra GAPAgO(2.5)-63, com mais tempo de tratamento térmico, levando a um aumento no seu tamanho.

Existe a formação de algumas nanopartículas maiores, como observado para a amostra da Figura 5.42, com o aumento do tempo de tratamento térmico.

Associada à diferença do modo de obtenção do filme nanoestruturado entre os sistemas GAPAgF e GAPAgO, sendo o primeiro realizado em atmosfera ambiente e o outro em atmosfera de nitrogênio, foram observadas diferenças morfológicas envolvendo o tamanho das nanoestruturas. A matriz GAPAgF apresenta uma formação mais desordenada das estruturas sobre a superfície, enquanto a matriz GAPAgO apresenta uma formação mais homogênea. Tempos de tratamentos longos levam a coalescência das estruturas, sendo observado em ambos os sistemas, gerando assim a formação de um filme contínuo sobre a superfície.

5.7. Difração de Raios-X de Pó

Com o objetivo de verificar se o processo de formação dos filmes de prata nanoestruturados na superfície das amostras ocasiona o surgimento de algum tipo de fase cristalina resultado da desvitrificação das amostras vítreas do sistema GAPAgO, a análise de difração de raios-X foi realizada com as amostras sem prata e com 3 e 5 mol% de íons Ag^+ , antes e depois destas serem submetidas ao processo de formação do filme de prata em suas superfícies.

Como mencionado anteriormente, a substituição do íon fluoreto pelo oxigênio foi realizada inicialmente para avaliar seu papel no mecanismo de redução da prata, iniciando o processo de autoformação da nanoestrutura, conforme anteriormente proposto. Constatou-se a formação do nanofilme mesmo na ausência de F^- , e com maior eficiência. Além disso, a substituição do íon F^- simplificaria o sistema para facilitar simulações computacionais mais próximas do experimento. Com o objetivo de se simplificar ainda mais a composição do sistema com relação ao número de tipos de íons presentes, o íon Al^{3+} foi retirado, para estudo da microestrutura do material sem este íon. A Figura 5.44 mostra o difratograma de raios-X da amostra GPAgO(2,5)-48, sem alumínio.

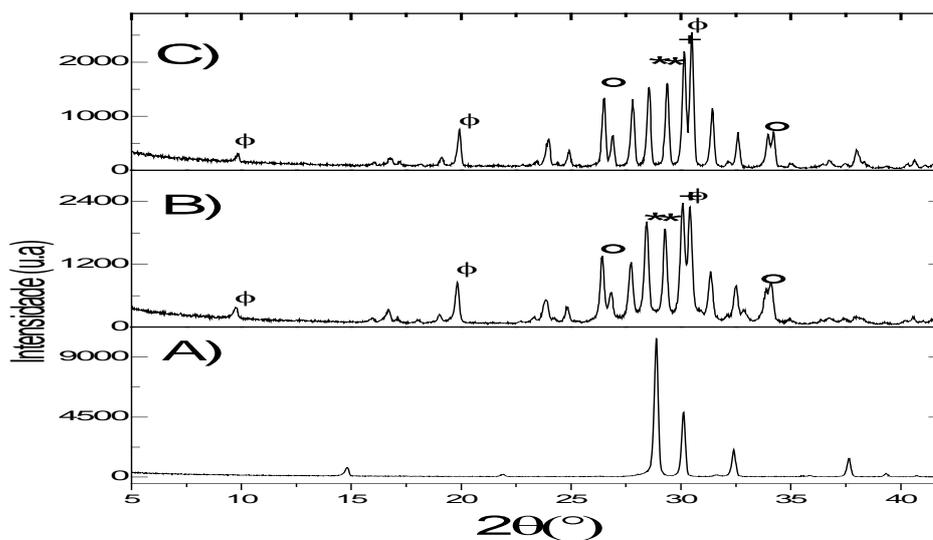


Figura 5.44: Difratomogramas de raios-X de pó A) Padrão de óxido de chumbo usado na síntese das amostras. B) para a amostra GPAG₀(2.5)-48 sem a adição de Al₂O₃ e sem tratamento C) amostra tratada em T_{c2} (515°C) por 3 horas, para o crescimento da fase observada na curva de DTA da Figura 5.5., (*) referente a Pb₃GeO₅ (JCPDS: 29-0770), (+) referente ao PbO (JCPDS: 65-1471), (°) referente ao Pb₃O₄ (JCPDS: 41-1439), (Φ) referente ao Pb₅Ge₃O₁₁ (JCPDS: 24-0576).

Podemos verificar que a amostra GPAG₀(2.5)-48 sem alumínio apresenta-se praticamente totalmente cristalizada, antes mesmo do tratamento térmico, mostrando a importância do íon Al³⁺ como cátion estabilizador da rede vítrea. Após 3 horas de tratamento térmico, observa-se a conclusão da cristalização total, que pode ser verificada pela melhor definição dos picos. Dois picos referentes ao Pb₃O₄ (JCPDS: 41-1439) podem ser observados no difratograma da Figura 5.44. O Pb₃O₄ é um óxido misto 2PbO.PbO₂, e a presença deste óxido indica uma oxidação do íon Pb²⁺, usado inicialmente na formação do vidro. São citados na literatura processos de dissociação dos óxidos derivados do íon chumbo: o PbO₂, em torno de 290°C é convertido a Pb₃O₄, e este por sua vez é convertido a PbO em torno de 550°C [62]. Tratamentos entre 290°C e 550°C favorecem a formação do Pb₃O₄.

A Figura 5.45 mostra os difratogramas da amostra GAP-51, sem a adição de íons prata.

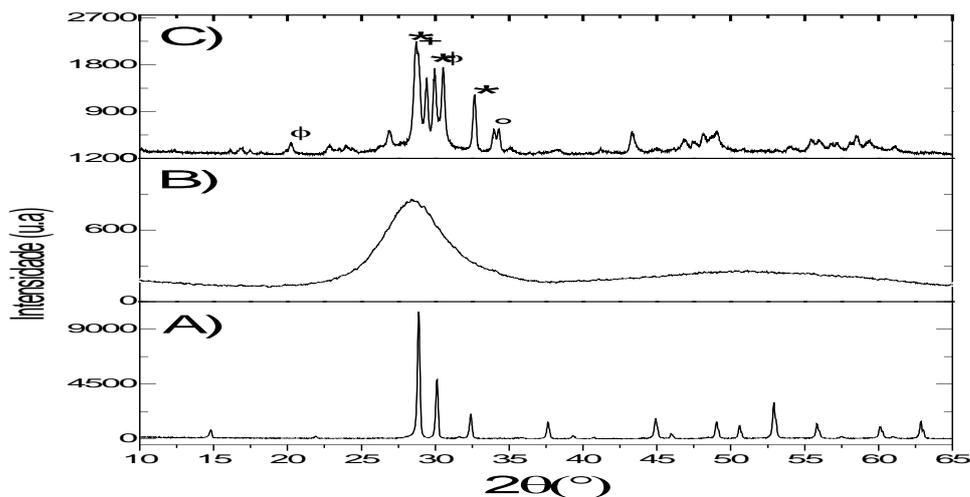


Figura 5.45: Difratogramas de pó A) Padrão de óxido de chumbo usado na síntese das amostras. B) para a amostra GAP-51 sem a adição de prata, e sem tratamento C) amostra tratada em T_{c1} ($\sim 390^{\circ}\text{C}$) por 3 horas, para o crescimento da fase observada na curva de DTA da Figura 5.7. (*) referente ao Pb_3GeO_5 (JCPDS: 29-0770), (+) referente ao PbO (JCPDS: 65-1471).

O íon Al^{3+} apresenta um importante papel estabilizador para a formação do vidro. A Figura 5.45B mostra difratograma para a amostra GAP-51 com alumínio e sem tratamento térmico, em que se observa a banda larga característica de sistemas vítreos, associada apenas à ordem local no vidro, indicando ausência de fases cristalinas. O pico de maior intensidade pela análise das fichas do JCPDS pode ser atribuído em conjunto ao PbO , no entanto, a atribuição de picos em regiões com grande quantidade de picos presentes não pode ser feita com segurança.

As análises obtidas por Pedrosa [6] confirmam um processo de redução, nucleação e migração para a superfície de nanopartículas de prata na formação do filme nanoestruturado, e as análises de XPS indicam a formação de nanopartículas metálicas sobre a superfície do substrato. No entanto, não foi possível pelas análises realizadas por Pedrosa [6] confirmar a cristalinidade da prata. Com esse objetivo, foram realizadas análises no sistema GAPAgO com tratamento térmico sob atmosfera de N_2 . A figura 5.46 mostra os difratogramas realizados na amostra $\text{GAPAgO}(2.5)\text{-53}$, que teve as nanopartículas crescidas no pó (tratada termicamente após pulverizada) para aumentar superfície, e conseqüentemente a quantidade de prata obtida. Os tratamentos térmicos no pó foram realizados na temperatura de transição vítrea (T_g).

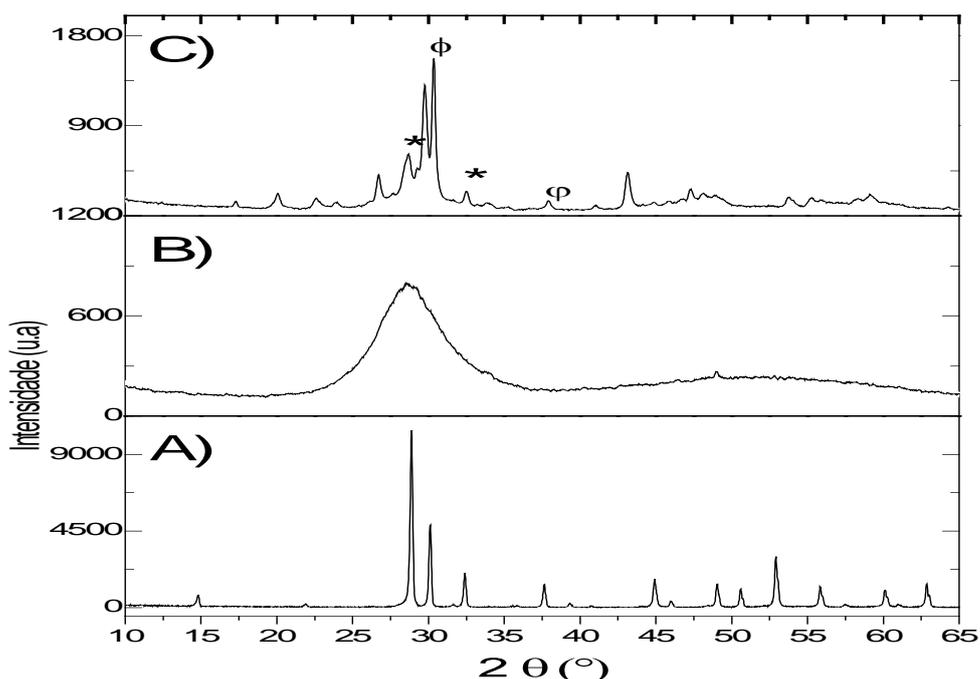


Figura 5.46: Difratogramas de pó A) Padrão de óxido de chumbo usado na síntese das amostras. B) para a amostra GAPAgO(2.5)-53 sem tratamento térmico C) amostra tratada na T_g por 3 horas, em atmosfera de nitrogênio para o crescimento das nanopartículas de prata. (*) referente a Pb_3GeO_5 (JCPDS: 29-0770), (ϕ) referente a Ag^0 (JCPDS: 65-2871).

Pelo difratograma da Figura 5.46 podemos observar novamente a formação da fase Pb_3GeO_5 (JCPDS: 29-0770). Na Figura 5.46C é observado pela primeira vez um pico devido à prata, indicando que as nanopartículas formadas são referentes à prata cristalina (metálica). O pico de maior intensidade da prata cristalina está próximo ao pico de segunda maior intensidade do óxido de prata, no entanto, o pico de maior intensidade do óxido de prata não coincide com nenhum outro pico do difratograma da Figura 5.46C, indicando se tratar realmente da prata metálica cristalina.

Imaginando que um processo de oxidação poderia estar ocorrendo sobre as nanoestruturas metálicas formadas sobre o sistema GAPAgF, uma amostra deste sistema teve as nanopartículas crescidas no pó da amostra triturada e tratada termicamente em atmosfera de nitrogênio. Como citado por Pedrosa [6] a quantidade de filme formado poderia ser insuficiente para sensibilidade do equipamento. No entanto, processos de oxidação poderiam estar acontecendo sobre as nanopartículas, diminuindo as intensidades dos picos referentes à prata metálica. A Figura 5.47 mostra o

difratograma da amostra GAPAgF(5)-54, realizado para identificar a possibilidade de formação de um recobrimento de óxido sobre as nanopartículas.

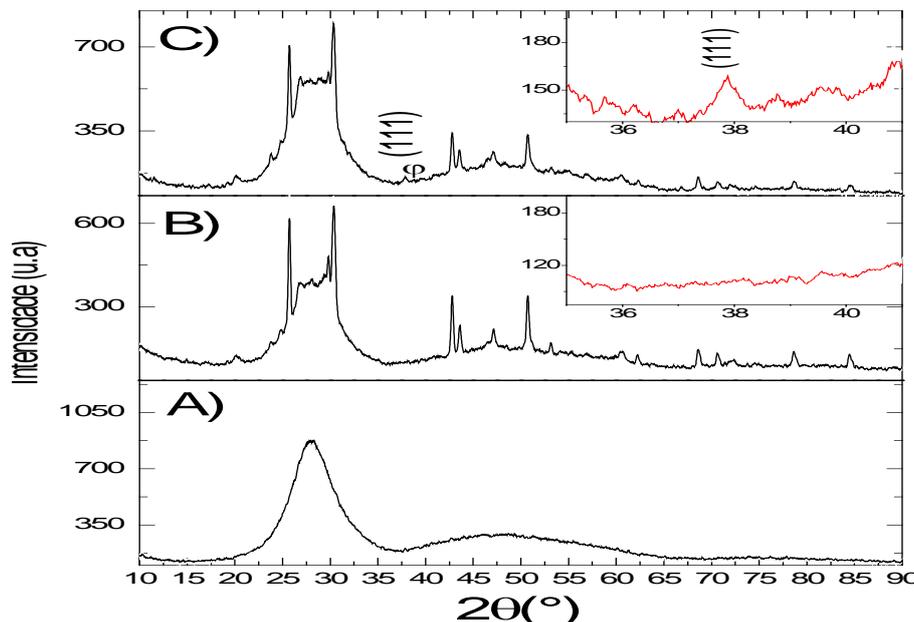


Figura 5.47: Difratogramas de pó A) para a amostra GAPAgF(5)-54 sem tratamento; B) amostra tratada em atmosfera de normal durante 5 horas; C) amostra tratada na T_g por 5 horas, em atmosfera de nitrogênio para o crescimento nas nanopartículas. (ϕ) referente a Ag^0 (JCPRS: 65-2871).

Podemos observar no difratograma da Figura 5.47C o pico referente à prata metálica (simbolizado por ϕ), do mesmo modo que foi observado na Figura 5.46C. A observação do pico referente à prata na amostra da Figura 5.47C mostra que em longos tempos de tratamento, a oxidação da prata pela atmosfera torna-se importante.

Esse processo torna-se ainda mais evidente nas amostras do sistema GAPAgO, onde a temperatura de tratamento é mais elevada, aumentando a velocidade do processo de oxidação.

5.8. Fluorescência do complexo $Eu(btfa)_3bipy$: Sistemas GAPAgF e GAPAgO

Com o objetivo de se arquitetar uma nova classe de dispositivo fotônico, o complexo $Eu(btfa)_3bipy$ foi utilizado como sonda espectroscópica das nanoestruturas formadas pelo processo *bottom-up* no substrato ativo. Além da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, com uma única componente ($J = 0 \rightarrow 0$), e portanto ideal para inspecionar a vizinhança química do íon, o íon Eu^{3+} apresenta outras transições importantes para sondagem estrutural: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (mecanismo de dipolo elétrico) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (mecanismo de dipolo magnético). A primeira é bastante sensível à vizinhança química (hipersensitiva), sendo

proibida em sítios centrosimétricos pela regra de Laporte, e a segunda, permitida, não sente muita influência do meio, sendo útil como referência interna para análises de intensidade relativa. Desde modo, o íon Eu^{3+} foi utilizado como sonda nas alterações da nanoestrutura do substrato vítreo ativo.

Foram utilizados filmes moleculares de aproximadamente 60 nm de espessura, depositados termicamente sob alto vácuo sobre as nanoestruturas metálicas autoformadas no substrato. Como foi discutido anteriormente, o projeto inicial de deposição do filme molecular sobre o vidro antes do crescimento das nanoestruturas não foi executado para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$, para evitar sua degradação térmica. Os substratos ativos formados pelo sistema GAPAgF foram obtidos do modo proposto por Pedrosa [6], e as nanoestruturas sobre o substrato foram obtidas em tempos adequados para o sistema GAPAgF, visto que a cinética de crescimento das nanoestruturas é extremamente lento se comparada com a do sistema GAPAgO. Como tempos curtos não geram a formação de nanoestruturas no sistema GAPAgF, foram adotados tempos onde já se tinha o conhecimento da obtenção das nanoestruturas [6]. Para os testes de fluorescência, foram utilizadas as amostras estudadas por AFM da seção anterior.

Os espectros de luminescência foram obtidos excitando-se as amostras em 345 nm (UV), com fendas de 1 mm. A Figura 5.48 mostra os espectros de emissão obtidos.

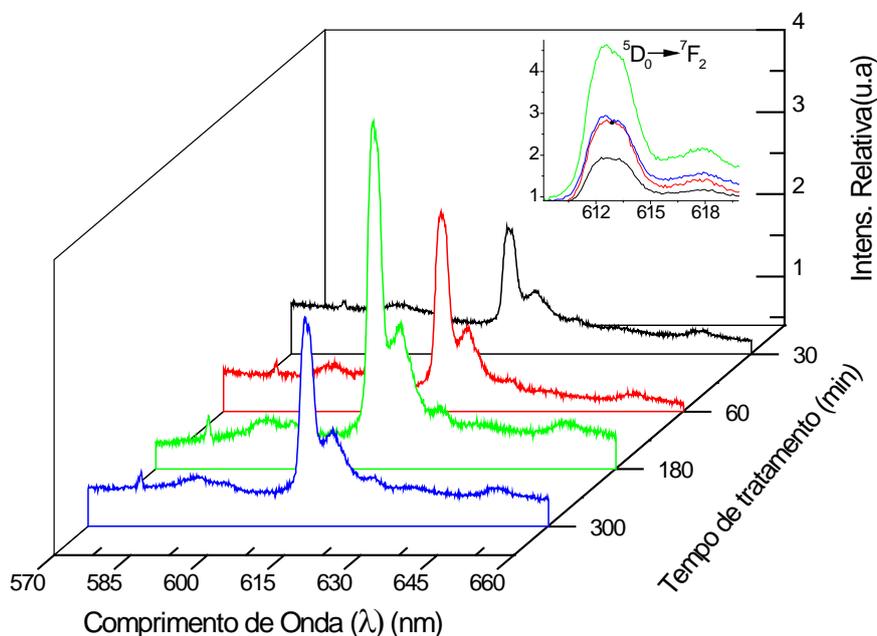


Figura 5.48: Espectros de fluorescência obtidos para o $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ depositado sobre as amostras do sistema GAPAgF com 30, 60, 180 e 300 minutos de tratamento térmico, com destaque para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

O aumento da luminescência de íons de Eu^{3+} em vidros contendo nanopartículas de prata foi relatado pela primeira vez pelo nosso grupo, á cerca de 25 anos [7], como uma interação entre elétrons $4f$ e plásmons de superfície (SP) nas nanopartículas de prata no interior da matriz vítrea.

Em sistemas moleculares, existem na literatura vários trabalhos relatando o aumento da fluorescência por metais (*metal-enhanced fluorescence*, MEF), em corantes ou complexos de íons lantanídeos. Nanopartículas de metais nobres, como prata e ouro, são utilizados como materiais ativos para estes processos na fase líquida [58][59]. São apontados dois mecanismos possíveis para o aumento ou diminuição da luminescência: *i*) a transferência de energia entre o íon e as nanopartículas metálicas, *ii*) um aumento do campo eletromagnético local (campo efetivo) [58]. O aumento ou a diminuição da fluorescência é relatado para processos em solução como uma delicada relação dependente da concentração, geometria e tamanho das nanopartículas.

No sistema híbrido estudado no presente trabalho, constituído por um filme molecular de complexo depositado sobre um nanofilme metálico autoformado em substrato vítreo, podemos observar um considerável aumento na intensidade de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ quando depositado no substrato ativo tratado termicamente por até 180 min na sua T_g , seguido de diminuição da luminescência para tempos maiores de tratamento térmico (Figura 5.48). O espectro de luminescência para o substrato sem prata não foi detectado. No entanto, a presença do íon Eu^{3+} é confirmada neste sistema pelas análises de XPS discutidas anteriormente. São reportados na literatura casos em que os complexos do íon Eu^{3+} sofrem uma diminuição na luminescência, quando a concentração das nanopartículas metálicas aumenta em solução, sendo este mecanismo associado á processos de re-absorção da ressonância dos plásmons de superfície.

Tomokatsu *et al* [60] reportaram o aumento na fluorescência do íon európio em vidros boro-silicatos, quando nanopartículas de ouro são adicionadas ao vidro contendo európio coordenado ao PVP. O aumento na luminescência do íon Eu^{3+} no compósito ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PVP}$) foi atribuído pelo autor ao processo de transferência de energia do polímero coordenado ao íon Eu^{3+} pelos grupos C=O , estes que são excitados pelo aumento do campo local quando as nanopartículas de ouro são adicionadas ao sistema. Neste caso, a energia absorvida pela transição singleto-singleto ($S_0 \rightarrow S_1$) dos elétrons π do grupo C=O é transferida para o nível 5L_6 do íon Eu^{3+} através de um estado tripleto do grupo C=O [60].

longos tempos de tratamento. Esses efeitos são observados quando as amostras são submetidas a tempos de tratamento da ordem de 300 minutos.

O aumento da fluorescência para os filmes depositados em substratos tratados termicamente por até 180 min é associado ao crescimento das nanopartículas e formação de uma superfície mais rugosa, chegando a uma situação ótima neste tempo de tratamento. Essa condição ótima não é necessariamente a superfície de maior rugosidade, como demonstrado por García-Vidal e Pendry [43], e sim, onde existe uma configuração adequada para um maior campo local gerado pelos SP.

O sistema GAPAgO, descrito pela primeira nesta dissertação, apresenta propriedades diferentes do sistema GAPAgF inicialmente utilizado. O complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ foi depositado sobre a matriz GAPAgO, que apresenta uma T_g superior a da matriz GAPAgF, devido ao maior grau de ligações inter cruzadas na rede vítrea quando substitui-se o flúor pelo oxigênio. Deste modo, a deposição do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ antes do crescimento do filme metálico torna-se inviável, devido à possível degradação do complexo durante o processo de formação do filme metálico.

Os tempos de tratamento térmico foram adaptados para o sistema GAPAgO, devido à cinética de crescimento das nanopartículas metálicas ser superior ao processo no sistema GAPAgF. Foram empregados tempos muito inferiores se comparados ao sistema inicialmente utilizado. A Figura 5.51 mostra os espectros de fluorescência das amostras descritas na Tabela 5.10, obtidos sob excitação em 345 nm.

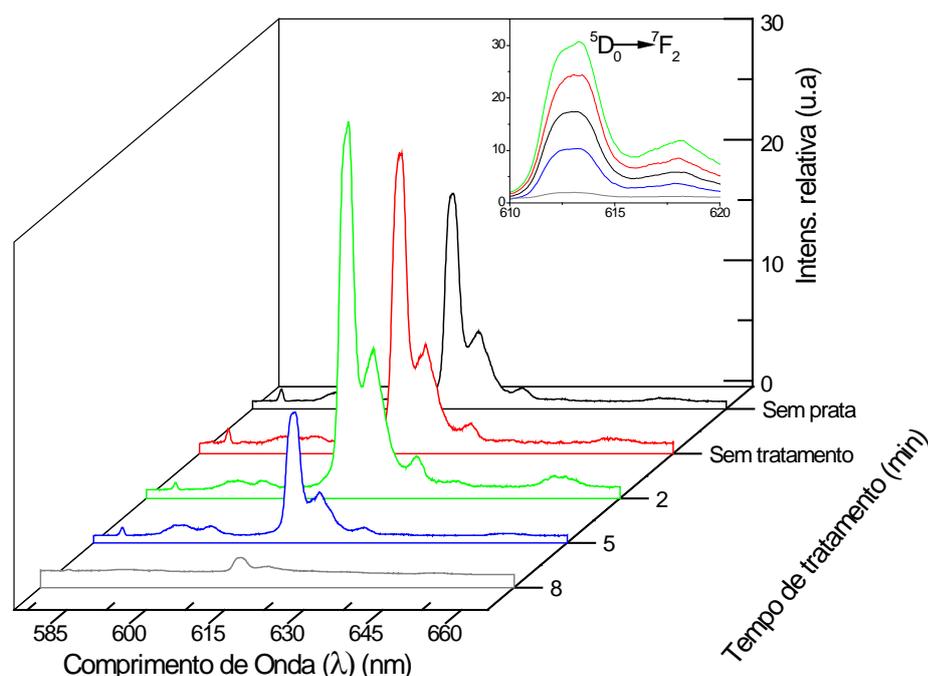


Figura 5.51: Espectros de fluorescência obtidos para o $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ depositado sobre as amostras do sistema GAPAgO sem e com prata com 8, 5, 2 e 0 minutos de tratamento térmico sob atmosfera de N_2 .

Como mostrado anteriormente, o crescimento do filme metálico no sistema GAPAgO é mais rápido do que no sistema GAPAgF. Observa-se o maior aumento de luminescência do Eu^{3+} para substratos tratados por 2 minutos na sua T_g . Pelas imagens de AFM, não se observa a formação de nanopartículas sobre a superfície desse substrato, no entanto, ele apresentou o maior aumento na fluorescência do complexo. As nanopartículas formadas com este tempo de tratamento térmico devem apresentar dimensões de alguns nanômetros, visto que foi possível identificar partículas com aproximadamente 100 nm (p.e Figura 5.42B).

Com tempos de tratamento maiores (5 e 8 minutos) as nanopartículas formadas já apresentavam dimensões de aproximadamente 100 e 150 nm, respectivamente. Nestes tempos de tratamento, houve um decréscimo na intensidade de luminescência do complexo, e as nanopartículas se apresentam próximas, tendendo à formação de um filme contínuo. As imagens de AFM mostram as nanopartículas mais próximas com 8 min de tratamento térmico, se comparadas com a amostra com 5 minutos de tratamento. Estas amostras apresentam a formação de um filme com aparência dourada (Figura 5.40B). Processos de transferência de energia dos grupos C=O para as nanopartículas devem estar em competição com o processo inverso (*back transfer*).

Como o espectro do material com substrato sem prata pôde ser observado para o sistema GAPAgO, podemos verificar o efeito da inserção das nanopartículas na fluorescência do íon Eu^{3+} .

Observa-se um aumento na luminescência entre as amostras GAP-55 (sem prata) e a amostra GAPAgO(2,5)ST-62 (com prata, sem tratamento térmico para crescimento das nanopartículas). Existe um aumento ainda maior, quando comparamos com a amostra GAPAgO(2,5)-64, que foi submetida a dois minutos de tratamento. O aumento da excitação dos grupos C=O acontece em uma condição ótima para o complexo $\text{Eu}(\text{btf})_3\text{bipy}$ sobre o substrato GAPAgO tratado em tempos curtos (2 minutos).

A fluorescência entre os dois sistemas estudados nos tempos de tratamento avaliados mostram uma diferença no grau de aumento da intensidade de luminescência do complexo. O sistema GAPAgO apresenta um aumento de aproximadamente 5 vezes na intensidade de luminescência do filme molecular depositado. Longos tempos de tratamento favorecerem a coalescência das nanopartículas formadas e tendem à formação de filmes contínuos.

Existe uma grande diferença entre os tamanhos das nanopartículas responsáveis pela eficiência máxima de cada sistema. Enquanto que para o sistema GAPAgO as

estruturas apresentam poucos nanômetros, para o segundo sistema estão na ordem de centenas de nanômetros. O principal fator associado a essa diferença está no comprimento de onda para excitação do sistema. Nanopartículas de prata em solução com diâmetros em torno de 5 nm apresentam um máximo de absorção em 398 nm [61]. Com o aumento das nanopartículas, esse valor tende a se deslocar para maiores comprimentos de onda, e como as nanopartículas presentes no sistema GAPAgF estão em torno de 200 nm, seu valor de absorção deve estar mais deslocado que o no sistema GAPAgO, com nanopartículas menores.

A dependência da intensidade da luminescência dos sistemas apresentados em função das alterações sofridas pelo substrato ativo mostra que, além do filme molecular funcionar como uma sonda estrutural, esta mesma função permite que o mesmo atue como parte ativa de dispositivos fotônicos, constituídos do sistema híbrido: filme molecular luminescente sobre nanofilme metálico autoformado em substrato vítreo dinâmico (que evolui em função da situação que se encontra).

6. Conclusão

Neste trabalho, foram produzidos sistemas híbridos constituídos de um filme molecular do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ termoevaporado sobre um filme nanoestruturado de prata, autoformado por processo *bottom-up* em um substrato vítreo ativo.

Este sistema foi caracterizado e suas propriedades foram avaliadas para potenciais aplicações como parte ativa de dispositivos fotônicos. Para isto, o íon Eu^{3+} atuou como sonda espectroscópica, mostrando-se sensível às mudanças induzidas no substrato vítreo ativo.

Como novo substrato ativo foi proposto e preparado o sistema GAPAgO, apresentando a mesma capacidade autoformadora de nanofilmes metálicos que o sistema GAPAgF estudado anteriormente, com vantagens cinéticas relacionadas à formação do nanofilme, produzido no novo substrato com tempos de tratamento térmico bem menores.

Pela análise do parâmetro termodinâmico de Saad-Poulain do sistema GAPAgO, podemos verificar uma grande instabilidade do novo substrato, se comparado com o sistema GAPAgF, tornando-o mais sensível para aplicações como parte ativa de nanodispositivos. A adição 3 mol% de íons Ag^+ ao sistema GAPAgO (sem prata) gera um sistema mais instável pelos parâmetros cinéticos E e v . A adição de 5 mol% de íons Ag^+ forma um sistema mais estável em relação aos avaliados pelos mesmos parâmetros. Mesmo a composição mais estável do sistema GAPAgO (5 mol% de íons Ag^+) apresenta uma estabilidade muito inferior a do sistema GAPAgF quando avaliadas por critérios termodinâmicos, sendo inclusive mais instáveis que vidros de fluoreto de metais pesados (HMFG).

Parâmetros mais amplos que envolvem simultaneamente critérios termodinâmicos e cinéticos são mais indicados para a avaliação de estabilidade, e mostram que amostras com a adição de 5% de Ag^+ são mais estáveis frente à cristalização e confirmam os resultados obtidos para a energia de ativação E e a taxa de resfriamento crítica q . Esta discrepância entre os critérios termodinâmicos e cinéticos está relacionada com a formação das nanopartículas durante a análise de DTA.

O alargamento não simétrico dos picos de cristalização indica a presença de dois eventos que são observáveis em taxas de aquecimento lentas ($5^\circ\text{C}/\text{min}$). A análise da DTA também mostrou o importante papel do íon Al^{3+} na formação do sistema

GAPAgO com prata, resultado este que foi confirmado pela a análise de DRX que mostrou um sistema com grande cristalinidade.

Pelas análises de XPS, podemos observar uma mudança microestrutural na superfície das amostras do sistema GAPAgF. O deslocamento dos picos referentes ao O1s e F1s confirma essa observação. A análise detalhada na região Eu3d mostra uma complicada relação entre os picos e seus satélites correspondentes. Aliado a este fato, uma mudança brusca no potencial superficial é observado quando as amostras com 180 e 300 minutos são comparadas. Simultaneamente acontece uma mudança entre as separações dos picos e seus satélites referentes ao Eu3d. Essas observações são provavelmente decorrentes de algum fenômeno superficial que assume maior importância com o aumento do tempo de tratamento térmico. Estas observações são compreendidas pelas análises de DRX, que mostraram que as nanoestruturas metálicas apresentam uma oxidação referente à oxidação da Ag^0 a seu óxido, para longos tempos de tratamento térmico. A fina camada de óxido explica o aumento no potencial superficial, que por sua vez influencia os valores dos picos referentes ao Eu3d.

Através de imagens de AFM, foi possível verificar a morfologia dos substratos ativos. A inserção do íon Ag^+ causa a formação de uma superfície lisa para o sistema GAPAgO, em que imagens de AFM com baixas escalas em Z (7 nm de altura) não indicam nenhuma formação de estruturas referentes à cristalização superficial do vidro. A mesma morfologia foi observada em amostras com 2 minutos de tratamento, no entanto com 5 min. a morfologia muda drasticamente, sendo possível verificar a formação de nanopartículas de aproximadamente 100 nm de diâmetro. Pelas imagens de AFM, verifica-se nos tempos de tratamento avaliados uma diferença na morfologia. Enquanto que o sistema GAPAgF apresenta nanopartículas mais desordenadas, tamanhos variados e uma coalescência a longos tempos de tratamento, o sistema GAPAgO apresenta estruturas bem mais definidas quanto à forma, mas também tendendo a uma coalescência a longos tempos, de modo semelhante ao sistema GAPAgF.

O sistema GAPAgO apresentou também a formação de nanoestruturas com formatos preferenciais. Pelas imagens de AFM, foi possível identificar geometrias piramidais e de bastões. A princípio, a formação destas nanoestruturas com geometrias preferenciais são decorrentes da utilização do Ag_2O como precursor dos íons Ag^+ , visto que as nanoestruturas foram observadas em ambos os sistemas.

As análises de DRX realizadas mostram que as nanopartículas formadas pelo processo *bottom-up* são constituídas de prata cristalina (metálica). Como mencionado, foi possível identificar um processo de oxidação das nanopartículas, processo este que juntamente com o resultado da cristalinidade das nanopartículas, não havia sido relatado em trabalhos anteriores de caracterização do sistema GAPAgF.

A espectroscopia de luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ termicamente evaporado sobre os dois sistemas avaliados, mostrou um aumento de emissão em função do tratamento térmico. Para o sistema GAPAgF, obteve-se uma intensidade máxima de fluorescência do filme molecular em 180 minutos de tratamento térmico prévio do substrato, e a formação de filmes contínuos (baixa rugosidade) e a observação pela primeira vez neste sistema de processos de oxidação, explica a diminuição da intensidade relativa de emissão para tempos maiores de tratamento térmico.

Para o sistema GAPAgO, um máximo de emissão do complexo de Európio foi observado com apenas 2 minutos de tratamento térmico do substrato. Uma considerável diminuição foi observada com o aumento do tempo de tratamento térmico. Como neste caso, processos de oxidação não devem apresentar grande influência, pois o tratamento foi realizado em atmosfera de nitrogênio, a hipótese da formação de filmes contínuos, ou seja, superfícies pouco rugosas, gerarem uma diminuição no campo local, e explicam este comportamento.

Avaliando os resultados para ambos os sistemas, obtemos resultados promissores para aplicações em dispositivos fotônicos. A aplicação destas nanopartículas, imobilizadas pelo próprio processo de obtenção, torna o sistema interessante do ponto de vista do impacto ambiental, e muito atraente para estudos e obtenção dispositivos utilizando o efeito SERS.

Outro ganho foi obtido com relação ao custo de obtenção das amostras, pois o valor do reagente PbO , é bem inferior ao PbF_2 inicialmente utilizado, podendo viabilizar a produção do substrato ativo em maiores escalas, para dispositivos baseados nestes sistemas.

7. Perspectivas

Visando a continuidade deste trabalho, no sentido de se obter um melhor conhecimento sobre este material para futuras aplicações, sugerimos algumas propostas:

- Obter o filme nanoestruturado com a ação de campos magnéticos e/ou elétricos, objetivando uma organização preferencial das nanopartículas;
- Deposição de óxidos de metais e sua posterior redução em atmosfera reativa, tendo assim a possibilidade de obtenção de ligas com a prata;
- Estudo das propriedades catalíticas do filme, em especial a reação de formação de óxido de eteno;
- Obtenção de dispositivos baseados no efeito SERS (*Surface Enhancement Raman Scattering*);
- Deposição térmica da matriz vítrea ativa sobre substratos inertes, podendo assim ter a formação de filmes finos da matriz ativa. Em conjunto, o estudo do efeito da espessura do filme na sua morfologia;
- Realizar o estudo não-isotérmico do sistema GAPAgF, e realizar uma comparação com sistema GAPAgO;
- Avaliar o índice de Avrami (n) dos sistemas propostos em função da concentração de prata.

Referências Bibliográficas

- [1] **Bharat, B.** *Springer Handbook of Nanotechnology*. Alemanha : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004. 3-540-01218-4.
- [2] **C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham.** *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Weinheim, Alemanha : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2004. 3-527-30686-2.
- [3] **Gototsi, Y.** *Nanomaterials Handbook*. Boca Raton, United States : CRC Press, 2006. 0-8493-2308-8.
- [4] Lue, Juh- Tzeng. A review of characterization and physical property studies of metallic nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. 62 (2001) 1599.i
- [5] **Palaszewski, B.** [Online] [Citado em:] http://sbir.grc.nasa.gov/launch/RACNanotechnologyGelledFuelsDastoorHQ05-2001_brief.pdf.
- [6] **Gilmara Gonzaga Pedrosa,** Filmes nanoestruturados de Prata Autoformados por Difusão Térmica de Nanopartículas em Substratos Vítreos Ativos. *Tese de Doutorado*. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2007.
- [7] O. L. Malta, P. A. Santa-Cruz, G. F. de Sá, F. Auzel, *Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in Eu³⁺ doped materials*, **Journal of Luminescence**, 33 (1985) 261.
- [8] O. L. Malta, P. A. Santa-Cruz, G. F. de Sá, F. Auzel, *Time evolution of the decay of the ⁵D₀ level of Eu³⁺ in glass materials doped with small silver particles*, **Chemical Physics Letters**, 116 (1985) 396.
- [9] O. L. Malta, Energy transfer between molecules and small metallic particles, **Physics Letters A**, 114 (1986) 195.
- [10] O. L. Malta, P. A. Santa Cruz, G. F. Sá, F. Auzel, *Up-conversion yield in glass ceramics containing silver*, **Journal Of Solid State Chemistry**, 68 (1987) 314.
- [11] G. F. Sá, W. M. Azevedo, O. L. Malta, H. Dexpert, **Journal Of Less Common Metals**, 148 (1989) 387.
- [12] O. L. Malta, M. A. C. Santos, *Theoretical analysis of the fluorescence yield of rare earth ions in glasses containing small metallic particles*, **Chemical Physics Letters**, 174 (1990) 13.
- [13] O. L. Malta, M. A. C. Santos, *Analysis of the fluorescence of the ion Eu³⁺ in fluoroborate glasses containing silver particles*, **Journal of Alloys and Compounds**, 180 (1992) 215.
- [14] G.F. de Sá, O.L. Malta, C. de Mello Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva Jr., *Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes*, **Coordination Chemistry Reviews**, 196 (2000) 165–195.
- [15] Schneider R.; SANTA-CRUZ, P. A., AFM characterization of Silver Nanofilms Self-assembled by Bottom-up Process in MWCNT-containing Glassy Substrates. In: VI SBPMAT, 2007, Natal. Proc. VI SBPMAT, 2007.
- [16] **Padilha, Angelo Fernando.** *Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades*. Curitiba : Hemus Ed. S.A., 2000.

- [17] **McMillan, P. W.** *Glass Ceramics*. London : Academic Press, 1979. 0-12-485660-8
- [18] Swallen S. F., et al; Organic Glasses with Exceptional Thermodynamic and Kinetic Stability, **Science**, 315, (2007), 353.
- [19] **Gutzow, Iwan.** *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization* . [ed.] Jurn Schmelzer. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1995. 3-540-59087-0.
- [20] M. L.F. Nascimento, L. A. Souza, E. B. Ferreira, E. D. Zanotto, *Can glass stability parameters infer glass forming ability?*, **Journal Non-Crystalline Solids**, 351 (2005) 3296.
- [21] **Flávia Christiâne Guinhos de Menezes,**. Preperação e Caracterização de Materiais Vítreos Dopados com Lantanídeos Otimizados para Conversão Infravermelho → Ultravioleta. *Tese de Doutorado*. Recife : Universidade Federal de Pernambuco, 2002.
- [22] A.A. Cabral, A.A.D. Cardoso, E.D. Zanotto; *Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. I. Experimental Test*, **Journal Non-Crystalline Solids**, 320 (2003) 1.
- [23] Wakasugi T., Ota R., Fukunaga J.; *Glass-forming ability and crystallization tendency evaluated by the DTA method in the $Na_2O-B_2O_3-Al_2O_3$* , **Journal of the American Ceramic Society**, 75(11) (1992) 3129-3132.
- [24] Z.P. Lu, C.T. Liu, *Glass Formation Criterion for Various Glass-Forming Systems*, **Physics Review Letters**, 91 (2003) 115505.
- [25] X. H. Du, J. C. Huang; New criterion in predicting glass forming ability of various glass-forming systems, **Chinese Physics B**, 17(01) (2008) 249.
- [26] M. Saad, M. Poulain, *Materials Science Forum*, 11 (1987) 19-20.
- [27] R.-G. Duan, K.-M. Liang, S.-R. Gu, *A new criterion for the stability of glasses*, **Journal European Ceramic Society**, 18 (1998), 1131.
- [28] H. A. Atwater, *The Promise of Plasmonics*, **Scientific American**, April 2007.
- [29] L. M. Liz-Marzán, *Nanometals Formation and color*, **Materials Today**, 7 (2004) 26.
- [30] R. H. Ritchie; *Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films*, **Physical Review**, 106(5) (1957) 874.
- [31] C. J. Powell, J. B. Swan; *Origin of the Characteristic Electron Energy Losses in Magnesium*, **Physical Review**, 116(1) (1959) 81.
- [32] C. J. Powell, J. B. Swan; *Origin of the Characteristic Electron Energy Losses in Aluminum*, **Physical Review**, 115(4) (1959) 869.
- [33] P. Santos, L. M. L. Marzán; *Colloidal silver nanoplates. State of the art and future challenges*, **Journal of Materials Chemistry**, 18 (2008) 1724–1737.
- [34] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbeseb; *Surface Plasmon subwavelength optics*, **Nature**, 424 (2003) 824.
- [35] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan; *Raman Spectra of Pyridine adsorbed at a Silver Electrode*, **Chemical Physics Letters**, 26(2) (1974) 163-166.
- [36] Campion, P. Kambhampati; *Surface-enhanced Raman scattering*, **Chemical Society Reviews**, 27 (1998) 241.
- [37] M. Moskovits; *Surface Enhanced Spectroscopy*, **Review Modern Physics**, 57 (1985) 783.

- [38] **Ana Cláudia Vaz de Araújo**, Autoformação Controlada de Filmes Finos em Materiais Vítreos Utilizando Eu (III) como Sonda Espectroscópica – Desenvolvimento de um Novo Material, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, **1999**.
- [39] C. V. de Araújo, O. L. Malta, G. F. de Sá, P. A. Santa-Cruz, *Thin film self-growth in low viscosity transparent vitrococeramics doped with Eu (III)*, Proc. III International Conference on f Elements - ICFE3, UNESCO, Paris, **1997** e Nucleation, growth and diffusion of Ag under temperature gradients - in situ thin film self-formation in optically active transparent glassceramics, Proc. CIMTEC'98, p.263, Florença, **1998**
- [40] G. G. Pedrosa, Frederico G. de Carvalho Cunha, Ricardo E. de Souza, Petrus A. Santa-Cruz. Non-conducting silver nanofilms self-formed by thermal diffusion of nanoparticles in glassy active substrate. In: Brazilian MRS Meeting 2005 IV Encontro da SBPMat Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2005, Recife. IV SBPMat Final Program, **2005**. p. 51-51.
- [41] G. G. Pedrosa, Frederico G. de Carvalho Cunha, Ricardo E. de Souza, Petrus A. Santa-Cruz. Non-conducting silver nanofilms self-formed by thermal diffusion of nanoparticles in glassy active substrate. In: NanoEurope Fair & Conference, 2005, St. Gallen. NanoEurope 2005 Fair & Conference, **2005**.
- [42] M. Glass, A. Wokaun, J. P. Heritage, J. G. Bergman, P. F. Liao, D. H Olson; *Enhanced two-photon fluorescence of molecules adsorbed on silver particle films*, **Physical Review B**, 24(8) (1981) 4906.
- [43] F. J. García-Vidal, J. B. Pendry; *Collective theory for surface enhanced Raman scattering*, **Physics Review Letters**, 77(6) (1996) 1163–1166.
- [44] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld; *Surface-enhanced Raman scattering and biophysics*, **Journal of Physics: Condensed Matter**, 14 (2002) 597–624.
- [45] **Brown, Michael E.** *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004. Vol. 1. 1 402 00472 9.
- [46] **Hatakeyama, T.; Quinn, F. X.** *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 1999. 0 471 98362 4.
- [47] **Watts, John F. e Wolstenholme, John.** *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. West Sussex : John Wiley & Sons Ltd, 2003. 0-470 84713 1.
- [48] **Valeur, Bernard.** *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Weinheim : Wiley-VCH, 2001. 3 527 60024 8.
- [49] **Venables, John A.** *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. New York : Cambridge University Press, 2003. 0 511 01273.
- [50] **Cristiana Gonçalves Gameiro**, Supressão Seletiva da Luminescência de Nanofilmes de Complexos de Lantanídeos Induzida por Radiação UV-n-DOMO: Um Dosímetro Molecular, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, **2002**.
- [51] S. R. Santana, F. S. L. Borba, G. G. Pedrosa, P. A. Santa Cruz, R. L. Longo, *Silver diffusion and clustering in oxyfluoride glasses investigated by molecular dynamics simulations*, **Journal Computer-Aided Materials Design**, 12 (2006) 101.

- [52] **Moulder John F.; Stickle, William F.; Sobol, Peter E.:** Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Physical Electronics Division (1993).
- [53] F. Mercier, C. Alliot, L. Bion, N. Thromat, P. Toulhoat; XPS study of Eu(III) coordination compounds: Core levels binding energies in solid mixed-oxo-compounds $\text{Eu}_m\text{X}_x\text{O}_y$, **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena** 150 (2006) 21–26.
- [54] P. Burroughs, A. Hamnett, A. F. Orchard e G. Thornton; *Satellite Structure in the X-Ray Photoelectron Spectra of some Binary and Mixed Oxides of Lanthanum and Cerium*, **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**, 17 (1976) 1686.
- [55] C. G. Gameiro, E. F. da Silva Jr., S. Alves Jr., G. F. de Sá, P. A. Santa-Cruz, *Lanthanide complexes dispersed in enamel: a promising new material for photonic devices*, **Journal of Alloys and Compounds**, 323-324 (2001) 820-823.
- [56] V.I. Bukhtiyarov, I.P. Prosvirin, R.I. Kvon; *Application of differential charging for analysis of electronic properties of supported silver*, **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena** 77 (1996) 7-14.
- [57] Site <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx> acessado no período de 14/04 á 28/05/2008.
- [58] Y. Wang, J. Zhou, T. Wang, Enhanced luminescence from europium complex owing to surface plasmon resonance of silver nanoparticles, **Materials Letters** 62 (2008) 1937–1940.
- [59] Hideki Nabika and Shigehito Deki, Enhancing and Quenching Functions of Silver Nanoparticles on the Luminescent Properties of Europium Complex in the Solution Phase, **Journal Physical Chemistry B**, 107 n.35 (2004) 2003 9161.
- [60] Tomokatsu Hayakawa, Kazunori Furuhashi, Masayuki Nogami, Enhancement of $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_j$ Emissions of Eu^{3+} Ions in the Vicinity of Polymer-Protected Au Nanoparticles in Sol-Gel-Derived $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass, **Journal Physical Chemistry B**, 108, (2004) 11301-11307.
- [61] Y. Wang, X. Zhou, T. Wang, J. Zhou, *Enhanced luminescence from lanthanide complex by silver nanoparticles*, **Materials Letters**, Article in Press. doi: 10.1016/j.matlet.2008.04.005.
- [62] M. Salagram, V. Krishna Prasad, K. Subrahmanyam, IR and optical study of Pb_3O_4 (2PbO.PbO_2) glass containing a small amount of silica, **Journal of Alloys and Compounds**, 335 (2002) 228-232.