

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS E FÓSFOROS DO SISTEMA  
BÁRIO-ALUMINATO DE CÁLCIO DOPADOS COM  $\text{Eu}_2\text{O}_3$

**SÍLVIA MÁRCIA BARRETO PEIXOTO**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

JUNHO - 2014

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS E FÓSFOROS DO SISTEMA  
BÁRIO-ALUMINATO DE CÁLCIO DOPADOS COM  $\text{Eu}_2\text{O}_3$

**SÍLVIA MÁRCIA BARRETO PEIXOTO**

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências Naturais.”

Orientador: Prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

JUNHO - 2014

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS E FÓSFOROS DO  
SISTEMA BÁRIO-ALUMINATO DE CÁLCIO DOPADOS COM  $\text{Eu}_2\text{O}_3$**

**SÍLVIA MÁRCIA BARRETO PEIXOTO**

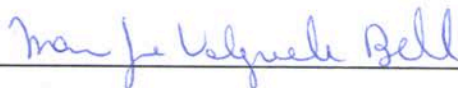
Aprovada em 25 de Junho de 2014.

Comissão Examinadora:



---

Prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio – LCFIS/UENF – RJ (Orientador)



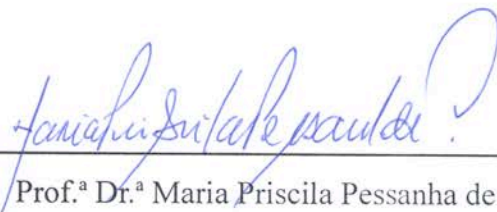
---

Prof.ª Dr.ª Maria José Valenzuela Bell – DFI/UFJF - MG



---

Prof. Dr. Herval Ramos Paes Júnior – LAMAV/UENF - RJ



---

Prof.ª Dr.ª Maria Priscila Pessanha de Castro – LCFIS/UENF- RJ

Aos meus pais, Sebastião e Rozenia Peixoto.

*“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.”*

Albert Einstein

## **AGRADECIMENTOS**

*A Deus que me deu sabedoria, paciência e forças para conduzir este estudo;*

*Ao prof. Dr. Juraci A. Sampaio, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação, pela paciência, pela amizade e pelo exemplo de profissional dedicado ao trabalho;*

*Ao prof. Dr. Antônio Medina Neto da Universidade Estadual de Maringá (PR) por ter disponibilizado o Laboratório de Espectroscopia de Luminescência para a realização das medidas para esta tese;*

*Ao Prof. Dr. Max Erick pelas medidas de RPE, à técnica do LAMAV Dr.<sup>a</sup> Elaine pelas medidas de Difração de Raios X e ao técnico do LCQUI Marcelo pelas medidas de FTIR;*

*Ao amigo Edson de Souza Henriques pela ajuda na realização dos trabalhos laboratoriais, pelas valiosas sugestões e companhia nas longas e cansativas noites de trabalho;*

*À Helen pela ajuda na preparação do fósforo pelo método de sol-gel e pela amizade que começamos a cultivar nas fases finais deste trabalho;*

*Ao corpo docente do LCFIS por toda colaboração para minha formação e ao Luís e ao Sérgio pelo apoio técnico recebido durante a realização deste trabalho;*

*Aos meus colegas de pós-graduação, pela colaboração no decorrer de todo o curso, pela convivência dentro e fora dos laboratórios e pela amizade. Em especial, agradeço à Aline Batista e ao Wellington que muito me encorajaram durante a execução desse trabalho;*

*À agência financiadora CAPES;*

*Às insubstituíveis amigas Talita Linhares e Vivia Chagas pela amizade, pelos momentos de alegria e descontração e ao insubstituível amigo Alexandre Porto que mesmo longe se fez presente com constante apoio;*

*E finalmente, aos meus pais, irmãos e tio José por todo apoio, carinho e principalmente, pela compreensão nos momentos de ausência, encorajamento nos momentos de fraqueza e tolerância nos momentos de nervosismo.*

## SUMÁRIO

|  |      |
|--|------|
| LISTA DE FIGURAS.....  | iii  |
| LISTA DE TABELAS.....  | viii |
| Resumo.....  | ix   |
| Abstract.....  | x    |
| CAPÍTULO 1.....  | 1    |
| 1 – Introdução.....  | 1    |
| CAPÍTULO 2.....  | 4    |
| 2 - Revisão Bibliográfica.....   | 4    |
| 2.1 - Vidros.....  | 4    |
| 2.2 - Teorias de Formação dos vidros.....                              | 7    |
| 2.2.1 -Teorias Estruturais.....  | 7    |
| 2.2.2 - Teoria Cinética de Formação dos Vidros.....                    | 8    |
| 2.3 - Vidro Aluminato de cálcio.....                                   | 9    |
| 2.4 – Elementos terras raras.....                                      | 16   |
| 2.4.1 - Níveis de Energia dos Terras Raras.....                        | 19   |
| 2.4.2 – O terra rara európio.....                                      | 20   |
| CAPÍTULO 3.....  | 23   |
| 3 – Técnicas de Caracterização.....                                    | 23   |
| 3.1 – Difração de Raios X.....   | 23   |
| 3.2 – Análise Térmica Diferencial.....                                 | 24   |
| 3.3 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier..... | 25   |
| 3.4 – Densimetria.....   | 26   |
| 3.5 – Índice de Refração.....  | 27   |
| 3.6 – Calorimetria por Relaxação Térmica.....                          | 28   |
| 3.7 - Lente Térmica.....   | 29   |
| 3.8 - Ressonância Paramagnética Eletrônica.....                        | 31   |
| 3.9 - Transmitância Ótica.....   | 34   |
| 3.10 - Espetroscopia de Absorção Fotoacústica.....                     | 34   |
| 3.11 –Espetroscopia de Fotoluminescência.....                          | 35   |
| CAPÍTULO 4.....  | 37   |
| 4 – Detalhes Experimentais.....  | 37   |

|   |     |
|---|-----|
| 4.1 - Preparação das Amostras.....  | 37  |
| 4.1.1 - Amostras fundidas em atmosfera ar.....                                | 37  |
| 4.1.2 – Amostra fundida em atmosfera vácuo.....                               | 39  |
| 4.1.3 – Método sol-gel tipo Pechini .....                                     | 40  |
| 4.2 – Medidas de Caracterização.....  | 45  |
| 4.2.1 – Difração de Raios X (DRX).....  | 45  |
| 4.2.2 - Análise Térmica Diferencial (DTA).....                                | 45  |
| 4.2.3 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier .....     | 46  |
| 4.2.4 – Densimetria.....  | 46  |
| 4.2.5 – Refratometria.....  | 47  |
| 4.2.6 – Calorimetria por Relaxação Térmica.....                               | 49  |
| 4.2.7 – Lente Térmica.....  | 50  |
| 4.2.8 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....                       | 52  |
| 4.2.9 – Transmitância Ótica.....  | 52  |
| 4.2.10 – Espectroscopia de Absorção Fotoacústica.....                         | 52  |
| 4.2.11 – Espectroscopia de Fotoluminescência.....                             | 54  |
| CAPÍTULO 5.....   | 56  |
| 5 - Resultados e discussões.....  | 56  |
| 5.1 – Difração de Raios X.....  | 56  |
| 5.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA).....                                  | 59  |
| 5.3 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..... | 62  |
| 5.4 – Densidade ( $\rho$ ).....   | 65  |
| 5.5 - Índice de Refração.....   | 70  |
| 5.6 - Calor Específico.....   | 72  |
| 5.7 - Lente Térmica.....  | 73  |
| 5.8 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....                         | 77  |
| 5.9 - Transmitância Ótica UV-VIS.....   | 80  |
| 5.10 – Transmitância Ótica IR.....  | 83  |
| 5.11 - Espectroscopia de Absorção Fotoacústica.....                           | 85  |
| 5.12 – Espectroscopia de Fotoluminescência.....                               | 88  |
| 6 – Conclusões.....   | 102 |
| 7 - Perspectivas Futuras.....   | 104 |
| 8 - Referências.....  | 105 |



## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.1: Diagrama de fase, mostrando evolução do volume específico em função da temperatura durante a formação do vidro e do cristal (Akerman, 2000).....   | 6  |
| Figura 2.2: Representação da organização atômica em uma rede cristalina (a) e em uma rede vítrea(b) de um composto hipotético $A_2O_3$ (Zachariasen, 1932).....  | 8  |
| Figura 2.3: Região de vitrificação do sistema binário $CaO:Al_2O_3$ (Rawson, 1967).....  | 10 |
| Figura 2.4: Representação esquemática da mudança de coordenação de um íon de $Al^{3+}$ sobre o efeito de contra polarização ds íons de $Ca^{2+}$ . As esferas representam os oxigênios.....  | 10 |
| Figura 2.5: Comparação das curvas de transmitância de 4 diferentes vidros de 2 mm de espessura. a) $45,0Al_2O_3 + 36,9CaO + 13,4BaO + 4,7SiO_2$ (% massa, fundida a vácuo); b) $40,8Al_2O_3 + 49,0CaO + 6,1SiO_2 + 4,1MgO$ (% massa, fundida a vácuo); c) aluminato fundido ao ar e d) silicato fundido ao ar (Worrall, 1968)..... | 11 |
| Figura 2.6: Localização dos elementos terras raras na tabela periódica (Eliseeva e Bünzli, 2011).....  | 16 |
| Figura 2.7: Função distribuição radial dos elétrons 4f, 5s e 5p do praseodímio trivalente ( $Pr^{3+}$ ), onde $a_0$ é o raio de Bohr ( $a_0 = 0.0529$ nm) (Huang, 2010).....   | 18 |
| Figura 2.8: Alargamento Espectro de luminescência do cristal YAG e do vidro silicato dopados com o terra rara neodímio (Digonnet, 1993).....   | 20 |
| Figura 2.9: Diagrama de níveis de energia do íon $Eu^{2+}$ (esquerda) e diagrama de níveis de energia considerando a ordem de grandeza da energia associado às configurações 4f 6 do íon $Eu^{3+}$ , às repulsões eletrônicas, ao acoplamento spin-órbita e aos efeitos de campo cristalino (direita). .....                       | 21 |
| Figura 3.1: Representação esquemática da ocorrência do fenômeno da difração de raios X pelos átomos de um sólido cristalino para a aquisição de um difratograma.....   | 23 |
| Figura 3.2: Mudança da direção de propagação da luz ao sofrer o fenômeno da refração.....  | 27 |
| Figura 3.3: Localização da amostra numa configuração de LT no modo descasado. $\omega_{lp}$ é o raio do feixe de prova na sua posição confocal, $\omega_e$ e $\omega_{op}$ são respectivamente o raio na cintura do feixe de excitação e de prova.....   | 30 |
| Figura 3.4: Perda da degenerescência dos estados de spin para um sistema de $S = \frac{1}{2}$ , pela aplicação do campo magnético (efeito Zeeman).....   | 32 |
| Figura 4.1: Mecanismo das principais reações envolvidas na preparação de materiais pelo método sol-gel, tipo Pechini.....  | 41 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 4.2: A) Estrutura da molécula orgânica do polímero que constitui a rede orgânica do gel seco. B) Visualização da distribuição dos cátions pela rede orgânica.....  | 41 |
| Figura 4.3: Preparação de fósforos pelo método sol - gel tipo Pechini.....  | 42 |
| Figura 4.4: Etapas da preparação do fósforo CABYME <sub>2,5</sub> pelo método sol-gel tipo Pechini: A) Início da reação de esterificação, B) Estágio intermediário da formação do gel.....  | 43 |
| Figura 4.5: Etapas da preparação do fósforo CABYME <sub>2,5</sub> pelo método sol-gel tipo Pechini: A) Estágio avançado da formação do gel e B) Secagem do gel na chapa de aquecimento.....   | 44 |
| Figura 4.6: Fósforo não calcinado e calcinado à 750 °C durante 12h.....   | 45 |
| Figura 4.7: Equipamento de DTA da Netzsch, modelo STA 409 PC em destaque pode-se observar os cadinhos e os termopares (Muniz, 2012).....  | 46 |
| Figura 4.8: A) Incidência rasante da radiação sobre a superfície do vidro e B) Linha limite entre o campo claro e o campo escuro. ....  | 48 |
| Figura 4.9: Detalhamento do calorímetro de relaxação térmica (Steimacher, 2008).....  | 49 |
| Figura 4.10: Representação esquemática do calorímetro (Steimacher, 2008).....   | 50 |
| Figura 4.11: Arranjo experimental de LT na configuração de feixe duplo no modo descasado (Coutinho, 2012).....  | 51 |
| Figura 4.12: Montagem Experimental de Espectroscopia Fotoacústica.....  | 53 |
| Figura 4.13: Espectro de absorção do carvão.....  | 54 |
| Figura 4.14: Montagem experimental da Espectroscopia de Fotoluminescência.....  | 55 |
| Figura 5.1: Difratoograma de raios X do vidro bário-aluminato de cálcio base (CABYM).....   | 56 |
| Figura 5.2: Evolução da formação de fases cristalinas no fósforo CABYME <sub>2,5</sub> preparado pelo método sol-gel: não tratado termicamente (NTT), calcinado à 750 °C por 12h (TT1), calcinado à 850 °C por 12h (TT2) e calcinado à 1000 °C por 12h (TT3)..... | 58 |
| Figura 5.3: Curvas de DTA medidas para os vidros da série CABYME.....   | 59 |
| Figura 5.4: Espectro de FTIR dos vidros da série CABYM traçados em função do percentual, em massa, de B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na composição do vidro base. ....   | 62 |
| Figura 5.5: Espectros de FTIR dos vidros da série CABYME <sub>x</sub> (x = 0; 1; 2,5; 3 e 4). Os espectros foram deslocados verticalmente para sua melhor visualização. ....  | 63 |
| Figura 5.6: Espectro de absorbância do vidro CABYME <sub>2,5</sub> V, fundido em atmosfera vácuo..  | 63 |
| Figura 5.7: Espectros de Absorbância (FTIR), deslocados verticalmente para melhor visualização, do fósforo CABYME <sub>2,5</sub> preparado pelo método de sol-gel. ....   | 64 |
| Figura 5.8: Comportamento da densidade dos vidros CABYM em função do percentual de  |    |

|  |    |
|--|----|
| BaO.....   | 66 |
| Figura 5.9: Comportamento da densidade dos vidros da série CABYME em função da concentração de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e da densidade do vidro CABYME2,5 fundido em atmosfera vácuo.   | 67 |
| Figura 5.10: Comportamento dos valores de densidade dos vidros da série CABYME em função da razão molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ .....   | 68 |
| Figura 5.11: Comportamento da razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ em função da concentração de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ na composição dos vidros CABYME.....   | 69 |
| Figura 5.12: Comportamento do volume molar do vidro em função da concentração de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .<br>.....  | 70 |
| Figura 5.13: Volume molar de oxigênios em função da concentração de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .....  | 70 |
| Figura 5.14: Dependência do índice de refração dos vidros da série CABYME com a concentração de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ e com o comprimento de onda da radiação monocromática.....   | 71 |
| Figura 5.15: Calor específico dos vidros CABYME em função da concentração de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ....  | 73 |
| Figura 5.16: Sinal característico de LT medido para o vidro CABYME4, com $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ , na potência de 53,3 mW.....   | 74 |
| Figura 5.17: Diferença de fase ( $\theta$ ) normalizada pela espessura efetiva ( $L_{\text{eff}}$ ) dos vidros CABYME <sub>x</sub> , obtidas através das medidas de LT resolvidas no tempo em função da potência de excitação, com $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ ..... | 74 |
| Figura 5.18: Difusividade térmica em função da concentração de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ nos vidros CABYME.<br>.....   | 75 |
| Figura 5.19: Valores das potências transmitidas em função dos valores de potência incidentes medidos para o vidro CABYME4.....   | 76 |
| Figura 5.20: Coeficiente de absorção óptica dos vidros CABYME <sub>x</sub> ( $x = 0; 1; 2,5; 3$ e $4$ ) medidos por LT usando como fonte de excitação um laser de $\text{Ar}^+$ , em $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ .....   | 76 |
| Figura 5.21: Espectros de RPE dos vidros da série CABYME.....  | 77 |
| Figura 5.22: Espectro de RPE do vidro bário-aluminato de cálcio fundido em atmosfera vácuo (CABYME2,5V).....   | 78 |
| Figura 5.23: Espectro de RPE do fósforo CABYME2,5 não calcinado.....   | 79 |
| Figura 5.24: Espectro de RPE do fósforo CABYME2,5 calcinado à $850 \text{ }^\circ\text{C}$ .....   | 79 |
| Figura 5.25: Curvas de transmitância medidas na região do UV-VIS para os vidros CABYME, com espessura entre 1,5 e 1,8 mm.....  | 80 |
| Figura 5.26: Curvas de transmitância medidas para o vidro aluminato de cálcio base e para os   |    |

|   |    |
|---|----|
| vidros dopados com x% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ( $x = 1, 2,5, 3$ e $4$ ), com espessura entre 1,5 e 1,8 mm.....   | 81 |
| Figura 5.27: Ampliação da região compreendida entre 300 e 600 nm das curvas de transmitância dos vidros CABYME.....   | 82 |
| Figura 5.28: Comparação entre as curvas de transmitância medidas para os vidros aluminato de cálcio dopados com 2,5% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ fundidos em atmosfera ar e a vácuo, com 1,5 mm de espessura.....  | 82 |
| Figura 5.29: Curvas de transmitância medidos na região do infravermelho para os vidros CABYM, com espessura entre 1,5 e 1,8 mm. Os espectros foram plotados em função do percentual de BaO.....   | 83 |
| Figura 5.30: Curvas de transmitância medidas na região do infravermelho para os vidros CABYME <sub>x</sub> , com x% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ( $x = 1, 2,5, 3$ e $4$ ) e espessura entre 1,5 e 1,8 mm.....  | 84 |
| Figura 5.31: Espectro de transmitância ótica na região do infravermelho para o vidro CABYME <sub>2,5</sub> fundido em forno a vácuo, com espessura de 1,5 mm. ....  | 84 |
| Figura 5.32: Sinal fotoacústico normalizado medido para o vidro aluminato de cálcio base e para os vidros dopados com x% de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ( $x = 1, 2,5, 3$ e $4$ ).....  | 85 |
| Figura 5.33: a) Espectro de absorção medido para o vidro CABYME <sub>2,5V</sub> por Espectroscopia Fotoacústica. b) Diagrama de níveis de energia do $\text{Eu}^{2+}$ com sua transição de absorção em 355 nm.....  | 86 |
| Figura 5.34: Espectro de absorção normalizado medido por Espectroscopia Fotoacústica para o fósforo CABYME <sub>2,5</sub> , preparado pelo método de sol-gel: não tratado termicamente (NTT), calcinado à 750 °C, calcinado à 850 °C e calcinado à 1000 °C por 12h (TT3)..... | 87 |
| Figura 5.35: Espectro de emissão dos vidros base CABYM, com $\lambda_{\text{exc.}} = 355$ nm.....   | 88 |
| Figura 5.36: Espectro de luminescência do vidro aluminato de cálcio base (CABYM), $\lambda_{\text{exc.}} = 355$ nm.....   | 89 |
| Figura 5.37: Parte do diagrama Tanabe–Sugano para íons com a configuração $d^5$ (O'Connor et al., 1992).....  | 90 |
| Figura 5.38: Espectros de fotoluminescência do vidro bário-aluminato de cálcio dopado com x %, em massa, de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ( $x = 1, 2,5, 3$ e $4$ ), $\lambda_{\text{exc.}} = 355$ nm.....  | 92 |
| 5.39: Registro fotográfico da amostra CABYME <sub>2,5</sub> durante as medidas de fotoluminescência. ....   | 92 |
| Figura 5.40: Diagrama de níveis de energia mostrando o mecanismo da fotoluminescência dos íons $\text{Eu}^{3+}$ no vidro aluminato de cálcio CABYME.....  | 93 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 5.41: Ampliação da região compreendida entre 660 – 850 nm do espectro de emissão da série de vidro CABYME <sub>x</sub> (x = 1, 2.5, 3 e 4).....                   | 94  |
| Figura 5.42: Espectro de Luminescência do vidro bário-aluminato de cálcio dopado com 2,5% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fundido a vácuo, $\lambda_{exc.} = 355$ nm..... | 95  |
| Figura 5.43: Espectro de luminescência da amostra preparada pelo método de sol-gel não tratada termicamente (NTT).....   | 97  |
| Figura 5.44: Espectro de emissão do fósforo calcinado à 750 °C durante 12h (TT1).....  | 98  |
| Figura 5.45: Espectro de emissão do fósforo calcinado à 850 °C por 12h (TT2).....  | 99  |
| Figura 5.46: Espectro de emissão do fósforo calcinado à 1000 °C por 12h (TT3).....   | 100 |
| Figura 5.47: Espectro de emissão do fósforo calcinado à 750 °C por 12h (TT1), à 850 °C por 12h (TT2) e à 1000 °C por 12h (TT3).....                                      | 101 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 2.1: Definições de vidros (GUPTA, 1996).....   | 5  |
| Tabela 2.2: Número Atômico ( $Z$ ), valência, configuração Eletrônica dos lantanídeos neutros e trivalentes e valores dos raios atômicos e iônicos (HUANG, 2010; COTTON, 2006).....   | 18 |
| Tabela 2.3: Luminescência característica das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ em sólidos cristalinos e vítreos (KODAIRA, 2003).....   | 22 |
| Tabela 4.1: Reagentes usados na preparação da série de vidros bário aluminato de cálcio dopados com $Eu_2O_3$ , fundidos em atmosfera ar.....   | 37 |
| Tabela 4.2: Composição da série de vidros bário-aluminato de cálcio dopados com $Eu_2O_3$ .....   | 38 |
| Tabela 4.3: Rampas e seus respectivos patamares de aquecimento utilizados na fusão da série de vidros bário-aluminato de cálcio dopados com $Eu_2O_3$ .....   | 38 |
| Tabela 4.4: Composições química da série de vidro bário-aluminato de cálcio base CABYM.....   | 39 |
| Tabela 4.5: Reagentes usados na preparação do fósforo.....  | 42 |
| Tabela 4.6: Condições de calcinação do fósforo CABYME2,5 preparado pelo método sol-gel tipo Pechini.....  | 44 |
| Tabela 4.7: Valores dos parâmetros geométricos dos feixes de prova e de excitação utilizados nas medidas de LT.....   | 52 |
| Tabela 5.1: Valores das temperaturas características obtidas das curvas de DTA medidas para os vidros CABYME.....   | 60 |
| Tabela 5.2: Intervalos $T_x - T_g$ e $T_f - T_x$ e o parâmetro de Hrübý para os vidros da série CABYME.....   | 61 |
| Tabela 5.3: Propriedades físicas da série de vidros bário-aluminato de cálcio base (CABYM).....   | 66 |
| Tabela 5.4: Propriedades Físicas da série de vidro bário-aluminato de cálcio dopado com $Eu_2O_3$ .....   | 69 |
| Tabela 5.5: Valores dos índices de refração medidos nos comprimentos de onda 486, 546, 589, 656 e 900 nm. Dispersão ótica média, número de Abbe, o índice de refração molar ( $n$ ) determinado para o comprimento de onda de 546 nm, o espaço vazio ( $V_\phi$ ) e espaço preenchido( $V_f$ )..... | 72 |
| Tabela 5.6: Valores de calor específico medidos para os vidros da série CABYME.....   | 73 |
| Tabela 5.7: Parâmetros termo - óticos dos vidros CABYME $x$ ( $x = 0; 1; 2,5; 3$ e $4$ ), obtidos por LT.....   | 77 |
| Tabela 5.8: Parâmetros do ajuste gaussiano das bandas de emissão do vidro base CABYM com 17% de BaO.....  | 89 |

## Resumo

Nesta tese, amostras de vidros e fósforos do sistema bário-aluminato de cálcio dopadas com o óxido das terras raras  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  foram preparadas pelo método de fusão, em atmosfera ar e vácuo, e pelo método de sol-gel tipo Pechini. As amostras tiveram suas propriedades estruturais, óticas, térmicas e luminescentes investigadas em função da concentração do  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e do método de preparação.

Os resultados obtidos mostraram que as amostras obtidas pelo método de fusão são totalmente vítreas e os fósforos possuem estrutura amorfa, quando não calcinados; parcialmente amorfa, se calcinados à 750 e 850 °C; e cristalina, se calcinados à 1000 °C.

Para os vidros dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , o parâmetro térmico temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) diminuiu de 748 para 734 °C, a difusividade térmica diminuiu de 5,36 para  $5,07 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  e o calor específico manteve em  $\sim 0,7 \text{ J/g}$ . Além disso, os vidros fundidos em atmosfera ar apresentam corte de transmitância em  $\sim 310 \text{ nm}$ , enquanto o vidro fundido em atmosfera vácuo apresenta corte de transmitância em  $\sim 451 \text{ nm}$ .

Na região do infravermelho, foi observado que a transmitância dos vidros é drasticamente reduzida pelas bandas de absorção do boro e dos radicais  $\text{OH}^-$ .

Tanto os vidros quanto os fósforos exibiram a banda de emissão na região do vermelho e do infravermelho próximo característica da transição eletrônica  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  incorporados na estrutura como impurezas, e a série de linhas de emissão na região do laranja-vermelho atribuídas às transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ) dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

Tais resultados sugerem que os vidros dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  podem ser utilizados em dispositivos que produzem luz na região do laranja-vermelho ou podem ser transformados em pó e combinados com fósforos que emitem em menores comprimentos de onda para serem aplicados na produção de LEDs emissores de luz branca. Os fósforos preparados por sol-gel podem ser aplicados tanto para produzir luz branca quanto para produzir luz na região do vermelho.

## Abstract

In this PhD thesis,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  doped glass and phosphor samples of the barium-calcium aluminate system were prepared by melting method, in air and vacuum atmosphere, and sol-gel method. The samples had their structural, optical, thermal and luminescent properties investigated as function of the  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  concentration.

The results showed that the samples obtained by the melting method are vitreous. Besides phosphorus presented an amorphous structure when unannealed; partially amorphous, if annealed at 750 to 850 °C; and crystalline, when annealed at 1000 °C.

For  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  doped glass, the transition temperature ( $T_g$ ) parameter ranged from 748 to 734 °C, the thermal diffusivity decreased from 5.36 to  $5.07 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  and specific heat is at  $\sim 0.7 \text{ J/gK}$  when  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  concentration is increased from 0 to 4%. In the infrared region between 2.5 – 3.5  $\mu\text{m}$ , it was observed that the transmittance of the glass is dramatically reduced by the absorption bands of boron and  $\text{OH}^-$  radicals.

Both glass and phosphors exhibit emission in the red and near-infrared region, characteristic of the electronic transition  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  ions  $\text{Fe}^{3+}$ , incorporated as impurities into the structure, and the emission lines in the orange-red region assigned to transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  and 4) of the  $\text{Eu}^{3+}$  ions.

These results suggest that these  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  doped glasses may be used in devices to produce light in the orange-red region, or may be processed and combined with phosphors powder emitting at shorter wavelengths, and combined with UV LEDs to emit white light. Phosphors prepared by sol-gel can be applied either to produce white light, or to produce light in the red region.



## CAPÍTULO 1

### 1 – Introdução

A partir da década de 1960, quando ocorreu a primeira observação da ação laser no sólido cristalino  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  e no sólido vítreo dopado com  $\text{Nd}^{3+}$ , houve um crescente interesse pelo desenvolvimento de materiais cristalinos e vítreos com propriedades mecânicas, óticas e térmicas adequadas para serem empregados como hospedeiros de íons ativos do tipo terras raras ou metais de transição (Koechner, 1996; Marker e Neuroth, 1998).

Nas matrizes dos hospedeiros, os íons ativos podem ser promovidos para um estado de maior energia após absorver, por exemplo, radiação ultravioleta de uma fonte de excitação e realizar uma série de transições eletrônicas para níveis de menor energia. Essas transições resultam em emissões na região do visível e do infravermelho, tecnologicamente interessantes para a fotônica (Koechner, 1996; Huang, 2005 ).

Se o íon estiver inserido em um sólido cristalino sua interação com o campo cristalino resultará em linhas de emissão estreitas e intensas. Caso os mesmos estejam incorporados em uma matriz vítrea a sua interação com o campo cristalino provocará um alargamento de suas linhas de emissão. Dessa forma, nos vidros os íons ativos podem emitir numa faixa maior de comprimentos de onda (Koechner, 1996; Patek, 1970; Wybourne, 1965).

Essa vantagem aliada à praticidade de sua preparação, baixo custo, facilidade para alteração de sua composição e para adição de diferentes concentrações de dopantes sem induzir sua cristalização tornaram os vidros, por muito tempo, materiais interessantes para aplicações na fotônica como meio ativo para lasers do estado sólido, fibras óticas, guias de onda e filtros (Koechner, 1996; Miniscalco, 1993).

Todavia, nos últimos anos tem ocorrido um crescente interesse científico e tecnológico pelo desenvolvimento de vidros dopados com íons ativos, assim como pelo desenvolvimento de fósforos para suprir a demanda do ramo de tecnologia de luz do estado sólido por sólidos luminescentes de alta qualidade e de propriedades controladas para serem empregados na produção de LEDs (do inglês *Light Emitting Diode*) emissores de luz branca (Zeng *et al.*, 2011; Liang *et al.*, 2008; Park *et al.*, 2003; Lima *et al.*, 2013).

Os LEDs estão se consolidando em aplicações como telas LCD, telas coloridas, sinalizadores de trânsito, telas automotivas, iluminação de celulares e, principalmente, como

fontes alternativas às fontes convencionais de luz fluorescentes e incandescentes devido ao seu baixo consumo de energia, alta duração, excelente performance em baixa temperatura, alto brilho, alta eficiência de conversão de energia elétrica em luminosa e ausência do risco de poluição do meio ambiente por mercúrio (Gouveia-Neto *et al.*, 2012; Swapna *et al.*, 2013).

Os mecanismos de geração de luz branca por LEDs ocorre pela combinação de luz produzida por LEDs emitindo nas cores fundamentais: vermelho, verde e azul, ou empregando-se um fósforo excitado por um LED que emite luz azul ou ultravioleta, ou ainda misturando-se fósforos que emitem em diferentes faixas espectrais (Jang e Jeon, 2007; Mottier, 2009).

Na pesquisa da tecnologia de luz do estado sólido há um grande interesse pelo desenvolvimento de LEDs a partir de um único sólido cristalino ou vítreo ou fósforo dopado com um íon ativo que emite luz branca ao ser excitado por uma fonte azul-UV (Jang e Jeon, 2007; Mottier, 2009).

Neste contexto, estão inseridos os materiais dopados com os íons  $Ce^{3+}$ , como por exemplo, o fósforo YAG:  $Ce^{3+}$  utilizado em dispositivos comercialmente disponíveis, nos quais um LED InGaN azul é coberto por uma camada de YAG:  $Ce^{3+}$ . A luz azul (~450 nm) excita o fósforo que gera uma larga banda de emissão no amarelo (~550 nm). Tal emissão é intensa o suficiente para complementar a luz residual do LED que atravessa o material fósforo, produzindo assim luz branca (Schlotter *et al.*, 1999; Tsvetkova *et al.*, 2011).

Também estão sendo investigados para esse fim os diversos vidros e fósforos dopados com  $Eu^{2+}$  por apresentarem uma larga banda de emissão na região do azul-laranja, os sólidos dopados com  $Eu^{3+}$  que emitem na região do laranja-vermelho e os sólidos nos quais os íons  $Eu^{2+}$  e  $Eu^{3+}$  coexistem (Chang *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2010).

Os vidros aluminato de cálcio com pouca sílica (LSCAS) vem se destacando dos demais devido à combinação de suas boas propriedades espectroscópicas, mecânicas, ópticas e térmicas. A saber, os vidros LSCAS apresentam alta dureza ( $H = 865 \text{ kg/mm}^2$ ), difusividade térmica de  $5,69 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ , condutividade térmica de  $1,5 \text{ W/mK}$ , baixa energia de fônons,  $800 \text{ cm}^{-1}$ , e elevada transmitância na região do visível-infravermelho até  $5 \text{ }\mu\text{m}$ . Além de serem facilmente obtidos a partir dos não formadores de rede  $Al_2O_3$  e  $CaO$  (Baesso *et al.*, 1998; Sampaio *et al.*, 1999; Baesso *et al.*, 1999; Sampaio *et al.*, 2002, Rocha *et al.*, 2012; Lima *et al.*, 2012; Lima *et al.*, 2013).

Um estudo de Lima e colaboradores (2012) mostrou que as matrizes vítreas dos vidros

aluminato de cálcio com pouca sílica (7% em peso) dopados com európio, LSCAS:Eu, fundidos em atmosfera de vácuo emitem, sob excitação de uma fonte UV, uma larga e intensa banda de emissão na região do laranja-vermelho resultante da combinação das emissões dos íons  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  que coexistem na matriz vítrea.

Posteriormente, foram realizados testes com um dispositivo tendo LED emitindo no azul, como fonte de excitação de uma camada do pó do vidro LSCAS: Eu. Os resultados indicaram que a emissão desse material apresenta um índice de reprodução de cor de  $\sim 71$  e uma correlacionada temperatura de cor de 6550K. Também observou-se que a faixa de comprimento de onda em que a emissão ocorre muda com o comprimento de onda da radiação de fonte de excitação, ou seja, a emissão pode ser sintonizada. Os testes preliminares sugeriram que esse material pode ser aplicado como um promissor fósforo para o desenvolvimento de dispositivos de iluminação inteligentes (Lima *et al.*, 2013).

Tendo como motivação os interessantes resultados obtidos nos estudos realizados recentemente com os vidros aluminato de cálcio (Lima *et al.*, 2013), nesta tese, investigou-se as propriedades estruturais, luminescentes, óticas e térmicas de vidros do sistema bário-aluminato de cálcio de composição:  $34 \text{ CaO} - (36-x) \text{ Al}_2\text{O}_3 - 17 \text{ BaO} - 6 \text{ Y}_2\text{O}_3 - 3 \text{ MgO} - 4 \text{ B}_2\text{O}_3 - x \text{ Eu}_2\text{O}_3$  ( $x = 1; 2,5; 3$  e  $4$ ) com o objetivo de avaliar o potencial dos mesmos para serem aplicados na produção de LEDs emissores de luz branca.

Empregou-se em tal investigação as técnicas: Difração de Raios X, Ressonância Paramagnética Eletrônica, Lente Térmica, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Transmitância Ótica, Espectroscopia Fotoacústica, Análise Diferencial Térmica (DTA), Calorimetria por Relaxação Térmica e Espectroscopia de Fotoluminescência. Na análise dos parâmetros obtidos a partir de cada técnica, considerou-se a concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  incorporada na composição dos vidros obtidos no processo de fusão em atmosfera ar.

Num estudo complementar, estudou-se o efeito do método de preparação sobre as propriedades luminescentes da composição dos vidros bário-aluminato de cálcio dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  de composição  $34 \text{ CaO} - 33,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 17 \text{ BaO} - 6 \text{ Y}_2\text{O}_3 - 3 \text{ MgO} - 4 \text{ B}_2\text{O}_3 - 2,5 \text{ Eu}_2\text{O}_3$ . Esta análise ocorreu considerando-se o método de preparação fusão, em atmosfera ar e em atmosfera vácuo, e o método de sol-gel tipo Pechini utilizados para obter as amostras.

## CAPÍTULO 2

### 2 - Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão na qual definiremos os sólidos vítreos, abordaremos as suas teorias de formação, trataremos dos vidros do sistema aluminato de cálcio, desde a primeira observação de sua formação até as recentes investigações. E por fim, revisaremos as propriedades eletrônicas e óticas dos elementos das terras raras dando maior destaque ao európio.

#### 2.1 - Vidros

Alguns relatos que datam de 8000 anos a.C. contam que os fenícios ao desembarcarem na costa da Síria improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Nas proximidades desses fogões observaram a formação de uma substância líquida resultante da fusão da mistura de sal marinho (NaCl), ossos (CaO) e areia (SiO<sub>2</sub>). A substância líquida se solidificava rapidamente formando o que hoje chamamos vidro (Alves *et al.*, 2001).

O desenvolvimento da arte de fazer vidro e difusão desse material pelo mundo só ocorreu a partir do ano 200 a. C. quando começaram a aprimorar as condições de manufatura do vidro. Todavia, o vidro só adquiriu qualidade nunca antes observada a partir do ano 100 a. C. com o uso dos fornos de alta temperatura que permitiram uma fusão mais eficiente de todos os constituintes da composição do vidro. Os vidros obtidos naquela época eram usados para a produção de utensílios domésticos, objetos decorativos e quando de boa qualidade ótica eram aplicados na produção de joias (Alves *et al.*, 2001; Vogel, 1994).

Apesar dos significativos avanços nos processos de preparação do vidro e das inúmeras aplicações que receberam, pouco se conhecia sobre a natureza desses materiais. O líquido resultante da fusão e o seu mecanismo de solidificação até à formação do vidro também não eram compreendidos. Não se sabia ao certo o que diferenciava os vidros dos demais materiais.

As primeiras definições de vidro baseavam-se no conceito de viscosidade dos sólidos. Segundo o critério da viscosidade, um sólido é um material rígido, que não escoia quando submetido a forças moderadas. Com base nesse conceito, definiu-se o vidro como “um material formado pelo resfriamento do estado líquido normal (ou fundido), o qual exhibe mudanças contínuas em qualquer temperatura, tornando-se mais ou menos rígido através de

um progressivo aumento de viscosidade, acompanhado da redução da temperatura do fundido. A definição de que o vidro seria um produto inorgânico fundido, que atingia por resfriamento uma condição rígida, sem sofrer cristalização também era muito aceita (Alves *et al.*, 2001).

Com o tempo surgiram outras definições para os vidros. Na Tabela 2.1 estão listadas as definições mais utilizadas na literatura publicada a partir da década de 90.

Tabela 2.1: Definições de vidros (Gupta, 1996).

| <b>Autor</b> | <b>Ano</b> | <b>Definição</b>   |
|--------------|------------|--|
| Elliott      | 1990       | “Vidros são sólidos amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfos e sólidos não-cristalinos são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exhibe transição vítrea.”                                  |
| Zarzycki     | 1991       | “Um vidro é um sólido não-cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea.”   |
| Doremus      | 1994       | “Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo.” |
| Varshneya    | 1994       | “Vidro é um sólido que tem estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X.”   |

Em 1996, Gupta em seu artigo denominado Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids (Sólidos Não-Cristalinos: Vidros e Sólidos Amorfos) sugeriu que a definição completa de vidros seria: “O vidro é um sólido não-cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exhibe o fenômeno de transição vítrea, podendo ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de qualquer técnica de preparação.

De acordo com Gupta, a maioria das definições da Tabela 2.1 estariam corretas ao considerar o vidro como um sólido não-cristalino, ou seja, materiais que apresentam uma rede tridimensional estendida com ausência de simetria e periodicidade translacional. No entanto, a partir dos aspectos termodinâmicos seriam imprecisas por considerar o vidro um sólido não-cristalino amorfo que não apresenta o fenômeno de transição vítrea, diferentemente do que era observado para os vidros.

Para compreender o fenômeno da transição vítrea consideraremos o diagrama do comportamento do volume específico de um material em função da temperatura mostrado na

Figura 2.1. No ponto A temos um líquido em equilíbrio numa temperatura acima da temperatura de fusão.

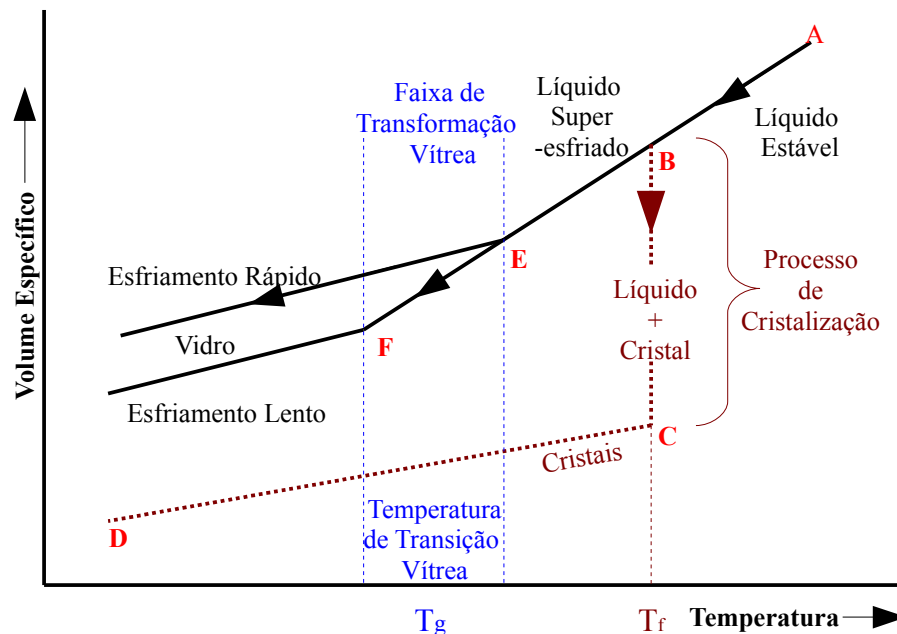


Figura 2.1: Diagrama de fase, mostrando evolução do volume específico em função da temperatura durante a formação do vidro e do cristal (Akerman, 2000).

Se o líquido estável é submetido a um resfriamento lento (segmento AB), ocorre uma gradual redução de volume devido à redução da agitação térmica de seus átomos. Na temperatura de fusão  $T_f$ , o líquido sofre uma abrupta redução de volume (segmento BC) acompanhado de um ordenamento atômico pois seus átomos não possuem mais energia para estarem distribuídos aleatoriamente como na fase líquida (Zarzycki, 1991; Shelby, 2005).

A redução volumétrica do sólido cristalino formado continua nas temperaturas menores que  $T_f$  porém, a uma taxa menor devido a menor liberdade de agitação dos átomos na estrutura cristalina (Zarzycki, 1991, Shelby, 2005; Rao, 2002).

A formação de vidros ocorre se o líquido estável é resfriado rapidamente as temperaturas menores que a temperatura de fusão,  $T_f$ , (segmento BE) permanecendo ainda no estado líquido, líquido super-resfriado, e mantendo a mesma taxa de contração volumétrica do líquido inicial (Shelby, 2005; Rao, 2002).

O líquido torna-se rígido na temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , cujo valor depende da taxa de resfriamento. Se o resfriamento é rápido, a  $T_g$  desloca-se para altas temperaturas, se o resfriamento é lento, a  $T_g$  desloca-se para baixas temperaturas. É devido a essa dependência da temperatura de transição vítrea com a taxa de resfriamento que fala-se em uma região de transição vítrea ou intervalo de temperatura de transição vítrea [ $T_g$ ] e não num

valor fixo de  $T_g$  (Rao, 2002; Zarzycki, 1991).

## 2.2 - Teorias de Formação dos vidros

### 2.2.1 - Teorias Estruturais

A formação de vidros foi reportada pela primeira vez pela Teoria de Goldschmidt, na qual composições com fórmula geral  $A_nO_m$  formam matrizes vítreas com os cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, em uma configuração tetraédrica, se a razão dos raios iônicos do cátion A e do oxigênio se encontra na faixa entre 0,2 e 0,4 (Paul, 1990).

Zachariasen (1932) utilizou a Teoria de Goldschmidt para elaborar a sua Hipótese de Rede Aleatória na qual, “o arranjo atômico em vidros seria caracterizado por uma rede tridimensional estendida com ausência de simetria e de periodicidade”, e “as forças interatômicas seriam comparáveis àquelas do cristal correspondente”. A presença ou ausência de periodicidade e simetria na rede tridimensional seria o fator que diferencia um cristal de um vidro.

As considerações feitas para propor essa hipótese foram:

- a rede vítrea seria formada por cadeias de tetraedros nos quais, os átomos de oxigênios estariam ligados a no máximo dois cátions da rede, as coordenações de mais alta ordem impediriam as variações nos ângulos das ligações cátion-oxigênio necessárias à formação de uma rede não-cristalina;
- os poliedros deveriam estar ligados entre si pelos vértices, nunca por faces ou arestas, essa condição proporciona uma máxima distância entre os cátions;
- para a rede vítrea apresentar o caráter tridimensional, pelo menos três dos vértices do poliedro de oxigênio deveriam ser compartilhados com outros poliedros.

Na Figura 2.2A temos uma representação bidimensional do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição  $A_2O_3$ , enquanto na Figura 2.2B temos a rede do vidro para o mesmo composto, onde está caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.

Da Hipótese de Zachariasen, propôs-se que o vidro é um produto inorgânico que após ter sido fundido, foi resfriado para uma condição rígida sem cristalização, formando uma rede tridimensional estendida aleatória, isto é, com ausência de simetria e de periodicidade.”

Também classificou-se os óxidos utilizados na preparação dos vidros como formadores de rede, modificadores de rede e intermediários. Os óxidos formadores tem a função de formar a rede tridimensional estendida e aleatória, enquanto que os óxidos modificadores desorganizam a continuidade da rede e os óxidos intermediários juntam-se à

rede ou ocupam os seus espaços vazios de rede.

Os cátions dos óxidos formadores de rede podem apresentar um número de coordenação de 3 ou 4 e os óxidos modificadores de rede podem tem um número de coordenação maior ou igual a 6.

Abaixo são apresentados os exemplos de óxidos de cada uma das três classes.

Óxidos formadores de rede:  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $SiO_2$  e  $GeO_2$ .

Óxidos Modificadores:  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $PbO$ ,  $BaO$ ,  $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  e  $Cs_2O$ .

Óxidos Intermediários:  $Al_2O_3$  e  $BeO$ .

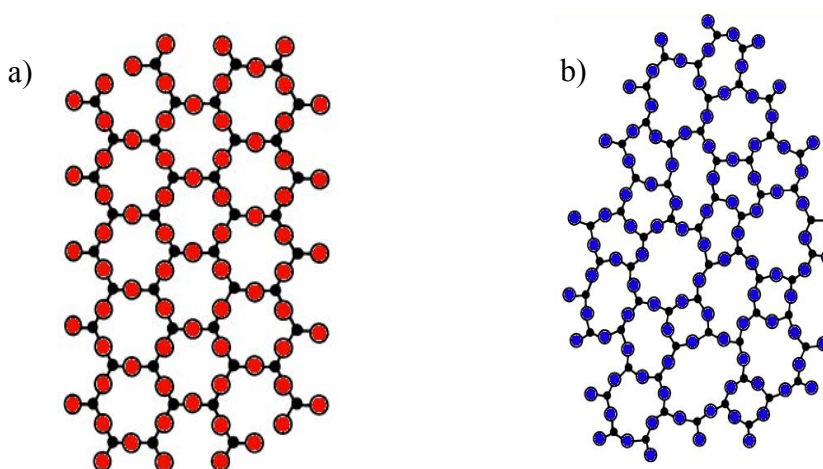


Figura 2.2: Representação da organização atômica em uma rede cristalina (a) e em uma rede vítrea(b) de um composto hipotético  $A_2O_3$  (Zachariasen, 1932).

Uma outra classificação dos óxidos empregados na preparação dos vidros foi feita por Stanworth (1948) que considerou a eletronegatividade dos cátions dos óxidos para determinar sua função na formação da rede vítrea. Nesta classificação, os cátions seriam considerados formadores de rede se sua ligação com os átomos de oxigênio fosse 50% do tipo iônica e 50% do tipo covalente.

Nos casos em que os cátion tivessem uma baixa eletronegatividade, e cuja ligação com o oxigênio apresentasse um caráter fortemente iônico, seria causada uma descontinuidade da rede, ou seja, sua quebra, sendo neste caso classificados como óxidos modificadores de rede. E os óxidos que por si só, não formam vidros com facilidade, mas que, misturados aos formadores típicos, podem substituí-los na rede, foram classificados como intermediários.

### 2.2.2 - Teoria Cinética de Formação dos Vidros

A habilidade que um fundido apresenta para formar o vidro é compreendida em termos de sua resistência à cristalização durante o resfriamento tendo forte dependência dos fatores:



taxa de resfriamento e viscosidade (Paul, 1990).

Em se tratando da taxa de resfriamento, a Teoria Cinética de formação de vidros diz que um fundido originará um vidro se for resfriado em uma taxa maior que um valor crítico determinado a partir da curva de transformação-temperatura-tempo, em cuja construção são consideradas a frequência de cristalização e taxa de crescimento do cristal para uma fração do volume cristalizado do material (Gupta, 1996; Shelby, 2005; Rao, 2002).

Em outras palavras, a formação do vidro está associada a predominância da taxa de resfriamento sobre a taxa de cristalização (Gupta, 1996; Shelby, 2005).

Os fundidos que apresentam alta viscosidade apresentarão grande habilidade de formar vidro. Isso ocorre porque seus átomos apresentam menor mobilidade, assim ao serem rapidamente “congelados” em suas posições, devido ao rápido resfriamento, produzem mais facilmente o caráter de desordenamento atômico de longo alcance característico da rede vítrea

Para o fundido que não possui alta viscosidade mas, apresenta uma variação rápida da viscosidade com a temperatura, o efeito observado é análogo àquele de um fundido com viscosidade alta (Gupta, 1996; Alves *et al.*, 2001).

### 2.3 - Vidro Aluminato de cálcio

Sheperd e colaboradores (1909) observaram pela primeira vez a formação de vidros a partir dos óxidos não formadores de rede CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enquanto investigavam o diagrama de fases do sistema ternário MgO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De acordo com o diagrama de fases mostrado na Figura 2.3, a formação de vidros no sistema binário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seria possível apenas quando o percentual, em massa, de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estivesse compreendido entre 38 e 65% pois, associada a essa faixa estaria uma temperatura líquida baixa, ~1380 °C, na qual o fundido apresenta alta viscosidade que é uma condição determinante para a formação de vidros (Rawson, 1967).

Uma das explicações para a formação de vidros no sistema CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é baseada no efeito de contra polarização de um íon Ca sobre o complexo AlO<sub>6</sub><sup>-</sup>, promovendo sua transformação em um grupo AlO<sub>4</sub>, conforme ilustra a Figura 2.4. O grupo AlO<sub>4</sub> possui a mesma funcionalidade que o SiO<sub>4</sub> na rede vítrea dos vidros que possuem o formador de rede SiO<sub>2</sub> em sua composição (Vogel, 1994).

Baseado nas investigações realizadas por Bussem e Eitel (1936), Stanworth sugeriu que embora o alumínio esteja numa coordenação octaédrica no Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no vidro sua

coordenação passa a ser tetraédrica. Assim, a regra de Zachariasen poderia ser usada para explicar a formação de vidro no sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por si só não é capaz de formar.

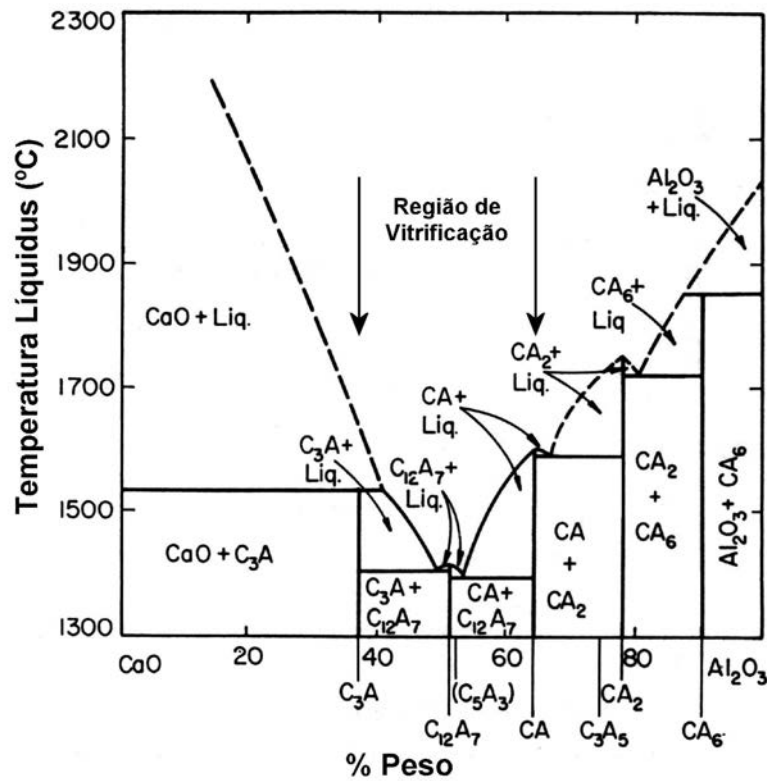


Figura 2.3: Região de vitrificação do sistema binário CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rawson, 1967).

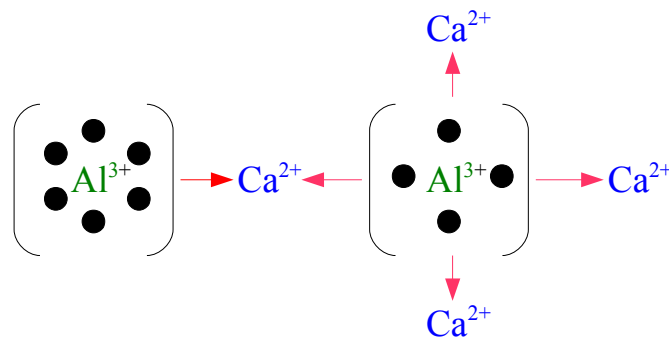


Figura 2.4: Representação esquemática da mudança de coordenação de um íon de Al<sup>3+</sup> sobre o efeito de contra polarização ds íons de Ca<sup>2+</sup>. As esferas representam os oxigênios.

Em 1955, observou-se que os vidros aluminato de cálcio apresentavam elevada transmitância na região do infravermelho, com corte em 6 μm. No entanto, a banda de absorção dos radicais OH<sup>-</sup> presentes na estrutura do vidro reduzia drasticamente a transmitância na região compreendida entre 2,9 e 4,0 μm (Florence *et al.*, 1955).

Várias composições de vidros com os mais diferentes óxidos foram preparadas na

tentativa de eliminar os radicais  $\text{OH}^-$  no entanto, observou-se que os métodos de preparação conhecidos na época é que não eram eficazes para eliminá-los (Florence *et al.*, 1955).

Worrall (1968) empregou o método de fusão a vácuo e conseguiu preparar vidros aluminato de cálcio cuja curva de transmitância assemelhava-se com a curva de transmitância da safira, apresentando corte em  $6 \mu\text{m}$  e sem a banda de absorção dos radicais  $\text{OH}^-$ , conforme pode ser observado na Figura 2.5.

Essa observação consolidou os vidros aluminato de cálcio como materiais com elevado potencial para serem aplicados na construção de dispositivos óticos para a região do infravermelho. Posteriormente, Davy (1978) aperfeiçoou o método de fusão a vácuo obtendo também vidros com excelente transmitância na região do infravermelho.

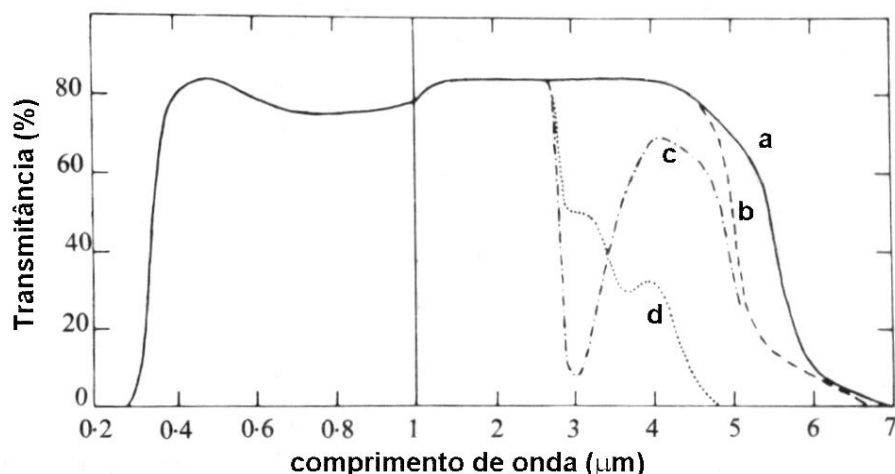


Figura 2.5: Comparação das curvas de transmitância de 4 diferentes vidros de 2 mm de espessura. a)  $45,0\text{Al}_2\text{O}_3 + 36,9\text{CaO} + 13,4\text{BaO} + 4,7\text{SiO}_2$  (% massa, fundida a vácuo); b)  $40,8\text{Al}_2\text{O}_3 + 49,0\text{CaO} + 6,1\text{SiO}_2 + 4,1\text{MgO}$  (% massa, fundida a vácuo); c) aluminato fundido ao ar e d) silicato fundido ao ar (Worrall, 1968).

Para compreender a estrutura dos vidros aluminato de cálcio, McMillan (1982) investigou por Espectroscopia Raman uma série de vidros contendo entre 19 e 81% em mol de  $\text{CaO}$ . Os resultados desse estudo sugeriram que os vidros com a proporção 50/50 possuía uma rede contínua de  $(\text{AlO}_4)^-$ , sem oxigênios não ligados e com os íons  $\text{Ca}^{2+}$  ocupando os interstícios na rede e atuando como compensador de carga para os tetraedros  $(\text{AlO}_4)^-$ . Além disso, foi observado que o aumento de teor de  $\text{CaO}$  na composição do vidro causaria a formação de oxigênios não ligados. Os vidros com 60-70 %mol de  $\text{CaO}$  tinham uma rede de tetraedros  $(\text{AlO}_4)^-$  com um ou dois oxigênios por tetraedro (McMillan *et al.*, 1982).

Ao dar prosseguimento as suas investigações, McMillan. notou que a adição de  $\text{CaO}$  provocava uma expansão da rede composta pelos grupos  $(\text{AlO}_4)^-$  despolimerizados. Nos

vidros com elevados teores de CaO ocorria a formação de grupos altamente despolimerizados, como os anéis  $Al_6O_{18}$  (McMillan *et al.*, 1983).

Pouco tempo depois, Huang e Behrman (1991) investigaram as mudanças estruturais de vidros aluminosilicato de cálcio  $CaO:Al_2O_2:SiO_2$  em função da razão  $Al_2O_3/CaO$  mantendo a concentração de  $SiO_2$ . Os autores além de chegarem as mesmas conclusões que McMillan (1982) fizeram as seguintes suposições quanto o efeito da razão  $Al_2O_3/CaO$  na estrutura do vidro:

- Razão  $Al_2O_3/CaO$  elevada: ocorre redução dos íons  $Ca^{2+}$ ;
- Razão  $Al_2O_3/CaO < 1$ : alguns tetraedros  $(AlO_4)^-$  podem não estar associados aos íons  $Ca^{2+}$  e a compensação de cargas ocorre mediante a formação de oxigênios ligados triplamente e/ou pela formação de vacâncias de oxigênios;
- Razão  $Al_2O_3/CaO$  baixa: o excesso de  $Ca^{2+}$  tende a aumentar com o aumento da concentração de  $SiO_2$ ;

Tais suposições sugerem que o CaO quebra a rede do vidro e fornece oxigênios para coordenar tetraedricamente os átomos de Al.

Além das composições dos vidros aluminato de cálcio dos sistema binário  $CaO:Al_2O_2$  e do sistema ternário  $CaO:Al_2O_2:SiO_2$  muitas outras foram preparadas na busca por uma composição que resultasse em um vidro com elevada estabilidade.

Observou-se que a adição de pequenas quantidades de  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $La_2O_3$ ,  $BaO$  e  $BeO$  no sistema binário  $CaO:Al_2O_3$  formava vidros com boa transmitância na região do infravermelho (Florence, 1955) e que a adição de  $ZrO$  (1%, porcentagem em mol);  $La_2O_3$ ,  $Ta_2O_3$  e  $TiO_2$  (2%);  $Li_2O$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $ZnO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $SnO_2$  e  $Nb_2O_5$  (4%);  $Na_2O$  (8%);  $Fe_2O_3$  e  $GeO_2$  (16%) resultava em vidros sem indícios de cristalização parcial ou total: (Hafner *et al.*, 1958).

A partir da década de 1990, os vidros aluminato de cálcio com pouca sílica (LSCAS) livres de radicais  $OH^-$  dopados com íons das terras raras ou metais de transição foram preparados e muito investigados por Sampaio e pelo Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos da Universidade Estadual de Maringá (UEM-PR) resultando em diversas publicações, entre as quais algumas serão apresentadas brevemente a seguir.

Baesso e colaboradores (1998) reportaram que a eficiência quântica de fluorescência medida, pela técnica de Lente Térmica, para os vidros LSCAS de composição, em % massa,

$(41,5 - x) \text{ Al}_2\text{O}_3 - 47,4 \text{ CaO} - 7 \text{ SiO}_2 - 4,1 \text{ MgO}$ , com  $x = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5$  e  $5,0$  % de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  é contante para os vidros com concentrações maiores que 4% de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Além disso, foi observado que o “quenching” de fluorescência foi significativo apenas para os vidros com 4,5 e 5% de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Para a mesma série de vidros, Sampaio e colaboradores (1999) observaram que o parâmetro ótico índice de refração possui o valor constante de 1,65 enquanto, os valores de densidade aumentam de 2,928 para 3,008  $\text{g/cm}^3$  e os valores de difusividade térmica diminuem de 5,69 para 5,22  $\text{cm}^2/\text{s}$ , com a gradual substituição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Sousa e colaboradores (1999) reportaram a emissão em 2,8  $\mu\text{m}$  no vidro LSCAS dopado com  $\text{Er}^{3+}$  e no vidro dopado  $\text{Er}^{3+}$  e codopado com 2% de  $\text{Yb}^{3+}$  atribuída à transição eletrônica  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  dos íons  $\text{Er}^{3+}$ . A partir da observação dessa emissão, os vidros LSCAS foram investigados para futuras aplicações na fotônica.

Lima e colaboradores (2000) verificaram para a série de vidros LSCAS de composição, em % mol,  $(27,7 - x) \text{ Al}_2\text{O}_3 - 57,5 \text{ CaO} - 7,9 \text{ SiO}_2 - 6,9 \text{ MgO}$ , com  $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$  e 1,04 % de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  que os valores da difusividade térmica, da condutividade e da dureza diminuem aproximadamente 8% com o aumento da concentração de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Além disso, notou que os vidros LSCAS apresentam condutividade térmica ( $\sim 1,5 \times 10^{-2} \text{ W K}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), valor elevado, assim como o dos vidros silicato ( $10^{-2} \text{ W K}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), quando comparado ao valor encontrado para o vidro ZBLAN ( $\sim 0,8 \times 10^{-2} \text{ W K}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Os autores observaram que os valores da eficiência quântica medida por Lente Térmica estavam em bom acordo com os valores calculados pelo método de Judd-Ofelt apenas para as concentrações menores que 0,4% mol de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Para concentrações maiores que esta foi observado um “quenching” de fluorescência.

Sampaio e colaboradores (2002) não observou mudanças significativas nas propriedades elásticas dos vidros LCAS com o aumento da concentração dos óxidos das terras raras  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Nesse estudo foram encontrados para o módulo cisalhamento, o módulo de compressibilidade, o módulo de Young e para a razão de Poisson, respectivamente, os seguintes valores:  $41 \pm 1 \text{ GPa}$ ,  $87 \pm 3 \text{ Gpa}$ ,  $109 \pm 2 \text{ Gpa}$  e 0,29.

Oliveira e colaboradores (2004) determinaram que vidros LSCAS dopados com 4 e 5% do íon das terras raras  $\text{Tm}^{3+}$  apresentavam eficiência quântica da emissão 1,8  $\mu\text{m}$  ( $\sim 30\%$ ) mais alta que a observada em vidros silicato. Também foi observado que o mecanismo de relaxação cruzada das transições ( $^3\text{H}_4, ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4, ^3\text{F}_4$ ) possui elevada eficiência ( $\sim 80\%$ ). Os

resultados desse trabalho revelaram que a alta eficiência quântica do nível  $^3F_4$  combinada as boas propriedades termo-mecânicas e químicas dos vidros LSCAS dopados com  $Tm^{3+}$  indicaram que os mesmos são promissores para o desenvolvimento de laser operando na região espectral do infravermelho médio.

Jacinto e colaboradores (2007) investigaram os processos de transferência de energia e geração de calor em vidros aluminosilicato de cálcio com pouca sílica codopados com  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$ , por medidas de lente térmica e de fotoluminescência. O estudo indicou que o processo de transferência de energia do  $Yb^{3+}$  para o  $Tm^{3+}$ , com excitação em  $0,976\mu m$ , produz eficiente emissão na faixa do infravermelho médio em  $\sim 1,8\mu m$ , com alta eficiência quântica de fluorescência ( $\sim 0,5$ ), sugerindo que tal sistema codopado seria um promissor candidato para a construção de laser do estado sólido para a faixa do infravermelho médio, importantes para a medicina.

Em 2008, Andrade e colaboradores verificaram que a emissão do íons  $Ti^{3+}$  em vidros aluminosilicato de cálcio na região do vermelho apresenta intensidade comparável a da emissão da granada  $Ti^{3+} : Al_2O_3$ .

Novatski e colaboradores (2008) investigaram a relação entre oxigênios não-ligados, propriedades óticas, basicidade ótica e formação de centros de cor em vidros aluminosilicato CaO-MgO de composição, em % mol, 35,9-57,5 CaO; 16-27,7  $Al_2O_3$ ; 7,9-41,6  $SiO_2$  e 6,5-6,9 MgO. Seus resultados mostraram que o aumento do teor de  $SiO_2$  na composição do vidro desloca a borda de absorção em direção a menores comprimentos de onda e as ligações entre o íons  $O^{2-}$  e os cátions tornam-se mais covalentes.

Os efeitos da maior concentração de oxigênios não-ligados nesses vidros são o estreitamento do gap de energia e a delocalização dos elétrons  $O^{2-}$ , o que facilita a captura dos elétrons  $O^{2-}$  por vacâncias de anions e, conseqüentemente, a formação de centros de cor.

Sampaio e colaboradores (2010) observaram a emissão na região laranja – vermelho, nos espectros de emissão de vidros LSCAS dopados com 0,5 e 5% de  $Eu_2O_3$ , fundidos em atmosfera vácuo, devido à transição eletrônica  $5d \rightarrow 4f$  dos íons  $Eu^{2+}$ . Na análise da região de estrutura próximo a borda de absorção de raios X (XANES) de espectros de absorção de raios X observou-se que o percentual de  $Eu^{2+}$  incorporados na matriz vítrea dopada com 0,5 e 5% de  $Eu_2O_3$  foi respectivamente, 24,4 e 26,6%. No mesmo trabalho, a análise das curvas da magnetização medida em função da temperatura resultou em valores 5% maiores que os resultados de XANES para o percentual de  $Eu^{2+}$ . A copresença do európio nos dois estados de valência no vidro LSCAS atribui ao mesmo propriedades promissoras para a sua aplicação em

dispositivos para a fotônica.

Andrade e colaboradores (2012) observaram que os vidros LSCAS dopados com  $\text{CeO}_2$  fundidos em atmosfera de vácuo apresentavam duas bandas largas de emissão centradas em 475 nm e 540 nm, região azul-amarelo. Os autores sugeriram que esses vidros seriam excelentes candidatos a fonte sintonizável de luz. Ainda em 2012, um estudo realizado por Lima e colaboradores mostrou que os vidros LSCAS dopados com o óxido das terras raras  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  fundidos a vácuo apresentavam o európio em seus dois estados de valência,  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  de modo que a combinação da emissão na região do laranja produzida pelo  $\text{Eu}^{2+}$  com a emissão na região do vermelho produzida pelo íon  $\text{Eu}^{3+}$  tornavam esses vidros interessantes para aplicações para a produção de luz branca em LEDs.

Em 2013, Lima e colaboradores realizaram testes com um dispositivo tendo LED azul, como fonte de excitação de uma camada do pó de vidro aluminossilicato de cálcio dopado com  $\text{Eu}^{2+}$ . Neste estudo, obteve-se um índice de reprodução de cor de  $\sim 71$  e uma correlacionada temperatura de cor de 6550K para a emissão dos íons ativos. Também verificou-se que mudando-se o comprimento de onda da fonte de excitação seria possível sintonizar a emissão na região espectral do verde ao laranja. Os resultados desses testes sugeriram que tais vidros podem ser utilizados como um promissor fósforo para o desenvolvimento de dispositivos de iluminação inteligentes.

Borrero-González e colaboradores (2014) investigaram a dependência das emissões na região do visível e infravermelho próximo em função da concentração dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  em vidros aluminossilicato de cálcio com pouca sílica codopado com  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Os espectros de emissão medidos na região do visível, sob excitação em 442 nm, apresentaram as bandas características do íon  $\text{Pr}^{3+}$  em 494 ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ), 540 ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ), 600-650 ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ), 612 ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ), 652 ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ), 700 ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ), 716 ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_3$ ) e 735 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ). Verificou-se que a adição de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  causa uma redução das intensidades das bandas de emissão dos íons  $\text{Pr}^{3+}$  por um fator de  $\approx 8,4$  sugerindo um processo de “downconversion” dos níveis  $\text{Pr}^{3+}$ :  $^3\text{P}_0$  e  $^1\text{D}_2$  para o nível  $\text{Yb}^{3+}$ :  $^2\text{F}_{5/2}$ .

Na região do infravermelho médio, observou-se que nos espectros de emissão de tais vidros as bandas de emissão dos íons  $\text{Pr}^{3+}$  em 907, 935 e 1050 nm e a típica banda de emissão na região 950-1050 nm atribuída à transição  $\text{Yb}^{3+}$ :  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ . Sendo que a intensidade das emissões do  $\text{Yb}^{3+}$  aumenta por um fator de 1,06 com o aumento de sua concentração, atingindo um máximo para 2% desse óxido. Quando a concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , aumenta para além disso, a intensidade da emissão do  $\text{Yb}^{3+}$  decresce até que a concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$

atingisse 8%.

Esse decréscimo na emissão dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  para mais alta concentração de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ocorre devido a um processo de retro-transferência de energia do nível  $\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2}$  para o nível  $\text{Pr}^{3+}: ^1\text{G}_4$ .

Neste trabalho, os autores também investigaram a dependência do sinal fotoacústico, do tempo de decaimento da luminescência e a eficiência da transferência de energia do  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ . E concluíram a partir dos resultados obtidos que os vidros aluminossilicato com pouca sílica codopado com  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  não poderiam ser usados como “downconverter” para células solares devido aos processos de relaxação cruzada dos íons  $\text{Pr}^{3+}$  e da alta energia de fônon do vidro LSCAS.

## 2.4 – Elementos terras raras

Os 15 elementos das terras raras<sup>1</sup>: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu), localizados na sexta linha da Tabela Periódica, como mostra a Figura 2.6, e os elementos escândio (Sc) e o ítrio (Y) formam a série lantanídica (Eliseeva e Bünzli, 2011).

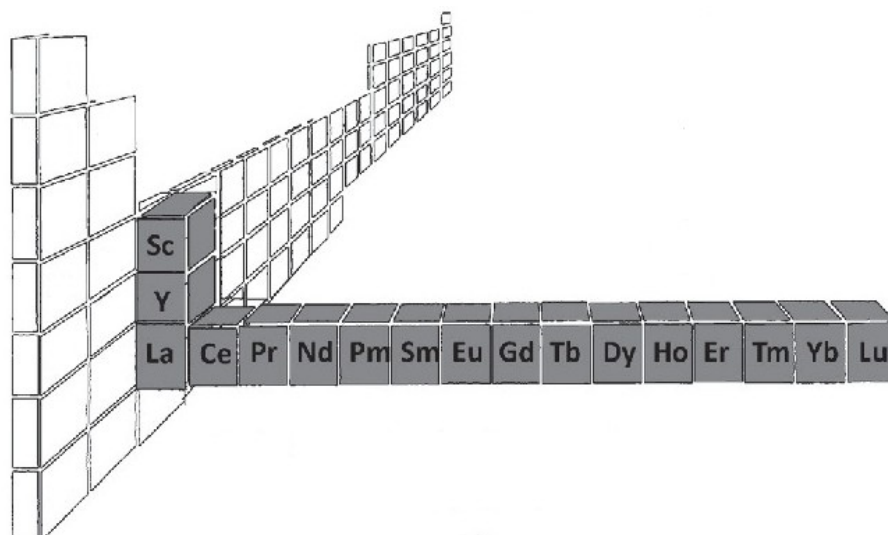


Figura 2.6: Localização dos elementos terras raras na tabela periódica (Eliseeva e Bünzli, 2011).

As configurações eletrônicas dos elementos da série lantanídica neutros possuem

---

<sup>1</sup> O uso do termo “terras raras” para identificar esse grupo de elementos está associada à dificuldade encontrada nos séculos 18 e 19 para isolá-los do mineral “ytterbite” que foi descoberto em 1787 pelo geólogo Carl Axel Arrhenius, em uma mina localizada nas vizinhanças de Ytterby, na Suécia (Eliseeva e Bünzli, 2011; Wybourne, 1965).



como base a mesma configuração eletrônica do gás nobre xenônio [Xe] ( $[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ) seguida do gradual preenchimento da camada  $4f$  e de dois ou três elétrons mais externos ( $6s^2$  ou  $5d 6s^2$ ) (Martins, 2013; Martins e Isolani, 2005).

Os elementos terras raras podem formar um ou dois dos três possíveis estados de valência  $2+$ ,  $3+$  e  $4+$ , sendo o estado  $3+$  o mais predominante e estável, com configuração eletrônica regida pela seguinte regra  $[Xe] 4f^N$ , com  $N = 1, \dots, 14$  (Huang, 2010).

Nos íons trivalentes, os elétrons  $4f$  são parcialmente blindados da ação da matriz hospedeira pelos orbitais  $5s$  e  $5p$ . Como efeito dessa blindagem, ocorre que as transições  $4f \rightarrow 4f$ , permitidas por paridade, responsáveis pelas propriedades luminescentes desses íons não sofrem relevante influência do ambiente químico. Deste modo, podem realizar as mesmas transições eletrônicas em diferentes matrizes hospedeiras (Huang, 2010).

Esses elementos são conhecidos pela fascinante capacidade de realizar transições  $4f-4f$  que resultam em emissões na região do visível e na região do infravermelho (Eliseeva e Bünzli, 2011).

Na série dos elementos terras raras ocorre uma tendência de redução do raio atômico com o aumento da carga nuclear, assim como ocorre uma redução do raio iônico dos íons trivalentes a medida que a carga nuclear aumenta.

O efeito de contração lantanídica, como é conhecido, reforça a blindagem dos elétrons do orbital  $4f$  pelos orbitais  $5s$  e  $5p$ , cujas funções de onda apresentam maior extensão radial que a do orbital  $4f$ , conforme podemos ver na Figura 2.7 onde é mostrada as funções de onda dos orbitais  $4f$ ,  $5s$  e  $5p$  do íon  $Pr^{3+}$  (Huang, 2010).

As consequências da contração lantanídica para as interações estáticas são níveis de energia relativamente insensíveis ao meio, ou pequeno desdobramento de níveis de energia induzido pelo meio. As consequências dinâmicas são pouca ou nenhuma transição assistida de fônons (Miniscalco, 1993; Wybourne, 1965).

Na Tabela 2.2 são listados os elementos que compõem a série lantanídica, seus respectivos símbolos, números atômicos, possíveis estados de valência e suas configurações eletrônicas no estado neutro e trivalente, e ainda os raios atômicos e iônicos.

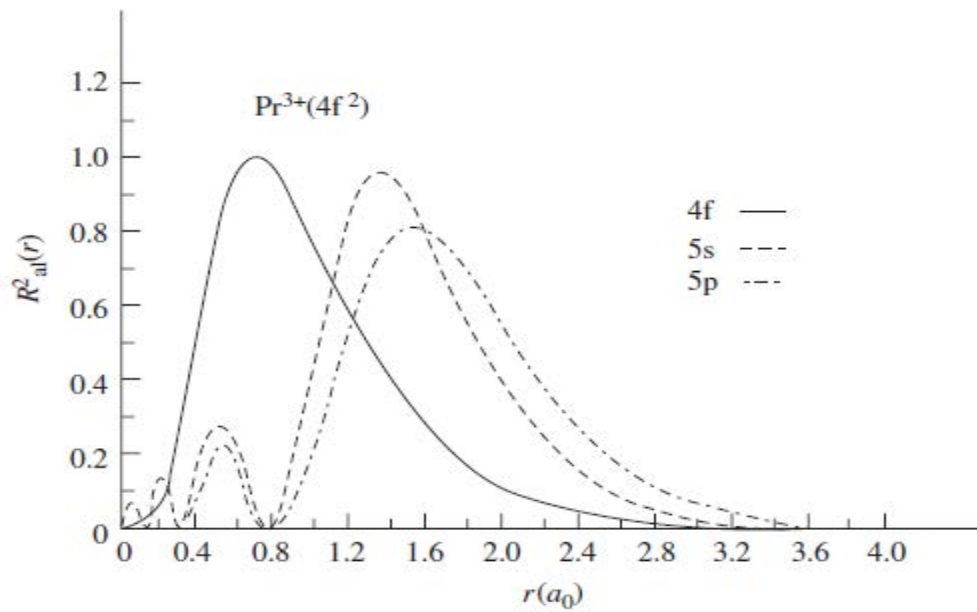


Figura 2.7: Função distribuição radial dos elétrons 4f, 5s e 5p do praseodímio trivalente ( $\text{Pr}^{3+}$ ), onde  $a_0$  é o raio de Bohr ( $a_0 = 0.0529 \text{ nm}$ ) (Huang, 2010).

Tabela 2.2: Número Atômico ( $Z$ ), valência, configuração Eletrônica dos lantanídeos neutros e trivalentes e valores dos raios atômicos e iônicos (Huang, 2010; Cotton, 2006).

| Elemento    | Símbolo | $Z$ | Valência                            | Configuração Eletrônica átomo neutro | Configuração Eletrônica íon trivalente | Raio Atômico (pm) | Raio Iônico (pm) |
|-------------|---------|-----|-------------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------|------------------|
| Lantânio    | La      | 57  | $\text{La}^{3+}$                    | $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$              | $[\text{Xe}] 4f^0$                     | 187.7             | 103.2            |
| Cério       | Ce      | 58  | $\text{Ce}^{3+}$ e $\text{Ce}^{4+}$ | $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$         | $[\text{Xe}] 4f^1$                     | 182.5             | 101.0            |
| Praseodímio | Pr      | 59  | $\text{Pr}^{3+}$                    | $[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$              | $[\text{Xe}] 4f^2$                     | 182.8             | 99.0             |
| Neodímio    | Nd      | 60  | $\text{Nd}^{3+}$                    | $[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$              | $[\text{Xe}] 4f^3$                     | 182.1             | 98.3             |
| Promécio    | Pm      | 61  | $\text{Pr}^{3+}$                    | $[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$              | $[\text{Xe}] 4f^4$                     | 181.0             | 97.0             |
| Samário     | Sm      | 62  | $\text{Sm}^{3+}$ e $\text{Sm}^{2+}$ | $[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$              | $[\text{Xe}] 4f^5$                     | 180.2             | 95.8             |
| Európio     | Eu      | 63  | $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Eu}^{2+}$ | $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$              | $[\text{Xe}] 4f^6$                     | 204.2             | 94.7             |
| Gadolínio   | Gd      | 64  | $\text{Gd}^{3+}$                    | $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$         | $[\text{Xe}] 4f^7$                     | 180.2             | 93.8             |
| Térbio      | Tb      | 65  | $\text{Tb}^{3+}$                    | $[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$              | $[\text{Xe}] 4f^8$                     | 178.2             | 92.3             |
| Disprósio   | Dy      | 66  | $\text{Dy}^{3+}$                    | $[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$           | $[\text{Xe}] 4f^9$                     | 177.3             | 91.2             |
| Hólmio      | Ho      | 67  | $\text{Ho}^{3+}$                    | $[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$           | $[\text{Xe}] 4f^{10}$                  | 176.6             | 90.1             |
| Érbio       | Er      | 68  | $\text{Er}^{3+}$                    | $[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$           | $[\text{Xe}] 4f^{11}$                  | 175.7             | 89.0             |
| Túlio       | Tm      | 69  | $\text{Tm}^{3+}$                    | $[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$           | $[\text{Xe}] 4f^{12}$                  | 174.6             | 88.0             |
| Ítérbio     | Yb      | 70  | $\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Yb}^{2+}$ | $[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$           | $[\text{Xe}] 4f^{13}$                  | 194.0             | 86.8             |
| Lutécio     | Lu      | 71  | $\text{Lu}^{3+}$                    | $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$      | $[\text{Xe}] 4f^{14}$                  | 173.4             | 86.1             |

### 2.4.1 - Níveis de Energia dos Terras Raras

Na aproximação de campo central, nenhuma degenerescência na configuração  $4f^N$  é removida, ou seja, diferentes estados apresentam a mesma energia, encontram-se degenerados. No entanto, a interação entre os elétrons  $4f$  desdobra a configuração  $4f^N$  nos termos caracterizados por  $^{2S+1}L$ , de acordo com a multiplicidade do spin e o momento angular orbital total  $L$ . O número quântico de spin total ( $S$ ) e o número quântico orbital total ( $L$ ) resultam, respectivamente, da soma dos números quânticos de spin e orbital de todos os elétrons  $4f$  do íon.

A interação spin-órbita por sua vez causa o desdobramento dos termos resultantes da interação eletrônica em  $2S + 1$  níveis  $^{2S+1}L_J$ . A interação spin-órbita quebra a degenerescência do momento angular total ( $J=L+S$ ) por meio do acoplamento Russell-Saunders, também chamado de acoplamento  $LS$  (Miniscalco, 1993; Patek, 1970, Carnall *et al.*, 1968; Wybourne, 1965).

Os estados obtidos são nomeados pelos termos espectrais  $^{2S+1}L_J$ .  $L$  é o momento angular orbital total que pode assumir os seguintes valores  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots$  representados, respectivamente, pelas seguintes letras maiúsculas S, P, D, F, G, H, I ... . A expressão  $2S + 1$  no lado esquerdo superior de  $L$  representa a multiplicidade do nível espectral e o  $J$  no lado direito inferior de  $L$  é o número quântico do momento angular total (Miniscalco, 1993; Patek, 1970; Wybourne, 1965).

A degenerescência dos níveis  $^{2S+1}L_J$  é removida pela ação do ambiente químico do íon. Tal interação tem efeito pouco intenso quando comparada com a interação eletrônica e com a interação spin-órbita e por isso é tratada como uma perturbação que age sobre os níveis  $^{2S+1}L_J$  desdobrados em  $2J+1$  subníveis quando o número de elétrons da camada  $4f$  é par e em  $J+1/2$  quando é ímpar (Patek, 1970; Wybourne, 1965).

Os níveis de energia  $4f$  resultantes da interação do íon com o campo ligante são praticamente os mesmos em diferentes ambientes químicos devido à blindagem do orbital  $4f$  pelos orbitais  $5d$  e  $6s$ . Consequentemente, os espectros de absorção e de emissão dos íons inseridos em diferentes hospedeiros são semelhantes.

O efeito do ambiente químico sobre os níveis de energia de um íon ativo mais observado é o de alargamentos das linhas de emissão que ocorre, principalmente, quando o íon está inserido em uma matriz hospedeira vítrea. Neste tipo de matriz cada íon possui um ambiente químico diferente do outro, causando um pequeno deslocamento dos níveis de energia e portanto, um alargamento das linhas de emissão.

Na Figura 2.8 é mostrado o espectro de emissão do terra rara neodímio ( $\text{Nd}^{3+}$ ) na matriz hospedeira do cristal YAG e na matriz hospedeira do vidro silicato. As emissões do íon  $\text{Nd}^{3+}$  no cristal são linhas estreitas e bem definidas todavia, o espectro de emissão do mesmo íon no vidro são linhas largas, ou seja, bandas de emissão que podem sofrer sobreposição (Digonnet, 1993).

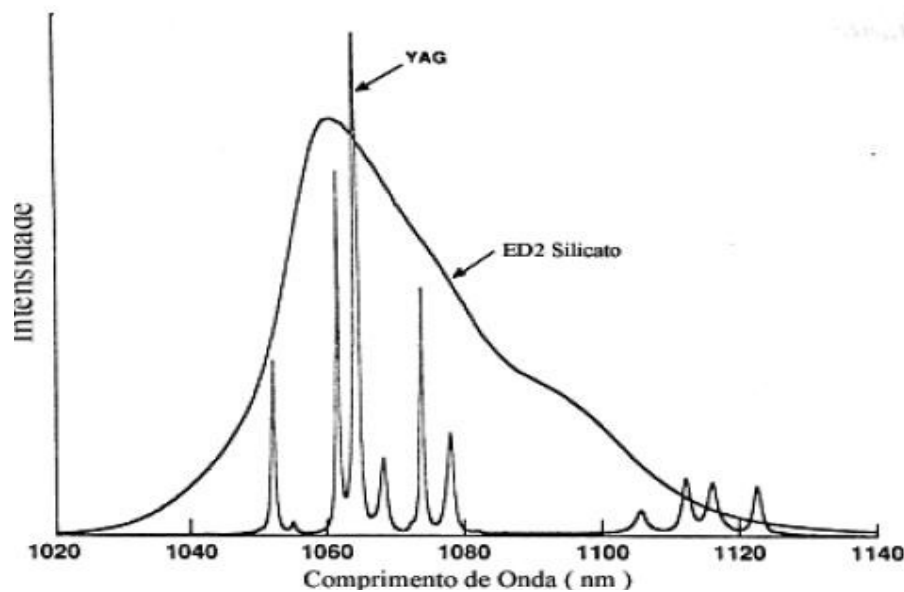


Figura 2.8: Alargamento Espectro de luminescência do cristal YAG e do vidro silicato dopados com o terra rara neodímio (Digonnet, 1993).

As transições de dipolo elétrico entre dois estados de mesma paridade  $4f-4f$  são proibidas pela regra de seleção de paridade ( $\Delta l = \pm 1$ ), conhecida como regra de Laporte. A explicação para o seu mecanismo de ocorrência foi proposta por Judd e Ofelt em seus trabalhos que culminaram no desenvolvimento da Teoria Judd - Ofelt, em 1982. Segundo essa teoria, os estados  $4f$  não seriam puros, e sim descritos como uma mistura de suas funções de onda com aquelas da configuração  $4f^{N-1} 5d$ . Diferentemente dos estados puros, os estados misturados não apresentavam uma paridade bem definida o que seria determinante para observarmos as transições por um mecanismo de dipolo elétrico forçado (Judd, 1962; Ofelt, 1962).

#### 2.4.2 – O terra rara európio

Conforme podemos ver na Tabela 2.2, o európio pode assumir os estados de valência  $\text{Eu}^{2+}$  e o estado de valência  $\text{Eu}^{3+}$ . Os íons  $\text{Eu}^{2+}$  são conhecidos pela sua transição permitida por dipolo  $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ , na qual  $4f^7$  é o estado fundamental e  $4f^6 5d$  são estados oticamente ativos de maiores energias, conforme mostra o diagrama da esquerda da Figura 2.9.

Os íons  $\text{Eu}^{2+}$  apresentam uma banda larga de emissão na região do visível de menores comprimentos de onda, azul-amarelo. Todavia, essas bandas podem ser observadas na região de maiores comprimentos de onda, região do laranja-vermelho, Isso dependerá do ambiente químico do íon, já que seu orbital  $5d$  pode interagir fortemente com o campo cristalino.

Em outras palavras, pode-se dizer que a posição espectral das da banda de emissão dos íons  $\text{Eu}^{2+}$  pode variar com a composição química ou com a simetria espacial de sua matriz hospedeira.

Por outro lado, nos íons  $\text{Eu}^{3+}$  as emissões são produzidas a partir das transições permitidas por paridade  $4f-4f$  nas quais o orbital  $4f$  é blindado da ação do campo cristalino pelos orbitais preenchidos  $5s^2 5p^6$  de modo que o desdobramento dos seus níveis de energia é pouco sensível ao ambiente químico do íon.

Fatores como a simetria do campo ligante, os tipos e propriedades dos ligantes que estão ao redor dos íons praticamente não afetam o desdobramento dos níveis de energia que ocorre segundo o diagrama direito mostrado na Figura 2.9.

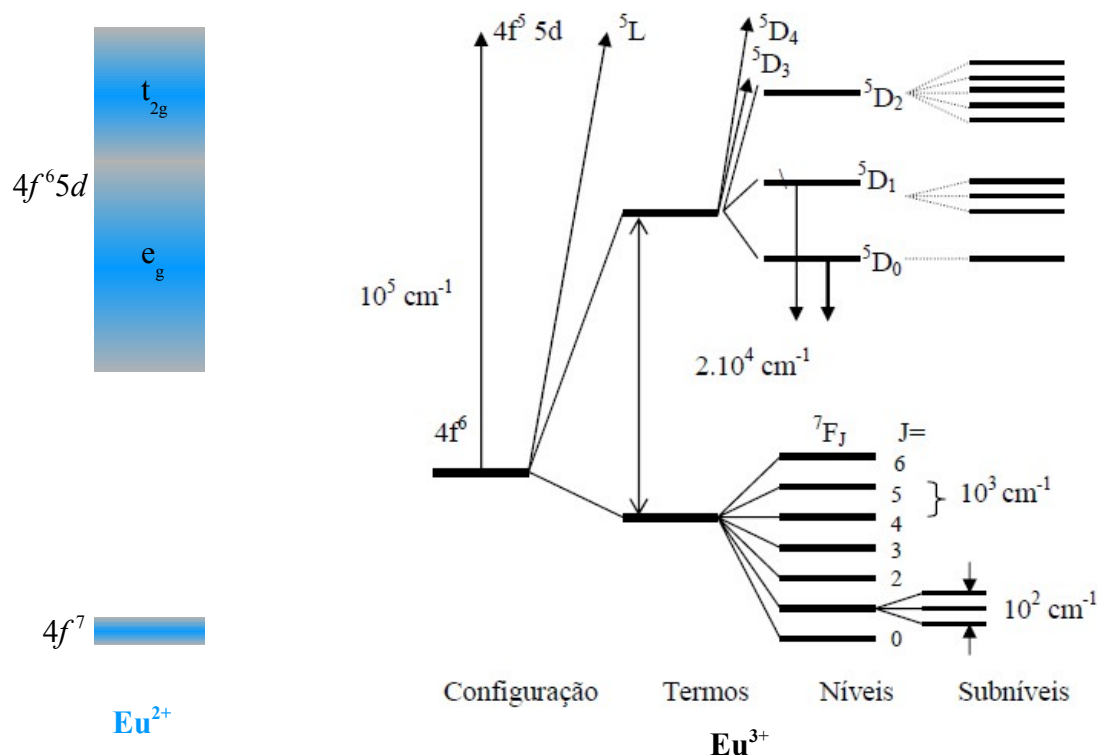


Figura 2.9: Diagrama de níveis de energia do íon  $\text{Eu}^{2+}$  (esquerda) e diagrama de níveis de energia considerando a ordem de grandeza da energia associado às configurações  $4f^6$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , às repulsões eletrônicas, ao acoplamento spin-órbita e aos efeitos de campo cristalino (direita).

Os íons  $\text{Eu}^{3+}$  podem realizar transições dos estados excitados  $^5D_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ) para os estados de menores energias  $^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  e  $6$ ). Sendo,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2,$

3, 4, 5 e 6) as transições mais conhecidas e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  a transição mais intensa. Na Tabela 2.3 estão resumidas as características peculiares das emissões produzidas por essas transições.

Tabela 2.3: Luminescência característica das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  em sólidos cristalinos e vítreos (Kodaira, 2003).

| J  | Di. <sup>a</sup> | Faixa (nm) | Intensidade         | Observações   |
|--|------------------|------------|---------------------|---|
| Transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ |                  |            |                     |   |
| 0  | DE               | 577 - 581  | Muito Fraca         | Transição não-degenerada (proibida); ganha intensidade através da mistura de J's nas simetrias $C_s$ , $C_n$ e $C_{nv}$ . |
| 1  | DM               | 585 - 600  | Forte               | Transição permitida,; a intensidade é quase independente do meio.   |
| 2  | DE               | 610 - 625  | Forte - Muito Forte | Transição hipersensível ( $\Delta J=2$ ); ausente se o íon encontra-se em um centro de inversão.                          |
| 3  | DE               | 640 - 655  | Muito Fraca         | Transição proibida, normalmente muito fraca; a mistura de J's adiciona um caráter de DM.                                  |
| 4  | DE               | 680 - 710  | Médio - Forte       | Transição sensível ao ambiente do Eu ( $\Delta J=4$ ).  |
| 5  | DE               | 740 - 770  | Muito Fraca         | Transição proibida, raramente observada.  |
| 6  | DE               | 810 - 840  | Muito Fraca         | Transição raramente registrada.   |

<sup>a</sup> Caráter dipolar principal: DE = Dipolo elétrico, DM = dipolo magnético

Neste trabalho, o terra rara európio (Eu) foi incorporado como dopante da matriz vítrea de vidros do sistema bário-aluminato de cálcio obtidos a partir de alterações realizadas na composição dos vidros aluminato de cálcio com pouca sílica (LSCAS).

Espera-se que na matriz vítrea contendo bário o európio em um de seus estados de valência ( $Eu^{2+}$  ou  $Eu^{3+}$ ) encontre as condições adequadas para realizar suas transições eletrônicas emitindo radiação eletromagnética na região do visível. Isto atribui aos vidros propriedades luminescentes favoráveis à aplicação dos mesmos na produção de LEDs emissores de luz branca.

## CAPÍTULO 3

### 3 – Técnicas de Caracterização

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas empregadas na caracterização dos vidros bário-aluminato de cálcio dopados com o óxido das terras raras  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , fundidos em atmosfera ar e a vácuo, e do fósforo CABYME2,5 sintetizado pelo método sol-gel tipo Pechini.

#### 3.1 – Difração de Raios X

A Difração de Raios X (DRX) é uma técnica utilizada para detalhar a estrutura de sólidos cristalinos a partir da identificação das fases que o compõem, bem como da determinação dos parâmetros cristalinos de tais fases. Nesse trabalho, empregou-se essa técnica para certificar que os vidros obtidos não apresentavam traços de cristalização e para avaliar as modificações estruturais dos fósforo causadas pelas condições de calcinação.

Para melhor compreender o fundamento teórico da técnica DRX consideraremos a Figura 3.1 na qual um feixe monocromático e coerente de raios X com comprimento de onda  $\lambda$  da ordem das distâncias interplanares incide nos planos cristalinos fazendo com eles um ângulo de incidência  $\theta$ . Os elétrons dos átomos localizados nos pontos de incidência são forçados pelo campo oscilante do feixe incidente a vibrar e, como cargas vibrantes irradiam em todas as direções (Cullity E Stock, 2001).

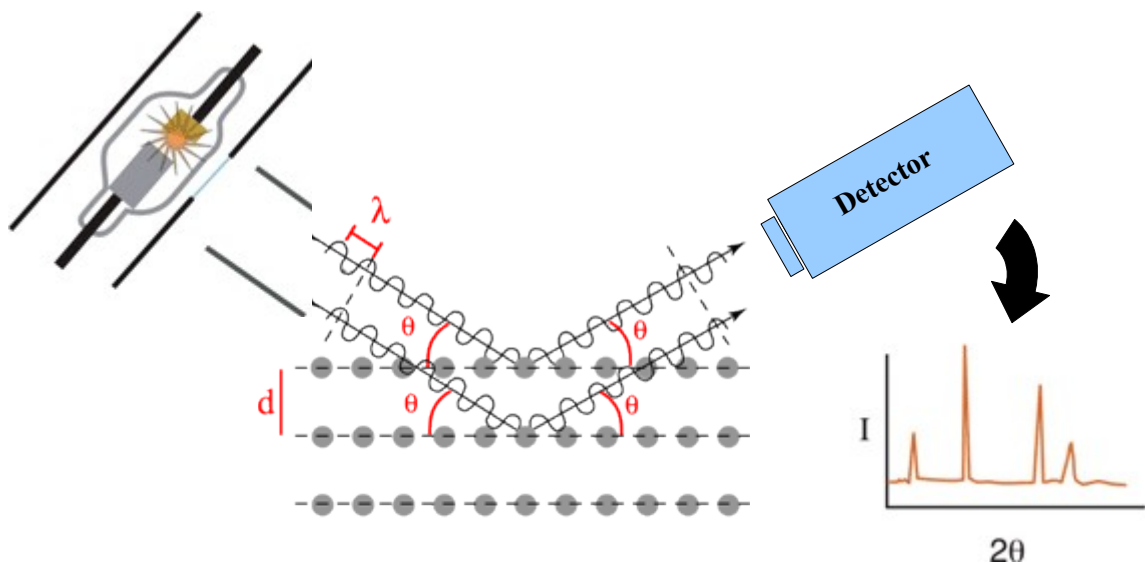


Figura 3.1: Representação esquemática da ocorrência do fenômeno da difração de raios X pelos átomos de um sólido cristalino para a aquisição de um difratograma.

Ocorre que na direção  $\theta$ , os raios emergem como se fossem refletidos pelos planos,

resultando em um feixe difratado de máxima intensidade, se as ondas representadas por esses raios estiverem em fase. Essa condição é satisfeita quando a diferença de caminho percorrida pelas ondas for um múltiplo inteiro de comprimento de onda, como expressa a Equação 3.1, conhecida como lei de Bragg (Cullity E Stock, 2001).

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Os difratogramas de raios X de materiais cristalinos são gráficos da intensidade em função do ângulo  $2\theta$ , constituídos por um conjunto de linhas finas características de materiais com ordenamento atômico de longo alcance. Nos difratogramas dos materiais amorfos, observa-se o halo que é uma banda larga característica de materiais sem ordenamento atômico de longo alcance.

### 3.2 – Análise Térmica Diferencial

As técnicas de análise térmicas monitoram, em função do tempo ou da temperatura, uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, enquanto a temperatura da amostra sob uma atmosfera específica é submetida a um aquecimento controlado (Speyer, 1994).

Entre essas técnicas, a Análise Térmica Diferencial (DTA) destaca-se por ser a mais simples e a mais usada. Apresentando a função de monitorar a diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) entre uma amostra e um material de referência em função da temperatura, enquanto os dois são submetidos a um mesmo aquecimento programado (Brown, 2001).

O material de referência pode ser alumina em pó, um cadinho de alumina vazio ou qualquer outro material desde que:

- i – Não apresente nenhum evento térmico na faixa de temperatura analisada;
- ii – Não reagir com o cadinho e com os termopares;
- iii – Apresente condutividade e capacidade térmica semelhantes as da amostra investigada (Brown, 2001).

Nos equipamentos clássicos de DTA, coloca-se a amostra e o material de referência em cadinhos e estes são introduzidos no interior de um forno em regiões simétricas e ligadas por termopares. O equipamento é programado para realizar um aquecimento numa faixa de temperatura a uma taxa constante.

Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantém iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra que caracterize um evento térmico qualitativamente identificado como endotérmico e exotérmico, reversível



ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc.

Se a alteração for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a alteração for endotérmica, como a fusão da amostra, a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência, já que esta continua a seguir o ciclo térmico programado (Speyer, 1994, Brown, 2001).

Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos endotérmicos ou exotérmicos e a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base.

### 3.3 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) baseia-se no princípio de que nas unidades estruturais de materiais e grupos funcionais de moléculas, à temperatura ambiente, os átomos vibram constantemente em torno de suas posições de equilíbrio com uma frequência que é da mesma ordem de grandeza que a frequência da radiação infravermelha, 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  (Oliveira, 2009).

Uma radiação infravermelho com frequência igual a frequência natural de vibração da unidade estrutural ao ser absorvida pela mesma, promove alterações em seu movimento vibratório, como mudança nas distâncias interatômicas, ou mudanças nos ângulos das ligações entre seus átomos (Oliveira, 2009).

No espectro de absorção do infravermelho, a banda de absorção da unidade estrutural é registrada para o número de onda ( $\nu$ ), expresso em  $\text{cm}^{-1}$ , referente à frequência em que ocorre a absorção da radiação. Utiliza-se o número de onda ( $\nu$ ) devido à frequência da radiação infravermelha atingir valores elevados, da ordem de  $10^{12}$  a  $10^{14}$  Hz (Oliveira, 2009).

A banda de absorção de uma unidade estrutural ou grupo funcional aparece centrada em um número de onda peculiar, visto que cada unidade ou grupo funcional possui sua frequência de vibração natural característica. Essa frequência depende das massas relativas dos átomos ( $\mu$ ) e das constantes de força das ligações ( $k$ ) (Rawson, 1980). Para uma molécula diatômica simples, por exemplo, a frequência de vibração é dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad ; \quad \text{onde} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.2)$$

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais, também

denominadas de deformações de estiramento (do inglês “stretching”), e as deformações angulares (do inglês “bending”). Nas deformações axiais, a distância entre os dois átomos aumenta ou diminui ao longo do eixo da ligação. No caso de variação da distância dos átomos da molécula for em fase, a deformação axial é simétrica. Se a variação de distância entre os átomos for fora de fase, a deformação axial é assimétrica.

As vibrações de deformação angular promovem variações nos ângulos de ligação. São classificadas como deformação angular assimétrica fora do plano ou ainda como vibrações torcionais.

### 3.4 – Densimetria

A densidade ( $\rho$ ) é uma propriedade física sensível à composição química e às mudanças na estrutura dos vidros. Fisicamente, é uma grandeza determinada pela razão entre a massa da amostra, medida diretamente nas balanças analíticas, e o volume ocupado por essa, encontrado pelo método de Arquimedes, no qual a amostra totalmente imersa na água sofre a ação do empuxo, cujo o módulo igual ao volume da amostra (Ohaus, 2010).

Na prática, para determinar a densidade de uma amostra de volume desconhecido, medimos sua massa no ar e em seguida medimos sua massa na condição de imersão total em um líquido de densidade conhecida, geralmente a água ( $\rho = 1\text{g/cm}^3$ ) (Ohaus, 2010).

Os valores das massas medidas para a amostra fora ( $m$ ) e imersa no líquido ( $m_{ap}$ ) estão relacionados pela Equação 3.3 utilizada para obtermos o valor de sua densidade.

$$\rho_{\text{vidro}} = \frac{m}{m - m_{ap}} \times (\rho_{\text{líquido}} - \rho_{ar}) + \rho_{ar} \quad (3.3)$$

O termo  $\rho_{\text{líquido}}$  é a densidade do líquido de imersão na temperatura de realização da medida de densidade. Diferentemente da densidade dos sólidos, a densidade dos líquidos é sensível a variações de temperatura, podendo ocorrer mudanças de densidade da ordem de 0,1 a 1% por °C (Ohaus, 2010).

Como a densidade da amostra é determinada indiretamente a partir da densidade do líquido, deve-se ter o cuidado de medir a temperatura do líquido de imersão para que o valor de sua densidade seja medido corretamente. O outro termo  $\rho_{ar}$  trata-se da densidade ar ( $\rho_{ar} = 0,0012\text{ g/cm}^3$ ), é uma correção que devemos fazer no valor da densidade a fim de calcularmos valores de densidade mais precisos para as amostras de vidros (Ohaus, 2010).

### 3.5 – Índice de Refração

O fenômeno de interesse dessa seção é a refração que está associado à uma mudança de direção de propagação da luz observada durante a sua passagem através da interface de dois meios, meio 1 e meio 2, que possuem diferentes índices de refração ( $n$ ), como mostra a Figura 3.2 (Bach e Neuroth, 1998).

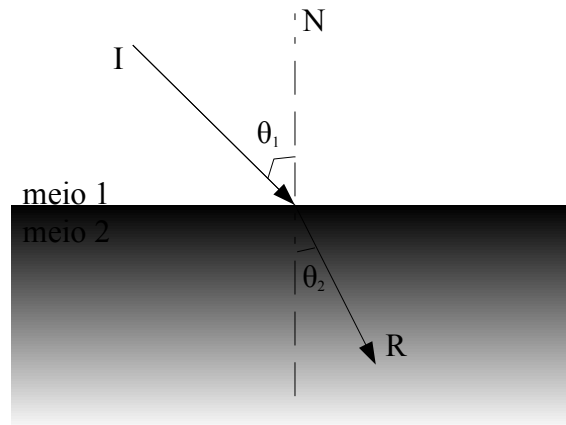


Figura 3.2: Mudança da direção de propagação da luz ao sofrer o fenômeno da refração.

O índice de refração ( $n$ ) é um parâmetro que caracteriza opticamente um meio transparente e homogêneo. Para um dado material, ele depende da temperatura e do comprimento da luz, tendo, na região do visível, um valor mínimo para a luz vermelha e um valor máximo para a luz violeta (Bach e Neuroth, 1998).

Para determinada luz monocromática, o índice de refração de um meio é a razão entre a velocidade da luz no vácuo ( $c$ ) e a velocidade da luz no meio em questão ( $v$ ) (Fanderlik, 1983; Bach e Neuroth, 1998).

$$n = \frac{c}{v} \quad (3.4)$$

De acordo com a lei que rege a refração luminosa, lei de Snell - Descartes, para um par de meios e para cada luz monocromática que se refrata é constante o produto do seno do ângulo que o raio forma com a normal e o índice de refração do meio em que o raio se encontra. Sendo assim,

$$n_1 \cdot \text{sen } \theta_1 = n_2 \cdot \text{sen } \theta_2 \quad (3.5)$$

A lei de Snell-Descartes pode ainda relacionar os índices de refração da luz num par de meios com as suas respectivas velocidades ao se propagar por eles como mostra a Equação 3.6.

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\text{sen } \theta_1}{\text{sen } \theta_2} = \frac{v_1}{v_2} \quad (3.6)$$

O índice de refração, para um dado sistema de dois meios é função da temperatura e do comprimento de onda da radiação. Com estes fatores fixos, o índice de refração é uma constante característica do meio em estudo. Para um corpo transparente, esse parâmetro ótico diminui gradualmente à medida que o comprimento de onda aumenta. Logo, é necessário especificar o comprimento de onda, quando se indica o índice de refração de uma substância (Fanderlik, 1983).

A partir dos valores dos índices de refração, pode-se determinar outros parâmetros óticos, como: a dispersão ótica média,  $n_F - n_C$ , onde  $n_F$  e  $n_C$  são os índices de refração nos comprimentos de onda 486 nm e 656 nm, respectivamente; o número de Abbe ( $v$ ) calculado pela Equação 3.7 na qual,  $n_D$  é o índice de refração do vidro no comprimento de onda de 589 nm e o denominador é a dispersão ótica média (Bach e Neuroth, 1998).

$$v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (3.7)$$

E por último, a refração molar empregando-se a Equação 3.8, onde  $n$  é o índice de refração medido na radiação monocromática,  $M$  é o peso molar e  $\rho$  é a densidade do vidro. A expressão  $M/\rho$  é o volume molar.

$$\Pi = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad (3.8)$$

### 3.6 – Calorimetria por Relaxação Térmica

Na Calorimetria por Relaxação Térmica, o calor específico de um material é obtido do ajuste da curva de relaxação térmica, na qual está registrada a variação da temperatura em função do tempo ( $\Delta T \times t$ ), após a aplicação de um pulso de calor. A partir da curva  $\Delta T \times t$  determina-se o tempo de relaxação.

O tempo de relaxação do sistema está associado a capacidade térmica do sistema ( $C$ ) e a condutância efetiva do sistema ( $K$ ) por:

$$\tau = \frac{C}{K} \quad (3.9)$$

Logo, a capacidade térmica do sistema  $C$  pode ser escrita como:

$$C = \tau \cdot K \quad (3.10)$$

A equação acima ainda pode ser escrita da seguinte forma:

$$C = \frac{\tau P}{\Delta T_{max}} \quad (3.11)$$

onde P é a potência total absorvida pelo sistema e  $\Delta T_{max}$ , é a temperatura do sistema ao atingir o regime estacionário.

Determinada a capacidade térmica do sistema, pode-se encontrar a calor específico da amostra por:

$$c_{amostra} = \frac{C_{sistema} - C_{substrato}}{Massa_{amostra}} \quad (3.12)$$

que pode ser escrita da seguinte maneira:

$$c_{amostra} = \frac{\frac{P\tau_{sistema}}{\Delta T_{sistema}} - \frac{P\tau_{substrato}}{\Delta T_{substrato}}}{Massa_{amostra}} \quad (3.13)$$

### 3.7 - Lente Térmica

A Lente Térmica (LT) é uma técnica não destrutiva baseada no efeito de lente térmica, descoberto acidentalmente, quando Gordon juntamente com os brasileiros Rogério C.C. Leite e Sérgio P. Porto e outros colaboradores, nos Laboratórios de Bell Telephone, em 1965, estudavam o comportamento de substâncias orgânicas e vítreas dentro da cavidade de um laser de He-Ne (Gordon *et al.*, 1965).

Os pesquisadores observaram que a luz do laser ao ser absorvida pelas substâncias causava na região iluminada um aquecimento local de forma que o feixe laser, dependendo do substância analisada, podia convergir ou divergir. Tal observação levou à hipótese de ocorrência de um fenômeno térmico relacionado a mudança do índice de refração devido à variação de temperatura,  $dn/dt$ , nomeado de lente térmica devido à sua semelhança com esse elemento ótico.

O aparato experimental intra-cavidade utilizado por Gordon e colaboradores exigia um trabalhoso alinhamento da amostra no interior da cavidade laser (Gordon *et al.*, 1965). Com o tempo, os arranjos experimentais extra cavidade com um único feixe laser para desempenhar a função de excitação da amostra e de provar o efeito da lente e os arranjos de feixe duplo no modo casado ou no modo descasado foram desenvolvidos (Berthoud *et al.*, 1985).

Nas montagens de duplo feixe, a formação do efeito de Lente térmica ocorre da seguinte forma: um feixe de excitação que atravessa a amostra, tem parte de sua energia absorvida e seguidamente convertida em calor. O aquecimento se difunde radialmente gerando na amostra um gradiente de temperatura e conseqüentemente um gradiente do índice

de refração (Shen e Snook, 1993; Baesso *et al.*, 1998).

O feixe de prova ao atravessar a amostra poderá sofrer uma redução radial de intensidade com o tempo ou um aumento radial de intensidade com o tempo. O aumento da intensidade será observado se a lente formada for do tipo convergente, do contrário, a lente formada será do tipo divergente (Shen E Snook, 1993; Baesso *et al.*, 1998; Lima *et al.*, 2000).

Nas medidas de Lente Térmica dessa tese empregamos a montagem experimental de duplo feixe descasado conhecida por apresentar alta sensibilidade uma vez que a difusão do calor torna o perfil do índice de refração mais longo que o perfil de intensidade do feixe de excitação. Isto ocorre porque a amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação,  $\omega_e$ , posição onde a sua intensidade é máxima, e na posição confocal do feixe de prova, como mostra a Figura 3.3. O feixe de excitação deve se propagar colinearmente ao feixe de prova, ter intensidade maior e ser modulado. Já o feixe de prova não pode ser absorvido pela amostra. (Baesso *et al.*, 1993, Baesso *et al.*, 1998).

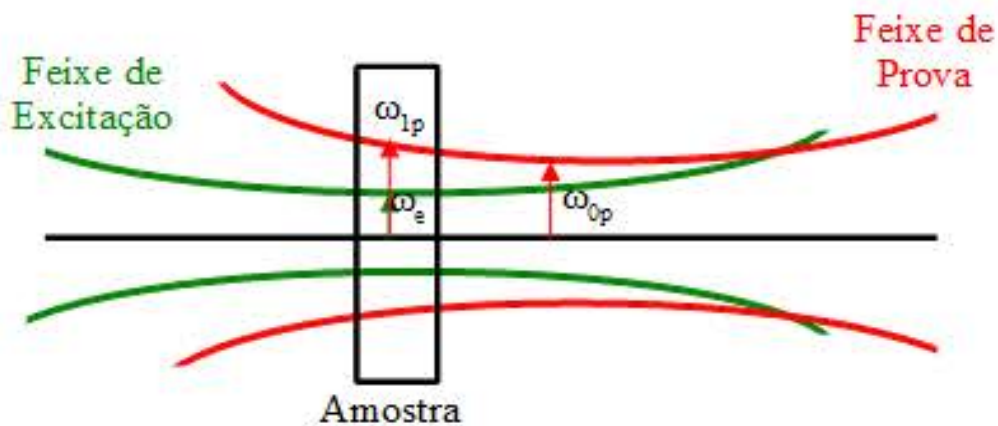


Figura 3.3: Localização da amostra numa configuração de LT no modo descasado.  $\omega_{1p}$  é o raio do feixe de prova na sua posição confocal,  $\omega_e$  e  $\omega_{op}$  são respectivamente o raio na cintura do feixe de excitação e de prova.

Shen e colaboradores, em 1992, desenvolveram o modelo teórico aberrante para a configuração de Lente Térmica no modo descasado. Segundo eles, o feixe de prova sofria uma mudança de caminho ótico devido à variação radial no índice de refração da amostra em função da temperatura. Assim, suas frentes de ondas se propagam através de caminhos óticos diferentes de modo que a fase relativa entre elas se altera ao longo do raio da amostra.

Três passos matemáticos importantes que são realizados na dedução do modelo aberrante. No primeiro, determina-se a variação de temperatura na amostra  $\Delta T(r;T)$  devido à energia absorvida de feixe de excitação. No segundo passo, ocorre a determinação da mudança do índice de refração causada pelo aumento de temperatura. E por último ocorre a

determinação da intensidade do campo elétrico do laser de prova no detector (Shen *et al.*, 1992; Shen *et al.*, 1994).

De acordo com o modelo aberrante, a variação da intensidade do feixe de prova no campo distante provocado pelo efeito de lente térmica é dado por:

$$I(t) = I(0) \left[ \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \left( \frac{w_{0e}^2}{8Dt} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right] \quad (3.14)$$

onde  $m = \left( \frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2$  e  $V = \frac{Z_1}{Z_c}$  para  $Z_c \ll Z_2$ .

$I(0)$  é o valor de  $I(t)$  quando  $t$  ou  $\theta$  for zero,  $\theta$  é a diferença de fase do feixe de prova entre  $r = 0$  e  $r = \sqrt{2}\omega_e$  induzida pela lente térmica,  $t$  é o tempo,  $\omega_{0e}$  é o raio da cintura do feixe de excitação e  $D$  é a difusividade térmica.  $Z_c$  é a distância confocal do feixe de prova,  $Z_1$  é a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra,  $Z_2$  é a distância entre a amostra e o detector,  $\omega_{1p}$  é o raio do feixe de prova na amostra.  $Z_c$ ,  $\omega_e$  e  $\omega_{1p}$  são parâmetros determinados nas medidas das cinturas dos feixes de excitação e de prova (Baesso *et al.*, 1994; Lima *et al.*, 2000).

A amplitude do sinal de LT dada pelo parâmetro  $\theta$  é proporcional a variação de fase induzida pela lente térmica e dada por

$$\theta = \frac{-P_e A_e L_{eff}}{k \lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} \quad (3.15)$$

Esta equação pode ser escrita como:

$$\Theta = - \frac{\theta}{P_e A_e L_{eff}} = \frac{1}{k \lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} \quad (3.16)$$

sendo  $P_e$  a potência de excitação,  $k$  a condutividade térmica,  $\lambda_p$  é o comprimento de onda do feixe de prova,  $\frac{ds}{dT}$  é o coeficiente de caminho óptico,  $L_{eff} = \frac{(1 - e^{-AL})}{A}$  é o comprimento efetivo da amostra, com  $L$  e  $A$  representando, respectivamente, a espessura real e o coeficiente de absorção da amostra,  $\varphi$  é a fração de energia absorvida que é convertida em calor.

### 3.8 - Ressonância Paramagnética Eletrônica

O princípio da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) baseia-se na absorção de radiações eletromagnéticas, na faixa de frequências de microondas, por uma amostra (sólida, líquida ou gasosa) submetida a um campo magnético, desde que essa apresente elétrons

desemparelhados na estrutura, e possui portanto, um momento magnético de spin diferente de zero (Weil e Bolton, 2007; Eaton, Eaton, Barr e Weber, 2010).

O principal fenômeno físico relacionado à espectroscopia de RPE é o efeito Zeeman, que envolve a interação entre spin de um elétron desemparelhado e um campo magnético externo (Weil e Bolton, 2007; Carvalho, 2005).

Quando os elétrons não são submetidos a campos cristalinos ou campos magnéticos externos, eles estão distribuídos aleatoriamente e os dois possíveis estados de spin ( $m_s = \pm 1/2$ ) estão degenerados (energias equivalentes). Porém, quando colocamos na presença de um campo magnético externo, uma parte dos elétrons alinha-se paralelamente ao campo ( $m_s = -1/2$ , estado de menor energia) e uma outra parte, antiparalelamente ( $m_s = +1/2$ , estado de maior energia) (Weil e Bolton, 2007). As energias relativas destes dois níveis são proporcionais ao campo magnético aplicado, dadas pela expressão:

$$E = g \mu_B B_0 m_s \quad (3.17)$$

onde  $\mu_B$  é o magneton de Bohr ( $9,2731 \times 10^{-24}$  J/T),  $B_0$  é o campo magnético e  $g$  é uma constante de proporcionalidade, conhecida como fator-g.

A separação de energias entre os estados de spin (Figura 3.4) é chamada de Zeeman. Caso exista mais de um elétron desemparelhado no átomo, haverá interações entre eles, resultando em um número maior de estados não degenerados, dados pela expressão de multiplicidade  $2S + 1$ , onde  $S$  é o spin total (Eaton, Eaton, Barr e Weber, 2010).

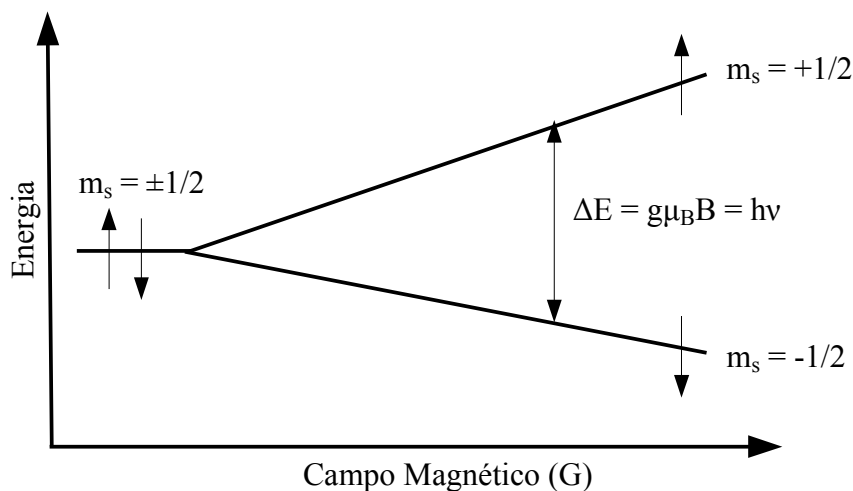


Figura 3.4: Perda da degenerescência dos estados de spin para um sistema de  $S = 1/2$ , pela aplicação do campo magnético (efeito Zeeman).

Se as populações dos níveis de estados fossem exatamente iguais, não seria possível realizar experimentos de RPE, pois durante a aplicação da microondas, haveria apenas uma



troca de estados de spins pelas suas populações, sem que houvesse absorção efetiva de radiação, e portanto, sua detecção. Mas, como a população de estado de menor energia é um pouco maior, o experimento torna-se possível (Weil e Bolton, 2007). A razão entre as populações de spins dos dois estados, antes da aplicação da microondas, pode ser descrita satisfatoriamente pela distribuição de Boltzmann:

$$n^+/n^- = \exp(-h\nu/kT) \approx 1 - g\mu_B B/kT \quad (3.18)$$

onde  $n^+$  e  $n^-$  são as populações dos níveis de maior e menor energia, respectivamente,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta da amostra em estudo.

Inferre-se da expressão, que um aumento no campo magnético aplicado, ou então, uma redução da temperatura, faz com que o nível de menor energia torne-se mais populado, alçando dessa forma um aumento na intensidade do sinal, durante a aquisição de espectros de RPE, uma vez que existe proporcionalidade entre esses dois fatores.

O fator-g é um dos parâmetros mais importantes na espectroscopia de RPE. Para um hipotético elétron livre, apresenta um valor igual a 2,0023. Quando um elétron desemparelhado se encontra em um orbital num átomo, ele pode apresentar maior ou menor grau de localização; dependendo do sistema (íon, molécula, radical), ele pode apresentar um elevado grau de deslocalização (Eaton, Eaton, Barr e Weber, 2010).

Esse parâmetro reflete a natureza desse orbital. Ele pode variar de acordo com a orientação do orbital que contém o elétron desemparelhado em relação ao campo magnético externo aplicado (anisotropia). Nesse caso, haveria três valores distintos para  $g$ :  $g_x$ ,  $g_y$  e  $g_z$ , os quais forneceriam informações a respeito dos eixos principais da simetria do orbital.

Ao substituir-se o valor de  $m_s$  na Equação 3.17, obtém-se os valores das energias de cada estado de spin ( $E_{m_s} = \pm \frac{1}{2}g\mu_B B$ )

$$\Delta E = g\mu_B B_0 \quad (3.19)$$

A separação de energia  $\Delta E$  aumenta linearmente com o aumento de  $B_0$  (Figura 3.9). Transições de dipolo magnética podem ocorrer, entre os dois estados de spins, do menor para o maior estado, quando faz-se incidir radiações eletromagnéticas cujos fótons possuem energia  $h\nu$  igual a  $\Delta E$ , como mostra a expressão que representa a condição de ressonância num experimento de RPE (Weil e Bolton, 2007; Eaton, Eaton, Barr e Weber, 2010).

$$h\nu = \Delta E = g\mu_B B_0 \quad (3.20)$$

Quando a condição de ressonância é estabelecida, observa-se no espectro de RPE a linha de absorção característica da espécie paramagnética cuja identificação é feita tomando-se o fator  $g$  da linha de RPE.

### 3.9 - Transmitância Ótica

A transmitância dos vidros na faixa espectral do UV-VIS-IR é uma propriedade ótica importante para determinar as suas aplicações. Para cada vidro, a transmitância varia com o comprimento de onda da radiação, essa variação pode ser determinada tanto pelo maior constituinte da composição química como pelo constituinte presente em proporção relativamente pequena que são adicionados para controlar a transmitância do vidro (Rawson, 1980).

Na propagação através do vidro, um fluxo de radiação incidente ( $\Phi_0$ ) é atenuado devido à absorção. Essa atenuação é proporcional a espessura do vidro e a concentração de centros absorvedores. Sendo assim, o fluxo incidente e o fluxo emergente ( $\Phi$ ) são relacionados pela Lei de Beer-Lambert, dada pela Equação 3.21 (Fanderlik, 1983; Bach e Neuroth, 1998)

$$\Phi = \Phi_0 e^{-\mu \cdot x} \quad (3.21)$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de absorção linear e  $x$  é a espessura do vidro.

A absorbância ( $A$ ) do vidro é dada por:

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} \quad (3.22)$$

e a sua transmitância é a razão entre o fluxo emergente ( $\Phi$ ) e o fluxo incidente ( $\Phi_0$ ) (Fanderlik, 1983; Bach e Neuroth, 1998).

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (3.23)$$

### 3.10 - Espectroscopia de Absorção Fotoacústica

A Espectroscopia fotoacústica é uma técnica fundamentada no efeito fotoacústico observado pela primeira vez em 1880 por Alexandre Graham Bell enquanto tentava construir um fofone para a transmissão de voz a longas distâncias baseado na modulação da resistência elétrica de um cristal de selênio, causada por variações de intensidade de luz solar que incidia no mesmo. Bell percebeu que mesmo com a fonte de tensão desligada, havia um sinal audível e que esse sinal ocorria para muitos outros materiais sem as características fotoelétricas do selênio (Bialkowski, 1996; Almond e Patel, 1996)

Por muito tempo, o efeito fotoacústico foi considerado uma curiosidade sem aplicações práticas. Apenas na década de 70, com o desenvolvimento experimental e teórico

da técnica Espectroscopia Fotoacústica que o efeito fotoacústico passou a ser empregado para determinar as propriedades óticas e térmicas de gases e de sólidos (Almond e Patel, 1996).

Em relação à Espectroscopia Ótica convencional, a Espectroscopia Fotoacústica destaca-se por possibilitar a realização de espectroscopia numa ampla faixa do espectro eletromagnético sem mudança do detector, ser aplicável para a determinação de propriedades óticas, como a absorção que pode ser medida diretamente sem que a luz transmitida, refletida, espalhada e emitida radiativamente possam contribuir para o sinal fotoacústico, e na determinação de propriedades térmicas, como a difusividade e condutividade térmicas (Almond e Patel, 1996).

Três outras características da Espectroscopia Fotoacústica a consagraram como técnica apropriada para a análise de sólidos e gases, a saber: as informações referentes às propriedades medidas podem ser obtidas tanto através da intensidade como da fase do sinal fotoacústico, é uma técnica não-destrutiva e pode ser empregada para a determinação da absorção de amostras opticamente opacas (Almond e Patel, 1996; Bialkowski, 1996).

As montagens experimentais de Espectroscopia Fotoacústica podem ser constituídas por célula fotoacústica aberta ou uma célula fotoacústica fechada. Nesta tese trataremos apenas da configuração experimental com célula fechada.

A célula fotoacústica fechada é uma espécie de caixa em cujo interior é colocada a amostra e o espaço restante é preenchido por um gás, geralmente ar. Em uma das paredes há uma janela de vidro e em outra parede está acoplado um microfone alta sensibilidade.

O sinal fotoacústico é gerado quando uma radiação monocromática e modulada atravessa a janela de vidro, atinge a amostra e é absorvida pela mesma. Em seguida, ocorre a conversão da energia absorvida em calor, este calor é transferido aos gás que circunda a amostra fazendo com que a camada de gás mais próxima de sua superfície se expanda; a expansão dessa camada funciona como um pistão no resto do gás, produzindo o sinal acústico que será detectado pelo microfone (Almond e Patel, 1996).

### **3.11 –Espectroscopia de Fotoluminescência**

O fenômeno da fotoluminescência se refere a emissão de luz por um material após os elétrons de seus átomos serem promovidos para um estado de maior energia pela absorção de fótons de fontes monocromáticas, como os lasers que emitem fótons com energia (E) conhecida

$$E = h\nu \quad (3.24)$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência do fóton. Geralmente, a frequência do fóton absorvido está na região do ultravioleta ou do visível (Skoog, 2002).

O retorno dos elétrons para o estado fundamental ocorre mediante a combinação do processo de relaxação não-radiativa com o processo de relaxação radiativa. Na relaxação radiativa ocorre a produção de fônons, ou seja, produção de calor e no processo de relaxação radiativa ocorre a emissão de fótons com energia ( $E'$ ) menor que a energia do fóton absorvido na foto-excitação, ou seja, com comprimento de onda maior que a radiação usada para a excitação (Skoog, 2002).

Se a material continua emitindo por um tempo prolongado, variando, geralmente, entre  $10^{-4}$  a  $10$  s após cessada a foto-excitação, a fotoluminescência é classificada como fosforescência. No entanto, se o material emite por um tempo curto,  $\sim 10^{-5}$ - $10^{-8}$  s, a fotoluminescência é classificada como fluorescência (Skoog, 2002).

A investigação de um material por Espectroscopia Fotoluminescente consiste na aquisição e análise de sua emissão registradas nos espectros de fotoluminescência na forma de intensidade da emissão em função do comprimento de onda. Esses espectro podem ser constituídos por um conjunto de linhas ou por uma banda ou ainda pela sobreposição de linhas e bandas, isso dependerá das propriedades espectroscópicas do material.

## CAPÍTULO 4

### 4 – Detalhes Experimentais

Neste capítulo serão descritos os procedimentos experimentais realizados na preparação dos vidros e fósforos bário-aluminato de cálcio dopados com o óxido das terras raras  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Também serão apresentados detalhes referentes as medidas realizadas nas montagens experimentais das diferentes técnicas de caracterização.

#### 4.1 - Preparação das Amostras

##### 4.1.1 - Amostras fundidas em atmosfera ar

A preparação da série de amostras dos vidros bário-aluminato de cálcio dopados com európio de composição  $34 \text{ CaO} - (36-x) \text{ Al}_2\text{O}_3 - 17 \text{ BaO} - 6 \text{ Y}_2\text{O}_3 - 3 \text{ MgO} - 4 \text{ B}_2\text{O}_3 - x \text{ Eu}_2\text{O}_3$  ( $x = 0; 1; 2,5; 3$  e  $4$ ), em % massa, ocorreu no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais Vítreos e Cerâmicos da UENF utilizando-se os reagentes listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Reagentes usados na preparação da série de vidros bário aluminato de cálcio dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , fundidos em atmosfera ar.

| Reagente            | Fórmula                 | Fabricante     | Grau de Pureza (%) |
|---------------------|-------------------------|----------------|--------------------|
| Carbonato de Cálcio | $\text{CaCO}_3$         | Alfa Aesar     | 99,99              |
| Óxido de Alumínio   | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | Baker Analyzed | 99,1               |
| Carbonato de Bário  | $\text{BaCO}_3$         | Alfa Aesar     | 99,95              |
| Óxido de Ítrio      | $\text{Y}_2\text{O}_3$  | Alfa Aesar     | 99,99              |
| Óxido de Boro       | $\text{B}_2\text{O}_3$  | Alfa Aesar     | 99,98              |
| Óxido de Magnésio   | $\text{MgO}$            | Sigma Aldrich  | 99,0               |
| Óxido de Európio    | $\text{Eu}_2\text{O}_3$ | Alfa Aesar     | 99,99              |

Na Tabela 4.2 encontra-se listada a composição química de cada amostra cuja identificação foi feita pelo acrônimo CABYME<sub>x</sub>, no qual x representa a porcentagem em massa do  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  na composição dos vidro ( $x = 0; 1; 2,5; 3$  e  $4$ ). Para a amostra base, ou seja, amostra sem dopante ( $x = 0$ ), utilizou-se o acrônimo CABYM.

Os reagentes (óxidos e carbonato) foram pesados na quantidade adequada para obtermos 15 g de amostra.e em seguida, foram misturados por ~ 30 min.

A mistura foi colocada no cadinho de platina e fundida, em atmosfera oxidante (ar), no forno resistivo da Sentro Tech Corp, modelo ST – 1700C – 445. Para a completa fusão dos reagentes, o forno foi programado para realizar as condições de aquecimento mostradas na Tabela 4.3.

Os patamares de aquecimento nas temperaturas 800 °C e 1000 °C tiveram longa duração para garantir a completa dissociação do CO<sub>2</sub> dos carbonatos CaCO<sub>3</sub> e BaCO<sub>3</sub> utilizados como reagentes de partida para obtermos, respectivamente, o CaO e o BaO.

Tabela 4.2: Composição da série de vidros bário-aluminato de cálcio dopados com Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

| Amostra   | Composição (% massa) |                                |      |                               |                               |     |                                |
|-----------|----------------------|--------------------------------|------|-------------------------------|-------------------------------|-----|--------------------------------|
|           | CaO                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaO  | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| CABYM     | 34,0                 | 36,0                           | 17,0 | 6,0                           | 4,0                           | 3,0 | --                             |
| CABYME1   | 34,0                 | 35,0                           | 17,0 | 6,0                           | 4,0                           | 3,0 | 1,0                            |
| CABYME2,5 | 34,0                 | 33,5                           | 17,0 | 6,0                           | 4,0                           | 3,0 | 2,5                            |
| CABYME3   | 34,0                 | 33,0                           | 17,0 | 6,0                           | 4,0                           | 3,0 | 3,0                            |
| CABYME4   | 34,0                 | 32,0                           | 17,0 | 6,0                           | 4,0                           | 3,0 | 4,0                            |

Tabela 4.3: Rampas e seus respectivos patamares de aquecimento utilizados na fusão da série de vidros bário-aluminato de cálcio dopados com Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

| Rampa |                               |                               | Patamar |                  |               |
|-------|-------------------------------|-------------------------------|---------|------------------|---------------|
| Nº    | Intervalo de temperatura (°C) | Taxa de aquecimentos (°C/min) | Nº      | Temperatura (°C) | Duração (min) |
| 1     | 0 - 500                       | 10                            | 1       | 500              | 60            |
| 2     | 0 - 800                       | 10                            | 2       | 800              | 120           |
| 3     | 800 - 1000                    | 10                            | 3       | 1000             | 120           |
| 4     | 1000 - 1200                   | 10                            | 4       | 1200             | 60            |
| 5     | 1200 - 1400                   | 10                            | 5       | 1400             | 60            |
| 6     | 1400 - 1500                   | 10                            | 6       | 1500             | 60            |

Na temperatura de 1400 °C, as amostras estavam completamente fundidas no entanto, apresentavam alta viscosidade sendo necessário elevar a temperatura até 1500 °C para diminuir a viscosidade do fundido e serem vertidos. Os fundidos com alta viscosidade que foram vertidos nos testes iniciais originaram vidros com baixa massa. Isto ocorreu porque o rápido resfriamento do fundido fazia com que parte dele se vitrificasse dentro do cadinho. Os vidros também apresentavam baixa qualidade ótica devido as inúmeras estrias que se

formavam em seu interior.

Após 60 min na temperatura de 1500 °C, vertemos o fundido sobre uma placa de grafite preaquecida em ~ 400 °C e o levamos imediatamente para ser recozido<sup>2</sup> no forno da EDG, modelo F1800 3P-S, na temperatura de 750 °C, durante 2h.

Durante a investigação das amostras da série CABYME, observou-se nos espectros de emissão medidos por Espectroscopia de Fotoluminescência uma larga banda de emissão na região do vermelho que se estende para a região do infravermelho próximo. Para melhor investigar a origem dessa emissão que também foi observada no espectro de emissão do vidro base CABYM preparou-se uma série de vidro base bário-aluminato de cálcio de composição listada na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Composições química da série de vidro bário-aluminato de cálcio base CABYM.

| Vidro  | Composição (% massa) |                                |      |                               |                               |     |
|--------|----------------------|--------------------------------|------|-------------------------------|-------------------------------|-----|
|        | CaO                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaO  | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO |
| CABYM1 | 34,0                 | 36,0                           | 4,0  | 6,0                           | 17,0                          | 3,0 |
| CABYM2 | 34,0                 | 36,0                           | 7,0  | 6,0                           | 14,0                          | 3,0 |
| CABYM3 | 34,0                 | 36,0                           | 12,0 | 6,0                           | 9,0                           | 3,0 |
| CABYM4 | 34,0                 | 36,0                           | 17,0 | 6,0                           | 4,0                           | 3,0 |
| CABYM5 | 34,0                 | 40                             | 17,0 | 6,0                           | ----                          | 3,0 |
| CABYM6 | 34,0                 | 36,0                           | 23,0 | ----                          | 4,0                           | 3,0 |

Os vidros foram cortados em lâminas de ~ 1,5 – 1,8 mm na serra de baixa rotação, com disco de corte adiamantado de 0,5 mm de espessura e posteriormente, lixados nas lixas d'água de 800, 1000, 1500 e 2000 meshs, e polidos no feltro de polimento com pasta adiamantada de 3 e 1 µm. Além disso, eles foram transformados em pó de granulometria 400 meshs.

#### 4.1.2 – Amostra fundida em atmosfera vácuo

A fim de verificar o efeito da atmosfera de fusão nas propriedades luminescentes, óticas e térmicas do vidro CABYME, uma amostra de composição 34 CaO – 33,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 17 BaO – 6 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3 MgO – 4 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,5 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, identificada pelo acrônimo CABYME2,5V, foi preparada por fusão no forno de atmosfera vácuo instalado no Laboratório de Preparação de

<sup>2</sup> No choque térmico, as partes internas e externas do vidro resfriam à taxas diferentes. Isto causa tensões nos vidros deixando-os quebradiços após o total resfriamento. O recozimento é um tratamento térmico realizado em uma temperatura de até 10 °C abaixo do T<sub>g</sub> do vidro para eliminar tais tensões.

Amostras do Grupo de Estudo de Fenômenos Fototérmicos (GEFF) da UEM.

Na impossibilidade de usar o forno da UEM para preparar uma série de amostras fundidas em atmosfera vácuo, optou-se por preparar a amostra de concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  intermediária da série CABYME, ou seja, a amostra com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Para a preparação dessa amostra, os reagentes foram pesados e misturados. A mistura foi colocada no cadinho de grafite e levada para câmara de fusão do forno. Depois de estabelecido no interior dessa câmara um vácuo de  $4 \times 10^{-4}$  Torr, iniciou-se um lento aquecimento da mesma para impedir que a degaseificação dos reagentes, principalmente dos carbonatos, causasse o espalhamento da amostra no cadinho, chegando a sujar o forno.

O processo de fusão durou aproximadamente 10h, sendo que 1h 30 min foi o tempo de permanência do forno na temperatura de fusão,  $\sim 1500$  °C. Para efetuar o choque térmico do fundido, a fonte de potência foi desligada e o cadinho deslocado até a câmara de choque térmico cuja temperatura estava próxima da temperatura ambiente. Depois de 30 minutos nessa câmara, a amostra retornou para a câmara de fusão para ser recozida, permanecendo nela até o resfriamento total do forno.

Mais detalhes sobre o processo de fusão de vidro aluminato de cálcio em atmosfera vácuo podem ser encontrados nas referências (Sampaio, 2001; Rohling, 2004; Steimacher, 2004).

### 4.1.3 – Método sol-gel tipo Pechini

O método sol-gel tipo Pechini, conhecido como método dos precursores poliméricos, foi empregado neste trabalho para sintetizarmos, em baixas temperaturas, um fósforo com a mesma composição inorgânica que o vidro bário-aluminato de cálcio dopado com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (CABYME2,5).

A preparação de materiais pelo método sol-gel consiste basicamente, na formação do sol por reação de hidrólise e policondensação de compostos organometálicos (óxidos e carbonatos e os solventes orgânicos) dissolvidos em álcool e/ou água. Nesta etapa, o que se tem é uma mistura de cátions formada em uma solução de agente de complexação orgânico, ácido cítrico e etileno glicol.

O constante aquecimento do sol promove as reações de formação de partículas que se conectam formando o gel úmido que é uma rede sólida tridimensional porosa, cujos poros são preenchidos pelo solvente. Durante a secagem, o gel úmido assemelha-se a uma resina polimérica.



As duas reações mais importantes que ocorrem até a formação da resina são mostradas na Figura 4.1. A primeira é uma reação complexa entre o ácido cítrico e os metais que formam um composto químico com um íon metálico ligado por ligações covalentes a um composto orgânico denominado quelato. A segunda reação ocorre entre o ácido cítrico e o etileno glicol é conhecida como reação de esterificação.

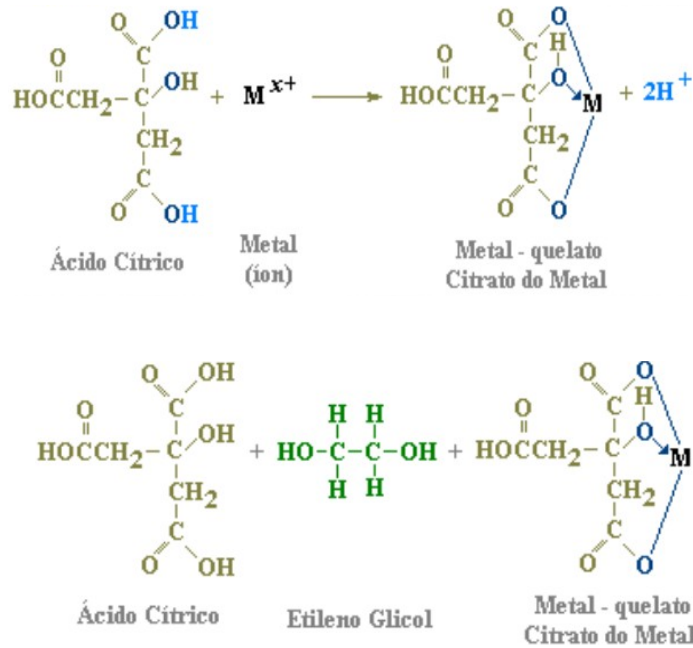


Figura 4.1: Mecanismo das principais reações envolvidas na preparação de materiais pelo método sol-gel, tipo Pechini.

A secagem do gel úmido é feita em baixa temperatura. Depois de completamente seco, o gel apresenta uma rede orgânica polimérica com estrutura molecular como a mostrada na Figura 4.2A. Na Figura 4.2B temos a ilustração dos cátions dispersos pela rede orgânica.

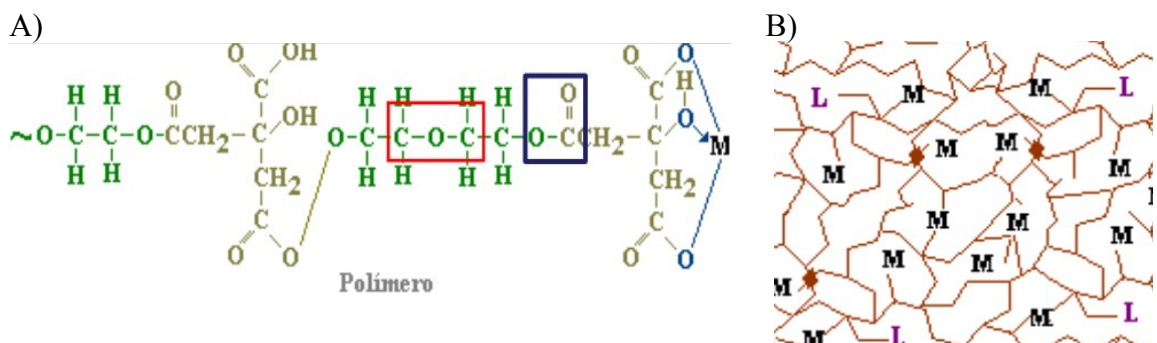


Figura 4.2: A) Estrutura da molécula orgânica do polímero que constitui a rede orgânica do gel seco. B) Visualização da distribuição dos cátions pela rede orgânica.

As etapas do processo de preparação de fósforos pelo método sol-gel tipo Pechini

estão resumidas na representação esquemática mostrada na Figura 4.3.

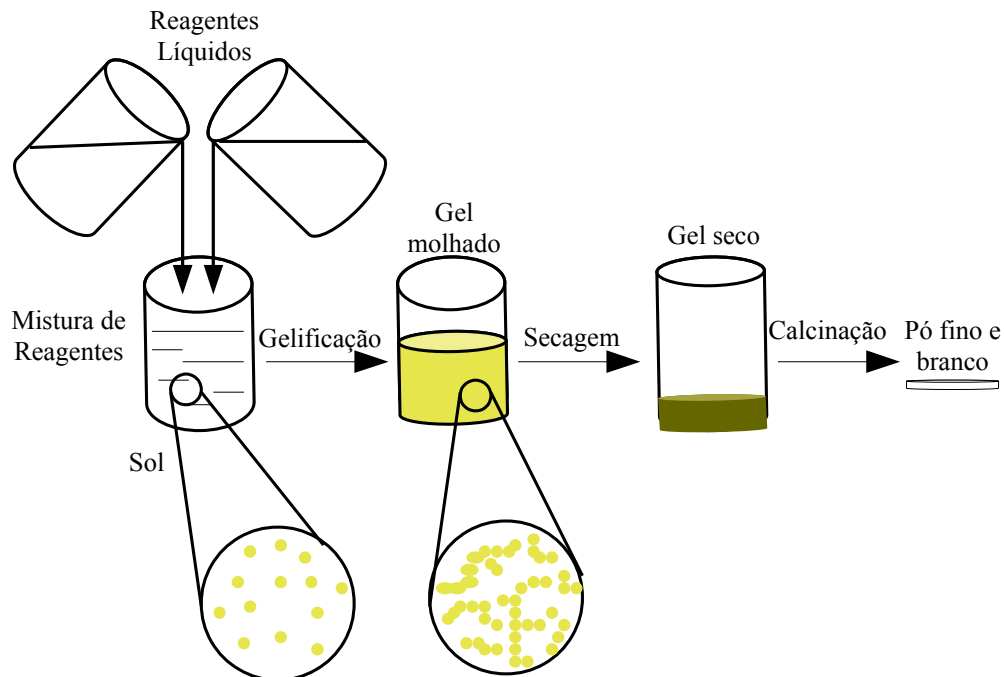


Figura 4.3: Preparação de fósforos pelo método sol - gel tipo Pechini.

Para a síntese do fósforo CABYME2,5, pesamos os reagentes sólidos e medimos os volumes dos reagentes líquidos nas quantidades estequiometricamente adequadas para a composição  $34 \text{ CaO} - 33,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 17 \text{ BaO} - 6 \text{ Y}_2\text{O}_3 - 3 \text{ MgO} - 4 \text{ B}_2\text{O}_3 - 2,5 \text{ Eu}_2\text{O}_3$ . Os reagentes sólido, com exceção do nitrato de alumínio, possuem as mesmas procedências dos reagentes usados na preparação dos vidros por fusão ao ar, já a procedência dos demais reagentes está listada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Reagentes usados na preparação do fósforo.

| Reagente            | Fórmula  | Fabricante       | Grau de Pureza (%) |
|---------------------|--|------------------|--------------------|
| Ácido Cítrico       | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$                   | Synth            | 99,5               |
| Ácido Nítrico       | $\text{HNO}_3$                                     | Synth            | 65,0               |
| Etileno Glicol      | $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$                | Synth            | 99,0               |
| Nitrato de Alumínio | $\text{AlN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | Fluka Analytical | 98,0               |

O processo de sintetização teve início com a preparação da solução aquosa de ácido cítrico (29,4784 g de ácido Cítrico em 200 ml de água deionizada), devidamente

homogeneizada e mantida sob agitação e temperatura constante de 80 °C. Notamos que após a completa dissolução do ácido cítrico a solução manteve-se incolor.

Dividimos essa solução em três frações na primeira fração, diluímos o nitrato de alumínio, na segunda diluímos o carbonato de cálcio e o carbonato de bário, e na terceira fração diluímos o óxido de magnésio e o óxido de boro. Durante a diluição dos óxidos, as frações da solução de ácido cítrico foram mantidas sob agitação e temperatura constante de 80 °C. Para evitar a precipitação dos reagentes, em cada fração colocamos pelo menos 4 mL de ácido nítrico. Após a diluição dos óxidos, obtemos uma solução incolor.

Na etapa seguinte da preparação dessa amostra, misturamos as três frações de soluções em um mesmo béquer e mantemos a solução sob agitação e temperatura constante de 80 °C. Acrescentamos então o óxido de ítrio, o óxido de európio e mais 8mL de ácido nítrico à solução. E por fim, diluídos na solução, lentamente gota a gota, 17,23 mL de etilenoglicol.

A constante agitação da solução permitiu que os reagentes fossem misturados em nível atômico. Dessa forma, conseguiu-se aumentar a taxa de reação e diminuir a temperatura de realização da síntese.

Com o propósito de promover a reação de esterificação, ou seja, a reação do ácido cítrico com o etilenoglicol que resultou na formação do gel, mantivemos a solução sob agitação e temperatura de 80 °C por aproximadamente 6h. Na Figura 4.4A e B mostramos a amostra já na forma de gel.

A)



B)



Figura 4.4: Etapas da preparação do fósforo CABYME2,5 pelo método sol-gel tipo Pechini: A) Início da reação de esterificação, B) Estágio intermediário da formação do gel.

Inicialmente, deixamos o gel secar na temperatura de 300 °C durante 48h, sob

aquecimento de uma manta térmica, como pode ser visto na Figura 4.5A. A primeira etapa de secagem resultou numa estrutura sólida, rica em matéria orgânica e muito porosa, Figura 4.5B. Transformamos o gel seco em pó e o fracionamos em quatro porções. Cada porção foi calcinado na mufla da EDG, modelo F1800 3P-S, em atmosfera de ar, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

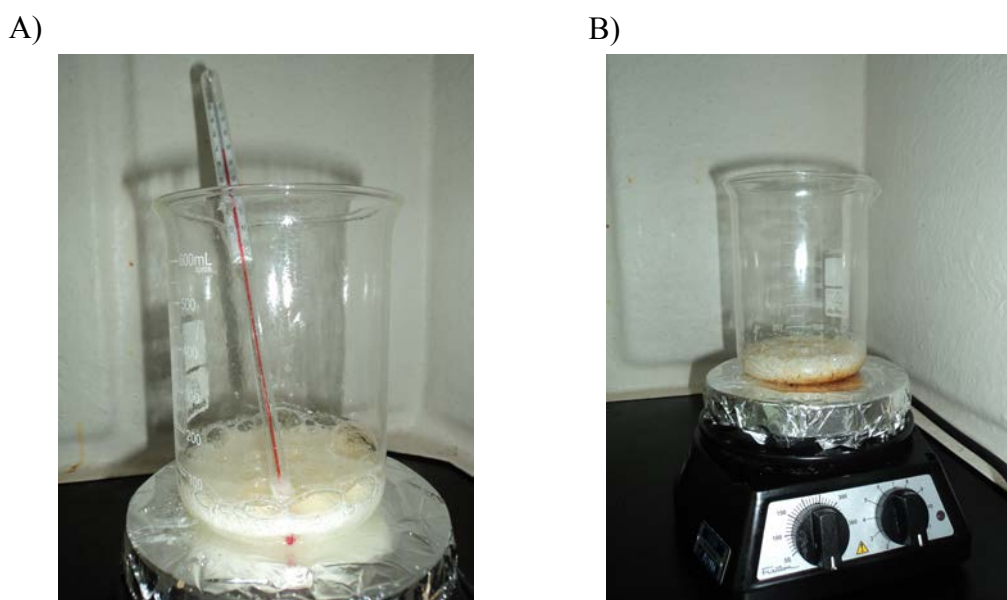


Figura 4.5: Etapas da preparação do fósforo CABYME2,5 pelo método sol-gel tipo Pechini: A) Estágio avançado da formação do gel e B) Secagem do gel na chapa de aquecimento.

Na Tabela 4.6, listamos os patamares de aquecimento utilizados na calcinação das frações da amostra CABYME2,5. Na primeira etapa da calcinação, mantivemos a mufla na temperatura de 300 °C para a eliminar água e na segunda etapa a mufla foi aquecida até a temperatura de 500 °C para que houvesse o início da eliminação de matéria orgânica. Na última etapa, processamos a calcinação na temperatura em torno do  $T_g$  da série de vidros CABYME e também nas temperaturas de 850 °C e 1000 °C para verificar as mudanças estruturais causadas pelo tratamento térmico.

Tabela 4.6: Condições de calcinação do fósforo CABYME2,5 preparado pelo método sol-gel tipo Pechini.

| Fração de CABYME2,5 | Patamar 1 - Duração | Patamar 2 - Duração | Patamar 3 - Duração |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| TT1                 | 300 °C - 3h         | 500 °C - 3h         | 750 °C - 12h        |
| TT2                 | 300 °C - 3h         | 500 °C - 3h         | 850 °C - 12h        |
| TT3                 | 300 °C - 3h         | 500 °C - 3h         | 1000 °C - 12h       |

A calcinação forneceu, conforme mostra a Figura 4.6, um pó fino de coloração branca

o que sugere que as condições de calcinação foram eficientes para remover toda ou parte da matéria orgânica formada durante a síntese do fósforo CABYME2,5 pelo processo sol-gel tipo Pechini.



Figura 4.6: Fósforo não calcinado e calcinado à 750 °C durante 12h.

## 4.2 – Medidas de Caracterização

### 4.2.1 – Difração de Raios X (DRX)

As medidas de DRX ocorreram no difratômetro da marca Bruker, modelo D-8 Advance do Laboratório de Difração de Raios X da Central de Análises Avançadas de Materiais (CAM) no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM.

A aquisição dos difratogramas de raios X ocorreu na faixa  $10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ , com passos de  $0,02^\circ$  utilizando uma radiação  $K\alpha$  de cobre, com o difratômetro operando na voltagem de 40.0 (kV) e corrente de 30.0 (mA).

### 4.2.2 - Análise Térmica Diferencial (DTA)

As temperaturas transição vítrea ( $T_g$ ), cristalização ( $T_x$ ) e de fusão ( $T_F$ ) da série de vidros bário aluminato de cálcio dopados com o terra rara  $Eu_2O_3$  fundidas em atmosfera ar (CABYME) foram obtidas a partir de sua Análise Térmica Diferencial (DTA) usando-se para isso o equipamento comercial de DTA da Netzsch, modelo STA 409 PC, mostrado na Figura 4.7 pertencente ao COMCAP – UEM.

Esse equipamento é constituído basicamente por uma fonte de calor, por dois

cadinhos, um para amostra de investigação (A) e outro para o material de referência R e dois sensores de temperatura, normalmente dois termopares, um em cada cadinho, como mostra o detalhe da Figura 4.7.

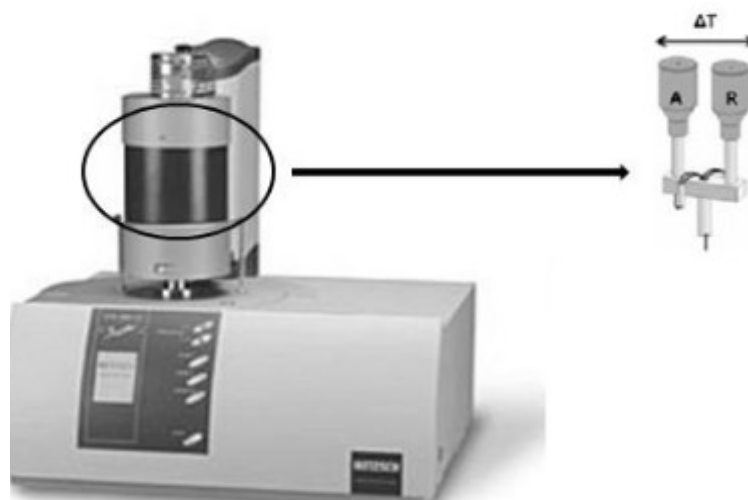


Figura 4.7: Equipamento de DTA da Netzsch, modelo STA 409 PC em destaque pode-se observar os cadinhos e os termopares (MUNIZ, 2012).

As curvas de DTA das amostras da série dopada (CABYME), em pó, foram medidas na atmosfera dinâmica de nitrogênio, na faixa de 20 – 1490 °C, com o equipamento operando com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Utilizou-se para isso, um cadinho de alumina.

Os valores das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) foram obtidos a partir do ponto de encontro entre as retas extrapoladas paralelamente a curva antes da transição e após a transição, conhecido como ponto de “Onset”.

### 4.2.3 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A aquisição dos espectros de absorção no infravermelho foi realizada no Espectrofotômetro IRAffinity-1 – Fourier Transform Infrared, da Shimadzu, instalado no Laboratório de Ciências Químicas da UENF.

As medidas ocorreram na faixa espectral compreendida entre 400 – 40000  $\text{cm}^{-1}$ . Para isso, preparou-se pastilhas do vidro, em pó, e do fósforo misturados com KBr.

### 4.2.4 – Densimetria

A determinação da densidades dos vidros bário-aluminato de cálcio ocorreu no

Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais Vítreos e Cerâmicos do LCFIS (UENF), mediante o uso de uma balança analítica da OHAUS, modelo Adventurer Pro, e um Kit da OHAUS composto por um béquer, uma plataforma para o béquer, um termômetro, um apoio para a amostra imersa e um braço suporte para o apoio da amostra no ar.

Com o Kit montado sobre a balança analítica, mediu-se as massas das amostras no ar bem como, suas massas quando imersas na água, cuja temperatura foi mantida em aproximadamente 21 °C. Nessa condição, realizou-se 10 repetições do procedimento de pesagem das massas das amostras emersas e imersas no líquido de imersão.

Os valores das massas das amostras no ar e imersa em água medidos experimentalmente e os valores das densidades da água e do ar à 21 °C foram usados na Equação 3.3 a partir da qual calculou-se os valores de densidades dos vidros, com uma incerteza estimada em 0,002g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.2.5 – Refratometria

O índice de refração dos vidros da série CABYME foi medido no refratômetro de Abbe multi-comprimento de onda da Atago Abbe Refractometer, modelo DR-M4/1550, que determina o índice de refração do material a partir do ângulo limite da reflexão total da luz.

Este equipamento pertence ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais Vítreos e Cerâmicos do LCFIS (UENF). Seus principais componentes são: uma fonte de alimentação, com a função de unidade de processamento para indicar o comprimento de onda da radiação em que a medida de índice de refração é realizada, e uma fonte de luz policromática. A seleção do comprimento de onda no qual ocorre a medida do índice de refração é feita por filtros para 486, 546, 589, 656 e 900 nm.

O refratômetro possui ainda um prisma principal montado em um sistema que pode girar em torno de um eixo horizontal, e uma ocular de focalização para a observação da linha limite entre uma parte clara e outra escura. Para a medição do índice de refração, girou-se o prisma por meio de um botão de acionamento, até conseguir observar a linha limite exatamente no ponto de interseção do retículo na ocular.

Durante o funcionamento do refratômetro, a incidência da radiação produzida pela fonte sobre o prisma aumentou significativamente a sua temperatura. Então, acoplou-se um banho térmico aos terminais do bloco do prisma a fim de manter a temperatura do sistema estável, em torno de 20 °C.

Antes de realizar as medidas, efetuou-se os procedimentos de calibração do

refratômetro usando a peça de calibração de índice de refração 1,6200, corte das amostras em forma de paralelepípedos de dimensões de aproximadamente 40 x 8 x 6 mm, polimento das faces dos paralelepípedos que ficariam voltadas para a fonte de luz e para o prisma; e escolha do melhor líquido de contato para eliminar a camada de ar entre a amostra e o prisma. Nessa escolha, deve-se considerar que o líquido tenha um índice de refração maior que o da amostra. Na maioria dos casos usa-se o alfabromonaftalina com  $n_D = 1.65$ .

No refratômetro de Abbe utilizado para medir o índice de refração das amostras CABYME, a determinação do índice de refração ocorre quando a luz incide rasante sobre a superfície polida da amostra e em seguida é refratada no prisma sobre um ângulo limite, como mostra a Figura 4.8A. Quando a condição de refração com a formação do ângulo limite é satisfeita, observa-se na ocular a linha limite entre o campo claro e o campo escuro, mostrado na Figura 4.8B.

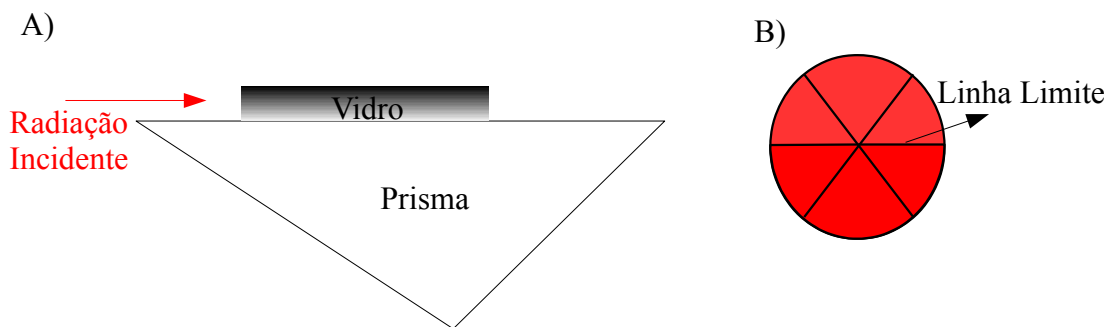


Figura 4.8: A) Incidência rasante da radiação sobre a superfície do vidro e B) Linha limite entre o campo claro e o campo escuro.

Mediu-se o índice de refração dos vidros da série CABYME na temperatura de 20 °C, nos comprimentos de onda 486, 546, 589, 656 e 900 nm. Realizou-se cinco repetições das medidas para cada comprimento de onda e utilizou-se os valores de índice de refração obtidos para calcular um valor médio com precisão no limite de  $\pm 2 \times 10^{-3}$ .

A partir dos valores dos índices de refração, determinou-se outros parâmetros óticos, como: a dispersão ótica média,  $n_F - n_C$ , onde  $n_F$  e  $n_C$  são, respectivamente, os índices de refração nos comprimentos de onda 486 nm e 656 nm; o número de Abbe ( $v$ ) calculado pela Equação 3.7 na qual  $n_D$  é o índice de refração do vidro no comprimento de onda de 589 nm e o denominador é a dispersão ótica média; e por último determinou-se a refração molar empregando-se a Equação 3.8.



### 4.2.6 – Calorimetria por Relaxação Térmica

O calor específico ( $c$ ) da série de vidros CABYME foi medido no calorímetro de relaxação térmica desenvolvido no grupo de GEPP da UEM.

O sistema que compõe o calorímetro possui um reservatório térmico de cobre, no qual está acoplado um substrato de prata através de fios de cobre os quais são responsáveis pela condução térmica entre o reservatório e o substrato, como pode ser verificado na Figura 4.9. A amostra foi fixada ao substrato utilizando-se uma pequena quantidade de pasta térmica.

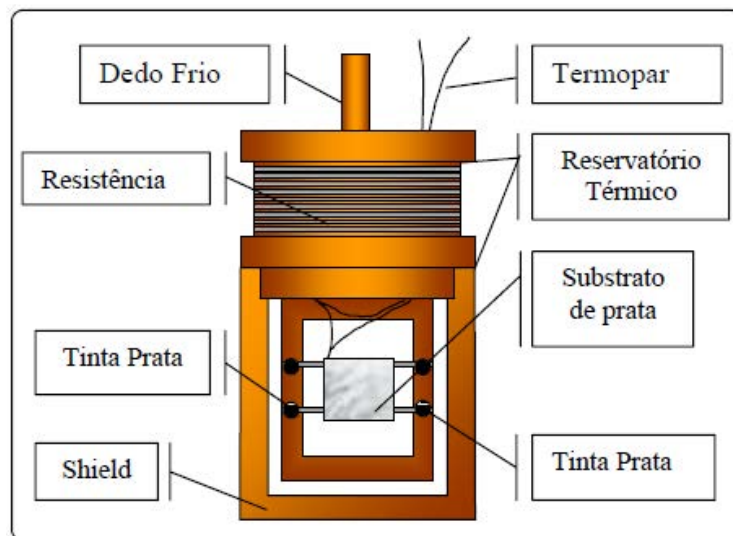


Figura 4.9: Detalhamento do calorímetro de relaxação térmica (Steimacher, 2008).

O isolamento térmico da amostra, do substrato e do sistema de condução de calor foi feito por um “shield” interno. Além disso, todo o sistema que compõe o calorímetro de relaxação térmica foi isolado termicamente do ambiente por um “shild” externo de aço com uma janela ótica que permite a entrada do feixe laser.

O feixe laser em 532 nm produzido por um laser de diodo da Coherent, modelo 31-1050, com potência de saída em aproximadamente 5mW, foi parcialmente absorvido pelo substrato + amostra. A radiação absorvida foi convertida em calor provocando uma diferença de temperatura entre o sistema e o reservatório térmico. A medida dessa diferença de temperatura foi feita por um termopar diferencial, ligado a um nanovoltímetro da marca Keithley, modelo 2182. Os dados adquiridos pelo nanovoltímetro foram transferidos para um microcomputador via interface GPIB. A montagem experimental completa é mostrada na Figura 4.10.

A análise da curva variação da temperatura da amostra em função do tempo ( $\Delta T \times t$ ), medida após a aplicação de um pulso de calor fornece o tempo de relaxação.

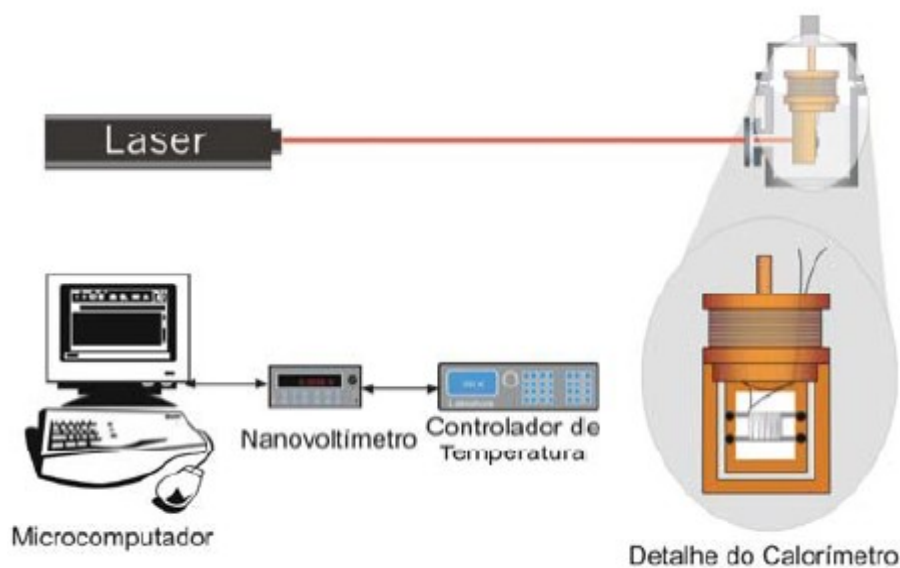


Figura 4.10: Representação esquemática do calorímetro (Steimacher, 2008).

Antes de efetuar as medidas do calor específico das amostras CABYME, mediu-se o calor específico de amostras conhecidas, como o alumínio e a sílica fundida a fim de certificar a calibração do calorímetro de relaxação térmica. Também realizou-se as medidas em diferentes temperaturas de ambiente observando dessa forma pequenas variações nos valores do calor específico.

Mais informação sobre o sistema de aquisição dos valores de calor específico que serão apresentados nesse trabalho pode ser encontrada na referência (Steimacher, 2008).

#### 4.2.7 – Lente Térmica

O arranjo experimental de Lente Térmica utilizado nas medidas das propriedades termo-ópticas dos vidros CABYME pertence ao Laboratório de Ciências da UENF.

A montagem tem como fonte excitação um laser de  $\text{Ar}^+$  (marca Coherent) operando em 488 nm e como laser de prova um laser de He-Ne (marca Oriel Instruments) operando em 632,8 nm com potência de aproximadamente 13 mW.

O feixe laser de excitação é focalizado por duas lentes convergentes,  $L_1$  e  $L_2$  ( $f = 10$  cm), de forma que o feixe se mantém colimado. Entre essas lentes é posicionado um obturador (chopper) para controlar o tempo de exposição do feixe de excitação, que é definido de acordo com o tempo de resposta da amostra. O feixe em seguida é desviado por mais dois espelhos ( $E_1$  e  $E_2$ ) até uma terceira lente convergente ( $L_3$ ) de  $f = 17,5$  cm e incide na amostra, conforme mostra a Figura 4.11.

O suporte dessa lente permite um arranjo que um ajuste fino seja feito na direção vertical e horizontal à direção de propagação do feixe a fim de maximizar o sinal de LT. O feixe de excitação, após passar pela amostra incide no detector  $D_1$  cujo sinal é utilizado para disparar o osciloscópio digital.

O feixe laser de He-Ne é focalizado pela lente convergente  $L_4$  de foco 20 cm, maior do que a da lente do feixe de excitação, garantindo que as suas posições focais fiquem descasadas. O alinhamento é feito de maneira que o laser de He-Ne cruze na cintura do feixe laser do laser de excitação, posição em que se encontra a amostra, com um ângulo de aproximadamente 1,5 graus (Lima, 1999).

Após passar pela amostra, o feixe de He-Ne percorre um caminho de aproximadamente 2 m antes de chegar no detector  $D_2$ , garantindo assim que apenas o centro do feixe do laser seja detectado num campo distante. Por isso, mais três espelhos são utilizados para desviar o feixe:  $E_4$ ,  $E_5$  e  $E_6$ . O sinal é armazenado por um osciloscópio, conectado a um computador onde é feita a aquisição e a análise dos dados. A utilização de filtros na frente do detector  $D_2$  é necessária para eliminar sinais indesejáveis do laser de excitação.

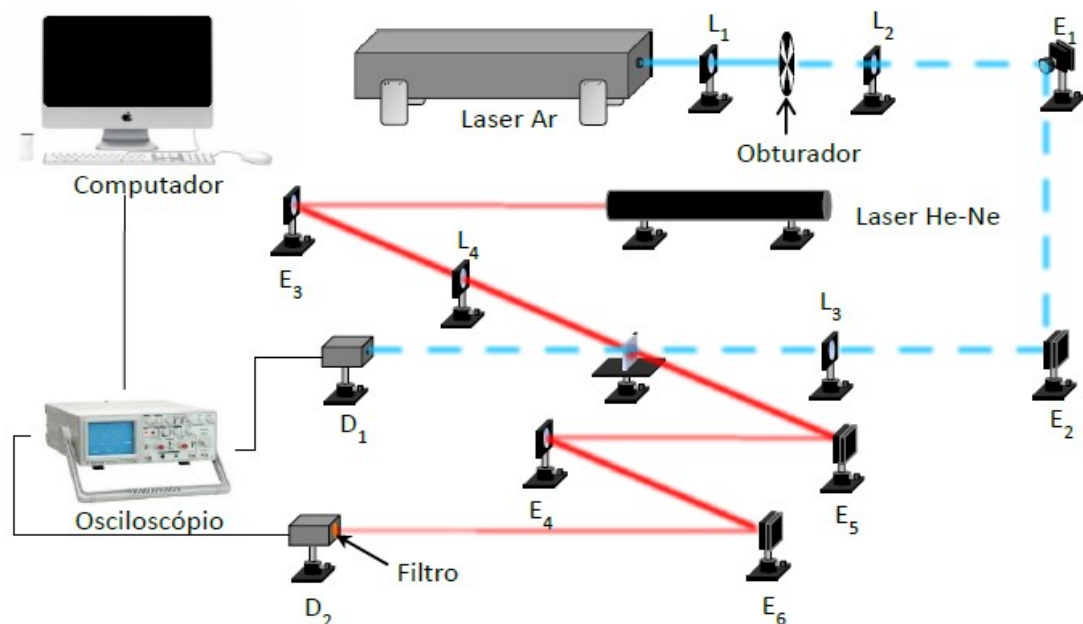


Figura 4.11: Arranjo experimental de LT na configuração de feixe duplo no modo descasado (Coutinho, 2012).

Na Tabela 4.7 estão listados os parâmetros geométricos dos feixes de prova e de

excitação determinados a partir das medidas de suas cinturas. Utilizou-se tais parâmetros para efetuar as medidas de LT dos vidros CABYME.

Tabela 4.7: Valores dos parâmetros geométricos dos feixes de prova e de excitação utilizados nas medidas de LT.

| Lasers                             | Prova | Excitação |
|------------------------------------|-------|-----------|
| $\lambda(\text{nm})$               | 632,8 | 488       |
| $Z_c (\text{cm})$                  | 5,75  | 0,56      |
| $\omega_{0p} (10^{-3} \text{ cm})$ | 10,74 | -         |
| $\omega_p (10^{-3} \text{ cm})$    | 22,02 | -         |
| $\omega_e (10^{-3} \text{ cm})$    | -     | 3,76      |
| V                                  | 1,79  | 1,79      |
| m                                  | -     | 31,49     |

#### 4.2.8 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os espectros de RPE dessa tese foram medidos no espectrômetro da marca Bruker, modelo ELEX SYS, operando na banda X de frequência (9,5 GHz) que encontra-se instalado no Laboratório de Ciências Físicas da UENF.

Para aquisição dos espectros de RPE, as amostras, em pó, foram colocadas em tubos de quartzo e estes inseridos no interior da cavidade ressonante. Mantendo-se a frequência da microonda fixa em 9,5 Ghz, realizou-se uma varredura da intensidade do campo magnético (B) na faixa compreendida entre 0 e 10000 Gauss.

#### 4.2.9 – Transmitância Ótica

As medidas de transmitância ótica foram realizadas no espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Lambda 1050, operando no modo de transmitância, programado para medir no intervalo de comprimento de onda compreendido entre 200 – 2000 nm, UV-VIS-IR. Este Equipamento utiliza como fonte duas lâmpadas: uma de deutério e outra de tungstênio. No modo de transmitância, o equipamento trabalha com três detectores: uma fotomultiplicadora, um detector PbS e um detector InGaS.

#### 4.2.10 – Espectroscopia de Absorção Fotoacústica

As medidas de absorção fotoacústica dos vidros e fósforos estudados nessa tese foram realizadas na montagem experimental de Espectroscopia Fotoacústica do Laboratório de

Ciências Físicas da UENF composta por uma lâmpada policromática de xenônio da Oriel, um monocromador da Oriel, modelo 7750, um chopper SR540, uma célula fotoacústica convencional da MTEC com um microfone em uma de suas paredes, um amplificador lock-in, SR 830 e um computador para a aquisição dos espectros de absorção fotoacústica, como mostra a Figura 4.12.

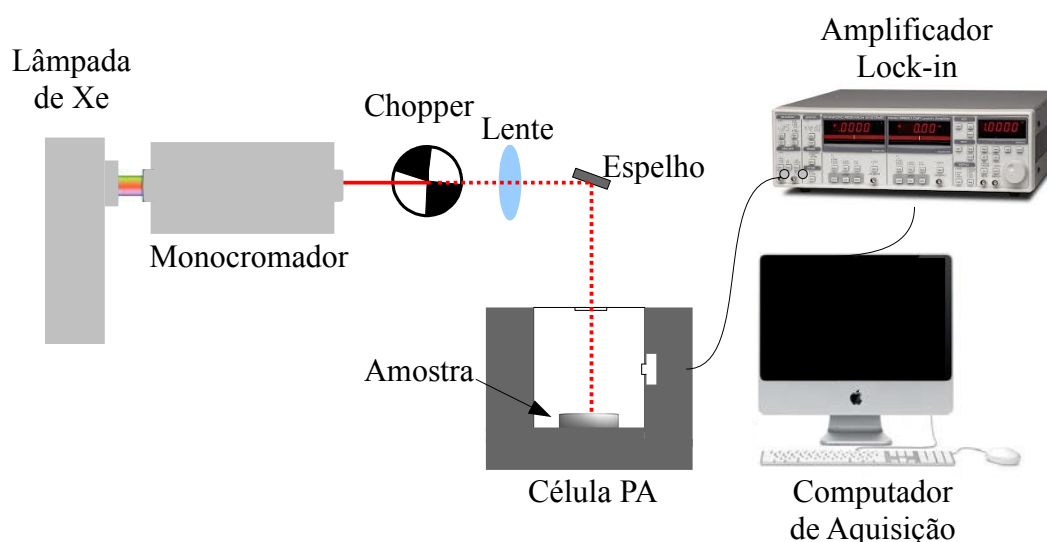


Figura 4.12: Montagem Experimental de Espectroscopia Fotoacústica.

Os espectros de absorção foram medidos na faixa 250–750 nm de comprimentos de onda da radiação monocromática. Para isso, o monocromador fez a seleção dos comprimentos de onda da radiação policromática produzida pela lâmpada de xenônio operando na potência de 750 W. O chopper funcionando na frequência de 18 Hz teve a função de modular mecanicamente o feixe monocromático. Utilizou-se um filtro para eliminar os efeitos de ordem mais alta.

A radiação modulada atravessou a janela de vidro da célula fotoacústica, incidiu na superfície da amostra e foi absorvida pela mesma produzindo o efeito fotoacústica detectado pelo microfone. Ligou-se a saída do microfone ao amplificador lock-in que por sua vez estava conectado a um computador, onde a amplitude e fase do sinal PA foram gravados em função do comprimento de onda.

Como a fonte de radiação, ou seja, a lâmpada de xenônio não emite igualmente em todos os comprimentos de onda, fez-se necessário normalizar o espectro de absorção medido para as amostras pelo espectro de emissão da lâmpada. Essa normalização elimina dos espectros de absorção das amostras as variações espectrais da lâmpada.

Neste trabalho, utilizou-se o espectro de absorção do carvão mostrado na Figura 4.13 para normalizar os espectros de absorção das amostras. O espectro do carvão tanto pode ser usado para verificar a emissão da lâmpada quanto para verificar a calibração da montagem experimental.

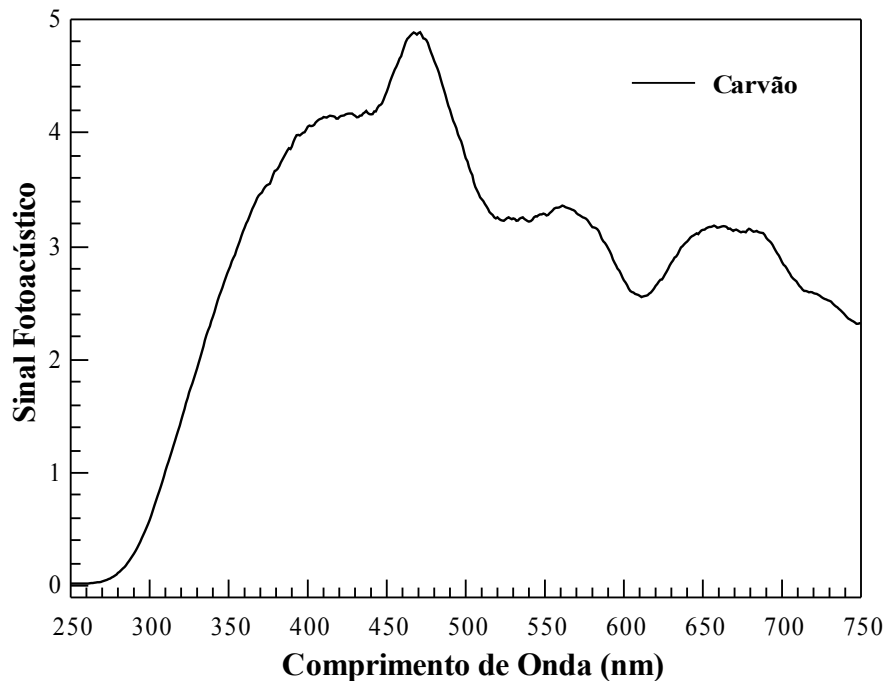


Figura 4.13: Espectro de absorção do carvão.

#### 4.2.11 – Espectroscopia de Fotoluminescência

As medidas de Espectroscopia de Fotoluminescência dos vidros e fósforos do sistema bário-aluminato de cálcio foram realizadas no Laboratório de Luminescência da Universidade Estadual de Maringá (UEM) –PR.

A montagem experimental utilizada tinha um laser de Argônio da marca Coherent Innova 90C, um filtro 355 nm, um espelho, um chopper, um porta amostra, uma fibra óptica, um filtro de 400 nm, um monocromador da Newport (modelo 77780, o monocromador com grades para faixa de 200-20000 nm) uma fotomultiplicadora da Newport, ( modelo 77348- que trabalha na faixa 160-900nm) em 800 V, um lock-in (lock-in da Stanford Research Systems, modelo SR830) e um computador, dispostos como mostra a Figura 4.14.

O laser de argônio emitindo no comprimento de onda de 355 nm e modulado por um chopper funcionando numa frequência de 35Hz foi usado como fonte de excitação. O filtro de 355 nm teve a função de bloquear os comprimentos de onda resultantes da fluorescência do

tubo do laser.

A disposição do laser em relação aos demais componentes da montagem experimental, tornou necessária a utilização de um espelho para desviar o feixe de excitação em direção a amostra fixa no porta-amostra. Ao incidir na amostra, o feixe foi parcialmente absorvido por ela, excitando dessa forma seus íons ativos.

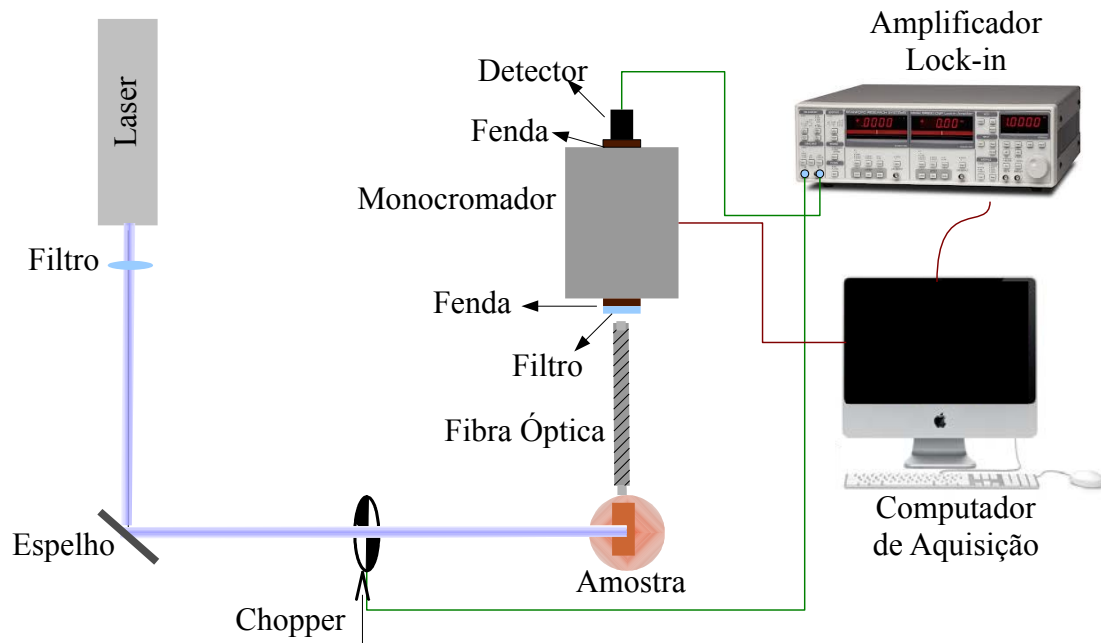


Figura 4.14: Montagem experimental da Espectroscopia de Fotoluminescência.

Utilizou-se o conjunto fibra óptica e monocromador para realizar a detecção da emissão dos íons ativos. Em seguida, um amplificador lock-in realizou a amplificação do sinal que foi apresentada na tela do computador de aquisição na forma do espectro de intensidade em função do comprimento de onda da emissão.

Na entrada do monocromador colocou-se um filtro “long pass color” de 400 nm para transmitir os comprimentos de onda maiores que 400 nm e eliminar os harmônicos das linhas de emissão do laser, e em sua saída colocou-se uma fotomultiplicadora para converter o fóton em sinal elétrico. Além disso, a abertura das fendas de entrada e de saída do mesmo foram mantidas em 250  $\mu\text{m}$ , não fornecendo sinais saturados.

## CAPÍTULO 5

### 5 - Resultados e discussões

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na investigação das propriedades dos vidros bário-aluminato de cálcio base (CABYM) e dos vidros dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (CABYME), fundidos em atmosfera ar e vácuo. Também serão apresentados os resultados do estudo do fósforo preparado por sol-gel tipo Pechini.

#### 5.1 – Difração de Raios X

Na Figura 5.1 apresentamos o difratograma de raios X medido para o vidro bário-aluminato de cálcio base (CABYM), fundido em atmosfera ar. Na faixa de  $2\theta$  medido,  $10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ , observa-se um halo, centrado em  $2\theta = 30^\circ$ , que evidencia a natureza vítrea da amostra. A ausência de picos de cristalização referentes a presença de fases cristalinas na matriz vítrea do vidro CABYM indica que suas condições de preparo foram eficientes para garantir que o mesmo não apresentasse indícios de cristalização.

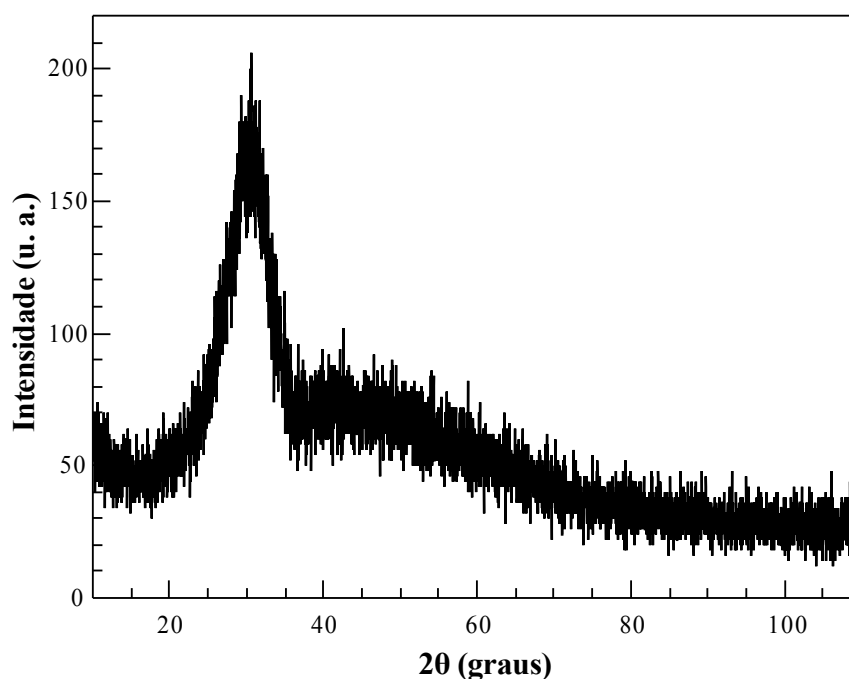


Figura 5.1: Difratograma de raios X do vidro bário-aluminato de cálcio base (CABYM).

Na Figura 5.2 pode-se acompanhar as alterações estruturais do fósforo preparado por sol-gel que foi calcinado em diferentes temperaturas. Nota-se que o fósforo não tratado



termicamente apresenta um difratograma típico de materiais não cristalinos com um halo centrado aproximadamente em  $20^\circ$  e outro halo centrado em aproximadamente  $40,5^\circ$ .

O difratograma medido para o fósforo calcinado à  $750^\circ\text{C}$  apresenta picos de cristalização sobrepostos ao halo característico do materiais não cristalinos. Isso também é observado no difratograma medido para o fósforo calcinado à  $850^\circ\text{C}$ . Vale lembrar que a temperatura de transição vítrea dos vidros aluminato de cálcio (LSCAS) é em torno de  $800^\circ\text{C}$  (Sampaio *et al.*; 2001).

Verifica-se que o aumento de  $100^\circ\text{C}$  na temperatura de calcinação é suficiente para causar uma mudança estrutural de modo que alguns picos de baixa intensidade desaparecem e outros picos surgem, enquanto os picos das fases que permanecem apresentam um aumento de intensidade e uma redução de sua largura.

O fósforo calcinado à  $1000^\circ\text{C}$  por 12h apresenta as mesmas fases cristalinas com diferentes intensidades. No entanto, alguns picos de difração que aparecem no difratograma do fósforo calcinado à  $850^\circ\text{C}$  não são observados nos difratogramas dos fósforos calcinados à  $1000^\circ\text{C}$  indicando que as condições de temperatura e duração do tratamento térmico não foram adequadas para a estabilização das fases cristalinas.

Além disso, nota-se que os picos que permanecem nos difratogramas dos diferentes fósforos apresentam um aumento da intensidade causado pelo aumento de temperatura de calcinação, bem como, pela sua duração que está associado ao crescimento das respectivas fases cristalinas, como ocorre para o fósforo calcinado à  $1000^\circ\text{C}$  por 12h que apresenta picos de difração mais intensos que o fósforo calcinado à  $850^\circ\text{C}$  por 12h.

Além de observar a gradual transformação estrutural do fósforo não cristalino em cristalino a partir da evolução da transformação do halo em picos cristalinos e do aumento da intensidade desses picos, nota-se que com o tratamento térmico o halo se desloca para região de maiores valores de  $2\theta$ , como pode-se observar na Figura 5.2. Também pode-se verificar que os picos de difração se deslocam para maiores valores de  $2\theta$ . Estes deslocamentos sugerem uma mudança na composição atômica das fases não cristalinas e cristalinas dos fósforos durante as calcinações.

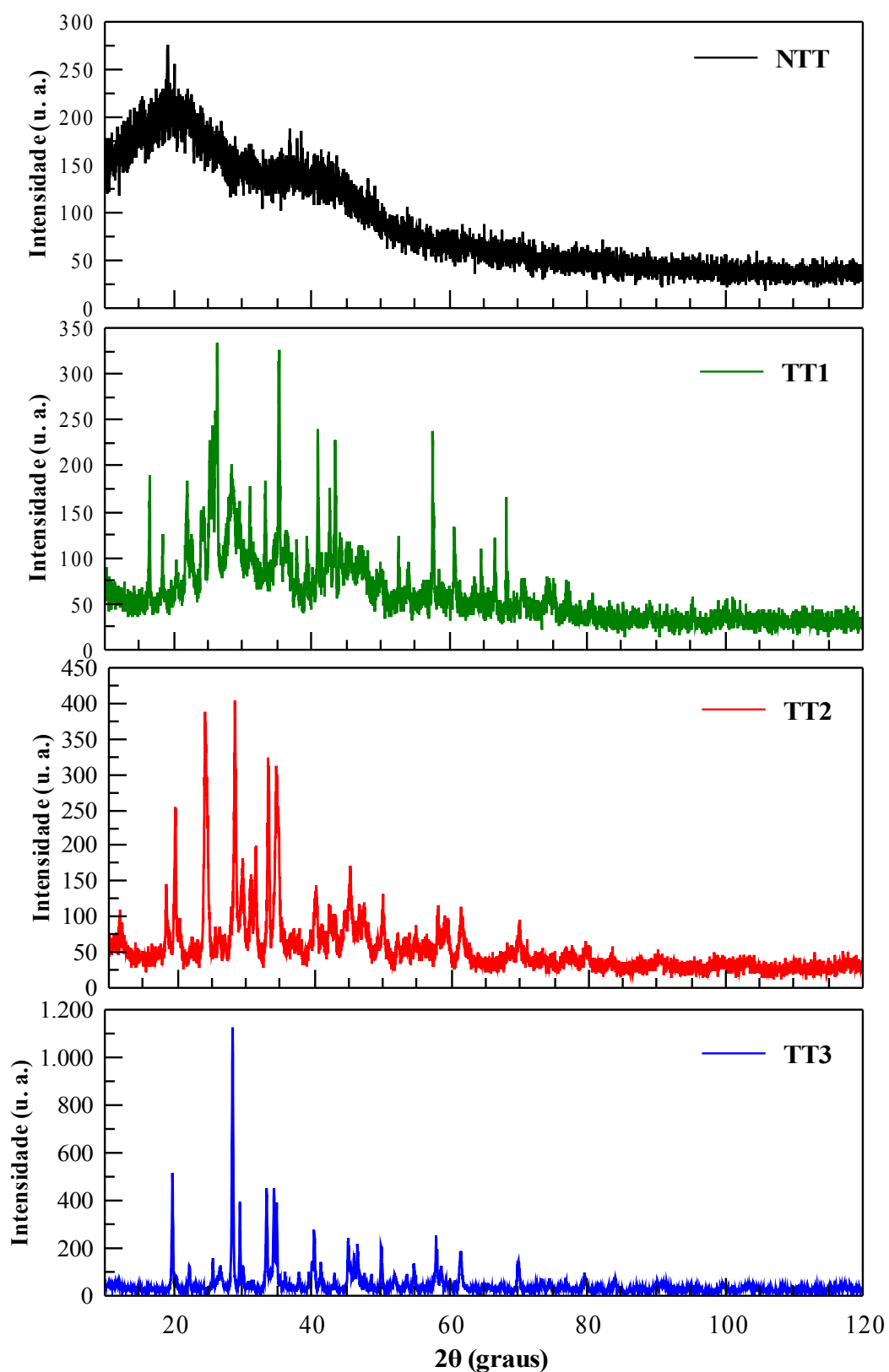


Figura 5.2: Evolução da formação de fases cristalinas no fósforo CABYME<sub>2,5</sub> preparado pelo método sol-gel: não tratado termicamente (NTT), calcinado à 750 °C por 12h (TT1), calcinado à 850 °C por 12h (TT2) e calcinado à 1000 °C por 12h (TT3).

## 5.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Figura 5.3 mostra as curvas de DTA medidas para os vidros da série CABYME. Uma análise qualitativa dessas curvas indica que suas características mais expressivas são dois picos exotérmicos e dois picos endotérmicos. A curva de DTA do vidro CABYME4 apresenta além desses picos um terceiro pico endotérmico. Os picos exotérmicos, picos de cristalização, indicam que ocorreu a formação de duas fases cristalinas e os picos endotérmicos referem-se a fusão dessas fases.

A partir dos valores das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_x$ ),  $T_x - T_g$ , e da temperatura de fusão ( $T_F$ ) obtidos das curvas de DTA e listados na Tabela 5.1 pode-se analisar termicamente as transformações físicas e químicas no vidro em função de sua composição e da temperatura de aquecimento.

Para a série CABYME, os valores de  $T_g$  estão compreendidos entre 748 – 734 °C, os valores de  $T_x$  estão compreendidos entre 748 – 734 °C e os valores de  $T_F$  estão entre 1190 – 1189 °C, sendo os extremos dessas faixas de temperaturas referentes ao vidro base (CABYM) e ao vidro dopado com 4% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , respectivamente.

Esses resultados indicam que o óxido  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ao ser incorporado na composição do vidro CABYM induz uma redução dos valores das temperaturas em que ocorrem os eventos térmicos. Também observa-se que o aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  na matriz vítrea desloca os valores de  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_F$  para menores valores de temperatura.

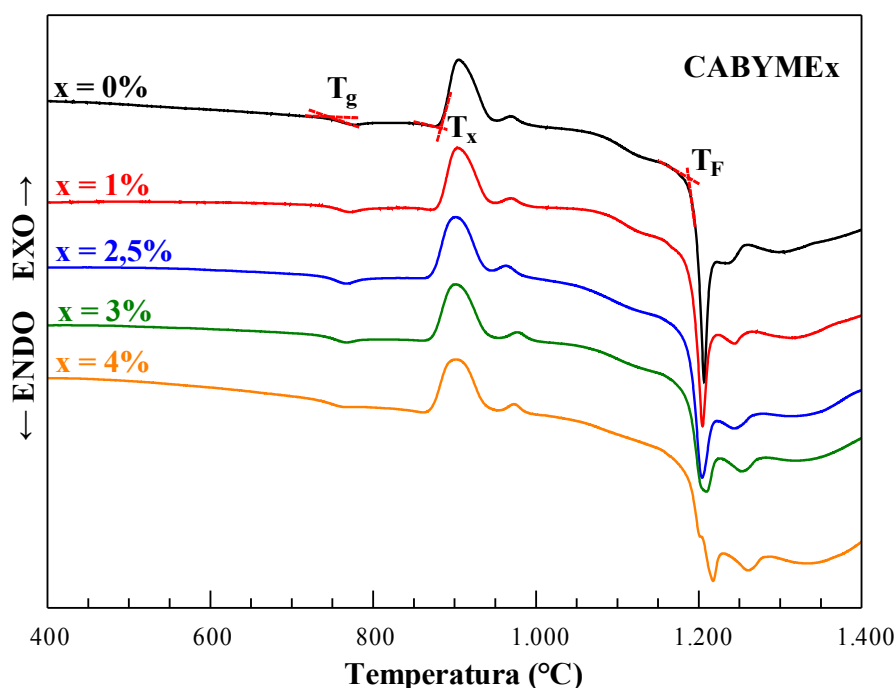


Figura 5.3: Curvas de DTA medidas para os vidros da série CABYME.

Tabela 5.1: Valores das temperaturas características obtidas das curvas de DTA medidas para os vidros CABYME.

| Vidro     | $T_g$<br>(°C) | $T_x$<br>(°C) | $T_x - T_g$<br>(°C) | $T_F$ (°C) |
|-----------|---------------|---------------|---------------------|------------|
| CABYM     | 748           | 880           | 132                 | 1190       |
| CABYME1   | 745           | 877           | 132                 | 1186       |
| CABYME2,5 | 740           | 870           | 130                 | 1185       |
| CABYME3   | 737           | 869           | 132                 | 1182       |
| CABYME4   | 734           | 869           | 135                 | 1189       |

Os valores de  $T_g$  obtidos para os vidros bário-aluminato de cálcio com a composição 34 CaO - 31,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 17 BaO - 6 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3 MgO - 4 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - x Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 1, 2,5, 3 e 4) são menores que os valores encontrados para os vidros aluminato de cálcio com pouca sílica (LSCAS), ~ 800 °C (Sampaio *et al.*, 2001), para os vidros aluminosilicato de cálcio (CAS), ~ 802 °C (Steinacher *et al.*, 2006), e para os vidros soda lime ~ 510 °C (Sampaio *et al.*, 1999). No entanto, são maiores que os valores de  $T_g$  reportados para os vidros ZBLAN, ~ 253 °C (Sampaio *et al.*, 1999), borato de cálcio, ~ 640 °C (Rojas *et al.*, 2006) e teluretos, ~ 380 °C (Chilce *et al.*, 2006).

A causa da redução das temperaturas de ocorrência dos eventos térmicos no vidro CABYME pode ser atribuída a substituição do SiO<sub>2</sub> pelo BaO, cuja fusão ocorre em aproximadamente 727 °C. Logo, o BaO reduz o eutético da composição dos vidros CABYME viabilizando a preparação dos vidros do sistema bário-aluminato de cálcio com baixo ponto de fusão.

Em termos estruturais, pode-se dizer que nos vidros da série CABYME ocorre a formação de ligações menos intensas que nos vidros de composição LSCAS, dessa forma a redução dos valores das temperaturas  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_F$ . Além disso, possivelmente os vidros da série CABYME apresentam um número de oxigênios não ligados maior que os vidros LSCAS. Os vidros com maior número de oxigênios não ligados apresentam também uma redução das temperaturas  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_F$ .

Quando analisa-se apenas o valor de  $T_x$ , nota-se que a adição de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também diminui o valor desse parâmetro térmico. Uma redução de  $T_x$  indica uma diminuição da estabilidade térmica do vidro, ou seja, uma maior facilidade de devitrificá-lo.

Utilizando-se os valores de  $T_x$  e  $T_g$  pode-se avaliar a composição do vidro quanto a sua habilidade de formação de vidro. Isto, se refere a facilidade com que o fundido pode ser resfriado de modo a formar o vidro sem ocorrer cristalização.

A estabilidade térmica do vidro é determinada pelo intervalo de temperatura compreendido entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura em que a estrutura do vidro começa a ter mobilidade, ou seja,  $T_x - T_g$ . Já habilidade de formação vítrea é avaliada a partir do parâmetro de Hrübý, H, dado por:

$$H = \frac{T_x - T_g}{T_F - T_x} \quad (5.1)$$

Sabe-se que um pequeno intervalo  $T_x - T_g$  indica que o vidro apresenta unidades estruturais com alta tendência a cristalização. Quando o intervalo  $T_F - T_x$  é pequeno, a fase cristalina formada em  $T_x$  possui um ponto de fusão relativamente baixa, em outras palavras isso quer dizer que o fundido tem uma temperatura de solidificação relativamente baixa, favorecendo assim a formação do vidro.

Tanto o parâmetro de habilidade de formação do vidro quanto o parâmetro de estabilidade térmica do vidro são importantes para as aplicações tecnológicas do vidro. Embora tenham características em comum, esses parâmetros são independentes.

A Tabela 5.2 lista os intervalos de temperatura  $T_x - T_g$  e  $T_F - T_x$  e o parâmetro de Hrübý determinados para os vidros da série CABYME a partir dos valores de  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_F$  apresentados na Tabela 5.1.

Nota-se que os vidros da série CABYME apresentam um intervalo de temperatura de  $(132,7 \pm 2,0)$  °C associado a sua estabilidade térmica e um parâmetro Hrübý referente a sua habilidade de formação de vidro igual a  $0,43 \pm 0,01$ . Um valor de  $H = 0,5$  indica que vidro é preparado facilmente. Nos casos em que  $H \approx 0,1$ , os vidros são considerados de difícil preparação, requerendo rigorosas condições de preparo e  $H \geq 1$  indica que o vidro apresenta estrutura polimérica.

Tabela 5.2: Intervalos  $T_x - T_g$  e  $T_F - T_x$  e o parâmetro de Hrübý para os vidros da série CABYME.

| Vidro                        | $T_x - T_g$ (°C) | $T_F - T_x$ (°C) | H    |
|------------------------------|------------------|------------------|------|
| Base                         | 132              | 310              | 0,43 |
| 1% $\text{Eu}_2\text{O}_3$   | 132              | 309              | 0,43 |
| 2,5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ | 130              | 315              | 0,41 |
| 3% $\text{Eu}_2\text{O}_3$   | 131              | 314              | 0,42 |
| 4% $\text{Eu}_2\text{O}_3$   | 135              | 320              | 0,42 |

### 5.3 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Nas Figuras 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7 são mostrados os espectros de FTIR, medidos no modo absorbância, respectivamente, para a série de vidros bário-aluminato de cálcio base (série CABYM); para a série de vidros bário-aluminato de cálcio dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (série CABYME) fundida em atmosfera ar; para o vidro CABYME2,5 fundido a vácuo; e para os fósforos CABYME2,5 sintetizados pelo processo sol - gel.

Nos espectros dos vidros das séries CABYM e CABYME e do vidro CABYME2,5V observa-se três largas bandas centradas, em aproximadamente, 426, 770 e em  $1257\text{ cm}^{-1}$ . Não sendo observado o deslocamento dessas bandas para regiões de menores ou maiores números de onda que pudesse ser causado pela composição do vidro base, pelo aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  na rede vítrea ou pelo método de fusão.

Nas análises de espectros de FTIR, sabe-se que os modos vibracionais que aparecem na região compreendida entre  $400 - 900\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos às vibrações de ligações do tipo metal-oxigênio (Singh *et al.*, 2010). Desse modo, as bandas que aparecem centradas, em aproximadamente em 426 e  $770\text{ cm}^{-1}$  derivam das vibrações de estiramento das ligações Al-O nas unidades estruturais  $\text{AlO}_4$  (Bengisu *et al.*, 2006).

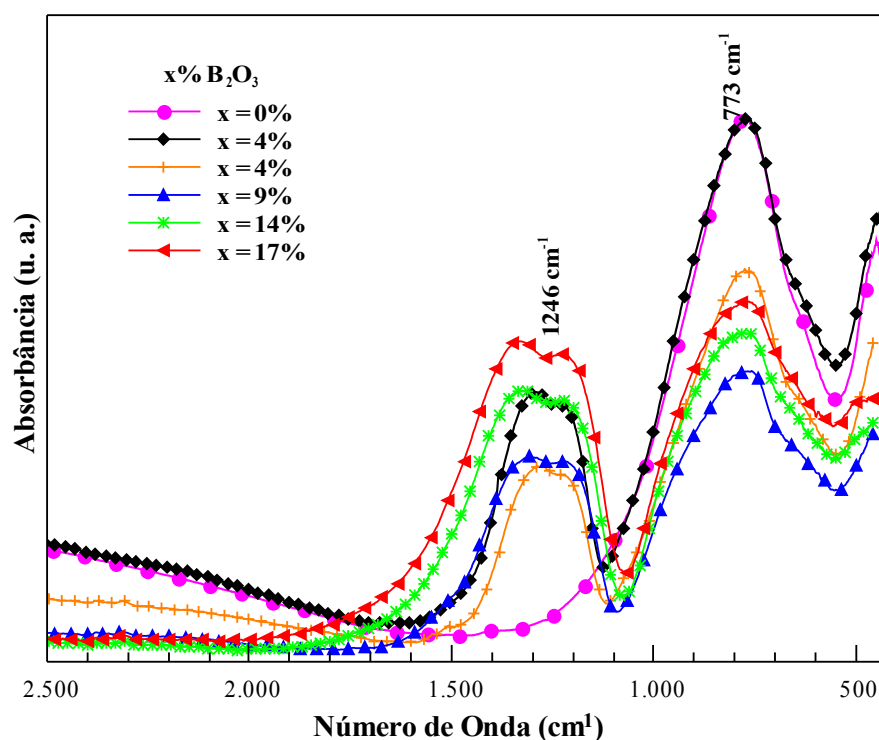


Figura 5.4: Espectro de FTIR dos vidros da série CABYM traçados em função do percentual, em massa, de  $\text{B}_2\text{O}_3$  na composição do vidro base.

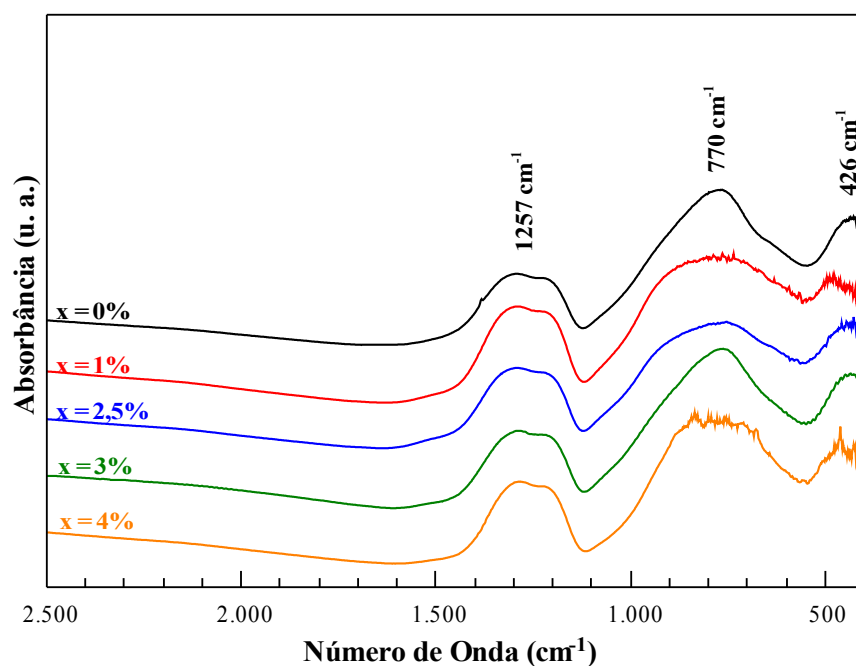


Figura 5.5: Espectros de FTIR dos vidros da série CABYME<sub>x</sub> (x = 0; 1; 2,5; 3 e 4). Os espectros foram deslocados verticalmente para sua melhor visualização.

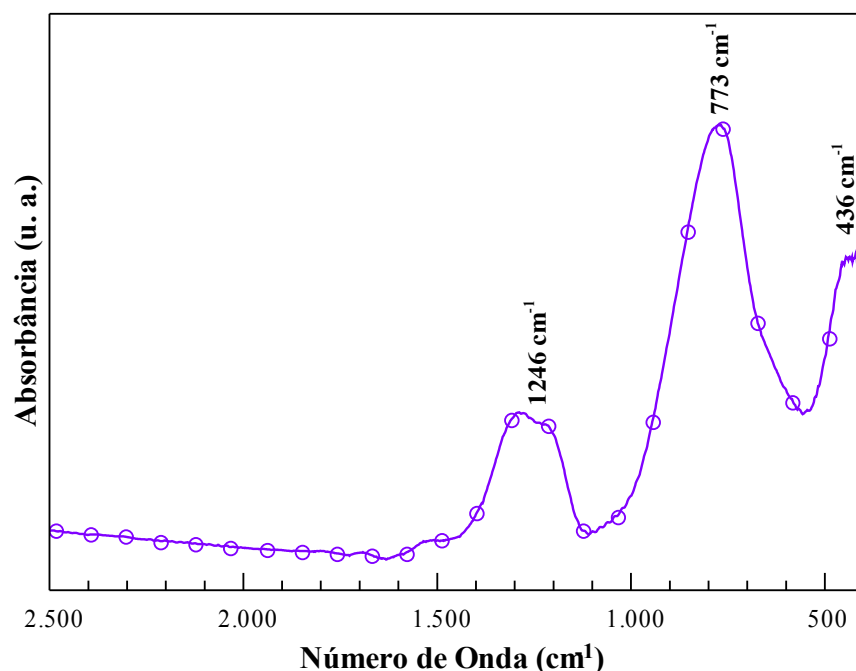


Figura 5.6: Espectro de absorvância do vidro CABYME<sub>2.5V</sub>, fundido em atmosfera vácuo.

A larga banda presente na região compreendida entre 1125 – 1445  $\text{cm}^{-1}$  e centrada, em  $\sim 1257 \text{ cm}^{-1}$  deriva das vibrações de estiramento das ligações B-O nas unidades  $\text{BO}_3$  trigonais. As bandas que aparecem nessa região podem também ser associadas a vibrações dos grupos

piroboratos contendo as unidades  $\text{BO}_3$  (Rojas *et al.*, 2006; Jiao *et al.*, 2013).

Na Figura 5.4, nota-se que a intensidade da banda centrada em  $1257 \text{ cm}^{-1}$  está diretamente associada com o teor do formador de rede  $\text{B}_2\text{O}_3$  na composição do vidro. Sendo mais intensa na curva de absorbância do vidro com 17% de  $\text{B}_2\text{O}_3$  e menos intensa nas curvas de absorção dos vidros com 4% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Os dois vidros CABYM com 4% de  $\text{B}_2\text{O}_3$  diferem por possuir (curva preta) ou não  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (curva laranja) na composição.

A semelhança observada entre as curvas de absorbância dos vidros fundidos em atmosfera ar e o vidro fundido em atmosfera vácuo indica que no processo de formação do vidro bário-aluminato de cálcio os átomos Al e B se ligam aos átomos de O formando preferencialmente as unidades estruturais  $\text{AlO}_4$  e  $\text{BO}_3$ , que constituem a rede vítrea independentemente do tipo de fusão.

Na Figura 5.7 temos os espectros de FTIR medidos para o fósforo CABYME2,5 sintetizado pelo método de sol - gel não tratado termicamente (NTT), calcinado a  $750 \text{ °C}$  por 12h (TT1), calcinado a  $850 \text{ °C}$  por 12h (TT2) e calcinado a  $1000 \text{ °C}$  por 12h (TT3).

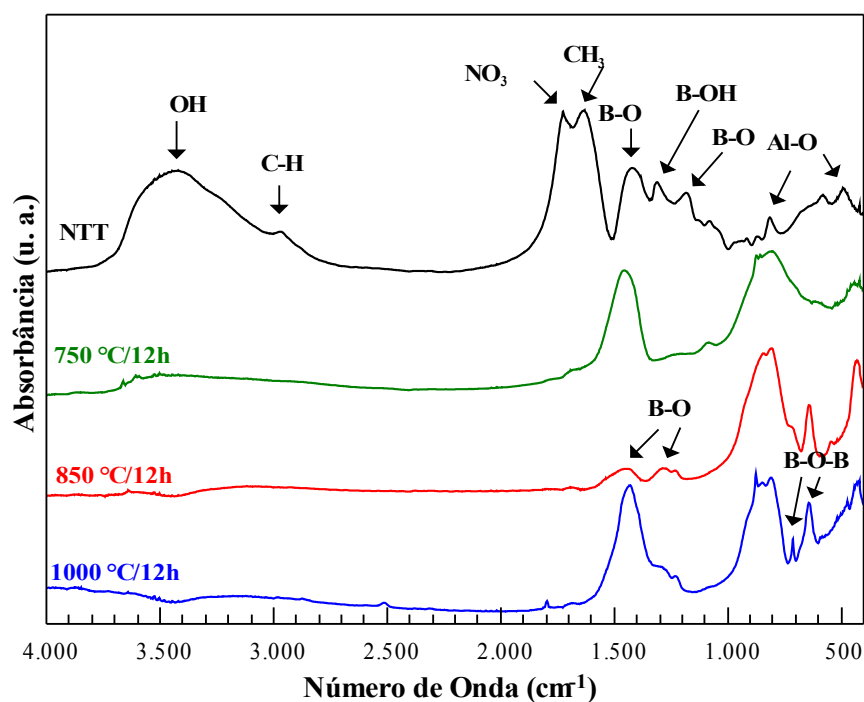


Figura 5.7: Espectros de Absorbância (FTIR), deslocados verticalmente para melhor visualização, do fósforo CABYME2,5 preparado pelo método de sol-gel.

O espectro do fósforo não tratado termicamente apresenta as bandas de absorção centradas em:  $3426, 2963, 1725, 1631, 1418, 1312, 1182, 850$  e  $580 \text{ cm}^{-1}$ . A larga banda de



absorção centrada em  $3426\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações de estiramento simétrico do radical -OH e a banda centrada em  $2963\text{ cm}^{-1}$  é atribuída da vibração de estiramento da ligação C-H em grupos  $-\text{CH}_2$  ou  $-\text{CH}_3$  (Barros *et al.*, 2006).

A banda de absorção em  $1725\text{ cm}^{-1}$  é devido ao grupo  $\text{NO}_3^-$  proveniente ácido nítrico e do nitrato de alumínio usados na preparação do fósforo e a absorção em  $1631\text{ cm}^{-1}$  é devido ao grupo  $\text{CH}_3$ . As bandas localizadas na região compreendida entre  $1511$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibrações estiramento das ligações B-O nas unidades  $\text{BO}_3$  e  $\text{BO}_4$  e às vibrações nas ligações B-OH (Barros *et al.*, 2006; Rojas *et al.*, 2006; Ardellean e Pascuta, 2004; Mondal e Banthia, 2005 ).

As bandas que aparecem na faixa  $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  são devido às vibrações de estiramento simétrico das ligações Al-O dos átomos de Al tetraedricamente coordenados (MCMillan *et al.*, 1982; MCMillan e Pirou, 1983; Founder e Mitchell, 1998).

A ausência das bandas de absorção radical -OH e dos grupos  $\text{NO}_3$  e  $\text{CH}_3$  nos espectros de FTIR dos fósforos calcinados indica que as condições de tratamento térmico foram eficientes para remover a água e parte da matéria orgânica.

As bandas que observa-se nos espectros dos fósforos calcinados, localizadas na região entre  $1600$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações das ligações B-O nas unidades  $\text{BO}_3$  e  $\text{BO}_4$  e os picos de absorção centrados em  $707$  e  $634\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos às vibrações de torção das ligações B-O-B nas unidades  $\text{BO}_3$  . As bandas em  $827$  e  $424\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de estiramento das ligações Al-O (Rojas *et al.*, 2006; Jiao *et al.*, 2013).

## 5.4 – Densidade ( $\rho$ )

As densidades dos vidros da série bário-aluminato de cálcio base (CABYM) em função do percentual de BaO são mostradas na Figura 5.8. Observa-se que a substituição de  $\text{B}_2\text{O}_3$  de massa molar 69,6 pelo BaO de massa molar 153,3 causa um aumento linear dos valores da densidade em até 17%. Para o vidro CABYM6 (23% de BaO), a densidade encontrada diminui devido à substituição dos 6% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  de massa molar 225,8 pelo BaO de massa molar menor.

Além de alterar a densidade dos vidros da série CABYM, a substituição de  $\text{B}_2\text{O}_3$  por BaO causa uma redução dos valores da massa molar do vidro ( $W_g$ ) e do volume molar do vidro ( $V_M = W_g/\rho$ ) e uma tendência de aumento do volume molar de oxigênios ( $V_{lg} = V_M/n_o$ ), conforme podemos observar na Tabela 5.3, na qual estão listados os valores de densidade, a razão molar entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e CaO ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ), o número médio de cátions ( $n_M$ ) e o número

médio de oxigênios ( $n_0$ ) determinados para esses vidros.

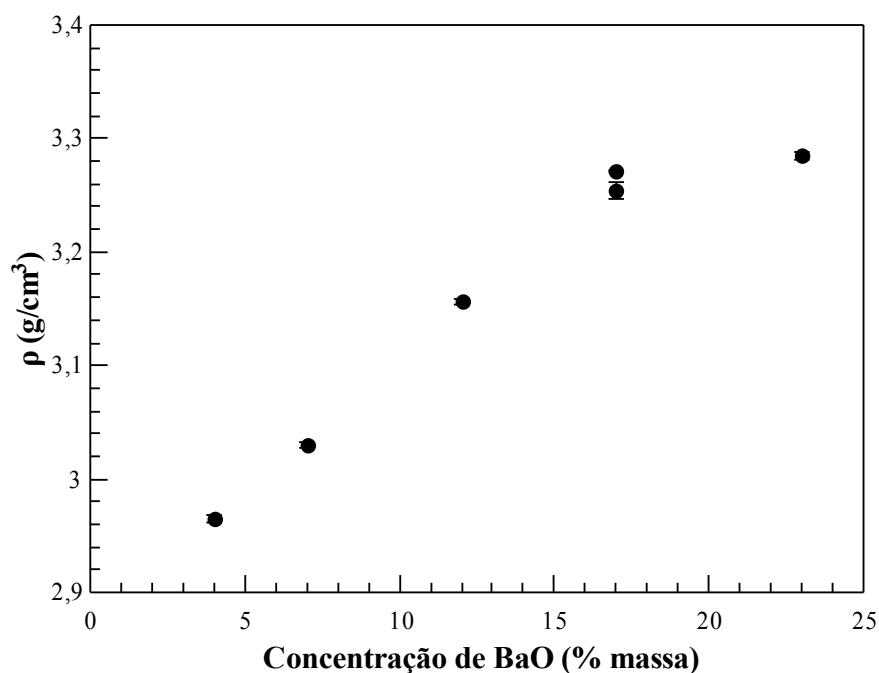


Figura 5.8: Comportamento da densidade dos vidros CABYM em função do percentual de BaO.

Tabela 5.3: Propriedades físicas da série de vidros bário-aluminato de cálcio base (CABYM).

| Vidro  | % massa BaO | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaO | $n_M$ | $n_0$ | W <sub>g</sub> (g/mol) | V <sub>M</sub> (cm <sup>3</sup> /mol) | V <sub>1g</sub> (cm <sup>3</sup> /mol) |
|--------|-------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------|-------|------------------------|---------------------------------------|--|
| CABYM1 | 4           | 2,97                        | 0,58                                | 1,469 | 1,938 | 75,18                  | 25,36                                 | 13,08                                  |
| CABYM2 | 7           | 3,03                        | 0,582                               | 1,444 | 1,89  | 76,45                  | 25,23                                 | 13,36                                  |
| CABYM3 | 12          | 3,16                        | 0,586                               | 1,4   | 1,8   | 78,76                  | 24,96                                 | 13,87                                  |
| CABYM4 | 17          | 3,26                        | 0,582                               | 1,362 | 1,721 | 81,61                  | 25,07                                 | 14,57                                  |
| CABYM5 | 17          | 3,27                        | 0,650                               | 1,35  | 1,69  | 82,45                  | 25,21                                 | 14,92                                  |
| CABYM6 | 23          | 3,29                        | 0,580                               | 1,33  | 1,66  | 80,46                  | 24,49                                 | 14,75                                  |

Na Figura 5.9 pode-se observar a dependência dos valores de densidade medidos para os vidros bário-aluminato de cálcio da série CABYME com o aumento da concentração do terra rara Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nota-se que a densidade dos vidros aumentam a medida que a concentração do óxido das terras raras aumenta na rede vítrea. Para o vidro base, a densidade medida foi de 3,26 g/cm<sup>3</sup> e para o vidro de série com mais alto teor de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4% em massa, a densidade encontrada foi de 3,36 g/cm<sup>3</sup>. Representando um aumento de 3,3% no valor da densidade.

A observação do comportamento crescente dos valores de densidade com o aumento de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está associado com a sensibilidade dessa propriedade física de indicar a gradual

substituição do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que possui massa molar de 101,94 pelo  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  de massa molar maior, 352, realizada na composição do vidro base, CABYM, para obter os vidros dopados.

Ainda na Figura 5.9 verifica-se que o vidro CABYME2,5V fundido em atmosfera vácuo apresenta uma densidade  $(3,32 \pm 0,01) \text{ g/cm}^3$  semelhante ao vidro de mesma composição CABYME2,5 fundido em atmosfera ar cuja densidade é de  $(3,33 \pm 0,01) \text{ g/cm}^3$ .

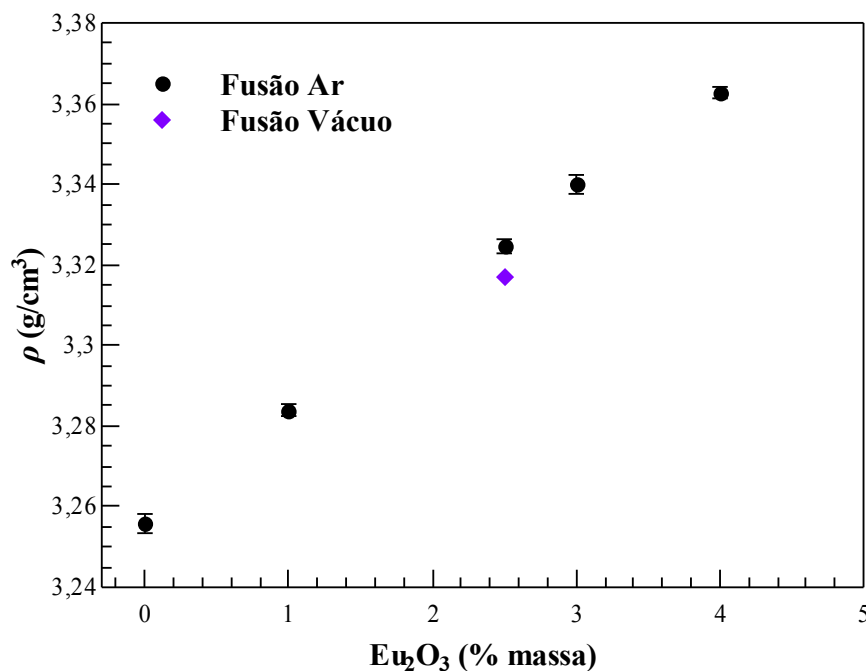


Figura 5.9: Comportamento da densidade dos vidros da série CABYME em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e da densidade do vidro CABYME2,5 fundido em atmosfera vácuo.

Os valores de densidade encontrados para os vidros CABYM e CABYME são maiores que os dos vidros LSCAS,  $\sim (2,92 \pm 0,01) \text{ g/cm}^3$  (Steimacher, *et al.*, 2006), CAS,  $\sim (2,92 \pm 0,01) \text{ g/cm}^3$  e teluretos,  $\sim 4,825 \text{ g/cm}^3$  (Lima *et al.*, 2006).

Na Figura 5.10 verifica-se o comportamento dos valores de densidade dos vidros CABYME em função da razão molar  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ . Ausência de uma brusca mudança do comportamento da densidade com a redução da razão molar  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  sugere que não houve alteração da coordenação dos átomos de Al. Dado que a densidade é uma propriedade física que depende tanto do peso molar dos óxidos empregados na composição do vidro quanto do arranjo geométrico dos átomos na rede vítrea.

Esse resultado corrobora os resultados de FTIR nos quais observa-se que os átomos de Al estão coordenados tetraedricamente formando as unidades estruturais  $(\text{AlO}_4)^-$  que compõem a rede vítrea independente da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Bengisu *et al.*, 2006).

Como pode-se observar na Figura 5.10, os valores das razões  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  extremas da

série de vidro CABYME são 0,52 do vidro base e 0,58, do vidro CABYME4. Segundo Huang e Behrman (1991), quando a razão molar  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  for menor que 1, alguns dos tetraedros alumínio-oxigênio podem não estar associados aos íons de cálcio. Nestes casos, a compensação de cargas é feita por oxigênios triplamente ligados e/ou por vacâncias de oxigênio. O importante é observarmos que a unidade estrutural da rede vítrea continua sendo  $[\text{AlO}_4]^-$ .

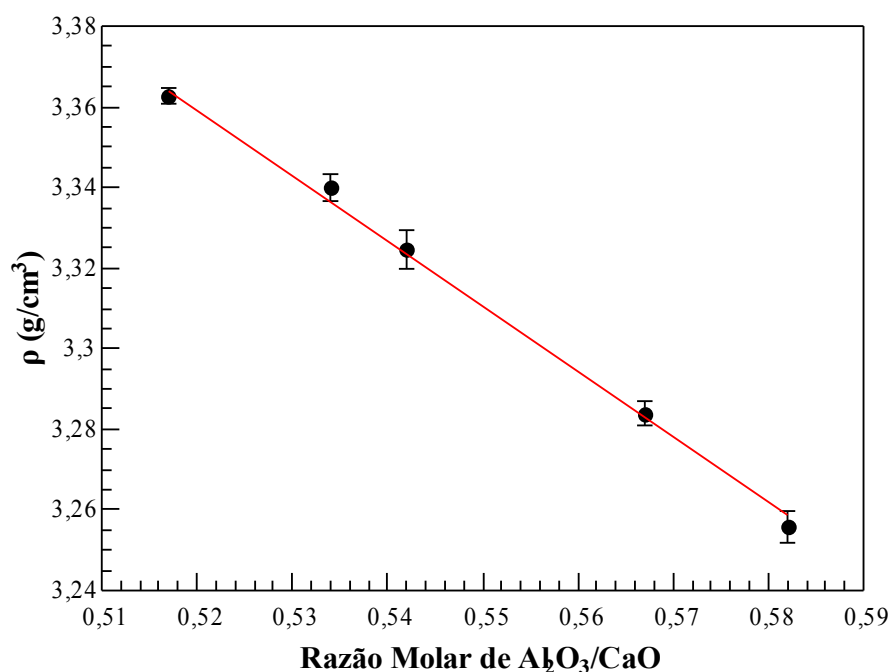


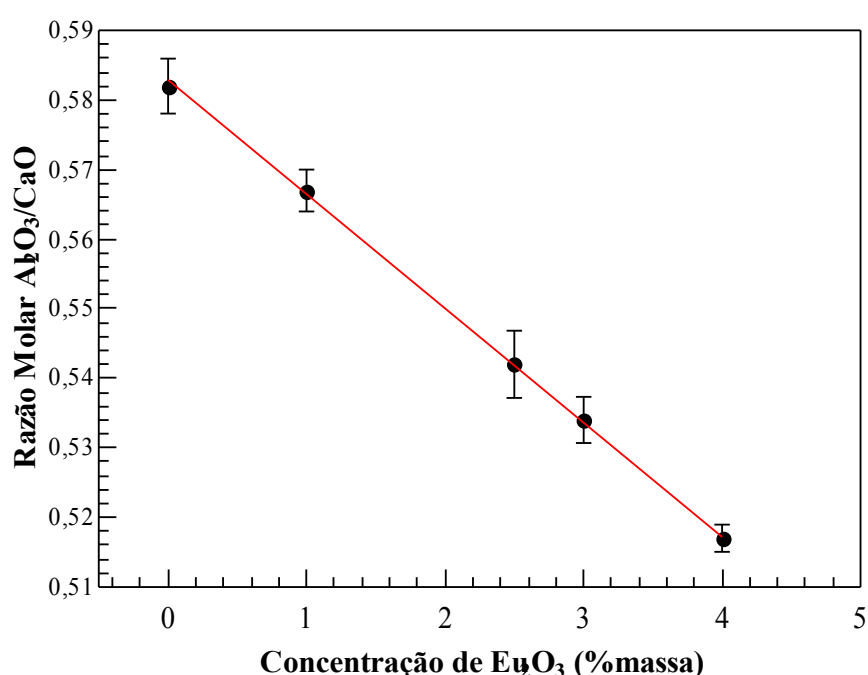
Figura 5.10: Comportamento dos valores de densidade dos vidros da série CABYME em função da razão molar  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ .

Os valores da densidade ( $\rho$ ) dos vidros da série CABYME bem como, a razão molar entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ), o número médio de cátions ( $n_M$ ), o número médio de oxigênios ( $n_O$ ), o peso molar do vidro ( $W_g$ ), o volume molar do vidro ( $V_M$ ) e o volume molar de oxigênios ( $V_{lg}$ ) estão listados na Tabela 5.4, na qual observa-se que os valores da razão  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ , do número médio de cátions, do número médio de oxigênios e do volume molar dos vidros decrescem gradualmente à medida que a concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  na composição dos vidros aumenta.

A redução da razão  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  ocorre devido à gradualmente substituição do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pelo óxido das terras raras  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , mantendo-se o percentual de  $\text{CaO}$ , conforme mostra a Figura 5.11.

Tabela 5.4: Propriedades Físicas da série de vidro bário-aluminato de cálcio dopado com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

| Vidro     | $\rho$<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | $\text{Al}_2\text{O}_3/$<br>CaO | $n_M$ | $n_0$ | $W_g$<br>(g/mol) | $V_M$<br>(cm <sup>3</sup> /mol) | $V_{lg}$<br>(cm <sup>3</sup> /mol) |
|-----------|--------------------------------|---------------------------------|-------|-------|------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| CABYM1    | 3,26                           | 0,58                            | 1,362 | 1,721 | 81,61            | 25,07                           | 14,57                              |
| CABYME1.0 | 3,28                           | 0,57                            | 1,352 | 1,704 | 81,82            | 24,91                           | 14,62                              |
| CABYME2.5 | 3,33                           | 0,54                            | 1,346 | 1,692 | 82,63            | 24,84                           | 14,68                              |
| CABYME3.0 | 3,34                           | 0,53                            | 1,345 | 1,69  | 82,70            | 24,76                           | 14,65                              |
| CABYME4.0 | 3,36                           | 0,52                            | 1,341 | 1,682 | 83,37            | 24,80                           | 14,75                              |

Figura 5.11: Comportamento da razão  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  na composição dos vidros CABYME.

O  $V_M$  e  $V_{lg}$  são dois outros parâmetros que estão listados na Tabela 5.4 e que merecem uma breve análise. Nota-se que com o aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ocorre uma redução dos valores de  $V_M$ . Esse comportamento sugere que no processo de preparação dos vidros os átomos de Eu são acomodados nos espaços vazios da rede vítrea. Assim, ocorre um empacotamento da rede dos vidros da série CABYME.

A tendência da rede vítrea estar se expandindo ao acomodar os átomos Eu pode ser melhor observada quando plota-se os valores de  $V_{lg}$  em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Os dados apresentam uma tendência de aumento dos valores do volume dos átomos de oxigênio com o aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  na rede vítrea. A gradual introdução de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  na

rede vítrea deve estar gerando mais ânions  $O^{2-}$ , que possui volume maior.

As Figuras 5.12 e 5.13 mostram, respectivamente, o comportamento do volume molar do vidro e do volume de oxigênios em função da concentração de  $Eu_2O_3$  na composição dos vidros da série CABYME.

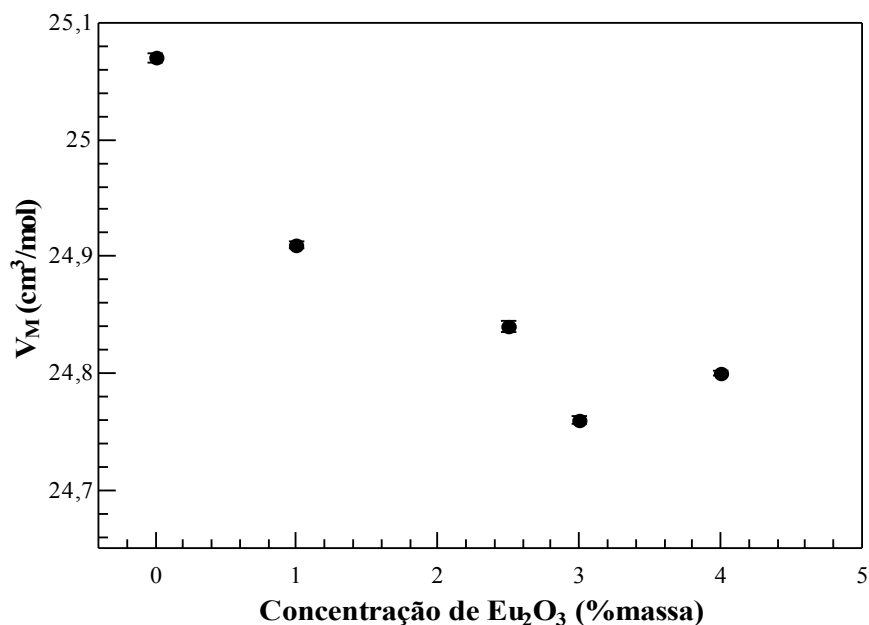


Figura 5.12: Comportamento do volume molar do vidro em função da concentração de  $Eu_2O_3$ .

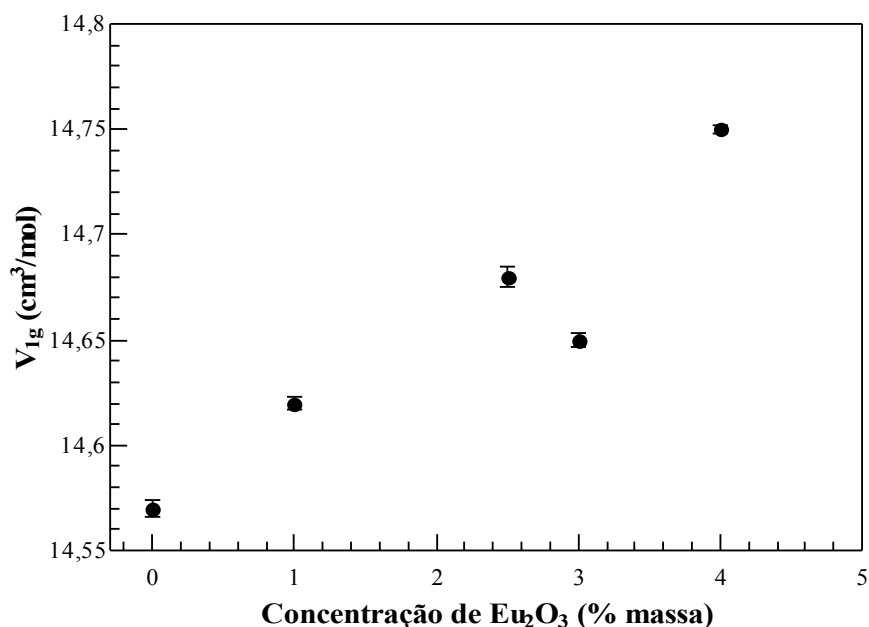


Figura 5.13: Volume molar de oxigênios em função da concentração de  $Eu_2O_3$ .

## 5.5 - Índice de Refração

O índice de refração dos vidros da série CABYME é mostrado na Figura 5.14, em

função do comprimento de onda da radiação monocromática e da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Nota-se que ocorre um aumento dos valores desse parâmetro ótico com o aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , bem com uma diminuição com o aumento do comprimento de onda da radiação monocromática.

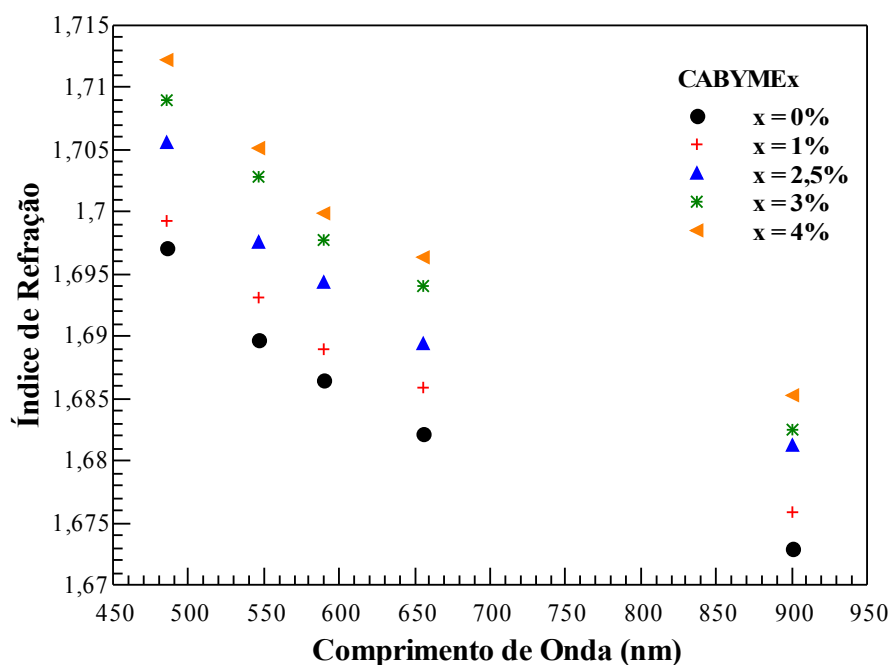


Figura 5.14: Dependência do índice de refração dos vidros da série CABYME com a concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e com o comprimento de onda da radiação monocromática.

Para o comprimento de onda 486 nm, o índice de refração da série CABYME aumentou de  $1,697 \pm 0,002$  para  $1,7131 \pm 0,002$ , o que equivale a um aumento de 1%. Esse aumento foi observado em todos os outros comprimentos de onda. Ao analisarmos os valores dos índices de refração dos diferentes vidros da série CABYME em função do comprimento de onda, verificamos que os mesmos sofrem uma redução de até 1,6%.

A gradual substituição do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pelo  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  pode está rompendo ligações na rede vítrea e, conseqüentemente, formando oxigênios não ligados provocando um aumento do índice de refração da série de vidros CABYME em um mesmo comprimento de onda.

Os valores de índice de refração dos vidros bário-aluminato de cálcio dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  nos diferentes comprimentos de onda estão listados na Tabela 5.5, assim como outros parâmetros óticos do vidro, a saber: dispersão ótica média, o número de Abbe, a refração molar, os espaços óticamente vazios e preenchidos.

Como não foram observadas tendências de crescimento ou redução dos valores desses três parâmetros, que pudessem ser correlacionados com o aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,

consideramos que os vidros da série CABYME apresentam uma dispersão de  $(15,4 \pm 1,1) \times 10^{-3}$ , um número de Abbe de 45,5 e uma refração molar de  $(9,60 \pm 0,04) \text{ cm}^{-3}$ .

Todavia, verifica-se que os espaço vazio e o espaço preenchido tendem a diminuir e a aumentar, respectivamente. Isto sugere que európio é incorporado nos espaços vazios da rede vítrea dos vidros CABYME.

Tabela 5.5: Valores dos índices de refração medidos nos comprimentos de onda 486, 546, 589, 656 e 900 nm. Dispersão ótica média, número de Abbe, o índice de refração molar ( $\Pi$ ) determinado para o comprimento de onda de 546 nm, o espaço vazio ( $V_\phi$ ) e espaço preenchido ( $V_f$ ).

| Vidro     | Comprimento de Onda (nm) |        |        |        |        | $n_F - n_C$<br>( $\times 10^{-3}$ ) | $v_d$ | $\Pi$<br>( $\text{cm}^3$ ) | $V_\phi$ | $V_f$ |
|-----------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|-------------------------------------|-------|----------------------------|----------|-------|
|           | 486                      | 546    | 589    | 656    | 900    |                                     |       |                            |          |       |
| CABYM     | 1,6971                   | 1,6897 | 1,6865 | 1,6821 | 1,6729 | 15                                  | 45,8  | 9,58                       | 61,8     | 38,2  |
| CABYME1   | 1,6993                   | 1,6931 | 1,6890 | 1,6858 | 1,6758 | 14                                  | 51    | 9,55                       | 61,6     | 38,4  |
| CABYME2,5 | 1,7056                   | 1,6976 | 1,6944 | 1,6894 | 1,6812 | 16                                  | 42,9  | 9,58                       | 61,5     | 38,5  |
| CABYME3   | 1,7090                   | 1,7029 | 1,6978 | 1,6940 | 1,6825 | 15                                  | 46,5  | 9,60                       | 61,2     | 38,8  |
| CABYME4   | 1,7131                   | 1,7057 | 1,6995 | 1,6962 | 1,6852 | 17                                  | 41,2  | 9,65                       | 61,1     | 38,9  |

## 5.6 - Calor Específico

O calor específico médio da série de vidros bário-aluminato de cálcio CABYME, medido pelo método de relaxação térmica, é aproximadamente  $(0,69 \pm 0,01) \text{ J/gK}$ , não sendo observado nenhum aumento ou redução do valor desse parâmetro térmico decorrente do aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  na matriz vítrea ou do método de fusão utilizado, conforme podemos observar na Figura 5.15 e na Tabela 5.6.

Medina e colaboradores (2002) reportaram os valores de calor específico para a série de vidros aluminato de cálcio com pouca sílica dopados com neodímio de composição:  $47,4 \text{ CaO} - (41,5 - x) \text{ Al}_2\text{O}_3 - 7,0 \text{ SiO}_2 - 4,1 \text{ MgO} - x \text{ Nd}_2\text{O}_3$  fundida ao ar e em vácuo. Para os vidros fundidos em ar, Medina e colaboradores encontraram valores de calor específico entre  $0,868 \text{ J/gK}$ , para o vidro base; e  $0,895 \text{ J/gK}$  para o vidro dopado com 2% de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  enquanto que para os vidros fundidos em atmosfera vácuo, encontraram valores de calor específico entre  $0,927 \text{ J/gK}$ , para a amostra base e  $0,916 \text{ J/gK}$  para a amostra dopada com 5% de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Os valores de calor específico medidos para a série de vidros bário-aluminato de cálcio são 22% menores que os valores reportados para os vidros aluminato de cálcio com pouca sílica devido ao seu alto teor de  $\text{BaO}$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  que apresentam elevados pesos atômicos (Volf, 1988).



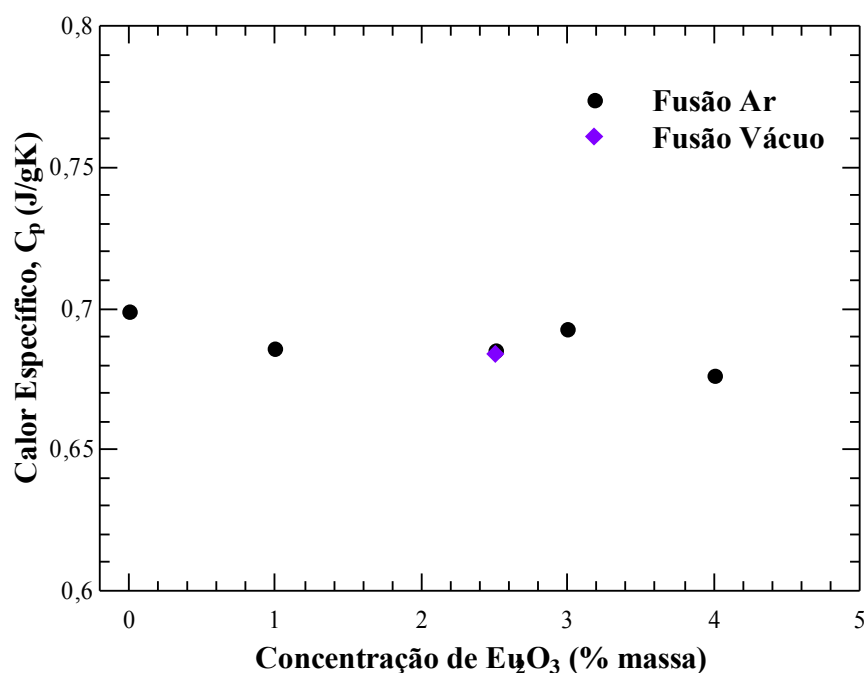


Figura 5.15: Calor específico dos vidros CABYME em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Tabela 5.6: Valores de calor específico medidos para os vidros da série CABYME.

| Vidro      | Calor Específico (J/gK) |
|------------|-------------------------|
| CABYM      | 0,7                     |
| CABYME1    | 0,69                    |
| CABYME2.5  | 0,69                    |
| CABYME2.5V | 0,69                    |
| CABYME3    | 0,69                    |
| CABYME4    | 0,68                    |

Ao compararmos os valores de calor específico encontrados para os vidros CABYME com os vidros de outros sistemas, temos que eles são menores que os reportados para o vidro aluminossilicato de cálcio, 0,82 J/gK (Steinacher, 2008) e maiores que os valores medidos para vidros calcogenetos, 0,65 J/gK (Medina *et al.*, 2002) e para o vidro ZBLAN, 0,67 J/gK (Lima *et al.*, 1999).

## 5.7 - Lente Térmica

Os transientes de LT medidos para os vidros CABYME são característicos de lentes convergentes, nas quais  $dn/dT > 0$  (Baesso *et al.*, 1998; Andrade *et al.*, 2003). A partir do ajuste teórico desses transientes, vide Figura 5.16, determinou-se os valores da diferença de fase do feixe de prova ( $\theta$ ) e da difusividade térmica ( $D$ ) dos vidros CABYME.

Os valores de  $\theta$  normalizados pela espessura efetiva ( $L_{\text{eff}}$ ) do vidro apresentam uma

dependência linear com a potência do feixe de excitação que está de acordo com o estabelecido pela Equação 4.15 do modelo de LT, conforme podemos observar na Figura 5.17. Além disso, nota-se que o terra rara intensifica o efeito de lente térmica uma vez que os valores de  $\theta/L_{\text{eff}}$  aumentam a medida que mais  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  é incorporado na matriz vítrea.

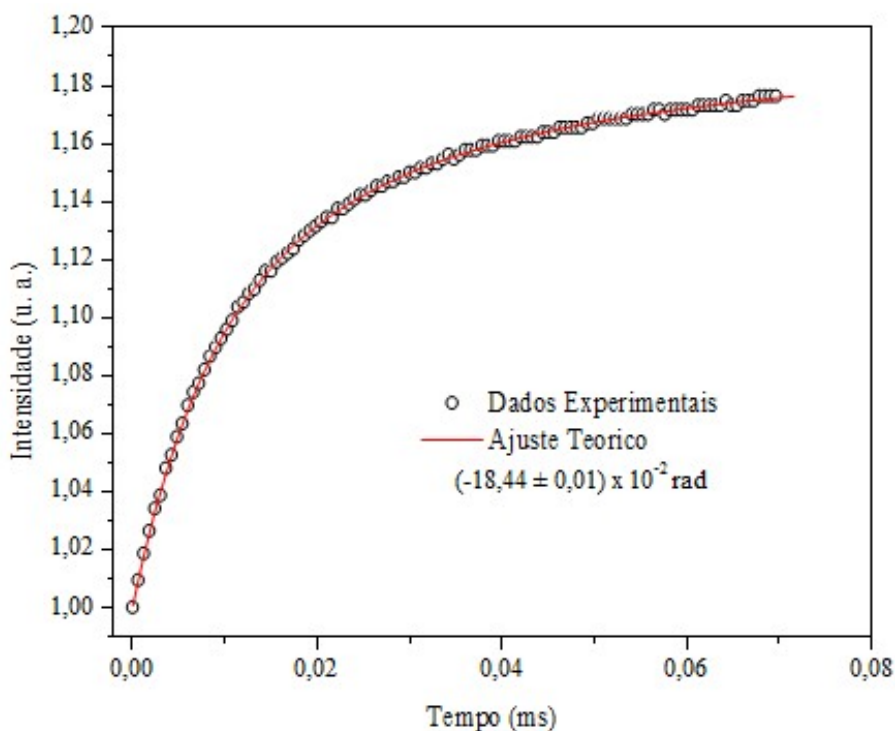


Figura 5.16: Sinal característico de LT medido para o vidro CABYME4, com  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm, na potência de 53,3 mW.

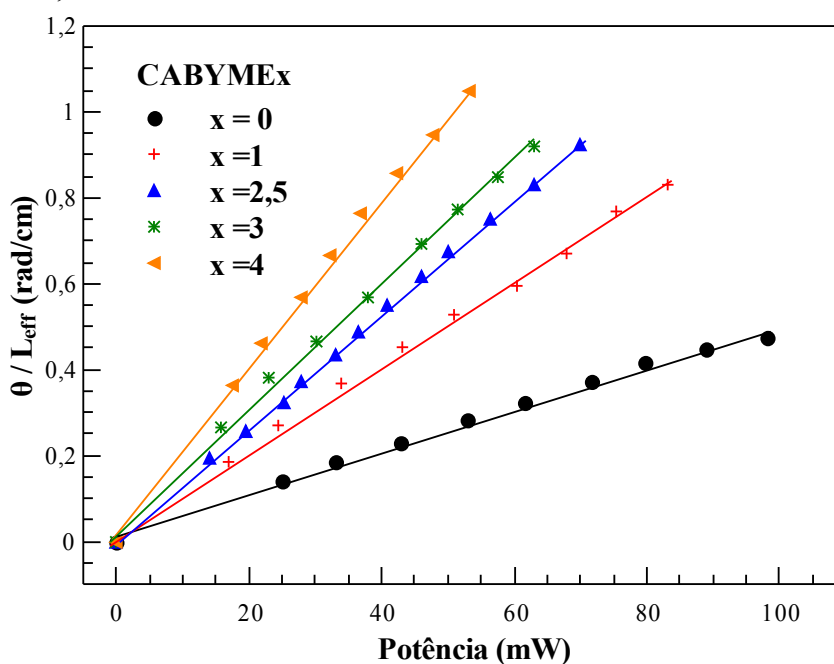


Figura 5.17: Diferença de fase ( $\theta$ ) normalizada pela espessura efetiva ( $L_{\text{eff}}$ ) dos vidros CABYME<sub>x</sub>, obtidas através das medidas de LT resolvidas no tempo em função da potência de excitação, com  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm.

O valor da difusividade encontrado neste trabalho para o vidro base CABYM é  $5,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 7% menor que o valor da difusividade reportado para o vidro LSCAS,  $\sim 5,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  (Sampaio *et al.*, 1999), e maior que as difusividades dos vidros calcogenetos  $\sim 2,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  (Lima *et al.*, 2004), do vidro ZBLAN  $\sim 2,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  (Lima *et al.*, 1999), do vidro fosfato  $\sim 2,44 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  (Andrade *et al.*, 2014) e do vidro soda lime  $\sim 4,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  (Baesso *et al.*, 1993).

Verifica-se na Figura 5.18 que o aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  na rede vítrea causa uma redução nos valores da difusividade térmica dos vidros CABYME. É suposto na literatura (Sampaio *et al.*, 2005) que o decréscimo na difusividade de  $5,3$  para  $5,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  deve-se ao fato de os átomos terras raras atuarem como barreiras térmicas.

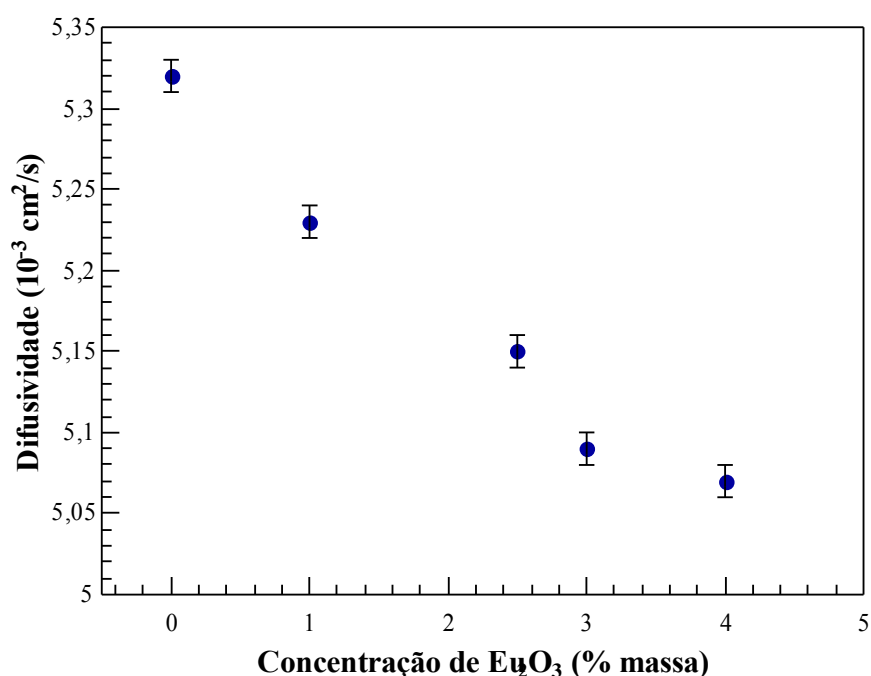


Figura 5.18: Difusividade térmica em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  nos vidros CABYME.

Além da difusividade térmica, determinou-se a transmitância dos vidros CABYME a partir do ajuste linear dos gráficos dos valores de potência transmitida em função de diferentes potências incidentes do feixe de excitação, conforme mostra a Figura 5.19. Os valores das transmitâncias foram usados para calcular os coeficientes de absorção ótica através da equação de Beer-Lambert.

Para os vidros dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ocorre um aumento linear dos valores do coeficiente de absorção, conforme mostra a Figura 5.20. O coeficiente de absorção do vidro dopado com 4% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $5,13 \pm 0,02$ )  $\text{cm}^{-1}$  é 49% maior que o coeficiente de absorção do vidro base CABYM. O aumento dos valores desse parâmetro ótico está associado ao aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  na matriz vítrea.

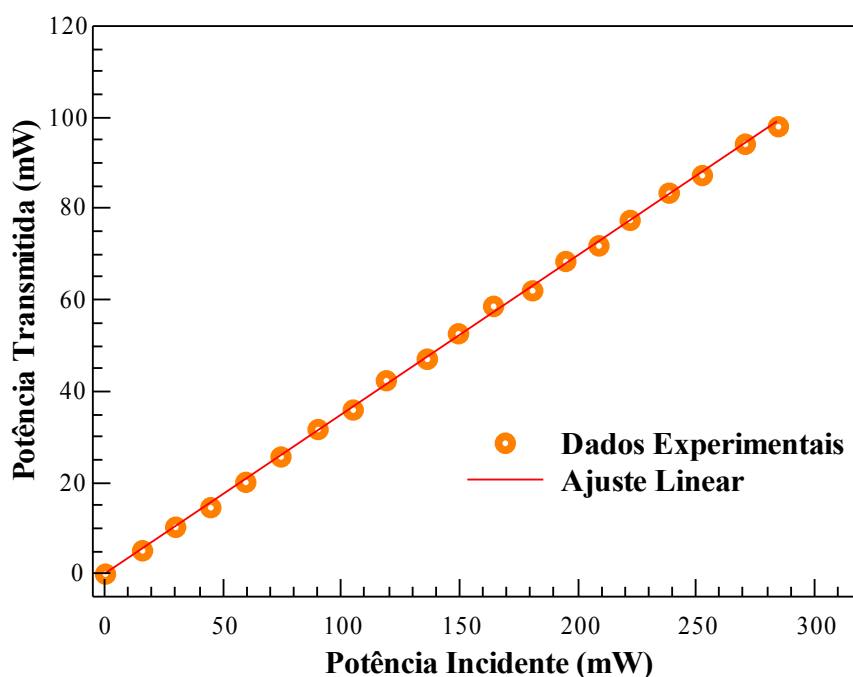


Figura 5.19: Valores das potências transmitidas em função dos valores de potência incidentes medidos para o vidro CABYME4.

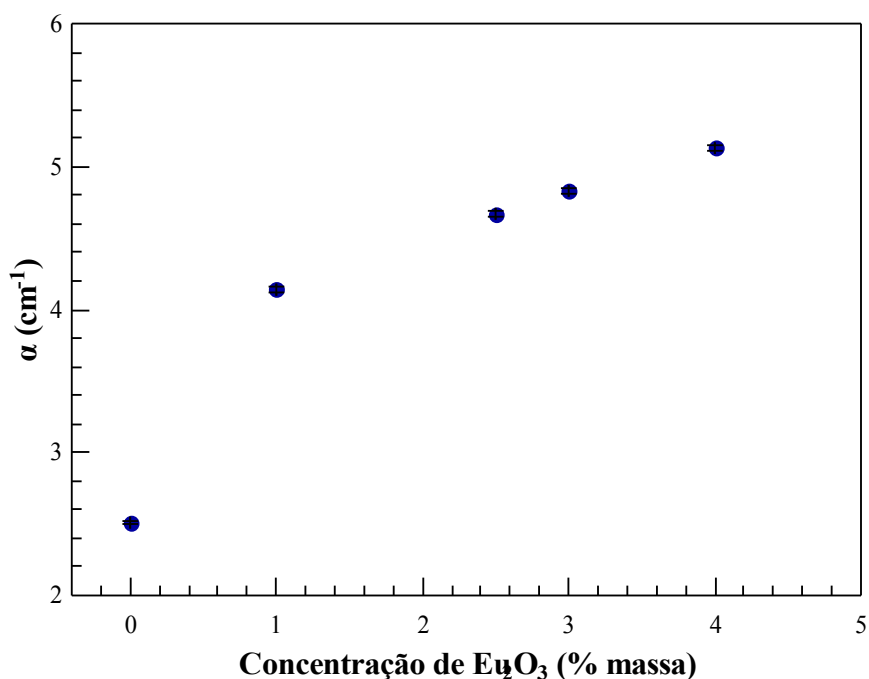


Figura 5.20: Coeficiente de absorção óptica dos vidros CABYME $x$  ( $x = 0; 1; 2,5; 3$  e  $4$ ) medidos por LT usando como fonte de excitação um laser de  $\text{Ar}^+$ , em  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm.

Na Tabela 5.7 estão listados os valores da espessura efetiva, do coeficiente de absorção óptica e da difusividade térmica medidos para os vidros da série bário-aluminato de cálcio dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (CABYME).

Tabela 5.7: Parâmetros termo - óticos dos vidros CABYME<sub>x</sub> (x = 0; 1; 2,5; 3 e 4), obtidos por LT.

| Vidro     | $L_{\text{eff}}$ (cm) | $\alpha$ (cm <sup>-1</sup> ) | D (10 <sup>-3</sup> cm <sup>2</sup> /s) |
|-----------|-----------------------|------------------------------|---|
| CABYM     | 0,39                  | 2,51 ± 0,01                  | 5,32 ± 0,01                             |
| CABYME1   | 0,24                  | 4,14 ± 0,02                  | 5,23 ± 0,01                             |
| CABYME2,5 | 0,21                  | 4,67 ± 0,02                  | 5,15 ± 0,01                             |
| CABYME3   | 0,2                   | 4,83 ± 0,02                  | 5,09 ± 0,01                             |
| CABYME4   | 0,19                  | 5,13 ± 0,02                  | 5,07 ± 0,01                             |

## 5.8 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Nos espectros de RPE medidos para a série de vidros CABYME (Figura 5.21) verifica-se a intensa linha de ressonância em  $g \sim 4,3$ , a larga e pouco intensa linha em  $g \sim 2$  e o ombro em  $g \sim 9$ , características da espécie paramagnética  $\text{Fe}^{3+}$  (Castner *et al.*, 1959), introduzida na matriz vítrea como impureza dos reagentes precursores.

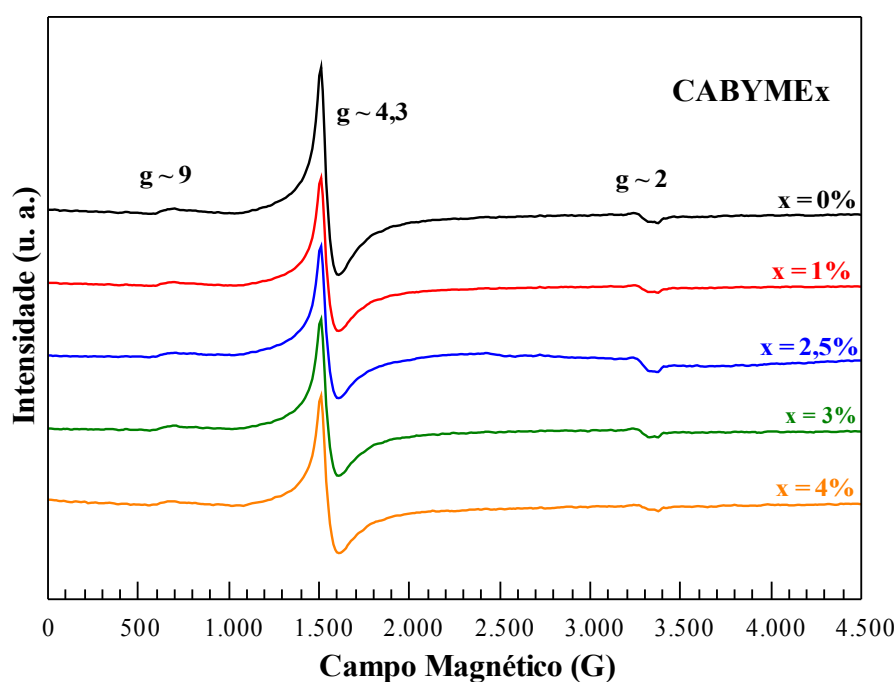


Figura 5.21: Espectros de RPE dos vidros da série CABYME.

A linha de ressonância em  $g \sim 4,3$  é atribuída aos íons  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios tetraédricos ou octaédricos com alta distorção rômbrica. Já o ombro em  $g \sim 9$  é atribuído a íons  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios com simetria rômbrica, tendendo para ortorrômbrica, e a linha larga, centrada em  $g \sim 2$  é atribuída aos íons  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios octaédricos com baixa distorção axial (Castner *et al.*, 1959).

Desde os trabalhos pioneiros de Sands (1955) de EPR em vidros, as linhas de ressonância do  $\text{Fe}^{3+}$  têm se mostrado presente nos vidros silicatos, boratos e fosfatos

(Loveridge e Parke, 1971; Nicklin *et al.*, 1976), sendo, em geral, uma presença difícil de ser eliminada nos vidros.

No espectro medido para o vidro fundido em atmosfera vácuo mostrado na Figura 5.22, não se observa a presença das linhas de ressonância dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Entretanto, verifica-se a presença das linhas de ressonância em  $g \sim 6$ ,  $g \sim 4,6$  e  $g \sim 2,8$  características do íon paramagnético  $\text{Eu}^{2+}$ . Esse espectro trata-se do conhecido “espectro U” encontrado na literatura para os íons  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{2+}$  (Ebendorff-Heidepriem e Ehrt, 1999; Sokolnicki, 2013).

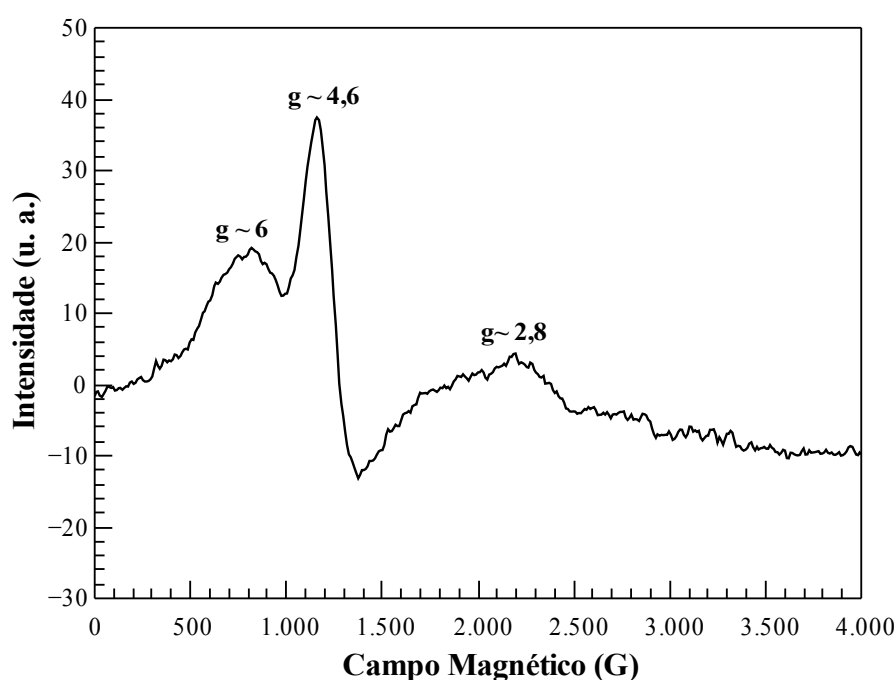


Figura 5.22: Espectro de RPE do vidro bário-aluminato de cálcio fundido em atmosfera vácuo (CABYME2,5V).

A observação das linhas de ressonância do íon  $\text{Eu}^{2+}$  indica que o processo de fusão em atmosfera vácuo causou a redução do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , não paramagnético, e a não observação das linhas do íon  $\text{Fe}^{3+}$  sugere sua redução a  $\text{Fe}^0$ , também não paramagnético. Não sendo possível afirmar se a redução desse último foi total pois, suas linhas de ressonância ocorrem na mesma região em que ocorrem as do íon  $\text{Eu}^{2+}$ , podendo estas estarem sobrepostas.

A linhas de ressonância do  $\text{Fe}^{3+}$  estão fracamente presentes no espectro de EPR do fósforo CABYME2,5, preparado por sol-gel, não calcinado, conforme pode-se observar no “inset” da Figura 5.23. A linha estreita e intensa que aparece, em  $g \sim 2,003$ , é característica dos radicais livres provenientes da matéria orgânica formada a partir dos reagentes precursores ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e etileno glicol ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ).

Sua intensidade é significativamente reduzida pela calcinação, enquanto a linha em  $g \sim 4,3$  do  $\text{Fe}^{3+}$  torna-se mais intensa indicando que o ferro está presente no fósforo não calcinado, predominantemente, na forma metálica ( $\text{Fe}^0$ ), e que a condição de calcinação causa a sua oxidação para o estado de valência  $3+$ , conforme pode-se observar no espectro medido para fósforo calcinado à  $850^\circ\text{C}$  mostrado na Figura 5.24.

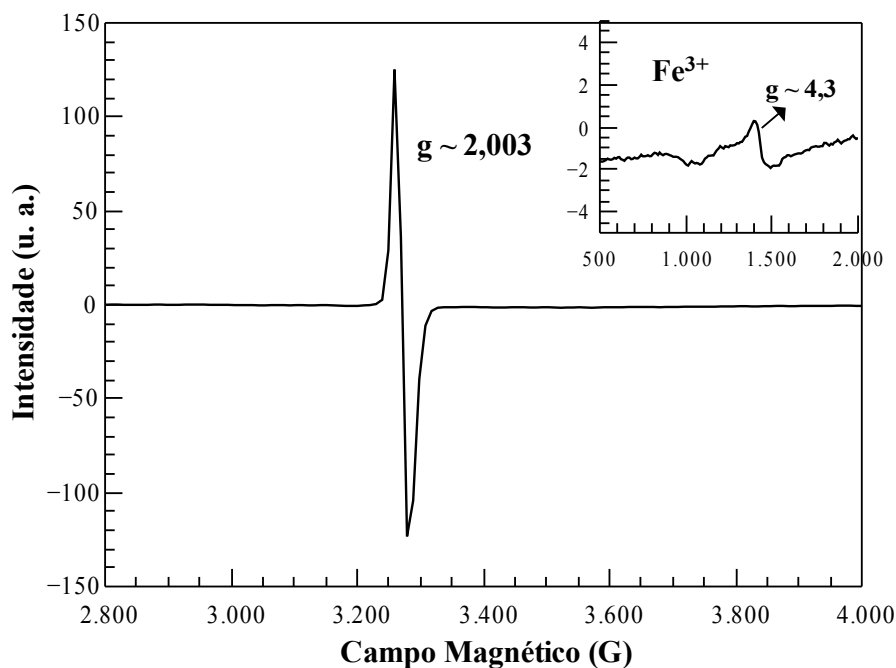


Figura 5.23: Espectro de RPE do fósforo CABYME2,5 não calcinado.

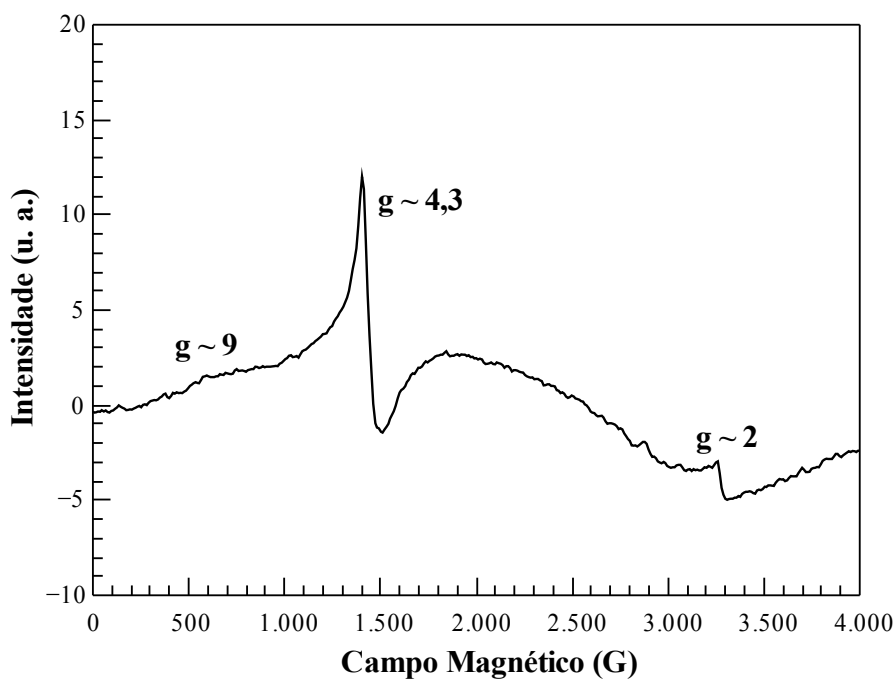


Figura 5.24: Espectro de RPE do fósforo CABYME2,5 calcinado à  $850^\circ\text{C}$ .

## 5.9 - Transmitância Ótica UV-VIS

Os vidros da série CABYM apresentam corte da transmitância ótica em 310 nm, na região do UV-VIS, com exceção do vidro com 17% de BaO (0% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), curva em magenta, que apresenta corte da transmitância em 230 nm, conforme pode ser observado na Figura 5.25.

Na região compreendida entre 500 e 800 nm, nota-se que o vidro com 17% de BaO (4% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), curva em preto, apresenta uma transmitância máxima de até 80% e que os demais vidros apresentam transmitância máxima de até 100%. Além disso, percebe-se que a transmitância do vidro com 23% de BaO é drasticamente reduzida por uma banda de absorção da impureza de ferro presente nesse reagente.

Nas curvas de transmitância dos vidros dopados com Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostradas na Figura 5.26, verifica-se um gradual deslocamento do corte da transmitância na região do UV à medida que a concentração do terra rara Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta na matriz vítrea. Tal comportamento das curvas de transmitância indica que o aumento da concentração de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na rede vítrea produz mais oxigênios não-ligados tendo o efeito de deslocar o corte da transmitância para maiores comprimentos de onda (menores energia) (Villegas e Navarro, 2007).

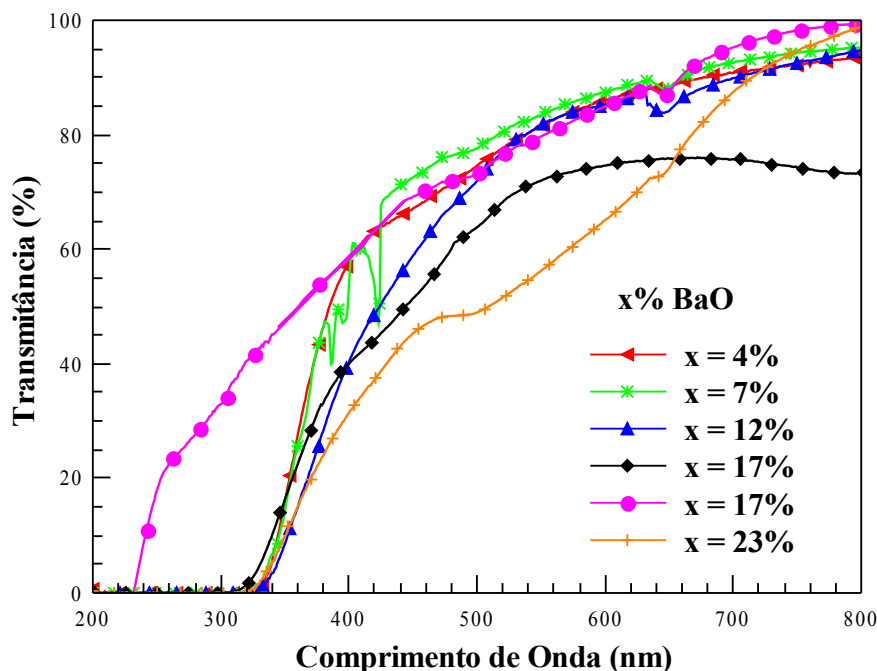


Figura 5.25: Curvas de transmitância medidas na região do UV-VIS para os vidros CABYM, com espessura entre 1,5 e 1,8 mm.

Entre 382 e 657 nm, os vidros CABYME apresentam transmitância menor que o vidro CABYM devido à uma larga banda de absorção presente na faixa espectral de comprimentos



de onda 382 - 650 nm causada pela impureza de íons  $\text{Fe}^{3+}$ . A presença de íons é notada não só por essa banda larga de absorção, como também pelas linhas de absorção centradas 362, 376 e 394 nm referentes à suas transições  ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}_g(\text{D})$ ,  ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$  e  ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}(\text{G})$ ,  ${}^4\text{E}_g(\text{G})$  (Muralidhara *et al.*, 2010).

Além das linhas de absorção dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , verifica-se as linhas de absorção centradas em 465 e em 532 nm atribuídas, respectivamente, às transições  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  e  ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  (Zeng *et al.*, 2011). Na Figura 5.27 é feita uma ampliação da região compreendida entre 300 e 600 nm das curvas de transmitância dos vidros da série CABYME, para melhor observação da linhas de absorção dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ .

A curva de transmitância do vidro CABYME2,5 fundido a vácuo, apresenta corte da transmitância em comprimentos de onda mais longos, em aproximadamente, 451 nm, (Figura 5.28) o que sugere que na fusão a vácuo, os íons  $\text{Eu}^{3+}$  foram reduzidos a íons  $\text{Eu}^{2+}$ , que apresentam uma larga banda de absorção na região de menores comprimentos de onda. Além disso, a fusão em atmosfera vácuo produziu um maior número de oxigênios não-ligados na rede vítrea.

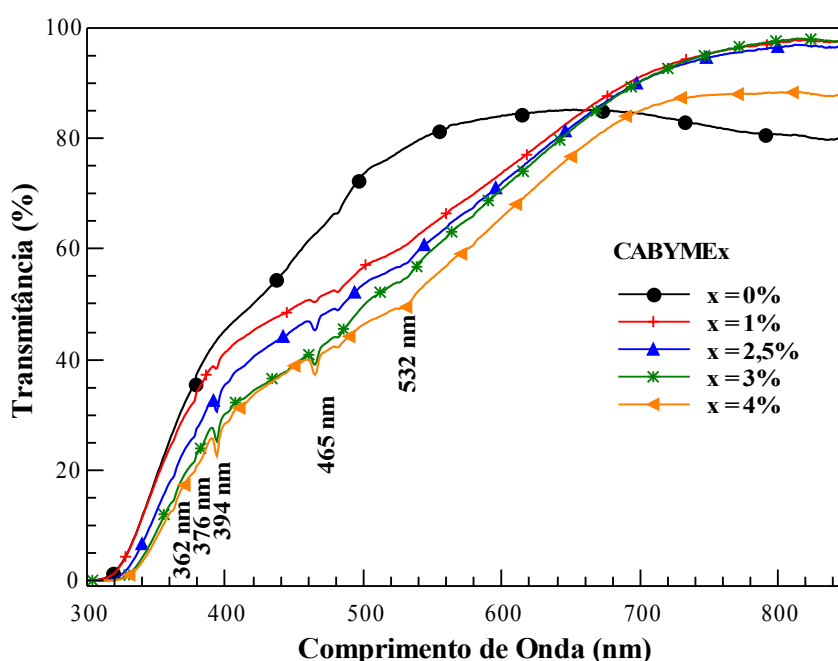


Figura 5.26: Curvas de transmitância medidas para o vidro aluminato de cálcio base e para os vidros dopados com x% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $x = 1, 2,5, 3$  e  $4$ ), com espessura entre 1,5 e 1,8 mm.

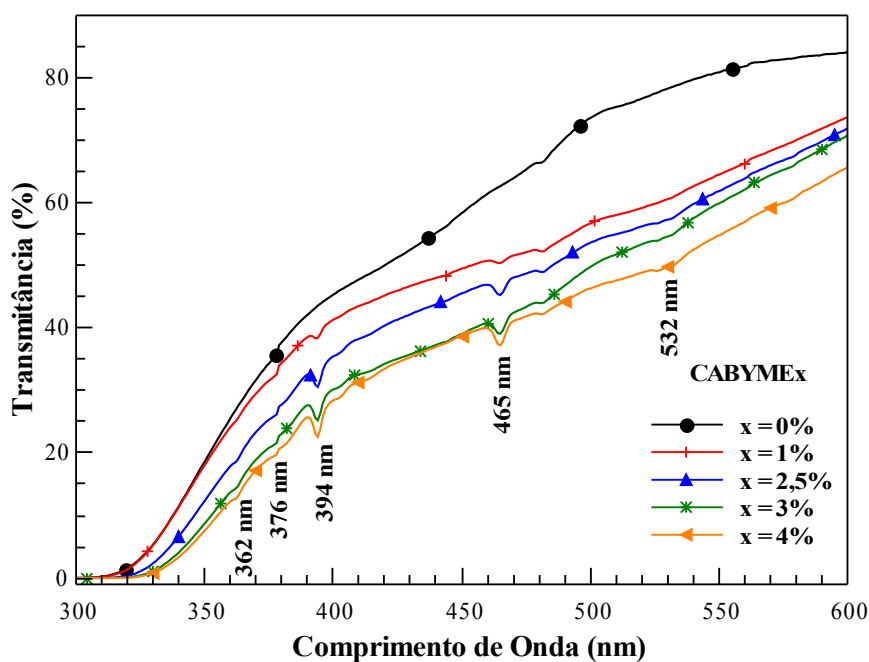


Figura 5.27: Ampliação da região compreendida entre 300 e 600 nm das curvas de transmitância dos vidros CABYME.

Nota-se que entre 451-600 nm, a transmissão do vidro CABYME2,5V aumenta até atingir seus maiores valores, 84-96%, na região de maiores comprimentos de onda.

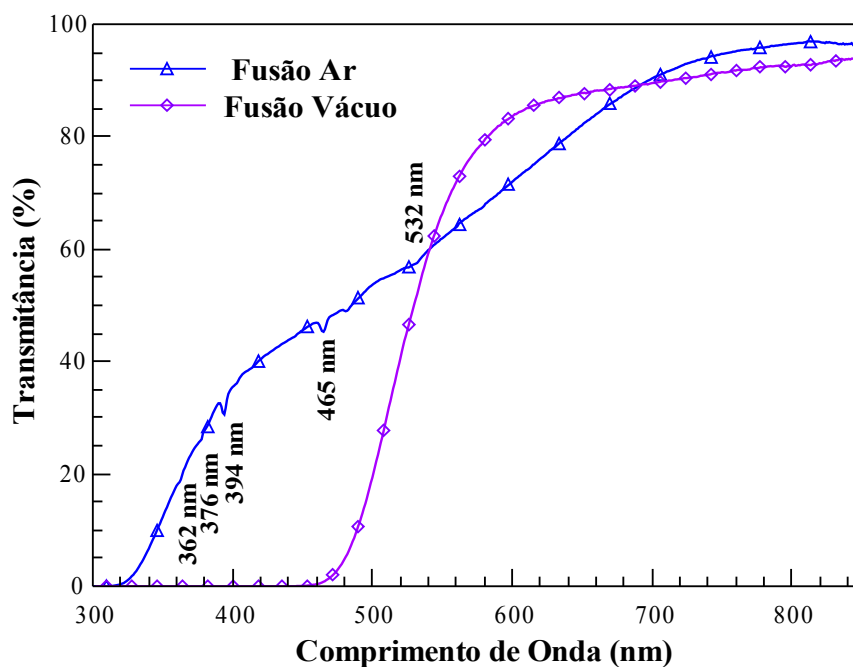


Figura 5.28: Comparação entre as curvas de transmitância medidas para os vidros aluminato de cálcio dopados com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  fundidos em atmosfera ar e a vácuo, com 1,5 mm de espessura.

## 5.10 – Transmitância Ótica IR

As curvas de transmitância ótica dos vidros da série CABYM, dos vidros da série CABYME e do vidro CABYME2,5V são mostradas, respectivamente, nas Figuras 5.29, 5.30 e 5.31 nas quais constata-se que com exceção do vidro CABYME2,5V, os demais vidros investigados nesse trabalho apresentam uma significativa perda de transmitância na região compreendida entre 2,5 e 3,5  $\mu\text{m}$ , causada pela banda de absorção dos radicais  $\text{OH}^-$  presentes na estrutura da rede vítrea. Tal banda é frequentemente observada em vidros fundidos em atmosfera ar. Sua eliminação ocorre mediante a fusão do vidro em atmosfera vácuo, conforme observou Worrall em seu trabalho de 1968.

Com exceção do vidro base com 17% de BaO, sem  $\text{B}_2\text{O}_3$ , todos os demais vidros apresentam uma perda de transmitância na região compreendida entre 3,5 e 5,2  $\mu\text{m}$  devido à duas largas bandas de absorção centradas em 3,96 e 4,6  $\mu\text{m}$ . Como pode ser observado nas curvas de transmissão dos vidros da série CABYM, a intensidade de tais bandas de absorção está associada ao teor de  $\text{B}_2\text{O}_3$  na composição do vidro. Sendo que, o uso desse formador de rede mesmo em pequena quantidade é capaz de deteriorar significativamente a transmitância do vidro, como observado na curva do vidro com 4% de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (23% BaO).

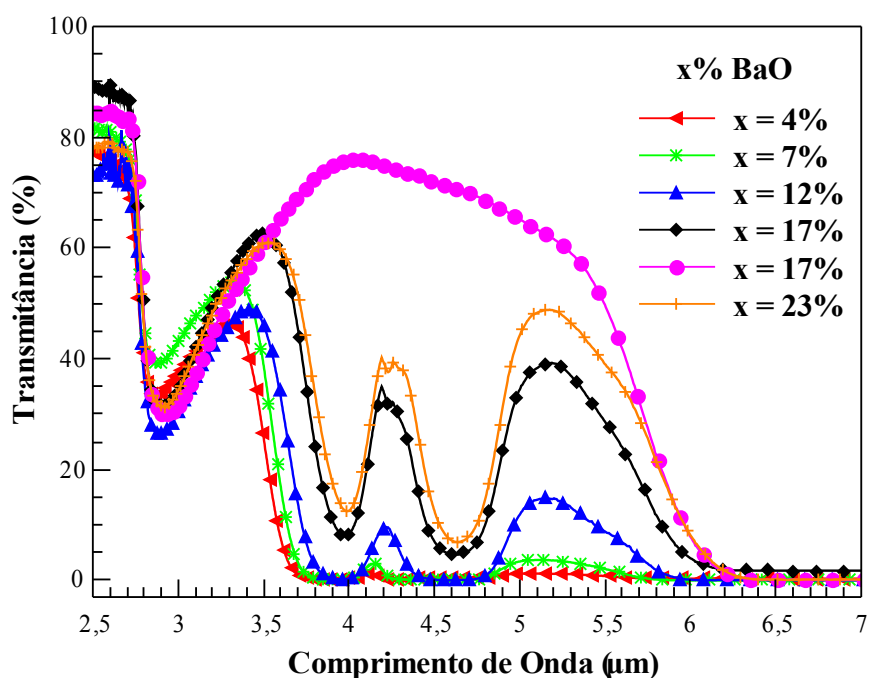


Figura 5.29: Curvas de transmitância medidos na região do infravermelho para os vidros CABYM, com espessura entre 1,5 e 1,8 mm. Os espectros foram plotados em função do percentual de BaO.

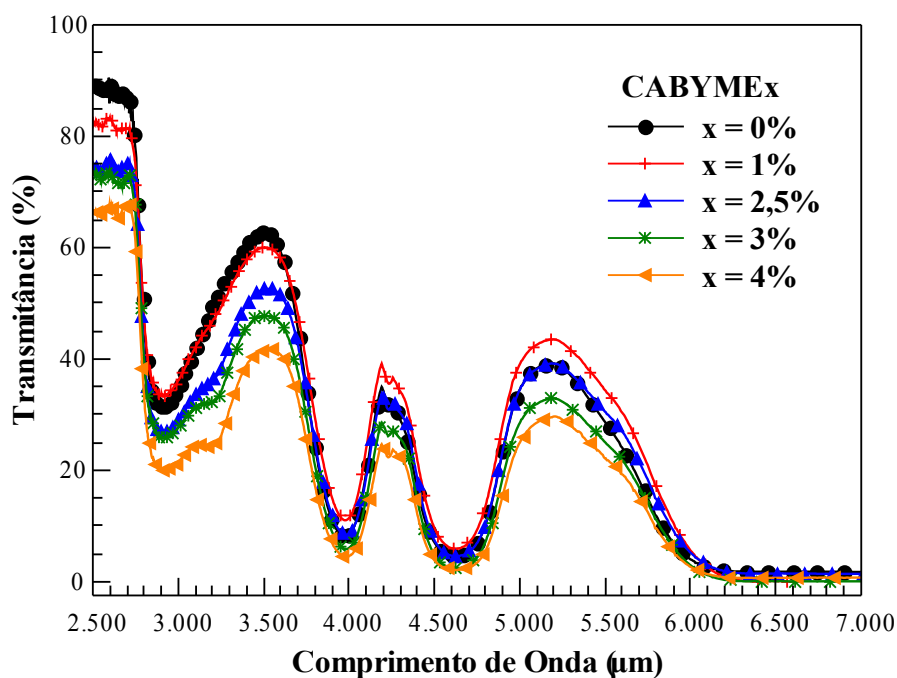


Figura 5.30: Curvas de transmitância medidas na região do infravermelho para os vidros CABYME<sub>x</sub>, com x% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (x = 1, 2,5, 3 e 4) e espessura entre 1,5 e 1,8 mm.

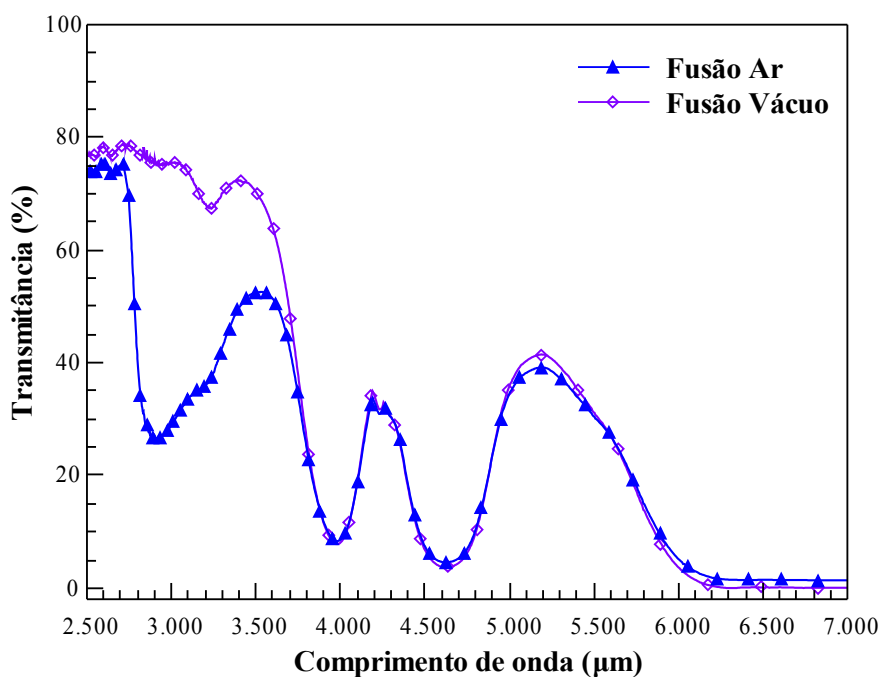


Figura 5.31: Espectro de transmitância óptica na região do infravermelho para o vidro CABYME<sub>2,5</sub> fundido em forno a vácuo, com espessura de 1,5 mm.

As bandas centradas em 3,96 e 4,6 μm são atribuídas às vibrações de estiramento das ligações B-O nas unidades trigonais (BO)<sup>-</sup> em meta, piro e ortoboratos. De acordo com a

literatura, nessa região também podem aparecer as bandas de absorção atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico das ligações B-O dos grupos  $(BO_3)^-$ .

Nas curvas dos vidros dopados ocorre uma banda de absorção centrada em  $3,2 \mu\text{m}$  que também pode ser atribuída às vibrações de estiramento das ligações B-O nos grupos  $(BO_3)^-$ .

De acordo com os resultados de transmitância ótica dos vidros CABYM e CABYME na região do IR, a transmitância desses vidros na região do IR pode ser ampliada retirando-se o  $B_2O_3$  da composição dos vidros e fundindo os mesmos em atmosfera vácuo para eliminar os radicais OH.

### 5.11 - Espectroscopia de Absorção Fotoacústica

A fim de obter detalhes da absorção dos vidros CABYME na região espectral do ultravioleta e do visível, mediu-se os espectros de absorção por Espectroscopia Fotoacústica mostrados na Figura 5.32. Em tais espectros, é possível notar que existe uma larga banda de absorção na região do UV que se estende para a região do visível.

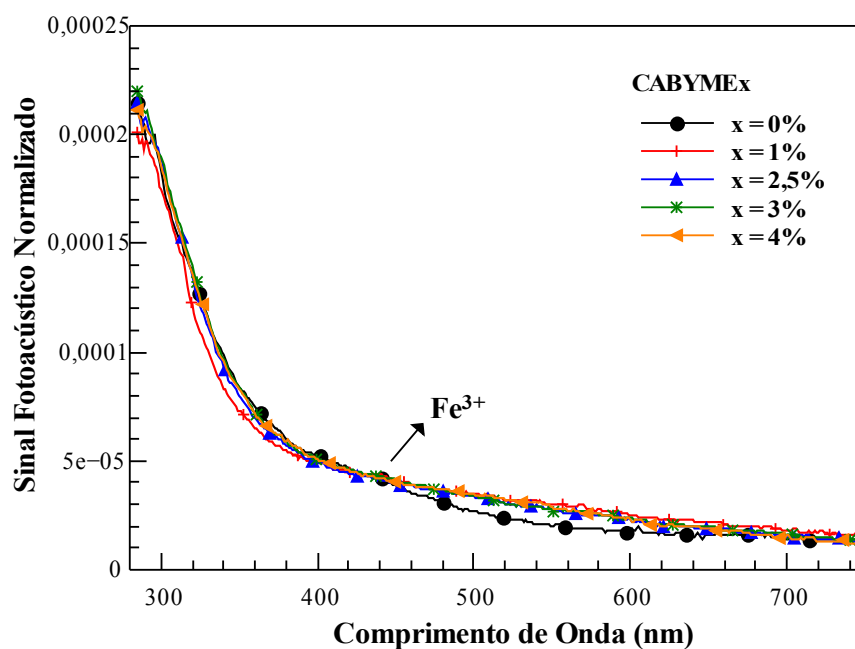


Figura 5.32: Sinal fotoacústico normalizado medido para o vidro aluminato de cálcio base e para os vidros dopados com x% de  $Eu_2O_3$  (x = 1, 2,5, 3 e 4).

A sua não completa observação, bem como, a não observação das bandas de absorção centradas em 362, 376, 394, 465 e 531 nm que foram observadas nas curvas de transmitância mostradas na Figura 5.26 ocorre devido à falta de sensibilidade da ótica da montagem experimental e da baixa intensidade da emissão da lâmpada de xenônio utilizada.

Todavia, é possível notar a larga banda de absorção dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  na região compreendida entre 385-522 nm. Tal banda foi observada, por Baesso (1999), em espectros de absorção de vidros soda lime com 1%, 4% e 8% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Na curva de absorção obtida para o vidro CABYME2,5V verifica-se uma banda de absorção centrada em aproximadamente 340 nm que se estende até 600 nm, como mostra a Figura 5.33. Tal banda não tinha sido observada nos espectros de absorção dos vidros da série CABYME fundido ao ar. Logo, sua observação justifica o deslocamento do corte da transmitância do vidro CABYME2,5V para a região de maiores comprimentos de onda, observado na Figura 5.28, e conforme o suposto anteriormente, está associada a absorção dos íons  $\text{Eu}^{2+}$  incorporados na matriz vítrea pela redução dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

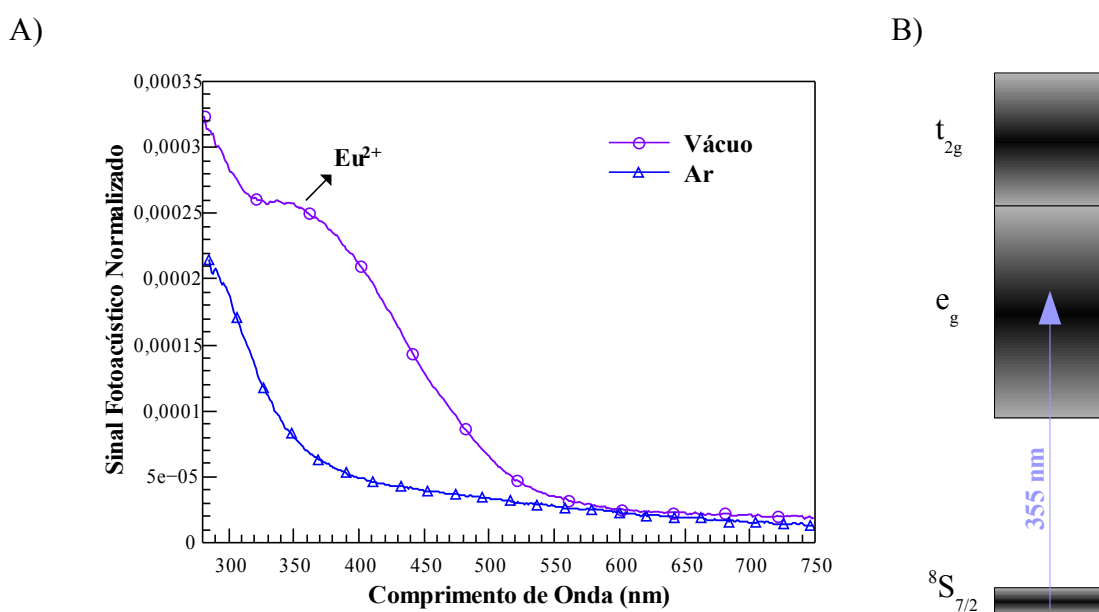


Figura 5.33: a) Espectro de absorção medido para o vidro CABYME2,5V por Espectroscopia Fotoacústica. b) Diagrama de níveis de energia do  $\text{Eu}^{2+}$  com sua transição de absorção em 355 nm.

De acordo com a literatura (Rocha, 2012), os vidros dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  apresentam uma banda de absorção em torno de 340 nm referente a transição  $4f^7(^8\text{S}_{7/2}) \rightarrow 4f^6(4f)5d(e_g)$  quando o európio encontra-se no estado bivalente,  $\text{Eu}^{2+}$ . Como na preparação do vidro CABYME2,5 usou-se o óxido  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  que fornece os íons  $\text{Eu}^{3+}$  para a rede vítrea, os resultados obtidos até essa seção permitem afirmar que a fusão em atmosfera vácuo, ou seja, atmosfera redutora causou a redução dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  em íons  $\text{Eu}^{2+}$ .

No entanto, as curvas de transmitância e de absorção não apresentam informações que permitem determinar se a conversão de íons  $\text{Eu}^{3+}$  em íons  $\text{Eu}^{2+}$  foi total ou parcial. Para isso,

seria necessário investigar o vidro CABYME2,5 por meio de outras técnicas complementares como a Espectroscopia de Absorção de Raios X.

Siqueira (2010) observou em espectros de fotoacústica de vidros aluminato de cálcio com pouca sílica dopados com 1; 2,5; 4 e 5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  duas largas bandas na região do UV, centradas em 280 e 350 nm que são atribuídas às transições  $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6(4f_j)5d(t_{2g})$  e  $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6(4f_j)5d(e_g)$  do íon  $\text{Eu}^{2+}$ . Além dessas bandas, foi observada uma banda em 420 nm que é atribuída à transição  $^7F_1 \rightarrow ^5D_3$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

Para avaliar o comportamento dessas bandas, Siqueira efetuou o ajuste gaussiano na região espectral compreendida entre 230 e 500 nm, a partir do qual verificou que as bandas centradas em 280 e 350 nm apresentam um aumento significativo em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  que a banda em 420 nm. Assumindo que as bandas no UV são relativas aos íons  $\text{Eu}^{2+}$ , Siqueira concluiu que com o aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , o processo de redução  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  é favorecido.

A banda de absorção dos íons  $\text{Eu}^{2+}$  não é observada nos espectros de fotoacústica medidos para o fósforo CABYME2,5 não calcinado e para os fósforos calcinado, conforme mostra a Figura 5.34.

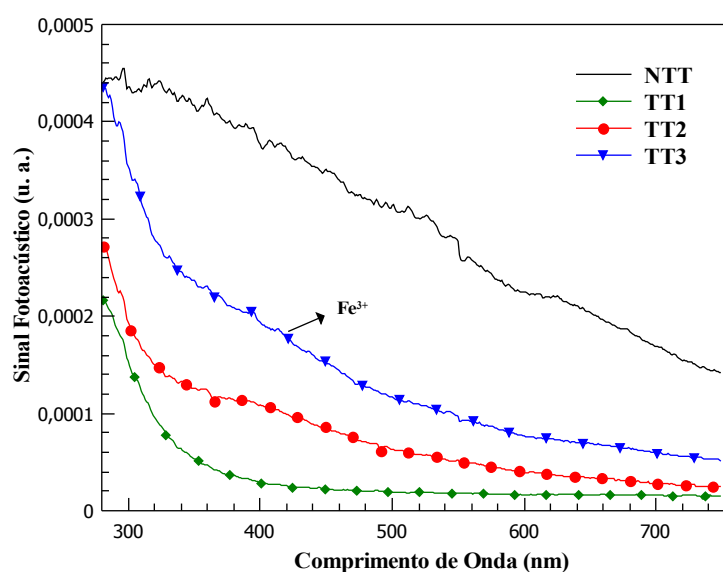


Figura 5.34: Espectro de absorção normalizado medido por Espectroscopia Fotoacústica para o fósforo CABYME2,5, preparado pelo método de sol-gel: não tratado termicamente (NTT), calcinado à 750 °C por 12h (TT1), calcinado à 850 °C e calcinado à 1000 °C por 12h (TT3).

Verifica-se que o fósforo não tratado termicamente, ou seja, material rico em matéria orgânica absorve significativamente tanto na região do UV quanto na região do visível. Com a eliminação das moléculas orgânicas na calcinação, nota-se que os espectros de absorção dos

fósforos assemelham-se com os espectros de absorção fotoacústicos medidos para os vidros da série CABYME.

A banda de absorção dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  é observada, em aproximadamente 420 nm, apenas nos espectros dos fósforos calcinados nas temperaturas de 850 e 1000 °C. Este resultado sugere que a calcinação em elevadas temperaturas está alterando o estado de valência da impureza de ferro.

## 5.12 – Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de emissão medidos na faixa espectral de 500 – 850 nm, em temperatura ambiente, para os vidros bário-aluminato de cálcio base da série CABYM apresentam uma larga banda de emissão na região do vermelho que se estende para a região do infravermelho próximo, cuja intensidade está associada à predominância do teor de BaO sobre o teor de  $\text{B}_2\text{O}_3$  na composição desses vidros.

Conforme mostra a Figura 5.35, os vidros com 4 e 7% de BaO não manifestam a emissão na região do vermelho - infravermelho próximo. Diferentemente do que se observa nos espectros de emissão dos vidros com 12 e 17% de BaO, nos quais a emissão aparece discretamente e com elevada intensidade, respectivamente. A intensidade mais alta da emissão foi observada para o vidro com 23% de BaO sem  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , o que indica que qualquer contribuição desse óxido para a produção de tal emissão pode ser desconsiderada.

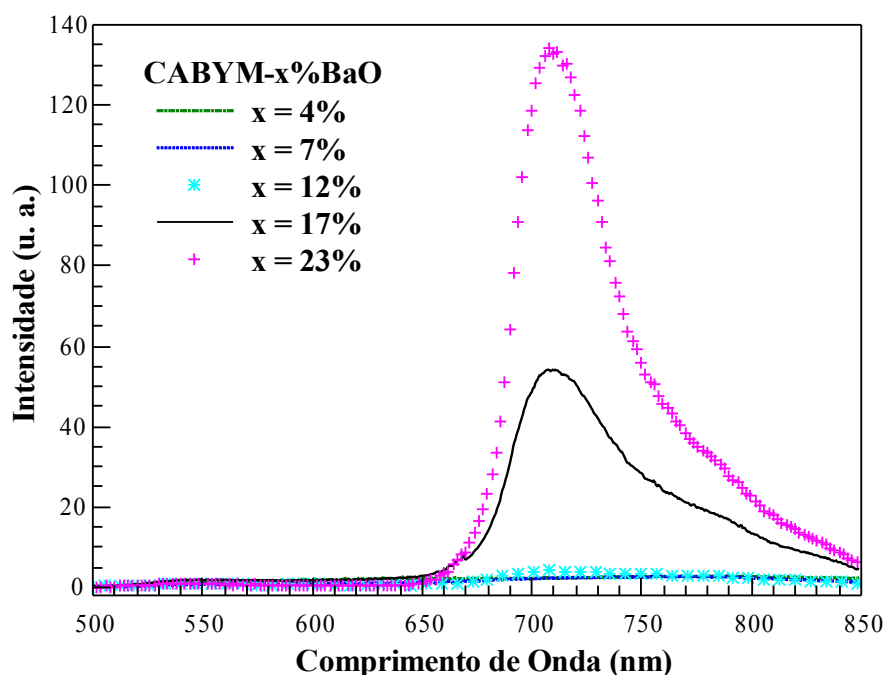


Figura 5.35: Espectro de emissão dos vidros base CABYM, com  $\lambda_{\text{exc.}} = 355$  nm.



O ajuste gaussiano dessa emissão revelou que ela é a sobreposição de duas largas bandas, uma centrada em  $\sim 710$  nm, com largura de 35,7, e outra centrada em  $\sim 754$  nm, com largura de 90,7 nm, conforme mostra a Figura 5.36.

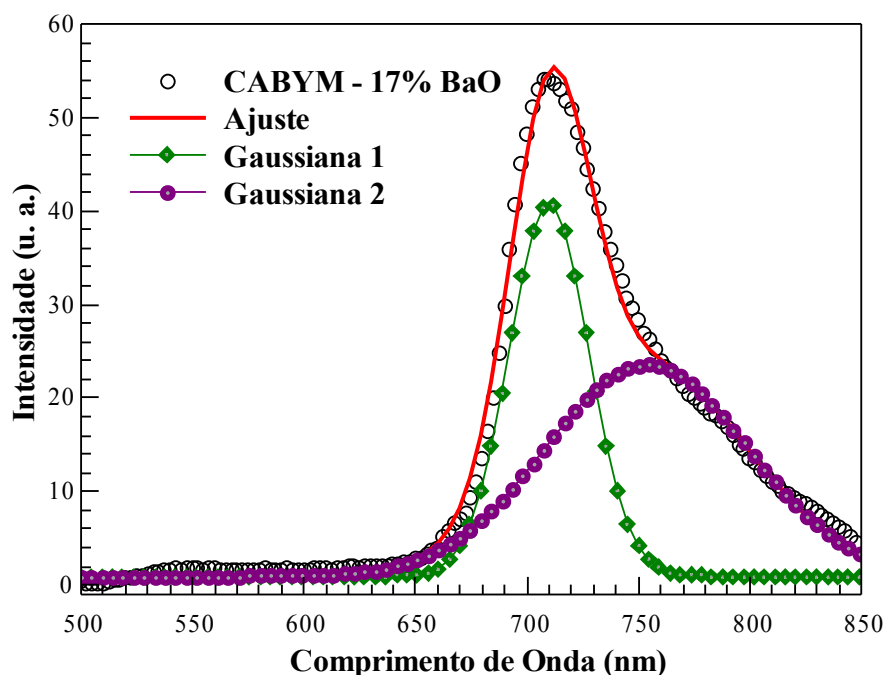


Figura 5.36: Espectro de luminescência do vidro aluminato de cálcio base (CABYM),  $\lambda_{\text{exc.}} = 355$  nm.

Na Tabela 5.8 estão listados os parâmetros área, centro, largura e altura das gaussianas utilizadas para simular as bandas de emissão do vidro base com 17% BaO.

Tabela 5.8: Parâmetros do ajuste gaussiano das bandas de emissão do vidro base CABYM com 17% de BaO.

| Pico | Área               | Centro | Largura | Altura |
|------|--------------------|--------|---------|--------|
| 1    | $1,78 \times 10^3$ | 710 nm | 35,7 nm | 39,8   |
| 2    | $2,57 \times 10^3$ | 754 nm | 90,7 nm | 22,6   |

A banda de emissão na região do vermelho-infravermelho próximo foi reportada para os fósforos  $\text{LiAlO}_2$  (Palumbo, 1971) nos quais os íons  $\text{Fe}^{3+}$  estão predominantemente em sítios tetraédricos (Pott e Mencil, 1972).

Em 1972, Melamed e colaboradores também reportaram que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  na matriz  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  cristalino e não cristalino apresentam, em temperatura ambiente, uma larga banda de emissão com um máximo em aproximadamente 680 nm ( $14700 \text{ cm}^{-1}$ ) e uma largura a meia

altura de aproximadamente 62,5 nm ( $1300 \text{ cm}^{-1}$ ). Essa banda consistia de duas componentes largas que se sobrepõem. A componente de comprimento de onda mais curto (em 668 nm) tem uma constante de decaimento 6,2 ms e a componente em comprimentos de onda mais longo (697,5 nm) tem uma constante de decaimento de 1,72 ms.

Baseados em medidas de EPR e de técnicas complementares os autores sugeriram que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  apresentam essas emissões quando localizados em sítios tetraédricos ou octaédricos (Melamed *et al.*, 1972).

A luminescência em materiais dopados com o íon  $\text{Fe}^{3+}$  usualmente originam da transição eletrônica  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  entre os níveis mais baixo de campo cristalino da configuração  $d^5$  mostrados na Figura 5.37. Como esses níveis de energia pertencem a diferentes configurações de campo cristalino, uma larga banda de emissão é esperada (O'Connor *et al.*, 1992).

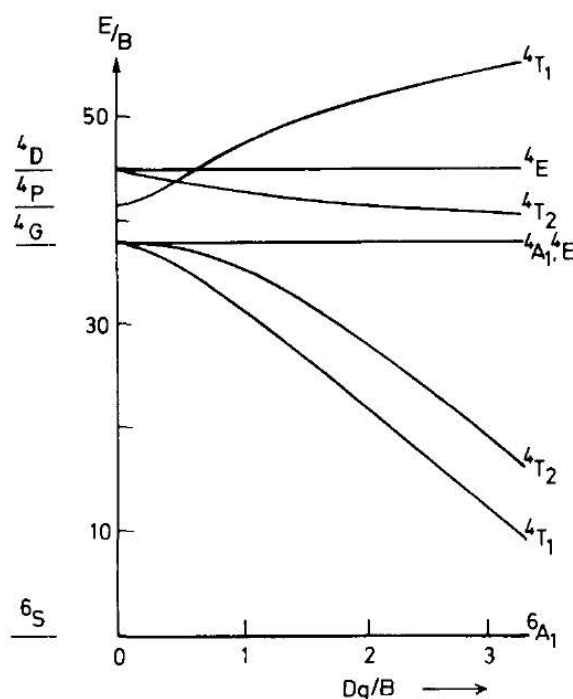


Figura 5.37: Parte do diagrama Tanabe–Sugano para íons com a configuração  $d^5$  (O'Connor *et al.*, 1992).

Em cristais óxidos, o campo cristalino em torno do  $\text{Fe}^{3+}$  coordenado tetraedricamente é tal que os íons emitem no vermelho e infravermelho próximo. Em sítios octaédricos, onde o campo cristalino é mais largo, a emissão é esperada estar além de  $1 \mu\text{m}$ , mas tem sido pouco reportada (O'Connor *et al.*, 1992).

De fato, os vidros CABYME apresentam estrutura composta por unidades tetraédricas (McMillan *et al.*, 1982; McMillan e Piriou, 1983). Sendo então, o campo cristalino em torno

dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  apropriado para a ocorrência das transições eletrônicas  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  que originam as duas bandas de emissão na região do vermelho e do infravermelho próximo (Telfer e Walker, 1975). A superposição dessas bandas é uma consequência dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  estarem localizados na matriz vítrea em sítios com diferentes distorções (Melamed *et al.*, 1972).

Da experiência do grupo (Oliveira *et al.*, 2004; Sampaio *et al.*, 2010; Lima *et al.*, 2013) que vem trabalhando com vidros aluminato de cálcio, sabe-se que é difícil incorporar  $\text{Fe}^{3+}$  nesse sistema vítreo quando fundido a vácuo. Isso ocorre porque em atmosfera redutora o óxido de ferro presente como impureza nos reagentes reduz a Fe metálico e acaba reagindo com o cadinho de grafite.

Cabe salientar que no método proposto por Worrall (1968) e Davy (1978) é sugerido que o vidro deve ser refundido, já que normalmente após a primeira fusão a vácuo o mesmo apresenta coloração azulada. Ao ser feita a refusão, o vidro apresenta um aspecto transparente.

Vale ainda ressaltar que em testes feitos por diversos pesquisadores do grupo notou-se que quando se adiciona óxido de ferro em concentrações maiores que 0,5%, em massa, da composição estequiométrica ocorre a formação de pequenas esferas de Fe que ficam aderidas ao cadinho de grafite.

No presente caso, como as amostras foram fundidas ao ar, não houve redução do ferro como impureza, o que garantiu que o mesmo pudesse ser introduzido na matriz vítrea como  $\text{Fe}^{3+}$ . Tal banda de emissão em vidros ainda não foi reportada na literatura.

Na Figura 5.38 são mostrados os espectros de emissão medidos na faixa espectral de 500 – 850 nm, em temperatura ambiente, para os vidros bário-aluminato de cálcio dopados európio, da série CABYME<sub>x</sub> (x = 1; 2,5; 3 e 4% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ).

Verifica-se que tais espectros caracterizam-se por apresentar, na região do laranja-vermelho, a série de cinco linhas de emissão centradas em ~ 577, 592, 618, 658 e 707 nm produzidas pelas transições eletrônicas  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  (J = 0,1,2,3 e 4) dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Não sendo observada a larga banda de emissão na região do azul ou do laranja-vermelho atribuída à transição  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  dos íons  $\text{Eu}^{2+}$ . Este resultado permite afirmar que o processo de fusão em atmosfera ar permite incorporar na matriz vítrea CABYME apenas íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

Os espectros de emissão mostram que a linha de emissão centrada em ~ 618 nm, produzida pela transição eletrônica  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , permitida pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado, é a emissão mais intensa dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , uma vez que essa é a transição mais provável, o que confere a emissão desses íons a coloração avermelhada, conforme pode ser observado na Figura 5.39 que mostra o registro fotográfico do vidro CABYME<sub>2,5</sub> emitindo sob excitação de uma fonte de luz ultravioleta emitindo em  $\lambda_{\text{exc.}} = 355$  nm.

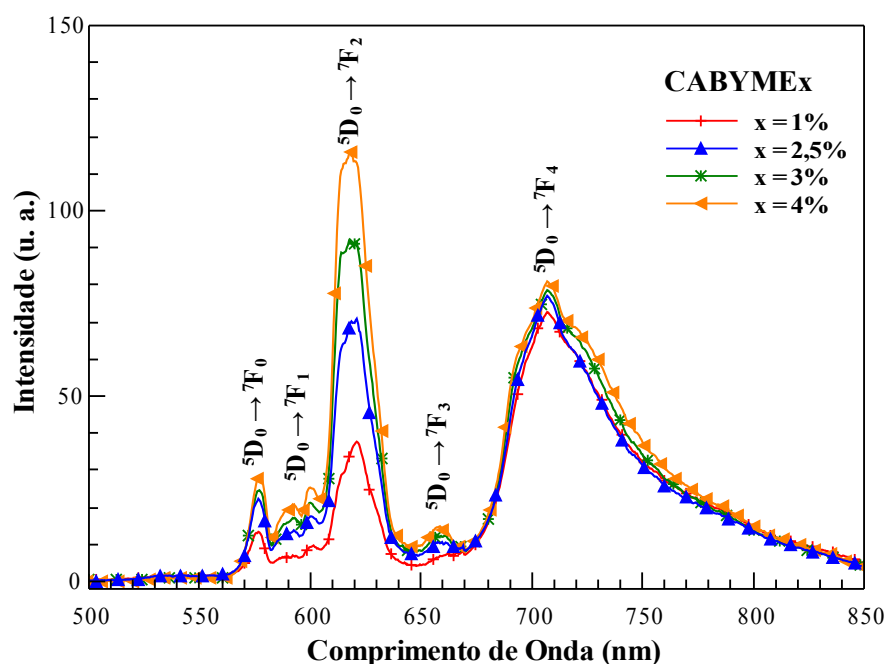


Figura 5.38: Espectros de fotoluminescência do vidro bário-aluminato de cálcio dopado com  $x$  %, em massa, de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $x = 1, 2,5, 3$  e  $4$ ),  $\lambda_{\text{exc.}} = 355$  nm.



5.39: Registro fotográfico da amostra CABYME2,5 durante as medidas de fotoluminescência.

Apesar de não ser confiável realizar uma análise comparativa entre as intensidades das linhas de emissão de um íon ativo em função de sua concentração, uma vez que a aquisição da emissão é sensível a variação da amostra e a variação da posição da fibra óptica utilizada na montagem experimental, nota-se existe uma dependência da intensidade das linhas de emissão com a concentração de íons ativos na matriz vítrea.

Sendo as linhas de emissão observadas no espectro do vidro CABYME dopado com 1% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  menos intensas que as observadas no espectro de emissão medido para o vidro dopado com 4% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Uma das informações que podemos obter nos espectros de emissão mostrados na Figura 5.38 sobre o ambiente químico dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  é que estes estão localizados em sítios de baixa simetria ( $C_s$ ,  $C_n$  ou  $C_{nv}$ ) e em sítios sem centro de inversão. Do contrário, as linhas de emissão em  $\sim 592$  e, principalmente, a linha de emissão em  $\sim 618$ , que é a mais sensível ao ambiente químico, não seriam observadas. Também podemos concluir que a gradual substituição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pelo  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  não altera o ambiente químico do  $\text{Eu}^{3+}$ .

Na Figura 5.40 temos o diagrama de níveis de energia do íon  $\text{Eu}^{3+}$  indicando as principais transições eletrônicas envolvidas na produção de suas emissões. Primeiro, os íons  $\text{Eu}^{3+}$  foram promovidos para o nível superior de energia após absorverem um fóton de radiação de comprimento de onda 355 nm. Em seguida, ocorreram duas rápidas relaxações não-radiativas para o nível de energia  $^5\text{D}_0$  a partir do qual aconteceram as relaxações radiativas para os níveis de energia  $^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e 4).

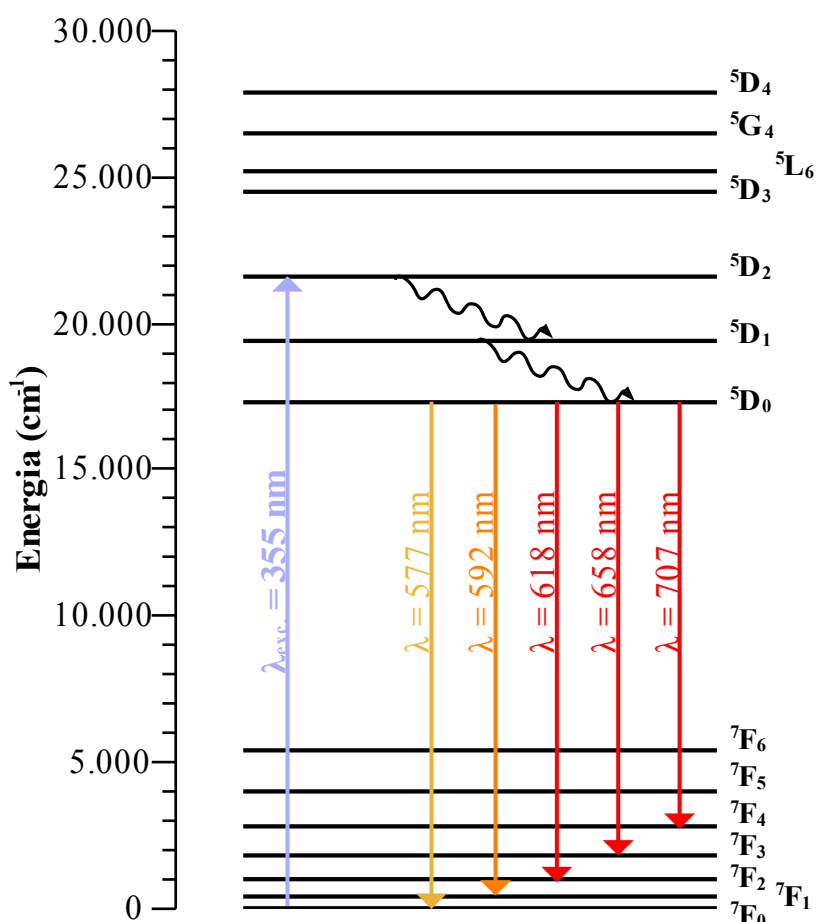


Figura 5.40: Diagrama de níveis de energia mostrando o mecanismo da fotoluminescência dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  no vidro aluminato de cálcio CABYME.

Ainda nos espectros de emissão dos vidros da série CABYME pode-se observar na região compreendida entre 660 e 810 nm a larga banda de emissão dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  cuja

intensidade é maior que a intensidade da emissão do vidro base da serie CABYME, ou seja, maior que a intensidade da emissão do vidro CABYM com 17% de BaO. Isso ocorre devido à sobreposição entre a emissão do  $\text{Fe}^{3+}$  e a emissão atribuída à transição eletrônica  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , conforme mostra a Figura 5.41. Comparada a emissão  $\sim 618$  nm dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , a emissão do  $\text{Fe}^{3+}$  é mais intensa que a emissão do vidro com 1% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , sendo menos intensa que a mesma emissão dos vidros dopados com 3 e 4 % de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

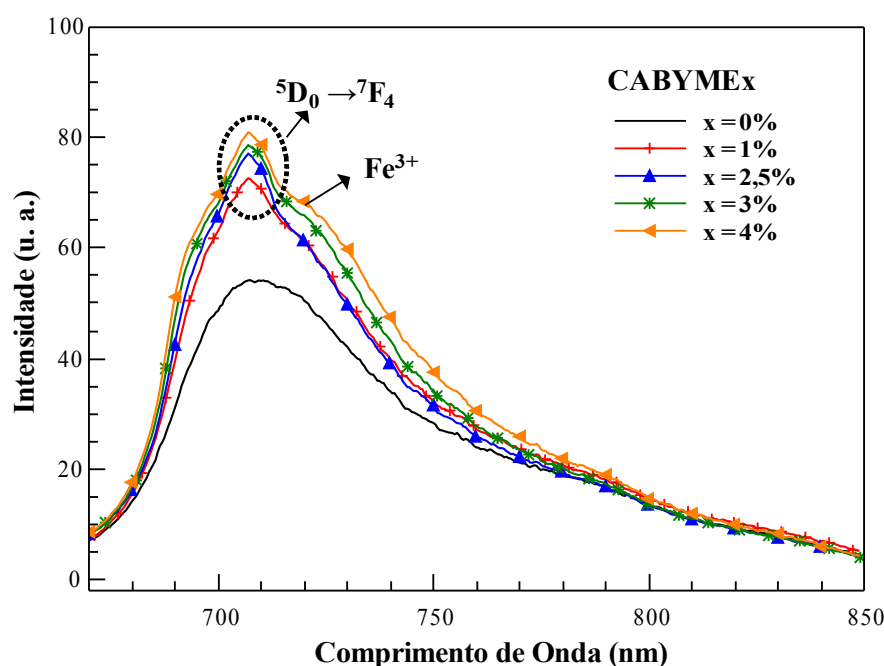


Figura 5.41: Ampliação da região compreendida entre 660 – 850 nm do espectro de emissão da série de vidro CABYME<sub>x</sub> ( $x = 1, 2.5, 3$  e  $4$ ).

O espectro de emissão do vidro CABYME2,5V fundido em atmosfera vácuo, possui uma larga banda de emissão, atribuída à transição  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  dos íons  $\text{Eu}^{2+}$ , com máxima intensidade na região do laranja-vermelho. Sobrepostos a essa banda estão os picos de emissão atribuídos às transições eletrônicas  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 1, 2, 3$  e  $4$ ) dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  com intensidade baixa, como mostra a Figura 5.42.

A partir do espectro de emissão do vidro CABYME2,5V não é possível determinar o percentual de európio em cada estado de valência. Para isso, seria necessária realizar um estudo como o feito por Coutinho (2012) que investigou a região da Estrutura Próxima à Borda de Absorção de Raios X (XANES) dos espectros de absorção de raios X medidos para vidros aluminato de cálcio com pouca sílica (LSCAS) dopados com 0,5 e 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  preparados pelo método de fusão a vácuo direto e para vidros aluminato de cálcio com pouca

sílica dopados com 1, 2.5 e 4% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  preparados pelo método de calcinação na temperatura de 1100 °C durante o intervalo de tempo de 1h antes da fusão a vácuo.

Para a primeira série de vidros, Coutinho encontrou um percentual médio de ~ 25% de  $\text{Eu}^{2+}$  incorporados na matriz vítrea, enquanto que para a segunda série de vidros esse percentual foi de ~ 44%. Os resultados encontrados nesses estudo sugeriram que o processo de calcinação antes da fusão promove uma maior redução dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  em  $\text{Eu}^{2+}$ .

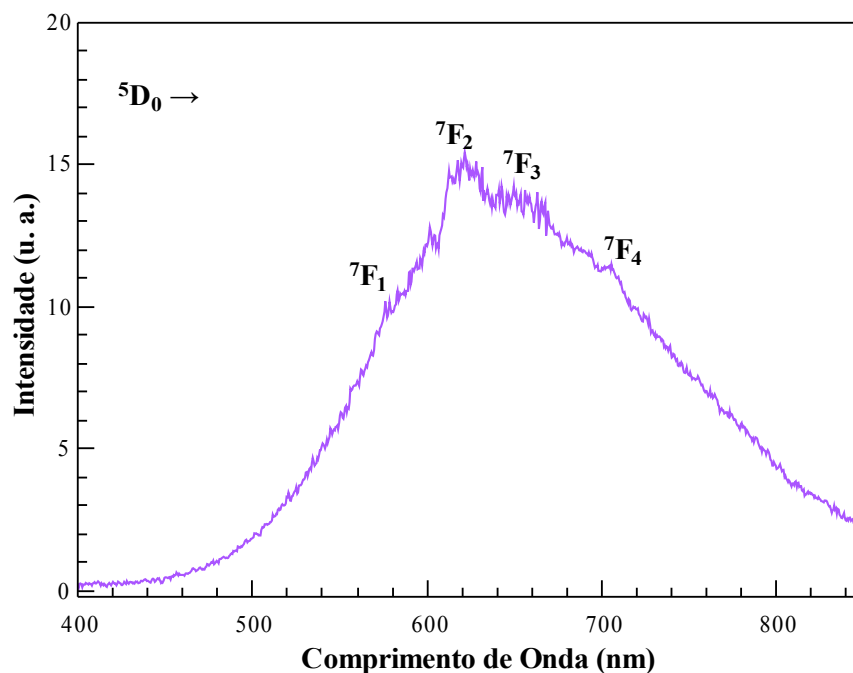


Figura 5.42: Espectro de Luminescência do vidro bário-aluminato de cálcio dopado com 2,5%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  fundido a vácuo,  $\lambda_{\text{exc.}} = 355 \text{ nm}$ .

A coexistência dos íons  $\text{Eu}^{2+}$  ou  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz vítrea ou a completa redução dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  é explicada em termos da basicidade óptica do vidro, que está associada ao número de oxigênios não-ligados produzidos durante a fusão. A produção de um maior número de oxigênio não-ligado atribui ao vidro uma maior basicidade ótica (Quing Jião *et al.*, 2013).

Os dois fatores que contribuem para a formação de oxigênios não-ligados são: a composição dos vidro, como o uso de um maior percentual de óxidos modificadores de rede que tendem a romper a rede aleatória contínua, criando dessa forma oxigênios não-ligados, e a realização da fusão em atmosfera oxidante (Quing Jião *et al.*, 2013).

A matriz vítrea com maior basicidade ótica favorece a formação de cátions carregados mais positivamente para neutralizar as cargas negativas precedentes dos oxigênios não-ligados. Com relação à basicidade ótica do vidro CABYME2,5V pode-se concluir que o mesmo possui uma basicidade ótica menor que a basicidade ótica do vidro fundido em

atmosfera ar de modo a favorecer a coexistência dos íons  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  na sua matriz vítrea.

Na Figura 5.42 observa-se que a banda de emissão do  $\text{Eu}^{2+}$  no vidro CABYME2,5V apresenta máxima intensidade em  $\sim 651$  nm. Nos vidros LSCAS, fundidos a vácuo, com composição nominal, em % massa, 47,4 CaO – 41,0  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 2,1 MgO – 7,0  $\text{SiO}_2$  – 0,5  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e 47,4CaO – 41,0 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 4,1 MgO – 7,0 $\text{SiO}_2$  – 0,5 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  essa mesma banda de emissão aparece centrada em  $\sim 571$  nm e  $\sim 651$  nm, respectivamente (Lima *et al.*,2012; Sampaio *et al.*,2010).

A faixa espectral em que a banda de emissão do íons  $\text{Eu}^{2+}$  é observada depende fortemente da força de seu campo ligante, representada pelo parâmetro  $D_q$ , que é inversamente proporcional a quinta potência do comprimento da ligação, ou seja, o campo ligante em torno do (Ping *et al.*, 2009).

Essa dependência ocorre porque o orbital 5d envolvido na transição  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  dos íons  $\text{Eu}^{2+}$  é altamente afetado pelo campo ligante de modo que a separação entre os níveis de energia depende da força do campo cristalino. Quanto maior a interação campo cristalino-orbital 5d, maior será a separação entre os níveis de energia. E uma maior separação entre os níveis de energia do orbital d implica em uma aproximação do nível de energia mais energético com o nível fundamental 4f, resultando em emissões menos energéticas, ou seja, em maiores comprimentos de onda.

Assim, o deslocamento da larga banda de emissão dos íons  $\text{Eu}^{2+}$  para a região de maiores comprimentos de onda, ou seja, região do vermelho, sugere que no vidro CABYME2,5V o campo cristalino é mais intenso que nos vidros LSCAS (Lima *et al.*, 2012).

O efeito do campo cristalino pode ser também observado na largura da banda de emissão. Isso ocorre porque um campo cristalino mais intenso causa um maior desdobramento do estado hibridizado  $4f5d$  que com o acoplamento forçado com fônons de rede cristalina pode realizar as emissões em diferentes comprimentos de onda levando a uma banda de emissão mais larga (Ping *et al.*, 2009).

Apesar do vidro CABYME2,5V apresentar emissão em uma ampla faixa de comprimentos de onda, nota-se que sua intensidade é fraca. Provavelmente, devido à uma troca de energia entre os íons  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  e posterior perda de energia por meio de transições não-radiativas, ou ainda devido à uma troca de energia entre o európio em um de seus estados de valência e a impureza de ferro, que neste vidro pode ter sido incorporado nos estados de valência 0, 2+ e 3+.

A ausência da intensa e larga banda de emissão do  $\text{Fe}^{3+}$  no espectro de emissão mostrado na Figura 5.42 sugere que tenha ocorrido a sua redução devido ao uso da fusão em atmosfera vácuo. Todavia, não é possível determinar se essa redução foi total ou parcial uma



vez que a não observação da emissão do  $\text{Fe}^{3+}$  sugere tanto que houve uma mudança de seu estado de valência, quanto uma mudança em seu ambiente químico.

Na Figura 5.43 pode-se observar que o espectro de emissão medido para o fósforo não tratado termicamente (NTT) apresenta uma larga banda de emissão que abrange a faixa espectral do visível, 400 – 800 nm. Essa emissão é luz branca produzida a partir da interação elétrons dos orbitais moleculares dos compostos orgânicos, provenientes dos reagentes precursores, com a radiação UV de comprimento de onda 355 nm.

Sobreposta a larga banda de emissão podemos observar a emissão em ~618 nm produzida pela transição mais provável do  $\text{Eu}^{3+}$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . A ausência das emissões produzidas pelas transições eletrônicas  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 3$  e  $4$ ) dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  associada a fraca intensidade da emissão  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  sugere que as emissões dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  podem estar sendo absorvidas pelos centros ativos orgânicos, participando dessa forma do mecanismo de produção da larga banda de emissão.

Uma outra explicação pode ser dada para a não observação das emissões do európio: no fósforo não tratado termicamente ainda existem muitas moléculas de água cuja frequência de vibração é muito mais alta ( $2700 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ ) que qualquer outra frequência de vibração da estrutura do fósforo. Sendo assim, o nível de energia  ${}^5\text{D}_0$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  podem ser depopulados através da interação vibracional desses íons com as moléculas de água, o que leva a uma perda por transição não-radiativa da energia de excitação (Zang *et al.*, 2010).

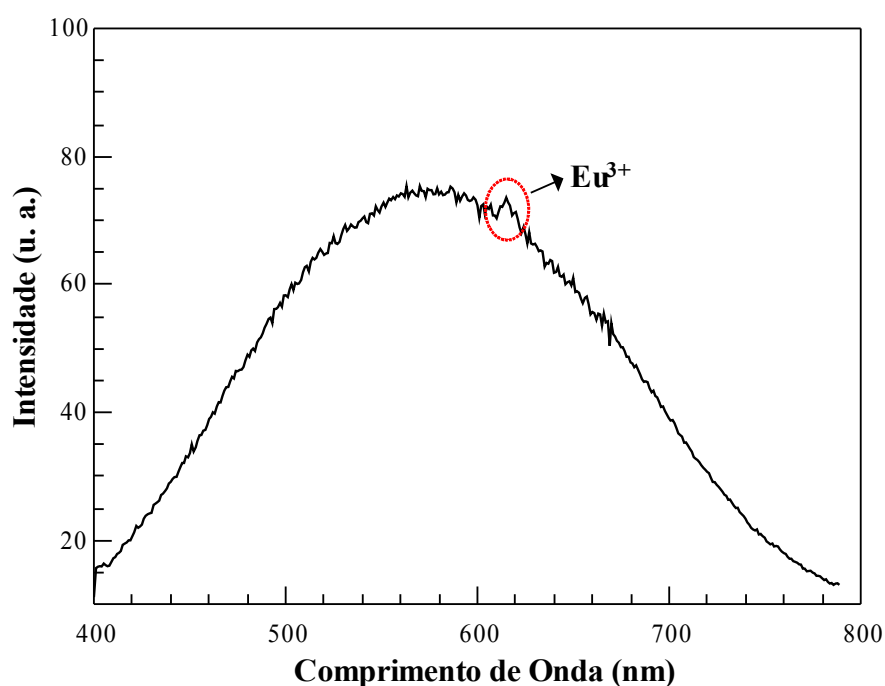


Figura 5.43: Espectro de luminescência da amostra preparada pelo método de sol-gel não tratada termicamente (NTT).

A calcinação à 750°C durante 12h do fósforo elimina parte dos compostos orgânicos, além de alterar significativamente o ambiente químico dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  de modo que no espectro de emissão desse fósforo pode-se observar tanto a larga banda de emissão das moléculas orgânicas (Zhang *et al.*, 2008), quanto série de linhas de emissão atribuídas às transições eletrônicas  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0,1,2,3$  e 4) do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  a mais intensa, como mostra a Figura 5.44.

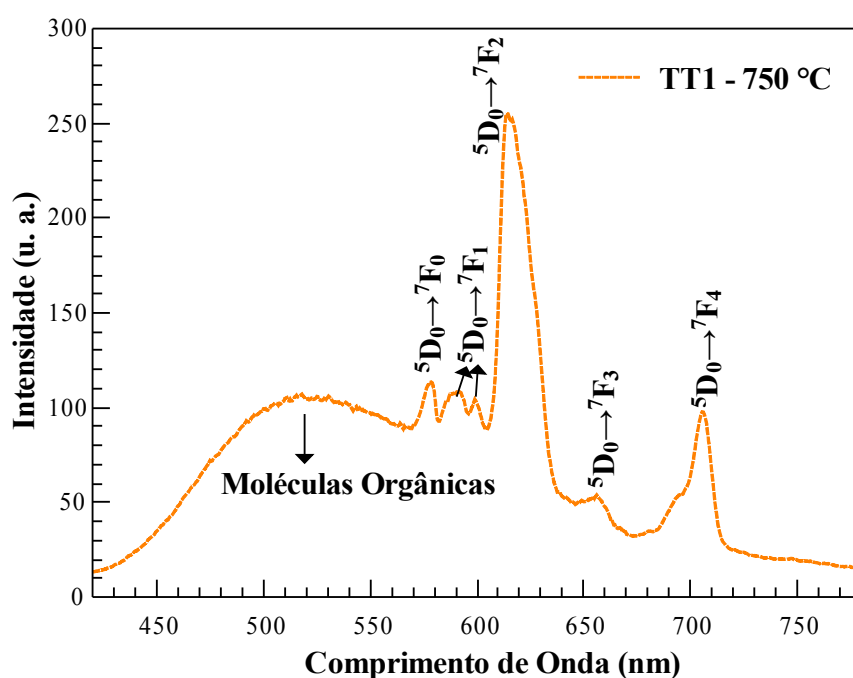


Figura 5.44: Espectro de emissão do fósforo calcinado à 750 °C durante 12h (TT1).

As bandas largas de emissão na faixa espectral de menores comprimentos de onda do visível, como a banda centrada em 520 nm do material CABYME2,5, são observadas nos espectros de emissão de materiais preparados pelo método de sol-gel, apresentando, na maioria das vezes, baixa intensidade (Zhang *et al.*, 2008; Azzouz e Klein, 2012).

De acordo com a literatura, o método de preparação sol-gel tipo Pechine pode causar defeitos, como vacâncias de oxigênios, sensíveis à radiação UV que levam a produção de emissão visível de baixo comprimento de onda (Zhang *et al.*, 2008).

A diferença de posição do máximo da banda de emissão das moléculas orgânicas no fósforo não tratado térmica (579 nm) e no fósforo tratado termicamente à 750 °C (520 nm) sugere que diferentes moléculas orgânicas estão presentes nos fósforos.

Na Figura 5.45 verifica-se que o fósforo calcinado à 850 °C durante 12h apresenta a larga banda de emissão, centrada em ~520 nm, atribuída à moléculas orgânicas, além da série de linhas de emissão atribuídas às transições eletrônicas  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0,1,2,3$  e 4) do íon

Eu<sup>3+</sup> e da intensa banda de emissão, centrada em ~710 nm, produzida pelos íons Fe<sup>3+</sup>.

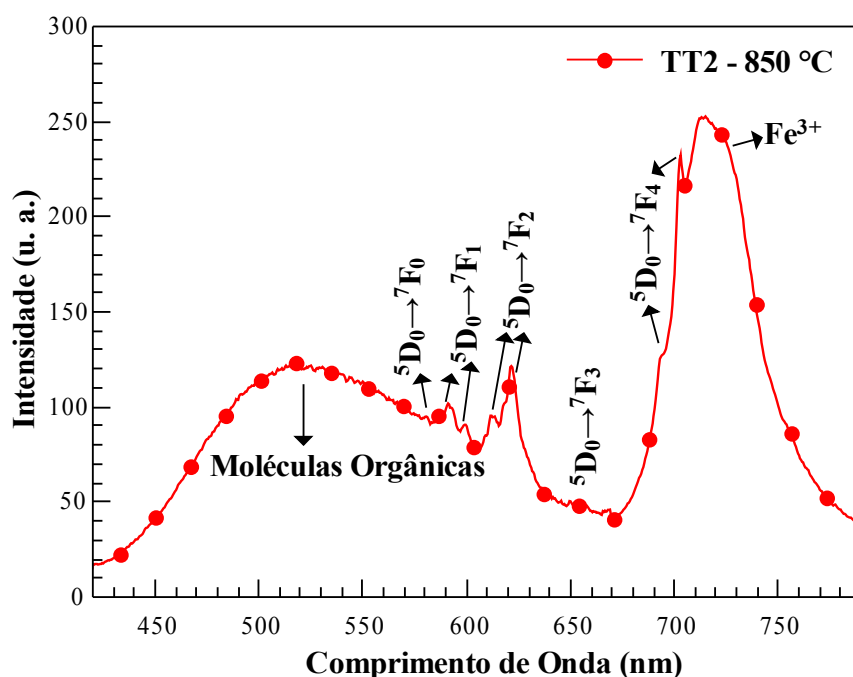


Figura 5.45: Espectro de emissão do fósforo calcinado à 850 °C por 12h (TT2).

A comparação do espectro de emissão do fósforo calcinado à 750 °C com o espectro do fósforo calcinado à 850 °C mostra qualitativamente que não ocorre nenhuma alteração na larga banda de emissão centrada em ~ 520 nm. No entanto, verifica-se que o tratamento térmico inibe consideravelmente a linha de emissão dos íons Eu<sup>3+</sup> em ~ 618 nm produzida pela transição eletrônica  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ .

Isso ocorre porque a calcinação à 850 °C muda consideravelmente a estrutura dos fósforos como foi mostrado nos difratogramas de raios X da Figura 5.2 e a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  é conhecida não só por ser a transição mais provável do Eu<sup>3+</sup> como também por ser a transição mais sensível a essas mudanças no ambiente químico do Eu<sup>3+</sup> (Zhao *et al.*, 2008).

Na Figura 5.46 observa-se que o espectro de emissão do fósforo calcinado à 1000 °C por 12h (TT3) apresenta a larga banda de emissão das moléculas orgânicas, a série de linhas de emissão dos íons Eu<sup>3+</sup> e a larga banda de emissão dos íons Fe<sup>3+</sup>.

Esse espectro de emissão pode ser usado na avaliação das mudanças estruturais que os tratamentos térmicos causaram no fósforo preparado pelo método sol - gel tipo Pechini, com composição inorgânica igual à do vidro CABYME2,5 bem como, o efeito dessas mudanças estruturais na emissão do fósforo.

As amostras tratadas à 1000 °C por 12h está completamente cristalina como foi

mostrado no difratograma da Figura 5.2 com isso, as emissões dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  são um conjunto de linhas bem definidas.

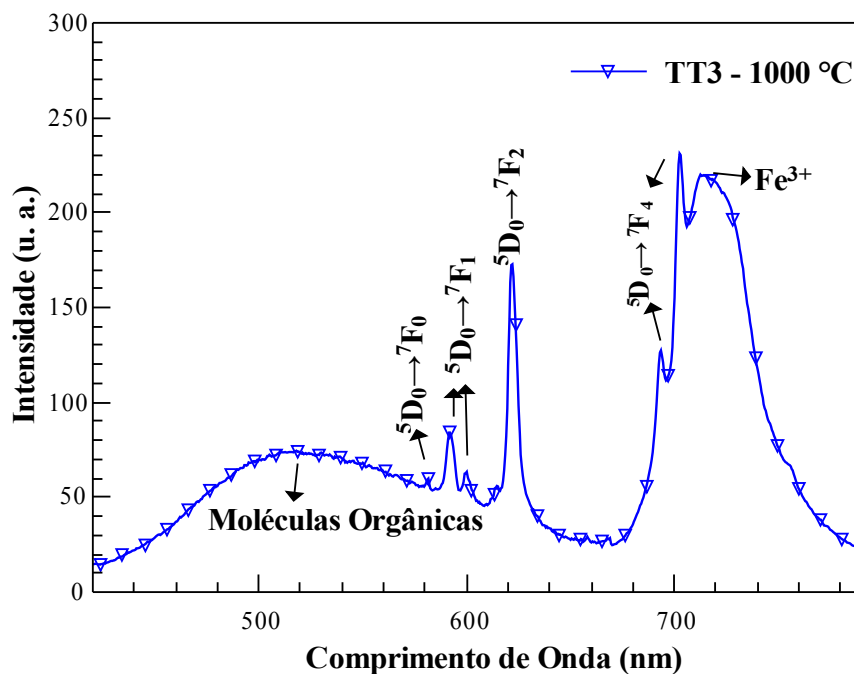


Figura 5.46: Espectro de emissão do fósforo calcinado à 1000 °C por 12h (TT3).

No espectro de emissão do fósforo calcinado na temperatura (750 °C) próxima ao  $T_g$  dos vidros CABYME fundidos convencionalmente, nota-se que a linha da emissão centrada em ~ 618 nm é mais larga que nas amostras calcinadas a 1000 °C o que sugere que em tal fósforo os íons ativos estão inseridos num ambiente químico mais desorganizado.

Os espectros de luminescência do fósforo preparado por sol-gel mostram que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  manifestam sua banda de emissão centrada em ~ 710 nm devido à transição eletrônica  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  quando calcinados nas temperaturas de 850 e 1000 °C. Possivelmente, no rearranjo atômico causado pelos referidos tratamentos térmicos os íons  $\text{Fe}^{3+}$  ficam coordenados tetraedricamente, condição necessária para que possamos emitir na região do vermelho e infravermelho próximo.

Na Figura 5.47 pode-se melhor visualizar as diferenças e semelhanças entre os espectros de emissão dos fósforos calcinados nas diferentes temperaturas 750 °C, 850 °C e 1000 °C, discutidos anteriormente.

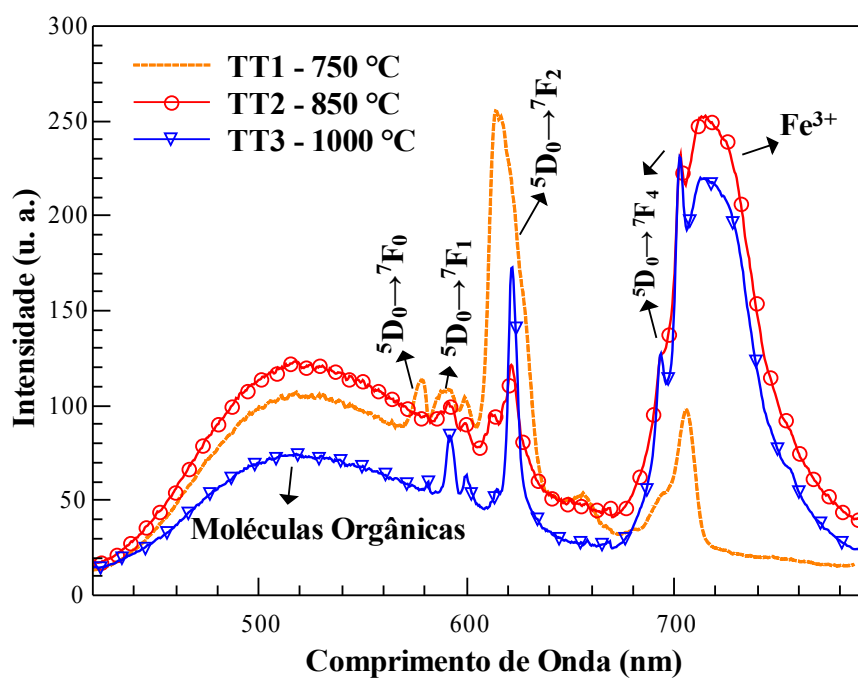


Figura 5.48: Espectro de emissão dos fósforos calcinados por 12h à 750 °C (TT1), à 850 °C (TT2) e à 1000 °C (TT3).

## 6 – Conclusões

Nesta tese, preparou-se a partir da composição do vidro base do sistema bário-aluminato de cálcio: 34 CaO – 36 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 17 BaO – 6 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3 MgO – 4 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uma série de vidros base e uma série de vidros dopados com Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do sistema bário-aluminato de cálcio empregando-se o método convencional de fusão em atmosfera ar. Além disso, utilizou-se um conjunto de técnicas para caracterizar as propriedades estruturais, óticas, térmicas e luminescentes dos vidros obtidos.

Nossos resultados mostraram que a partir dessa composição foram obtidos vidros com matrizes compostas pelas unidades tetraédricas AlO<sub>4</sub> e triangulares BO<sub>3</sub>. Além disso, foi visto que tais vidros apresentam temperatura de fusão de ~ 1190 °C e temperatura de transição vítrea de ~ 748 °C. Esses valores são mais baixos que os reportados para os conhecidos vidros aluminato de cálcio com pouca sílica - LSCAS (~ 1400 °C e ~ 800 °C, respectivamente). Todavia, os parâmetros térmicos calor específico (~ 0,7 J/g.K.) e difusividade térmica (5,36 x 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/s) de ambos sistemas vítreos pouco diferem. Logo, é possível preparar os vidros bário-aluminato de cálcio com propriedades térmicas semelhantes a dos vidros LSCAS realizando-se a fusão em temperaturas mais baixas.

Em se tratando das propriedades óticas, o resultados indicaram que as matrizes vítrea bário-aluminato de cálcio caracterizam-se por apresentar elevada transmitância na região de maiores comprimentos de onda do visível e transmitância drasticamente reduzida na região do infravermelho pelas bandas de absorção dos radicais OH<sup>-</sup> e do B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A partir da investigação das curvas de transmitância dos vidros base com diferentes teores de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conclui-se que para aplicações que exigem elevada transmitância na região do IR, os vidros aqui investigados podem ser utilizados se o B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for retirado de suas composições.

Nas investigações das propriedades luminescentes, foi observado que as impurezas de Fe<sup>3+</sup> conseguem, quando inseridos na matriz vítrea investigada neste trabalho, sob excitação de uma fonte emitindo em  $\lambda = 355$  nm, realizar a transição eletrônica  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  a partir da qual é produzida a intensa e larga região do vermelho e do infravermelho próximo, pouco observada.

Vale ressaltar que essa emissão só foi observada porque na matriz vítrea os íons Fe<sup>3+</sup> encontram-se coordenados tetraedricamente. A presença desses íons na matriz foi confirmada a partir da observação de suas linhas de ressonância em g ~ 2; 4,3 e 9 nos espectros de RPE e de sua banda de absorção que aparece na região compreendida entre 385 – 522 nm dos espectros de absorção medidos por Espectroscopia Fotoacústica.

Os resultados da investigação da luminescência dos vidros bário-alumiato de cálcio dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  indicaram que os mesmos podem ser aplicados em dispositivos que produzem luz na região do laranja ao infravermelho próximo, ou podem ser transformados em pó e combinados com fósforos que emitem na região de baixos comprimentos de onda para serem empregados em dispositivos que emitem luz branca; ou podem ainda ser codopados com íons que emitem em menores comprimentos de onda para dessa forma terem suas emissões combinadas e produzirem luz branca.

Essas aplicações são supostamente possíveis uma vez que esses vidros apresentam as linhas de emissão na região do laranja-vermelho, característica das transições eletrônicas  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ) dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e a emissão da impureza  $\text{Fe}^{3+}$  na região do vermelho e do infravermelho próximo.

Nesta tese também foram empregados o método de fusão em atmosfera vácuo e sol-gel tipo Pechine para preparar, respectivamente, um vidro e fósforos com a composição:  $34 \text{CaO} - 33,5 \text{Al}_2\text{O}_3 - 17 \text{BaO} - 6 \text{Y}_2\text{O}_3 - 3 \text{MgO} - 4 \text{B}_2\text{O}_3 - 2,5 \text{Eu}_2\text{O}_3$

Os resultados das caracterizações das propriedades do vidro fundido em atmosfera vácuo indicaram a coexistência dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{2+}$  na matriz vítrea. Todavia, foi visto que a emissão desse vidro é uma larga banda na região do laranja-vermelho de baixa intensidade.

Para os fósforos preparados por sol-gel os resultados mostraram que suas propriedades estruturais e luminescentes dependem das condições de calcinação. Sendo assim, o fósforo não calcinado apresenta estrutura amorfa e uma banda de emissão em toda a região do visível, o fósforo calcinado à  $750^\circ\text{C}$  possui estrutura amorfa e cristalina, e uma emissão composta pela banda de emissão centrada em  $\sim 520 \text{nm}$  produzida pela matéria orgânica e as linhas de emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

Os fósforos calcinados à  $850^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$  possuem estrutura cristalina e apresentam emissão composta pela banda de emissão centrada em  $\sim 520 \text{nm}$  produzida pela matéria orgânica, as linhas de emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e a larga banda de emissão dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ . A partir desses resultados pode-se concluir que os fósforos preparados por sol-gel podem ser aplicados tanto para produzir luz branca quanto para produzir luz na região do vermelho e do infravermelho próximo.

## 7 - Perspectivas Futuras

A partir dos resultados das caracterizações dos vidros do sistema bário-aluminato de cálcio de composição, em % massa,  $34\text{CaO} - (36-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - 17\text{BaO} - 6\text{Y}_2\text{O}_3 - 3\text{MgO} - 4\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $x = 0, 1, 2.5, 3$  e  $4$ ), podemos sugerir as seguintes propostas para futuros trabalhos:

- Preparação de vidros do sistema bário-aluminato de cálcio  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{MgO}$ , dopados com íons das terras raras e investigação de suas propriedades em função da concentração do dopante;
- Preparação de vidros do sistema bário-aluminato de cálcio  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{MgO}$ , dopados com o óxido metal de transição  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e investigação de suas propriedades em função da concentração do dopante;
- Avaliação da eficiência dos vidros dopados com óxidos das terras raras e metais de transição para aplicação em fonte de luz branca e luz laser;
- Investigação das propriedades estruturais, térmicas, ópticas e mecânicas dos vidros tratados termicamente em temperaturas compreendidas na faixa temperatura de transição vítrea-temperatura de cristalização;
- Desenvolvimento de filtros a partir da preparação de vidros base com alto teor de bário e boro, para ser aplicado na fotônica;
- Preparação do fósforo de composição, em % massa,  $34 \text{CaO} - (36-x) \text{Al}_2\text{O}_3 - 17 \text{BaO} - 6 \text{Y}_2\text{O}_3 - 3 \text{MgO} - 4 \text{B}_2\text{O}_3$  dopado e codopado com diferentes óxidos das terras raras e investigação de suas propriedades estruturais e luminescentes, em função da natureza ácida ou básica da reação de esterificação, da temperatura, do tempo e da atmosfera de calcinação;
- Investigação das propriedades luminescentes da combinação de fósforos;
- Empregar as técnicas complementares Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo e Microscopia de Força Atômica para investigar estruturalmente o fósforo;
- Obter vidros a partir da fusão do fósforo híbrido (orgânico-inorgânico) formado no processo de sol-gel e corroborar os resultados com aqueles obtidos para vidros preparados diretamente pelo processo convencional de fusão;
- Desenvolvimento de fósforos resistentes à degradação da matéria orgânica para que o mesmo seja utilizado em OLEDs;
- Montagem de LED utilizando os fósforos e os vidros fundidos pelo método convencional.



## 8 - Referências

- AKERMAN, M. Natureza, estrutura e propriedades do vidro. In: CETEV – Centro Técnico de Elaboração do Vidro, p. 1-37, 2000.
- ALMOND, D. P.; PATEL, P. M. *Photothermal Science and Techniques*. London: Chapman & Hall, 1996. 243 p.
- ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. *Química Nova Escola - Cadernos Temáticos*, p. 9-20, 2001.
- ANDRADE, A. A.; LOURENÇO, S. A.; PILLA, V.; SILVA, A. C. A.; DANTAS, N. O. Evidence of phase transition in Nd<sup>3+</sup> doped phosphate glass determined by thermal lens spectrometry. *Physical Chemistry chemical Physics*, v.16, p. 1583-1589, 2014.
- ANDRADE, L. H. C., LIMA, S. M., NOVATSKI, A., UDO, P. T., ASTRATH, N. G. C., MEDINA, A. N., BENTO, A. C., BAESSO, M. L., GUYOT, Y., BOULON, G. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, **100** 027402 (2008).
- ANDRADE, L. H. C.; LIMA, S. M.; BAESSO, M. L.; NOVATSKI, A.; ROHLING, GUYOT, Y.; BOULON, G. Tunable light emission and similarities with garnet structure of Ce-doped LSCAS glass for white-light devices. *Journal of Alloys and Compounds*. 510, p. 54-59, 2012.
- ARDERLEAN, I.; TASCUTA, P. Comparative vibrational study of xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . (1-x)[3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.MO] (MO→CaO ou CaF<sub>2</sub>) glass systems. *Materials Letters*. v. 58, p. 3499-3502, 2004.
- AZZOUZ, I. M.; KLEIN, L. C. Red, violet and upconversion luminescence of Eu/Sm codoped sol gel SiO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub>. *Optical Materials*, 35, p. 292 – 296, 2012.
- BACH, H. e NEUROTH, N. *The Properties of Optical Glass*. Germany: Springer, 1998. 419p.
- BAESSO, M. L. Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica e Ressonância Paramagnética Eletrônica no Estudo de vidros Especiais e Metafosfato de Ferro. 1990. 138 p. Tese – Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP. 1990.
- BAESSO, M. L.; SHEN, J.; SNOOK, R. D. Time Resolved Thermal Lens measurement of thermal diffusivity of soda lime glass. *Chem. Phys. Lett.* 197, p. 255-258, 1993.
- BAESSO, M. L.; SHEN, J.; SNOOK, R. D. Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path in soda lime glass at different wavelenths. *J. Appl. Phys.*, 75 (8), p. 3732-3737, 1994.

BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.; ANDRADE, A.A.; SAMPAIO, J. A.; PECORARO, E.; NUNES, L. A. O.; CATUNDA, T.; GAMA, S. Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids. *Physics Review B*.57, 17, 1998.

BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.; DUARTE, A. R.; NETO, A. M.; MIRANDA, L. C. M.; SAMPAIO, J. A.; CATUNDA, T.; GAMA, S.; GANDRA, F. C. G. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped low silica calcium aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties. *Journal of Applied Physics*, v.85, n. 12, p. 8112 – 8118, 1999.

BARROS, P. M.; YOSHIDA, I. V. P.; SCHIAVON, M. A. Boron-containing poly(vinyl alcohol) as a ceramic precursor. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, p. 3444-3450, 2006.

BENGISU, M.; BROW, R. K.; YILMAZ, E.; MONGUS-MILANKOVIC, A.; REIS, S. T. Aluminoborate and aluminoborosilicate glass with high chemical durability and the effect of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additions on the properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, p. 3668 – 3676, 2006.

BERTHOUD, T.; DELORME, N.; MAUCHIEN, P. Beam Geometry Optimization in Dual-Beam Thermal Lensing Spectrometry. *Analytical Chemistry*. 57, 7, p 1216-1219, 1985.

BIALKOWSKI, E. S. Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996. 593 p.

BORRERO-GONZÁLEZ, L.J.; NUNES, L. A. O.; CARMO, J. L.; ASTRATH, F. B. G.; BAESSO, M. L. Spectroscopic studies and downconversion luminescence in OH<sup>-</sup>-free Pr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped low silica calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Luminescence*, 145, p. 615-619, 2014.

BROWN, M. E. Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). In. BROWN, M. E. Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001, p.264.

BUSSEM, W., EITEL, A. Structure of pentacalcium trialuminate. *Z. Kristallogr.* 95[3-4], p. 175-188, 1936.

CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R., RAJNAK, K. Electronic Energy Levels in the Trivalent lanthanide Aquo Ions. I. Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Pm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, and Tm<sup>3+</sup>. *Journal of Chemical Physics*, 49, p. 4424 – 4442, 1968.

CARVALHO, R. P. DE. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). In: CARVALHO, R. P.

DE. Microondas: Temas Atuais de Física. São Paulo: Editora Livraria da Física: Sociedade Brasileira de Física, 2005. p. 44 – 54.

CASTNER, T.; NEWELL, G. S.; HOLTON, W. C.; SLICHTER, C. P. Note on the Paramagnetic Resonance of Iron in Glass. *The Journal of Chemical Physics*, v. 32, n. 3, p. 668 – 673, 1960.

CHANG, Y.; SHI, Z.; TSAI, Y.; WU, S.; CHEN, H. The effect of  $\text{Eu}^{3+}$  -activated  $\text{InVO}_4$  phosphor prepared by sol-gel method. *Optical Material*, 33, p. 375-380, 2011.

CHILLCCE, E. F.; CORDEIRO, C. M. B.; BARBOSA, L. C.; BRITO CRUZ, C. H. Tellurite photonic crystal fiber made by a stack-and-draw technique. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, p. 3423 – 3428, 2006.

COTTON, S. Lanthanide and Actinide Chemistry. UK: Wiley, 2006, 263 p.

COUTINHO, M. F. Aplicação da Espectroscopia de Absorção de Raios X (XANES e EXAFS) no Estudo do Ambiente Químico do Eu e Ti em Vidros Aluminosilicato de cálcio com Baixo Teor de Sílica. 2012. 168 p. Tese – Laboratório de Ciências Física, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes - RJ, 2012.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of X-Ray Diffraction. Third Edition. New Jersey: Prentice Hall, 2001. p. 664.

DAVY, J. R. Development of calcium aluminate glasses for use in the infrared spectrum to 5  $\mu\text{m}$ . *Glass Technology*, 19, 2, 1978.

DIGONNET, M. J. F.(Editor), Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers, Marcel Dekker, New York, 1993.

EATON, G. R.; EATON, S. S.; BARR, D. P.; WEBER, R. T. Quantitative EPR. New York: Springer, 2010. 185p.

EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; EHRT, D. Electron spin resonance spectra of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Tb}^{4+}$  ions in glasses. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11, p. 7627 – 7634, 1999.

ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, Jean-Claude G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. *New J. Chem.*, 35, p. 1165-1176, 2011.

FADERLIK, I. Interaction Between Radiation and Glass. IN: FADERLIK, I. Optical Properties of Glass. New York: Elsevier, 1983.5 v. p. 50 – 224.

FLORENCE, J. M.; GLAZE, F. W.; BLACK, M. H. *Journal of the Research National. Bureau of Standards*, 55, 4, p. 231-237, 1955.

FOUNDEUR, F.; MITCHELL, B. S. Infrared studies of preparation effects in calcium aluminate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 224, p. 184-190, 1998.

GORDON, J. P.; LEITE, C. C.; MOORE, R. S.; PORTO, S. P. S.; WHINNERY, J. R. Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Sample. *Journal of Applied Physics*. 36, n. 1, p. 3-8, 1965.

GOUVEIA-NETO, A. S.; RIOS, N. P. S. M.; BUENO, L. A. Spectroscopic study and white-light simulation using praseodymium-doped fluorogermanate glass as single phosphor for white LEDs. *Optical Materials*, 35, p. 126–129, 2012.

GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 195, p. 158-164, 1996.

HAFNER, H. C., KREID, L. N. J.; WEIDEL, R. A. Optical properties of some calcium aluminate glasses. *Journal American Society*, 41, 8, p. 315-323, 1958.

HUANG, C. Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications. Asia: Wiley, 2010, 575 p.

HUANG, C.; BEHRMAN, E. C. Structure and properties of calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 128, p. 310-321, 1991.

JACINTO, C.; VERMELHO, M. V. D.; DE ARAUJO, M. T.; UDO, P. T.; ASTRATH, N. G. C.; BENTO, A. C.; CATUNDA, T.; BAESSO, M. L. Thermal lens study of energy transfer in Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> - co-doped glasses. *Optics Express*, v. 15; n.15, pp. 9232-9238, 2007.

JANÁKOVÁ, S.; SALAVCOVÁ, L.; RENAUDIN, G.; FILINCHUK, Y.; BOYER, D.; BOUTINAUD, P. Preparation and structural investigations of sol-gel derived Eu<sup>3+</sup> -doped CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. v. 68, p. 1147 – 1151, 2007.

JANG, H. S.; JEON, D. Y. Yellow-emitting Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Li<sup>+</sup> phosphor for white-light-emitting diodes and yellow-light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, **90**, p. 041906 (1-3), 2007.

JAO, Q.; YU, X.; XU, X.; ZHOU, D.; QIU, J. Relationship between Eu<sup>3+</sup> reduction and glass polymeric structure in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – modified borate glasses under air atmosphere. *Journal of Solid*

*State Chemistry*, v. 202, p. 65-69, 2013.

KIM, G.; SOHN, I. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on the viscosity and structure of calcium silicate-based melts containing  $\text{Na}_2\text{O}_3$  and CaF. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 358, p. 1530-1537, 2012.

KODAIRA, C. A. Síntese e Espectroscopia de Sistemas envolvendo Tungstato e íons Terras raras. 2003. 156p. Tese – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

KOECHNER, W. Properties of Solid-State Laser Materials. In: KOECHNER, W. Solid-State Laser Engineering. New York: Springer, 1996, p. 28–80.

LIMA, S. M. Aplicações da técnica de lente térmica em materiais ópticos. Tese de Mestrado. São Carlos: USP. 1999.

LIMA, S. M.; CATUNDA, T.; LEBULLENGER, R.; HERNANDES, A. C.; BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.; MIRANDA, L. C. M. Temperature dependence of thermo-optical properties of fluoride glasses determined by thermal lens spectroscopy. *Physical Review B*, v. 60, n. 22, p. 15173-15178, 1999.

LIMA, S. M.; SAMPAIO, J. A.; CATUNDA, T.; BENTO, A. C.; MIRANDA, L. C. M.; BAESSO, M.L. Mode-mismatched thermal lens spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 273, p. 215-227, 2000.

LIMA, S. M.; STEIMACHER, A.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M.L.; PETROVICH, M. N.; RUTT, H. N.; HEWAK, D. W. Thermo-optical properties measurements in chalcogenide glasses using thermal relaxation and thermal lens methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 348, p. 108 – 112, 2004.

LIMA, S. M.; FALCO, W. R.; BANNWART, E. S.; ANDRADE, L. H. C.; DE OLIVEIRA, R. C.; MORAES, J. C. S.; YUKIMITU, K.; ARAUJO, E. B.; FALCAO, E. A.; STEIMACHER, A.; ASTRATH, N. G. C.; BENTO, A. C.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L. Thermo-optical characterization of tellurite glasses by thermal lens, thermal relaxation calorimetry and interferometric methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, p. 3603-3607, 2006.

LIMA, S. M.; ANDRADE, L. H. da C.; SILVA, J. R.; BENTO, A. C.; BAESSO, M. L.; SAMPAIO, J. A.; NUNES, L. A. de O.; GUYOT, Y.; BOULON, G. Broad combined orange-

red emission from  $\text{Eu}^{2+}$  -and  $\text{Eu}^{3+}$  -doped low -silica calcium aluminosilicate glass. *Optics Express*, v. 20, n. 12, p.12658-12665, 2012.

LIMA, S. M.; ANDRADE, L. H. C.; ROCHA, A. C. P.; SILVA, J. R.; FARIAS, A. M.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L.; NUNES, L. A. O.; GUYOT, Y.; BOULON, G.  $\text{Eu}^{2+}$  -doped OH- free calcium aluminosilicate glass: A phosphor for smart lighting. *Journal of Luminescence*, 143, p. 600 – 604, 2013.

LIANG, Chih-Hao, CHANG, Y.; CHANG, Y. Synthesis and photoluminescence characteristics of color-tunable  $\text{BaY}_2\text{ZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$  phosphors. *Applied Physics Letters*, **93**, p. 211902(1-3), 2008.

LOVERIDGE D.; PARKE S. Electron spin resonance absorption of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  in glasses. *Phys. Chem. Glasses* 12(1), 19-27 (1971).

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terra Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. *Química Nova*, 28, 1, p.111-117, 2005.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terra Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. *Química Nova*, 28, 1, p.111-117, 2005.

MARTINS, V. M. Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras-raras de  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{3+}$  e de pontos quânticos coloidais  $\text{CdSe/ZnS}$ . 2013. 271f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG. 2013.

MCMILLAN, P.; PIRIOU, B.; NAVROTSKY, A. A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica – potassium aluminate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 46, p. 2021-2037, 1982.

MCMILLAN, P. e PIRIOU, B. Raman Spectroscopy of calcium aluminate glass and crystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 55, p. 221-242, 1983.

MEDINA, A. N.; CALDEIRA, A. M. F.; BENTO, A. C.; BAESSO, M. L.; SAMPAIO, J. A.; CATUNDA, T.; GANDRA, F. G. Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 304, p. 299 – 305, 2002.

MELAMED, N. T.; BARROS, F. De S.; VICCARO, P. J.; ARTMAN, J. O. Optical Properties of  $\text{Fe}^{3+}$  in Ordered and Disordered  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ . *Physical Review B Solid State*, v.5, n.9, p. 3377 -

3387, 1972.

MONDAL, S.; BANTHIA, A. K. Low-temperature synthetic route for boron carbide. *Journal of European Ceramic Society*. v. 25, p. 287-291, 2005.

MOTTIER, P. Light-Emitting Diodes: Principles and Challenges. In: MOTTIER, P. (Ed.) LEDs for Lighting Applications. United States: Wiley, 2009. p. 1-28.

MUNIZ, R. F. Estudo dos parâmetros e mecanismos de cristalização de vidros e vitrocerâmicas aluminosilicato de cálcio dopados com  $\text{Nd}^{3+}$ . 78f. (Mestrado em Física) – Depto. de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. 2012.

MURALIDHARA, R. S.; KESAVULU, C. R.; RAO, J. L.; ANAVEKAR, R. V.; CHAKRADHAR, R. P. S. EPR and optical absorption studies of  $\text{Fe}^{3+}$  ions in sodium borophosphate glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 71, p. 1651 – 1655, 2010.

NICKLIN R. C. ET. AL.; EPR of  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  in glasses of the systems  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *J. Chem. Physics* 65(8), 2998-3005 (1976).

O'CONNOR, G.; MCDONAGH, C.; GLYNN, T. J. Luminescence from  $\text{Fe}^{3+}$  ions in octahedral sites in  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ . *Journal Luminescence*, 48 & 49, p. 545 – 548, 1991.

OHAUS CORPORATION. Density Determination Kit Instruction Manual. Parsippany – USA, 2010, 20p.

OLIVEIRA, G. M. de. Espectroscopia no infravermelho e Raman. In: OLIVEIRA, G. M. de. Simetria de moléculas e cristais: Fundamentos da Espectroscopia Vibracional . Porto Alegre: Bookman, 2009. p. 132 – 162.

PALUMBO, D. T. Electronic states of  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{LiAlO}_2$  and  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  Phosphors. *Journal of Luminescence*, 4, p. 89 – 97, 1997.

PARK, J. K.; LIM, M, KIM, C. H.; PARK, H. D. White light-emitting diodes of GaN-based  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ : Eu and the luminescent properties. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 5, p. 683-685, 2003.

PECHINI, M. US Patent 3 330 697, 1967.

PING, H.; CAI-E, C.; SEN, W. Synthesis and Characterization of  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphors prepared by sol-gel-combustion processing. *Chinese Physics B*, v. 18, n.10, 2009.

POTT, G. T.; MCNICOL, B. D. Zero-Phonon Transition and Fine Structure in the Phosphorescence of  $\text{Fe}^{3+}$  Ions in Ordered and Disordered  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ . *The Journal of Chemical Physics*, v.56, n. 11, p. 5247 – 5254, 1972.

POWELL, R. C. *Physics of Solid-State Laser Materials*. Nova York: Springer, 1998. p. 746.

QUING JIAO, XUE YU, XUHUI XU, DACHENG ZHOU, JIANBEI QIU. Relationship between  $\text{Eu}^{3+}$  reduction and glass polymeric structure in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – modified borate glasses under air atmosphere. *Journal of Solid State Chemistry*, 202, p. 65-69, 2013.

RAO, K. J. *Structural Chemistry of Glass*. 1ª Edição. Netherlands, UK: Elsevier, 2002. 569 p.

RAWSON, H. *Inorganic glass forming system*. London, Academic Press ,1967. 317 p.

RAWSON, H. The absorption of radiation by glasses. In: RAWSON, H. *Properties and Applications of glass*. Amsterdam: Elsevier, 1980. p. 193-235.

RICE, D. K.; DESHAZER, L. G. Spectral Broadening of Europium Ions in Glass. *Physical Review*, v. 186, n. 2, p. 387 – 392, 1969.

ROCHA, A. C. P.; ANDRADE, L. H. C.; LIMA, S. M.; FARIAS, A. M.; BENTO, A. C.; BAESSO, M. L.; GUYOT, Y.; BOULON, G. Tunable color temperature of  $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+,3+}$  doped low silica aluminosilicate glasses for white lighting. *Optics Express*. v. 20, n. 9, p. 10034 – 10041, 2012.

ROJAS, S. S.; YUKIMITU, K.; DE CAMARGO, A. S. S.; NUNES, L. A. O.; HERNANDES, A. C. Undoped and calcium doped borate glass system for thermoluminescent dosimeter. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, p. 3608 – 3612, 2006.

SAMPAIO, J. A. *Investigação de vidros aluminato de cálcio dopados com íons terras-raras*. 1997. 103 p. Dissertação – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.



SAMPAIO, J. A.; CATUNDA, T.; GANDRA, F. C. G.; GAMA, S.; BENTO, A. C.; MIRANDA, L. C. M.; BAESSO, M. L. Structure and properties of water free Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped low silica calcium aluminate glasses. *Journal Non-Crystalline Solids*, 247, p. 196-202, 1999.

SAMPAIO, J. A. Preparação e Caracterização de vidros aluminato de Cálcio com Baixa Concentração de Sílica dopados com Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2001. 176 p. Tese – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

SAMPAIO, J. A.; CATUNDA, T.; GAMA, S.; BAESSO, M. L. Thermo-optical properties of OH-free erbium-doped low silica calcium aluminosilicate glasses measured by thermal lens technique. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 284, p. 210-216, 2001.

SAMPAIO, J. A.; BAESSO, M. L.; GAMA, S.; COELHO, A. A.; EIRAS, J. A.; SANTOS, I. A. Rare earth doping effect on the elastic moduli of low silica calcium aluminosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 304, p. 293-298, 2002.

SAMPAIO, J. A.; FILADELFO, M. C.; ANDRADE, A. A.; ROHLING, J. H.; MEDINA, A. N.; BENTO, A. C.; DA SILVA, L. M.; GANDRA, F. C. G.; NUNES, L. A. O.; BAESSO, M. L. Study on the observation of Eu<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> valence states in low silica calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22, p. 055601-5, 2010.

SANDS R. H. Paramagnetic Resonance Absorption in glasses. *J. Phys. Rev.* 99(4), 1222-1226 (1955).

SCHLOTTER, P.; BAUR, J.; HIELSCHER, Ch.; KUNZER, M.; OBLOH, H.; SCHMIDT, R.; SCHNEIDER, J. Fabrication and characterization of GaN:InGaN:AlGaIn double heterostructure LEDs and their application in luminescence conversion LEDs. *Materials Science and Engineering B*, 59, p. 390-394, 1999.

SHELBY, J. E. Introduction to Glass Science and Technology. 2<sup>a</sup> Edição. Cornwall, UK: The Royal Society of Chemistry, 2005. 297 p.

SHEN, J.; LOWE, R. D.; SNOOK, R.D. A model for cw laser induced mode – mismatched dual-beam thermal. *Chemical Physics*. 165, p. 385-396, 1992.

SHEN, J.; SNOOK, R. D. A radial finite model of thermal lens spectrometry and the influence of sample radius upon the validity of the radial infinite model. *Journal of Applied Physics*, 73, 10, p. 5286-5288, 1993.

SHEN, J.; BAESSO, M. L.; SNOOK, R. D. Three-dimensional model for cw laser-induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry and time-resolved measurements of thin-film samples. *Journal of Applied Physics*, 75, 8, p. 3738-3748, 1994.

SHEPHERD, E. S.; RANKIN, G. A.; WRIGHT, F. D. The Binary Systems of Alumina With Silica, Lime and Magnesia. *American Journal of Science*, 28, p.293-333, 1909.

SIQUEIRA, A. P. L. Utilização de Técnicas Fototérmicas na Determinação de Propriedades Térmicas de sólidos e Gases. 2010. 114 p. Tese – Laboratório de Ciências Físicas da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes-RJ, 2010.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. I.; NIEMAN, T. A. Espectroscopia de Luminescência Molecular. In: SKOOG, D. A.; HOLLER, F. I.; NIEMAN, T. A. Princípios da Análise Instrumental. Porto Alegre: Editora Bookman, 2002. p.322-341.

SOKOLNICKI, J. Rare earths (Ce, Eu, Tb) doped  $Y_2Si_2O_7$  phosphors for white LED. *Journal of Luminescence*, 134, p. 600-606, 2013.

SPEYER, R. F. DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS. In: SPEYER, R. F. THERMAL ANALYSIS OF MATERIALS. New York: MARCEL DEKKER, 1993, p. 298.

STANWORTH, J. E. On the structure of glass, *J. Soc. Glass Tech.* v. 32, 154T, 1948.

STEIMACHER, A.; ASTRATH, N. G. C.; NOVATSKI, A.; PEDROCHI, F.; BENTO, A. C.; BAESSO, M. L.; MEDINA, A. N. Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, pp. 3613 – 3617, 2006.

STEIMACHER, A. Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com  $Nd^{3+}$ . 2008. 135 p. Tese – Depto. de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. 2008.

SOUSA, D. F.; ZONETTI, L. F. C.; BELL, M. J. V.; SAMPAIO, J. A.; NUNES, L. A. O.; BAESSO, M. L., BENTO, A. C. e MIRANDA, L. C. M. On the observation of 2.8  $\mu m$  emission from diode-pumped  $Er^{3+}$  - and  $Yb^{3+}$  -doped low silica calcium aluminate glasses. *Applied Physics Letters*, 74(7), p. 908-910, 1999.

SOUSA, D. F. de; NUNES, L. A. O.; ROHLING, J. H.; BAESSO, M. L. Laser emission at 1077 nm in Nd<sup>3+</sup> - doped calcium aluminosilicate glass. *Applied Physics*, 77, p. 59-63, 2003.

SWAPNA, K.; MAHAMUDA, SK.; SRINIVASA RAO, A.; JAYASIMHADRI, M.; SASIKALA, T.; RAMA MOORTHY, L. Alumino Bismuth Borate glasses for lasing materials and white LEDs. *Journal of Luminescence*, 139, p. 119 – 124, 2013.

TELFER, D. J.; WALKER, G. Optical detection of Fe<sup>3+</sup> in lunar plagioclase. *Nature*, 258, p. 694 – 695, 1975.

TSVETKOVA, M. N.; KORSAKOV, V. G.; SYCHEV, M. M.; CHERNOVETS, B. V.; ITKINSON, G. V. Study of photophosphors for white LEDs. *J. Opt. Technol.*, 78, 6, 2011.

UTEGULOV, Z. N.; EASTMAN, M. A.; PRABAKAR, S.; MUELLER, K. T.; HAMAD, A. Y.; WICKSTED, J. P.; DIXON, G. S. Structural characterization of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses with varying Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content: Raman and NMR studies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 315, p. 43-53, 2003.

VIANA, J. R. Investigação do estado de oxidação dos íons európio e titânio, incorporados na matriz vítrea aluminosilicato de cálcio. 78f. Dissertação (Mestrado em Física) – Depto. de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. 2010.

VILLEGAS, M. A.; NAVARRO, J. M. F. Physical and structural properties of glasses in the TeO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, p. 2715 – 2723, 2007.

VOLF, M. B. Thermal Properties. In: VOLF, M. B. *Mathematical approach to glass*. New York: Elsevier, 1983. p. 254-265.

VOLF, M. B. Independence of Properties. In: VOLF, M. B. *Mathematical approach to glass*. New York: Elsevier, 1983. p. 87-103.

VOGEL, W. Survey of the Physical Basis of Some Glass Properties. In: VOGEL, W. *Glass Chemistry*. Berlin: Editado por Springer-Verlag, 1994. p. 408-425.

YOUNG, M. Óptica de raios ou Óptica Geométrica. In: YOUNG, M. (tipo de participação do autor na obra, Org(s), Ed(s) etc. se houver). *Óptica e Lasers*. Tradutora Yara Tavares Fornaris. Local de publicação: Editora, data de publicação. paginação referente ao capítulo.

WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. Electron Paramagnetic Resonance: Elementary theory and Practical Applications. Canada: Wiley-Interscience publications., 2007. 664p.

WOOD, R. M. Optical Properties of Linear Materials. In: WOOD, R. M. Optical Materials. London: Cambridge, 1993. p. 31-39.

WORRALL, A. J. Materials for infra-red optics. Infrared Physics, v. 8, pp. 49-58, 1968.

WYBOURNE, B. G. The rare earth. In: WYBOURNE, B. G.(Ed.) *Spectroscopic Properties of rare Earths*. New York: John Wiley & Sons, Inc.,1965, p. 1-7.

WYBOURNE, B. G. Energy Levels of Rare Earth Atoms and Ions. In: WYBOURNE, B. G. (Ed.). *Spectroscopic Properties of rare Earths*. New York: John Wiley & Sons, Inc.,1965, p. 8-82.

WYBOURNE, B. G. Intensities in Rare Earth Spectra. In: WYBOURNE, B. G. (Ed.).*Spectroscopic Properties of rare Earths*. New York: John Wiley & Sons, Inc.,1965, p. 83-.96.

ZHANG, Q.; QIAO, Y.; QIAN, B.; DONG, G.; RUAN, J.; LIU, X.; ZHOU, Q.; CHEN, Q.; QIU, J.; CHEN, D. Luminescence properties of the Eu-doped porous glass and spontaneous reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$ . *Journal Luminescence*, 129, p. 1393-1397, 2009.

ZHANG, Q.; LIU, X.; QIAO, Y.; QIAN, B.; DONG, G.; RUAN, J.; ZHOU, Q.; QIU, J.; CHEN, D. Reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in Eu-doped high silica glass prepared in air atmosphere. *Optical Materials*, 32, p. 427-431, 2010.

ZARZYCKI, J. Materials Science and Technology, Vol. 9 Glasses and amorphous materials, VHC, Weinheim, pp.797, 1991.

ZENG, H.; YANG, Y.; LIN, Z.; LIANG, X.; YUAN, S.; CHEN, G.; SUN, L. The effect of  $\text{B}_2\text{O}_3$  on the luminescent properties of Eu ion-doped aluminoborosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 357, p. 2328-2331, 2011.

ZHANG, H.; FU X.; NIU, S.; XIN, Q. Blue luminescence of nanocrystalline  $\text{CaZrO}_3$ : Tm phosphors synthesized by a modified Pechini sol-gel method. *Journal of Luminescence*, 128, p. 1348 – 1352, 2008.

ZHAO, J.; DUAN, H.; Ma, Z.; WANG, T.; CHEN, C.; XIE, E. Temperature and  $\text{TiO}_2$  content effects on the photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  powders. *Journal of Applied Physics*, v. 104, 2008.