

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA – UFJF

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – ICE

DEPARTAMENTO DE FÍSICA – DF



Tese de Doutorado

**Estudo das propriedades térmicas e ópticas de
materiais nanoestruturados.**

Elaine Aparecida Carvalho

2 DE JUNHO DE 2013

JUIZ DE FORA–MG, BRASIL

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA – UFJF

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – ICE

DEPARTAMENTO DE FÍSICA – DF

Tese de Doutorado

**Estudo das propriedades térmicas e ópticas de
materiais nanoestruturados.**

Autor: Elaine Aparecida Carvalho

Orientador: Virgílio Carvalho dos Anjos

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora–UFJF como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Física.

2 DE JUNHO DE 2013

JUIZ DE FORA–MG, BRASIL

Dedico este trabalho aos meus pais,
Bosco (*in memoriam*) e Zélia,
ao meu marido Baltazar
e a minha irmã, Érica.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por toda proteção e ajuda recebida durante a minha caminhada, em especial agradeço pela concretização deste trabalho.

Aos meus pais, por todo amor, dedicação e sacrifício para que eu pudesse realizar os meus sonhos. Muito obrigado por tudo que fizeram por mim.

Ao Prof. Dr. Virgílio, pela confiança, paciência e por me ajudar a contornar os obstáculos.

À Profa. Dra. Maria José, pela contribuição na análise dos resultados e publicação dos artigos.

Ao meu marido Baltazar, por todo amor, companherismo, incentivo e apoio na busca da minha realização profissional.

À minha irmã Érica e a minha prima Leidiane, por todo carinho e compreensão durante o período que estive fora para “completar os meus estudos”.

Aos pesquisadores, Dr. Noélio Oliveira Dantas, Dra. Luciana Reyes Pires Kassab e Dr. Antônio Carlos Sant’Ana, pela colaboração e fornecimento das amostras. Agradeço ainda ao Prof. Pedro Kyohara do IFUSP pelas imagens de microscopia eletrônica e a Mauricio Eiji Camilo e Giordano Bruno Crepaldi pela fabricação das amostras de germanato e telurito, respectivamente.

A todos professores do Departamento de Física, pelos conhecimentos compartilhados durante o doutorado.

A todos os funcionários do Departamento de Física, em especial ao secretário da Pós-Graduação Domingos Sávio Lopes.

Aos colegas do Laboratório de Espectroscopia de Materiais, em especial ao Alexandre

Peixoto, Geraldo, Alysson e Lyane, com os quais aprendi a usar os equipamentos do Lab.

Aos colegas da Pós-Graduação, pelo companheirismo nas disciplinas e pelos momentos de descontração.

A todas as pessoas que me ajudaram com o nitrogênio no Raman.

A minha avó, aos meus tios e primos, pelo carinho e ajuda nos momentos de dificuldades.

À CAPES, pelo apoio financeiro e à UFJF, pela infraestrutura.

*“Os princípios da física, tanto quanto posso ver,
não falam contra a possibilidade de se
manipular as coisas átomo a átomo.
Não é uma tentativa de violar qualquer lei,
mas é algo que, em princípio, pode ser feito,
e que na prática, não foi feito
porque somos grandes demais.”*

**Richard Feynman, em uma
palestra à Sociedade Americana
de Física em 1959.**

Resumo

Neste trabalho, três diferentes materiais (vidros, filmes finos e nanofluidos) foram analisados com o objetivo de verificar mudanças nas propriedades térmicas e ópticas devido a presença de nanopartículas de metais nobres. Nos vidros e filmes, o crescimento de nanopartículas foi induzido através do tratamento térmico das amostras enquanto que nos nanofluidos, a nucleação das nanopartículas foi obtida através de um procedimento químico de uma única etapa. A formação das nanopartículas metálicas nestes materiais foi confirmada pelas imagens de microscopia eletrônica e pelo pico de plasmon superficial presente nos espectros de absorção. Espectros Raman foram obtidos com a finalidade de verificar se ocorreu alguma mudança estrutural. Medidas de lente térmica foram realizadas em todas as amostras, fornecendo os valores da difusividade térmica.

As matrizes vítreas estudadas foram germanato ($\text{GeO}_2 - \text{PbO}$) e telurito ($\text{TeO}_2 - \text{PbO} - \text{GeO}_2$), dopadas com nanopartículas de prata e com os íons terras raras Érbio, Ytérbio e Túlio na forma trivalente. Foi verificado que ocorreu um aumento de 20 % e 8 % na difusividade térmica dos vidros germanatos e teluritos, respectivamente, devido a adição de nanopartículas de prata e que o tratamento térmico provocou a quebra de anéis de tetraedros formados nos vidros germanato. Os filmes finos contendo nanopartículas de ouro e prata foram crescidos em um substrato através da técnica de *co-sputtering* utilizando a matriz vítrea de germanato ($\text{GeO}_2 - \text{PbO}$) como alvo. Os resultados indicam a formação de estruturas diferentes daquelas detectadas no vidro, além de apresentar mudanças no comportamento térmico em relação a matriz vítrea.

Nos nanofluidos de ouro e prata foram observados um aumento de 20% e 16%, respectivamente, na difusividade térmica em relação a difusividade térmica água pura.

Palavras chaves: Vidros; Germanato; Telurito; Nanopartículas metálicas; Filmes finos; Nanofluidos; Espectroscopia Raman; Difusividade Térmica.

Abstract

In this work, three different materials (glasses, thin films and nanofluids) were analysed to check the changes in their thermal and optical properties due to the presence of noble metal nanoparticles. In the glasses and films, the nucleation of nanoparticles was induced by thermal treatment of the samples while in the nanofluids the nanoparticles were obtained through one-step chemical reaction. The presence of metallic nanoparticles was confirmed by electron microscopy images and by surface plasmon peaks detected via absorption technique in the ultraviolet and visible region of the electromagnetic spectrum. In addition, Raman spectra were obtained to check structural changes. Thermal lens measurements were performed in all samples to obtain the respective thermal diffusivity.

Studied vitreous system were germanate ($\text{GeO}_2 - \text{PbO}$) and tellurite ($\text{TeO}_2 - \text{PbO} - \text{GeO}_2$) doped with silver nanoparticles, rare earth ions, erbium, thulium and ytterbium in the trivalent form. It was found an increase of 20% and 8% in the thermal diffusivity of germanate and tellurite glasses, respectively, due to the addition of silver nanoparticles. It also verified that the thermal treatment has caused the break of GeO_4 tetrahedra rings. Thin films containing gold and silver nanoparticles were grown by the co-sputtering technique using the germanate vitreous matrix ($\text{GeO}_2 - \text{PbO}$) as target. Raman results show structural differences between thin films and the corresponding glasses. This was reflected in a different thermal behavior.

In gold and silver nanofluids were observed an increase of 20% and 16% in the thermal diffusivity in comparison with the thermal diffusivity of pure water, respectively.

Keywords : Glasses; Germanate; Tellurite; Metallic Nanoparticles; Thin Films; Nanofluids; Raman Spectroscopy; Thermal Diffusivity.

Lista de Publicações

- Dantas, N. O., Serqueira, E. O., Bell, M. J. V., Anjos, V., Carvalho, E. A., Lourenço, S. A., Pereira-da-Silva, M. A., **Influence of crystal field potential on the spectroscopic parameters of SiO₂ - B₂O₃ - PbO glass doped with Nd₂O₃**, Journal of Luminescence, 131, 1029 - 1036, 2011.
- Carvalho, E. A., Carmo, A. P., Bell, M. J. V., Anjos, V., Kassab, L. R. P., da Silva, D. M., **Optical and thermal investigation of GeO₂ - PbO thin films doped with Au and Ag nanoparticles**, Thin Solids, 520, 2667-2671, 2011.
- Moreira, L. M., Carvalho, E. A., Bell, M. J. V., Anjos, V., Alves, A. P. P., Sant'Ana, A. C., Fragneaud, B., Sena, L. A., Archanjo, B. S., Achette, C. A., **Thermo-optical Properties of Gold and Silver Nanofluids**, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, online Março de 2013 DOI: 10.1007/s10973-013-3021-7.

Conteúdo

Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Publicações	vii
Conteúdo	vii
Lista de figuras	ix
Lista de tabelas	xiv
1 Introdução	1
2 Revisão bibliográfica	7
2.1 Vidros	7
2.1.1 Critérios para a formação de vidros	10
2.1.2 Vidros dopados com íons terras raras	14
2.1.3 Vidros de óxidos de metais pesados	20
2.1.4 Vidros germanatos e a anomalia do germânio	22
2.1.5 Vidros teluritos	25
2.2 Filmes Finos	29
2.3 Nanofluidos	32
2.4 A importância das nanopartículas metálicas	37
3 Amostras e técnicas de análise	43
3.1 Vidros germanatos e teluritos	43
3.2 Filmes finos	45

3.3	Amostras de nanofluidos	47
3.3.1	Nanofluidos de ouro	48
3.3.2	Nanofluidos de prata	48
3.4	Métodos de Análise	48
3.4.1	Absorção óptica	48
3.4.2	Microscopia de transmissão eletrônica	50
3.4.3	Lente Térmica	51
3.4.4	Espectroscopia Raman	55
4	Resultados e discussões	63
4.1	Vidros germanato e telurito dopados com nanopartículas de prata e íons terras raras	64
4.1.1	Influência do tratamento térmico na matriz vítrea SBP	72
4.2	Filmes finos de germanato com nanopartículas de ouro e prata	75
4.3	Nanofluidos de prata e ouro	83
5	Conclusão	90
	Bibliografia	92

Lista de Figuras

1.1	Ordem de grandeza de diversas estruturas [5].	2
2.1	Diagrama do Volume x Temperatura para um vidro formado a partir de um estado líquido [7].	8
2.2	Representação atômica estrutural bidimensional de A_2O_3 em (a) um cristal e (b) na forma vítrea [7].	11
2.3	Padrão de raios-X do SiO_2 na forma: (a) cristalina (cristobalita) e (b) vítrea [25]. . . .	12
2.4	Estrutura bidimensional de um vidro binário Si-O-Na [7].	13
2.5	Representação esquemática dos níveis de energia de um vidro qualquer dopado com íons terras raras.	17
2.6	Mecanismos de conversão ascendente de energia: (a) Absorção de estado excitado, (b) Conversão ascendente por transferência de energia, (c) Sensibilização cooperativa e (d) Emissão cooperativa.	18
2.7	Diagrama dos processos de transferência de energia do Yb^{3+} para os íons Er^{3+} e Tm^{3+} . As linhas sólidas representam os processos de emissão e absorção enquanto que as linhas tracejadas representam os processos de transferência de energia; as linhas distorcidas referem-se aos processos não radiativos [30].	19
2.8	Espectro Raman de vidros germanatos com diferentes concentrações de chumbo, obtidos através do equipamento Renishaw RM1000 com o laser de argônio emitindo em 514 nm e com uma potência de 2,5 mW na amostra [36].	23
2.9	(a) Unidade estrutural bipiramidal de TeO_4 . (b) Unidade estrutural bipiramidal de TeO_{3+1} . (c) Unidade estrutural piramidal TeO_3 [47].	26
2.10	Espectro Raman de (a) TeO_2 na forma cristalina [49] e (b) TeO_2 na forma vítrea [48]. Os espectros na forma vítrea foram obtidos usando o equipamento da Jobin-Yvon U1000 e laser de excitação de 514 nm, com uma potência de 30 mW.	27

2.11	Mecanismos de crescimentos de filmes finos [19].	30
2.12	Comportamento da condutividade térmica versus temperatura para um nanofluido de etileno glicol contendo nanopartículas de alumínio. Os círculos e os quadrados representam os dados para concentrações de partículas de 1% (v/v) e 3% (v/v), respectivamente. A linha sólida representa o resultado para o fluido base de etileno glicol enquanto que as linhas tracejadas representam ajustes aos dados experimentais [61].	33
2.13	Diagrama ilustrando componentes e princípio de funcionamento de um <i>heat pipe</i> [68].	35
2.14	Espectros Raman da porfirina: (a) em solução aquosa, excitado com o laser de 457 nm (b) em um colóide de prata, excitado com o laser 488nm. As diferenças nas posições dos picos se deve a metalação da porfirina. Maiores detalhes consulte [71].	36
2.15	Vitral “Cenas da Vida da Virgem” [72].	37
2.16	Taça de Licurgo produzida no século IV d.C., retratando o triunfo de Dionízio sobre Licurgo. Na figura à esquerda, a taça é iluminada pelo lado externo enquanto que na figura à direita, a taça é iluminada pelo seu interior. A diferença de cor observada se deve a presença de nanopartículas de ouro [28].	38
2.17	(a) Interação do campo elétrico E_o da radiação eletromagnética com as nanopartículas metálicas, provocando oscilações coletivas dos elétrons chamadas de plasmons superficiais. (b) Efeito do campo do campo elétrico externo sobre uma partícula de prata com tamanho de 10 nm. O campo elétrico nas vizinhanças da partícula é fortemente aumentado (setas pretas), enquanto que dentro da esfera o campo é uniforme (setas vermelhas) e possui a mesma ordem de magnitude do campo local fora da esfera [6].	39
2.18	(a) Espectro de absorção de nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos. Observa-se que com o aumento do tamanho da nanopartícula o pico de absorção dos plasmons de superfície desloca-se para comprimento de ondas maiores [29]. (b) Dependência do pico de absorção dos plasmons de superfície com a forma da nanopartículas de prata dispersadas em uma solução coloidal. As nanopartículas esféricas, pentagonais e em formato de prisma apresentam bandas de absorção centradas em 450, 525 e 675 nm, respectivamente [73].	40
2.19	Representação das distâncias entre nanopartículas metálicas e íons terras-raras [30].	41
3.1	Etapas envolvidas no processo de fabricação das amostras de vidro.	45

3.2	Esquema do aparelho utilizado na técnica de pulverização catódica por rádio frequência assistida por campo magnético (do inglês, <i>RF Magnetron Sputtering</i> ou simplesmente <i>rf-sputtering</i>).	46
3.3	Esquema do espectrômetro de absorção UV-1800 Shimadzu.	49
3.4	Posicionamento da amostra em relação ao feixe de excitação e de prova na configuração de feixe duplo no modo descasado.	52
3.5	Detalhes da técnica de lente térmica. E1, E2, E3, E4, E5 e E6 são espelhos e D1 e D2 são fotodiodos ligados a um osciloscópio. As lente 1 e 2 são convergentes de distância focal de 20 cm [78].	55
3.6	Diagrama dos processos de absorção, espalhamento Rayleigh e Raman. Note que nenhuma energia é perdida no espalhamento Rayleigh e que a diferença básica entre Raman Stokes e Raman anti-Stokes é se o processo de espalhamento começa com a molécula no estado fundamental ou excitado, respectivamente [81].	56
3.7	Representação das bandas Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.	58
3.8	(a) Esquema do espectrômetro Jobin Yvon T64000 no modo duplo subtrativo. (b) Fendas e redes de difração no modo duplo subtrativo.	60
3.9	Esquema representativo da polarização da luz nos espectros Raman. A luz do laser atinge a amostra na direção \mathbf{K}_z , alterando a polarizabilidade do material e produzindo espalhamento Rayleigh e Raman na direção $\bar{\mathbf{K}}_z$, que forma um ângulo θ com a direção da luz incidente. Se a análise da luz espalhada é feita quando θ é aproximadamente zero, dizemos que os espectros foram obtidos no modo <i>backscattering</i>	61
4.1	Espectros de extinção de vidros (a) germanatos e (b) teluritos dopados com íons terras raras e nanopartículas de prata. As transições identificadas em preto se referem ao íon Er^{3+} enquanto que a transição em vermelho e azul se referem ao Tm^{3+} e Yb^{3+} , respectivamente.	65
4.2	Imagens de microscopia de transmissão eletrônica dos vidros germanatos submetidos ao tratamento térmico de 420° C durante 2 horas (a) e 48 horas (b). As nanopartículas são identificadas pelo contraste claro e escuro nas imagens, uma vez que elas espalham muito mais o feixe de elétrons do que o vidro.	65

4.3	Espectros Raman com polarização paralela das amostras de vidros germanato dopados com íons terras-raras e nanopartículas de prata. Parâmetros do equipamento: Laser: 488 nm, Potência: 5.96 mW, Objetiva: 50x, Tempo de exposição: 30 s, Número de Médias: 60, fendas: 300 μm , pinhole: 300 μm	66
4.4	Espectros Raman com polarização paralela das amostras de vidros telurito dopados com íons terras-raras e nanopartículas de prata. Parâmetros do equipamento: Laser: 488 nm, Potência: 5.96 mW, Objetiva: 50x, Tempo de exposição: 30 s, Número de Médias: 30, fendas: 300 μm , pinhole: 300 μm	68
4.5	Espectro Raman da matriz $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ publicado na literatura por [48].	69
4.6	Sinal de lente térmica para o vidro germanato e telurito.	70
4.7	Valor da difusividade térmica em função do tratamento térmico dos vidros germanato e telurito.	71
4.8	Espectro Raman da matriz SBP tratada a 350 °C: (a) vidro e (b) estrutura cristalina detectada no vidro identificada como cristobalita na fase α e β , que é usualmente observada em processos de cristalização de vidros borosilicatos [85], [86]. Parâmetros do equipamento: Laser: 632 nm, Potência: 0.9 mW, Objetiva: 100x, Tempo de exposição: 5 min, fendas: 300 μm , pinhole: 300 μm	72
4.9	Imagens de microscopia de força atômica: (a) vidros SBP (350°C durante 2 horas) e (b) vidros cerâmicos SBP (350°C durante 2 horas + 500 °C por 120 h.)	73
4.10	Espectros de extinção das amostras de filmes finos. Note a presença do pico de plasmon em 490 e 580 nm devido a presença de nanopartículas de ouro e prata, respectivamente.	75
4.11	Imagens de Microscopia Eletrônica de filmes GP dopados com (a) ouro e (b) prata.	76
4.12	Espectro Raman de filmes de germanato usando o laser de excitação de He-Ne (632,8 nm). Laser: 632 nm, Potência: 0.9 mW, Objetiva: 100x, Tempo de exposição: 2 min, fendas: 100 μm , pinhole: 100 μm	77
4.13	Espectro Raman do filme GP dopado com nanopartículas de prata usando o laser de argônio (488 nm). A matriz GP e a amostra GP dopada com ouro não apresentaram sinal com este laser. Parâmetros do equipamento: Laser: 488 nm, Potência: 0.46 mW, Objetiva: 100x, Tempo de exposição: 2 min, fendas: 100 μm , pinhole: 100 μm	79

4.14	Ajuste de 5 gaussianas ao perfil assimétrico da banda encontrada em 800 cm^{-1} nos filmes GP dopados com prata. Os parâmetros utilizados no ajuste foram retirados de [34]. As gaussianas ajustadas em 765 e 796 cm^{-1} indicam a presença de germânio na configuração Q^2 no material enquanto que as gaussianas em 720 e 875 cm^{-1} se referem a espécies Q^0 e Q^4 , respectivamente. As espécies Q^3 são evidenciadas pela gaussiana ajustada em 835 cm^{-1}	80
4.15	Sinal de lente térmica normalizado ($I(t)/I(0)$) dos filmes finos. (a) Matriz GP. (b) Filme GP dopado com ouro. (c) Filme GP dopado com prata.	81
4.16	Imagens FEG-SEM de alta resolução para (a) nanofluidos de prata e (b) nanofluidos de ouro. Da figura podemos observar que o tamanho das partículas de prata são menores do que as partículas de ouro e que o nanofluido de ouro tende a formar aglomerados.	83
4.17	Comparação entre o espectro de absorção da água deionizada e da solução branco do colóide com nanopartículas de prata, que contém baixas concentrações de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, NaBH_4 , NaOH e NO_3^- (conforme apresentado na seção 3.3).	84
4.18	Comparação do espectro de extinção simulado no software <i>Nanosphere Optics Lab</i> com aquele obtido experimentalmente para o nanofluido de (a) ouro e (b) prata. Várias curvas foram simuladas para obter um espectro de extinção próximo ao real, considerando tamanhos diferentes de partículas de (c) ouro e (d) prata.	85
4.19	Distribuição de tamanho estimada para (a) nanofluidos de ouro e (b) nanofluidos de prata, através da seção de choque de extinção simulada no software <i>Nanosphere Optics Lab</i>	86
4.20	Sinal de lente térmica para (a) e (b) nanofluido de ouro, (c) e (d) nanofluido de prata.	87

Lista de Tabelas

1.1	Condutividade térmica de algumas substâncias [8].	3
2.1	Configuração eletrônica dos terras raras neutros. Os símbolos [Ar], [Kr] e [Xe] se referem as configurações eletrônicas do gases nobres argônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), criptônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$) e xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$), respectivamente [28].	14
2.2	Energia de fônon de alguns óxidos formadores de rede.	21
2.3	Comparação entre vários resultados experimentais da literatura para diferentes nanopartículas e fluidos base.	34
3.1	Parâmetros utilizados na confecção dos vidros germanatos e teluritos.	44
3.2	Tratamento térmico realizado nas amostras de filmes finos.	47
3.3	Valores das constantes utilizadas no modelo.	54
4.1	Valores encontrados para a difusividade térmica dos vidros germanatos e teluritos usando a técnica de lente térmica.	71
4.2	Comparação das propriedades térmicas obtidas por este trabalho com os resultados encontrados na literatura. [66]	89

Capítulo 1

Introdução

Nas últimas décadas, o aperfeiçoamento das técnicas de fabricação e de caracterização de materiais nanoestruturados tem levado à criação de um novo ramo de pesquisa: a Nanociência, cujos primeiros conceitos foram introduzidos em 1959 pelo físico americano Richard Feynman em sua famosa palestra *There's Plenty of Room at the Bottom* (Existe muito espaço lá em baixo). Em sua apresentação para a *American Physical Society*, Feynman discutiu algumas consequências da medida e manipulação de materiais na escala nanométrica vislumbrando novas possibilidades de trabalho. Embora esta palestra seja frequentemente citada como fonte de inspiração para a Nanociência, a visão inovadora contida nesta apresentação ficou restrita a seus espectadores até a publicação de um artigo em 1992 [1]. Na verdade, a Nanociência ganhou consistência científica após a invenção do microscópio de tunelamento com varredura (STM, do inglês, *Scanning Tunneling Microscope*) em 1981, cujos autores, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, dividiram o Prêmio Nobel de Física em 1986 com o autor do microscópio eletrônico, Ernst Ruska. O STM, juntamente com o microscópio de força atômica inventado em 1986, representaram uma revolução na engenharia de materiais, pois possibilitaram o imageamento direto de materiais com resolução atômica [2].

Apesar de ser um ramo de pesquisa recente, a Nanociência tem aberto caminho para novas aplicações em várias áreas do conhecimento, dando origem a nanotecnologia, termo utilizado pela primeira vez por Norio Tanigushi em 1974 para se referir ao avanço tecnológico propiciado pelo desenvolvimento de materiais nanoestruturados. Atualmente a nanotecnologia é uma realidade e está presente em diversos produtos, incluindo processadores de computadores, protetor solar, vidro autolimpante, curativos antimicrobianos e

até roupa com proteção à radiação ultravioleta [3].

Materiais nanoestruturados exibem propriedades físicas, químicas, eletrônicas e magnéticas que são dependentes da forma e do tamanho, em vez da composição química. Exemplos de materiais nanoestruturados incluem nanopartículas metálicas e semicondutoras além de nanotubos de carbono e fulerenos [4]. Para se ter uma dimensão do tamanho dessas nanoestruturas, observe a figura 1.1. Note que um nanômetro é muito menor do que um fio de cabelo (80.000 nm) ou até mesmo de uma célula sanguínea (7.000 nm), porém ainda é maior do que um átomo de hidrogênio (0,1 nm) [5].

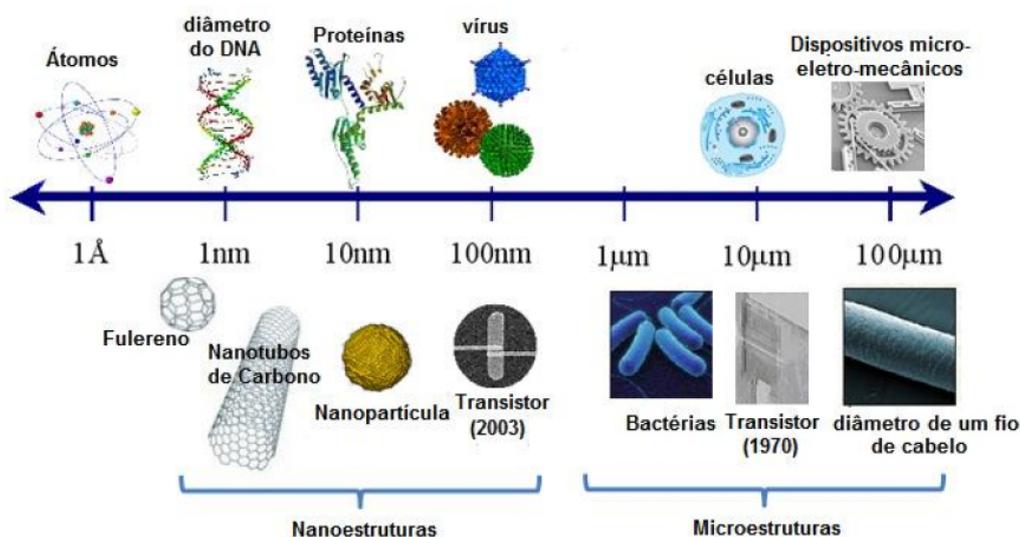


Figura 1.1: Ordem de grandeza de diversas estruturas [5].

Particularmente, as nanopartículas de metais nobres possuem uma propriedade muito atrativa no regime nanométrico: quando são submetidas a um campo de radiação externa apresentam oscilações coletivas dos elétrons livres do metal conhecidas plasmon superficiais. O estudo da interação da luz com as nanopartículas metálicas recebe o nome de nanoplasmônica e possui várias aplicações que exploram efeitos ópticos resultantes do aumento do campo elétrico local nas vizinhanças das nanopartículas. Dentre elas, podemos citar o tratamento fototerápico para destruição de células cancerígenas, a conversão de energia solar assistida por plasmon, o desenvolvimento de moduladores plasmônicos ultrarápidos e de componentes ópticos tais como polarizadores circulares, superlentes e filtros, além do Spaser (do inglês *Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission Radiation*), que é análogo ao laser, porém são as nanopartículas que desempenham o papel da

cavidade ressonante e os plasmons superficiais, a função dos fótons [6].

A manipulação e o controle do crescimento de materiais com precisão na escala nanométrica tem levado a criação de dispositivos cada vez menores, seguindo a tendência expressa na famosa lei de Moore, que prevê que “o número de transistores por unidade de área, no interior dos circuitos integrados, deve dobrar a cada dois anos”. Essa miniaturização dos dispositivos requer uma análise minuciosa da sua eficiência térmica. Por exemplo, materiais com alta difusividade térmica são necessários para dissipar calor de forma eficiente em processadores de computadores e lasers de semicondutores. Em contrapartida, materiais com baixa difusividade térmica são necessários para dispositivos termo-elétricos, visando aumentar a figura de mérito.

A condutividade térmica de um material, denotada por K , é definida como uma constante na Lei de Fourier, que relaciona a quantidade de calor transmitida por unidade de área e por unidade de tempo através do material devido a presença de um gradiente de temperatura. Considerando um fluxo de calor linear na direção x , temos:

$$Q = -KA \nabla T \quad (1.1)$$

onde Q é a corrente de calor (fluxo por unidade de tempo), A é a área da seção transversal e T é a temperatura [7]. A condutividade térmica K é característica de cada material, conforme observado na tabela 1.1. Note que a água, o hidrogênio, o ar e o vidro apresentam os menores valores de condutividade térmica.

Tabela 1.1: Condutividade térmica de algumas substâncias [8].

Substância	K (W/m.K)	Substância	K (W/m.K)
Alumínio	235	Chumbo	35
Cobre	401	Vidro de janela	1,00
Ouro	315	Água	0,603
Ferro	68	Ar (seco)	0,026
Prata	428	Hidrogênio	0,18

Sabe-se que a condutividade térmica dos sólidos está relacionada com o transporte de calor dentro do material, que pode ocorrer via elétrons livres ou via fônons. De acordo com a teoria cinética, a contribuição dos fônons na condutividade térmica pode ser expressa por:

$$K = \frac{1}{3} c v_s l \quad (1.2)$$

onde c é o calor específico, v_s é a velocidade média do fônon e l é o livre caminho médio do fônon. É válido ressaltar que os mecanismos de transporte térmico em alguns materiais nanoestruturados, tais como nanofluidos, ainda não são bem conhecidos embora existam várias hipóteses e modelos desenvolvidos na tentativa de compreender e prever a excepcional condutividade desses materiais [10, 11, 12, 13]. Uma breve discussão destes modelos pode ser encontrada em Terekhov *et al.* [14].

Uma outra grandeza importante no estudo térmico dos materiais é a difusividade térmica, determinada através da seguinte relação:

$$D = \frac{K}{\rho c} \quad (1.3)$$

onde ρ é a densidade do material e c , o calor específico. A unidade da difusividade térmica no S.I. é m^2/s . Dessa forma podemos interpretar a difusividade térmica como sendo o resultado de dois processos: condução de calor (K) e armazenamento de energia térmica no material (ρc).

Um dos desafios da Nanociência é o desenvolvimento de materiais com novas propriedades visando a aplicação em diversas áreas do conhecimento. Neste sentido, o trabalho aqui desenvolvido tem como objetivo a caracterização térmica e óptica de vidros, filmes finos e fluidos, todos com nanopartículas, visando analisar a influência das mesmas nos materiais citados.

O vidro é um material conhecido desde a antiguidade e possui inúmeras aplicações na sociedade moderna, incluindo produtos comuns do dia-a-dia, tais como copos, lentes, janelas, lâmpadas e até mesmo produtos envolvendo alta tecnologia, como fibras ópticas e telas sensíveis ao toque. O baixo custo de produção, a transparência na região visível e a facilidade de dopagem torna o vidro um material diferenciado. Particularmente, a incorporação de íons terras-raras na matriz vítrea possibilita a exploração dos processos de luminescência e de conversão ascendente de energia, tornando-a adequada para aplicação em fibras ópticas e meios ativos para lasers. Conforme mostrado na tabela 1.1, os vidros apresentam baixos valores de condutividade térmica. Entretanto, a adição de nanopartículas metálicas pode levar a um aumento desta propriedade [15], além de poder intensificar a emissão de luz dos íons terras-raras [16], [17].

Neste trabalho, serão estudados matrizes vítreas de germanato ($\text{GeO}_2\text{-PbO}$) e telurito ($\text{TeO-GeO}_2\text{-PbO}$), dopadas com nanopartículas de prata e com os íons terras-raras, Érbio, Ytérbio e Túlio na forma trivalente. As matrizes vítreas analisadas apresentam grande janela de transmissão (400 - 4500 nm), alto índice de refração (≈ 2), boa estabilidade química e possuem baixa energia de fônon. Uma análise parcial também será feita na matriz vítrea borossilicato ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$) dopada com Neodímio na forma trivalente.

Outro material a ser analisado são filmes finos de germanato contendo nanopartículas de ouro e prata, crescidos em um substrato através da técnica *sputtering*. O estudo sobre filmes finos começou na década de 20 com pesquisadores do Laboratório de Cavendish, na Inglaterra, e permaneceu estagnado até a década de 50, onde interesses industriais reanimaram as pesquisas [19]. Atualmente, o crescimento de filmes finos é bem controlado, permitindo a utilização em circuitos eletrônicos, revestimentos de células solares e lentes anti-reflexo.

O comportamento das nanopartículas metálicas de ouro e prata também será analisado em meio líquido. Conforme mencionado anteriormente, os líquidos apresentam baixos valores de condutividade térmica. Entretanto, Choi em 1995 [20] observou um aumento considerável na condutividade térmica de líquidos ao se adicionar partículas menores que 100 nm. Essas substâncias coloidas receberam o nome de nanofluidos e desde então, vários trabalhos teóricos e experimentais tem sido publicados na tentativa de entender as mudanças introduzidas neste sistema ao se adicionar nanopartículas.

Os materiais brevemente descritos acima foram caracterizados através das técnicas de absorção UV-Vis, microscopia eletrônica, espectroscopia Raman e lente térmica. A absorção óptica foi realizada com o intuito de confirmar a incorporação dos íons terras raras e a formação de nanopartículas metálicas, sendo que esta última também foi visualizada nas imagens de microscopia eletrônica. Os espectros Raman foram investigados com a finalidade de obter informações estruturais dos vidros e filmes finos. Através da técnica de lente térmica, foi possível medir a difusividade térmica dos três materiais estudados.

Este trabalho se organiza da seguinte maneira. No capítulo 2, será feita uma revisão bibliográfica dos vidros, filmes e nanofluidos, abordando critérios de formação e destacando a influência das nanopartículas metálicas nesses materiais. No capítulo 3, serão descritos os processos de fabricação e as técnicas utilizadas para caracterização térmica e óptica de cada material, mostrando aspectos teóricos envolvidos e o esquema de funcionamento

dos equipamentos usados. A apresentação, interpretação e discussão dos resultados será feita no capítulo 4. Por fim, no capítulo 5 será feita uma síntese dos principais resultados obtidos e algumas considerações finais.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

Neste capítulo será feito uma descrição do estado da arte dos materiais analisados neste trabalho. Inicialmente, serão descritos os critérios de formação dos vidros e a importância dos processos de luminescência dos íons terras raras inseridos nesses meios, explicando os mecanismos de transferência de energia e o efeito cooperativo existente entre esses íons. Depois, os vidros de metais pesados, especificamente os vidros germanato ($\text{GeO}_2\text{-PbO}$) e telurito ($\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$) dopados com íons terras raras, serão apresentados, com destaque para a influência das nanopartículas metálicas sobre a emissão de luz dos dopantes. Na sequência, os mecanismos de formação dos filmes finos e filmes finos com nanopartículas serão abordados.

Os nanofluidos, consistindo de uma fase líquida e outra discreta com tamanhos de 1 a 100 nm, representam uma alternativa promissora no gerenciamento de condução de calor em equipamentos resfriados por substâncias líquidas. Será discutido o aumento da condutividade térmica dos nanofluidos e a eficiência das diferentes nanoestruturas usualmente empregadas na sua fabricação. Para encerrar o capítulo, os plasmons de superfície gerados pelas nanopartículas metálicas serão apresentados com base na Teoria de Mie.

2.1 Vidros

Os vidros são utilizados desde a antiguidade por povos da Mesopotâmia, Egito, Grécia e até hoje em artefatos e dispositivos utilizados na sociedade. O vidro possui propriedades distintas tais como transparência, lustro, durabilidade, baixa condutividade elétrica e baixo coeficiente de expansão térmica. Além disso, o vidro se destaca devido a seu baixo

custo e amplo campo de aplicação como por exemplo, fibras ópticas, meio ativo de laser, dispositivos fotônicos, etc.

Podemos definir o vidro como sendo um sólido amorfo que não possui organização atômica de longo alcance e apresenta o fenômeno de transição vítrea. Os arranjos atômicos e moleculares nos vidros são similares ao de líquidos, porém são mais compactos. Assim como os líquidos, os vidros fluem quando estão sob tensão e apresentam propriedades estruturais isotrópicas. Para entender melhor a transição vítrea, vamos usar o diagrama da variação do volume em função da temperatura de um líquido, conforme ilustrado na figura 2.1. O que observamos a primeira vista neste diagrama é que com a diminuição da temperatura o volume diminui e a partir de uma temperatura T_m , chamada de ponto de fusão do cristal, podem ser observados dois “caminhos” distintos, que levam a formação de vidros ou de cristais [7].

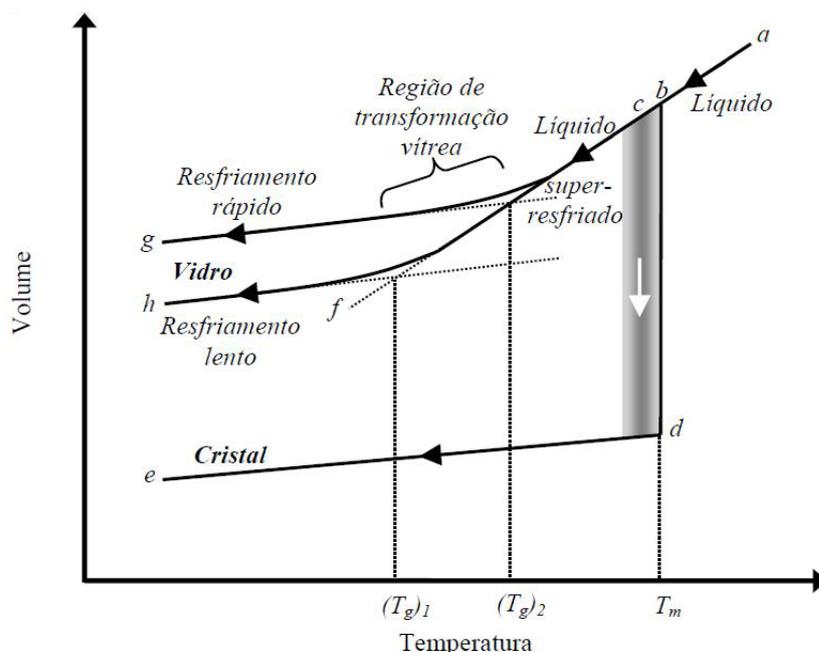


Figura 2.1: Diagrama do Volume x Temperatura para um vidro formado a partir de um estado líquido [7].

Quando a taxa de resfriamento for relativamente lenta, a cristalização poderá ocorrer na temperatura de fusão T_m , ocorrendo uma mudança brusca de volume (linha bd) levando a formação de um cristal. Por outro lado, se a taxa de resfriamento for suficiente alta, o líquido não se cristaliza ao passar pelo ponto b , transformando em um líquido super-resfriado. Conforme o resfriamento continua, o volume vai diminuindo continuamente ao

longo da linha bcf juntamente com a redução da mobilidade das moléculas, aumentando a viscosidade do sistema. O sistema entra na região de transição vítrea que é caracterizada pela temperatura de transição vítrea conhecida como T_g . Deve-se salientar que a transição para o estado vítreo não ocorre em um único e bem definido valor de temperatura T_g , pois esta depende da taxa de resfriamento conforme mostrado no diagrama V x T através das linhas que terminam nos pontos “g” e “h”. Desse modo é mais conveniente considerar um intervalo de temperatura T_g para a transição vítrea. Em síntese, podemos observar que para a formação dos vidros é necessário que um líquido seja resfriado até o estado sólido sem cristalizar-se.

Cerca de 90% dos vidros produzidos pelo homem para fins comerciais são a base de óxidos, com destaque para os vidros a base de sílica que devido a seu baixo custo, são utilizados em janelas arquitetônicas, recipientes de bebida e lâmpadas fluorescentes. Mas existem também vidros que não são formados a partir de óxidos de silício, tais como vidro fosfato, borato e telurito, entre outros, além de vidros não óxidos, como os vidros calcogenetos, vidros haleto, fluoretos e vidros metálicos [7].

Um ponto interessante é que o vidro pode ser formado na natureza por processos tais como atividade vulcânica, impactos de meteoros ou até mesmo fusão de minerais e rochas. Talvez a obsidiana seja o vidro natural mais conhecido. Ela é formada pelo resfriamento rápido da lava vulcânica e foi utilizada pelo homem da Idade da Pedra na fabricação de ferramentas de corte. Outro exemplo é o vidro lunar trazido pela Apollo 12, possivelmente de origem vulcânica ou por impacto de meteoros. Cientificamente, o vidro natural mais intrigante é o tektite que é encontrado na Austrália, no Oceano Índico, no Pacífico e que não possui nenhuma relação com a formação geológica das vizinhanças. Este vidro natural é formado por cerca de 65% a 90% de sílica e contém baixo conteúdo de água, além de ser, em escala microscópica, bastante homogêneo. Apresentam ainda baixo conteúdo dos isótopos ^{10}Be , ^{26}Al e ^{21}Ne que são produzidos quando uma rocha é bombardeada por raios cósmicos primários por um longo período de tempo da ordem de 10^{15} anos. Por essa razão, acredita-se que os tektites podem ter uma origem dentro do sistema Terra-Lua. Outros cientistas acreditam que tektites são formados pelo impacto de meteoros na superfície da Terra, embora ainda não exista um consenso sobre esta questão [21].

2.1.1 Critérios para a formação de vidros

Existem duas abordagens para explicar a formação ou não dos vidros: a primeira delas é a teoria estrutural, que é válida para vidros a base de óxidos e a segunda é a teoria cinética, que se baseia no fato de que qualquer material pode formar vidro, desde que seja fornecida ao material fundido as condições necessárias para se evitar a cristalização. Neste trabalho vamos discutir apenas os conceitos básicos da teoria estrutural.

Teoria Estrutural

Se o único critério do processo de fabricação do vidro fosse o resfriamento rápido para evitar a cristalização, quaisquer combinações de óxidos poderiam formar vidros. Na prática, o número de misturas de óxidos precursores do estado vítreo é limitado.

A primeira tentativa de explicar o fenômeno de vitrificação foi proposta por Goldschmidt em 1929 [22]. Segundo ele, um composto com fórmula geral A_nO_m forma vidro mais facilmente quando a razão entre o raio atômico do ânion e o raio atômico do cátion está entre 0,2 e 0,4 favorecendo a formação de estruturas triangulares e tetraédricas. Existem exceções a esta regra como é o caso do óxido de berílio que apesar de possuir razão dentro da faixa estabelecida não forma vidros. Outros vidros apresentam razão entre os raios atômicos inferior a 0,2 e mesmo assim formam vidros.

Em 1932, William H. Zachariasen em um artigo clássico intitulado “*The Atomic Arrangement in Glasses*” (O Arranjo Atômico em Vidros) estabeleceu algumas regras empíricas para explicar a estrutura dos óxidos vítreos que ficou conhecida como modelo de rede randômica [23]. Zachariasen considerou que as propriedades mecânicas e forças de ligação dos vidros são similares ao dos sólidos cristalinos correspondentes. Segundo ele o “vidro é uma substância que pode formar uma rede tridimensional estendida sem simetria e periodicidade com um conteúdo de energia comparável ao da rede do cristal correspondente”.

A figura 2.2 apresenta o arranjo bidimensional de um composto A_2O_3 na forma cristalina e vítrea onde A representa um cátion qualquer. Observa-se que tanto a forma cristalina quanto a vítrea são formadas por triângulos AO_3 unidos um ao outro pelos vértices. A diferença básica é que os vidros têm uma desordem introduzida por mudanças nos ângulos O-A-O em cada triângulo. Dessa forma, a presença ou ausência de simetria e periodicidade na rede é o que distingue um cristal de um vidro.

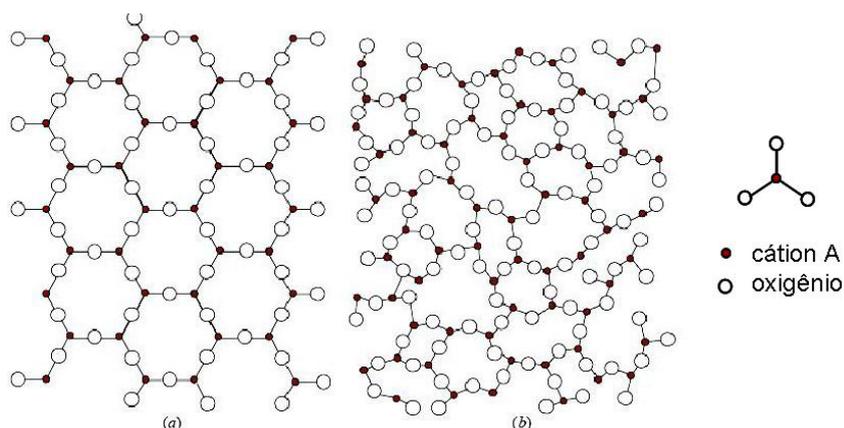


Figura 2.2: Representação atômica estrutural bidimensional de A_2O_3 em (a) um cristal e (b) na forma vítrea [7].

Analisando o arranjo estrutural da rede, Zachariasen estabeleceu os seguintes critérios para a formação de vidros:

1. O átomo de oxigênio não pode estar ligado a mais do que 2 cátions A;
2. O número de átomos de oxigênio em volta do cátion A deve ser pequeno;
3. As estruturas poliédricas (formadas por átomos de oxigênio e cátions A) devem compartilhar somente os vértices e nunca as arestas ou faces;
4. Pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros, formando uma rede tridimensional.

Baseado nestes critérios, se o cátion A pertencer ao grupo I ou grupo II da tabela periódica, não será possível formar vidros sob nenhuma condição. As quatro regras acima são válidas para:

- a) óxidos do tipo A_2O_3 (cátion pertencente ao grupo III) quando os oxigênios formam triângulos em torno do átomo A;
- b) óxidos do tipo AO_2 e A_2O_5 (cátion pertencente ao grupo IV e V, respectivamente) quando os oxigênios formam tetraedros;
- c) óxidos do tipo AO_3 e A_2O_7 (cátion pertencente grupo VI e VII, respectivamente) quando os oxigênios estão dispostos em uma estrutura octaédrica.

O modelo da rede randômica de Zachariasen ganhou credibilidade após Wren e seus colaboradores [24] mostrarem que o número de coordenação pode ser extraído do espectro

de difração de raios-X, com resultados que concordavam com a predição baseada no referido modelo.

A figura 2.3 mostra o padrão de difração de raio-X do silício na forma cristalina e vítrea. Pode-se notar que o material na forma cristalina apresenta uma série de picos estreitos devido aos feixes difratados em planos diferentes da rede. Por outro lado, o raio-X do vidro é caracterizado por um pico largo centrado na mesma posição do pico mais intenso detectado no padrão de difração da forma cristalina. Esta diferença observada indica que no material amorfo não existe organização de longo alcance como no caso do cristal. No vidro existe uma ordem de curto alcance, no entanto, as estruturas formadas no material não são completamente aleatórias e existem em pequenas unidades estruturais com organização local [25].

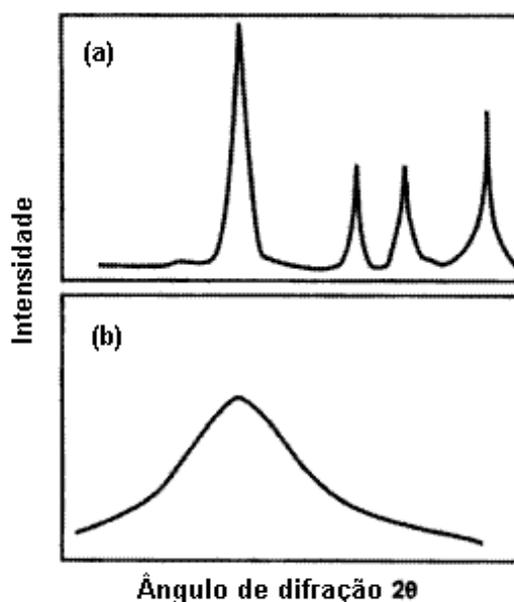


Figura 2.3: Padrão de raios-X do SiO_2 na forma: (a) cristalina (cristobalita) e (b) vítrea [25].

Zachariasen foi o primeiro a introduzir o conceito de óxidos formadores ou modificadores mas foi Sun, em 1947, quem estabeleceu os critérios experimentais para distinguir estas classes, além de acrescentar o conceito de óxidos intermediários. Ele sugeriu que o óxido será melhor “formador” de vidro quanto maior for a energia de ligação entre o cátion e o oxigênio. Dessa maneira, óxidos formadores apresentam energias de ligação superiores a 80 Kcal/mol, os intermediários entre 60 Kcal/mol e 80 Kcal/mol e os modificadores possuem energias menores que 60Kcal/mol. O critério de Sun apresenta algumas exceções

como por exemplo, no caso do As_2O_3 e do Sb_2O_3 que apresentam energia de ligação de 65 Kcal/mol e 66 Kcal/mol, respectivamente, e no entanto formam vidros.

De maneira geral os vidros compostos por óxidos podem ser classificados como:

1. **óxidos formadores:** são compostos que sozinhos formam a estrutura básica da rede vítrea e as ligações são covalentes, criando pontes de oxigênio (*bridging oxygen*). Ex: SiO_2 , TeO_2 e GeO_2 .
2. **óxidos modificadores:** são formados geralmente por óxidos alcalinos que tendem a fazer ligações iônicas com os ânions da rede, quebrando as ligações de oxigênio e criando o que chamamos de *nonbridging oxygen* (NBO). Na figura 2.4 pode-se observar a quebra da ligação O-Si-O para incorporação do sódio, formando estruturas do tipo SiO^- e Na^+ . Ao introduzir óxidos modificadores na formação vítrea espera-se que cada íon alcalino crie uma NBO e consequentemente as propriedades do vidro são alteradas. A criação de NBOs na rede reduz a conectividade e assim influencia as propriedades relacionadas ao transporte de massa tais como fluidez (inverso da viscosidade), difusão, condução elétrica, aumento da corrosão química. Por razões similares, a criação de NBO influencia o aumento do coeficiente de expansão térmica [7].
3. **óxidos intermediários:** são compostos que podem substituir os óxidos formadores ou modificadores, melhorando a qualidade dos vidros. Ex.: PbO , Al_2O_3 e BeO .

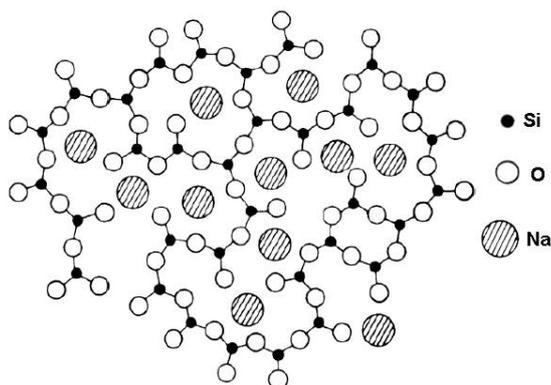


Figura 2.4: Estrutura bidimensional de um vidro binário Si-O-Na [7].

2.1.2 Vidros dopados com íons terras raras

As terras raras compreendem um grupo de 17 elementos químicos que possuem propriedades químicas e físicas semelhantes, dos quais 15 pertencem ao grupo dos Lantanídeos e 2 elementos ao grupo III B (escandinávio e ítrio). A configuração eletrônica desses elementos estão listados na tabela 2.1. Com exceção do escandinávio e o ítrio, os elementos terras raras são caracterizados pelo preenchimento progressivo da camada $4f$, sendo que o Ytérbio e o Lutécio possuem essa camada totalmente preenchida.

Tabela 2.1: Configuração eletrônica dos terras raras neutros. Os símbolos [Ar], [Kr] e [Xe] se referem as configurações eletrônicas do gases nobres argônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$), criptônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$) e xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$), respectivamente [28].

Número atômico	Nome	Configuração eletrônica
21	Escândio (Sc)	[Ar]3d ¹ 4s ²
39	Ítrio (Y)	[Kr]4d ¹ 5s ²
57	Lantânio (La)	[Xe]4f ¹ 6s ²
58	Cério (Ce)	[Xe]4f ² 6s ²
59	Praseodímio (Pr)	[Xe]4f ³ 6s ²
60	Neodímio (Nd)	[Xe]4f ⁴ 6s ²
61	Promécio (Pm)	[Xe]4f ⁵ 6s ²
62	Samário (Sm)	[Xe]4f ⁶ 6s ²
63	Európio (Eu)	[Xe]4f ⁷ 6s ²
64	Gadolínio (Gd)	[Xe]4f ⁸ 6s ²
65	Térbio (Tb)	[Xe]4f ⁹ 6s ²
66	Dysprósio (Dy)	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
67	Hólmio (Ho)	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
68	Érbio (Er)	[Xe]4f ¹² 6s ²
69	Túlio (Tm)	[Xe]4f ¹³ 6s ²
70	Ytérbio (Yb)	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
71	Lutécio (Lu)	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Estes elementos foram encontrados na natureza primeiramente na forma de óxidos em minerais raros, e seguindo a nomenclatura utilizada pelos cientistas do final do século

XVIII para se referir a óxidos, receberam o nome de “terras raras”. Porém, apesar da denominação sugestiva, os terras raras não são raros e estão distribuídos amplamente na crosta terrestre. Por exemplo, mesmo o Túlio e o Promécio, que são considerados os elementos mais raros, são mais abundantes que a prata e o bismuto [26].

O uso dos elementos terras raras na indústria teve início com a fabricação de camisas para lampiões a gás. Com o passar do tempo, os terras raras passaram a ganhar atenção da comunidade científica devido as suas propriedades magnéticas e espectroscópicas. Atualmente, o universo de aplicações é muito abrangente, sendo empregados na fabricação de lasers, lâmpadas fluorescentes, fibras ópticas, ímãs permanentes, entre outras, além de serem usados como traçadores biológicos para acompanhar o caminho percorrido pelos medicamentos em homens e animais e como agentes de contraste em exames de ressonância magnética nuclear [26].

Os íons terras raras mais utilizados como meio ativo de laser são o Er^{3+} , Nd^{3+} e Ho^{3+} , inseridos em cristais mistos de fluoretos ou óxidos, que são as matrizes hospedeiras. Como exemplo podemos citar o Nd:YAG (granada de ítrio e alumínio), Er:YAG, Ho:YAG, Er:YSGG (granada de ítrio-escândio-gálio), Nd:YLF (fluoreto de lítio-ítrio) Ho:YLF, Nd:Vidro (borossilicato), Nd:YVO₄. Os elementos terras raras apresentam naturalmente as características essenciais para a emissão laser, pois possuem transições intra-configuracionais proibidas por dipolo elétrico (e portanto, com tempos de decaimento longos), além do fato dos elétrons estarem blindados em relação ao campo cristalino da matriz hospedeira. Alguns requisitos devem ser satisfeitos para o uso de um material como meio ativo de laser. Além das propriedades ópticas, o íon incorporado deve ter tamanho comparável e valência igual ao do íon que irá substituir na matriz, para evitar deformações na rede e compensação de carga, respectivamente. A matriz hospedeira, por sua vez, deve apresentar boas propriedades térmicas ópticas, mecânicas e térmicas para resistir às condições severas de operação laser [26].

O envio de sinais na telecomunicações depende da luz viajando grandes distâncias através da fibra óptica. Um problema a ser contornado é a atenuação do sinal devido a absorção e espalhamento pela fibra, que pode ser resolvido com o uso de amplificadores ópticos. A fibra amplificadora dopada com érbio representa a principal solução industrial, baseando-se na emissão luminescente do érbio em 1.500 nm (terceira janela de comunicação). Entretanto, outros terras raras também são usados, devido ao fato de

apresentarem emissão nas faixas de frequência usadas nas telecomunicações. Por exemplo, o neodímio e o praseodímio são utilizados na faixa de 1.310 nm, que é faixa que apresenta menor dispersão do sinal na fibra de sílica convencional. Já o túlio é utilizado na faixa de 1.480 nm, chamada *short band* ou banda S [27].

Materiais dopados com íons terras raras, geralmente na forma trivalente, podem apresentar transições fluorescentes que cobrem a região do ultravioleta ao infravermelho próximo do espectro eletromagnético. As emissões fluorescentes resultam de transições entre os níveis de energia da própria subcamada 4f que se encontra parcialmente preenchida. Nos íons terras raras, os elétrons ocupando estados de energia da subcamada 4f sofrem uma forte blindagem por parte dos elétrons das camadas mais externas, 5s e 5p. Esta blindagem faz com que as transições eletrônicas não sejam significativamente alteradas devido a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes em que estão inseridos, originando espectros de emissão e absorção caracterizados por linhas relativamente estreitas e de alta intensidade.

B. Judd e G. Ofelt, trabalhando independentemente, introduziram o conceito de dipolo elétrico forçado para explicar as transições eletrônicas entre estados 4f nos íons terras raras, levando em conta que as transições observadas experimentalmente são resultantes da mistura de estados da configuração $4f^N$ e 5d. Esta teoria é conhecida como teoria de Judd-Ofelt e não será descrita pois está além dos objetivos deste trabalho. Maiores detalhes podem ser encontrados na referência [28].

Uma característica importante dos vidros estudados neste trabalho é que eles são transparentes a radiação ultravioleta e visível, se estendendo, em alguns casos, até o infravermelho próximo. Quando ocorre a dopagem com elementos das terras raras, os íons passam a fazer parte da estrutura vítrea, criando níveis de energia permitidos que são discretos e se encontram distribuídos entre a banda de valência e banda de condução do vidro (figura 2.5). Esses níveis podem emitir radiação eletromagnética. O que se busca normalmente é um aumento da eficiência de determinada transição. Por exemplo, é conhecido que a presença de nanopartículas metálicas pode aumentar a intensidade da luminescência dos íons terras raras [16], [29], [17]. Outra forma de aumentar a eficiência da luminescência é inserir os elementos terras raras em vidros que possuam baixa energia de fônon, pois a perda de energia por processos não radiativos é minimizada.

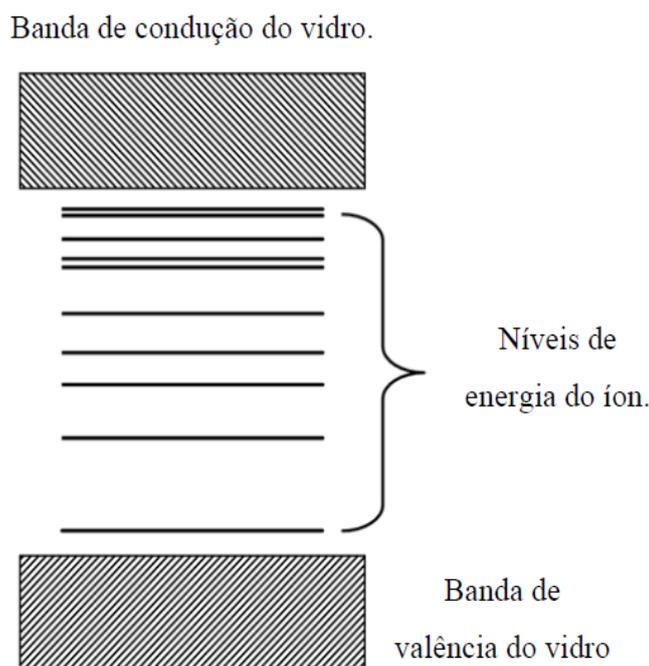


Figura 2.5: Representação esquemática dos níveis de energia de um vidro qualquer dopado com íons terras raras.

A transferência de energia entre íons de mesma natureza ou íons diferentes inseridos em matrizes vítreas pode ocorrer via processos radiativos ou não radiativos, podendo ser identificados quatro tipos distintos:

1. **Transferência radiativa ressonante:** ocorre entre íons que necessitam da mesma energia para serem excitados, por isso o termo ressonante. Neste caso, um íon passa do estado excitado para o de menor energia, emitindo um fóton que percorre uma certa distância até ser absorvido por outro íon no estado fundamental (reabsorção).
2. **Transferência não radiativa ressonante:** a energia do íon no estado excitado é transferida para outro íon no estado fundamental antes que ocorra a emissão de um fóton. Esse tipo de interação ocorre entre íons que possuem níveis de energia iguais e é resultante da interação coulombiana.
3. **Transferência não radiativa ressonante assistida por fônons:** ocorre entre íons diferentes que possuem níveis de energia que não são ressonantes. Parte da energia do íon no estado excitado é transferida para outro íon no estado fundamental, sendo que a diferença de energia entre os dois estados é liberada na forma de fônons. Este processo também é resultante da interação coulombiana.

4. **Transferência não radiativa por relaxação cruzada:** processo no qual a energia de um íon no estado excitado é transferida parcialmente para outro íon no estado fundamental, por meio da interação eletromagnética, ficando ambos em estado intermediários.

Outro tipo de mecanismo de emissão em íons terras raras é o mecanismo de conversão ascendente de energia (do inglês, *frequency upconversion*), que consiste basicamente na emissão de fótons com energia maior do que a utilizada pela fonte de excitação ou a proveniente de íons doadores no caso de amostras contendo mais que um dopante. A figura 2.6 ilustra os mecanismos que dão origem a emissão através deste processo, que são descritos a seguir:

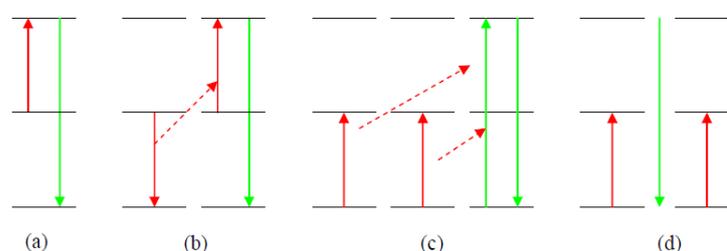


Figura 2.6: Mecanismos de conversão ascendente de energia: (a) Absorção de estado excitado, (b) Conversão ascendente por transferência de energia, (c) Sensibilização cooperativa e (d) Emissão cooperativa.

- **Absorção de estado excitado:** é caracterizado pela absorção de dois fótons consecutivos por um mesmo íon. Ao decair para o estado fundamental, o íon emite um fóton com energia maior.
- **Conversão ascendente por transferência de energia:** ocorre quando um íon no estado excitado emite um fóton ao decair para o estado fundamental. Este fóton é absorvido por um segundo íon que se encontra no estado excitado, ocorrendo posteriormente, a emissão de um fóton com maior energia resultante da interação entre os dois íons.
- **Sensibilização cooperativa:** neste processo, dois íons no estado excitado emitem dois fótons ao decaírem para o estado fundamental. Os fótons emitidos são absorvidos por um terceiro íon que é levado para um estado de maior energia.
- **Emissão cooperativa:** ocorre quando dois íons no estado excitado decaem simultaneamente, emitindo um único fóton a partir de um nível virtual com o dobro de

energia da transição que realizaram.

Em alguns casos, os vidros analisados neste trabalho foram tri-dopados com érbio, túlio e ytérbio. Neste sistema, o ytérbio funciona como íon doador de energia enquanto que os elementos érbio e túlio desempenham o papel de íons aceitadores, podendo ocorrer transferência de energia entre íons doadores e aceitadores, conforme ilustrado na figura 2.7 [30].

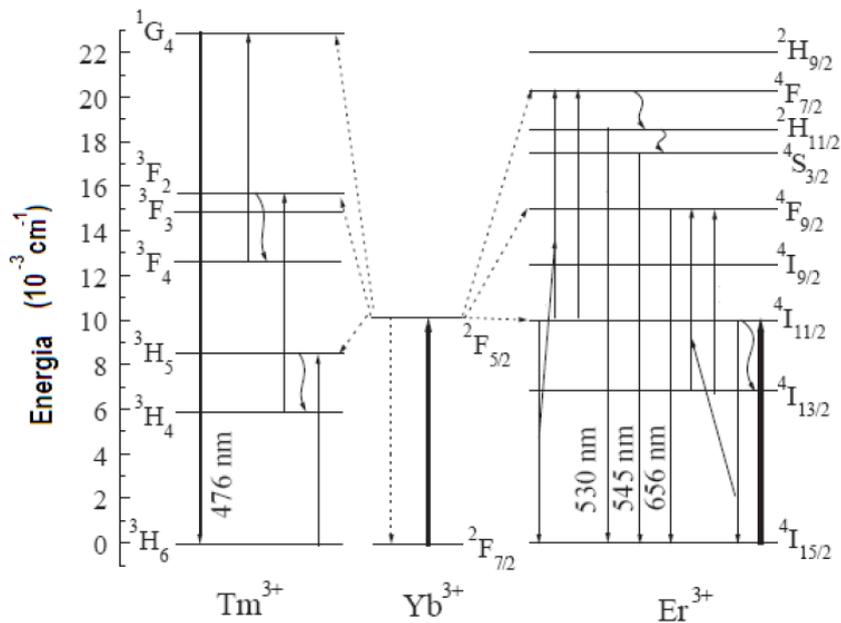


Figura 2.7: Diagrama dos processos de transferência de energia do Yb^{3+} para os íons Er^{3+} e Tm^{3+} . As linhas sólidas representam os processos de emissão e absorção enquanto que as linhas tracejadas representam os processos de transferência de energia; as linhas distorcidas referem-se aos processos não radiativos [30].

Como pode ser notado na figura 2.7, a transição eletrônica do ytérbio (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) se sobrepõe à transição eletrônica de absorção do érbio (${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$), o que possibilita a existência de um mecanismo eficiente de transferência de energia radiativa entre estes íons. Além disso, o érbio possui seção de choque de absorção pequena em 980 nm, que pode ser aumentada com a codopagem de íons Yb^{3+} . O processo de conversão ascendente entre o Yb^{3+} e o Er^{3+} ocorre da seguinte maneira: quando a amostra é excitada por um laser infravermelho (980 nm), o íon Yb^{3+} é excitado do nível fundamental ${}^2\text{F}_{7/2}$ para o nível ${}^2\text{F}_{5/2}$, onde ocorre uma transferência de energia não radiativa que leva o érbio do estado fundamental ${}^4\text{I}_{15/2}$ para o estado excitado ${}^4\text{I}_{11/2}$. Em seguida, o érbio é promovido para o nível ${}^4\text{F}_{7/2}$ pela absorção de um fóton de mesma energia. A partir deste estado,

ocorre o decaimento não radiativo para os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$, que ao retornarem para o estado fundamental, dão origem as transições responsáveis pela emissão em 530 nm e 545 nm, respectivamente.

Outra possível emissão é em 656 nm, causada pela transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, que pode ocorrer de duas maneiras: uma delas a partir do nível $^4S_{3/2}$ ao sofrer uma relaxação não radiativa para o nível $^4F_{9/2}$. A segunda possibilidade está relacionada com o nível $^4I_{13/2}$, que é populado por relaxação não radiativa do estado excitado $^4I_{11/2}$. Assim, o íon érbio no nível $^4I_{13/2}$ pode ser excitado ao nível $^4F_{9/2}$ pela mesma transferência de energia do Yb^{3+} mencionada anteriormente.

No caso interação do ytérbio com o túlio, o processo de conversão ascendente de frequência possibilita a emissão no visível em 476 nm quando a amostra é excitada por um laser infravermelho com comprimento de onda igual a 980 nm, que induz a transição do ytérbio do nível fundamental para o nível excitado ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$). Ao retornar para o estado fundamental, o ytérbio emite fótons com energia suficiente para excitar o túlio do estado fundamental 3H_6 ao nível 3H_5 . A partir desse estado, o túlio libera fônons e decai para o estado metaestável 3H_4 , de onde ocorre a absorção de mais um fóton chegando ao nível 3F_2 , em seguida, decai para o nível 3F_4 por liberação de fônon. Nesse estado, o túlio absorve um terceiro fóton emitido pelo ytérbio e é levado ao nível 1G_4 , de onde decai radiativamente para o estado fundamental emitindo um fóton de comprimento de onda igual a 476 nm.

2.1.3 Vidros de óxidos de metais pesados

Os vidros de óxidos de metais pesados são formados por concentrações acima de 50% de metais com alto peso molecular tais como os óxidos de bismuto (Bi_2O_3), chumbo (PbO), entre outros, que participam da estrutura vítrea como formadores de rede. Estes vidros apresentam propriedades distintas dos vidros de silicatos e de boratos, como por exemplo, alta transmissão óptica que abrange a região visível até a região do infravermelho médio. Para isso, os compostos que formam o vidro devem apresentar pequena energia de ligação entre o oxigênio e o cátion, resultando em baixas frequências de vibração fundamental que pode ser calculada através da seguinte fórmula:

$$\nu = 2\pi \sqrt{\frac{k_f}{\mu}} \quad (2.1)$$

onde k_f é a constante elástica de restauração e μ é a massa reduzida dos íons dada por:

$$\mu = \frac{m_c m_o}{m_c + m_o} \quad (2.2)$$

onde m_c é a massa do cátion e m_o é a massa do oxigênio [19].

Pode-se notar através da equação 2.1 que cátions com massa atômica maior são responsáveis por produzir frequências de vibrações menores. A tabela 2.2 apresenta a energia de fônon de diversos vidros. Vale destacar que os vidros de metais pesados (por exemplo, telureto e germanato) apresentam energia de fonons muito menores do que os vidros silicatos, fosfatos e boratos. Conseqüentemente, a luminescência de íons terras raras inseridos em vidros de metais pesados será aumentada, pois as perdas de energia por processos não radiativos serão minimizadas. Apesar dos vidros fluoretos e calcogenetos também apresentarem baixas energias de fônon, estes vidros não são bons para aplicações práticas pois possuem pequena durabilidade química e estabilidade térmica.

Tabela 2.2: Energia de fônon de alguns óxidos formadores de rede.

Vidros	Número de onda (cm^{-1})	Energia do fônon (meV)
Silicato	1000 - 1100	124 - 136
Borato	1350 - 1480	167 - 183
Fosfato	1100 - 1350	136 - 167
Telureto	600 - 850	74 - 105
Fluoreto	500 - 600	62 - 74
Calcogeneto	200 - 300	25 - 37
Germanato	700 - 900	87 - 112

Outras propriedades comuns aos vidros de metais pesados que merecem destaque são [29]:

- alta densidade, geralmente superior a $5,0 \text{ g/cm}^3$;
- alto índice de refração, superior a 1,8;

- alto coeficiente de expansão térmica, entre 100 e 200 x 10⁻⁷/°C;
- baixa temperatura de transição, entre 250 e 450 °C para temperatura de transição vítrea e entre 350 a 550 °C para a temperatura de cristalização.

2.1.4 Vidros germanatos e a anomalia do germânio

Os vidros de germanato foram produzidos inicialmente por Dennis e Laubengayer em 1926 [31] e desde então, estes materiais tem sido extensivamente estudado devido ao fato de apresentar propriedades interessantes para aplicações em fotônica, optoeletrônica, telecomunicações, etc.

A unidade estrutural básica desses vidros são tetraedros de GeO₄, identificada por Zarzycki em 1956 [32] através da análise da difração de raios-X. Entretanto, ao se adicionar óxidos alcalinos ao composto GeO₂ ocorre uma mudança no número de coordenação do germânio de 4 para 6. Ou seja, a adição de óxidos alcalinos causa uma conversão parcial dos tetraedros GeO₄ em octaedros GeO₆, sem ocorrer a quebra das pontes ligantes Ge - O - Ge. Este fenômeno é chamado de “anomalia do germânio” [33]. Conseqüentemente, a densidade aumenta, uma vez que a “eficiência” do empacotamento das unidades octaedrais é maior. Além disso, outras propriedades, tais como o índice de refração, condutividade elétrica, viscosidade e coeficiente de expansão térmica, também são alteradas.

Medidas de absorção infravermelha, espalhamento Raman, difração de raios-X e EXAFS (do inglês, *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) mostraram que para vidros alcalinos germanatos xM₂O (1-x) Ge₂O (M⁺ = Li⁺, Na⁺ ou K⁺), a adição de óxidos modificadores acima de 20% em mol faz com que a formação de octaedros atinja um limite de saturação, sendo então, reconvertidos em tetraedros, onde as ligações Ge - O - Ge são quebradas e formam-se os NBOs [34].

Uma outra interpretação foi dada para a anomalia do germânio por Hendelson e Fleet em 1991 [35]. Segundo esses autores, a adição dos óxidos alcalinos não leva a formação de germânio com número de coordenação 6 e sim, a formação de anéis compostos por 3 membros de tetraedros GeO₄. Ainda não há um consenso sobre a mudança estrutural apresentada por vidros de óxidos germanatos, podendo ocorrer simultaneamente os dois modelos propostos.

O óxido de chumbo têm um efeito similar aos óxidos alcalinos na estrutura dos vidros

germanatos. Ribeiro et al. [34] reportaram que em baixas concentrações (menores que 50% em mol de PbO), os íons Pb^{2+} atuam como modificadores na estrutura do germanato criando NBOs, porém as mudanças introduzidas pelo óxido de chumbo são menores do que a resultante de óxidos alcalinos nos vidros germanatos.

Ceréyon et al. [36] analisaram as mudanças estruturais introduzidas pelo óxido PbO na matriz GeO_2 através da espectroscopia Raman. Como pode ser verificado na figura 2.8, o espectro da matriz GeO_2 é usado como referência, destacando-se um pico principal em 419 cm^{-1} sobreposto a outro em 520 cm^{-1} , além de outros dois picos menos intensos em 850 e 950 cm^{-1} . A principal banda em 419 cm^{-1} é atribuída a vibração stretching simétrica de um átomo de oxigênio entre dois átomos de germânio (ligação Ge - O - Ge). O pico em 520 cm^{-1} é devido a vibração de anéis compostos por 3 tetraedros de GeO_4 e é conhecido como defeito de banda. Para a região de alta frequência, os picos em 850 e 950 cm^{-1} referem-se a componente transversal e longitudinal óptica, respectivamente, da vibração assimétrica stretching da ligação Ge - O - Ge [94].

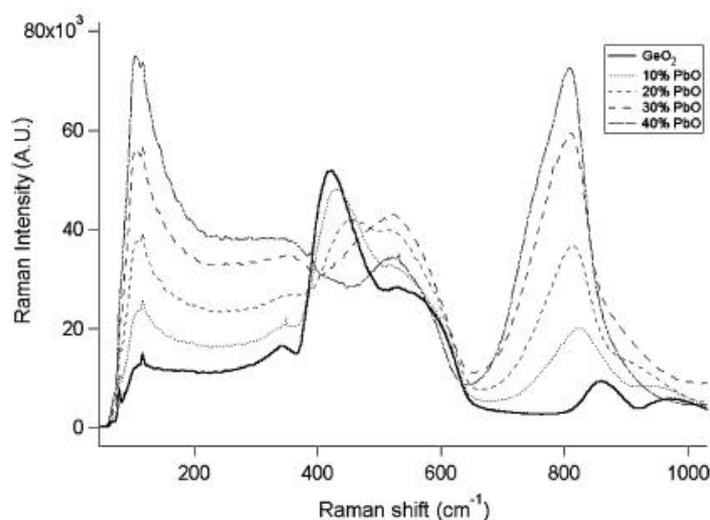


Figura 2.8: Espectro Raman de vidros germanatos com diferentes concentrações de chumbo, obtidos através do equipamento Renishaw RM1000 com o laser de argônio emitindo em 514 nm e com uma potência de $2,5 \text{ mW}$ na amostra [36].

A adição de óxido de chumbo na matriz de germanato induz o crescimento de uma banda de baixa frequência em 100 cm^{-1} e outra banda em 800 cm^{-1} , identificadas como sendo resultado da vibração da ligação Pb - O e da vibração stretching simétrica de um átomo de germânio e um átomo de oxigênio não ligante (Ge - O⁻), respectivamente. Além

disso, o aumento do conteúdo de chumbo leva a mudança da banda principal para maiores valores de energia de fônon [de 52 meV (420 cm^{-1}) para 99 meV(800 cm^{-1}), com o aumento de 0 para 40% do PbO] e intensifica o defeito de banda, que se desloca para frequências menores.

O método frequentemente utilizado para o crescimento e nucleação de nanoestruturas em vidros é o tratamento térmico da amostra após a fusão dos reagentes e solidificação rápida do material fundido. Recentemente, nanopartículas de prata com diâmetro médio de 2 nm foram formadas em uma matriz de vidros germanatos (PbO-GeO_2) dopadas com íons de Er^{3+} [38] por este processo. Nessas amostras, aconteceu conversão ascendente de energia, pois ao incidir a luz de um laser de diodo (980 nm) foi observado uma emissão na região verde. A nucleação de nanopartículas de ouro também foi relatada em vidros germanatos com composição $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ dopados com Eu^{3+} [39]. Em ambos casos, a presença de nanopartículas de ouro contribuiu com o aumento da luminescência devido a transferência de energia das nanopartículas para os íons terras raras ou devido ao aumento do campo local nas vizinhanças das nanopartículas.

A influência da temperatura na nucleação de nanopartículas de prata foi estudada por Assumpção et al. [40] nos vidros PbO-GeO_2 codopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico durante 6 horas, a diferentes temperaturas (380, 420, 460, 480, 500, 520 e 540 $^\circ\text{C}$). Foi observado que a temperatura não influencia o formato das nanopartículas, sendo induzidas em todos os casos nanopartículas esféricas com diâmetro médio de 6 nm. Porém, conforme a temperatura de tratamento térmico aumenta, a concentração de nanopartículas de prata aumenta, o que é evidenciado pelo aumento da intensidade do pico de ressonância de plasmon detectado nas amostras submetidas a temperaturas superiores a 500 $^\circ\text{C}$. Para as amostras com tratamento térmico inferior a 500 $^\circ\text{C}$, mesmo não aparecendo o pico de plasmon, as imagens de microscopia de transmissão eletrônica comprovam a formação das nanopartículas metálicas.

Posteriormente, dois procedimentos de tratamento térmico foram adotados por Assumpção et al. [41] em vidros PbO-GeO_2 dopados com Tm^{3+} , no intuito de verificar qual deles é mais eficiente para reduzir termicamente íons Ag^+ a Ag^0 , e conseqüentemente, obter nanopartículas por aglomeração dos átomos de prata. Um conjunto de amostras foi submetido a uma temperatura de 420 $^\circ\text{C}$ durante 12, 24, 48 e 72 horas. As outras amostras foram preparadas usando um tratamento térmico não contínuo consistindo de

passos de 12 h de tratamento térmico a uma temperatura de 420 °C, intercalados por 8 h de descanso. Os autores notaram que as nanopartículas tendem a agregar quando são submetidas ao tratamento térmico contínuo enquanto que, no tratamento não contínuo, o período de 12 h foi suficiente para evitar a aglomeração de partículas.

Um outro ponto a ser destacado são as propriedades ópticas não lineares que os vidros germanatos apresentam. De maneira simplificada, alguns materiais tem suas propriedades ópticas alteradas quando são submetidos um campo elétrico intenso, mais especificamente, quando um feixe de luz se propaga em um material, o campo elétrico da onda eletromagnética exerce uma polarização no meio que pode ser expressa como:

$$P_n = \chi^{(n)} E^{(n)} \quad (2.3)$$

onde E é a amplitude do campo elétrico e, $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$, são tensores que representam as suscetibilidades não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente. O tensor $\chi^{(1)}$ representa a suscetibilidade linear do meio e, geralmente, sua contribuição é muito maior que a dos termos não lineares. O tensor $\chi^{(2)}$ é responsável pela geração do segundo harmônico ou efeito eletro-óptico enquanto que o tensor $\chi^{(3)}$ resulta na geração do terceiro harmônico ou efeito Kerr. Vale ressaltar que, em um meio isotrópico (materiais centrosimétricos), como um gás ou um vidro, as suscetibilidades não lineares de ordem par são nulas. Materiais com propriedades não lineares de segunda ordem são essenciais para fabricação de dispositivos para o processamento rápido de sinais ópticos e resposta eletro-óptica de alta velocidade tais como chaves ópticas, conversores de frequência e moduladores ópticos.

A não-linearidade de segunda ordem foi usada por Piaseck et al. [42] para monitorar a transição de fase em vidros germanatos dopados com Er^{3+} . Estes autores verificaram que a suscetibilidade óptica de segunda ordem é máxima próxima a temperatura de transição de fase. Os valores obtidos para temperatura de transição vítrea através da geração do segundo harmônico concordaram com aqueles obtidos através o método tradicional, o DSC (do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*).

2.1.5 Vidros teluritos

O vidro telurito é considerado um material promissor na construção de fibras ópticas para telecomunicações pois, diferentes dos vidros silicatos, possuem uma ampla faixa de

transmissão óptica (400 - 6000 nm) e apresentam alta solubilidade na dopagem por íons terras raras, possibilitando assim uma melhor amplificação do sinal transmitido. Além disso, apresentam alta durabilidade química e estabilidade térmica e dependendo da composição, apresentam propriedades ópticas não-lineares como a geração do segundo [43] e do terceiro harmônico [44], que são importantes para o desenvolvimento de chaves e moduladores ópticos de alta velocidade.

Esses vidros possuem uma estrutura única totalmente diferente dos óxidos convencionais formadores de rede, tais como B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 e P_2O_5 [45]. Por exemplo, é conhecido na literatura que o óxido de telúrio puro não é capaz de formar vidro através da técnica de fusão/resfriamento. Porém, ao se adicionar óxidos modificadores à matriz o estado vítreo é obtido.

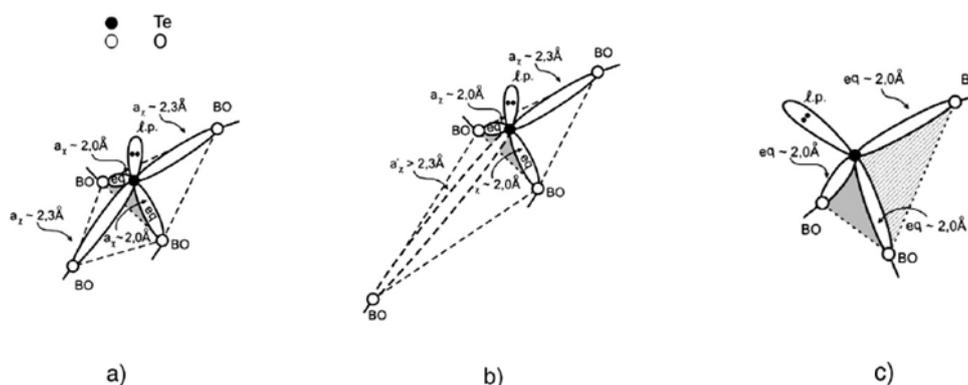


Figura 2.9: (a) Unidade estrutural bipiramidal de TeO_4 . (b) Unidade estrutural bipiramidal de TeO_{3+1} . (c) Unidade estrutural piramidal TeO_3 [47].

De acordo com Neov et al. [46], o estado vítreo do telúrio exibe 3 unidades estruturais piramidais, nos quais o telúrio apresenta número de coordenação 4 e 3, conforme ilustrado na figura 2.9. Se o conteúdo de óxidos modificadores é baixo, o bloco de formação básica consiste de uma bipirâmide de TeO_4 (figura 2.9 a), onde o cátion Te possui um par de elétrons isolados (“lone pairs”) e contribui com um elétron para cada uma das quatro ligações covalentes com oxigênio, formando uma ligação axial maior ($a_x \sim 2,3 \text{ \AA}$) e outra ligação equatorial menor ($eq \sim 2,0 \text{ \AA}$)[47]. A presença desse par eletrônico representa um papel fundamental na estrutura de formação e manifestação das propriedades ópticas não-lineares dos vidros teluritos. Aumentando a concentração do óxido modificador ($20 < [MO] < 30 \%$), uma ligação axial Te - O é alongada e enfraquecida ($a'_x > 2.3 \text{ \AA}$) (figura 2.9 b), mas a estrutura bipiramidal é mantida. Para se referir a esta unidade estrutural,

vamos utilizar a nomenclatura TeO_{3+1} , onde 3+1 representa a ligação alongada entre o telúrio e o oxigênio. Se a concentração do óxido modificador é alta ($[MO] > 50\%$), a ligação Te - O é quebrada, dando origem a uma unidade estrutural piramidal TeO_3 , com ligações axiais da ordem de $e_q \sim 2.0 \text{ \AA}$ (figura 2.9 c).

Os principais óxidos modificadores usados na fabricação de vidros binários são óxidos alcalinos, Al_2O_3 , Nb_2O_5 , PbO , entre outros, que provocam mudanças na estrutura do telurito similares ao apresentado na figura 2.9. Entretanto, a adição de B_2O_3 ou P_2O_5 não causa qualquer mudança na estrutura do TeO_2 [48].

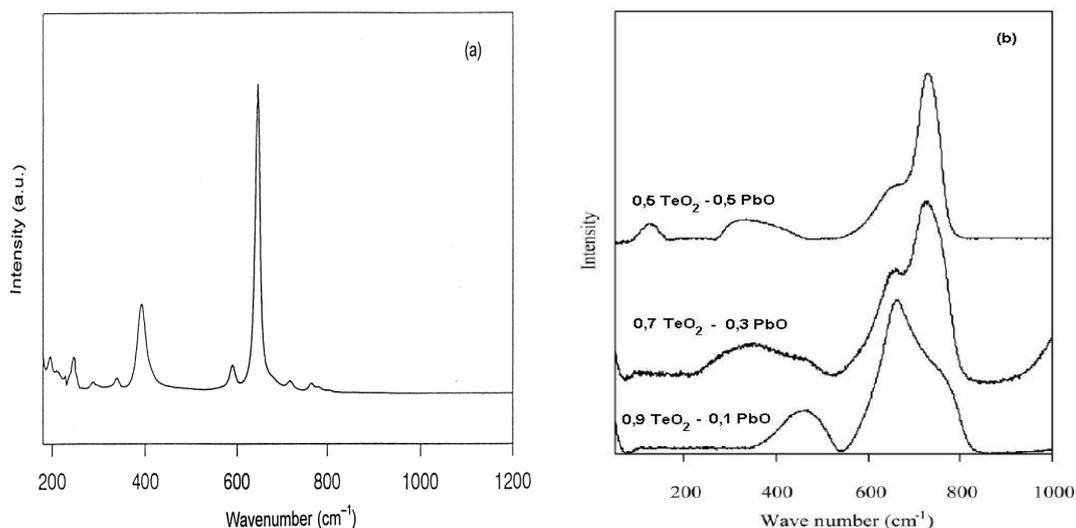


Figura 2.10: Espectro Raman de (a) TeO_2 na forma cristalina [49] e (b) TeO_2 na forma vítrea [48]. Os espectros na forma vítrea foram obtidos usando o equipamento da Jobin-Yvon U1000 e laser de excitação de 514 nm, com uma potência de 30 mW.

A figura 2.10a apresenta um espectro Raman típico do cristal TeO_2 , que é caracterizado por dois picos mais intensos em 400 e 650 cm^{-1} e dois picos fracos em 240 e 600 cm^{-1} , atribuídos a bipirâmide trigonal de TeO_4 no estado cristalino [49]. Na forma vítrea (figura 2.10b), ocorre um deslocamento considerável da posição e uma mudança na largura dos picos, devido a diferenças na natureza da amostra e a presença do óxido modificador PbO . As bandas centradas em 450 e 650 cm^{-1} são associadas a vibração simétrica e anti-simétrica da ligação Te - O - Te, respectivamente. Já o pico em 750 cm^{-1} é atribuído a vibração stretching da ligação entre um átomo de telúrio e um oxigênio não ligante ($\text{Te} - \text{O}^-$), presentes no poliedro TeO_{3+1} e na pirâmide trigonal TeO_3 . Observa-se que quando o conteúdo do óxido modificador aumenta, a intensidade dos picos 450 e 650 cm^{-1} diminuem enquanto que o pico em 750 cm^{-1} fica mais evidente. Tal mudança reflete a

alteração sofrida pela rede ao se acrescentar o óxido modificador, onde a quebra da ligação Te - O - Te converte a unidade básica TeO_4 em TeO_3 .

O tratamento térmico a uma temperatura de 350 °C durante 24, 48 e 72 h (três passos de 24 h) foi suficiente para reduzir termicamente os íons Au^+ e Au^{3+} a Au^0 e induzir o crescimento de nanopartículas de ouro em uma matriz vítrea de TeO_2 - PbO - GeO_2 , codopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} [50]. Nessa matriz vítrea foi verificado ainda a conversão ascendente de energia do infravermelho para o visível, atribuída ao mecanismo eficiente de transferência de energia entre $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ e a presença das nanopartículas metálicas de ouro que intensificaram a emissão no visível.

Silva et al. [51] analisaram a influência de nanopartículas de ouro na difusividade térmica, condutividade térmica e variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT) em vidros TeO_2 - PbO - GeO_2 . Usando diferentes concentrações de ouro, eles verificaram que a difusividade térmica aumenta com o aumento da concentração de ouro enquanto que o parâmetro ds/dT diminui.

2.2 Filmes Finos

Por filmes finos, nos referimos a uma fina camada de um material (inferior a 10 microns) revestindo uma superfície que é chamada de substrato. Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes e são largamente utilizados em dispositivos microeletrônicos como componentes estruturais, em processadores como linhas de conexão, em lentes antireflexo, em células solares, etc. As propriedades de um material na forma de filme diferem das propriedades do mesmo material na sua forma volumétrica (ou de *bulk*) devido à influência da superfície: a relação entre a superfície e o volume é muito maior no filme [52].

As propriedades dos filmes finos são altamente dependentes do processo de fabricação. Hoje em dia, o crescimento de filmes pode ser feito de duas maneiras: através da reação da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de produção ou por deposição do material no substrato. No segundo caso, existem 3 métodos distintos:

a) deposição química a partir da fase vapor (CVD, do inglês, *Chemical Vapor Deposition*): os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato.

b) deposição física a partir da fase vapor: neste processo os constituintes do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (*Sputtering*) e como vapor se deslocam até o substrato, onde se condensam na forma de um filme.

c) deposição a partir de líquidos: neste processo os constituintes do filme são gotejados e centrifugados sobre o substrato.

O crescimento de filmes a partir da fase de vapor pode acontecer através da formação de ilhas (Volmer-Weber), de camada-a-camada (Frank-Van der Merwe) ou através de uma combinação de ilhas e camadas (Stranski-Krastanov), conforme ilustrado na figura 2.11 [19]. A primeira etapa que é comum aos três mecanismos citados é a formação de pequenos aglomerados, denominados núcleos: dependendo da energia que o átomo chega ao substrato ele pode ser depositado no local onde chegou ou se deslocar para outros pontos do substrato de menor energia ou ainda ser ejetado da superfície. Os núcleos formados se encontram espalhados aleatoriamente no substrato e a medida que mais átomos interagem eles crescem e entram em contato uns com os outros, ocorrendo o que chamamos de

coalescência.

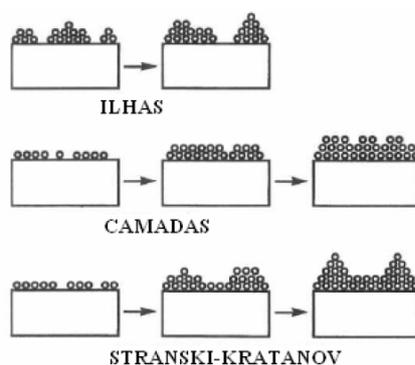


Figura 2.11: Mecanismos de crescimentos de filmes finos [19].

Após a etapa inicial de formação dos núcleos, o que determina se o crescimento do filme irá ocorrer pela formação de ilhas ou de camadas é a energia do átomo a ser depositado sobre o núcleo. Se a energia do átomo incidente é menor do que a energia de interação superficial do núcleo, o átomo será “capturado” pelo núcleo, que crescerá verticalmente gerando ilhas que depois se expandem na direção horizontal até se encontrarem, formando assim uma camada contínua do filme. Entretanto, se a energia do átomo incidente é maior do que a energia do núcleo, este átomo irá se deslocar sobre a superfície do núcleo até encontrar um local vazio no substrato para se depositar. Com a primeira camada formada, o processo de deposição continua e novos núcleos são formados criando novas relações de energia entre átomos e superfícies, só que agora determinadas pela superfície do próprio filme e não mais pela superfície do substrato. Essa nova relação de energia é que define se o crescimento continua em camada ou passa ser do modo Stranski-Krastanov (ilha-camada) de maneira análoga a descrita anteriormente ou seja, diretamente influenciada pela energia do átomo a ser depositado.

Filmes finos contendo nanopartículas metálicas dispersadas em uma matriz dielétrica tais como polímeros, cerâmicas ou vidros tem atraído a atenção da comunidade científica devido a propriedades funcionais interessantes, incluindo efeitos de cor em peças decorativas, propriedades anti-microbiana e catalisadora, alta suscetibilidade não-linear de terceira ordem e tempo de resposta rápido próximo a frequência de ressonância de plasmon [53], [54], [55]. Quando nanoaglomerados de partículas metálicas (tipicamente Ag, Au, Cu e Pt) são expostas a luz, elas exibem um máximo de absorção em um comprimento de onda particular devido a oscilação da densidade de carga eletrônica induzida pelos fótons.

Esta oscilação dos elétrons superficiais é chamada de plasmon superficial. Em materiais nanoestruturados, a intensidade, a largura e a posição do pico plasmônico depende da quantidade, da forma e do tamanho dos aglomerados, assim como do meio dielétrico em volta da partícula. [56] Na seção 2.4, esse assunto será abordado com maiores detalhes.

A incorporação de nanopartículas de ouro e prata têm sido realizada em várias matrizes (SiO_2 , TiO_2 , Al_3O_2 , ZnO , ZrO_2 , polímeros, entre outras) [55], [56] utilizando vários métodos, tais como *melt quenching*, implantação iônica, sol-gel e *sputtering*. Entre esses, o método de *sputtering* tem sido o mais usado por causa da simplicidade do processo, flexibilidade na combinação de materiais e melhor controle na distribuição do tamanho das partículas. [54]

A fabricação de filmes finos usando a matriz de germanato contendo nanopartículas de ouro, prata e cobre foi publicada recentemente na literatura [57], [58]. Os filmes finos produzidos por esses autores através da técnica de *co-sputtering* apresentaram boa aderência ao substrato e alta resistência mecânica, além de exibir aumento da suscetibilidade não linear de terceira ordem na presença de nanopartículas metálicas.

2.3 Nanofluidos

Um dos principais problemas enfrentados em diversos setores de produção, desde indústria automobilística até dispositivos na escala nanométrica, são aqueles advindos do aquecimento por efeito Joule. É muito comum que fluidos sejam usados como sistema de resfriamento. Porém, quando comparados aos sólidos, os líquidos apresentam menores taxas de condução térmica. Só para se ter uma ideia a condutividade térmica da água é 0,613 W/mK enquanto que a do cobre é 401 W/mK, ou seja, a condutividade térmica do cobre é cerca de 650 vezes maior que a da água [59].

Uma estratégia para aumentar a eficiência dos líquidos na transferência de calor é adicionar partículas sólidas menores que 100 nm, pois estas exibem propriedades diferentes daquelas do material na forma *bulk*. Essas soluções coloidais, consistindo de uma fase líquida contínua e outra sólida discreta com tamanhos de 1 a 100 nm, recebem o nome de nanofluidos e representam uma área importante de pesquisa iniciada por Choi em 1995 [20]. Os resultados obtidos ao adicionar partículas ao fluido são extraordinários. Eastman et al. [60] relataram um aumento de 40% na condutividade térmica de nanofluidos contendo partículas de cobre de 10 nm de tamanho com uma concentração de apenas 0,3% (por volume).

Vários trabalhos teóricos e experimentais tem sido publicados com o objetivo de entender as características excepcionais dos nanofluidos e suas possíveis aplicações. Warrier *et al.* [9] publicaram um trabalho de revisão contendo dados experimentais e modelos teóricos para nanofluidos com partículas semicondutoras e isolantes, discutindo detalhadamente a contribuição da fase líquida e sólida dos nanofluidos sobre a condutividade térmica. De acordo com esses autores, os principais fatores que influenciam a condutividade térmica dos nanofluidos são:

1. **Fração volume das partículas.** É uma medida da porcentagem do volume ocupado pelas nanopartículas em relação ao volume total da solução. Considerando que as nanopartículas formadas são esféricas e homogêneas, a fração volume pode ser calculada pela seguinte fórmula:

$$\phi_v = \frac{\phi_w \rho_f}{\rho_p + \phi_w \rho_f - \phi_w \rho_p} \quad (2.4)$$

onde ϕ_w é a fração em massa dos precursores das nanopartículas ($m_{precursores}/m_{total}$), ρ_f e ρ_p são as densidades do fluido e da partícula na forma *bulk*, respectivamente.

A maioria dos estudos realizados tem observado uma relação linear entre condutividade térmica e fração volume, ou seja, existe um aumento na condução de calor quando aumenta-se o conteúdo de nanopartículas no fluido.

2. **Temperatura.** Como a fração volume de nanopartículas geralmente é pequena, espera-se que a condutividade térmica dos nanofluidos seja dominada pela condutividade térmica do fluido base. De fato, Beck *et al.* [61] mediram a condutividade térmica do etileno glicol contendo partículas de alumínio em diferentes temperaturas (de 298 a 411 K) e encontraram que o comportamento do nanofluido é similar ao fluido base, como pode ser observado na figura 2.12. Ou seja, a condutividade térmica aumenta monotonicamente com a temperatura até atingir um valor máximo de temperatura (360 K, no caso do etileno glicol) e depois deste valor, passa a ocorrer uma diminuição na condutividade térmica. Tal comportamento também foi observado em nanofluidos com água como fluido base, sendo que o valor máximo da condutividade ocorreu a temperatura de 404 K.

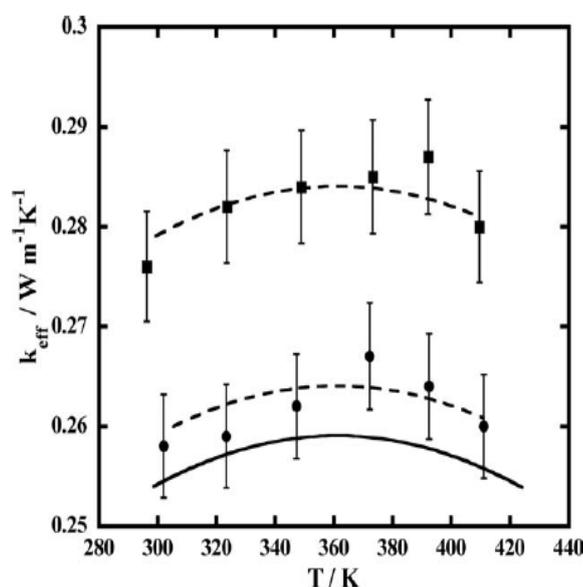


Figura 2.12: Comportamento da condutividade térmica versus temperatura para um nanofluido de etileno glicol contendo nanopartículas de alumínio. Os círculos e os quadrados representam os dados para concentrações de partículas de 1% (v/v) e 3% (v/v), respectivamente. A linha sólida representa o resultado para o fluido base de etileno glicol enquanto que as linhas tracejadas representam ajustes aos dados experimentais [61].

3. **Tamanho das partículas dispersadas no fluido.** A relação entre o tamanho das

partículas dispersadas no fluido e a condutividade térmica ainda não é clara, existindo resultados controversos na literatura. Kim *et al.* [62] reportaram um aumento de duas vezes na condutividade térmica ao aumentar o tamanho das partículas de titânio de 10 para 70 nm, utilizando o mesmo fluido base e a mesma fração volume nos dois casos estudados. Por outro lado, Beck *et al.* [61] relataram que a condutividade térmica diminui com o tamanho ao se usar partículas de alumínio com tamanhos inferiores a 50 nm.

4. **Estabilidade das suspensões.** Espera-se que a estabilidade das suspensões e agregação de partículas interfira na condutividade térmica dos nanofluidos. Mas por enquanto, a magnitude desses efeitos ainda não foi determinada quantitativamente.

Nanopartículas de alumínio e cobre são frequentemente estudadas devido ao seu baixo custo e maior solubilidade em vários solventes. A tabela 2.3 apresenta alguns resultados obtidos na literatura para esses materiais. Entretanto, existem outros materiais que são explorados tais como ferro, óxido de titânio, nanoestruturas de carbono, ouro e prata, sendo que os melhores resultados são obtidos para os nanotubos de carbono.

Tabela 2.3: Comparação entre vários resultados experimentais da literatura para diferentes nanopartículas e fluidos base.

Nanopartícula	Fluido base	Fração Volume (%)	Tamanho da nanopartícula (nm)	Aumento na condutividade (%)
Cu	Água	4,5	23	18 ^a
Cu	Etileno Glicol	6	23	24 ^a
Al ₂ O ₃	Água	3	12	3,7 ^b
Al ₂ O ₃	Etileno Glicol	3	12	9,1 ^b

Ref. ^a[63], ^b[64], ^c[61].

Choi *et al.* [65] encontraram um aumento de 160 % na condutividade térmica de um óleo sintético contendo nanotubos de carbono multi-wall a uma concentração de 1% por volume. Em relação as nanopartículas de ouro e prata existem um número reduzido de publicações [66], [67]. Por isso, este trabalho se propõe a medir a difusividade térmica dos nanofluidos de ouro e de prata usando a técnica de espectroscopia de lente térmica. Esta técnica apresenta vantagens em relação a que é geralmente usada (transiente do fio

quente, THW do inglês, *Transient Hot-Wire*), pois é uma técnica remota e totalmente não invasiva, sendo possível realizar o experimento a temperatura ambiente além do fato da amostra não precisar de qualquer tipo de preparação.

Mesmo existindo vários trabalhos publicados sobre esse assunto, o mecanismo que leva a condutividade térmica aumentar com a adição de nanopartículas ao fluido ainda não é bem compreendido. No intuito de entender melhor a propagação de calor no nanofluido é necessário explorar outra propriedade igualmente importante, a difusividade térmica, que tem sido pouco abordada na literatura. O conhecimento desta característica torna-se essencial quando procura-se utilizar o nanofluido como meio de dissipação de calor em um sistema. A seguir apresentamos algumas aplicações.



Figura 2.13: Diagrama ilustrando componentes e princípio de funcionamento de um *heat pipe* [68].

Tsai *et al.* [69] usaram nanofluidos contendo partículas de ouro em dispositivos de dissipação de calor chamados *heat pipe*, muito usados em computadores. O *heat pipe* consiste de um tubo oco, quase sempre feito de cobre, preenchido com um fluido que evapora facilmente, geralmente água deionizada. O calor do processador é absorvido pelo *heat pipe*, fazendo com que o fluido evapore e seja transportado para outra extremidade, onde é resfriado e condensado. Então o líquido volta para a extremidade que fica em contato com o processador e inicia um novo ciclo, dissipando o calor de maneira muito eficiente (Figura 2.13). Kang *et al.* [70], em um experimento similar, usaram nanopartículas de prata dispersadas em água como o meio de resfriamento em *heat pipe*. Os resultados destes

experimentos indicam uma melhora expressiva no desempenho do dispositivo.

Outra possível aplicação é o Espalhamento Raman Intensificado pela superfície (do inglês, SERS, *Surface-Enhanced Raman Scattering*). O efeito SERS consiste em uma intensificação significativa do espalhamento Raman (por fatores da ordem de 10^6). Foi descoberto casualmente por Fleischmann e outros durante uma tentativa de estudar espécies adsorvidas em superfícies de eletrodos através da espectroscopia Raman. Apesar do efeito SERS ter sido observado pela primeira vez em eletrodos, outros materiais podem ser empregados para intensificação do sinal, como por exemplo colóides de ouro, prata e cobre além de filmes metálicos depositados em ultra-alto vácuo [71].

A Figura 2.14 exemplifica o efeito SERS. O espectro Raman da solução aquosa de porfirina pura é mostrada em (a) enquanto que o espectro Raman da mesma substância diluída em colóide de prata é mostrada em (b). Note que apesar da concentração da porfirina ser 3 ordens de grandeza menor no espectro mostrado em (a), o espectro mostrado em (b) apresenta relação sinal/ruído significativamente melhor.

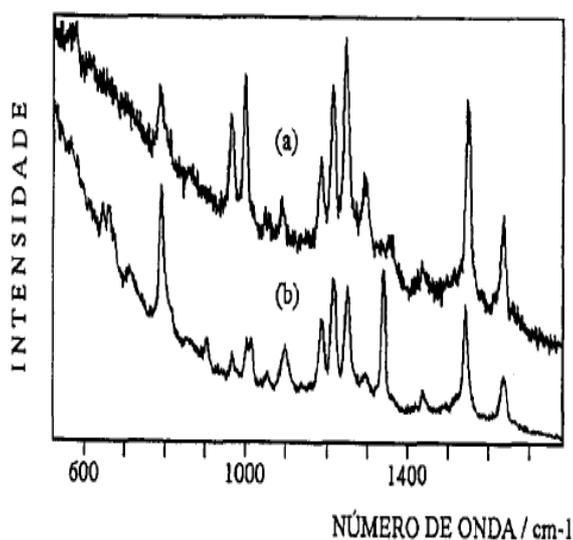


Figura 2.14: Espectros Raman da porfirina: (a) em solução aquosa, excitado com o laser de 457 nm (b) em um colóide de prata, excitado com o laser 488nm. As diferenças nas posições dos picos se deve a metalação da porfirina. Maiores detalhes consulte [71].

2.4 A importância das nanopartículas metálicas

Embora o estudo de fenômenos associados a interação da luz com nanopartículas metálicas tenha começado a algumas décadas, o uso de nanopartículas como pigmentos em vitrais e em peças decorativas é bastante antigo. Os vitrais das grandes e antigas catedrais espalhadas pela Europa eram feitos adicionando compostos de ouro e prata a matriz vítrea, funcionando como precursores das nanopartículas metálicas. É claro que naquela época os fabricantes não sabiam das propriedades excepcionais das nanopartículas neste meio, só estavam interessados nos efeitos de cores resultantes deste processo. Um exemplo claro é o vitral “cenas da vida da virgem” de uma antiga igreja inglesa da era medieval. Como pode ser notado na figura 2.15, as cores refletidas pelo vidro dependem tanto da composição como do tamanho e forma das nanopartículas produzidas na matriz vítrea.

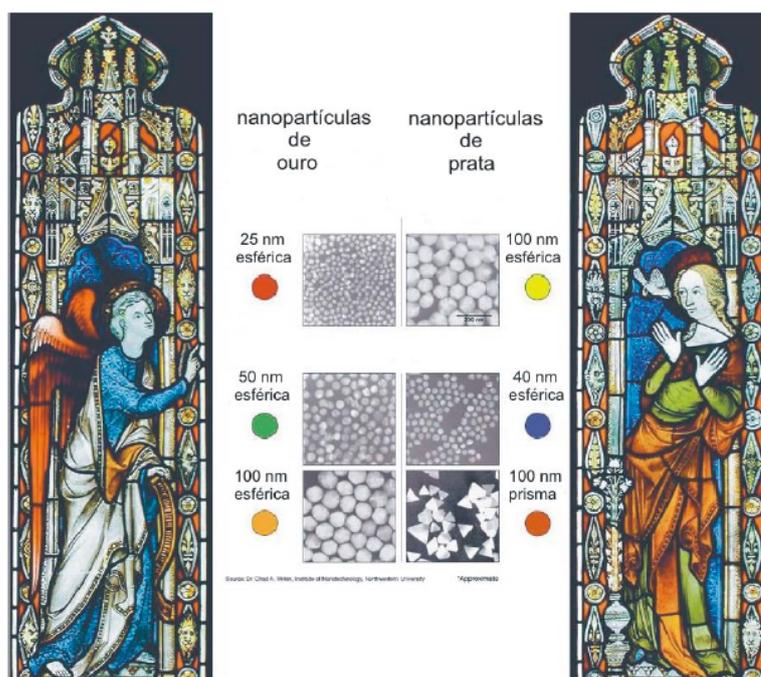


Figura 2.15: Vitral “Cenas da Vida da Virgem” [72].

Um outro objeto intrigante é a taça que retrata o mito de Licurgo, produzida pelos romanos no século IV d.C. (figura 2.16). Quando a taça é iluminada por fora, ou seja, onde ocorre reflexão, sua cor é verde. Por outro lado, quando é iluminada pelo interior, a taça apresenta regiões avermelhadas e esverdeadas resultante da presença de nanopartículas de

ouro na composição do vidro.



Figura 2.16: Taça de Licurgo produzida no século IV d.C., retratando o triunfo de Dionísio sobre Licurgo. Na figura à esquerda, a taça é iluminada pelo lado externo enquanto que na figura à direita, a taça é iluminada pelo seu interior. A diferença de cor observada se deve a presença de nanopartículas de ouro [28].

Atualmente, existe um novo ramo da ciência chamado nanoplasmônica ou simplesmente plasmônica, que estuda os fenômenos ópticos nas vizinhanças de superfícies metálicas na escala nanométrica. Mesmo sendo uma área nova (iniciada na década de 50) já existem muitas aplicações com grande potencial. Provavelmente a mais importante delas é o tratamento fototerápico do câncer usando nanoesferas de ouro que tendem a se acumular sobre os tumores quando injetados no corpo humano. Quando são irradiados por luz infravermelha intensa, as nanoesferas absorvem eficientemente esta radiação, gerando calor que mata as células cancerígenas sem que o tecido saudável seja danificado. Diferente da técnica de quimioterapia, a fototerapia baseada em nanoesfera tem a vantagem de ser completamente não tóxica e já está sendo testada em pacientes humanos [6]. Outro ponto que merece destaque é a possibilidade de manipulação da luz em escala nanométrica, pois o problema de difração da luz com a miniaturização dos componentes é contornado, uma vez que as nanopartícula interagem abaixo do limite de difração.

Em uma primeira aproximação, quando nanopartículas metálicas são submetidas a uma fonte de luz externa, o campo elétrico incidente desloca os elétrons livres de condução em relação a rede de íons, fazendo com que ocorra um acúmulo de cargas positivas na outra extremidade (figura 2.17a). Com isso surge um campo elétrico restaurador dentro da partícula e o resultado é uma flutuação periódica de carga, chamados de plasmons

superficiais cuja frequência é determinada pela força de restauração e massa efetiva do elétron.

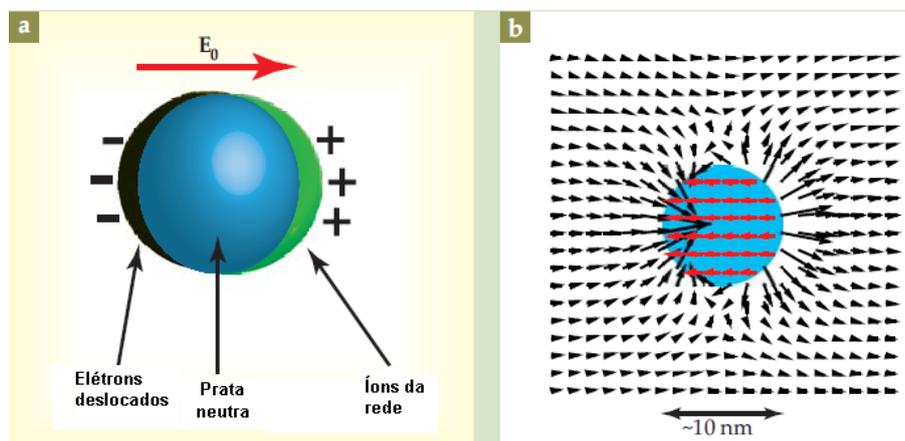


Figura 2.17: (a) Interação do campo elétrico E_0 da radiação eletromagnética com as nanopartículas metálicas, provocando oscilações coletivas dos elétrons chamadas de plasmons superficiais. (b) Efeito do campo do campo elétrico externo sobre uma partícula de prata com tamanho de 10 nm. O campo elétrico nas vizinhanças da partícula é fortemente aumentado (setas pretas), enquanto que dentro da esfera o campo é uniforme (setas vermelhas) e possui a mesma ordem de magnitude do campo local fora da esfera [6].

A excitação dos plasmons superficiais cria forte campo local nas vizinhanças da nanopartícula metálica (da ordem de 10^2 a 10^4 maior do que o campo dentro da esfera, figura 2.17b), o qual provoca alteração de vários efeitos ópticos, tais como: intensificação do sinal Raman, aumento da não linearidade de terceira ordem e aumento da intensidade de luminescência dos íons terras raras localizados nas vizinhanças da partícula como descrito anteriormente. Além disso, se a frequência da luz incidente for ressonante com o plasmon superficial, observa-se o aparecimento de uma intensa banda de absorção no espectro. Para metais nobres (Au, Ag, Cu), a banda de absorção é observada na região visível e é diretamente afetada pelo tamanho e forma das nanopartículas como pode ser visto na figura 2.18.

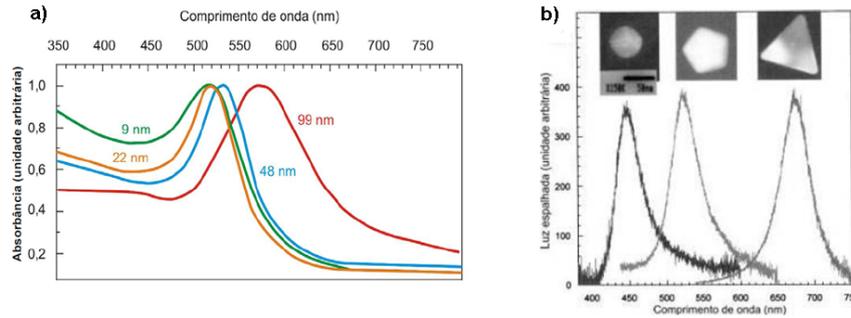


Figura 2.18: (a) Espectro de absorção de nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos. Observa-se que com o aumento do tamanho da nanopartícula o pico de absorção dos plamons de superfície desloca-se para comprimento de ondas maiores [29]. (b) Dependência do pico de absorção dos plasmons de superfície com a forma da nanopartículas de prata dispersadas em uma solução coloidal. As nanopartículas esféricas, pentagonais e em formato de prisma apresentam bandas de absorção centradas em 450, 525 e 675 nm, respectivamente [73].

O problema geral da absorção e espalhamento de luz por uma esfera de um material arbitrário, foi resolvido pela primeira vez por Gustav Mie em 1908. Assumindo que a distribuição de partículas e o meio são homogêneos, ele obteve uma solução das equações de Maxwell para a interação de uma onda eletromagnética plana com uma esfera de dimensões reduzidas. A teoria de Mie, associada com a teoria do elétron livre de Drude, explica a localização da banda de ressonância plasmônica observada nos espectros de absorção.

Segundo a Teoria de Mie, a seção de choque de absorção para nanopartículas menores que o comprimento de onda da luz incidente ($2R \ll \lambda$) é dada por [29]:

$$\alpha(\omega) = \frac{9Vn^3\omega}{c} \frac{\epsilon_{m2}(\omega)}{[\epsilon_{m1}(\omega) + 2n^2]^2 + \epsilon_{m2}(\omega)^2} \quad (2.5)$$

onde n é o índice de refração do meio hospedeiro, V é o volume da nanopartícula de raio R dado por $V = (4\pi/3)R^3$, ω é a frequência angular da radiação incidente e $\epsilon_m = (\epsilon_{m1} + i\epsilon_{m2})$ é a função dielétrica da nanopartícula, formada pela parte real (ϵ_{m1}) e parte imaginária (ϵ_{m2}). A teoria de Mie é válida somente nos casos onde as nanopartículas não interagem entre si, ou seja, para baixas concentrações de nanopartículas em dispersão.

A frequência de ressonância é determinada pela condição $\epsilon_{m1} = -2n^2$. De acordo com a teoria de Drude para o elétron livre ϵ_m é dado por:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega(1 - i\omega\tau)} \quad (2.6)$$

onde τ é a constante de amortecimento (*damping*) do elétron livre do metal, geralmente associada ao espalhamento elétron-elétron, elétron-fônon, elétron-defeito ou elétron-impureza na teoria clássica. Entretanto, para uma partícula esférica muito menor do que o livre caminho médio do elétron em um material, as colisões dos elétrons de condução com a superfície da partícula tornam-se importantes, como um processo de relaxação adicional. Dessa forma, o livre caminho médio fica então restrito ao tamanho da partícula, $2R$, e o tempo de relaxação, τ , é dado por:

$$\tau = \frac{2R}{v_f} \quad (2.7)$$

onde v_f é a velocidade de Fermi ($1,39 \times 10^8$ cm/s).

A frequência de plasma do metal, ω_p , é determinada por:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m_{ef}}}, \quad (2.8)$$

sendo que N_e é a densidade eletrônica, e , a carga do elétron e m_{ef} sua respectiva massa efetiva.

Como pode ser verificado através da equação 2.5, a localização da banda de ressonância plasmônica depende da função dielétrica, que por sua vez, depende da forma e tamanho da nanopartícula.

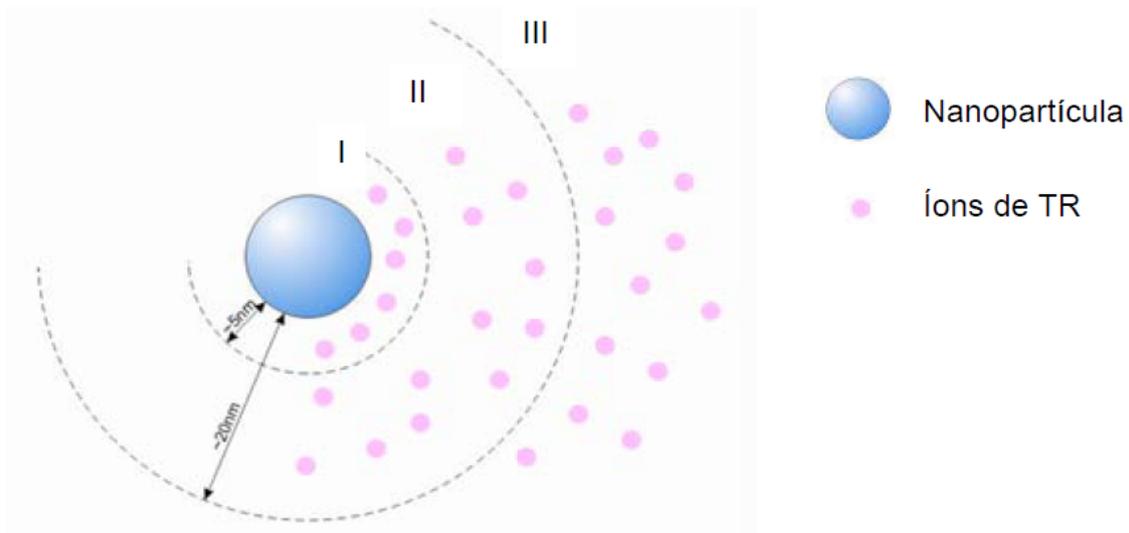


Figura 2.19: Representação das distâncias entre nanopartículas metálicas e íons terras-raras [30].

No caso de sistemas vítreos dopados com íons terras-raras, a presença de nanopartículas metálicas pode alterar as propriedades de emissão de luz desses elementos. Para distâncias

inferiores a 5 nm (região I, da figura 2.19), o processo que predomina é a transferência de energia não-radiativa entre as nanopartículas metálicas e os íons terras-raras, diminuindo assim, a luminescência dos terras-raras. Por outro lado, para distâncias entre 5 e 20 nm (região II), a luminescência dos terras-rara é aumentada, podendo ser favorecida tanto pelo aumento do campo local quanto pelo aumento das taxas radiativas. Para distâncias superiores a 20 nm (região III), o tempo de vida das transições radiativas diminui [30].

Capítulo 3

Amostras e técnicas de análise

Neste capítulo, serão descritos os métodos de fabricação dos vidros, filmes finos e nanofluidos analisados no trabalho além das técnicas empregadas na caracterização óptica e térmica desses materiais. As amostras foram produzidas por colaboradores do grupo e, com exceção das imagens de microscopia eletrônica, toda a análise foi realizada no Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM) do Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora.

3.1 Vidros germanatos e teluritos

O método mais utilizado para a fabricação vidros é a fusão/resfriamento, que consiste na fusão da mistura dos reagentes seguida de um resfriamento rápido, com taxas tipicamente da ordem de 1K/s a 1000 K/s. Entretanto, há outras métodos de fabricação totalmente químico no qual não se usa a fusão dos reagentes, tais como o sol-gel e a deposição química a vapor. O método de sol-gel consiste em reações de hidrólise e condensação do material precursor, formando partículas de tamanho coloidal (sol) para a posterior formação da rede tridimensional (gel). Já o processo de deposição química a vapor usa uma câmara de deposição onde os reagentes são introduzidos no estado gasoso e através de reações químicas, o material é induzido a crescer no substrato. Os vidros analisados neste trabalho foram produzidos pela técnica de fusão/resfriamento e o crescimento de nanopartículas metálicas foi induzido através do tratamento térmico.

As amostras de vidros germanatos e teluritos foram produzidas pela equipe do Laboratório de Vidros e Datações da FATEC-SP, sob orientação da Professora Luciana

Kassab. Para a matriz de germanato (GP) foi usada a seguinte composição nominal: 58,7GeO₂ - 41,3PbO enquanto que para a matriz de telurito (T1) foi utilizada a seguinte composição ternária: 33,33TeO₂ - 33,33PbO - 33,33GeO₂, (% em mol). Essas matrizes foram tridopadas com os íons terras raras na forma trivalente (Er³⁺, Yb³⁺ e Tm³⁺) e nanopartículas de prata, além de serem submetidas a diferentes tempos de tratamento térmico, conforme mostrado na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros utilizados na confecção dos vidros germanatos e teluritos.

Nomenclatura	Dopagem (% em peso)				Temperatura de fusão (° C)	Tratamento térmico
	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	AgNO ₃		
GPsAg	0,5	0,25	3,0	—	1200	—
GPAg2H	0,5	0,25	3,0	3,0	1200	420° C/2h
GPAg48H	0,5	0,25	3,0	3,0	1200	420° C/48h
T1sAg	0,5	0,25	3,0	—	1050	—
T1Ag24H	0,5	0,25	3,0	3,0	1050	350° C/24h

As etapas do processo de produção desses vidros estão ilustradas na figura 3.1. Primeiramente, os reagentes são pesados em uma balança com precisão de $\pm 0,01$ mg e colocados em um cadinho para serem misturados e homogeneizados. Em seguida, são levados ao forno de fusão de atmosfera não controlada. O material fundido é despejado rapidamente em um latão pré-aquecido à temperatura de tratamento térmico, para reduzir o choque térmico. Após a solidificação rápida, as amostras de vidros são levadas novamente ao forno para serem submetidas a um tratamento térmico, com o objetivo de minimizar as tensões do material e evitar trincas. Após este procedimento, o forno é desligado e amostra permanece em seu interior até que a temperatura ambiente seja atingida. Na etapa seguinte, as amostras são cortadas e lixadas até a espessura de 2 mm, sendo polidas em ambas faces. Com o intuito de induzir a nucleação das nanopartículas, as amostras que contêm prata são submetidas a outro tratamento térmico de acordo com a temperatura mostrada na tabela 3.1.

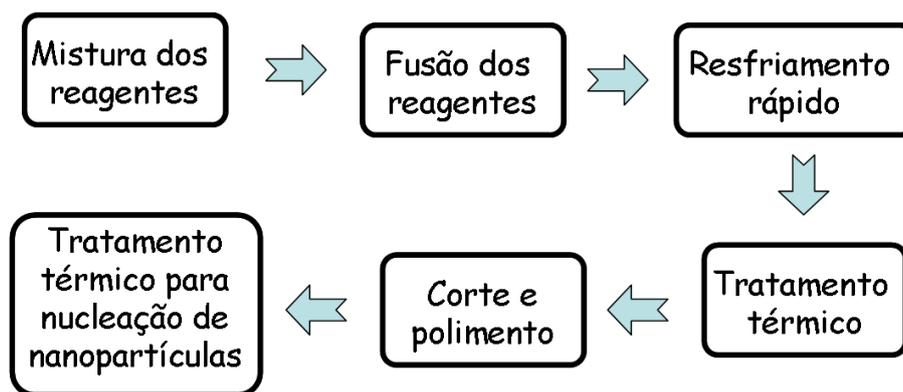


Figura 3.1: Etapas envolvidas no processo de fabricação das amostras de vidro.

3.2 Filmes finos

O controle do crescimento dos filmes finos é fundamental para que este apresente boa aderência, baixa tensão e baixa contaminação. Atualmente, os processos de produção de filmes finos são bem conhecidos e dominados e podem ser feitos por reação química da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente do processo ou por deposição química ou física do material no substrato.

Os filmes finos analisados neste trabalho foram produzidos pela Profa. Luciana Kasab através da técnica de pulverização catódica por rádio frequência assistida por campo magnético (do inglês, *RF Magnetron Sputtering* ou simplesmente *rf-sputtering*). Trata-se de uma técnica de deposição física a partir da fase de vapor. O processo de *sputtering* consiste da ejeção de átomos do material (denominado alvo) devido ao bombardeamento de íons com alta energia. Um sistema típico de deposição por *rf-sputtering* é basicamente composto por uma câmara de alto vácuo, onde são montados o substrato e o alvo (sobre o anodo e catodo, respectivamente), uma entrada para os gases que formarão o plasma, um sistema de bombeamento e uma fonte de rádio frequência, conforme ilustrado na figura 3.2. Geralmente utiliza-se o gás nobre argônio por causa da sua alta massa molecular e inércia química. Este gás é injetado na câmara de deposição e ionizado por uma diferença de potencial aplicada nos eletrodos através de uma fonte de corrente contínua (DC) ou de radiofrequência. O sistema é mantido em vácuo e a baixa pressão (em torno de mTorr).

Como os elétrons têm uma mobilidade maior que os íons positivos no plasma, eles se acumulam sobre a superfície do alvo e do substrato. Para que somente um dos eletrodos

funcione como alvo (por exemplo, o catodo), o eletrodo que contém o alvo é maior do que o do substrato, gerando uma densidade de cargas negativas maior no catodo e criando uma diferença de potencial entre o plasma e a superfície do alvo, chamado de bainha do plasma. Essa bainha é responsável pelo processo de bombardeamento, pois quando um íon positivo entra nessa região é acelerado em direção ao alvo. Os átomos arrancados do material são em parte direcionados para o substrato, onde se depositam e condensam formando o filme.

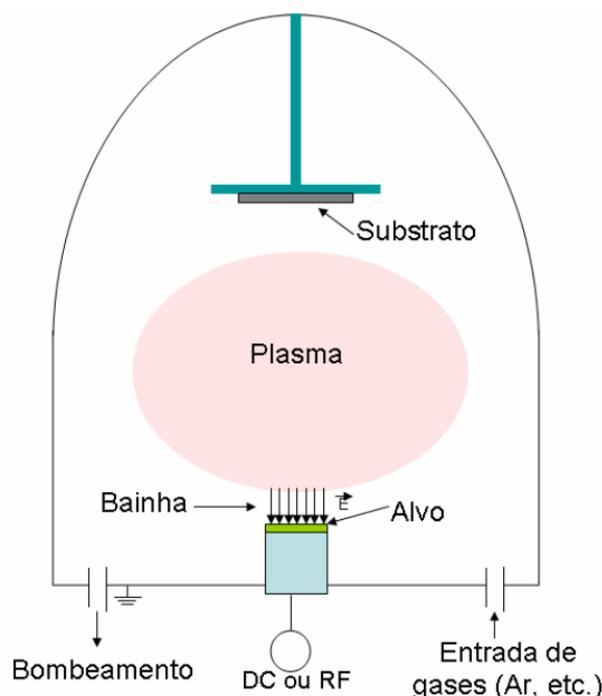


Figura 3.2: Esquema do aparelho utilizado na técnica de pulverização catódica por rádio frequência assistida por campo magnético (do inglês, *RF Magnetron Sputtering* ou simplesmente *rf-sputtering*).

Para confecção de filmes de germanato contendo nanopartículas de ouro e prata foram usados dois alvos simultaneamente na câmara de vácuo. Um alvo, nomeado GP, foi preparado da seguinte maneira: 58,7% de GeO_2 foi misturado a 41,3 % de PbO (% em mol), para depois ser submetido a uma pressão uniaxial de 8 toneladas seguida pela síntese a uma temperatura de 750°C durante 10 h. Os outros alvos utilizados foram prata ou ouro metálico com pureza de 99,99%.

Os filmes foram depositados sobre substratos de sílica posicionado a uma distância de 15 cm dos alvos, usando uma frequência de 13,56 MHz com uma potência de 50W para evitar danos ao alvo. Durante o processo, a pressão do plasma de Argônio foi de 5mTorr.

Os filmes obtidos apresentaram boa aderência ao substrato e alta resistência mecânica, com espessura de cerca de $1 \mu\text{m}$. Depois de preparados, o filme GP foi submetido a um tratamento térmico a 400°C por 10 horas, com o objetivo de aliviar as tensões internas do material. Para os filmes contendo ouro e prata, o tratamento térmico foi realizado a uma temperatura de 420°C por um período de 10 horas para nucleação das nanopartículas (tabela 3.2).

Tabela 3.2: Tratamento térmico realizado nas amostras de filmes finos.

Nomeclatura	Tratamento térmico
GP	$400^\circ \text{C}/10 \text{ h}$
GP Ag	$420^\circ \text{C}/10 \text{ h}$
GP Au	$420^\circ \text{C}/10 \text{ h}$

3.3 Amostras de nanofluidos

Basicamente existem dois métodos fundamentais para se obter nanofluidos. O primeiro é o método de duas etapas, no qual nanopartículas são primeiramente produzidas como pó e depois, são dispersadas no fluido base. O segundo é um método de uma etapa, que combina a síntese de nanopartículas com a preparação do nanofluido, usualmente obtido através de um procedimento químico ou de deposição química ou física a vapor. Este método tem se revelado mais eficiente para produção de diferentes nanoestruturas como metais, semicondutores, não-metais e sistemas híbridos, uma vez que os nanofluidos preparados apresentam maiores valores de condutividade térmica além de resultar em um menor grau de aglomeração de nanopartículas. Outra técnica de uma etapa que vem ganhando destaque recentemente é a ablação a laser, onde um laser intenso atinge o alvo provocando a ejeção de seus constituintes, formando nanopartículas e nanoaglomerados [74]. Os nanofluidos resultantes deste processo são estáveis, sem necessidade de qualquer estabilizante.

As amostras de nanofluidos contendo nanopartículas de ouro e prata usadas neste trabalho foram produzidas pelo prof. Antônio Carlos, do departamento de Química da UFJF, através do método químico de uma única etapa que será brevemente descrito nas próximas seções.

3.3.1 Nanofluidos de ouro

A produção de nanofluidos de ouro foi feita seguindo o método estabelecido por Frens [75]. Primeiramente, uma solução de 50 ml de ácido cloroaurico (HAuCl_4 , a 2×10^{-4} M) foi aquecida até o ponto de ebulição e 0,50 ml de solução de citrato de trissódio, ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) a uma concentração de $2,26 \times 10^{-2}$ M, foi adicionada. A cor da solução tornou-se levemente azulada após 25s, indicando que a nucleação aconteceu. Depois de 70s a cor tornou-se vermelha, indicando a formação de partículas esféricas e após 5 minutos de fervura, a redução do ouro é totalmente finalizada.

3.3.2 Nanofluidos de prata

Os nanofluidos de prata foram sintetizadas seguindo o método modificado de Yang [76]. Primeiramente, 0,2 ml de uma solução de NaOH ($4,8 \times 10^{-4}$ M) foi adicionado a 50 ml de uma solução de AgNO_3 (5×10^{-4}) em refluxo. Depois, 5 ml de solução de citrato trissódico e 5 ml de solução NaBH_4 foram gotejados na mistura anterior, seguindo a razão molar de 1 : 1 : 3 para Ag^+ : Citrato $^{3-}$: BH_4^- , respectivamente. Finalmente, a solução torna-se amarela, indicando que a dispersão coloidal foi obtida.

3.4 Métodos de Análise

3.4.1 Absorção óptica

A espectroscopia de absorção óptica é baseada na medida da transmitância ou da absorbância de uma amostra e está fundamentada na Lei de Lambert-Beer [77]. Segundo esta lei, a intensidade do feixe incidente I_o se relaciona com feixe transmitido I da seguinte maneira:

$$I(l) = I_o e^{-C \sigma_{ext} l} \quad (3.1)$$

onde C representa o número de centros de espalhamento/absorção por unidade de volume (concentração), l é a espessura da amostra (caminho óptico) e σ_{ext} é a seção de choque de extinção, determinada por:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{esp}. \quad (3.2)$$

Nesta equação, σ_{abs} é a seção de choque de absorção e σ_{esp} é a seção de choque de espalhamento. Define-se a extinção, Ext , como sendo:

$$Ext = \log \frac{I_o}{I} \quad (3.3)$$

Muitas vezes os termos extinção e absorvância são usados indistintamente, porém os dois termos só são equivalentes se a seção de choque de espalhamento σ_{esp} é desprezível.

Os espectros de extinção na região ultravioleta e visível (UV-Vis) deste trabalho foram obtidos usando o espectrômetro UV-1800 Shimadzu. Esse equipamento possui uma resolução espectral de 1 nm e utiliza uma lâmpada de tungstênio para produzir radiação na região visível (350 a 1100 nm) e outra lâmpada de deutério para produzir radiação na região ultravioleta (190 a 350 nm).

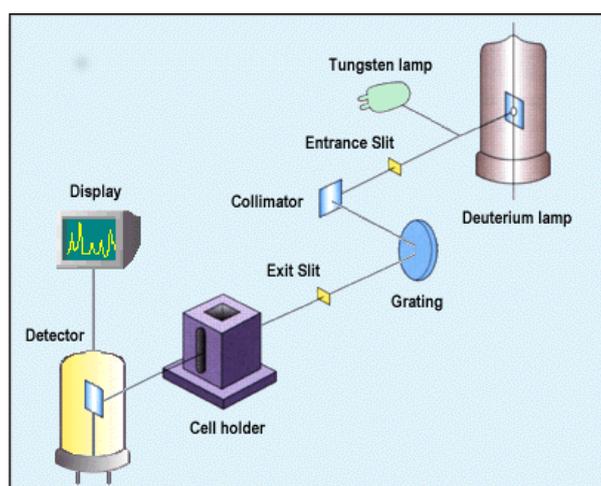


Figura 3.3: Esquema do espectrômetro de absorção UV-1800 Shimadzu.

O esquema de funcionamento deste equipamento é mostrado na figura 3.3. A luz contínua produzida pela lâmpada de tungstênio ou deutério é direcionada para um monocromador que separa os comprimentos de onda individualmente. Esta luz dispersada é dividida em dois feixes: um feixe de referência (I_o), que vai diretamente para o detector, e outro feixe (I), que passa pela amostra antes de atingir o detector. O detector usado pelo equipamento é um fotodiodo de silício, com sensibilidade espectral significativa entre 200 e 1100 nm. O sinal captado pelo detector é levado para o computador, onde os espec-

tros obtidos são mostrados pelo software UVProbe, que faz todo o controle de aquisição e armazenamento de dados.

3.4.2 Microscopia de transmissão eletrônica

Neste trabalho, foi utilizado a microscopia eletrônica para obter imagens diretas das nanopartículas formadas, possibilitando assim obter informações sobre tamanho, forma e distribuição das nanopartículas. A vantagem da microscopia eletrônica em relação a microscopia óptica é que a primeira não está limitada a efeitos de difração da luz, uma vez que utiliza um feixe de elétrons em vez de fótons. Os dois métodos mais importantes são: a microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *Transmission Electron Microscopy*) e a microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*). Embora os dois métodos tenham muitas similaridades, a SEM pode ser considerada a que fornece imagens da morfologia externa, similar àquelas vistas pelo olho humano. Em contraste, a TEM investiga a estrutura interna de sólidos, fornecendo informações mais detalhadas sobre as microestruturas do material [77].

Existem vários tipos de microscópios eletrônicos e muitas variações, mas todos eles podem ser grosseiramente divididos em 3 partes principais: gerador do feixe de elétrons, coluna óptica e detectores. Embora os dois últimos componentes sejam específicos de cada tipo microscópio, o processo de geração do feixe de elétrons é comum e pode ser feito de duas maneiras:

a) emissão termoiónica: acontece quando se aquece um material e a energia é suficiente para que os elétrons sejam capazes de escapar da barreira de potencial interface/vácuo. Os dois materiais mais utilizados para a geração do feixe de elétrons são os filamentos de tungstênio e do cristal de LaB_6 , aquecidos a 2700°C e 1800°C , respectivamente.

b) emissão por efeito de campo (FEG, do inglês *Field Emission Gun*): neste caso, o filamento usado também é de tungstênio, mas é extremamente fino, de tal forma que os elétrons tunelam através da barreira de potencial, sendo possível obter correntes muito maiores e um feixe de diâmetro muito menor.

O feixe de elétrons produzidos entra na coluna do microscópio (submetida a alto vácuo) e são direcionados até a amostra através de um conjunto de lentes. No microscópio eletrônico de transmissão, o feixe de elétrons direcionados para a amostra interage com esta enquanto a atravessa e as imagens são obtidas pela análise da radiação transmitida.

Por outro lado, no microscópio eletrônico de varredura, o feixe de elétrons é focalizado na superfície da amostra, varrendo-a na direção xy enquanto que os elétrons retroespalhados e secundários são detectados e são utilizados para construir a imagem.

As imagens das nanopartículas nas amostras de vidros e filmes finos foram obtidas com o Microscópio de Transmissão Eletrônica do Instituto de Física da USP, modelo Philips CM 200 operando com uma voltagem de 200 kV para acelerar os elétrons. Nos nanofluidos, foi utilizado o equipamento FEG-SEM da companhia FEI modelo Magellan 400.

3.4.3 Lente Térmica

O efeito de lente térmica foi usado para medir a difusividade térmica das amostras deste trabalho, uma vez que esta técnica é não invasiva e a amostra não precisa de nenhum preparo especial. O efeito de lente térmica foi primeiramente observado em 1964 no Laboratório Bell quando uma amostra de corante líquido foi colocada dentro da cavidade de um laser de He-Ne. Uma descrição detalhada da montagem experimental e teoria pode ser encontrada em [78]. Basicamente este efeito ocorre quando a energia de um laser de alta potência de perfil Gaussiano produz um aquecimento local na amostra, gerando um gradiente radial de temperatura. Como o índice de refração depende diretamente da variação de temperatura, existirá uma variação no índice de refração através da amostra, ocasionando uma mudança no caminho óptico da luz no material. Esta mudança pode ser detectada pelo feixe de um segundo laser, também gaussiano e centralizado com o feixe de excitação, chamado laser de prova, que poderá convergir ou divergir dependendo da composição do material. A convergência deste feixe está relacionada com a taxa de variação do caminho óptico com a temperatura, ds/dT , onde $s = nl$, sendo n o índice de refração do material e l a espessura da amostra. Quando ds/dT for positivo, a amostra se comporta como uma lente convergente, caso contrário, se ds/dT for negativo tem-se a formação de uma lente divergente.

O fenômeno de lente térmica não é instantâneo. O tempo necessário para a formação de lente térmica é uma constante de cada material e é chamado de tempo crítico ou característico, representado por t_c . A teoria de lente térmica é válida somente se:

- a) a espessura da amostra é pequena se comparada com a distância confocal (Z_c), para garantir que o diâmetro do feixe é constante através da amostra.
- b) A dimensão da amostra é maior que o raio do laser de excitação, para prevenir efeitos

de borda.

c) a potência absorvida pela amostra é pequena e não existe corrente de convecção.

d) a variação do índice de refração, dn/dT é constante com o aumento de temperatura na amostra.

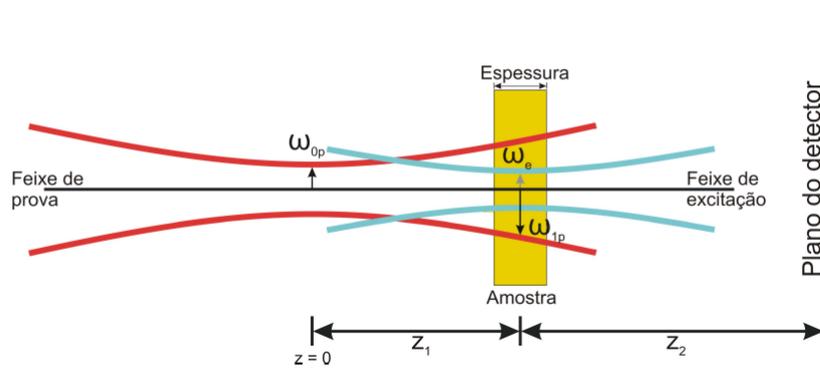


Figura 3.4: Posicionamento da amostra em relação ao feixe de excitação e de prova na configuração de feixe duplo no modo descasado.

A figura 3.4 ilustra o esquema do posicionamento da amostra na configuração de duplo feixe no modo descasado na montagem de lente térmica, que foi adotada nas medidas da difusividade térmica deste trabalho. Nesta configuração não existe coincidência entre a cintura do feixe de excitação (ω_e) e a cintura do feixe de prova (ω_p). A amostra é colocada na cintura do feixe de excitação, a uma distância Z_1 da cintura do feixe de prova, que é considerado como a origem do eixo de propagação dos feixes. O detector é posicionado a uma distância Z_2 da amostra e registra a evolução temporal do sinal de lente térmica dado por [78]:

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \quad (3.4)$$

onde

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2 \quad (3.5)$$

e

$$V = \frac{Z_1}{Z_c}, \text{ com } Z_c \ll Z_2. \quad (3.6)$$

Os parâmetros m e V possuem valores fixos e dependem da geometria da montagem enquanto que os valores de θ e t_c são obtidos através do ajuste da equação 3.4 aos pontos experimentais característicos de cada amostra. A intensidade do sinal $I(t)$ é função do tempo e $I(t) = I(0)$, quando o tempo ou θ é zero. As variáveis ω_{1p} e ω_e se referem ao raio do feixe de prova e de excitação na amostra, respectivamente. O parâmetro Z_c é a distância confocal do feixe de prova e é dado por:

$$Z_c = \left(\frac{\pi\omega_p^2}{\lambda_p} \right) \quad (3.7)$$

A amplitude do sinal de lente térmica θ é determinado pela diferença de fase entre o feixe de prova em $r = 0$ e $r = \sqrt{2} \omega_e$, onde r é a distância radial do feixe e é calculado através da seguinte equação:

$$\theta = -\frac{P_e A l}{K \lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} \quad (3.8)$$

onde P_e é a potência de excitação do laser, A é o coeficiente de absorção da amostra, l é a espessura da amostra, λ_p é o comprimento de onda do laser de prova, K representa a condutividade térmica, φ é a fração de energia convertida em calor, s é a variação do caminho óptico e T é a temperatura. A variação do caminho óptico com a temperatura é dada por:

$$\frac{ds}{dT} = \left[\frac{(n_o - 1)}{l_o} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{T_o} + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_o} \right] \quad (3.9)$$

As amostras líquidas e gasosas são analisadas em recipientes que não absorvem a radiação incidente e portanto, não sofrem dilatação térmica e sua espessura permanece constante. Conseqüentemente $\partial l / \partial T = 0$ e a equação 3.9 se reduz a:

$$\frac{ds}{dT} = \frac{dn}{dT} \quad (3.10)$$

A constante de tempo característico, t_c , está relacionado com a difusividade térmica, D , através da seguinte equação:

$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \quad (3.11)$$

Portanto, a difusividade térmica pode ser encontrada através da equação 3.11, uma vez que conforme dito anteriormente, o valor de t_c é determinado pelo ajuste do sinal de

lente térmica e ω_e é uma constante, cujo valor é apresentado na tabela 3.3 juntamente com as demais constantes das equações 3.4 a 3.11.

Tabela 3.3: Valores das constantes utilizadas no modelo.

Parâmetro	Valor
Comprimento de onda do feixe de prova (λ_p)	632,8 nm
Comprimento de onda do feixe de excitação (λ_e)	514,5 nm
Cintura do feixe de excitação (ω_e)	41,7 μm
Cintura do feixe de prova (ω_{op})	96,34 μm
Raio do feixe de prova na amostra (ω_{1p})	192,51 μm
Distância confocal do feixe de prova (Z_c)	46,08 μm
m	21,69
V	1,73

A figura 3.5 traz o esquema da montagem da técnica de lente térmica utilizada neste trabalho. Um laser de argônio da marca Spectra Physics, modelo BeamLok Argon 2060, com comprimento de onda de 514 nm e potência variando entre 50 mW a 2 W, é usado como feixe de excitação, sendo conduzido até a amostra através de dois espelhos e uma lente convergente. Ao mesmo tempo, um laser de prova de He-Ne, com comprimento de onda de 632,8 nm e potência de 4 mW da marca JDS UniPhase, é direcionado até a amostra com o objetivo de detectar a lente térmica gerada pelo gradiente de temperatura induzido pelo laser de excitação. Os dois feixes estão alinhados em um mesmo plano e o ângulo entre eles é menor do que $1,5^\circ$. O tempo de exposição da amostra ao laser de excitação é controlado por um chopper que pode girar com uma frequência entre 3Hz e 20KHz, sendo determinado de acordo com o tempo característico de cada amostra. Após passar pela amostra, o laser de excitação e o de prova são levados até detectores de fotodiodos com resposta linear para variação da intensidade do laser da ordem de nanosegundos. Os dois detectores estão conectados a um osciloscópio para aquisição dos dados experimentais, que posteriormente são ajustados usando a equação 3.4 inserida na opção de ajustes do programa Origin.

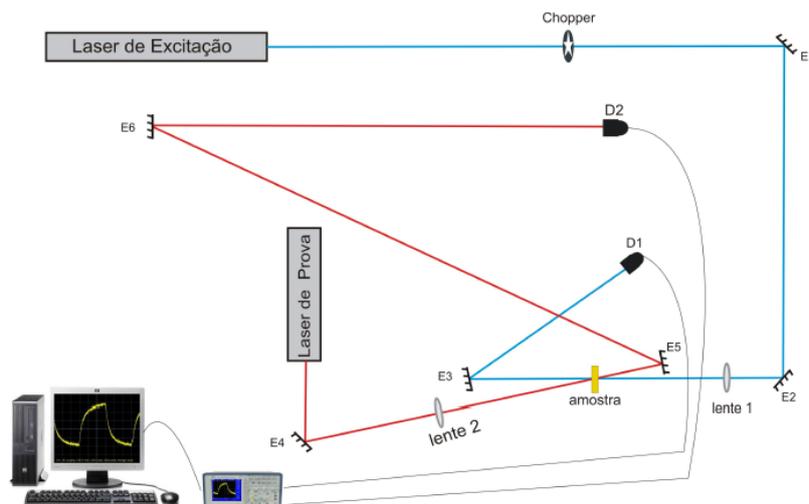


Figura 3.5: Detalhes da técnica de lente térmica. E1, E2, E3, E4, E5 e E6 são espelhos e D1 e D2 são fotodiodos ligados a um osciloscópio. As lente 1 e 2 são convergentes de distância focal de 20 cm [78].

3.4.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada na análise da luz espalhada inelasticamente por um material, o que possibilita o estudo das propriedades vibracionais do material. Este fenômeno foi proposto teoricamente por Smekal em 1923 [79] e observado experimentalmente por Raman em 1928 [80], que recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1930 por esta descoberta.

O desenvolvimento experimental do espalhamento Raman permaneceu estagnado até 1961, onde a criação do laser de He-Ne e o subsequente desenvolvimento de detectores ópticos (na região visível, destaque para a CCD) possibilitaram novas formas de detecção do sinal Raman que é muito fraco. Só para se ter uma idéia, quando 10^6 - 10^8 fótons incidem sobre uma amostra, apenas 1 volta com uma frequência diferente da incidente. Atualmente, esta técnica se consolidou, tornando-se versátil e de grande aplicabilidade, uma vez que pode ser usada em materiais no estado sólido, líquido ou gasoso sem nenhum preparo especial. Além disso, a água pode ser usada como solvente, pois a seção de choque do espalhamento Raman da água é muito pequena. O maior problema a ser contornado é a luminescência de certos compostos, que pode ser resolvido mudando o comprimento de onda da luz incidente ou medindo o Raman anti-Stokes, que será descrito a seguir.

Para compreender melhor a origem do espalhamento Raman vamos primeiramente descrever a absorção infravermelha. Quando a luz interage com a matéria os fótons podem

ser absorvidos ou espalhados, ou ainda passar através do material sem ser absorvido. Se a energia do fóton incidente corresponde exatamente com a energia do *gap* entre o estado fundamental e o estado excitado da molécula, o fóton será absorvido e a molécula será levada para o estado de maior energia. É essa mudança que é medida na espectroscopia de absorção (infravermelha, por exemplo): a radiação incidente contém um intervalo de frequências e após atravessar a amostra, detecta-se a falta de algumas frequências que foram absorvidas pela amostra [81].

Por outro lado, é possível que o fóton interaja com a molécula e seja espalhado. Neste caso, não é necessário que a radiação tenha uma energia igual a diferença de dois níveis de energia da molécula, pois ao interagir com a molécula, a luz deforma a nuvem eletrônica em volta do núcleo e cria um estado de curto período de vida chamado estado virtual. Este estado não é estável e o fóton é rapidamente re-irradiado, com uma frequência igual ou ligeiramente diferente da incidente. Se somente a distorção eletrônica está envolvida, os fótons serão espalhados com a mesma frequência da radiação incidente (espalhamento elástico, conhecido como espalhamento Rayleigh). Entretanto, se o movimento nuclear é induzido durante o processo de espalhamento, a energia será transferida ou do fóton incidente para a molécula (Raman Stokes) ou da molécula para o fóton espalhado (Raman Anti-Stokes), que são processos inelásticos.

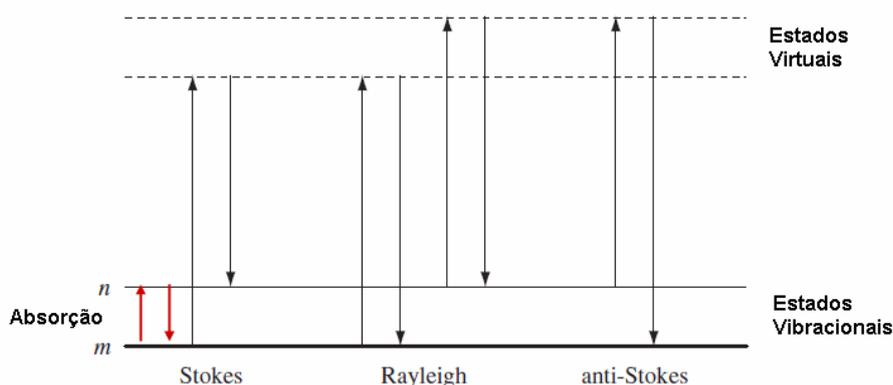


Figura 3.6: Diagrama dos processos de absorção, espalhamento Rayleigh e Raman. Note que nenhuma energia é perdida no espalhamento Rayleigh e que a diferença básica entre Raman Stokes e Raman anti-Stokes é se o processo de espalhamento começa com a molécula no estado fundamental ou excitado, respectivamente [81].

A figura 3.6 ilustra a diferença entre absorção infravermelha e espalhamento Raman. A absorção infravermelha envolve excitação direta da molécula do estado m para o estado n

por um fóton de energia exatamente igual a energia do *gap*. Em contraste, o espalhamento Raman mede a diferença de energia entre m e n pela subtração da energia do fóton espalhado da energia do fóton incidente. Vale ressaltar que, como os estados virtuais não são estados reais das moléculas mas criados quando o laser interage com os elétrons e causa polarização, a energia destes estados é determinado pela frequência da fonte de luz usada. Porém, a posição dos picos no espectro Raman é independente do comprimento de onda de excitação utilizado.

A maneira como a fonte de luz é usada na espectroscopia infravermelha e Raman é diferente. Na primeira, um intervalo de frequência na região infravermelha é direcionada para amostra e os fótons transmitidos são analisados enquanto que na espectroscopia Raman, uma fonte de luz monocromática incide sobre a amostra e os fótons espalhados é que levarão a informação dos estados vibracionais da molécula. Outra diferença entre essas duas técnicas se referem as regras de seleção para ocorrência de uma determinada transição: a absorção no infravermelho requer que exista uma variação do momento de dipolo ou na distribuição de carga durante a vibração. Por outro lado, a espectroscopia Raman necessita que exista uma variação na polarizabilidade durante uma vibração. Devido a essa diferença fundamental no mecanismo emissão, algumas transições podem ser Raman ativa ou Infravermelha ativa, ou ambas, o que torna essas duas técnicas complementares.

A figura 3.7 apresenta um espectro contendo o espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Anti-Stokes. Geralmente na espectroscopia Raman, a abscissa informa o deslocamento do número de onda Δn , que é definido como a diferença entre o número de onda da radiação da fonte e da radiação observada, em cm^{-1} . O número de onda normalizado, n , pode ser entendido como uma unidade de energia:

$$n = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\text{energia}}{hc} \quad (3.12)$$

onde c é a velocidade da luz e h a constante de Planck. Neste sentido, existe a seguinte relação de equivalência:

$$1 \text{ cm}^{-1} = 0,124 \text{ meV}$$

A origem do sistema de coordenadas no espectro Raman é caracterizada por uma emissão muito intensa referente ao espalhamento Rayleigh, ou seja, grande parte da luz incidente é espalhada com a mesma energia do laser de excitação. Podemos observar ainda neste espectro que as linhas referentes ao Raman Stokes encontram-se no eixo positivo e

o mesmo padrão de linhas é observado no eixo negativo (Raman anti-Stokes), porém com uma intensidade menor. Isto acontece porque, a temperatura ambiente, cerca de 99% das moléculas encontram-se no estado vibracional de menor energia, segundo a distribuição de Maxwell-Boltzman, contribuindo para maior probabilidade de ocorrência do espalhamento Raman Stokes. Portanto, com o intuito de obter uma melhor relação sinal ruído do espectro trabalha-se somente com o Raman Stokes.

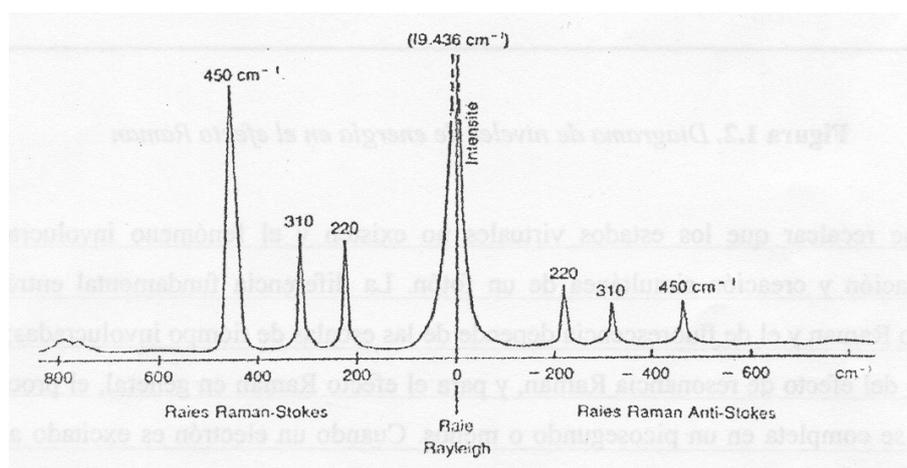


Figura 3.7: Representação das bandas Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.

Modelo ondulatório para os espalhamentos Raman e Rayleigh

A origem do espalhamento Raman e Rayleigh pode ser explicado pela teoria ondulatória clássica. Considere um feixe de radiação com frequência ν_{ex} cujo campo oscila em um certo ponto do espaço de acordo com a equação [77]:

$$E = E_o \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (3.13)$$

onde E_o é a amplitude da onda. Quando esta radiação incide sobre o material, o campo elétrico da radiação interage com a nuvem eletrônica de uma ligação, induzindo um momento de dipolo m que é dado por:

$$m = \alpha E = \alpha E_o \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (3.14)$$

onde α é uma constante de proporcionalidade chamada polarizabilidade eletrônica. Esta constante é uma medida do grau de deformação da ligação em um campo elétrico. A polarizabilidade α varia em função da distância entre os núcleos, de acordo com a equação:

$$\alpha = \alpha_o + (r - r_{eq}) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \quad (3.15)$$

onde α_o é a polarizabilidade da ligação na distância internuclear de equilíbrio r_{eq} e r , é a separação internuclear em qualquer instante. O termo que representa a mudança na separação internuclear varia com a frequência da vibração ν_o e é dado por:

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_o t) \quad (3.16)$$

onde r_m é a separação internuclear máxima com relação à posição de equilíbrio. Substituindo a equação 3.16 na 3.15 e depois levando o resultado na equação 3.14, obtém-se uma expressão para o momento de dipolo induzido m em função da polarizabilidade:

$$m = \alpha_o E_o \cos(2\pi\nu_{ex} t) + E_o r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi\nu_o t) \cos(2\pi\nu_{ex} t) \quad (3.17)$$

Usando a identidade trigonométrica:

$$\cos x \cos y = [\cos(x + y) + \cos(x - y)]/2 \quad (3.18)$$

obtém-se da equação 3.17 o seguinte:

$$\begin{aligned} m &= \alpha_o E_o \cos(2\pi\nu_{ex} t) + \frac{E_o}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[(2\pi(\nu_{ex} - \nu_o)t] + \\ &+ \frac{E_o}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[(2\pi(\nu_{ex} + \nu_o)t] \end{aligned} \quad (3.19)$$

Portanto, analisando a equação 3.19 percebemos que o momento de dipolo oscilante possui três componentes distintas de frequência: a primeira corresponde ao espalhamento Rayleigh, o qual ocorre na frequência de excitação ν_{ex} ; a segunda corresponde ao Raman Stokes, cuja frequência espalhada é menor que a incidente ($\nu_{ex} - \nu_o$) e a terceira refere-se ao espalhamento Raman anti-Stokes, cuja frequência espalhada é superior a frequência da luz incidente ($\nu_{ex} + \nu_o$).

Montagem experimental

Os espectros Raman foram obtidos através do espectrômetro T64000 da Horiba Jobin Yvon na configuração de retroespalhamento (*backscattering*), equipado com um detector

de carga acoplada (CCD, do inglês, *Charge Coupled Device*) e um microscópio confocal Olympus modelo BX41.

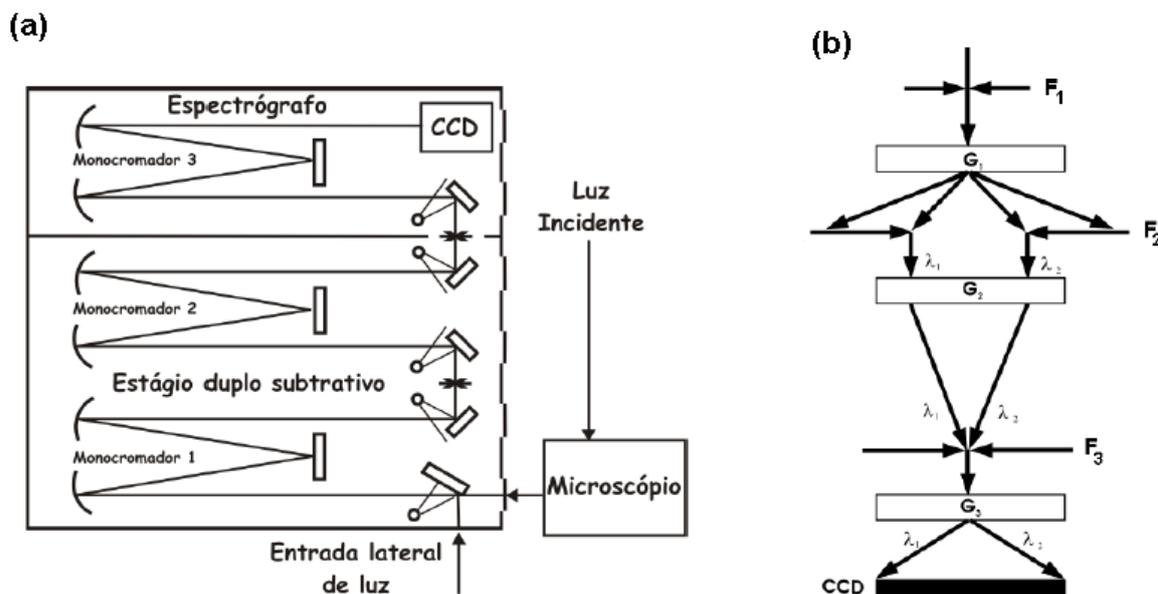


Figura 3.8: (a) Esquema do espectrômetro Jobin Yvon T64000 no modo duplo subtrativo. (b) Fendas e redes de difração no modo duplo subtrativo.

Este equipamento tem a possibilidade de ser configurado de 3 modos: espectrógrafo único, duplo subtrativo e triplo aditivo. No nosso caso foi utilizado o modo duplo subtrativo, que garante uma ampla cobertura espectral de 350 até 950 nm (escala absoluta), com resolução espectral de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Neste modo, os dois primeiros monocromadores funcionam como um filtro sintonizável, no qual a região espectral é definida pela movimentação das redes de difração enquanto que o terceiro monocromador dispersa a luz limitada para então ser registrada pela CCD (figura 3.8a).

Para obtenção dos espectros Raman pode-se usar como fonte de excitação um laser de He-Ne, modelo LSRP-3501 da Research Electro-Optics ou um laser de argônio sintonizável, modelo 543-AP-01 da empresa CVI Melles Griot, com sistema de refrigeração a ar.

O processo de medida funciona da seguinte maneira: a luz proveniente do laser de excitação é focalizada na amostra com o microscópio confocal Olympus BX 41 através de uma objetiva de 50X/0.75 ou 100X/0.90. A luz espalhada pela amostra é coletada pela mesma objetiva e é conduzida até a fenda de entrada F_1 do primeiro monocromador, onde é dispersada pela rede de difração G_1 (figura 3.8b). Após sair do primeiro monocromador, a fenda F_2 seleciona um intervalo espectral da radiação, limitado entre λ_1 e λ_2 , que é

recombinada pela rede G2 no segundo monocromador. Esta radiação policromática, agora limitada entre os comprimentos de onda λ_1 e λ_2 e , passa pela última fenda F₃ e é dispersada pela rede de difração G3 no terceiro monocromador. O sinal resultante é detectado pela CCD, resfriada com nitrogênio líquido a uma temperatura -130° C e com uma resolução de 1054 x 256 pixel por 26 x 26 μm^2 . Os espectros são armazenados e visualizados por um computador através do software LabSpec.

O espalhamento Raman pode variar com a geometria do espalhamento, isto é, com a direção e polarização da luz incidente e espalhada. A figura 3.9 auxilia a compreensão da notação utilizada nos espectros Raman polarizados. A luz do laser incide na amostra na direção \mathbf{K}_z e é espalhada em uma direção arbitrária $\bar{\mathbf{K}}_z$, que forma um ângulo sólido θ com a direção da luz incidente. Os espectros Raman deste trabalho foram todos obtidos na configuração *backscattering*, onde o ângulo θ é aproximadamente igual a zero.

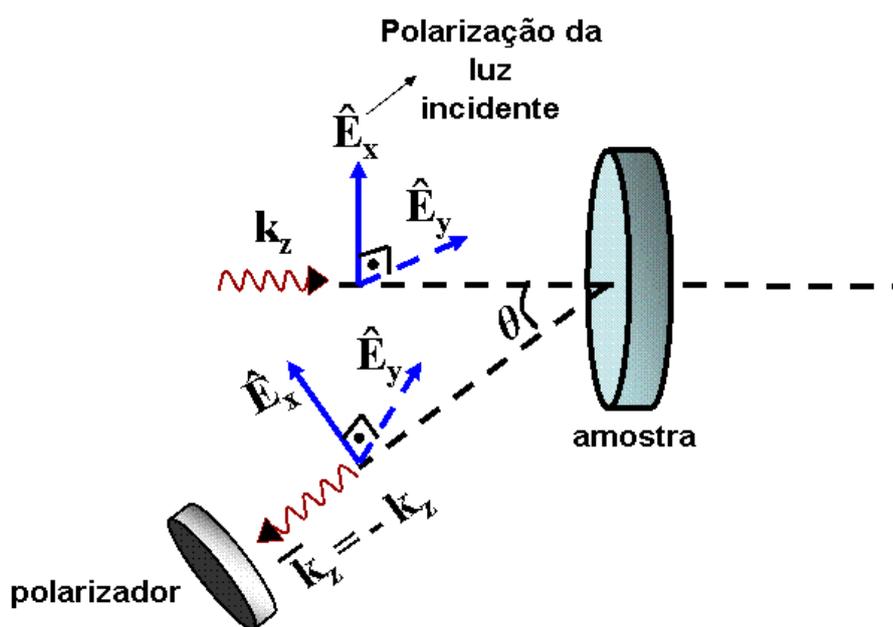


Figura 3.9: Esquema representativo da polarização da luz nos espectros Raman. A luz do laser atinge a amostra na direção \mathbf{K}_z , alterando a polarizabilidade do material e produzindo espalhamento Rayleigh e Raman na direção $\bar{\mathbf{K}}_z$, que forma um ângulo θ com a direção da luz incidente. Se a análise da luz espalhada é feita quando θ é aproximadamente zero, dizemos que os espectros foram obtidos no modo *backscattering*.

O polarizador é inserido no caminho óptico da luz espalhada antes dela chegar a fenda de entrada do equipamento e pode ser colocado em duas posições, possibilitando a passagem da componente polarizada paralela ou perpendicular à radiação incidente e dando

origem ao espectro polarizado ou depolarizado, respectivamente. O espectro Raman polarizado é representado por HH e o espectro Raman depolarizado por HV, correspondendo a seguinte situação:

$$\text{polarização HH} = K_z(\hat{E}_x, \hat{E}_x)\vec{K}_z$$

$$\text{polarização HV} = K_z(\hat{E}_x, \hat{E}_y)\vec{K}_z$$

onde K_z e \vec{K}_z , indicam a direção da luz incidente e espalhada pela amostra. O primeiro termo do parênteses representa a direção de polarização da luz incidente e o segundo termo, a direção de polarização da luz espalhada.

Capítulo 4

Resultados e discussões

A seguir serão apresentados os resultados da caracterização óptica e térmica realizada nas amostras de vidros, filmes finos e nanofluidos através das técnicas de absorção UV-Vis, espectroscopia Raman, lente térmica e microscopia eletrônica. Os procedimentos de fabricação das amostras assim como os aspectos teóricos de cada técnica foram descritos no Capítulo 3. A absorção na região visível visa comprovar a incorporação dos íons terras raras e a formação de nanopartículas metálicas, sendo que esta última, também pode ser confirmada pelas imagens de microscopia eletrônica. Os espectros Raman dos vidros e dos filmes finos serão investigados com o objetivo de verificar se ocorreu alguma mudança estrutural devido a adição de nanopartículas metálicas e/ou tratamento térmico. Buscaremos ainda, analisar a influência das nanopartículas metálicas na difusividade térmica encontrada pelas medidas de lente térmica dessas amostras.

Começaremos a análise com os vidros germanato (58,7 GeO₂ - 41,3 PbO, % em mol) e telurito (33,33 TeO₂ - 33,33 PbO - 33,33 GeO₂, % em mol) dopados com nanopartículas de prata e íons terras raras na forma trivalente (Er³⁺, Yb³⁺ e Tm³⁺). Os espectros Raman e as imagens AFM da matriz vítrea chumbo borossilicatos (40 SiO₂- 40 B₂O₃- 20 PbO, % em mol) dopadas com neodímio na forma trivalente serão apresentados, com o objetivo de analisar as mudanças estruturais decorrentes do tratamento térmico. Na sequência passaremos para a discussão de filmes finos produzidos através da técnica de *co-sputtering*, na qual foram utilizados dois alvos dentro da câmara de vácuo: um alvo vítreo de germanato (58,7 GeO₂ 41,3 PbO, % em mol) e outro alvo metálico, de ouro ou de prata, para a fabricação dos filmes GP Au e GP Ag, respectivamente. Por último, os nanofluidos contendo nanopartículas de ouro e prata, sintetizados através do procedimento

químico de redução do citrato, serão estudados.

4.1 Vidros germanato e telurito dopados com nanopartículas de prata e íons terras raras

Na figura 4.1 é apresentado o resultado das medidas de extinção das amostras de vidros germanatos e teluritos tridopados com íons terras raras e nanopartículas de prata, cuja concentração e tempo de tratamento térmico foi detalhado na tabela 3.1. As bandas de absorção dos íons Er^{3+} são identificadas pelos picos centrados em 380, 407, 490, 522, 545, 654 e 800 nm, correspondendo as transições do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ para os estados excitados $^4\text{G}_{11/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, respectivamente, de acordo com a seção 2.1.2. Além disso, a pequena banda de absorção em ≈ 450 nm é atribuído a transição do estado fundamental para os níveis $^4\text{F}_{3/2} + ^4\text{F}_{5/2}$. A banda intensa em ≈ 980 nm é principalmente devido a transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ dos íons de Yb^{3+} que se sobrepõe a transição mais fraca $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ dos íons de Er^{3+} . A incorporação do íon Tm^{3+} pode ser confirmada através do pico em 780 nm, referente a transição do estado fundamental $^3\text{H}_6$ para os níveis excitados $^3\text{F}_2 + ^3\text{F}_3$.

Uma consideração a ser feita é que não detectamos o pico de absorção referente ao plasmon superficial, muito provavelmente devido a pequena quantidade de nanopartículas de prata. De fato, o cálculo da fração volume de nanopartículas (equação 2.4) forneceu o valor de 1,7%, considerando que as nanopartículas são esféricas e com densidade igual a da prata na forma bulk ($10,490 \text{ g/cm}^3$). Para fazer o cálculo da fração volume, precisamos da densidade do fluido, que no nosso caso é o vidro. Esta densidade foi determinada experimentalmente pesando a amostra em uma balança digital com precisão de $\pm 0,1$ mg e depois, dividiu-se a massa encontrada pelo volume, estimado através do princípio de Arquimedes. A amostra foi colocada dentro de um suporte imerso em um béquer com água e a massa do fluido deslocado (m_f) foi medida. Como $m_f = \rho_{\text{H}_2\text{O}} V$, a densidade dos vidros germanatos e teluritos pode ser calculada e o valor encontrado foi de $5,8 \text{ g/cm}^3$, em ambos os vidros.

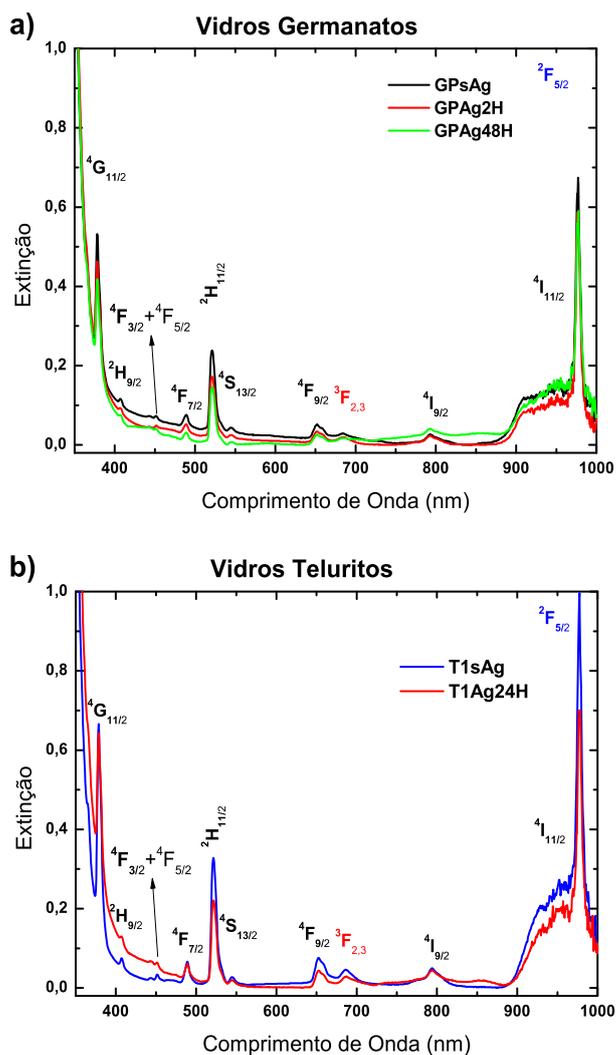


Figura 4.1: Espectros de extinção de vidros (a) germanatos e (b) teluritos dopados com íons terras raras e nanopartículas de prata. As transições identificadas em preto se referem ao íon Er^{3+} enquanto que a transição em vermelho e azul se referem ao Tm^{3+} e Yb^{3+} , respectivamente.

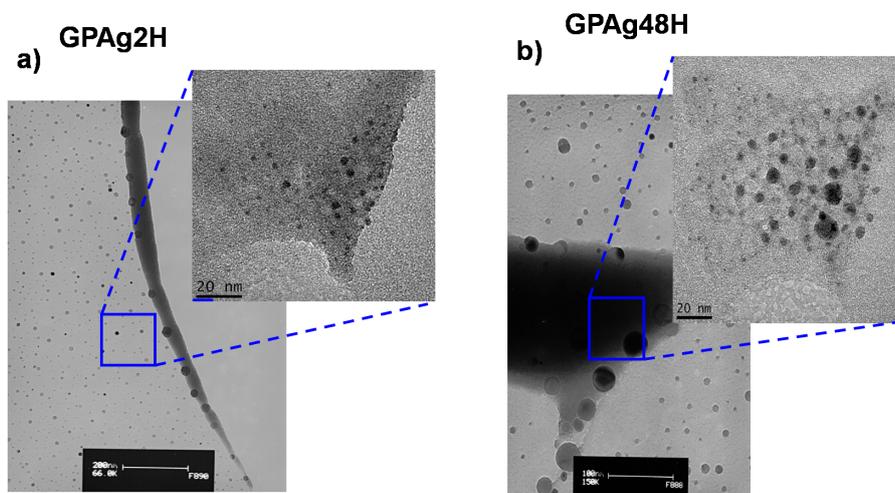


Figura 4.2: Imagens de microscopia de transmissão eletrônica dos vidros germanatos submetidos ao tratamento térmico de 420°C durante 2 horas (a) e 48 horas (b). As nanopartículas são identificadas pelo contraste claro e escuro nas imagens, uma vez que elas espalham muito mais o feixe de elétrons do que o vidro.

As imagens de microscopia eletrônica comprovam a formação de nanopartículas aproximadamente esféricas nas matrizes de germanato (figura 4.2). Para obtenção das imagens de TEM, as amostras foram moídas e diluídas em água. As partículas que ficaram na superfície da solução foram colocadas em uma microtela de carbono e levadas ao equipamento. Pode-se observar que houve um aumento do tamanho das nanopartículas com o tempo de tratamento térmico: a matriz de germanato submetida a 420 °C durante 2 horas apresentou nanopartículas de prata com diâmetro médio de 5 nm enquanto que a matriz de germanato submetida 420 °C durante 48 horas mostrou a formação de nanopartículas de diâmetro médio igual a 10 nm. A imagem de microscopia eletrônica do vidro telurito foi obtida por [30], usando uma amostra com a mesma concentração da nossa porém com o tempo de tratamento térmico maior (72 horas). Os resultados também indicam nanopartículas aproximadamente esféricas e com diâmetro médio de 8 nm. Como o tempo de tratamento térmico da nossa amostra foi 3 vezes menor, espera-se que as nanopartículas de prata formadas na matriz T1 sejam menores do que 8 nm.

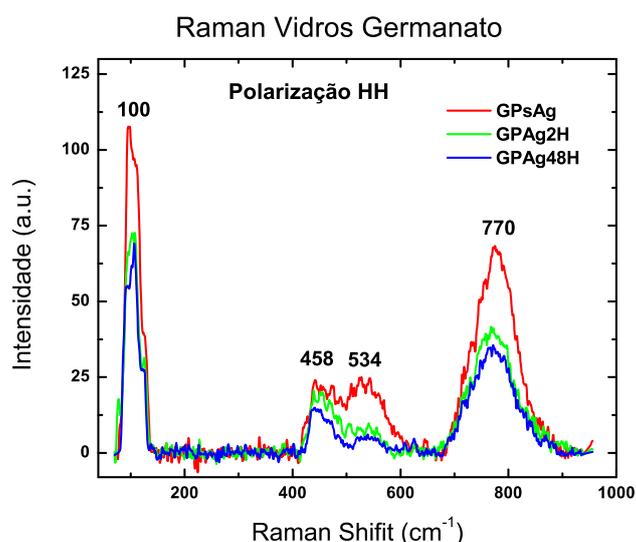


Figura 4.3: Espectros Raman com polarização paralela das amostras de vidros germanato dopados com íons terras-raras e nanopartículas de prata. Parâmetros do equipamento: Laser: 488 nm, Potência: 5.96 mW, Objetiva: 50x, Tempo de exposição: 30 s, Número de Médias: 60, fendas: 300 μm , pinhole: 300 μm .

As medidas Raman na matriz germanato foram realizadas utilizando o laser 488 nm, objetiva de 50x e tempo de exposição de 30 segundos. A potência do laser na amostra foi de 5,96 mW. Como o sinal Raman da amostra é muito fraco, foi preciso aumentar a largura das fendas do equipamento além de realizar 60 médias para melhorar a relação sinal ruído.

Um polarizador foi colocado na saída da luz espalhada para reduzir a componente elástica do espalhamento Raman na região de baixa frequência do espectro.

Os espectros Raman polarizados das amostras de vidros germanatos são apresentados na figura 4.3, sendo caracterizado pelo pico em 100 cm^{-1} e bandas centradas em 458, 534 e 770 cm^{-1} . O espectro Raman depolarizado (não apresentado) apenas difere do espectro polarizado na região de baixa frequência, onde o pico em 100 cm^{-1} não aparece por causa do aumento expressivo da linha de base resultante de processos de espalhamento elástico da luz.

As vibrações detectadas nos nossos espectros são similares as encontradas por Ceréyon et al. [36] (seção 2.1.4). Segundo esses autores, a presença da banda centrada em 458 cm^{-1} nos vidros germanatos é associado a vibração de um átomo de oxigênio entre dois átomos de germânio, referente a unidade estrutural básica desses vidros. Os picos centrados em 100 e 770 cm^{-1} se referem ao óxido de chumbo incorporado na matriz de germanato. O primeiro pico é referente a ligação Pb - O e o segundo é atribuído a vibração da ligação Ge - O⁻, reforçando o papel do óxido de chumbo atuando como modificador da estrutura vítrea, quebrando a ligação do germânio e criando NBOs.

Como pode ser notado na figura 4.3, a intensidade do pico 534 cm^{-1} em relação a intensidade do pico 458 cm^{-1} sofreu uma redução com o acréscimo de nanopartículas de prata e com o tratamento térmico. Este pico é conhecido como defeito de banda e está relacionado com a interpretação apresentada por Hendelson e Flet [35] para o comportamento anômalo dos vidros germanatos. Conforme discutido na seção 2.1.4, existem duas interpretações para o comportamento apresentado pelos vidros germanatos ao se acrescentar óxidos modificadores. A primeira delas é que ocorre uma mudança parcial de tetraedros GeO_4 para octaedros GeO_6 , alterando o número de coordenação do germânio de 4 para 6. De acordo com Ribeiro et al. [34], as vibrações de grupos contendo germânio com coordenação 6 são caracterizadas por bandas encontradas na região entre 600 e 700 cm^{-1} nos espectros Raman. A segunda interpretação se baseia na formação de anéis a partir 3 tetraedros de GeO_4 , sem ocorrer alteração no número de coordenação do germânio e apresentando uma banda característica na região entre 520 e 550 cm^{-1} nos espectros Raman. Nos nossos espectros, essa banda foi detectada em 534 cm^{-1} e não houve nenhuma estrutura na região entre 600 e 700 cm^{-1} . Embora não exista um consenso na literatura sobre qual abordagem está correta, os resultados obtidos neste trabalho indicam formação

de anéis em vez da alteração do número de coordenação do germânio.

Acreditamos que a diminuição da intensidade da banda em 534 cm^{-1} esteja mais relacionada ao tratamento térmico sofrido pelas amostras do que a adição de nanopartículas, pois a quantidade formada das mesmas é muito pequena, conforme notado pela ausência do pico de plasmon nos espectros de absorção dessas amostras. Provavelmente, o tratamento térmico forneceu energia para as ligações da rede vítrea, favorecendo a quebra dos anéis de tetraedros, provocando assim, a redução de intensidade observada na banda centrada em 534 cm^{-1} .

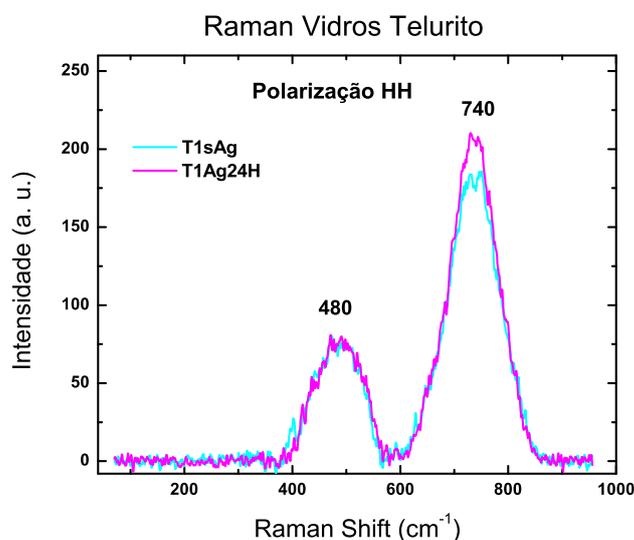


Figura 4.4: Espectros Raman com polarização paralela das amostras de vidros telurito dopados com íons terras-raras e nanopartículas de prata. Parâmetros do equipamento: Laser: 488 nm, Potência: 5.96 mW, Objetiva: 50x, Tempo de exposição: 30 s, Número de Médias: 30, fendas: $300\ \mu\text{m}$, pinhole: $300\ \mu\text{m}$.

Nos vidros teluritos a adição de nanopartículas de prata assim como o tratamento térmico realizado nas amostras não provocaram mudanças estruturais significativas, como pode ser evidenciado nos espectros da figura 4.4, obtidos também com o laser 488 nm, objetiva de 50x, tempo de exposição 30s. A potência do laser na amostra foi de 5,96 mW. Os espectros polarizados são caracterizados somente pelos picos centrados em 480 e 740 cm^{-1} .

A identificação destes picos deve ser feita com muita cautela, tendo em vista que a matriz de telurito analisada é constituída dos óxidos de chumbo e de germânio. A ausência do pico em 100 cm^{-1} , característico da ligação PbO , nos leva a supor que o número de pontes de oxigênio quebradas foi insuficiente para ser detectado através espectroscopia

Raman. Esta hipótese é reforçada analisando o espectro publicado por Silva *et al.* [48] para uma matriz de telúrio binária (figura 4.5). Observamos que conforme a concentração de chumbo aumenta, o pico em torno de 450 cm^{-1} é deformado e deslocado para frequências menores, acompanhado do aparecimento do pico em 100 cm^{-1} quando a concentração do óxido de chumbo é de 50%.

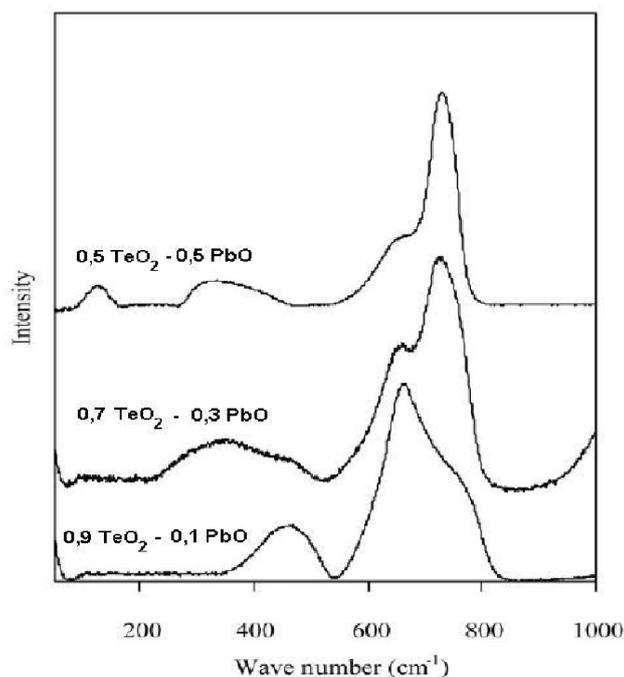


Figura 4.5: Espectro Raman da matriz TeO₂-PbO publicado na literatura por [48].

No nosso caso, a concentração do óxido de chumbo é de 33% e o pico em torno de 450 cm^{-1} aparece em 480 cm^{-1} , muito provavelmente devido a presença do óxido de germânio. Na verdade, os picos referentes as vibrações do óxido de telúrio podem estar sobrepostos as estruturas do óxido de germânio. Como não é possível separar a contribuição do óxido de germânio, o que podemos afirmar é que o pico centrado em 480 cm^{-1} traz informação da vibração simétrica da ligação Te - O - Te e o pico em 740 cm^{-1} indica a vibração stretching simétrica de um átomo de telúrio e outro de oxigênio não ligado, localizados em poliedros do tipo TeO₃₊₁ [49].

As medidas de lente térmica foram realizadas em diferentes pontos da amostra e o comportamento do sinal para as matrizes GP e T1 são apresentadas na figura 4.6. O sinal detectado na amostra é convergente e a linearidade de theta com a potência garante o uso desta técnica nesses materiais (figura 4.6). O valor da difusividade térmica encontrada em cada amostra é apresentado na tabela 4.1.

O valor da difusividade térmica dos vidros germanatos é apenas 5% maior do que a difusividade dos vidros teluritos. O valor da difusividade térmica dos vidros teluritos analisados neste trabalho é cerca de 43% menor do que vidros teluritos formados a partir do Telúrio, Lítio e Molibdênio [82], aproximadamente 50% menor do que vidros soda-lime [83] e menos da metade de vidros aluminosilicatos [84].

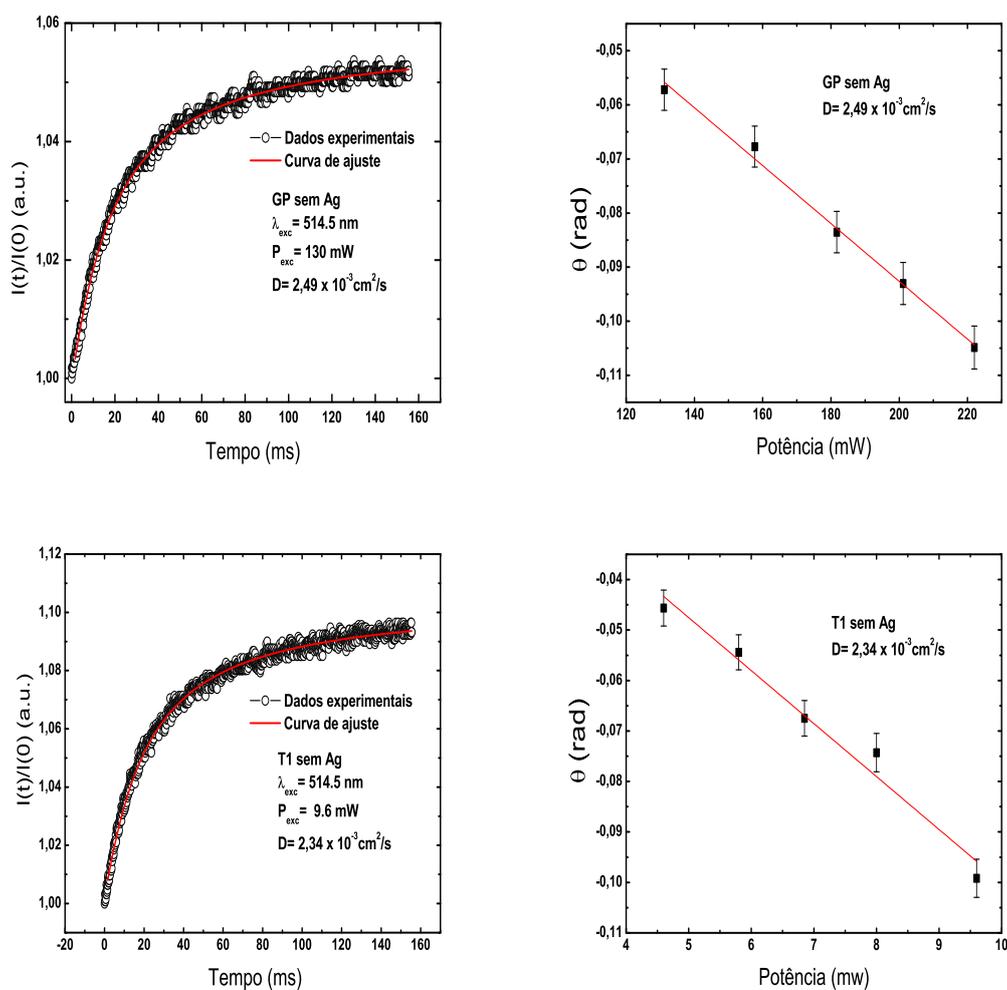


Figura 4.6: Sinal de lente térmica para o vidro germanato e telurito.

Tabela 4.1: Valores encontrados para a difusividade térmica dos vidros germanatos e teluritos usando a técnica de lente térmica.

Amostra	Difusividade térmica ($\times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$)
GPsAg	$2,5 \pm 0,2$
GPAg2H	$2,5 \pm 0,2$
GPAg48H	$3,00 \pm 0,3$
T1sAg	$2,4 \pm 0,2$
T1Ag24H	$2,6 \pm 0,1$

Conforme verificado na tabela 4.1, a adição de nanopartículas de prata nos vidros germanato e telurito provocou um aumento de 20 e 8 % na difusividade térmica, respectivamente. Porém, mesmo na presença de nanopartículas de prata, as matrizes de germanato e telurito ainda apresentam baixos valores de difusividade térmica em relação a outras matrizes vítreas.

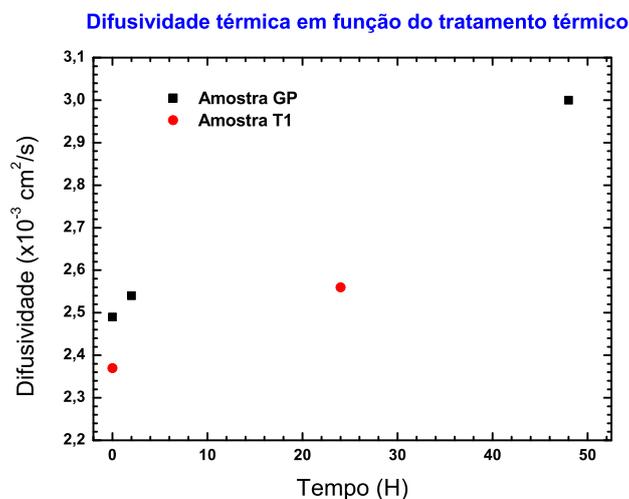


Figura 4.7: Valor da difusividade térmica em função do tratamento térmico dos vidros germanato e telurito.

Um resultado importante é que a difusividade térmica tende a aumentar com o tempo de tratamento térmico nos vidros germanatos e teluritos analisados (figura 4.7). Quando as amostras vítreas são submetidas a um tempo de tratamento térmico maior, além de induzir o crescimento de nanopartículas metálicas, as tensões internas do material são aliviadas e possivelmente ocorre uma organização maior da estrutura vítrea. De acordo

com os espectros Raman encontrados para os vidros germanatos, o tempo de tratamento térmico provocou a quebra dos anéis de tetraedros. Associando esta informação com o aumento da difusividade térmica para amostras com tempo de tratamento térmico maior, podemos dizer que a quebra dos anéis formados a partir de 3 tetraedros favore o transporte de calor.

4.1.1 Influência do tratamento térmico na matriz vítrea SBP

O tratamento térmico também influenciou a estrutura dos vidros borosilicatos ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, matriz SBP) dopados com o íon terra-rara Neodímio na forma trivalente [18]. A temperatura de transição vítrea e de cristalização da matriz SBP é de $463\text{ }^\circ\text{C}$ e $504\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Baseado nesses valores, dois conjuntos de amostras, com diferentes concentrações de Nd^{3+} , foram produzidos pelo Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), da Universidade Federal de Uberlândia, sob coordenação do Prof. Dr. Noélio Oliveira Dantas. Um deles, foi submetido a um tratamento térmico de vinte e quatro horas a $350\text{ }^\circ\text{C}$, com o objetivo de aliviar as tensões internas. Vidros cerâmicos foram produzidos no segundo conjunto de amostras, através da exposição das amostras a uma temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 120h.

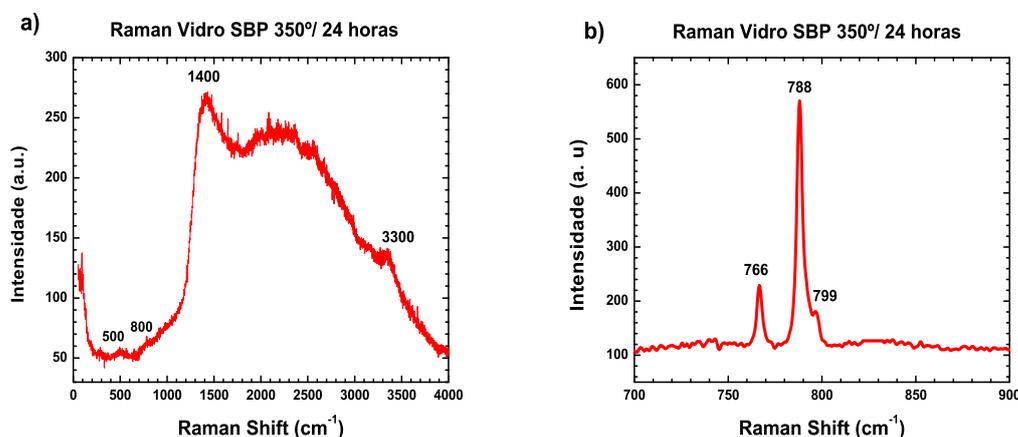


Figura 4.8: Espectro Raman da matriz SBP tratada a $350\text{ }^\circ\text{C}$: (a) vidro e (b) estrutura cristalina detectada no vidro identificada como cristobalita na fase α e β , que é usualmente observada em processos de cristalização de vidros borosilicatos [85], [86]. Parâmetros do equipamento: Laser: 632 nm , Potência: 0.9 mW , Objetiva: $100\times$, Tempo de exposição: 5 min , fendas: $300\text{ }\mu\text{m}$, pinhole: $300\text{ }\mu\text{m}$.

O espectro Raman dessas amostras foram feitos no Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM) da UFJF. Como pode ser observado na figura 4.8, o espectro da matriz

vítrea tratada a 350 °C apresenta um pico intenso centrado em torno de 1400 cm^{-1} sobreposto a uma estrutura larga associada a processos de luminescência do vidro. O restante das amostras, inclusive os vidros cerâmicos, apresentaram espectro Raman similar ao da figura 4.8a.

A região entre 1250 e 1600 cm^{-1} é associada a vibrações stretching da ligação B-O⁻ em grupos metaboratos [87] e de acordo com Cormier et al. [88], três gaussianas podem ser usadas para ajustar os picos centrados em 1320, 1410 e 1480 cm^{-1} . O pico em 1410 cm^{-1} corresponde a unidades BO₃ ligadas a unidades BO₄ enquanto que a componente em 1480 cm^{-1} é associada a unidades BO₃ ligadas a unidades BO₃. Yano et al. [89] relacionaram a componente em torno de 1320 cm^{-1} a triângulos BO₃ “perdidos”, ou seja, que não fazem parte do anel boroxol. Uma análise minuciosa na região de baixa frequência nos permite identificar dois picos de baixa intensidade em 500 e 800 cm^{-1} , aproximadamente, associados a vibração bending da ligação Si - O - Si e a vibração do átomo de boro com número de coordenação 3 em estruturas do tipo diboratos e anéis boroxol, respectivamente [87]. A banda fraca centrada em 3.300 cm^{-1} é atribuída a presença do óxido de chumbo na matriz vítrea [90].

O espectro Raman mostrado na figura 4.8b foi encontrado após uma varredura espacial minuciosa na amostra submetida a 350 °C. Os picos observados em 766, 788 e 799 cm^{-1} podem ser atribuídos ao cristal chamado de cristobalita, indicando que vidros SBP possuem uma estrutura não-homogênea com pequenos cristalitos formados. A concentração dos cristalitos é tão baixa que não foi possível identificá-los através da técnica de difração de raios-X, que registrou somente a natureza amorfa do vidro.

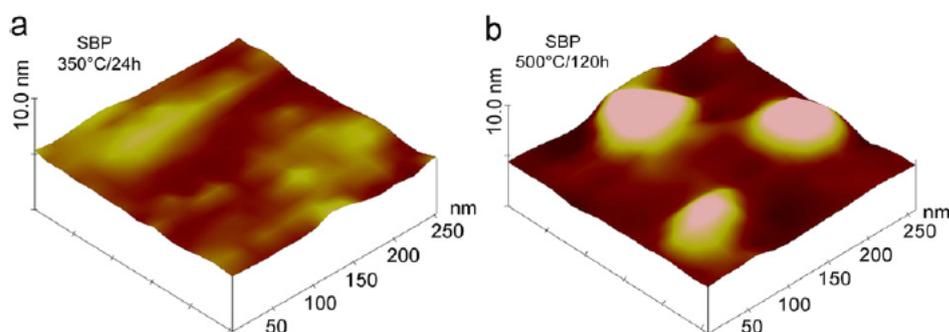


Figura 4.9: Imagens de microscopia de força atômica: (a) vidros SBP (350°C durante 2 horas) e (b) vidros cerâmicos SBP (350°C durante 2 horas + 500 °C por 120 h.)

As imagens de microscopia de força atômica também mostraram que não houve nenhuma cristalização para as amostras tratadas a 350 °C durante 24 horas enquanto que nos vidros cerâmicos (120 h de tratamento térmico a 500 °C), é constatado a presença de nanocristais com tamanho médio de 50 nm (figura 4.9).

Adicionalmente, os cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt dessas amostras indicaram que o tratamento térmico e o aumento da concentração de Nd^{3+} induziram uma reorganização estrutural das amostras. A Teoria de Judd-Ofelt tem sido amplamente usada para estudar o ambiente em volta dos íons terras-raras nos vidros, fornecendo os valores dos parâmetros Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , a partir dos quais propriedades radiativas tais como tempo de vida radiativo, seção de choque de emissão estimulada, entre outras, podem ser obtidas.

Dantas *et al.* [18] encontraram que os parâmetros Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 foram maiores para o vidro cerâmico além de apresentarem um acréscimo com a concentração de Nd^{3+} . O aumento do parâmetro Ω_2 implica uma redução na simetria e um aumento nas ligações covalentes entre matriz e dopantes. Já o parâmetro Ω_4 está associado a interação estrutural de longo alcance e o seu aumento indica maior força de repulsão sofrida pelos íons Nd^{3+} . O parâmetro Ω_6 , por outro lado, é proporcional a rigidez da matriz hospedeira e o seu aumento implica em materiais com propriedades mecânicas melhores.

4.2 Filmes finos de germanato com nanopartículas de ouro e prata

As medidas de extinção dos filmes finos são apresentadas na figura 4.10. Como pode ser verificado, o filme GP é transparente na região visível devido a baixa intensidade de absorção, além de apresentar um padrão de interferência devido a reflexões da luz no filme e substrato conforme evidenciado pela oscilações da linha de absorção, com máximos bem definidos em 370 e 440 nm. Este padrão desaparece ao se adicionar nanopartículas de ouro e prata, devido a alta absorção/espalhamento destas amostras. O tratamento térmico de 420° C durante um período de 10 horas foi suficiente para induzir o crescimento de nanopartículas metálicas, cuja presença pode ser confirmada pelos picos em 580 nm para o filme GP dopado com ouro e em 490 nm para o filme GP dopado com prata. Tais picos são atribuídos aos plasmons superficiais gerados pela interação do campo elétrico da luz incidente com as nanopartículas metálicas.

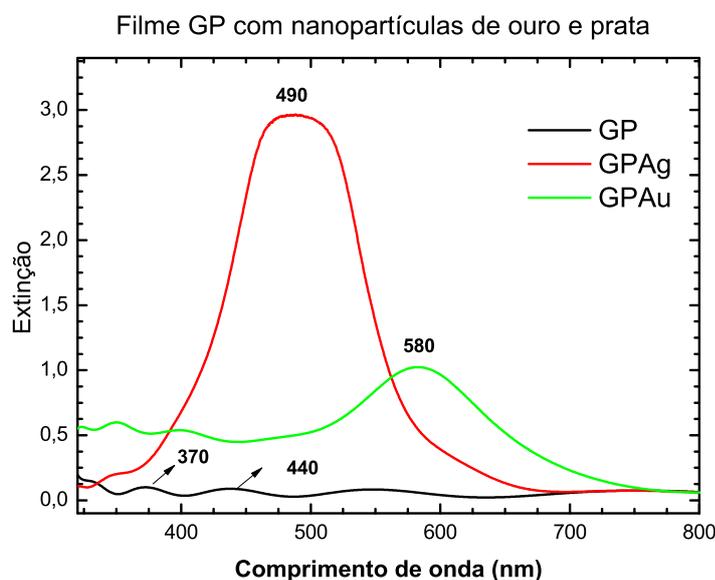


Figura 4.10: Espectros de extinção das amostras de filmes finos. Note a presença do pico de plasmon em 490 e 580 nm devido a presença de nanopartículas de ouro e prata, respectivamente.

As imagens de microscopia eletrônica dos filmes dopados com ouro e prata (figura 4.11) corroboram com a formação de nanopartículas, indicam formatos aproximadamente esféricos e permitem identificar o tamanho das nanopartículas. Para obtenção das imagens, as amostras dos filmes contendo nanopartículas foram moídas, misturadas em água desti-

lada e parcialmente decantadas. A parte flutuante foi colocada em uma tela metálica para análise no TEM. Para o filme GP Au, o histograma mostra uma distribuição de partículas com diâmetros variando entre 12 a 22, com maior ocorrência de partículas com diâmetro igual a 15 nm. Para o filme GP Ag, o histograma mostra um intervalo de diâmetro um pouco maior, de 10 a 40 nm, sendo o diâmetro médio das partículas igual a 17,5 nm.

A fração volume dos filmes foi estimada através da equação 2.4 considerando as nanopartículas como esferas com densidade metálica igual ao do *bulk* (19,300 g/cm³ para o ouro e 10,490 g/cm³ para a prata) e usando a massa molar do ouro e da prata igual a 107,8682 g/mol e 196,9666 g/mol, respectivamente. O resultado encontrado foi de 1,74 % para o filme dopado com ouro e 0,27 % para o filme dopado com prata. É importante destacar que este resultado é apenas uma aproximação, pois a equação 2.4 considera sistemas homogêneos e conforme verificado nas medidas de lente térmica, a distribuição de nanopartículas nos filmes não é homogênea.

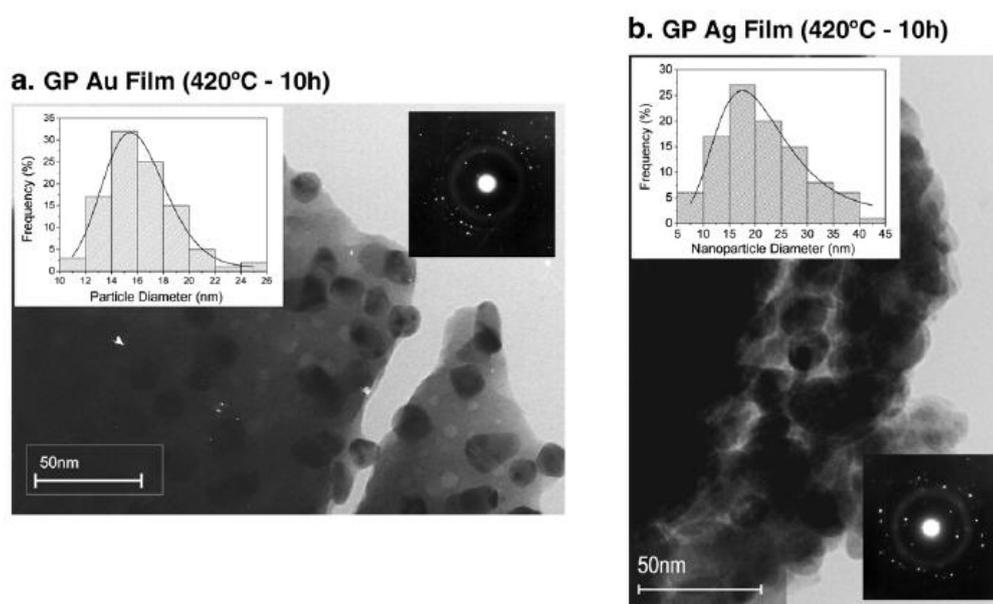


Figura 4.11: Imagens de Microscopia Eletrônica de filmes GP dopados com (a) ouro e (b) prata.

A figura 4.12 apresenta os espectros Raman obtidos com o laser de excitação 632,8 nm, objetiva de 100x e tempo de exposição igual a 2 minutos. As medidas foram realizadas em diversos pontos da amostra, exibindo um sinal Raman similar ao apresentado na figura 4.12.

No espectro Raman do filme GP sem nanopartículas metálicas não é possível identificar

os modos vibracionais relacionados com a estrutura germânio - chumbo. Por outro lado, o filme GP dopado com nanopartículas de ouro apresentou dois picos de baixa intensidade na posição 555 cm^{-1} e em torno de 800 cm^{-1} . Estes picos aparecem bem definidos e intensos no filme GP dopado com prata, que apresenta ainda um pico na posição 270 cm^{-1} e uma banda centrada em 390 cm^{-1} , aproximadamente.

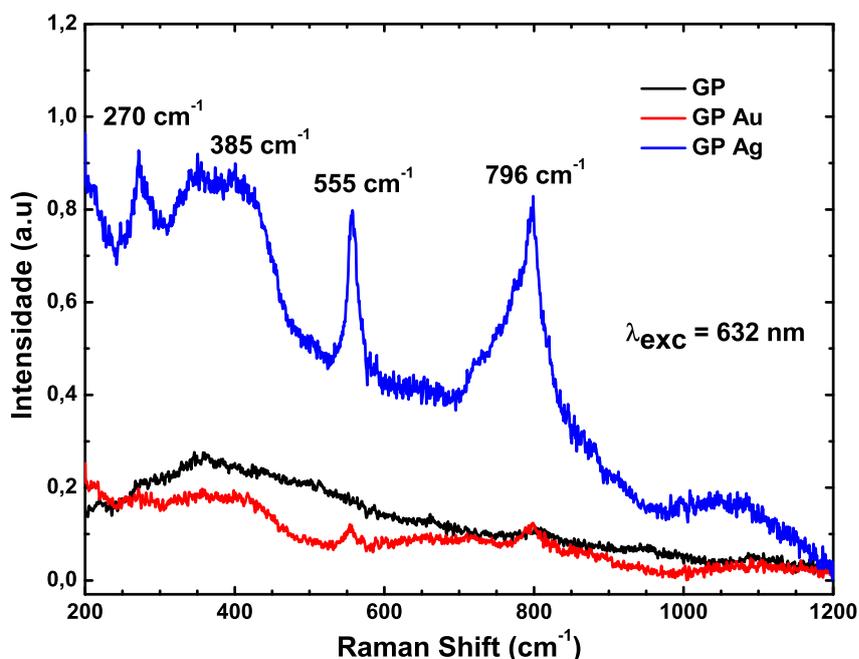


Figura 4.12: Espectro Raman de filmes de germanato usando o laser de excitação de He-Ne (632,8 nm). Laser: 632 nm, Potência: 0.9 mW, Objetiva: 100x, Tempo de exposição: 2 min, fendas: $100\text{ }\mu\text{m}$, pinhole: $100\text{ }\mu\text{m}$.

Os espectros Raman obtidos para os filmes finos diferem significativamente daqueles obtidos para a matriz vítrea de germanato de mesma composição, apresentados na figura 4.3 da seção 4.1. Provavelmente, esta diferença se deve ao método de produção desses dois materiais. Os vidros GP foram sintetizados pelo método de fusão dos reagentes seguido pelo resfriamento rápido do *melt*, para depois serem submetidos a um tratamento térmico de 420° C por um período de 2 ou 48 horas. Já os filmes GP foram crescidos em um substrato através de uma técnica de deposição física a partir da fase de vapor, utilizando um alvo vítreo de germanato no qual os reagentes foram submetidos a uma pressão axial de 8 toneladas para posterior tratamento térmico a uma temperatura de 750° C durante 10 horas (seção 3.2). Portanto, toda a análise que será feita a seguir deve levar em conta este aspecto, além do fato da relação área volume ser maior no filme do que no vidro.

A banda larga observada em 390 cm^{-1} no filme GPAg pode ser associada a banda detectada em 420 cm^{-1} nos vidros GeO_2 por Cereyon *et al.* [36], resultante da vibração *stretching* assimétrica de um átomo de oxigênio entre dois átomos de germânio (ligação Ge - O - Ge). Hederson e Fleet [35] relataram que o comportamento desta banda é complexo, sendo a forma e a largura do pico dependentes da distribuição de ângulos inter-tetraedros de Ge - O - Ge. Nos nossos espectros, a mudança da estrutura para frequências menores indica a diminuição da constante de força (equação 2.1) devido ao alongamento da ligação Ge - O ou ainda, devido a alterações do ângulo entre essas ligações ocasionados pelo empilhamento de átomos através da técnica de *sputtering*.

A incorporação do chumbo a matriz GeO_2 pode ser confirmada pela presença do pico em 100 cm^{-1} (figura 4.13) e da banda intensa e larga centrada em 800 cm^{-1} , atribuídos a vibração da ligação Pb - O e a vibração *stretching* das pontes de oxigênio quebradas na ligação Ge - O pelo óxido de chumbo [36], respectivamente. A assimetria da banda em 800 cm^{-1} será discutida mais adiante.

A identificação dos outros dois picos, em 270 e 550 cm^{-1} , revela a reação dos constituintes do filme GP com substâncias presentes no ar ou durante o processo de fabricação. O primeiro pico é resultante do processo de adsorção química do dióxido de carbono atmosférico sobre a superfície da prata, correspondendo a vibração da ligação Ag - OCO_2 . Adsorção química ou quimissorção significa a adesão de moléculas de um fluido a uma superfície sólida e a formação de espécies carbonato sobre a prata através deste processo tem sido evidenciada por diversos autores [91], [92], [93]. Por outro lado, o segundo pico indica o movimento *stretching* da ligação Ge - OH em uma estrutura cristalina, mais especificamente, no cristal $\alpha\text{-GeO}_2$ do tipo quartzo [94], [95].

As medidas Raman foram repetidas nas amostras de filmes germanato usando o laser de excitação 488 nm , objetiva de $100\times$ e tempo de exposição igual a 2 minutos. Nos filmes GP e GP Au, não foram registrados nenhuma vibração característica do material. Como pode ser observado na figura 4.13, a intensidade do espalhamento Raman no espectro do filme GPAg obtido com o laser de argônio foi muito maior do que a intensidade registrada com o laser de Hélio-Neônio. Isto ocorre porque a intensidade do espalhamento Raman, I , é dada por:

$$I = Kl\sigma^2\nu^4 \quad (4.1)$$

onde K é uma constante, l é o caminho óptico, σ é a polarizabilidade do material e ν é a

frequência do laser de excitação. Dessa forma, para um mesmo material e mesma potência incidente, o laser azul fornece um sinal mais intenso do que o laser vermelho, uma vez que a intensidade depende da quarta potência do laser de excitação. Outro fator que contribui para o aumento observado é que, no filme de prata, o processo é ressonante com a absorção de plasmon superficial desta amostra, centrada em 490 nm, conforme mostrado no espectro de absorção (figura 4.10).

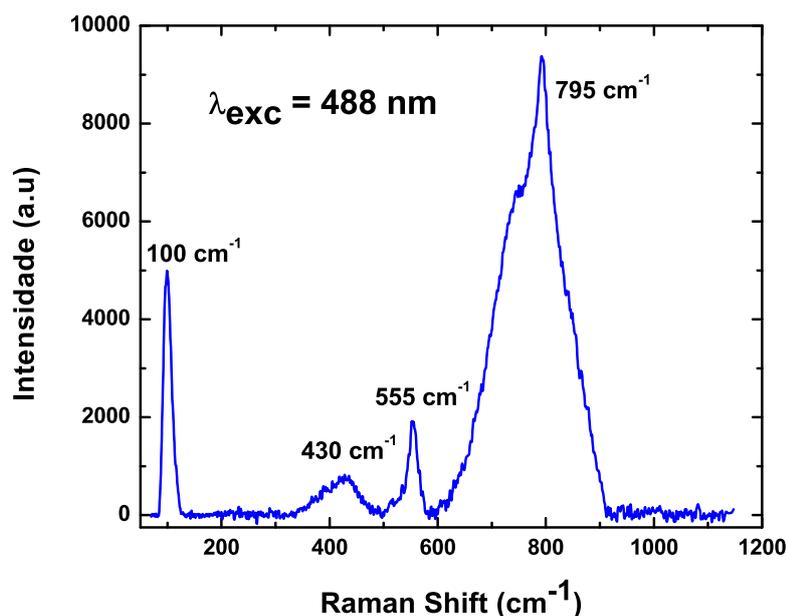


Figura 4.13: Espectro Raman do filme GP dopado com nanopartículas de prata usando o laser de argônio (488 nm). A matriz GP e a amostra GP dopada com ouro não apresentaram sinal com este laser. Parâmetros do equipamento: Laser: 488 nm, Potência: 0.46 mW, Objetiva: 100x, Tempo de exposição: 2 min, fendas: 100 μm , pinhole: 100 μm .

Um outro ponto que merece discussão é a assimetria da banda detectada em 800 cm^{-1} . Ribeiro et al. [34] relataram que esta banda pode ser decomposta em 5 componentes com formato gaussiano, trazendo informações relacionadas com a quebra das pontes de oxigênio. Utilizando os parâmetros fornecidos por esses autores, foi possível ajustar 5 gaussianas ao perfil apresentado por esta banda no espectro Raman obtido com o laser de argônio. O resultado é mostrado na figura 4.14.

Conforme explicado anteriormente, o acréscimo de óxidos modificadores leva a ruptura da ligação O - Ge - O, criando NBOs. De acordo com a notação adotada em Ressonância Magnética Nuclear, o termo Q^n (com $4 \leq n \leq 0$) se refere aos diferentes tipos de tetraedros

contendo n pontes de oxigênio. Quando os átomos de germânio estão na configuração Q^2 (dois BOs e dois NBOs) a composição é metagermanato (M_2GeO_3) enquanto que nas espécies Q^3 (três BOs e um NBOs), a composição é digermanato ($M_2Ge_2O_5$), onde M representa o óxido modificador [34].

Segundo Ribeiro et al. [34], as gaussianas ajustadas em 765 e 796 cm^{-1} estão relacionadas a presença de espécies Q^2 no material e a a gaussina em 835 cm^{-1} se refere a átomos de germânio na configuração Q^3 . A componente de frequência menor, 720 cm^{-1} , é devido a tetraedros Q^0 enquanto que a componente de frequência maior é detectada em 875 cm^{-1} , em vez de 910 cm^{-1} encontrada por Ribeiro et al. [34], sendo associadas a tetraedros de germânio sem nenhum NBO (Q^4).

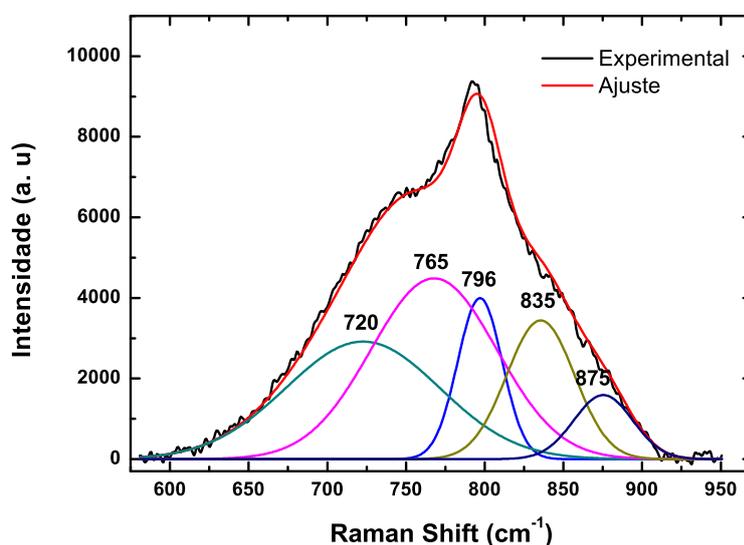


Figura 4.14: Ajuste de 5 gaussianas ao perfil assimétrico da banda encontrada em 800 cm^{-1} nos filmes GP dopados com prata. Os parâmetros utilizados no ajuste foram retirados de [34]. As gaussianas ajustadas em 765 e 796 cm^{-1} indicam a presença de germânio na configuração Q^2 no material enquanto que as gaussianas em 720 e 875 cm^{-1} se referem a espécies Q^0 e Q^4 , respectivamente. As espécies Q^3 são evidenciadas pela gaussiana ajustada em 835 cm^{-1} .

Analisando os resultados do espalhamento Raman mostrados na figura 4.12 e 4.13, pode-se notar que os modos de vibração do filme germanato ficaram evidentes somente no filme dopado com prata. Esses resultados podem ser entendidos em termos do Espalhamento Raman Aumentado por Efeitos Superficiais (SERS, do inglês *Surface Enhanced Raman Scattering*) produzido pelas nanopartículas de metais nobres [73]. SERS é um

fenômeno no qual a seção de choque de espalhamento Raman é aumentada pela adsorção de moléculas ou nanopartículas sobre superfícies. Particularmente, o efeito SERS têm sido obtido na presença de nanopartículas de prata e ouro, que exibem propriedades de espalhamento dependentes do tamanho e da concentração de nanopartículas. Entretanto, sabe-se que para tamanhos e concentrações similares, a seção de choque da prata é pelo menos uma ordem de magnitude maior que a seção de choque do ouro [96]. Esse fato, juntamente com a ressonância do laser de excitação 488 nm com o plasmon superficial da prata, explica o aumento de intensidade das bandas detectadas no filme GP Ag.

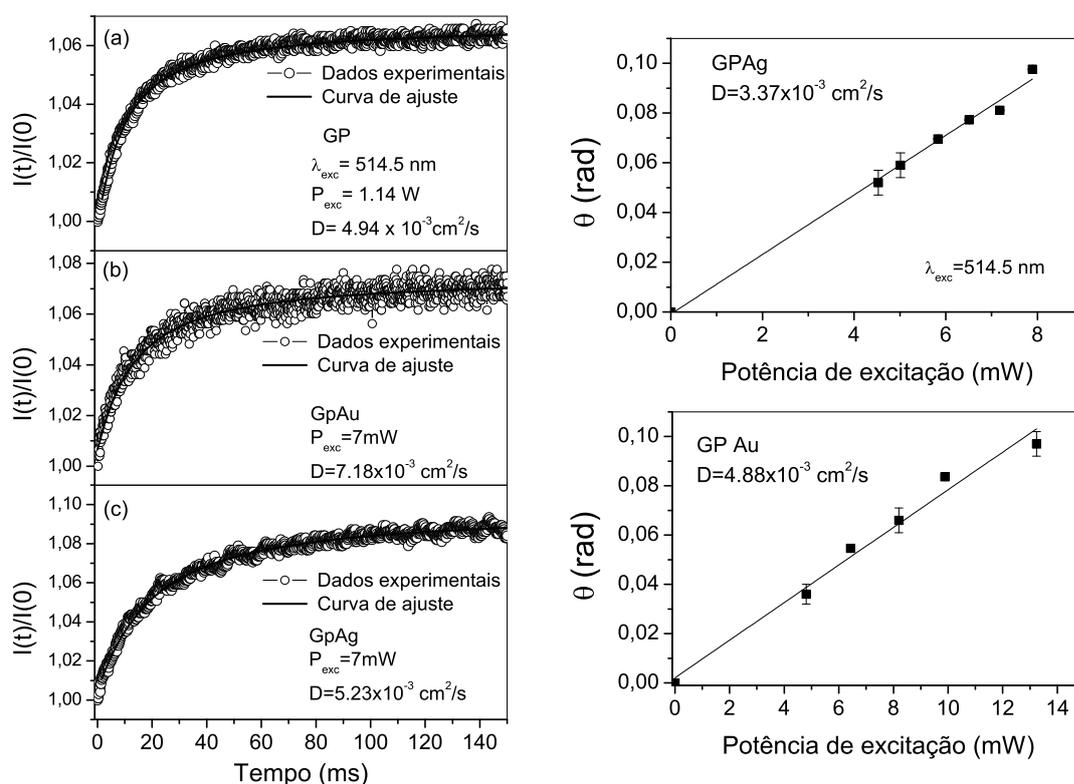


Figura 4.15: Sinal de lente térmica normalizado ($I(t)/I(0)$) dos filmes finos. (a) Matriz GP. (b) Filme GP dopado com ouro. (c) Filme GP dopado com prata.

A difusividade térmica dos filmes de germanato foi investigada através da técnica de lente térmica em diferentes pontos das amostras, supondo que a distribuição espacial das nanopartículas não é homogênea. Exemplos de resultados representativos das três amostras são apresentados na figura 4.15, indicando que estes filmes atuam como uma lente convergente. Além disso, de acordo com a equação 3.8, ds/dT é positivo. O filme não dopado apresentou um sinal de lente térmica pequeno comparado aos filmes dopados, devido a baixa absorção em 514,5 nm. Por isso, no filme GP foi necessário usar uma

potência de excitação cerca de 500 vezes maior do que nos filmes dopados com prata e ouro, no intuito de obter um sinal de lente térmica. Além disso, a linearidade do comportamento de θ em função da potência incidente foi observada, indicando que a teoria de lente térmica é válida para essas amostras (figura 4.15).

A difusividade térmica do filme germanato foi de $4,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. As medidas foram realizadas em diferentes pontos da superfície, mas a matriz não mostrou diferenças consideráveis na difusividade. Por outro lado, o filme dopado com prata apresentou uma variação espacial de difusividade de $1,91$ a $5,23 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. A amostra de filme dopado com ouro apresentou maiores valores de difusividade, variando de $3,35$ a $7,18 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, provavelmente devido a presença de aglomerados, uma vez que o ouro bulk ($1,26 \text{ cm}^2/\text{s}$) apresenta menores valores de difusividade que a prata bulk ($1,74 \text{ cm}^2/\text{s}$) na temperatura ambiente [97].

4.3 Nanofluidos de prata e ouro

As imagens de microscopia eletrônica foram obtidas para as amostras de nanofluidos de prata e ouro através de um microscópio FEG-SEM da companhia FEI modelo Magellan 400. Várias imagens do nanofluido diluído em água foram feitas com o objetivo avaliar estatisticamente a distribuição de tamanho das nanopartículas. As imagens dos nanofluidos de ouro foram ampliadas 150.000 vezes, usando uma energia de aceleração de 10 keV, corrente elétrica de 0,10 nA e distância de trabalho de 3,6 mm. Já para os nanofluidos de prata, a imagens obtidas foram ampliadas 180.000 vezes com as seguintes condições de medidas: energia de aceleração de 1 keV, corrente elétrica de 6,3 pA e distância de trabalho de 4,2 mm.

Através da figura 4.16, pode-se notar que as partículas formadas são esféricas e que o nanofluido de prata apresenta uma tendência de formar pequenas partículas isoladas enquanto que o nanofluido de ouro forma aglomerados de partículas maiores. Na figura 4.16a, a imagem do nanofluido de prata mostra um grande número de partículas com tamanhos menores que 20 nm enquanto que do nanofluido de ouro (figura 4.16b), observou-se uma ampla distribuição de tamanhos, com a maioria entre 50 e 100 nm.

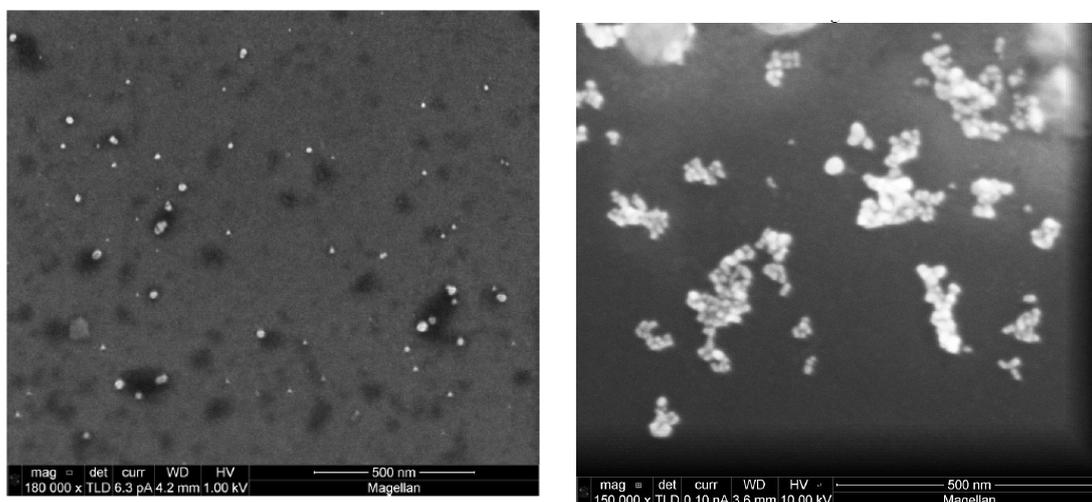


Figura 4.16: Imagens FEG-SEM de alta resolução para (a) nanofluidos de prata e (b) nanofluidos de ouro. Da figura podemos observar que o tamanho das partículas de prata são menores do que as partículas de ouro e que o nanofluido de ouro tende a formar aglomerados.

Para confirmar e obter maiores detalhes sobre o tamanho das nanopartículas foram realizadas medidas de absorção dos nanofluidos, usando uma cubeta de quartzo de 1 mm de espessura. O espectro de absorção da solução branco (amostra sem nanopartículas) do

nanofluido de prata é apresentado na figura 4.17. Como pode ser notado, o espectro é semelhante ao da água, com baixa absorção na região visível. Uma vez que o nanofluido de ouro é sintetizado acrescentando apenas 0,50 ml de citrato trisódico a 50 ml de ácido cloroaurico, pode-se dizer que o espectro do branco desta solução será ainda mais parecido com o espectro exibido pela água pura. Por esse motivo, a água pura foi considerada como o fluido base para comparação dos resultados obtidos.

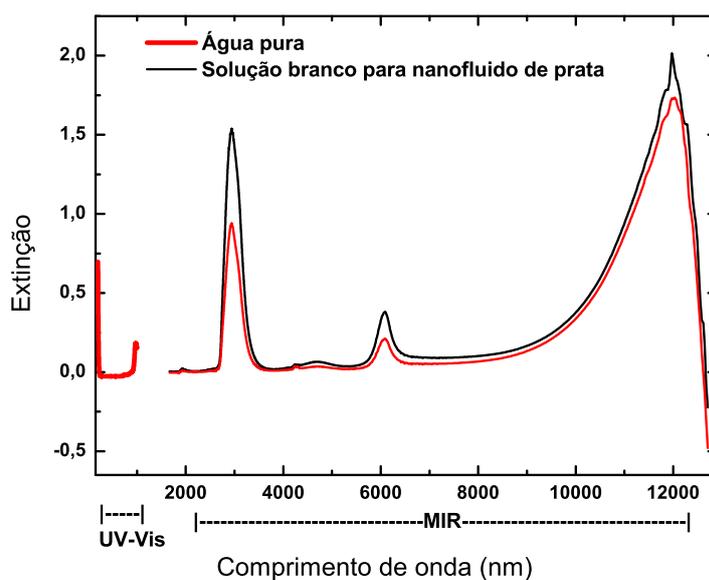


Figura 4.17: Comparação entre o espectro de absorção da água deionizada e da solução branco do colóide com nanopartículas de prata, que contém baixas concentrações de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, NaBH_4 , NaOH e NO_3^- (conforme apresentado na seção 3.3).

Além das imagens de microscopia, a presença das nanopartículas de ouro e prata podem ser confirmadas pelo espectros de extinção mostrados na figura 4.18a e 4.18b, respectivamente. O pico referente ao plasmon superficial do ouro é detectado centrado em 580 nm, exibindo um perfil largo e assimétrico típico de uma ampla distribuição de tamanhos de partículas enquanto que, no nanofluido de prata, o pico de plasmon superficial é mais estreito e aparece na centrado na posição de 400 nm.

O tamanho das partículas presentes na solução pode ser estimado através do software *Nanosphere Optics Lab*, que simula a curva de extinção para um determinado tamanho da nanopartícula baseado na Teoria de Mie. Neste programa, o usuário deve informar a composição ou índice de refração da partícula esférica e o índice de refração do meio de dispersão. Uma vez escolhido o raio da nanopartícula ($r > 10$ nm), o aplicativo retorna os

espectros de absorção, espalhamento e extinção assim como as respectivas seção de choque de espalhamento para cada valor de comprimento de onda incidente.

Na tentativa de descrever o comportamento do espectro de extinção dos nanofluidos estudados, foram simuladas várias curvas de extinção no *Nanosphere Optics Lab*, utilizando diferentes tamanhos de partículas de ouro e água em um meio aquoso, de acordo com as figuras 4.18c e 4.18d, respectivamente.

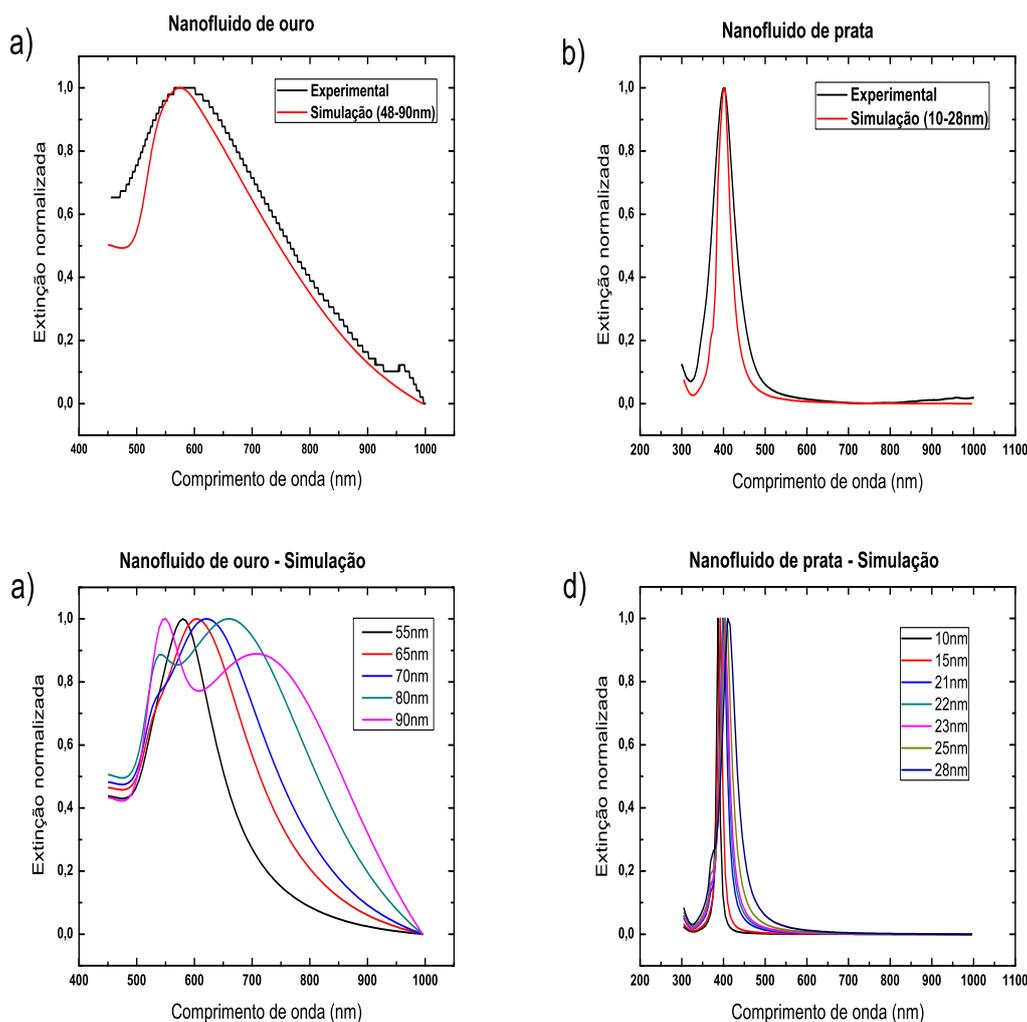


Figura 4.18: Comparação do espectro de extinção simulado no software *Nanosphere Optics Lab* com aquele obtido experimentalmente para o nanofluido de (a) ouro e (b) prata. Várias curvas foram simuladas para obter um espectro de extinção próximo ao real, considerando tamanhos diferentes de partículas de (c) ouro e (d) prata.

Para o nanofluido de ouro, é possível prever a existência de partículas cujo raio varia de 48 a 90 nm. No caso do nanofluido de prata, as partículas são menores e estão no intervalo de 10 a 28 nm. As curvas simuladas individualmente foram normalizadas, somadas (linha

vermelha no gráfico 4.18a e 4.18b) e comparadas com a curva de extinção experimental. Note que o espectro simulado ficou muito próximo do valor real obtido experimentalmente em torno de 574 e 404 nm para os nanofluidos de ouro e prata, respectivamente.

A distribuição de tamanho das nanopartículas presentes nas dispersões coloidais foi estimada através da seção de choque de extinção, também simulada no programa *Nanosphere Optics Lab*. Considerando que a eficiência da extinção depende do número de centros absorvedores/espalhadores, os valores da seção de choque de extinção refletem a eficiência do tamanho de cada partícula em absorver/espalhar a luz incidente. Em outras palavras, um grande número de partículas com baixa seção de choque fornecerá a mesma eficiência que uma partícula com seção de choque grande. As simulações fornecem o valor da seção de choque de extinção para um dado tamanho em um comprimento de onda específico. No nosso caso foi utilizado o comprimento de onda de 574,01 nm para o nanofluido de ouro e comprimento de onda de 404,33 nm para o nanofluido de prata, devido a boa concordância dos dados simulados com o experimental.

De acordo com as distribuições de tamanho calculadas, observa-se que o número de partículas de ouro com raio entre 50 e 100 nm é praticamente o mesmo enquanto que cerca de 30 % das partículas de prata possuem raio de 10 nm, com pequena quantidade de partículas com raios acima de 20 nm (figura 4.19b). Esses resultados complementam as imagens de microscopia apresentadas anteriormente pois devido a quantidade reduzida o equipamento foi incapaz de detectar nanoesferas de prata com raio maior que 20 nm.

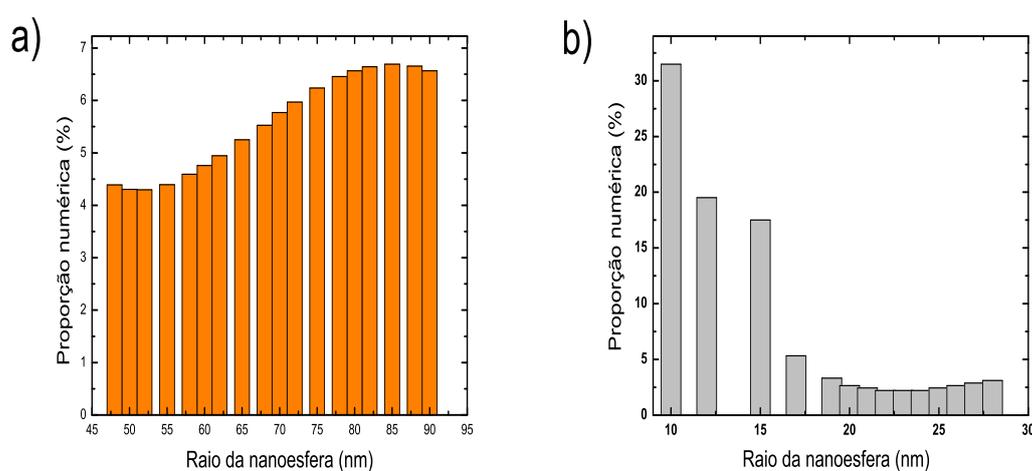


Figura 4.19: Distribuição de tamanho estimada para (a) nanofluidos de ouro e (b) nanofluidos de prata, através da seção de choque de extinção simulada no software *Nanosphere Optics Lab*.

Com o intuito de analisar as mudanças nas propriedades térmicas devido a adição de nanopartículas ao fluido, foram realizadas medidas de lente térmica dessas amostras. Devido a baixa absorção da solução branco em 514 nm, não foi possível medir a sua difusividade térmica pois o aquecimento provocado pelos lasers disponíveis na montagem foi insuficiente para produzir o efeito de lente térmica, mesmo usando potência alta. Dessa forma resolvemos considerar a difusividade térmica da água medida na literatura, cujo valor é igual a $1,44 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ [97]. Nos nanofluidos contendo ouro e prata, as medidas foram realizadas em vários pontos da amostra, apresentando o sinal divergente similar mostrado na figura 4.20. O comportamento linear da variável θ com a potência incidente, prevista pela equação 3.8, é obedecido pelas amostras de nanofluidos, garantindo o emprego dessa técnica para obter a difusividade térmica.

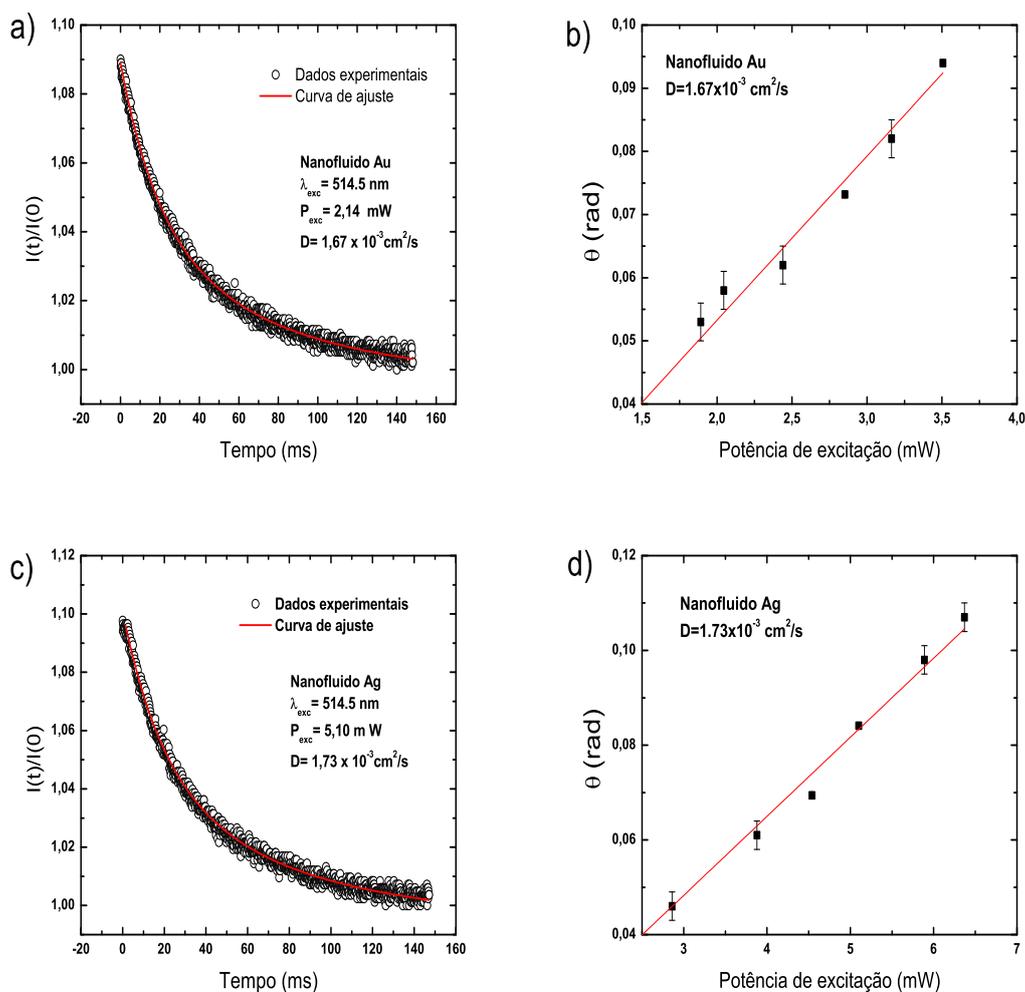


Figura 4.20: Sinal de lente térmica para (a) e (b) nanofluido de ouro, (c) e (d) nanofluido de prata.

A média da difusividade térmica dos nanofluidos de ouro foi de $1,67 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e nos nanofluidos de prata, este valor foi de $1,73 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Ou seja, a adição de nanopartículas de ouro provocou um aumento de 15,9 % enquanto que com as nanopartículas de prata, o aumento foi de 20,1 %, em relação a difusividade térmica da água pura. Este aumento expressivo da difusividade térmica foi conseguido mesmo com baixas quantidades de ouro e prata, conforme indicado pelo cálculo da fração volume através da equação 2.4. Para o nanofluido de ouro, a fração volume das partículas foi de $2,04 \times 10^{-4}\%$ e para o nanofluido de prata, o valor foi de $4,26 \times 10^{-4}\%$, considerando nanopartículas esféricas e com densidade igual a do metal na forma bulk.

A condutividade térmica (K) se relaciona com a difusividade térmica (D) através da seguinte equação:

$$K = \rho c_p D \quad (4.2)$$

De acordo com o modelo de Buongiorno [98], a capacidade calorífica específica (ρc_p) pode ser calculada através da seguinte fórmula:

$$(\rho c_p)_{nf} = (1 - \phi_v)(\rho c_p)_f + \phi_v(\rho c_p)_p \quad (4.3)$$

onde o subscrito nf , f e p se referem ao nanofluido, ao fluido base e a partícula, respectivamente. As variáveis c_p e ρ se referem ao calor específico a pressão constante e densidade, respectivamente. Os seguintes valores de c_p usados foram: $235 \text{ JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$, $129,1 \text{ JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $4,181 \text{ JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ para a prata, o ouro e a água, respectivamente.

A tabela 4.2 resume os dados obtidos para os nanofluidos analisados e compara os resultados deste trabalho com aqueles publicados por Patel et al. [66]. É interessante destacar que o método de síntese utilizado por estes autores é similar ao nosso, porém os nanofluidos produzidos diferem no tamanho e na concentração de prata. No nosso trabalho, o tamanho e a concentração da prata foi reduzida aproximadamente pela metade, resultando em um aumento na condutividade térmica da água de 19,9 % enquanto que Patel et al. encontrou um aumento de 5,8 %. Ou seja, houve um aumento percentual de 3,3 vezes em relação a condutividade térmica da água. Este resultado indica que nanopartículas de prata menores produzem maiores valores de condutividade térmica.

Tabela 4.2: Comparação das propriedades térmicas obtidas por este trabalho com os resultados encontrados na literatura. [66]

	Água pura	Nanofluido Au		Nanofluido Ag	
		Este trabalho	Lit.	Este trabalho	Lit.
Difusividade Térmica ($\times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	1,44	1,67	- - -	1,73	- - -
Condutividade Térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	0,603	0,698	0,656	0,723	0,638
Tamanho médio (nm)	- - -	70,82	7,5	15,17	35
Fração Volume ($\times 10^{-4}\%$)	- - -	2,04	2,6	4,26	10

Por outro lado, no caso do ouro, utilizando aproximadamente a mesma concentração e nanopartículas 10 vezes maiores, o aumento observado na condutividade térmica foi de 15,7 % enquanto que Patel observou um aumento de 8,8 %, isto é, o aumento percentual encontrado neste trabalho é 1,8 vezes maior. Este resultado sugere que nanopartículas de ouro maiores são melhores para aumentar o transporte térmico. Os resultados obtidos por Pérez [67] também confirmam esta tendência: a difusividade térmica aumentou de 7% para um nanofluido de ouro com nanopartículas de 13,9 nm a $3,3 \times 10^{-5}$ mol ao passo que neste trabalho, o aumento foi de 15,9 % com um nanofluido de nanopartículas de 70,82 nm a $1,04 \times 10^{-5}$ mol.

A influência do tamanho da nanopartícula no transporte de calor ainda é controverso na literatura. Kim et al. [62] relataram um aumento de duas vezes na condutividade térmica ao aumentar o tamanho das partículas de titânio de 10 para 70 nm. Por outro lado, Beck et al. [61] encontraram que a condutividade térmica diminui com o tamanho ao se usar partículas de alumínio com tamanhos inferiores a 50 nm. No entanto, um estudo sistemático deve ser feito variando tamanho, concentração e diferentes fluidos base para esclarecer esta questão.

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho, os vidros de óxidos de metais pesados (especificamente, germanato e telurito), filmes finos de germanato e nanofluidos foram caracterizados através das técnicas de absorção óptica, microscopia eletrônica, espectroscopia Raman e lente térmica, visando analisar a influência de nanopartículas de metais nobres inseridas nestes materiais. De maneira geral, a presença das nanopartículas alteram as propriedades térmicas do material, conforme verificado pelo aumento da difusividade térmica, e não causam mudanças estruturais devido a sua baixa concentração.

Os vidros germanatos e teluritos estudados apresentam baixos valores de difusividade térmica em relação a outras matrizes vítreas. Comparando com a literatura, o valor da difusividade térmica do vidro telurito analisado é 50% menor do que os vidros soda-lime e menos da metade dos vidros aluminosilicatos. A adição de nanopartículas de prata com diâmetro médio de 8 nm provocaram um aumento de 20 e 8% na difusividade térmica dos vidros germanatos e telurito, respectivamente. Foi verificado ainda, um aumento na difusividade térmica com o tempo de tratamento térmico das amostras de vidros germanatos. Este resultado foi associado com a redução do pico em 534 cm^{-1} observada nos espectros Raman, indicando que a quebra de anéis de tetraedros de GeO_4 favorece o transporte de calor, uma vez que reduz a conectividade da rede.

A análise dos espectros Raman dos vidros GP e filmes finos GP revelou que, embora possuam a mesma composição, apresentam estruturas diferentes resultantes do processo de fabricação desses materiais. A técnica Raman se mostrou sensível a formação de pequenos cristais do tipo quartzo de $\alpha\text{-GeO}_2$ e ao processo de adsorção de dióxido de carbono sobre a superfície da prata, verificado pelo pico em 555 e 270 cm^{-1} nos espectros dos filmes

GPAg.

Baixas concentrações de nanopartículas de ouro (diâmetros de 50 a 100 nm) e de prata (diâmetros de 10 - 28 nm, aproximadamente) provocaram um aumento excepcional de 16 e 20%, respectivamente, na difusividade térmica dos nanofluidos, em relação ao fluido base. A influência do tamanho da nanopartícula na condução de calor ainda não é bem compreendida, mas analisando alguns resultados na literatura, parece que nanopartículas de ouro maiores exibem maiores valores de condutividade térmica enquanto que nanopartículas de ouro menores são melhores para aumentar o tratamento térmico.

Bibliografia

- [1] Feynman, R. P., J. MESM, 1, 60, 1992.
- [2] Lindsay, S. M., Introduction to nanoscience, Oxford University Press: 2010.
- [3] **How Stuff Works**, acessado em 15/02/2013, <http://ciencia.hsw.uol.com.br/nanotecnologia.htm>
- [4] Thomas, K. G., Current Trends in science, Platinum Jubille Special, 53, 2009.
- [5] Luciano de Moura Guimarães; Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmemente enriquecidos. Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais para a obtenção do grau de Doutor em Física. Belo Horizonte: 2011.
- [6] Stockman, M. I., Physics Today, p. 39-44, 2011.
- [7] Varshneya, A. K., Fundamentals of Inorganic Glasses. 2ed, Alden Group: 2009.
- [8] Halliday, D., Resnick, Walker, J. Fundamentos de Física. 8ed., v.2, Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- [9] Warriier, P. et al. American Institute of Chemical Engineers Journal 56, 3243, 2010.
- [10] Keblinski, P. et al. J. Heat Mass Transfer 45, 855, 2002.
- [11] Yu, W., Choi, S. U. S. J. of Nanoparticle Research, 5, 167, 2003.
- [12] Liang, L. H., Li, B. Phys Rev B 73,153303, 2006.
- [13] Yang, C. C. et al. J. Phys. Chem. B 112, 1482, 2008.
- [14] Terekhov, V. I. et al. Thermophysics and Aeromechanics 17, 1, 2010.

- [15] Carmo, A. P. et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 155404, 2009.
- [16] Kassab, L. R. P. et al., Journal of Applied Physics, 107, 110506, 2010.
- [17] Assumpção, T. A. A., et al, Journal of Applied Physics, 106, 063522, 2009.
- [18] Dantas et al., Journal of Luminescence, 131, 1029, 2011.
- [19] Windson Gomes Hora; Produção e caracterização de filmes finos de GeO₂-PbO. Dissertação apresentada a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Engenharia; São Paulo (2008).
- [20] Choi, S. U. S., American Society of Mechanical Engineers, 66, 99, 1995.
- [21] O'Keefe, J. A., J. Non-Cryst. Solids, 67, 1, 1984.
- [22] Goldschmidt, V. M. Trans. Faraday Sac, 25, 253, 1929.
- [23] Zachariasen, W. H. Amer. Chem. Soc., 54, 3841, 1932.
- [24] Warren, B. E., Krutter, H., Morningstar, O., J. Am. Ceram. Soc. 19, 202, 1936.
- [25] Suryanarayana, C., Norton, M. G., X-ray Diffraction: A practical Approach. New York: Plenum Press 1998.
- [26] Martins, T. S., Isolani, P. C., Química Nova, 28, 111, 2005.
- [27] Digonnet, M. J. F., Rare earth doped fiber laser and amplifiers, Marceal Dekker Inc.: 1993
- [28] Alexandre Peixoto do Carmo; Influência de nanopartículas metálicas e semicondutoras em vidros dopados com terras-raras para aplicações em fotônica. Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora para obtenção do Título de Doutor em Física; Juiz de Fora (2011).
- [29] Diego Silvério da Silva; Vidros de germanato com nanopartículas metálicas e semicondutoras dopados com terras-raras para aplicações em fotônica. Dissertação apresentada a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Engenharia; São Paulo (2010).

- [30] Carlos Taveira Amâncio; Produção e caracterização de vidros de telureto tridopados com íons de terras raras dopados e nanopartículas metálicas para uso em displays coloridos. Dissertação apresentada a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Engenharia; São Paulo (2011).
- [31] Dennis, L. M.; Laubengayer, A. W., J. Phys. Chem, 30, 1510, 1926.
- [32] Zarzycki, J. Trav. 4eme Congress Intern. Paris, 323, 1956.
- [33] Ivanov, A. O., Evstropiev, K. S., Dokl. Akad. Nauk. SSSR 145, 797, 1962.
- [34] Ribeiro, S. J. L. et. al. J. Non-Cryst. Solids, 159, 213,1993.
- [35] Henderson, G. S., Fleet, M.E., J. Non-Cryst. Solids 134, 259,1991.
- [36] Ceréyon, A. et. al, Opt. Mater., 28, 1301, 2006.
- [37] Martino, D. D. et al, J. Non-Cryst. Solids, 394, 293, 2001.
- [38] Silva, D. M. et al., Applied Physics Letters, 90, 081913, 2007.
- [39] Kassab, L. R. P. et. al, Applied Physics Letters, 94, 101912, 2009.
- [40] Assumpção, T. A. A. et al., J. Non-Cryst. Solids, 356, 2465, 2010.
- [41] Assumpção, T. A. A. et al., Appl. Phys. B, 103, 165, 2011.
- [42] Piasecki, M. et al., Materials Letters 61, 2943, 2007.
- [43] TANAKA, K. et al. J. Non-Cryst. Solids, 185, 123, 1995.
- [44] NASU, H. et al. J. Non-Cryst. Solids, 124, 275, 1990.
- [45] Sekiya, T. et al. J. Non-Cryst. Solids, 144, 128, 1992.
- [46] Neov, S. et al. J. Phys. C: Solid State Phys. 12, 2475, 1979.
- [47] Giehl, J. M. et al. J. Non-Cryst. Solids, 356, 1762, 2010.
- [48] Silva, M. A. P. et al. J. Phys. Chem. of Solids, 62, 1055, 2001.
- [49] Chowdari, B. V. R., Kumari, P. P. Materials Research Bulletin, 34, 327, 1999.

- [50] Kassab, L. R. P. et al., *Optical Materials*, 33, 1948, 2011.
- [51] Silva, A. P., Carmo et al., *Optical Materials*, 34, 239, 2011.
- [52] Peter, J. Tasch, *Deposição de Filmes Finos, Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CI's MOS*, Cap. 11, Centro de Componentes Semicondutores da Universidade de Campinas.
- [53] Torrell et al., *Applied Surface Science*, 256, 6536, 2010.
- [54] Cho, S. et al., *Thin Solid Films*, 447, 68, 2004.
- [55] Walters, G., Parkin, I. P., *Journal of Materials Chemistry*, 19, 574, 2009.
- [56] Takele, H. et al., *Nanotechnology* 17, 3499, 2006.
- [57] Kassab, L. R. P. et al., *Optics Communications*, 283, 3691, 2010.
- [58] Araújo, C. B. et al., *Journal of Luminescence*, 133, 180, 2011.
- [59] Mujumdar, A.S. et al. *International Journal of Thermal Sciences* 46, 1, 2007.
- [60] Eastman, J. A. et al. *Applied Physics Letters* 78, 718, 2001.
- [61] Beck, M. P. et al, *J. Nanopart. Res.* 12, 1469, 2010.
- [62] Kim, S.H. et al. *Journal of Heat Transfer ASME* 129, 298, 2007.
- [63] Wang,X. et al., *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* 13, 474, 1999.
- [64] Xuan, Y., Li, Q., *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 21, 58, 2000.
- [65] Choi, S. U. S., et al., *Appl. Phys. Lett.*, 79, 2252, 2001.
- [66] Patel, H. E. et al., *Applied Physics Letters*, 83, 2931, 2003.
- [67] Pérez, J.L.J. et al., *The European Physical Journal Special Topics* 153, 159, 2008.
- [68] **The Free Dictionary**, acessado em 25/04/2013, <http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Heat+pipe>.
- [69] Tsai, C.Y. et al. *Materials Letters* 58, 1461, 2004.

- [70] Kang, S.W. et al. Applied Thermal Engineering 26, 2377, 2006.
- [71] Faria, D. L. A. et al., Química Nova, 541, 4, 1999.
- [72] **The New York Times**, acessado em 25/04/2013, <http://www.nytimes.com/2005/02/22/science/22nano.html?pagewanted=1&r=1>.
- [73] Mock, J. J. et al., Journal of Chemical Physics, 116, 6755, 2002.
- [74] Kabashin, A. V., Meunier, M., Journal of Physics: Conference Series 59, 354, 2007.
- [75] Frens, G., Nature Physical Science 241, 21, 1973.
- [76] Yang, W. et al. Journal of American Chemical Society, 129, 13939, 2007.
- [77] Holler, F. J., Skoog, D. A., Crouch, S. R., Princípios de Análise Instrumental, 6 ed., Porto Alegre, Bookmann: 2009.
- [78] Alysson Miranda de Freitas Espectroscopia de Lente Térmica aplicada a vidros aluminossilicatos dopados com nanopartículas de prata e íons Er^{3+} . Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora para obtenção do Título de Mestre em Física; Juiz de Fora (2011).
- [79] Smekal, A., Naturwissenschaften, 43, 873, 1923.
- [80] Raman, C. V., Krishnan, K. S., Nature, 121, 501, 1928.
- [81] Smith, E., Dent, G., Modern Raman spectroscopy : a practical approach. Inglaterra, John Wiley & Sons Ltd: 2005.
- [82] Moraes, J. C. S. et al., J. Non-Cryst. Solids, 356, 2146, 2010.
- [83] Lima, S. M. et al, J. Non-Cryst. Solids, 273, 215, 2000.
- [84] Lima, S. M. et al, Applied Physics Letters, 94, 251903, 2009.
- [85] Bates, J. B., J. Chem. Phys. 57, 4042, 1972.
- [86] Lourenço, S. A. et al., J.Lumin. ,inpress, doi:10.1016/j.jlumin.2010.11.028.
- [87] Manara, D. et al., American Mineralogist, 94, 777, 2009.

- [88] Cormier, L. et al., *Physics and Chemistry of Glasses*, 47, 430, 2006.
- [89] Yano et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 321, 137, 2003.
- [90] El-Kheshen, A. A. et al., *Ind.J.PureAppl.Phys.* 46, 225, 2008.
- [91] Waterhouse, G. I. N. et al., *Applied Surface Science*, 36, 214, 2003.
- [92] Krenzer, B. et al., *Surf. Sci.* 443, 116, 1999.
- [93] Maynard, K. J., Moskovits, M., *J. Chem. Phys.* 90, 6668, 1989.
- [94] Di Martino, D. et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 293, 394, 2001.
- [95] Wu, W. et al., *Journal of Nanomaterials*, 841701, 2011.
- [96] Kawata, S., Shalaev, V. M., Tsai, D. P., *Plasmonics: Nanoimaging, Nanofabrication, and Their Applications IV*, *Proc. of SPIE*, 7033, 70331V, 2008.
- [97] Salazar, A., *Eur. J. Phys.* 24, 351, 2003.
- [98] Buongiorno, J., *Journal of Heat Transfer* 128, 240, 2006.