



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Fundação Instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966- São Luís – MA
Centro de Ciências Sociais, da Saúde e Tecnologia – CCSST
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM



DIOGO RAMON DO NASCIMENTO BRITO

**Estudo das propriedades estruturais, térmicas, ópticas e
espectroscópicas do vidro cálcio-boroaluminato dopado com Sm_2O_3**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Franciana Pedrochi

Coorientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher

Imperatriz

2016

DIOGO RAMON DO NASCIMENTO BRITO

Estudo das propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas do vidro cálcio-boroaluminato dopado com Sm_2O_3

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Franciana Pedrochi

Coorientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Imperatriz

2016

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DO ALUNO **DIOGO RAMON DO NASCIMENTO BRITO**, APRESENTADO AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS (PPGCM).

Imperatriz, 06 de dezembro de 2016.

COMISSÃO JULGADORA

Prof^a. Dr^a. Franciana Pedrochi (Orientadora do candidato)
PPGCM-UFMA

Prof. Dr. Marcio José Barboza
PPGCM-UFMA

Prof^a. Dr^a. Prof^a Dr^a Francielle Sato
Dep. de Física/UEM

*Dedico este trabalho à minha mãe,
Enedina, e minha esposa, Adila.*

“É o trabalho que nunca se começa
que mais tempo leva a terminar.”

J.R.R. Tolkien

Agradecimentos

À **Deus**, por ter me dado forças para enfrentar e superar os obstáculos durante esses dois anos.

À minha esposa, Adila, pela paciência, compreensão, carinho e amor durante esse período.

Aos meus pais, Enedina e João, por me proporcionarem uma ótima educação, me dando sempre o que fosse de melhor, dentro das suas possibilidades.

À minha orientadora Prof^a Dr^a. Franciana Pedrochi, pela orientação prestada durante esse período, pelas lições, pelo conhecimento compartilhado e por me ajudar a chegar até aqui.

Ao Prof. Dr. Alysson Steimacher pelas broncas e ensinamentos compartilhados, e pela grande ajuda para finalização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Márcio José Barboza pelas discussões sobre o trabalho, paciência ao ensinar e pelas várias partidas de dardo.

Aos amigos do mestrado e de laboratório Nayane, Millena, Jheimison, Thiago, Bernardo, Luana, Natacya e Ludimila pela amizade, pela ajuda nas realizações das medidas, discussão dos resultados e por terem compartilhado comigo muitos momentos de risada e alegria no laboratório. Vocês são demais!

Aos meus colegas de turma, Mayanny, Carlos e Francisca pela amizade e ajuda durante as disciplinas.

À Universidade Federal do Maranhão – UFMA.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Ao apoio financeiro do CAPES, CNPq e FAPEMA.

Muito obrigado a todos que torceram por mim e acreditaram na minha capacidade.

Resumo

Os vidros cálcio-boroaluminato (CaBAI) são uma importante classe de materiais ópticos devido às suas diversas aplicações, entre elas, como meio ativo para *lasers* de estado sólido. Vidros CaBAI são quimicamente estáveis, apresentam uma facilidade de formar vidro, além disso, possuem excelentes propriedades mecânicas e térmicas e uma ampla janela de transparência, do visível ao infravermelho próximo, o que o torna interessante para diversas aplicações. Dentre todos os íons terras-raras, o íon Sm^{3+} é um dos mais atraentes quando se diz respeito a propriedades fotoluminescentes. Vidros contendo íons de Sm^{3+} têm despertado grande interesse devido principalmente às suas aplicações em armazenamentos ópticos de alta densidade, LED's, *lasers* sintonizáveis, sensores de temperatura e displays coloridos. Nesta pesquisa, amostras do vidro CaBAI com composição $(25-x)\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{CaF}_2-x\text{Sm}_2\text{O}_3$, e concentração de Samário variando de 0,5 a 7 % em massa, foram preparadas usando o método convencional *melt-quenching* em atmosfera a ar. A dopagem com Samário visa entender como o dopante altera as propriedades estruturais e térmicas do vidro base, assim como estudar as propriedades ópticas e espectroscópicas do vidro dopado. Os resultados de difração de raios X confirmaram a natureza amorfa das amostras. Os resultados das medidas de densidade mostraram um aumento nos valores com o aumento da concentração de Sm_2O_3 . Os resultados de Raman e FTIR confirmaram a mudança estrutural das amostras mostrando a presença de unidades estruturais BO_3 , BO_4 e oxigênios não ligados. A dureza do material aumentou com o acréscimo de dopante. Por meio da análise de DTA observou-se um aumento da T_g e T_x com o aumento da concentração de samário para todas as amostras. O calor específico do material não apresentou diferenças significativas, dentro do erro experimental, para as amostras dopadas até 7% em massa. O índice de refração não variou, dentro da margem de erro, com o aumento da concentração do dopante. As bandas de absorção óptica observadas foram atribuídas às transições do íon Sm^{3+} , do seu estado fundamental ${}^6\text{H}_{5/2}$ para vários estados excitados. Os espectros de luminescência indicaram as bandas de emissão características do íon Sm^{3+} em 565, 602, 649 e 710 nm. A intensidade máxima da luminescência em temperatura ambiente foi obtida com a amostra com 2%, em massa, de Sm_2O_3 , diminuindo à medida que a concentração de Sm_2O_3 aumenta. A intensidade da luminescência diminuiu com o aumento da temperatura para todas as amostras avaliadas. O tempo de vida experimental diminuiu com o aumento da concentração de Sm_2O_3 . Os resultados indicam que este sistema vítreo é um bom candidato para ser utilizado no desenvolvimento de dispositivos fotônicos.

Abstract

The calcium boroaluminate (CaBAI) glass is an important class of optical materials for diverse applications, among them the use as active media for solid state *lasers*. CaBAI glasses are chemically stable, present easy glass formation, show excellent mechanical and thermal properties, have a good transparency and wide range of transparency at wavelengths from visible to near infrared. Among the trivalent RE ions, Sm^{3+} ion is one of the widely used ions with applications in high-density optical storage, under sea communication and color display. Its emitting level $^4\text{G}_{5/2}$ exhibits relatively high quantum efficiency and also shows different quenching emission channels, that can be used in new light sources, fluorescent displays devices, UV-sensor and visible *lasers*. Samples of CaBAI glass with composition of $(25-x)\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{CaF}_2-x\text{Sm}_2\text{O}_3$, with Samarium concentration varying from 0.5 to 7 wt%, were prepared by using melt-quenching method in air atmosphere. The samples were prepared with different concentrations of Sm_2O_3 , aiming understanding how the dopant changes the structural, thermal, optical and spectroscopic properties. X-ray diffraction results confirm the amorphous nature of these samples. The measured volumetric density showed an increase with Sm_2O_3 doping. The Raman and FTIR results confirm the structural change of the samples showing the presence of BO_3 , BO_4 and non-bridging oxygens structural unity. The hardness increases with the dopant increasing. From DTA analysis was observed an increase of T_g , T_x values for all samples with the increase of Sm_2O_3 . The refractive index do not vary within the error bar with the increase of Sm_2O_3 . The absorption bands were attributed to Sm^{3+} transitions from the ground state $^6\text{H}_{5/2}$ to the various excited states. The luminescence spectra present emission bands assigned to the appropriate electronic f-transitions of Sm^{3+} ions, there are four emission bands at 565, 602, 649 and 710 nm. The maximum intensity of luminescence at room temperature was obtained with 2wt% sample of Sm_2O_3 and decreasing up this concentration. The luminescence intensity presented a decrease with the increase of the temperature for all studied samples. The experimental lifetime decrease with the increase of Sm_2O_3 . The results point out this glass system as a good candidate to be used in the development of photonics devices.

Lista de Figuras

Figura 1. Processo de vitrificação e cristalização em função da temperatura (Adaptada, [27]).	20
Figura 2. Representação esquemática bidimensional da estrutura de (A) um composto cristalino “ A_2O_3 ”; (B) a forma vítrea do mesmo composto [24].	21
Figura 3. Representação da estrutura vítrea do grupo boroxol (B_3O_6) (Adaptado [30]).	23
Figura 4. Representação esquemática de diferentes unidades estruturais presentes em vidros boratos: (a) grupo diborato; (b) grupo triborato; (c) grupo BO_4 ; (d) grupo ortoborato; (e) grupo piroborato; (f) grupo pentaborato; (g) grupo dipentaborato; (h) cadeia de metaborato; (i) anel de metaborato (Adaptada [40]).	24
Figura 5. Diagrama dos níveis de energia do Samário e suas respectivas emissões quando é excitado em 402 nm (Adaptado [20]).	27
Figura 6. Espectro de absorção óptica do vidro CBFSm10 na região de 330-600 nm [15].	28
Figura 7. Espectro de fotoluminescência do vidro CFB dopados com diferentes concentrações de Sm_2O_3 na região de 500-1000 nm [15].	28
Figura 8. Espectro de absorção do vidro borotelureto dopado com Sm^{3+} na concentração de 1 % mol [48].	29
Figura 9. Espectro de luminescência do vidro borotelureto dopado com Sm^{3+} na concentração de 1% mol [48].	30
Figura 10. Espectro de absorção óptica dos vidros $Li_2B_4O_7$ e $LiCaBO_3$ dopados com 1% mol [20].	30
Figura 11. Espectro de emissão dos vidros boratos CaB_4O_7 e $Li_2B_4O_7$ dopados com o íon Sm^{3+} nas concentrações de 0,5 e 1% mol excitados com laser em 402 nm [20].	31
Figura 12. Rampa de aquecimento utilizada na produção das amostras CaBAI dopadas com Sm_2O_3 .	33
Figura 13. Representação esquemática da pirâmide e da imagem da impressão deixada no material testado; “d” é a diagonal da impressão [59].	38
Figura 14. Esquema de medição das diagonais na indentação formada [59].	38
Figura 15. Figura representativa de um gráfico obtido por meio da análise térmica diferencial (DTA) para a amostra Sm2, no qual pode-se observar os pontos de T_g , T_x e T_p .	40
Figura 16. Aparato experimental para medidas de luminescência.	43

Figura 17. Diagrama de cromaticidade do CIE [67].	44
Figura 18. Montagem do aparato experimental para realização das medidas de luminescência em função da temperatura.....	45
Figura 19. Curva de decaimento da emissão para amostra Sm2 em 300 K.	46
Figura 20. Aparato experimental para medidas do tempo de vida das amostras.....	46
Figura 21. Vidros CaBAI dopados com Sm ₂ O ₃	48
Figura 23. Espectro de raios X das amostras de vidros CaBAI base e dopados com Sm ₂ O ₃	48
Figura 24. Densidade e volume molar em função da concentração de Sm ₂ O ₃	49
Figura 25. Espectros Raman de vidros CaBAI-Base e dopados com Sm ₂ O ₃ em diferentes concentrações.....	50
Figura 26. FTIR de vidros CaBAI dopados com Sm ₂ O ₃	52
Figura 27. Microdureza Vickers para os vidros CaBAI-Base; Sm0,5; Sm3 e Sm7.	53
Figura 28. a) Temperatura de início de cristalização (T _x); b) temperatura de transição vítrea (T _g) em função da concentração de Sm ₂ O ₃	55
Figura 29. Calor específico de vidros CaBAI dopados com Sm ₂ O ₃	56
Figura 30. Índice de refração em função da concentração de Sm ₂ O ₃	57
Figura 31. Polarizabilidade eletrônica em função da concentração de Sm ₂ O ₃	58
Figura 32. Coeficiente de absorção óptica do vidro CaBAI-Base.	59
Figura 33. Coeficiente de Absorção para vidros CaBAI dopados com Sm ₂ O ₃ . No inset é mostrada a evolução da banda de absorção centrada em 402 nm.	60
Figura 34. Coeficiente de absorção para a transição ⁶ H _{5/2} → ⁶ P _{3/2} (402 nm) e concentração de íons Sm ³⁺ por centímetro cúbico em função da concentração de Sm ₂ O ₃	60
Figura 35. Espectro de emissão dos vidros CaBAI dopados com Sm ₂ O ₃ até 7% em massa. No inset é mostrado o gráfico da intensidade do pico em 602 nm.	61
Figura 36. Espectro de luminescência do vidro SFB dopado como íon Sm ³⁺ em diferentes concentrações. No inset tem-se a variação da intensidade da luminescência da transição ⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{7/2} em função da concentração do íon Sm ³⁺ [16].	62
Figura 37. Diagrama de níveis de energia do íon Sm ³⁺ , indicando a excitação, emissão e canais de relaxação cruzada (Adaptado [20])......	63
Figura 38. Razão entre DE/DM em função da concentração de Sm ₂ O ₃	64
Figura 39. Razão entre as intensidades das transições ⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{7/2} / ⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{9/2} correspondentes a 602 e 649 nm, respectivamente (R _{L/V})......	65

Figura 40. Identificação das coordenadas de emissão no diagrama de cromaticidade CIE 1931 para vidros CaBAI dopados com Sm_2O_3	66
Figura 41. Intensidade de emissão da amostra Sm2 em função da temperatura, normalizada em 300 K.	67
Figura 42. Intensidade de emissão em 602 nm para as amostras Sm0,5, Sm2, Sm5 e Sm7.	68
Figura 43. Tempo de vida radiativo em função da concentração de Sm_2O_3	68
Figura 44. Distância interiônica em função da concentração de Sm_2O_3	70
Figura 45. Distância interiônica em função do tempo de vida radiativo das amostras CaBAI dopadas com Sm_2O_3	70
Figura 46. Esquema da montagem do calorímetro para realização das medidas de calor específico. (adaptada [2]).	83
Figura 47. Desenho em perspectiva e detalhamento do calorímetro de relaxação térmica. (adaptada [2][40]).	83
Figura 48. Esquema da montagem utilizada para as medidas de índice de refração.	85
Figura 49. (a) Curva gerada do monitoramento da intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência do feixe na amostra (b); primeira derivada da curva com identificação do ângulo de Brewster.	86

Índice de Tabelas

Tabela 1. Definições de vidros publicados na literatura [24]	18
Tabela 2. Número atômico, símbolo químico, configuração eletrônica neutra e trivalente dos íons terras-raras [42].	25
Tabela 3. Nomenclatura e composição (% em massa e % mol) das amostras preparadas.	32
Tabela 4. Dados de DTA para os vidros CaBAI em função da concentração de Sm_2O_3	54
Tabela 5. Dados para o cálculo do número de íons por centímetro cúbico.	82

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	14
Capítulo 2 – Vidros Ópticos e Terras-Raras.....	16
2.1 Breve história dos vidros	16
2.2 O que é o Vidro?.....	17
2.3 Temperatura de Transição Vítreas	19
2.4 Princípios de formação dos vidros	20
2.4.1 Teoria Estrutural	20
2.4.2 Teoria Cinética.....	22
2.5 Vidros Boratos	22
2.6 Terras-raras.....	24
2.7 Terra-rara samário	26
2.8 Vidros dopados com Sm³⁺	27
Capítulo 3 - Materiais e Métodos	32
3.1 Preparação das Amostras	32
3.2 Técnicas de Caracterização	33
3.2.1 Caracterização Estrutural	34
3.2.1.1 Difractometria de Raios X.....	34
3.2.1.2 Densidade Volumétrica (ρ)	34
3.2.1.3 Espectroscopia Raman.....	36
3.2.1.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	37
3.2.1.5 Dureza Vickers	37
3.2.2 Caracterização Térmica.....	39
3.2.2.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)	39
3.2.2.2 Calor Específico (c_p).....	41
3.2.3 Caracterização Óptica e Espectroscópica.....	41
3.2.3.1 Índice de Refração	41
3.2.3.2 Espectroscopia de Absorção Óptica	42

3.2.3.3 <i>Luminescência e Cromaticidade</i>	43
3.2.3.4 <i>Luminescência em Função da Temperatura</i>	45
3.2.3.5 <i>Tempo de Vida Radiativo</i>	45
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	48
4.1 Caracterização Estrutural	48
4.1.1 Difratomia de Raios X	48
4.1.2 Densidade Volumétrica	49
4.1.3 Espectroscopia Raman	50
4.1.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	51
4.1.5 Microdureza Vickers	53
4.2 Caracterização Térmica	54
4.2.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)	54
4.2.2 Calor Específico (c_p)	55
4.3 Caracterização Óptica e Espectroscópica	56
4.3.1 Índice de Refração	56
4.3.2 Espectro de Absorção Óptica	58
4.3.3 Luminescência e Cromaticidade	61
4.3.4 Luminescência em Função da Temperatura	66
4.3.5 Tempo de Vida Radiativo	68
Capítulo 5 – Conclusões	72
Capítulo 6 – Perspectivas	73
Referências	74
Apêndice A	82
Apêndice B	83
Apêndice C	85

Capítulo 1 – Introdução

Com o recente avanço das pesquisas em materiais, a classe de materiais vítreos passou a ter grande importância por suas possíveis aplicações tecnológicas. Dentre as diversas áreas de pesquisas relacionadas com materiais vítreos, uma classe tem apresentado um desenvolvimento muito grande, a dos vidros ópticos [1–3].

Atualmente, algumas das aplicações tecnológicas destes materiais que mais se destacam são fibras ópticas, *lasers* de estado sólido, dispositivos fotônicos e moduladores eletro-ópticos. As suas aplicações na indústria têm incentivado a pesquisa para obtenção de novos materiais vítreos com propriedades diferenciadas. Como consequência, uma grande quantidade de estudos sobre essa classe de materiais, suas características estruturais, térmicas, elétricas, ópticas e mecânicas vêm sendo realizadas nas últimas décadas [1–5].

O vidro base objeto desse estudo será o cálcio-boroaluminato (CaBAI) com composição $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$. Os vidros da classe cálcio-boroaluminato apresentam temperatura de transição vítrea baixa ($\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$) e baixa temperatura de síntese ($\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$), quando comparados com vidros silicatos [6], boa transmissão óptica, são quimicamente estáveis, possuem excelentes propriedades mecânicas e térmicas [7–9] e boa capacidade de incorporação de dopantes. O uso do fluoreto de cálcio pode diminuir a energia de fônons resultando em uma maior eficiência da luminescência, e também tem a função de agente finalizante, removendo as bolhas de ar da massa fundida do vidro [1,10,11].

Para uma maior diversidade de aplicações tecnológicas dos vidros ópticos, estes podem ser dopados com elementos terras-raras ou com metais de transição. Quando os elementos terras-raras são adicionados a uma matriz vítrea, eles podem modificar suas propriedades ópticas, espectroscópicas, estruturais e térmicas [12–14]. Assim, é necessário o estudo de uma série de amostras do material dopado para verificar a melhora, ou a geração de propriedades, ou até mesmo possíveis falhas geradas.

Dentre todos os íons trivalentes, o íon samário (Sm^{3+}) apresenta características desejáveis para trabalhos na área da fotônica, pois possui diferentes níveis de emissão na faixa do visível, permitindo sua aplicação em *lasers* sintonizáveis nessa região e devido à sua intensa emissão na região do vermelho e sua absorção em 405 nm, ele permite sua excitação por *lasers* de diodo de baixo custo.

Além disso, possui um grande *gap* de energia entre o nível de emissão $^4\text{G}_{5/2}$ e o nível fundamental $^6\text{F}_{11/2}$, de aproximadamente 7000 cm^{-1} , o que significa que o decaimento

não radiativo por multi-fônons é improvável de ocorrer mesmo em hospedeiros com altas energias de fônons como vidros, silicatos, fosfatos e boratos ($1100-1500\text{ cm}^{-1}$) [15–17].

A investigação da absorção e das propriedades luminescentes do íon Sm^{3+} tem indicado que, quando incorporados a uma base vítrea ele modifica as propriedades ópticas do material de acordo com a composição do vidro base, o que torna esses vidros ótimos candidatos para aplicação em *lasers* de estado sólido, LED's e *lasers* sintonizáveis no visível [18–21].

Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo a síntese e a caracterização de vidros de base CaBAI com composição $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ dopados com concentrações de 0,5; 1; 2; 3; 5 e 7 % em massa de Sm_2O_3 , avaliando as propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas do vidro base e das amostras dopadas.

Capítulo 2 – Vidros Ópticos e Terras-Raras

2.1 Breve história dos vidros

O vidro é um dos materiais mais importantes e uma das descobertas mais antigas da humanidade, entretanto, há discussões em relação à sua origem e o início de sua fabricação. A descoberta do vidro pelo homem é relacionada a uma lenda registrada por Plínio no século I, em sua enciclopédia *Naturalis Historia* [22], em que atribuiu a obtenção dos vidros aos fenícios. De acordo com o relato, mercadores fenícios precisavam executar reparos no navio em que viajavam e aportaram na costa da Síria, no Mar Mediterrâneo, há cerca de 7000 anos a.C. Ao preparar suas refeições sobre a areia, não encontraram pedras para apoiar os caldeirões, assim, improvisaram utilizando blocos de salitre, fonte natural de carbonato de sódio. Passado algum tempo, com a ação do fogo e, em combinação com a areia do mar, observaram que uma substância líquida e brilhante escorria e se solidificava rapidamente.

Admite-se que os fenícios dedicaram muito tempo à reprodução daquele fenômeno, chegando à obtenção de materiais utilizáveis. Shelby, em seu livro *Introduction to glass science and technology* (Introdução à ciência e tecnologia de vidros, em tradução livre) [1], apresenta uma hipótese em que a combinação do sal do mar (NaCl) e ossos de alguma caça (CaO) presentes nas cinzas de uma fogueira sobre a areia (SiO₂) à beira da água salgada do mar (possivelmente o Mediterrâneo) reduziria suficientemente o seu ponto de fusão, de tal maneira que um vidro bruto pudesse ser obtido. Este fenômeno teria sido observado e reproduzido por meio da combinação destes materiais.

Os primeiros vidros produzidos pelo homem foram utilizados na produção de ferramentas cortantes. Com o passar do tempo, métodos de produção controlada foram desenvolvidos. As primeiras garrafas foram produzidas a partir do resfriamento de tiras de vidro em torno de moldes de areia compactada [22]. Após resfriado a areia era retirada de dentro das garrafas, deixando assim um recipiente oco com paredes ásperas, translúcidas e pouco simétricas.

Um marco na arte de fazer vidros deu-se por volta do ano 200 a.C., quando artesãos sírios da região da Babilônia e Sidon desenvolveram a técnica de sopragem [22]. A técnica consiste em soprar uma porção de vidro fundido através de um tubo de ferro (cana), dando origem a uma peça oca [2]. A partir desta época, surgiram os moldes de madeira para

produção das primeiras peças de vidro padronizadas tornando possível a popularização de utensílios de vidro, como copos e garrafas. No entanto, os primeiros vidros incolores só foram produzidos por volta de 100 d.C, em Alexandria [1], isso ocorreu graças à adição de óxido de manganês na composição e de melhoramentos nos fornos, como a produção do vidro em altas temperaturas e o controle da atmosfera de combustão, esses pontos tiveram grande influência sobre a qualidade dos vidros produzidos a partir de então.

A “era de ouro” do vidro ocorreu no século XV, quando a igreja impulsionou a produção de vidros coloridos que eram utilizados nos vitrais de catedrais e igrejas europeias, principalmente na França e na Inglaterra. Os segredos para produzir vidros coloridos eram mantidos em segredo de família, guardados de geração em geração.

Importantes desenvolvimentos, tanto na fabricação como nas aplicações de vidros, ocorreram por volta dos séculos XVIII, XIX e XX, sendo que a evolução da física, química e a revolução industrial, foram cruciais para que isso acontecesse [23,24].

2.2 O que é o Vidro?

A primeira definição de vidro foi feita por Michael Faraday, em 1830, [24] o qual definiu vidros como sendo materiais “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que a um composto em si”. No entanto, a definição de vidro é algo que não é estática, ou seja, ela evolui com o decorrer dos anos, gerando assim uma grande variedade de conceitos. Muitas tentativas de definir o que é vidro foram feitas baseadas em conceitos de viscosidade de sólidos, tendo em vista que, até então, os vidros eram preparados unicamente por fusão/resfriamento.

Uma das definições mais completas encontradas na literatura é a proposta pelo comitê *U.S. National Research Council* [25]: “O vidro é, por difração de raios X, um material amorfo que exhibe uma temperatura de transição vítrea. Esta temperatura é definida como o fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exhibe, devido à mudança de temperatura, uma variação repentina na derivada das propriedades termodinâmicas, tais como calor específico e coeficiente de expansão, em relação às suas respectivas fases cristalina e líquida”. Uma abordagem detalhada da temperatura de transição vítrea será apresentada na próxima seção.

Shelby [1] fez importantes indagações em relação a definição de vidro, e as respostas para tais questões foram surgindo com o processo de evolução do conhecimento científico:

- A sílica é um componente necessário para a formação de um vidro?
- Vidros são obtidos somente a partir de compostos inorgânicos?
- A fusão dos componentes é necessária para a formação de um vidro?

A resposta para as três questões é, não!

Atualmente pode-se obter um número quase ilimitado de vidros inorgânicos os quais não contêm sílica. A maioria dos vidros, por tradição, é formada por compostos orgânicos, entretanto, há ainda vidros metálicos e os orgânicos que são muito conhecidos. Além do método convencional de fusão/resfriamento, os vidros podem ser formados por um grande número de outros processos, como: deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons, processo sol-gel, entre outros [1].

Como o vidro não foi completamente caracterizado como material, e não há uma definição unânime entre os cientistas, é necessário adequar continuamente sua definição. Assim, definições vêm surgindo em livros-texto e na literatura científica, gerando assim um grande número de novas e diferentes definições para o vidro.

A Tabela 1 mostra alguns exemplos de definições publicados na literatura sobre vidros.

Tabela 1. Definições de vidros publicados na literatura [24]

Autor	Ano	Definição
Elliott	1990	“Vidros são materiais amorfos que não apresentam ordem translacional de longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea”.
Zarzycki	1991	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea”.
Doremus	1994	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem à longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção de palavra”.
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 mostrada pela técnica de difração de raios X”.
Shelby	1997	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem de longo alcance e de periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro”.

Apesar das diferenças entre as definições acima, todas concordam em uma coisa em relação à definição de vidro:

- É um sólido não-cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional;
- Exibe o fenômeno de transição vítrea;
- Pode ser obtido a partir de qualquer material orgânico, inorgânico ou metálico e formado por meio de uma técnica de preparação.

2.3 Temperatura de Transição Vítrea

A temperatura de transição vítrea é a temperatura em que o material passa do estado líquido super-resfriado para o estado vítreo. Considerando o material no seu estado líquido, ou seja, com a temperatura elevada, na medida em que se diminui gradativamente a temperatura, até alcançar o ponto de fusão (T_f), o líquido poderá adquirir diferentes arranjos estruturais, dependendo da taxa de resfriamento adotada, como mostrado na Figura 1. Se o material for resfriado a partir do ponto A, seu volume diminuirá gradativamente ao longo da linha AB. Continuando com o resfriamento, a partir de B, dois fenômenos podem ocorrer [24]:

- 1- Se a taxa de resfriamento for lenta, o líquido irá cristalizar, a partir da (T_f). Neste momento, o volume passa por uma variação brusca representada pela curva BC, e com a posterior redução na temperatura, o sólido se contrairá ainda mais como é representado pela curva CE e EH;
- 2- Se a taxa de resfriamento for suficientemente rápida, a cristalização não ocorrerá em T_f . Na região da curva BD, o material é classificado como um líquido super-resfriado, e na medida em que a temperatura diminui de B para D, observa-se um aumento contínuo da viscosidade até aproximadamente 10^{12} e 10^{13} P [26]. Nesse instante, o vidro entra em uma região denominada região de transição vítrea (T_g), que pode variar de acordo com fatores como taxa de aquecimento ou resfriamento do material. A diferença entre os caminhos de D para F e G ocorrem devido às taxas de resfriamento distintas.

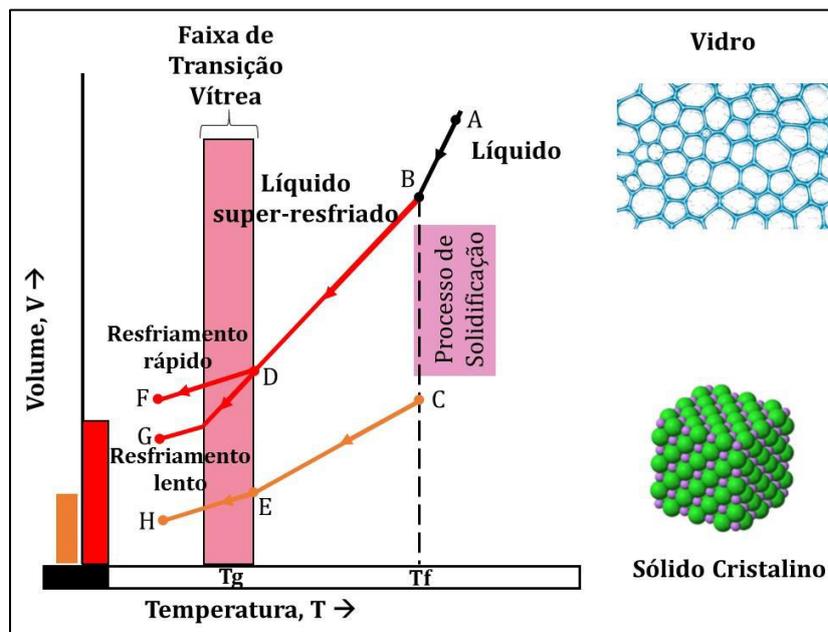


Figura 1. Processo de vitrificação e cristalização em função da temperatura (Adaptada, [27]).

2.4 Princípios de formação dos vidros

Existem inúmeras tentativas de explicar a formação dos vidros, e podemos dividi-las em duas classes principais: a que tem como base a geometria dos compostos, forças de ligação, etc., e a fundamentada nas considerações cinéticas.

2.4.1 Teoria Estrutural

A teoria estrutural foi uma das primeiras e mais simples sobre a formação de vidros. É baseada nas observações de Goldschmidt, que verificou que vidros com a fórmula R_nO_m , formavam-se mais facilmente quando a razão entre o raio iônico do cátion, R , e o íon oxigênio, O , se encontrava na faixa entre 0,2 e 0,4. As razões nessa faixa tendem a produzir cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, em uma configuração tetraédrica-característica comum a todos os vidros conhecidos na época. Isso fez com que Goldshimidt acreditasse que apenas vidros com esta configuração pudessem ser formados [1].

Em 1932, Zachariasen publicou o artigo *The Atomic Arrangement in Glass* (O arranjo Atômico em Vidros, em tradução livre) [28], que estendeu as ideias de Goldshimidt e tentou explicar porque certas coordenações (número de oxigênios ao redor do cátion R) podem favorecer a formação do vidro. Ele assumiu que o arranjo atômico em vidros era

caracterizado por uma rede tridimensional a qual não apresentava simetria, nem periodicidade de longo alcance, diferente dos cristais [28].

Na Figura 2 podemos observar uma representação esquemática de um cristal de “ A_2O_3 ” e sua representação na forma vítrea, em que podemos perceber a ausência de simetria e periodicidade.

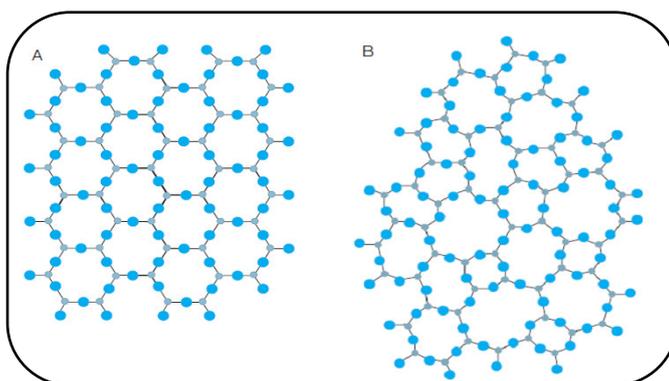


Figura 2. Representação esquemática bidimensional da estrutura de (A) um composto cristalino “ A_2O_3 ”; (B) a forma vítrea do mesmo composto [24].

Zachariasen estabeleceu um modelo considerando os arranjos estruturais que poderiam formar uma rede vítrea, os quais estão listados abaixo:

- 1- O átomo de oxigênio não pode estar ligado a mais de dois cátions;
- 2- O número de átomos de oxigênio em torno do cátion deve ser pequeno;
- 3- O poliedro do oxigênio compartilha vértices, mas não faces e arestas;
- 4- Pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados (o que dá um caráter tridimensional à rede);

Ele também generalizou suas regras para vidros óxidos em geral, acrescentando que um vidro óxido (complexo) pode ser formado se [28]:

- 5- A amostra contiver uma alta porcentagem de cátions circundados por oxigênios tetraedros ou triangulares;
- 6- Os tetraedros ou triângulos compartilharem apenas vértices entre si;
- 7- Alguns átomos de oxigênio se ligarem a apenas dois cátions da rede e não formarem ligações com outros cátions.

Por fim, Zachariasen observou que as condições definidas são requisitos para que um vidro possa se formar, mas ainda é necessário que o material fundido seja resfriado de maneira adequada para que isso ocorra, ou seja, ele antecipou as teorias posteriores baseadas na cinética do processo de formação de vidros.

2.4.2 Teoria Cinética

A teoria cinética de formação considera que, para formar um vidro, o fundido deve ser resfriado de forma tão rápida que não haja tempo suficiente para a reorganização da estrutura para um arranjo periódico exigido para que o material seja cristalino, relacionando assim, a cinética de cristalização com aspectos termodinâmicos [1,2].

A cristalização é uma combinação de dois processos: nucleação e crescimento de cristais. A etapa de nucleação é quando o sistema começa a se ordenar em alguns pontos, chamados de núcleos, e o crescimento dos cristais ocorre a partir dos núcleos, mas não necessariamente uma fase ocorre após a outra, elas podem acontecer ao mesmo tempo. Existem três fatores que determinam se um vidro é, ou não é, formado [1]:

- 1- Se não houver a presença de núcleos, não haverá o crescimento de cristais e, conseqüentemente, o material será vítreo;
- 2- Se apenas alguns núcleos estiverem presentes, mas não houver o crescimento de cristais, o tamanho extremamente pequeno e a pequena fração do volume impedirão sua detecção, o que fará que na prática, o sólido ainda seja um vidro;
- 3- A taxa de resfriamento.

2.5 Vidros Boratos

Os vidros são classificados de acordo com sua composição e seus tipos de ligações. Dentre os mais estudados, podemos citar os vidros óxidos (fosfatos, silicatos, boratos, etc.). Neste tópico, faremos uma breve introdução sobre as diferentes estruturas dos vidros óxidos a base de boro, sendo este o principal elemento formador de rede do sistema vítreo em estudo.

Óxido de boro (B_2O_3) tem despertado grande interesse devido às suas características estruturais, pois pode ser obtido tanto na fase vítrea como na fase cristalina. Diferente dos vidros silicatos, em que o silício apresenta apenas coordenação tetraédrica

SiO_4 , os vidros boratos apresentam tanto coordenação triangular BO_3 , como tetraédrica BO_4 , dependendo da composição [29].

Na forma cristalina, o óxido de boro (B_2O_3) apresenta-se tricoordenado (BO_3) em configuração de triângulo planar em que o boro ocupa o centro do triângulo e os oxigênios seus vértices. O caráter espacial desta forma se dá devido a ligações entre tais unidades estruturais não coplanares que compartilham espacialmente vértices, de maneira análoga ao que se consegue desenhando uma estrutura em uma folha de papel e em seguida amassando-a [1].

Na forma vítrea, o B_2O_3 puro apresenta-se como uma estrutura composta por unidades triangulares BO_3 planares, que são dispostos aleatoriamente em uma rede tridimensional em que os átomos de boro estão ligados a três átomos de oxigênio. Esta unidade básica (BO_3), que é interconectada pelos vértices por meio de oxigênios ligantes, é denominada anel de boroxol (B_3O_6) [30], a ilustração do anel é mostrada na Figura 3.

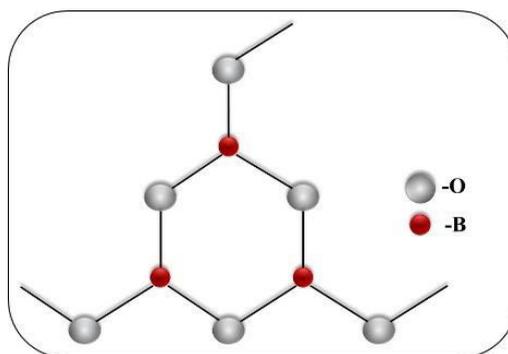


Figura 3. Representação da estrutura vítrea do grupo boroxol (B_3O_6) (Adaptado [30]).

A presença de tais anéis pode ser verificada por espectroscopia Raman e FTIR, na forma de picos centrados em $\sim 806 \text{ cm}^{-1}$ [31–36]. Além disso, como resultado da configuração planar das unidades boratos, estes apresentam uma estrutura mais aberta, ou seja, mais espaçosa quando comparada à estrutura dos vidros silicatos. Como consequência disso, a temperatura de fusão dos vidros contendo o precursor óxido de boro é menor que a dos vidros silicatos.

Investigações foram realizadas em estruturas vítreas e cristalinas de boratos. Krough-Moe [37–39] sugeriu que vidros boratos não são constituídos apenas de uma rede aleatória de unidades BO_3 e BO_4 , conectadas pelos vértices, mas que realmente contêm diferentes grupos bem definidos e estáveis. Esses grupos podem ser observados na Figura 4.

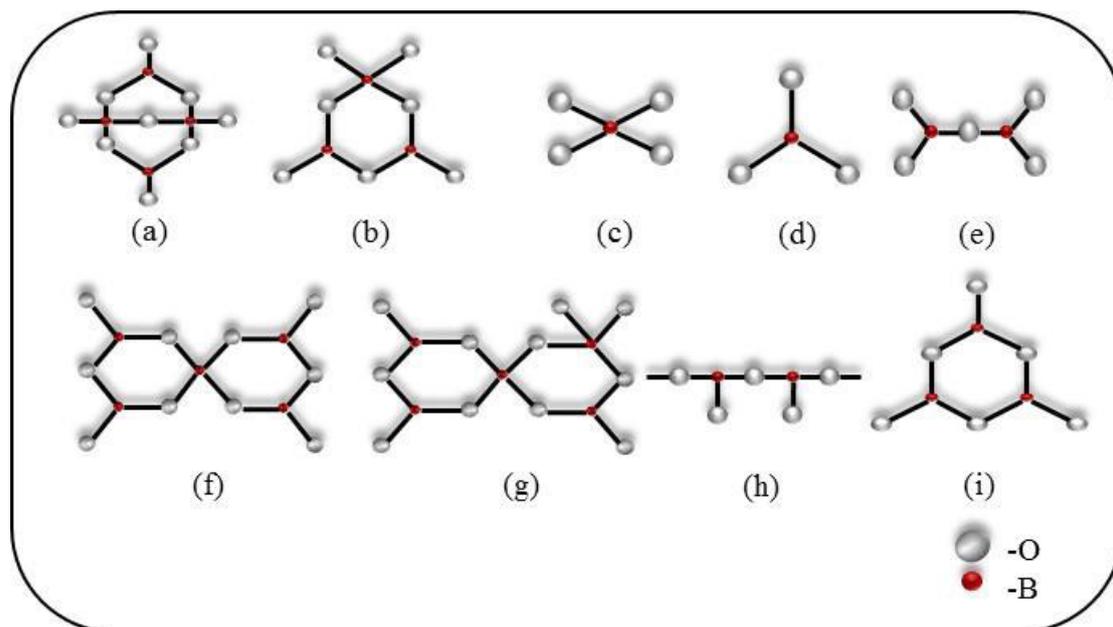


Figura 4. Representação esquemática de diferentes unidades estruturais presentes em vidros boratos: (a) grupo diborato; (b) grupo triborato; (c) grupo BO_4 ; (d) grupo ortoborato; (e) grupo piroborato; (f) grupo pentaborato; (g) grupo dipentaborato; (h) cadeia de metaborato; (i) anel de metaborato (Adaptada [40]).

Esses grupos são idênticos, tanto em estruturas boratos cristalinas como nas estruturas vítreas. Pela combinação de técnicas de espectroscopias Raman e Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear e junto aos dados cristalográficos já disponíveis, tais grupos foram claramente identificados [37–39].

2.6 Terras-raras

Segundo as recomendações da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) [41], o grupo dos elementos terras-raras é composto por metais pertencentes a família dos lantanídeos, grupo III-B da tabela periódica, apresentando número atômico Z entre 57 e 71. A esses são incluídos o escândio (Sc) e o ítrio (Y), número atômico $Z=21$ e 39, respectivamente, por apresentarem propriedades físico-químicas e características de ocorrência semelhantes aos lantanídeos. Embora esses elementos sejam abundantes da crosta terrestre, as terras-raras recebem esse nome pelo fato de serem de difícil extração, devido, em parte, às suas semelhanças químicas.

Os lantanídeos apresentam uma distribuição eletrônica de camadas completas como a do gás xenônio [Xe], $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 5p^6$, seguido pelo preenchimento

Capítulo 2 – Vidros Ópticos e Terras-Raras

progressivo da camada $4f^N$, sendo N o número de elétrons, na qual, pode variar de 1 a 14. Na Tabela 2 são apresentadas as configurações eletrônicas dos íons terras-raras da série dos lantanídeos:

Tabela 2. Número atômico, símbolo químico, configuração eletrônica neutra e trivalente dos íons terras-raras [42].

Número Atômico	Elemento Químico	Símbolo Químico	Configuração Eletrônica Neutra	Configuração Eletrônica do íon Trivalente
57	Lantânio	La	[Xe] $6s^2 4f^0 5d^1$	[Xe] $4f^0$
58	Céριο	Ce	[Xe] $6s^2 4f^1$	[Xe] $4f^1$
59	Praseodímio	Pr	[Xe] $6s^2 4f^3$	[Xe] $4f^2$
60	Neodímio	Nd	[Xe] $6s^2 4f^4$	[Xe] $4f^3$
61	Promécio	Pm	[Xe] $6s^2 4f^5$	[Xe] $4f^4$
62	Samário	Sm	[Xe] $6s^2 4f^6$	[Xe] $4f^5$
63	Európio	Eu	[Xe] $6s^2 4f^7$	[Xe] $4f^6$
64	Gadolínio	Gd	[Xe] $6s^2 4f^7 5d^1$	[Xe] $4f^7$
65	Térbio	Tb	[Xe] $6s^2 4f^9$	[Xe] $4f^8$
66	Disprósio	Dy	[Xe] $6s^2 4f^{10}$	[Xe] $4f^9$
67	Hólmio	Ho	[Xe] $6s^2 4f^{11}$	[Xe] $4f^{10}$
68	Érbio	Er	[Xe] $6s^2 4f^{12}$	[Xe] $4f^{11}$
69	Túlio	Tm	[Xe] $6s^2 4f^{13}$	[Xe] $4f^{12}$
70	Itérbio	Yb	[Xe] $6s^2 4f^{14}$	[Xe] $4f^{13}$
71	Lutécio	Lu	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^1$	[Xe] $4f^{14}$

Os elementos terras-raras podem apresentar estados de oxidação +2, +3 e +4, mas em geral possuem valência +3 (trivalente), que corresponde ao estado de oxidação mais abundante e mais estável destes elementos. Por exemplo, o céριο pode apresentar estado de oxidação +3 ou +4, o samário, európio e itérbio podem apresentar estado de oxidação +2, além de +3. A formação dos íons ocorre principalmente pela remoção de elétrons dos orbitais 6s e 5p, o que faz com que esses íons trivalentes apresentem uma distribuição eletrônica semelhante à do xenônio [Xe], só diferenciados pela quantidade de elétrons no orbital 4f, como mencionado anteriormente [23]. Devido às camadas externas totalmente preenchidas, tais elementos não apresentam muita diferença do ponto de vista químico. Porém, eles possuem um efeito de blindagem que é importante na definição das propriedades físicas, por exemplo, na formação das estruturas cristalinas, nas propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento dos elétrons da camada 4f e, principalmente, nas propriedades ópticas [23]. Também devido a este efeito os terras-raras

não sofrem grande influência do campo cristalino das matrizes em que são incorporados. A camada 4f incompleta confere aos íons terras-raras grande número de níveis de energia, podendo assim ser responsável pela geração de bandas de emissão desde o infravermelho até o ultravioleta [12].

2.7 Terra-rara samário

Em 1853, o químico sueco Jean Charles Galissard de Marignacy descobriu o samário quando encontrou picos em um espectro de absorção de um mineral que ele estava estudando que não era igual a nenhum pico de outro elemento conhecido. Porém, ele só foi isolado pelo químico francês Paul Émile Lecoq de Boisbaudran em 1879 no mineral samarskita.

O elemento terra-rara samário é encontrado junto com outros elementos terras-raras em muitos minerais, os principais são *monazita* e *bastnazita*. A *monazita* contém cerca de 2,8% de samário. Como ele é um metal que não é encontrado puro na natureza, a sua forma pura para comercialização só foi obtida por volta de 1950. Os processos aplicados para separação são a troca iônica, técnicas de extração por solvente e por deposição eletroquímica, utilizando uma solução de citrato de lítio com eletrodos de mercúrio. O samário tem aparência prateada brilhante e é razoavelmente estável em ar [43].

O terra-rara samário é representado na tabela periódica pelo símbolo Sm e possui número atômico 62 ($[\text{Xe}] 6s^2 4f^6$), massa atômica 150,36 g/mol, ponto de fusão 1074 °C e ponto de ebulição 1803 °C. Dentre todos os íons terras-raras, o íon Sm^{3+} é um dos mais interessantes em se tratando de propriedades fotoluminescentes, por sua intensa emissão na região do vermelho e sua absorção em 405 nm, que permite sua excitação por *lasers* de diodo de baixo custo [16,44].

Essas propriedades ópticas do íon Sm^{3+} ocorrem devido a quatro níveis de emissão nas transições $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^6\text{H}_{7/2}$, $^6\text{H}_{9/2}$, $^6\text{H}_{11/2}$, sendo a mais intensa em aproximadamente 600 nm, correspondente a transição $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$. O diagrama dos níveis de energia do íon Sm^{3+} pode ser observado na Figura 5.

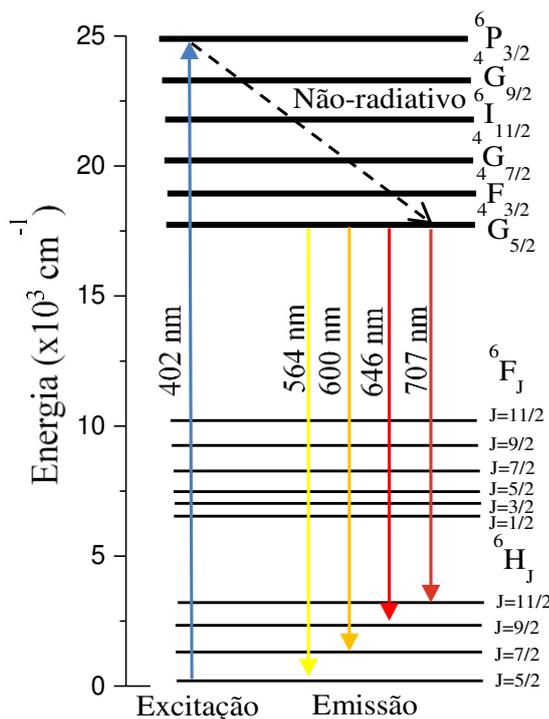


Figura 5. Diagrama dos níveis de energia do Samário e suas respectivas emissões quando é excitado em 402 nm (Adaptado [20]).

Antes de decair radiativamente, pode haver decaimentos não radiativos para estados intermediários, diminuindo a eficiência do processo. O *gap* de energia entre o nível de emissão ${}^4G_{5/2}$ e o nível subjacente ${}^6F_{11/2}$ é de $\sim 7000 \text{ cm}^{-1}$, o que significa que o relaxamento não radiativo por multi-fônon é improvável de acontecer mesmo em matrizes com alta energia de fonons como vidros silicatos ($1000\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$), fosfatos ($1100\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$), e boratos ($1350\text{-}1480\text{cm}^{-1}$) [15–17].

2.8 Vidros dopados com Sm^{3+}

As propriedades ópticas do íon Sm^{3+} são citadas em um grande número de estudos de sistemas vítreos, como em boratos [20,45,46], cálcio-fluoborato [15], sódio-fluoboratos [16], oxi-fluoborato [47], boroteluretos [48], borosulfatos [49] dentre outros.

Kumar, et al., [15], avaliou as propriedades ópticas do vidro cálcio-fluoborato (CFB) dopado com o íon Sm^{3+} em diferentes concentrações. Em seu trabalho foi descrito o comportamento da absorção óptica, luminescência e tempo de vida. Dentre os resultados, pode-se observar o espectro de absorção na região do UV-Vis do vidro CFB dopado com Sm^{3+} na Figura 6.

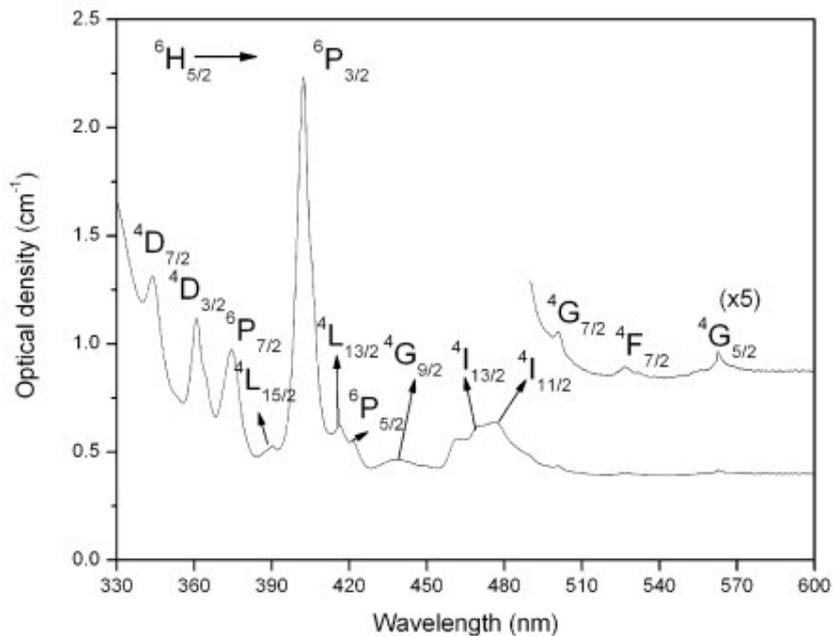


Figura 6. Espectro de absorção óptica do vidro CBFSm10 na região de 330-600 nm [15].

Por meio dos resultados de absorção óptica, nota-se a maior absorção em ~ 400 nm (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$), que é característica do íon Sm^{3+} . O espectro de emissão dos vidros CFB dopados com o íon Sm^{3+} na região de 500-1000 nm sob excitação de 355 nm podem ser observados na Figura 7.

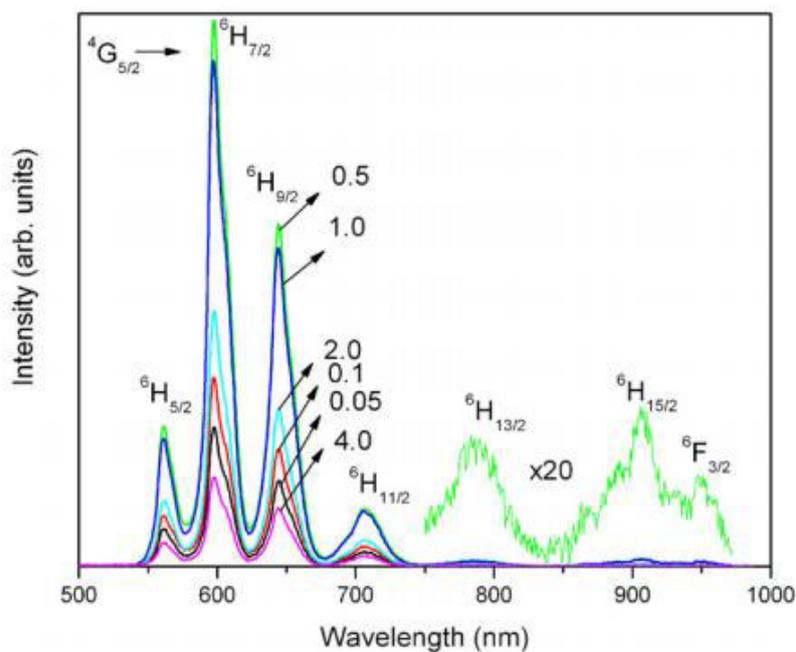


Figura 7. Espectro de fotoluminescência do vidro CFB dopados com diferentes concentrações de Sm_2O_3 na região de 500-1000 nm [15].

Reddy, et. al., [48] analisou os espectros de fotoluminescência e absorção em um sistema borotelureto dopado com diferentes íons terras-raras, entre eles o íon Sm^{3+} na concentração de 1 % mol. Os resultados de absorção mostraram que o pico de maior absorção foi em ~ 400 nm, característico do íon Sm^{3+} .

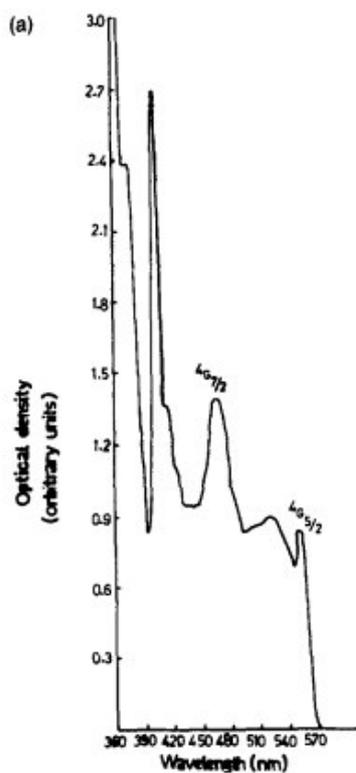


Figura 8. Espectro de absorção do vidro borotelureto dopado com Sm^{3+} na concentração de 1 % mol [48].

Na Figura 9 são apresentados os resultados de luminescência, comprovando a presença do íon Sm^{3+} , devido aos seus picos característicos referentes às transições ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{9/2}$.

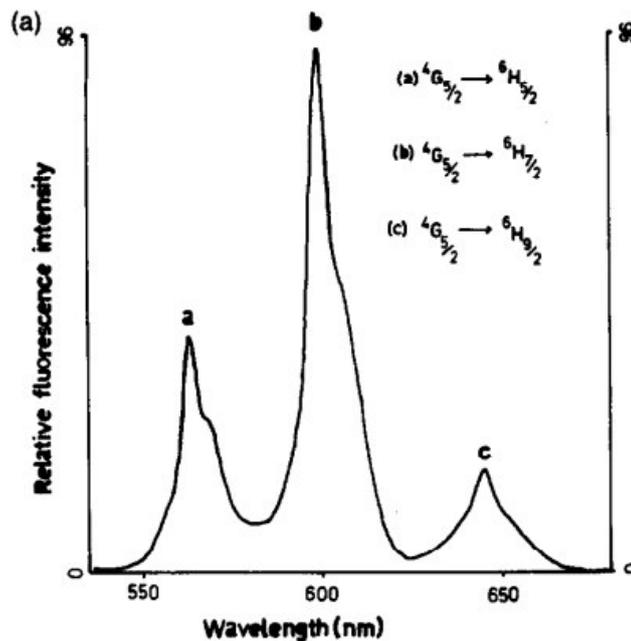


Figura 9. Espectro de luminescência do vidro borotelureto dopado com Sm^{3+} na concentração de 1% mol [48].

Kindrat, et al., [20] avaliou as propriedades ópticas de vidros boratos, com diferentes composições, dopados com Sm_2O_3 . Em seu trabalho foi descrito o comportamento da absorção óptica, luminescência e tempo de vida. Dentre os resultados, pode-se observar na Figura 10 o espectro de absorção dos vidros boratos dopados com Sm^{3+} que vai da região do UV-Vis até o infravermelho.

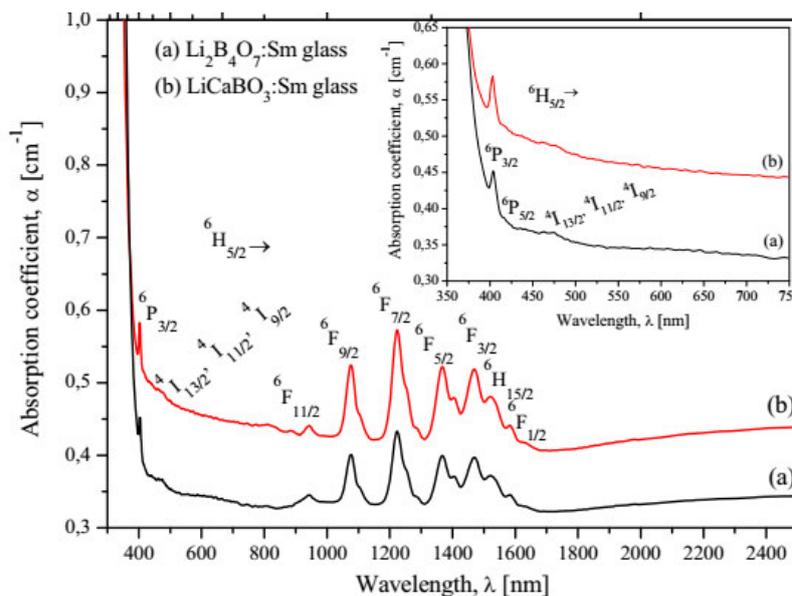


Figura 10. Espectro de absorção óptica dos vidros $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e LiCaBO_3 dopados com 1% mol [20].

No *inset* da Figura 10 é mostrada apenas a região do visível, no qual podemos observar em detalhe o pico de absorção em ~ 400 nm. Os picos entre 1000-1600 nm são também todos característicos do Sm^{3+} .

Os espectros de emissão dos vidros boratos dopados com Sm^{3+} na região de 400-850 nm, sob excitação em 402 nm, podem ser observados na Figura 11.

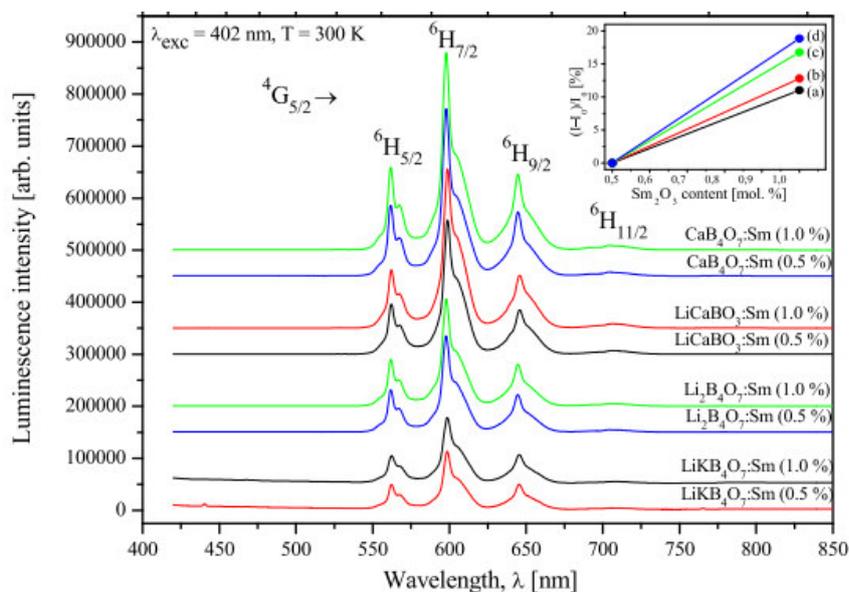


Figura 11. Espectro de emissão dos vidros boratos CaB_4O_7 e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dopados com o íon Sm^{3+} nas concentrações de 0,5 e 1% mol excitados com *laser* em 402 nm [20].

As transições características do íon Sm^{3+} (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{9/2}$, ${}^6\text{H}_{11/2}$) são observadas de forma bem definida. O *inset* mostra o aumento da intensidade da luminescência na transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ com o aumento da concentração de Sm_2O_3 em todos os vidros.

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

3.1 Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF), da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) da Universidade Federal do Maranhão – Campus Avançado em Imperatriz. Os reagentes utilizados foram CaCO_3 , Al_2O_3 , B_2O_3 , CaF_2 e Sm_2O_3 da marca Sigma Aldrich® com grau de pureza (98-99,99%), os reagentes foram pesados em balança analítica de acordo com as composições apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Nomenclatura e composição (% em massa e % mol) das amostras preparadas.

Amostras	Composição									
	CaO (%)		Al ₂ O ₃ (%)		B ₂ O ₃ (%)		CaF ₂ (%)		Sm ₂ O ₃ (%)	
	Massa	Mol	Massa	Mol	Massa	Mol	Massa	Mol	Massa	Mol
Base	25	31	15	10	50	50	10	9	-	-
Sm0,5	24,5	30,15	15	10,15	50	50,75	10	8,85	0,5	0,1
Sm1	24	29,7	15	10,2	50	51	10	8,9	1	0,2
Sm2	23	28,75	15	10,3	50	51,55	10	9	2	0,4
Sm3	22	27,8	15	10,4	50	52,1	10	9,1	3	0,6
Sm5	20	25,8	15	10,65	50	53,25	10	9,3	5	1
Sm7	18	23,7	15	10,9	50	54,4	10	9,5	7	1,5

As amostras foram preparadas com uma massa inicial de 7g. Antes da homogeneização de todos os componentes, apenas o carbonato de cálcio (CaCO_3) foi colocado em um cadinho de platina e levado ao forno com atmosfera a ar para sofrer um processo de degaseificação (900 °C), com objetivo de promover a liberação de todo o CO_2 do composto, deixando assim, apenas o óxido de cálcio (CaO). A adição do Sm_2O_3 para as amostras dopadas ocorreu com a retirada da mesma quantidade em massa do componente CaO . Após a degaseificação todos os outros componentes foram colocados no cadinho de platina, homogeneizados e levados ao forno de atmosfera a ar. A rampa de aquecimento usada na preparação das amostras pode ser observada na Figura 12.

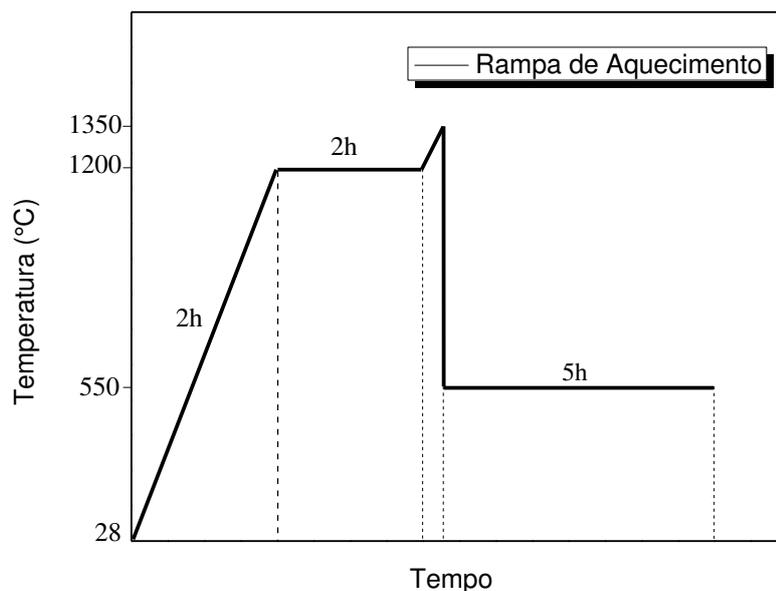


Figura 12. Rampa de aquecimento utilizada na produção das amostras CaBAI dopadas com Sm_2O_3 .

Para o aquecimento foi utilizada uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de fusão ($1200\text{ }^\circ\text{C}$). O processo de aquecimento até a temperatura de fusão levou 2 h. A amostra permaneceu durante 2 h na temperatura de fusão a fim de garantir uma maior homogeneidade e eliminar todas as possíveis bolhas existentes, em seguida a temperatura foi elevada até $1350\text{ }^\circ\text{C}$ para garantir a total homogeneidade da amostra. Em seguida, o material foi vertido em um molde de aço inoxidável pré-aquecido em $500\text{ }^\circ\text{C}$, e colocado no forno para tratamento térmico de 5 h em $550\text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar tensões mecânicas provocadas pelo choque térmico. O material permaneceu até o resfriamento total do forno.

3.2 Técnicas de Caracterização

Os vidros CaBAI dopados com Sm_2O_3 foram caracterizados por difração de raios X, densidade volumétrica, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microdureza Vickers, calor específico, análise térmica diferencial (DTA), índice de refração, espectroscopia de absorção óptica, luminescência em temperatura ambiente, luminescência com variação de temperatura e tempo de vida radiativo.

3.2.1 Caracterização Estrutural

3.2.1.1 Difractometria de Raios X

A técnica de difração de raios X é utilizada para determinar a ordem estrutural de longo alcance do material. Em vidros, a difração de raios X é comumente utilizada para confirmar o caráter amorfo do material.

O fenômeno da difração de raios X envolve a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. Em resumo, envolve a análise da diferença no caminho percorrido por raios difratados por diferentes planos adjacentes de uma estrutura cristalina. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material analisado, ou seja, da ordem de Angströms. A incidência de raios X sobre um átomo provoca o espalhamento da radiação em todas as direções. Contudo, a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos caracteriza a difração [50,51].

A condição para se obter uma interferência construtiva é dada pela *Lei de Bragg*:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

no qual, λ é o comprimento de onda, n é a ordem da difração, d_{hkl} é a distância entre os planos adjacentes, com seus respectivos índices de Miller e θ o ângulo de incidência em relação aos planos da estrutura.

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) da Universidade Federal do Maranhão, sob a coordenação do Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos. Foi utilizado o difratômetro RIGAKU Miniflex II X-ray Diffractometer (Cu K α , $\lambda = 1.54434 \text{ \AA}$) a uma taxa de $0,02^\circ/\text{segundo}$, com 2θ variando de 2 até 80° . A voltagem foi de 30 kV e a corrente no filamento de 15 mA .

3.2.1.2 Densidade Volumétrica (ρ)

A densidade de massa volumétrica é uma propriedade que pode trazer informações importantes sobre a composição dos materiais vítreos. A densidade permite estudar o quão conectados os íons ou grupos iônicos estão na estrutura do material, porém não mostra

como as partículas estão geometricamente arranjadas ou qual é a unidade estrutural que elas formam [1].

As medidas de densidade foram realizadas utilizando o método baseado no princípio de Arquimedes, que consiste em pesar a amostra em ar e em seguida pesar imersa em um líquido cuja densidade seja conhecida. O líquido utilizado para a realização das medidas foi a água destilada e as medidas foram realizadas com a temperatura da água em ~25 °C, na qual apresenta uma densidade de 0,9971 g/cm³. A densidade das amostras foi determinada por meio da seguinte relação:

$$\rho_{\text{vidro}} = \left(\frac{m_{\text{ar}}}{m_{\text{ar}} - m_{\text{água}}} \right) * \rho_{\text{água}} \quad (2)$$

em que, o m_{ar} e $m_{\text{água}}$ são as massas da amostra em ar e na água, respectivamente e $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água na temperatura de realização da medida.

As massas foram medidas em uma balança analítica da SHIMADZU com precisão de 0,01 mg. A incerteza no valor da densidade foi estimada em $\pm 0,01$ g/cm³.

O volume molar dos vidros (V_m) é um parâmetro importante para a determinação de diversas características do vidro, tal como a polarizabilidade eletrônica. O cálculo do V_m foi realizado por meio da equação abaixo:

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{\sum x_i M_i}{\rho} \quad (3)$$

no qual M é a massa molecular média do vidro, x_i a fração molar de cada componente, M_i a massa molar de cada componente e ρ a densidade do material [52].

Além disso, com base nos valores de densidade foi possível o cálculo do número de íons por centímetro cúbico (N), conforme mostrado no Apêndice A, e a partir do N foram calculadas as distâncias interiônicas teóricas (d_r) entre os íons de Sm³⁺ com o aumento da concentração de Sm₂O₃ de acordo com a equação [53]:

$$d_r = \sqrt[3]{\frac{1}{N}} \quad (4)$$

3.2.1.3 Espectroscopia Raman

O efeito Raman foi descoberto em 1928 pelo físico indiano C. V. Raman. Com o passar de uma década, as medidas Raman passaram a ser mais utilizadas do que as medidas no infravermelho pelo fato de serem registradas diretamente em placas fotográficas enquanto as de infravermelho tinham de ser registradas manualmente [54].

A espectroscopia Raman fornece informações sobre os níveis de energia vibracionais e sobre a estrutura molecular de um material. O efeito Raman ocorre ao incidir um feixe de luz monocromática sobre um material, essa radiação aplicada colide com as moléculas desse material e sofre um espalhamento [55]. A maior parte da radiação incidida é espalhada elasticamente, porém, uma pequena quantidade é espalhada de forma inelástica com uma frequência diferente, indicando que parte da energia foi absorvida pelas moléculas. Com isso, o efeito Raman nada mais é do que o espalhamento inelástico de luz pela matéria, com isso, pode haver um aumento ou diminuição na energia de rotação ou vibração do centro espalhador [55,56].

A radiação espalhada pode apresentar uma frequência igual à da radiação incidente indicando um espalhamento *Rayleigh* ou frequências acima ou abaixo, caracterizando os espalhamentos anti-Stokes e Stokes, respectivamente. Essas diferenças entre as energias da radiação incidente e espalhada são relacionadas às propriedades vibracionais de cada material [55,56].

As medidas com a técnica de espectroscopia Raman foram realizadas em parceria com o Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM II) da UPCM da Universidade Federal do Maranhão - Campus Avançado em Imperatriz.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro triplo da Princeton *Instruments*, modelo TRIVISTA 557, operando na configuração subtrativa e equipado com detector CCD (*charge-coupled device*) resfriado por termoeletricidade usando como fonte de excitação um *laser* de He-Ne operando na linha de 632,8 nm com potência nominal de 75 mW. As fendas foram ajustadas a fim de se obter uma resolução espectral de 2 cm⁻¹. Para obtenção dos espectros das amostras foi utilizada a configuração Triple_sub_overview_600g e as medidas foram realizadas em duas faixas de números de ondas (141,067 - 1313,353 cm⁻¹ e 682,144 - 1776,747 cm⁻¹) utilizando-se 7 acumulações de 60 segundos para cada espectro.

3.2.1.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no Infravermelho fornece informações semelhantes às obtidas pela espectroscopia Raman, essas informações são sobre os níveis de energia vibracionais e sobre a estrutura molecular, porém os processos físicos envolvidos são diferentes.

A espectroscopia no infravermelho se baseia na absorção da radiação infravermelha pelo material analisado. Essa absorção ocorre devido à variação dos modos de rotação e vibração das moléculas, dando origem aos espectros [54].

A FTIR foi utilizada como técnica complementar para o estudo da estrutura dos vidros cálcio-boroaluminato, principalmente para confirmação dos resultados de Raman. As medidas foram realizadas em parceria com o Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) – do Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá.

Os vidros em pó foram dispersos em pastilhas de Brometo de Potássio (KBr) na proporção de 1% de vidro em pastilhas de 20 mg e posteriormente os espectros foram obtidos usando-se um espectrômetro *Bruker Vertex 70V*. Os espectros de FTIR foram obtidos em temperatura ambiente, com resolução de 4 cm^{-1} no intervalo de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

3.2.1.5 Dureza Vickers

A dureza é uma propriedade mecânica de um material sólido que permite a ele resistir à deformação plástica (permanente), usualmente por penetração. Para o conceito de dureza são atribuídos diferentes significados, tais como medida de resistência do material a ações de origem mecânica sobre sua superfície, resistência à penetração, à deformação plástica e ao risco. A dureza dos vidros é uma função da força de ligações individuais e da densidade de “empacotamento” dos átomos da estrutura [1].

A dureza pode ser medida por diferentes métodos que geram escalas diferentes, uma das escalas mais utilizadas é a Vickers. A dureza Vickers tem como base a resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre as faces de 136° , utilizando uma determinada carga que pode variar de 0,1 a 100 Kgf. Essa carga é aplicada normalmente durante um tempo de 10 a 15 segundos, podendo variar de acordo com a resistência do material analisado [57,58].

A Figura 13 mostra a posição de operação do equipamento, que é perpendicular à mesa de apoio do material a ser analisado.

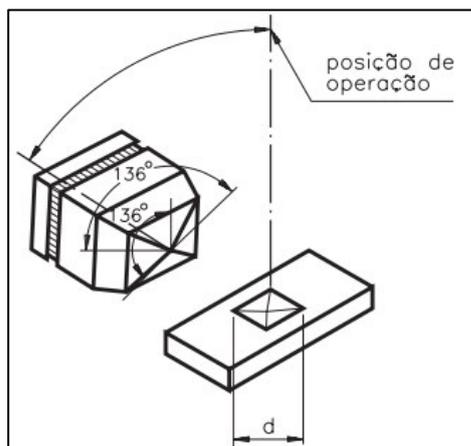


Figura 13. Representação esquemática da pirâmide e da imagem da impressão deixada no material testado; “d” é a diagonal da impressão [59].

O valor da dureza Vickers (HV) é a razão entre a carga aplicada (F) pela área de impressão (A) deixada no corpo ensaiado. Essa relação é expressa por meio da equação abaixo:

$$HV = \frac{F}{A} \quad (5)$$

O equipamento que realiza o ensaio Vickers não calcula o valor da área de impressão da pirâmide automaticamente, mas permite obter por meio de um microscópio acoplado as medidas diagonais (d_1 e d_2) formadas pelo vértice oposto da base da pirâmide.

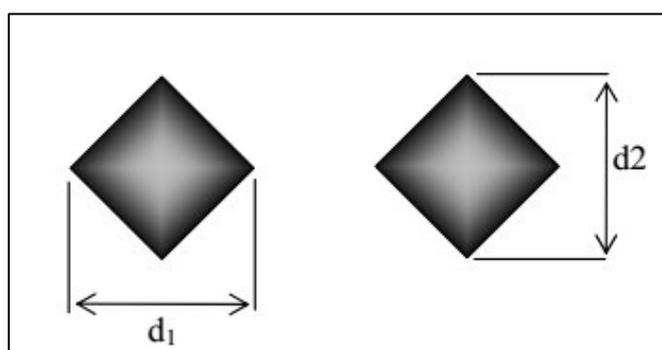


Figura 14. Esquema de medição das diagonais na indentação formada [59].

Sabendo as medidas das diagonais da indentação (d), é possível calcular a área da pirâmide de base quadrada (A), por meio da fórmula:

$$A = \frac{d^2}{2 \operatorname{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad (6)$$

substituindo a Eq. (6) na Eq. (5), temos:

$$HV = \frac{F}{\frac{d^2}{2 \operatorname{sen} 68^\circ}} \rightarrow HV = \frac{F * 2 \operatorname{sen} 68^\circ}{d^2} \rightarrow HV = \frac{1,8544 * F}{d^2} \quad (7)$$

no qual:

F = carga (Kgf);

d = comprimento médio da diagonal da impressão em (mm)

É importante notar que a força deve ser expressa em quilograma-força (Kgf) e o comprimento da diagonal média em milímetros (mm). Se o equipamento fornecer o resultado da força ou do comprimento em uma escala diferente, esses devem ser convertidos para as unidades padrão da fórmula [60].

O valor da microdureza das amostras vítreas CaBAI dopadas com Sm_2O_3 foram calculadas por meio da carga aplicada e do tamanho das indentações formadas. As indentações das medidas das diagonais foram feitas em um microdurômetro da SHIMADZU modelo HMV-G20 Series. Foram realizadas 5 medições de microdureza Vickers por amostra com tempo de indentação de 5 segundos aplicando uma força de 0,2 Kgf. O tamanho das indentações produzidas na superfície do material foi medida utilizando um microscópio acoplado ao microdurômetro, utilizando objetivas de 10 e 40 x.

3.2.2 Caracterização Térmica

3.2.2.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)

As medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA) foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais I, na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) na Universidade Federal do Maranhão - Campus Avançado – Imperatriz – MA. O equipamento utilizado foi um DTA-TG simultâneo modelo DTG-60 SHIMADZU.

Na DTA o material a ser analisado e um material referência, em geral um cadinho vazio, são submetidos a um aumento de temperatura de acordo com uma programação

geralmente linear com o tempo até uma temperatura pré-determinada pelo experimentador. Durante o processo de análise, se a amostra não sofre variação alguma em suas propriedades físicas, não ocorre variação de temperatura entre o material analisado e a referência. Entretanto, se houver qualquer alteração em suas propriedades (como por exemplo, fusão, cristalização, etc.), estas são detectadas pela técnica por meio de uma variação entre a temperatura da amostra e do material de referência. Se a mudança ocorrida for endotérmica, será detectada uma temperatura menor no material analisado quando comparado com a referência. Mas caso a reação tenha sido exotérmica, a amostra apresentará uma temperatura maior que a referência. Com isso, por meio da DTA é possível determinar importantes valores de temperatura para os vidros tais como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e temperatura de pico de cristalização (T_p). A transição vítrea é um fenômeno característico de materiais amorfos, na qual ocorre um enfraquecimento das ligações interatômicas [36].

Os vidros utilizados nas medidas foram triturados até se obter um pó fino e as amostras foram colocadas em cadinho de platina. A massa das amostras foi de aproximadamente 40 mg para todas as medidas. O aquecimento foi realizado de 25 a 900 °C, a uma taxa de 10 °C/min em atmosfera inerte de nitrogênio.

Diferentes formas para determinação da T_g e T_x podem ser encontradas na literatura.

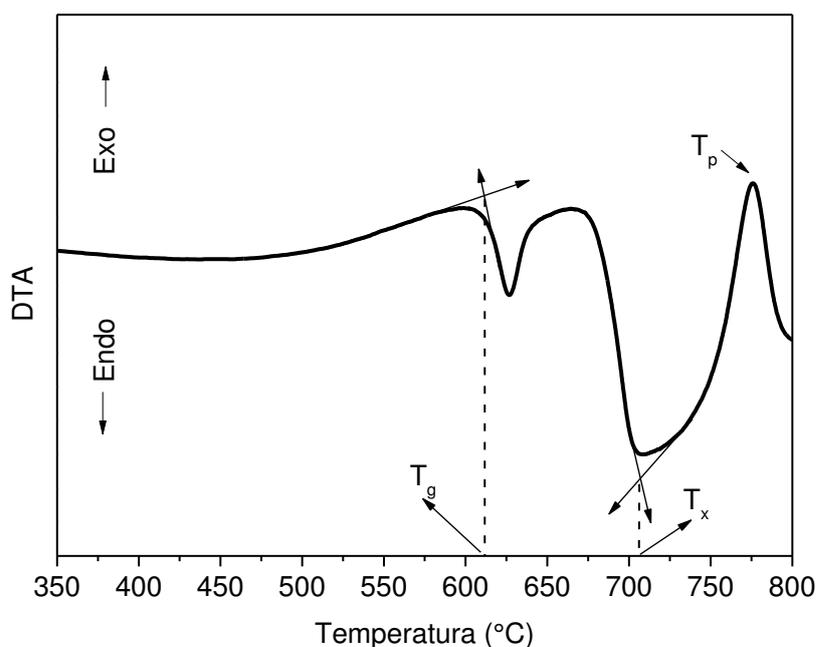


Figura 15. Figura representativa de um gráfico obtido por meio da análise térmica diferencial (DTA) para a amostra Sm2, no qual pode-se observar os pontos de T_g , T_x e T_p .

Neste trabalho as temperaturas de T_g , T_x foram determinadas conforme apresentado na Figura 15.

3.2.2.2 Calor Específico (c_p)

As medidas de calor específico foram realizadas em temperatura ambiente (300 K) utilizando um calorímetro baseado no método de relaxação térmica. O calorímetro utilizado para realização das medidas foi construído pelos professores Dr. Alysso Steimacher e Dr. Marcio José Barboza. O calorímetro e esquema de montagem para o experimento pode ser observado no Apêndice B.

O método para determinação do calor específico consiste em provocar uma diferença de temperatura entre o sistema (substrato+amostra) e o reservatório térmico (calorímetro) e analisar essa variação da temperatura da amostra em função do tempo [61]. Foram realizadas medidas da amostra CaBA1-Base; Sm0,5; Sm2; Sm5 e Sm7. As amostras vítreas foram cortadas de modo a ter aproximadamente 1 mm de espessura e massa próxima a 40 mg. Após cortadas, as amostras foram posicionadas sobre o substrato de prata utilizando pasta térmica para garantir bom contato térmico entre o substrato e amostra.

3.2.3 Caracterização Óptica e Espectroscópica

3.2.3.1 Índice de Refração

O índice de refração (n) é uma das propriedades ópticas mais importantes para os materiais ópticos; ele depende da forma como a luz se propaga por meio da matéria. Assim, características como campo elétrico, raio atômico e camada de valência dos elementos que constituem o material vítreo, têm influência direta no valor do índice de refração. A luz que é incidida sobre um material induz os elétrons da camada mais externa a se comportarem como osciladores harmônicos. Dessa forma, a velocidade da luz no material diminuirá proporcionalmente à polarizabilidade dos elétrons mais externos [1].

O índice de refração de um material é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio. Dessa forma, um aumento na polarizabilidade eletrônica ou na densidade de elétrons, provocará uma redução na velocidade da luz no material e conseqüentemente um aumento no índice de refração [40].

O índice de refração das amostras foi obtido por meio do método de Brewster. O Ângulo de Brewster (θ_i), ou ângulo de polarização, corresponde ao ângulo para o qual a reflexão da luz com polarização π é nula [62].

O índice de refração é dado pela relação:

$$\tan\theta_i = n \quad (8)$$

Os detalhes do esquema de montagem e da curva gerada do monitoramento da intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência do feixe na amostra podem ser observados no Apêndice C.

Por meio dos dados índice refração e da densidade, é possível calcular-se a polarizabilidade eletrônica (γ) das amostras em função da concentração de samário usando a equação de Lorentz-Lorenz [63–65].

$$R_m = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \left(\frac{M}{\rho} \right) = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] V_m = \frac{4\pi\gamma N}{3} \quad (9)$$

Na Eq. (9) R_m é definido como a refratividade molar para substâncias isotrópicas tais como vidros, cristais cúbicos e líquidos [63], n é o índice de refração, M (g/mol) é a massa molar, ρ (g/cm³) é a densidade volumétrica, V_m (cm³/mol) é o volume molar e N é o número de Avogadro.

3.2.3.2 Espectroscopia de Absorção Óptica

As medidas de absorção óptica foram realizadas no laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica II (LEOF II), da Universidade Federal do Maranhão – Campus Avançado em Imperatriz. Os espectros de absorção das amostras foram obtidos por meio do Espectrofotômetro *SHIMADZU* UV/VIS/NIR, modelo UV-3600, no intervalo de comprimento de onda entre 180 a 3300 nm. Os espectros de absorção relacionam absorvância em função do comprimento de onda (λ). A absorvância é definida como:

$$A = \log \frac{1}{T} = \alpha l \quad (10)$$

na qual a transmitância é definida como a intensidade do feixe incidente pela intensidade do feixe transmitido pela amostra ($T = I/I_0$), α é o coeficiente de absorção óptica e l é a espessura da amostra [66].

As amostras medidas foram polidas para medidas ópticas de modo a ficarem o mais planas e sem ranhura possível. O coeficiente de absorção óptica foi calculado usando os valores das espessuras das amostras correspondentes.

3.2.3.3 Luminescência e Cromaticidade

As medidas de luminescência foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica I, da Universidade Federal do Maranhão – Campus Avançado na cidade de Imperatriz do Maranhão. As medidas foram realizadas utilizando um *laser* de diodo com comprimento de onda de 405 nm e potência nominal de 100 mW, para a excitação das amostras. As amostras absorvem a radiação excitando os elétrons do estado fundamental para os estados excitados. Depois de excitados decaem radiativamente, sendo o sinal coletado por uma fibra óptica conectada a um detector CCD. A detecção do sinal de luminescência foi feita por meio de um espectrômetro portátil de alta resolução (*Ocean Optics* modelo USB 2000 + XR1-ES). O aparato experimental para as medidas de luminescência está apresentado na Figura 16.

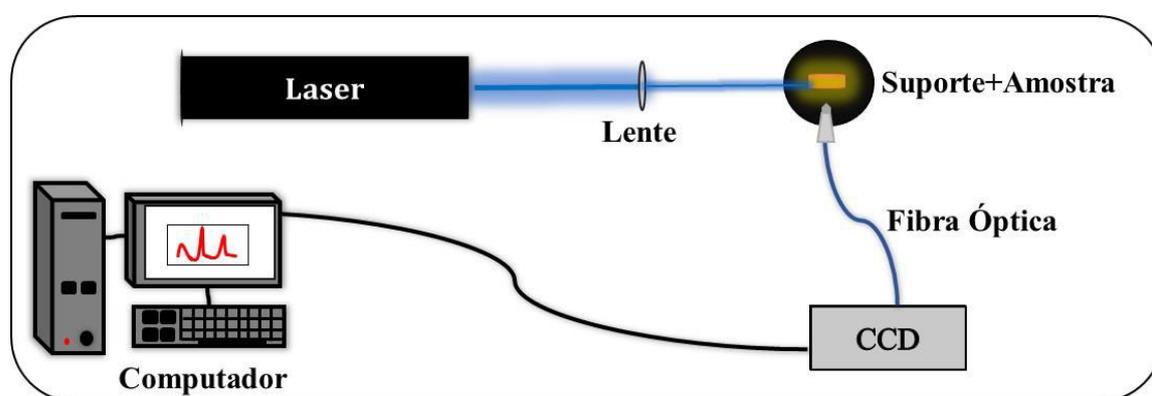


Figura 16. Aparato experimental para medidas de luminescência.

Por meio dos dados de luminescência e de funções de combinação de cores, é possível identificar o par ordenado (x, y) que representa a cor da luz emitida pelo material.

As cores que de fato conhecemos, denominadas de luz visível, representam uma parcela diminuta do espectro eletromagnético, se estendendo de 400 a 700 nm, aproximadamente.

O olho humano não pode ser usado como instrumento de análise de cores, devido à sua incapacidade de diferenciar o estímulo de uma fonte luminosa monocromática, em determinado comprimento de onda, e uma fonte luminosa que combina dois comprimentos

de onda resultando em um estímulo semelhante ao da fonte monocromática. Por exemplo, a combinação de luz vermelha com a luz verde, em uma intensidade ideal, pode assemelhar-se, para o olho humano, com um amarelo espectral, embora esta combinação não tenha comprimentos de onda no amarelo [12]. Devido a isso, surgiu a necessidade de padronizar as medidas de cores por combinação de cor, um diagrama de cromaticidade (Figura 17) foi proposto após a década de vinte pela *Comission Internationale de l'Eclairage* (CIE), e a partir de 1931 foi adotado internacionalmente, aceitando-se os valores 435,8 nm, 546,1 nm e 700 nm como os que representam espectralmente as três cores primárias aditivas, azul, verde e vermelho (RGB), respectivamente [67].

O CIE definiu ainda em 1931, três outras cores primárias, X , Y e Z representando vermelho, verde e azul, respectivamente, denominadas valores triestímulos.

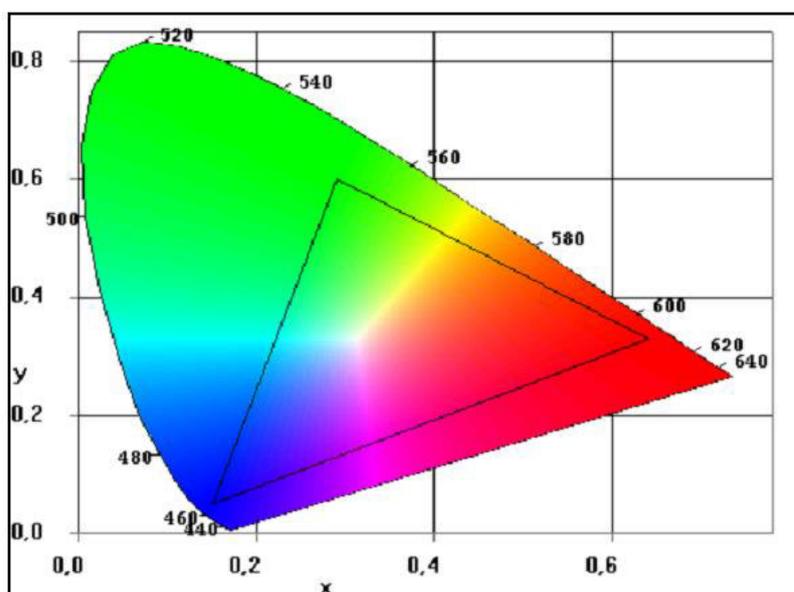


Figura 17. Diagrama de cromaticidade do CIE [67].

O triângulo localizado no interior do diagrama de cromaticidade é denominado “*Gamut*”, e seus vértices coincidem com os pontos relacionados aos espectros das cores primárias aditivas, azul, verde e vermelho [67]. Com esses valores triestímulos, podem ser encontradas as coordenadas de tricromaticidade em x , y e z por meio das relações [68]:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (11)$$

das quais se deduz que:

$$x + y + z = 1 \quad (12)$$

O valor de tricromaticidade z pode ser obtido de x e y , então a coordenada z não fornece novas informações, sendo assim, a coordenada z não é utilizada.

3.2.3.4 Luminescência em Função da Temperatura

As medidas de luminescência em função da temperatura foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica I (LEOF I), da Universidade Federal do Maranhão – Campus Avançado na cidade de Imperatriz do Maranhão.

A luminescência dos vidros CaBAI dopados com Sm_2O_3 foram feitas em diferentes temperaturas (300, 330, 360, 390, 420, 450 e 480 K). Foi utilizado um *laser* de diodo com comprimento de onda de 405 nm e potência nominal de 100 mW, para a excitação das amostras. O aparato experimental para as medidas de luminescência em função da temperatura pode ser observado na Figura 18.

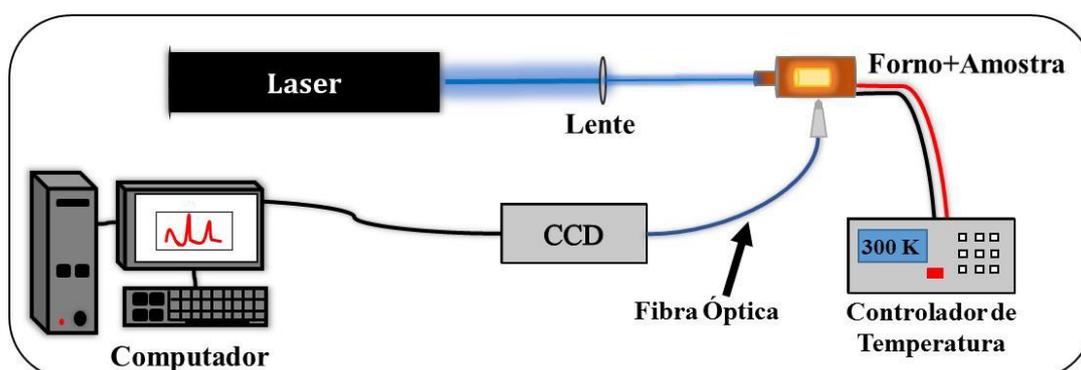


Figura 18. Montagem do aparato experimental para realização das medidas de luminescência em função da temperatura.

Depois de excitados a luminescência decai radiativamente, sendo o sinal coletado por uma fibra óptica conectada a um detector CCD. A detecção do sinal de luminescência foi feita por meio de um espectrômetro portátil de alta resolução (*Ocean Optics* modelo USB 2000 + XR1-ES). O controle da temperatura do forno foi feito utilizando um controlador de temperatura Lakeshore 336.

3.2.3.5 Tempo de Vida Radiativo

As medidas de tempo de vida radiativo foram realizadas no comprimento de onda de 602 nm, correspondente à transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ do íon Sm^{3+} , posicionando as amostras

de forma a obter a maior intensidade de emissão. A Figura 19 mostra o decaimento da emissão no comprimento de onda de 602 nm, para a amostra Sm2. Os dados experimentais de decaimento foram ajustados com função exponencial, como mostrado na figura abaixo:

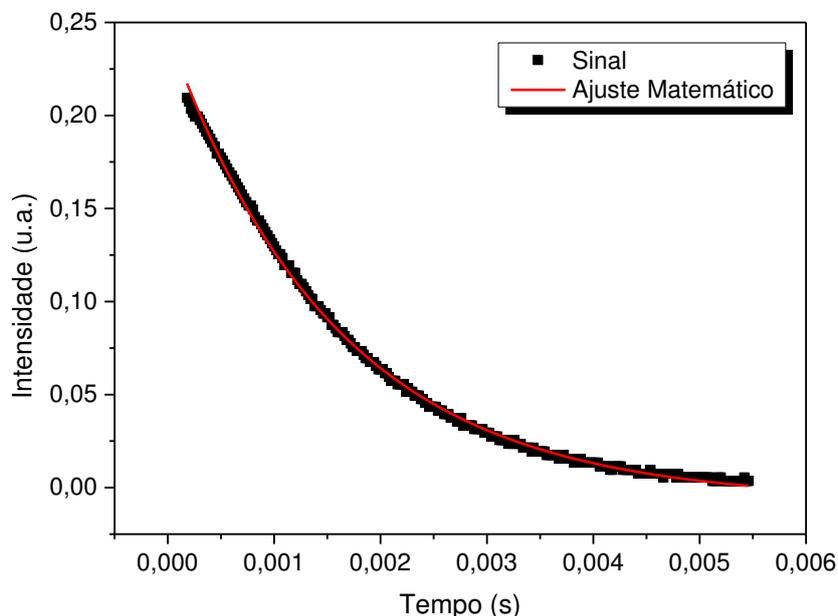


Figura 19. Curva de decaimento da emissão para amostra Sm2 em 300 K.

O aparato utilizado para realizar as medidas de tempo de vida é semelhante ao usado na obtenção dos espectros de emissão. O esquema da montagem utilizada é apresentado na Figura 20.

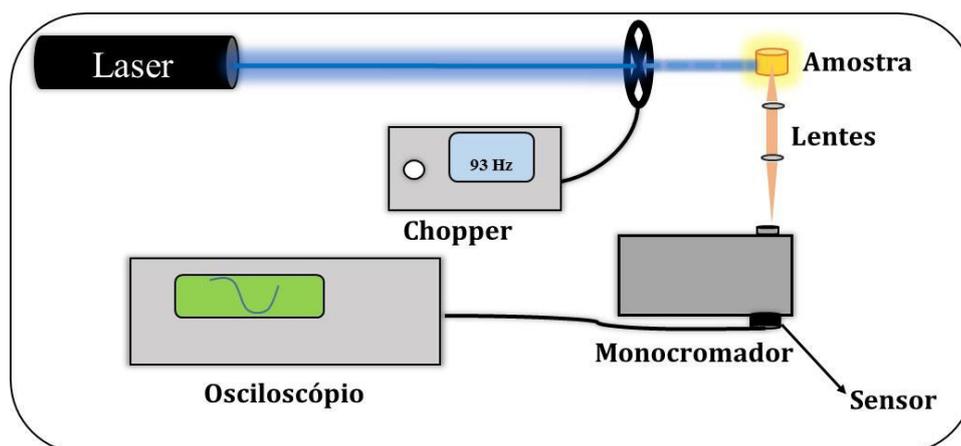


Figura 20. Aparato experimental para medidas do tempo de vida das amostras.

As medidas foram realizadas utilizando um *laser* de diodo de comprimento de onda 405 nm que passa por um modulador mecânico, *chooper* óptico, da marca Thorlabs, com a finalidade de modular o feixe *laser* que é incidido na amostra. O *chooper* foi posicionado

entre o *laser* e a amostra. Para a realização do experimento foi utilizado um monocromador *Oriel Cornestone* 130 1/8m. O sinal foi focalizado na entrada do monocromador, passando por este, foi captado pelo detector. O sinal do detector foi enviado a um osciloscópio da marca Tektronix modelo TDS 1012- EDU, e então os dados obtidos foram passados para o computador.

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussão das análises e dos dados experimentais obtidos para este trabalho.

Na Figura 21 pode-se observar a foto dos vidros preparados já polidos opticamente. A amostra Base apresentou-se incolor e conforme a concentração do dopante aumentava as amostras ficavam com uma tonalidade mais amarelada.



Figura 21. Vidros CaAl dopados com Sm_2O_3 .

4.1 Caracterização Estrutural

4.1.1 Difractometria de Raios X

Na Figura 22 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras CaAl-Base; Sm0,5; Sm2; Sm5; Sm7.

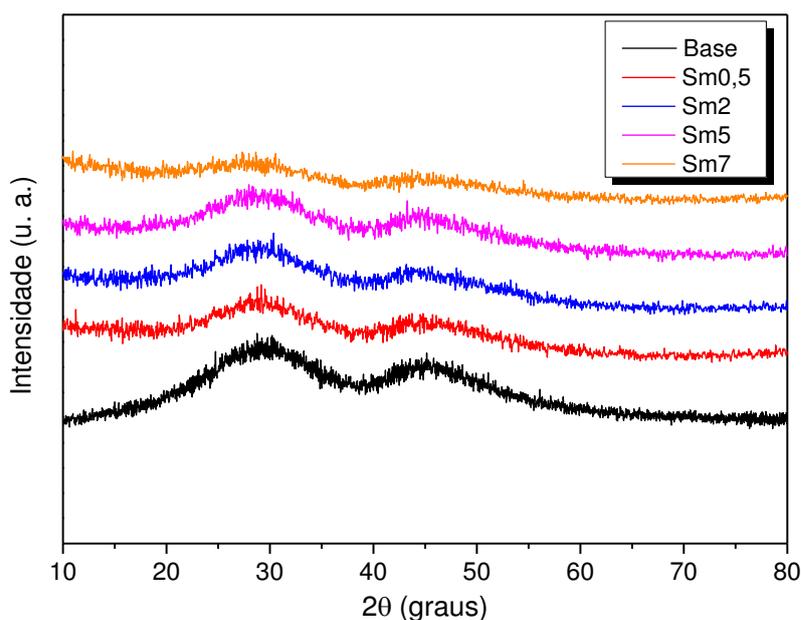


Figura 22. Espectro de raios X das amostras de vidros CaAl base e dopados com Sm_2O_3 .

Por meio dos difratogramas de raios X podemos verificar que as amostras não apresentam indícios de cristalização, devido à ausência de picos bem definidos, evidenciando que o vidro obtido é completamente amorfo. Observou-se duas bandas largas centradas ~ 28 e 45° (2θ) características de vidros boratos. Por meio dos resultados, pôde-se observar que não houve cristalização devido a adição de dopante até 7% em massa, mostrando que o sistema vítreo suporta grandes quantidades de dopante, sem que ocorra a cristalização das amostras.

4.1.2 Densidade Volumétrica

Na Figura 23 é apresentado um gráfico da densidade e volume molar em função da concentração de Sm_2O_3 , os quais apresentam um aumento linear até 7% em massa do dopante.

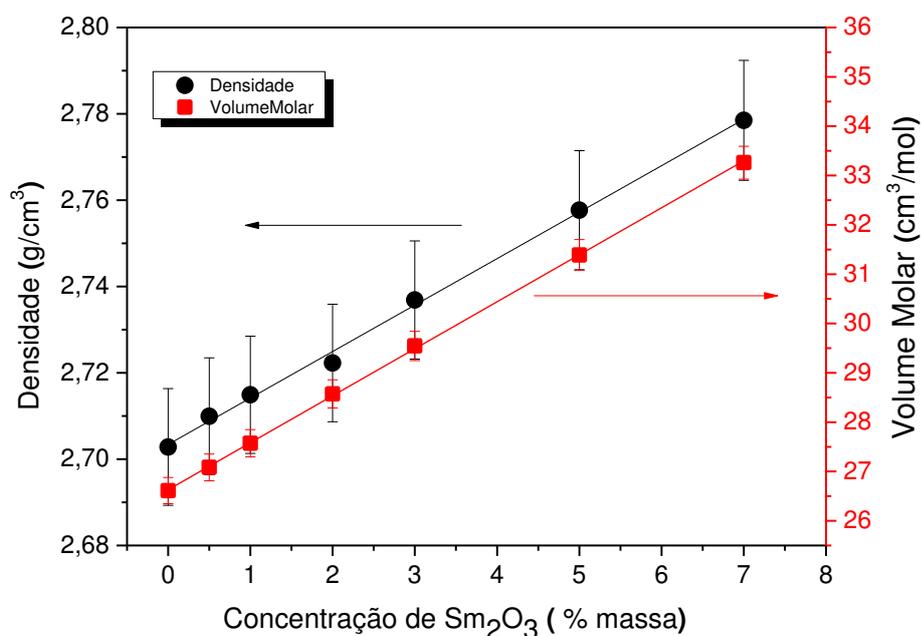


Figura 23. Densidade e volume molar em função da concentração de Sm_2O_3 .

Este comportamento para a densidade pode ser explicado pela comparação da massa relativa do Sm_2O_3 com o CaO , sabendo que o Sm_2O_3 possui massa molar aproximadamente 6 vezes maior. O aumento da densidade pode também ser causado pelo tipo de unidades estruturais que se formam quando o Sm_2O_3 é incorporado ao vidro. A substituição do CaO pelo Sm_2O_3 , pode modificar a forma como o boro se liga aos oxigênios para a formação do vidro, na qual pode haver a conversão de unidades triangulares BO_3 , menos densas, em BO_4 , que são mais densas [35].

O aumento simultâneo no volume molar e na densidade pode ser associado às modificações nas unidades estruturais do vidro, que é resultado de quebra de ligações na rede vítrea, que tem por consequência o aumento do volume livre entre os átomos [69]. Comportamento semelhante foi observado em outros sistemas vítreos [70–72]. Uma outra hipótese para o aumento do volume molar das amostras é baseado no fato de que com a substituição do CaO por Sm_2O_3 a massa molar do material aumenta em uma proporção superior ao aumento da densidade, e como o volume molar é diretamente proporcional a massa molar, têm-se então um aumento simultâneo da densidade e volume molar [40].

4.1.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman do vidro CaBAI-Base, Sm0,5, Sm1, Sm2, Sm3 e Sm5 estão representados na Figura 24. As seguintes bandas podem ser observadas nos espectros: ~524, ~762, ~887, ~1342, ~1621 cm^{-1} .

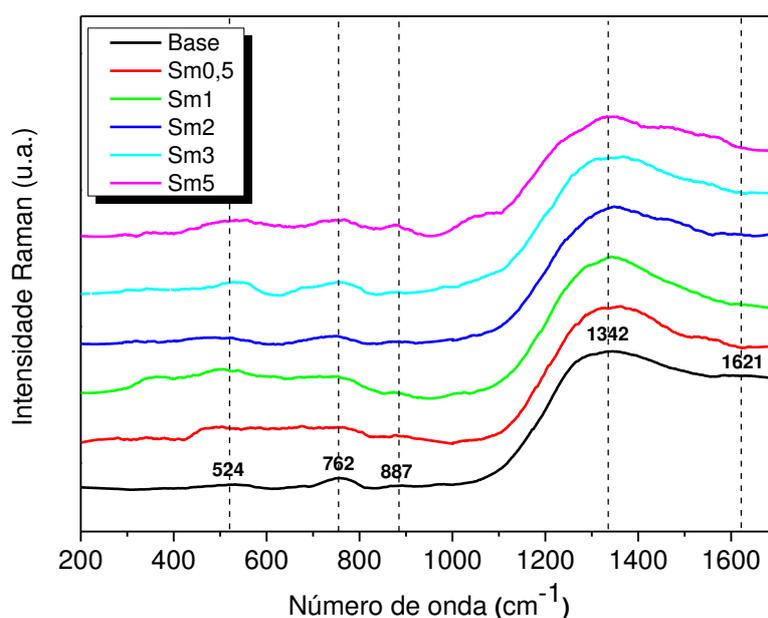


Figura 24. Espectros Raman de vidros CaBAI-Base e dopados com Sm_2O_3 em diferentes concentrações.

Inicialmente pode-se perceber a ausência da banda característica do anel boroxol por volta de 806 cm^{-1} , que é percebida em vidros boratos puros [1,33,34]. Assim, pode-se supor que o boro, como formador de rede, sofreu modificações pela presença dos outros elementos.

Por meio dos espectros de Raman pode-se supor que os vidros são formados por uma estrutura complexa de borato, compreendendo cadeias e anéis de metaborato, piroborato e outros grupos. A banda em 524 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações B-O-B simétricas tipo *stretching* em unidades isoladas BO_4 e/ou a *stretching* Al-O ou Al-O-B na rede do alumínio [32,73,74]. A banda em 762 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações simétricas tipo *breathing* em anéis de seis membros com um tetraedro BO_4 (triborato, tetraborato ou pentaborato) [32,73]. A banda em 887 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações B-O⁻ e/ou unidades ortoborato [32,73,74]. As bandas em 1342 cm^{-1} e 1621 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações tipo *stretching* em unidades B-O⁻ em anéis e cadeias de metaborato [32,33,73,74] envolvendo oxigênios não ligados (NBO) na estrutura do vidro borato [52,75]. Mais investigações são necessárias para entender o comportamento e a interação dessas estruturas na rede e a relação entre $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ e a influência do Sm_2O_3 na estrutura do vidro.

4.1.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de FTIR em vidros boratos geralmente apresentam três regiões bem definidas e características [31,76–78]:

- A banda centrada em $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ é atribuída a deformações angulares das ligações B-O-B na rede dos boratos;
- A banda de $800 - 1200\text{ cm}^{-1}$ ocorre devido a *stretchings* em unidades tetraédricas BO_4 ;
- A banda entre 1200 e 1600 cm^{-1} é atribuída a vibração assimétrica tipo *stretching* em ligações B-O de unidades trigonais BO_3 .

A Figura 25 apresenta os espectros de FTIR para o vidro CaBAI-Base e amostras Sm0,5, Sm2, Sm5 e Sm7. Todas as amostras apresentaram bandas entre $\sim 600-800\text{ cm}^{-1}$, $\sim 800-1150\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1150-1600\text{ cm}^{-1}$.

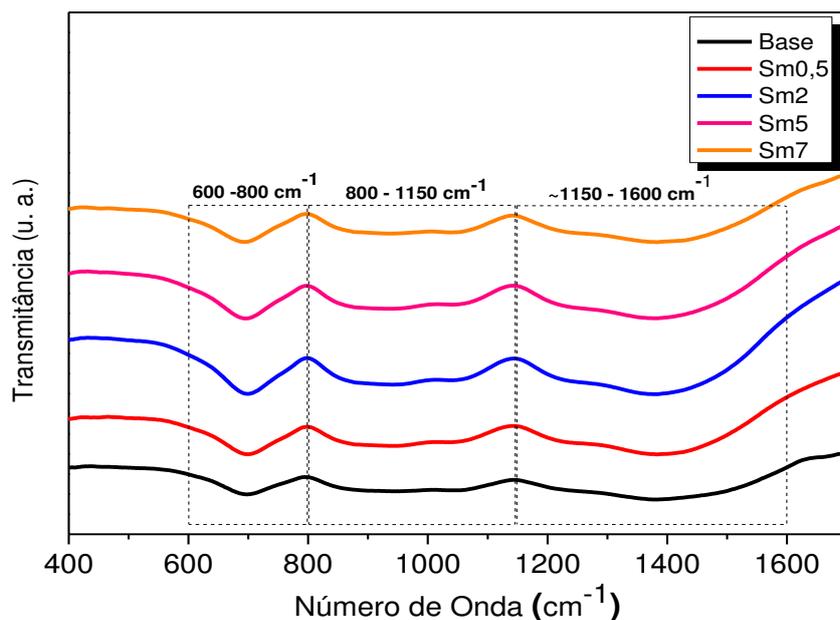


Figura 25. FTIR de vidros CaBAI dopados com Sm_2O_3 .

Os resultados estão de acordo com os apresentados na literatura. A banda entre $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ pode indicar vibrações tipo *stretching* em ligações Al-O em grupos AlO_6 como também vibrações do tipo *bending* de segmentos B-O-B. A banda de $800\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída a vibrações do tipo *stretching* dos grupos BO_4 e de vibrações de ligações de Al-O em grupos AlO_4 . A banda de $1150\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída a vibrações do tipo *stretching* em ligações B-O em grupos BO_3 , como mencionado anteriormente [31,35,76,77,79].

A ausência da banda em 806 cm^{-1} confirma a ausência de anéis de boroxol indicando que o sistema consiste em sua grande maioria de grupos BO_3 e BO_4 [31,80]. Também por meio dos espectros de FTIR pode-se determinar a energia de fonons do vidro analisado, a qual é determinada pelo ponto de maior absorção no espectro de FTIR, ou seja, menor transmitância [16,21]. Analisando a Figura 25, observa-se que tanto a base quanto as amostras dopadas apresentam a mesma energia de fônons, de aproximadamente 1385 cm^{-1} . Os resultados comprovam que a inclusão do dopante provocou mudanças nas estruturas e na conectividade da rede das amostras, podendo ser percebida por uma acentuação das bandas presentes no vidro Base. Porém, não é possível concluir se houve aumento ou redução na conectividade.

4.1.5 Microdureza Vickers

Os resultados obtidos de microdureza Vickers para as amostras vítreas CaBAI-Base, Sm0,5, Sm3 e Sm7 são apresentados na Figura 26.

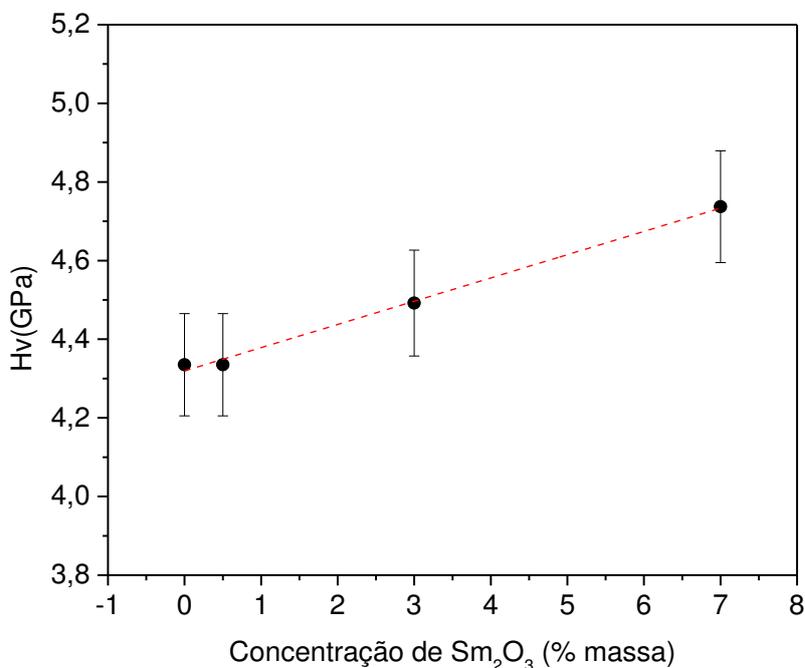


Figura 26. Microdureza Vickers para os vidros CaBAI-Base; Sm0,5; Sm3 e Sm7.

Observa-se um aumento nos valores da dureza Vickers com o aumento da concentração de Sm₂O₃. Os valores variaram de 4,3 ($\pm 0,1$) a 4,7 ($\pm 0,1$) GPa para as amostras CaBAI-Base e Sm7, respectivamente.

A dureza Vickers para vidros óxidos geralmente varia de 2 a 8 GPa, sendo os vidros nitretos os únicos com dureza acima de 11 GPa. Esses valores são muito menores do que a dureza Vickers do diamante, por exemplo, sendo próximo a 100 GPa. Vidros boratos, germanatos e fosfatos são geralmente menos duros do que vidros silicatos (~6 GPa) [1].

O aumento na dureza pode ter relação com o aumento da densidade do material, já que uma explicação para isso seria a conversão das unidades BO₃ menos densas em unidades BO₄ mais densas [35].

4.2 Caracterização Térmica

4.2.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Na Tabela 4 são apresentados os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e a estabilidade térmica ($T_x - T_g$) dos vidros Base-CaBAI e dopados com Samário. A temperatura de transição vítrea (T_g) é um importante indicador da temperatura aproximada na qual o líquido se torna sólido no resfriamento, ou reciprocamente, o sólido começa a apresentar comportamento viscoelástico no aquecimento [1]. A diferença entre T_x e T_g é diretamente proporcional à tendência de formação do vidro, um pequeno intervalo entre T_x e T_g indica que o vidro tem tendência à cristalização [81].

Tabela 4. Dados de DTA para os vidros CaBAI em função da concentração de Sm_2O_3 .

Amostra	T_g (°C) (±3)	T_x (°C) (±3)	$(T_x - T_g)$ (°C) (±6)
Base	606	734	128
Sm0,5	603	706	103
Sm2	606	708	102
Sm5	611	711	100
Sm7	614	719	105

Pelos dados da Tabela 4 pode-se observar que a estabilidade térmica das amostras dopadas é menor quando comparada a Base, isso pode ter ocorrido devido às modificações que o dopante causou na estrutura do vidro. Não houve uma variação significativa nos valores da estabilidade térmica das amostras dopadas, indicando uma boa habilidade de formação vítrea do material. A Figura 27 apresenta os valores de T_x (a) e T_g (b) para as amostras vítreas CaBAI-Base; Sm0,5; Sm2; Sm5; Sm7. Pode-se notar que os valores de T_g e T_x aumentaram com o aumento da concentração do dopante

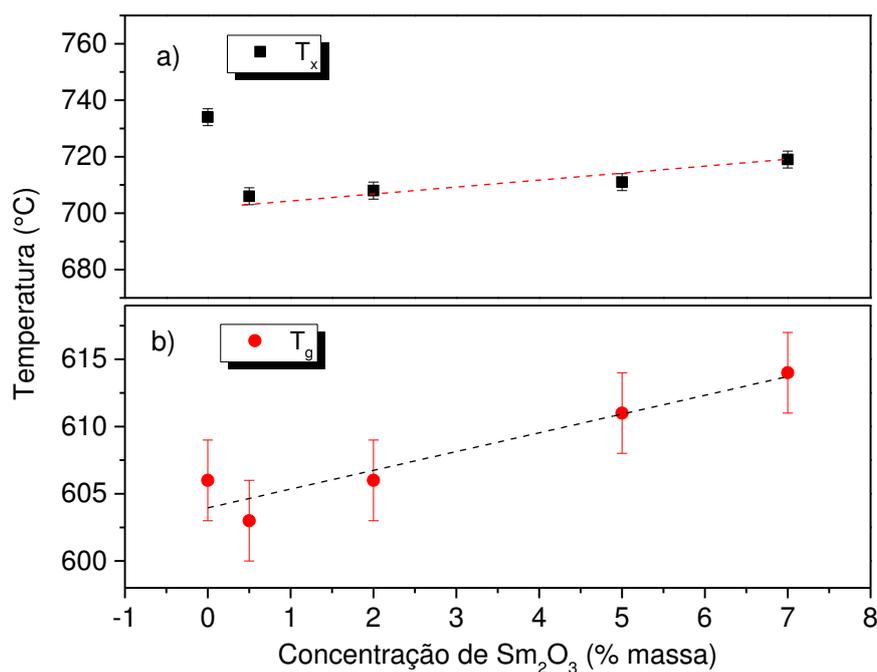


Figura 27. a) Temperatura de início de cristalização (T_x); b) temperatura de transição vítrea (T_g) em função da concentração de Sm_2O_3 .

As mudanças no valor da T_g e T_x sugerem uma mudança na conectividade da rede dos vidros. Estudos têm mostrado que a adição de um óxido modificador de rede na estrutura de vidros boratos, pode atuar de duas maneiras: 1- ocasionando a formação de NBO's, 2- ou convertendo a coordenação do boro ($\text{BO}_3 \rightarrow \text{BO}_4$ ou $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$) [1,82].

O aumento na T_g e T_x indica que, os efeitos provocados pelo aumento das unidades BO_4 predominam quando comparados aos efeitos provocados pelas unidades BO_3 e NBO's.

A T_g é definida como a temperatura que separa o comportamento sólido do comportamento líquido em um sólido amorfo, ou seja, é uma medida da estabilidade térmica da estrutura da rede vítrea [1]. Espera-se que vidros constituídos por fortes ligações químicas e com forte covalência, tenham alta T_g .

4.2.2 Calor Específico (c_p)

Os resultados obtidos pelas análises de calor específico do vidro CaBAI-Base e para as amostras dopadas são apresentados na Figura 28. Cada um dos valores apresentados é resultado de uma média de 18 medidas, as quais foram realizadas em 3 etapas diferentes, com objetivo de reduzir o erro da medida. O valor do calor específico dos vidros não

apresentou variação significativa dentro do erro estimado para a medida. O vidro CaBAI-Base apresentou calor específico de $\sim 0,88 (\pm 0,04)$ J/g.K e o vidro com maior concentração de dopante Sm7 apresentou calor específico de $\sim 0,86 (\pm 0,04)$ J/g.K.

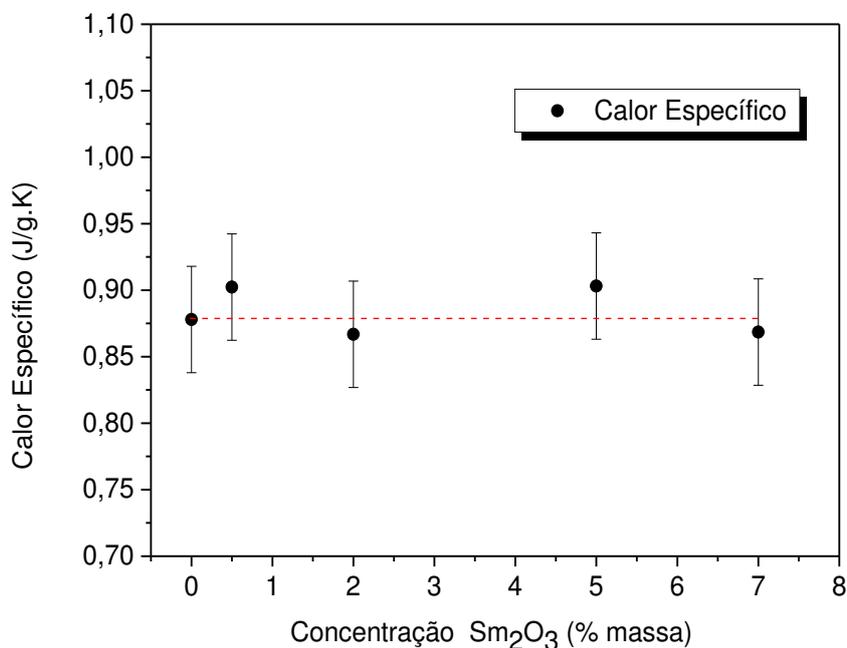


Figura 28. Calor específico de vidros CaBAI dopados com Sm₂O₃

Os valores de DTA mostraram um aumento no T_g em função do aumento da concentração de Sm₂O₃, o que sugere uma possível mudança na conectividade da rede com o acréscimo do dopante. Entretanto, os valores do calor específico não apresentaram mudanças significativas dentro do erro experimental com o aumento do dopante, ou seja, as pequenas mudanças na conectividade da rede que influenciaram a T_g não alteraram significativamente o calor específico das amostras até a concentração de 7 % massa de Sm₂O₃.

Os resultados medidos estão de acordo com os encontrados por Melo [40] e Dias [83], os quais analisaram a dopagem do vidro CaBAI com Eu₂O₃ e Nd₂O₃, respectivamente.

4.3 Caracterização Óptica e Espectroscópica

4.3.1 Índice de Refração

Os resultados do índice de refração relativos aos vidros CaBAI-Base e dopados com Sm₂O₃ são apresentados na Figura 29. As medidas foram realizadas como descrito na

seção 3.2.3. Os valores obtidos são uma média de três medidas da mesma amostra em diferentes posições.

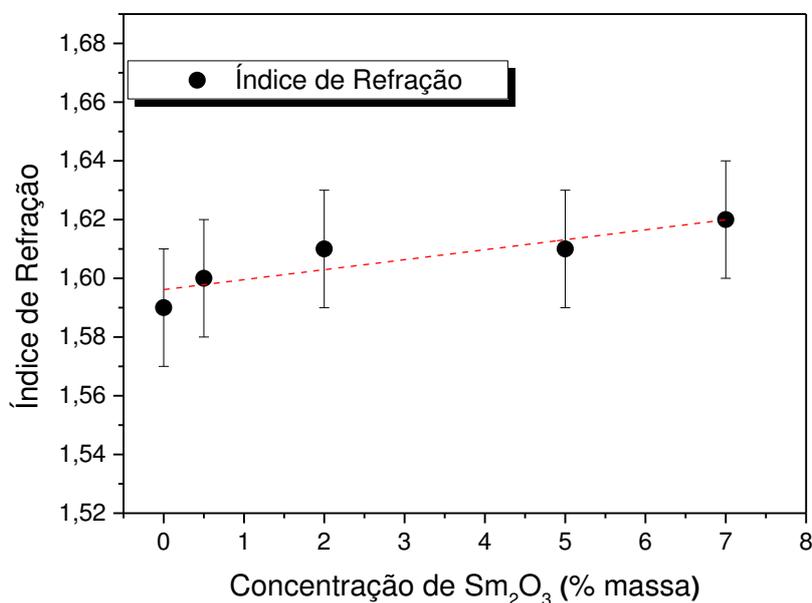


Figura 29. Índice de refração em função da concentração de Sm₂O₃.

Por meio dos resultados obtidos, pôde-se observar que o índice de refração não variou dentro da margem de erro da medida ($\pm 1\%$), mas pode-se observar uma tendência de aumento.

O índice de refração é uma propriedade que está diretamente relacionada com a densidade [84] e com a polarizabilidade eletrônica [85]. Assim, tendo como base os dados de índice de refração e de densidade, calculou-se a polarizabilidade eletrônica dos vidros CaBAI em função da concentração de Sm₂O₃.

A polarizabilidade eletrônica (γ) foi calculada usando a equação de Lorentz-Lorenz (Eq. 9). O resultado obtido da polarizabilidade eletrônica é mostrado na Figura 30.

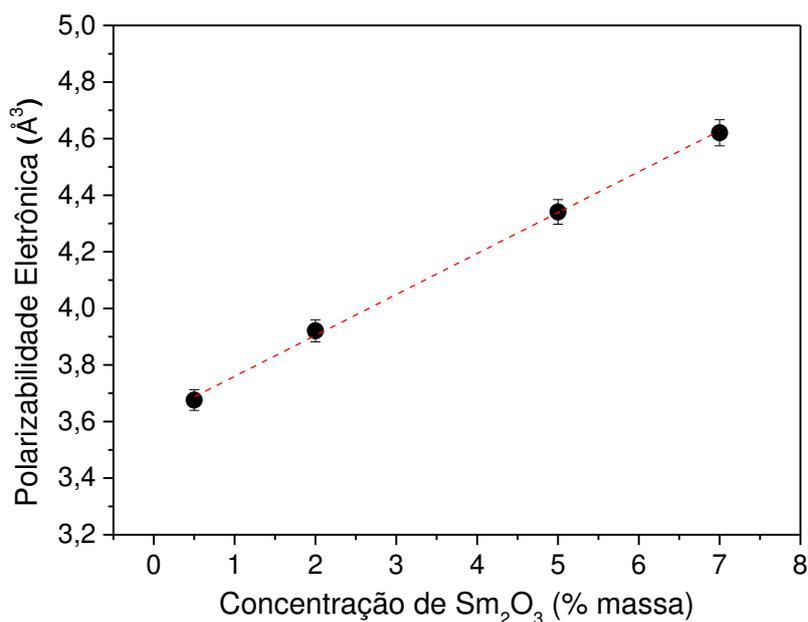


Figura 30. Polarizabilidade eletrônica em função da concentração de Sm₂O₃.

O aumento da polarizabilidade eletrônica e a tendência de aumento do índice de refração com a concentração de Sm₂O₃, podem estar associados ao aumento do número de NBO's. A existência de NBO's cria um maior número de ligações iônicas que se manifestam com uma maior polarizabilidade do que as ligações covalentes, podendo proporcionar um valor maior de índice de refração [86].

4.3.2 Espectro de Absorção Óptica

Na Figura 31 é apresentado o gráfico do coeficiente de absorção do vidro CaBAI Base de 270-3300 nm. Por meio do espectro podemos notar uma boa janela de transparência, que vai de aproximadamente 370 até 2400 nm. Pode-se notar uma região de intensa absorção para os comprimentos de onda superiores a 2700 nm, essa banda é atribuída ao modo de estiramento de grupos -OH, que é uma impureza derivada da água, resultado da fabricação do vidro em atmosfera a ar [87]. Essa grande janela de transparência óptica indica que a base é apropriada para dopagens com elementos terras-raras, que apresentem absorção e luminescência do ultravioleta ao infravermelho.

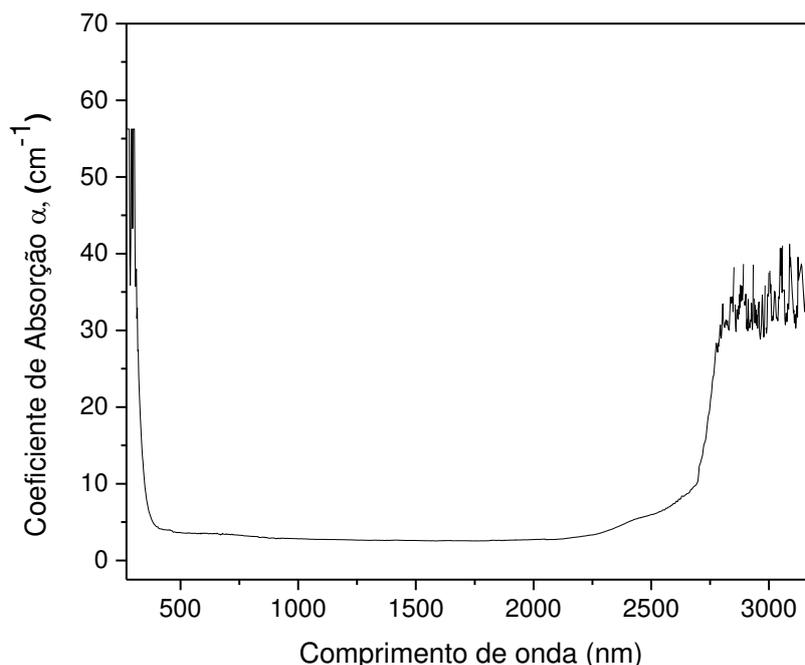


Figura 31. Coeficiente de absorção óptica do vidro CaBAI-Base.

Na Figura 32 são apresentados os gráficos de coeficiente de absorção para as amostras dopadas com Sm_2O_3 , na região espectral de 325 a 600 nm. Como pode ser notado, 12 transições eletrônicas foram observadas, sendo elas em: 344, 361, 374, 390, 402, 416, 422, 439, 461, 477, 502 e 562 nm correspondendo às transições ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{7/2}$, ${}^4\text{D}_{3/2}$, ${}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^4\text{L}_{15/2}$, ${}^6\text{P}_{3/2}$, ${}^4\text{L}_{13/2}$, ${}^6\text{P}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{G}_{7/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2}$, respectivamente. As posições dos picos de absorção foram confirmadas de acordos com outros trabalhos [16,18–20,88,89]. Esses picos ocorrem devido às transições eletrônicas 4f-4f do nível fundamental ${}^6\text{H}_{5/2}$ para os níveis excitados do íon Sm^{3+} [90]. No *inset* da Figura 32 é mostrado o pico de maior coeficiente de absorção óptica caracterizado pela transição ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ (402 nm), e pode-se observar um aumento do coeficiente de absorção óptica com o aumento da concentração de Sm_2O_3 .

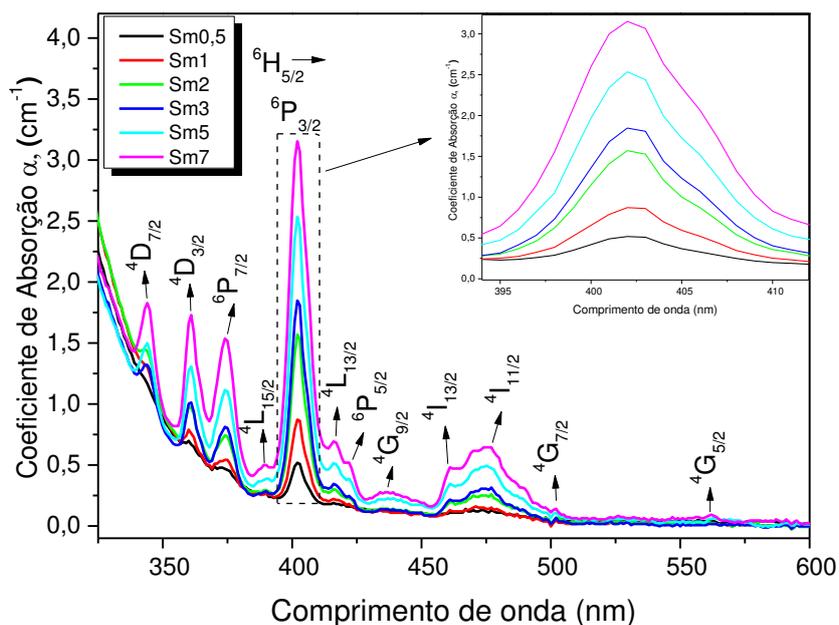


Figura 32. Coeficiente de Absorção para vidros CaBaI dopados com Sm_2O_3 . No *inset* é mostrada a evolução da banda de absorção centrada em 402 nm.

A Figura 33 mostra a relação entre a absorção em 402 nm e a concentração iônica por cm^3 de Sm^{3+} , na qual ambas as grandezas aumentam de forma proporcional com o aumento da concentração de Sm_2O_3 nas amostras. O número de íons por centímetro cúbico (N) foi calculado de acordo com o Apêndice A.

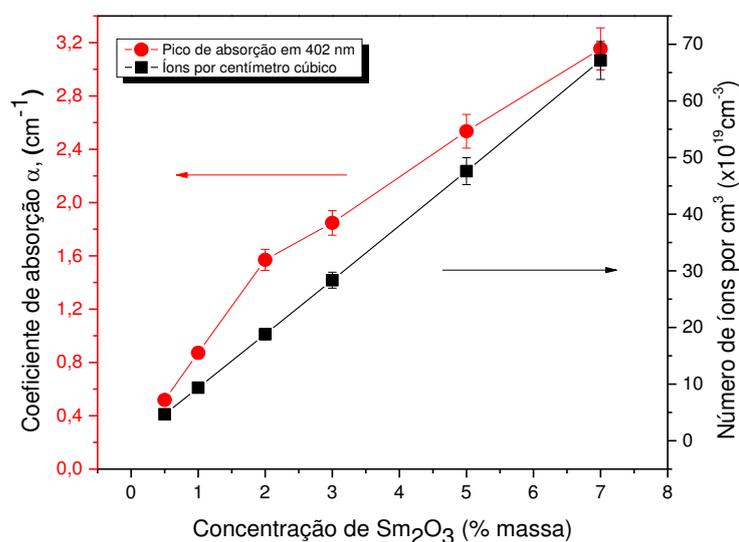


Figura 33. Coeficiente de absorção para a transição ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ (402 nm) e concentração de íons Sm^{3+} por centímetro cúbico em função da concentração de Sm_2O_3 .

Este comportamento é um bom indicativo que os íons Sm^{3+} foram incorporados à matriz vítrea, na mesma proporção em que foi adicionado o óxido de samário, até 7% em massa.

4.3.3 Luminescência e Cromaticidade

Na Figura 34 pode-se observar os espectros de emissão das amostras CaBAI dopadas com Sm_2O_3 , feitos em temperatura ambiente, na região de 525 a 750 nm. Todas as bandas observadas no espectro de emissão são atribuídas às transições eletrônicas dos níveis f do íon Sm^{3+} [20].

Como pode ser observado na Figura 34 existem quatro bandas de emissão principais centradas em 565, 602, 649 e 710 nm, sendo correspondentes às transições eletrônicas $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^6\text{H}_{7/2}$, $^6\text{H}_{9/2}$ e $^6\text{H}_{11/2}$ do íon Sm^{3+} , respectivamente. Estudos da emissão do íon Sm^{3+} já foram reportados em diferentes bases [15,16,18,20,91], alguns desses estudos podem ser observados na seção 2.8.

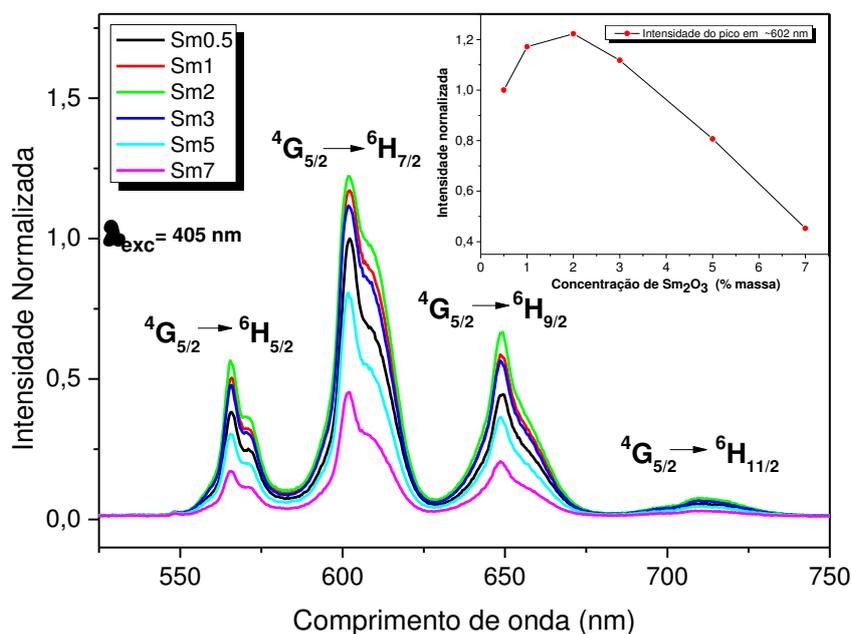


Figura 34. Espectro de emissão dos vidros CaBAI dopados com Sm_2O_3 até 7% em massa.

No inset é mostrado o gráfico da intensidade do pico em 602 nm.

A intensidade máxima da luminescência é apresentada pela amostra Sm2 e, a partir dela, diminui à medida que a concentração de Sm_2O_3 é aumentada, como observado no *inset* da Figura 34. O comportamento observado, é conhecido como *quenching* de emissão,

ocorre principalmente devido às interações entre os íons Sm^{3+} - Sm^{3+} em altas concentrações, devido à transferência de energia de um ativador para outro [16,18,92].

Umamaheswari, et. al [16] observou esse mesmo comportamento de emissão em seus estudos do vidro fluoborato de sódio (SFB) dopados com diferentes concentrações do íon Sm^{3+} . O espectro de emissão do vidro SFB apresentando o comportamento de *quenching* de emissão pode ser observado na Figura 35.

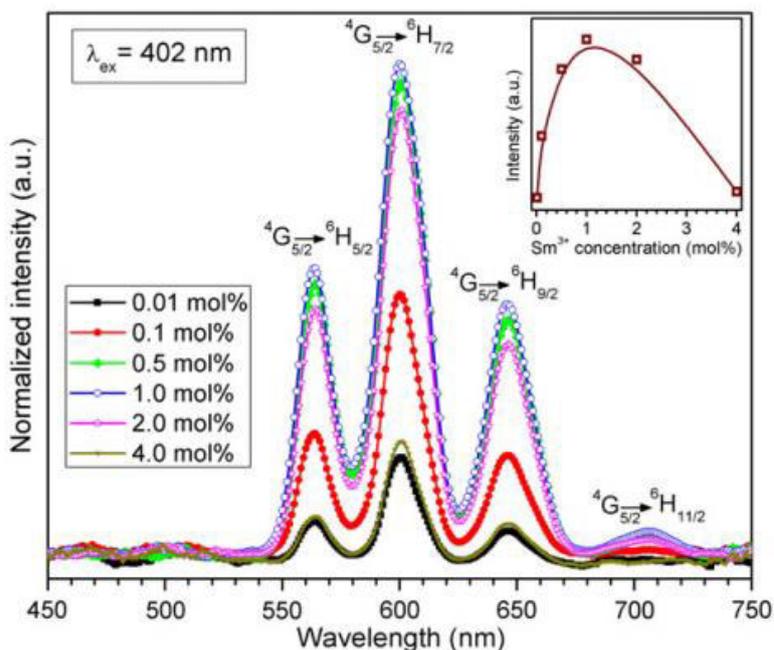


Figura 35. Espectro de luminescência do vidro SFB dopado como íon Sm^{3+} em diferentes concentrações. No *inset* tem-se a variação da intensidade da luminescência da transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ em função da concentração do íon Sm^{3+} [16].

O diagrama parcial de níveis de energia juntamente com o relaxamento não radiativo e as emissões radiativas, a partir do nível ${}^4\text{G}_{5/2}$ para níveis mais baixos, é mostrado na Figura 36, em que quatro canais diferentes de relaxamento transversal também são mostrados. Os canais de relaxação cruzada ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2} \leftrightarrow {}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2}$ (10500 cm^{-1}), ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2} \leftrightarrow {}^4\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$ (9500 cm^{-1}), ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2} \leftrightarrow {}^4\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$ (8300 cm^{-1}) e ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2} \leftrightarrow {}^4\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$ (7200 cm^{-1}) são responsáveis pelo *quenching* da emissão [20].

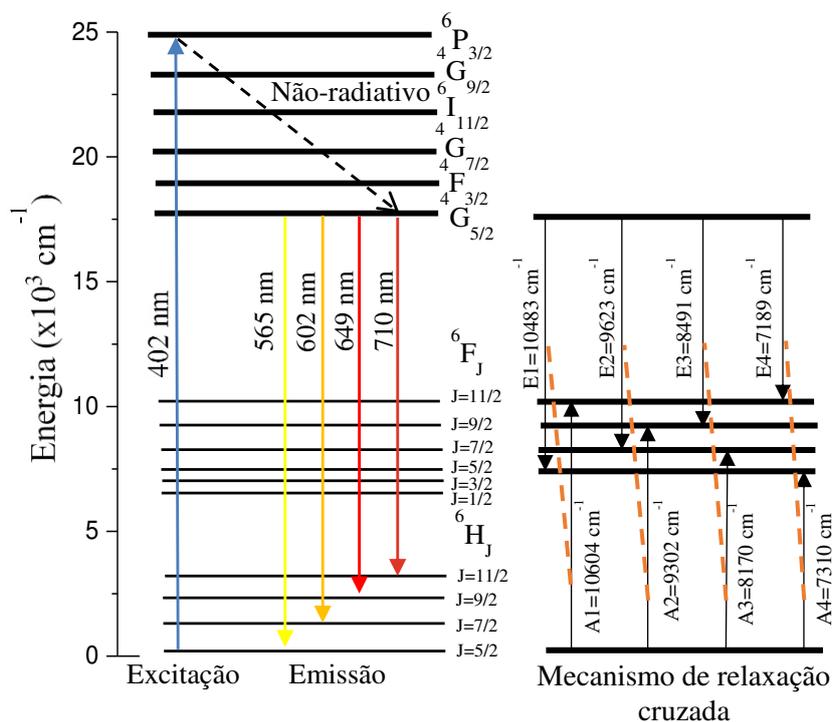


Figura 36. Diagrama de níveis de energia do íon Sm^{3+} , indicando a excitação, emissão e canais de relaxação cruzada (Adaptado [20]).

Entre as bandas de emissão, a transição $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ ($\Delta J = \pm 1$) é parcialmente dipolo magnético (DM) e parcialmente dipolo elétrico (DE), mas a natureza do dipolo elétrico é dominante na transição. A transição $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ ($\Delta J = 0$) é puramente dipolo magnético e as transições $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$, $^6\text{H}_{11/2}$ ($\Delta J \leq 6$) são puramente (DE) [93–96]. A razão entre as intensidades das transições de DE ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$) e DM ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$) pode ser usada para investigar a simetria do ambiente no qual o íon Sm^{3+} está inserido [93,94].

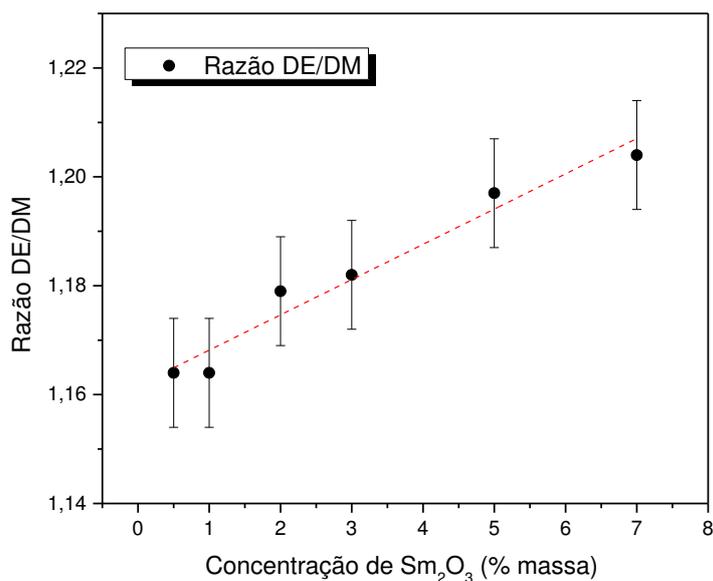


Figura 37. Razão entre DE/DM em função da concentração de Sm_2O_3 .

Por meio da Figura 37 pode-se observar uma mudança na simetria local com a adição do Sm_2O_3 . O aumento da razão DE/DM indica que a simetria em volta do íon Sm^{3+} está diminuindo com o aumento da concentração de dopante [97]. Isso ocorre provavelmente devido ao aumento dos NBO's.

Um outro ponto importante na discussão da luminescência pode ser feito realizando-se a razão entre as intensidades do pico 602 nm (laranja) /649 nm (vermelho) ($R_{L/V}$). Essa razão determina a possibilidade da geração de luz vermelha nos vidros estudados [94]. Na Figura 38 é apresentada a $R_{L/V}$ em função da concentração de Sm_2O_3 .

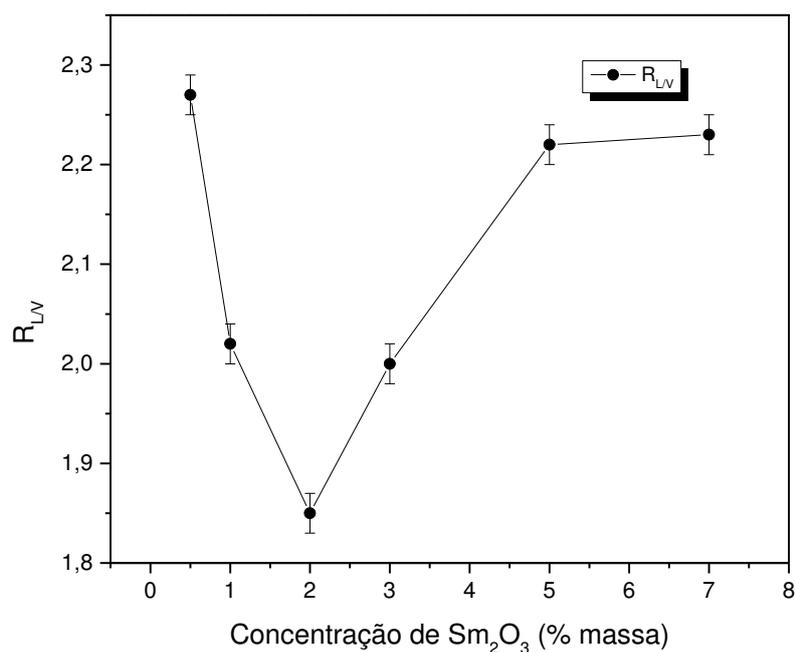


Figura 38. Razão entre as intensidades das transições ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ / ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ correspondentes a 602 e 649 nm, respectivamente (R_{LV}).

A R_{LV} é mínima para a amostra Sm2, indicando uma maior emissão da luz vermelha para essa amostra.

Para se verificar a modificação na coloração, com o aumento da concentração de Sm₂O₃, foi construído o diagrama de cromaticidade CIE 1931. Na Figura 39 é apresentado o diagrama de cromaticidade para as amostras Sm0,5, Sm1, Sm2, Sm3, Sm5 e Sm7.

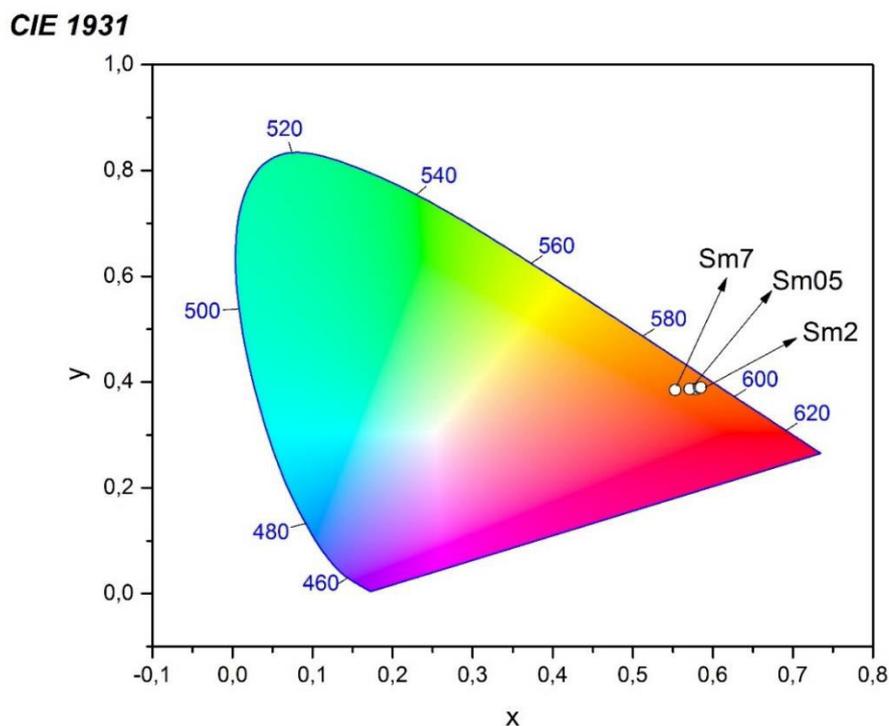


Figura 39. Identificação das coordenadas de emissão no diagrama de cromaticidade CIE 1931 para vidros CaBAI dopados com Sm_2O_3 .

A localização (x, y) das coordenadas no diagrama CIE indicam que o aumento da concentração de dopante altera a cor emitida pelas amostras, que varia de um laranja-avermelhado mais claro para um laranja-avermelhado mais escuro para as amostras Sm0,5 e Sm2, respectivamente. O vidro Sm2 apresentou o maior deslocamento para a região do vermelho. Com o aumento da concentração de Sm_2O_3 a cor volta para um tom laranja-avermelhado, ainda mais claro do que a amostra Sm0,5.

4.3.4 Luminescência em Função da Temperatura

Os resultados de luminescência em função da temperatura mostraram um comportamento semelhante para todas as amostras avaliadas. A intensidade de emissão diminuiu com o aumento da temperatura como pode ser observado no *inset* da Figura 40. Na Figura 40 são apresentados os espectros de luminescência em função da temperatura para a amostra Sm2.

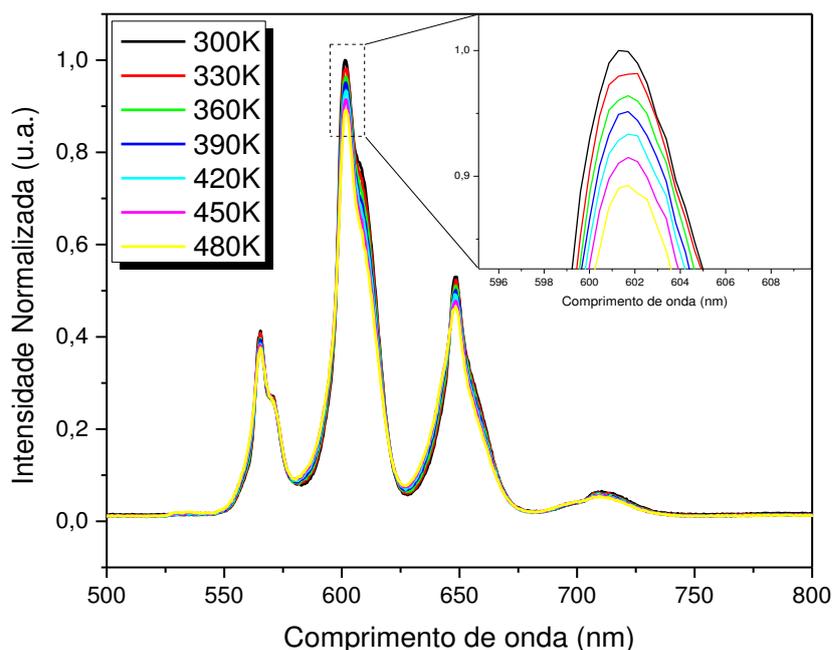


Figura 40. Intensidade de emissão da amostra Sm2 em função da temperatura, normalizada em 300 K.

Na Figura 41 são apresentadas as intensidades de luminescência (602nm) normalizadas em função da temperatura, é mostrada a variação da intensidade de emissão (602 nm) para todas as amostras. A intensidade de emissão diminui 11,5; 11; 14 e 15 % para as amostras Sm0,5, Sm2, Sm5 e Sm7, respectivamente, quando a temperatura varia de 300 para 480 K. De acordo com a Figura 41, a intensidade de emissão é maior quando a temperatura é menor (300 K), indicando a existência de transições não radiativas em temperaturas mais elevadas. Esses processos são relacionados principalmente à relaxação por multi-fônons. Quando a temperatura é aplicada os elétrons se movimentam de forma mais intensa, gerando assim, uma maior energia nos estados excitados. Portanto, alguns elétrons excitados podem decair para níveis intermediários aumentando a relaxação por multi-fônons [92,98].

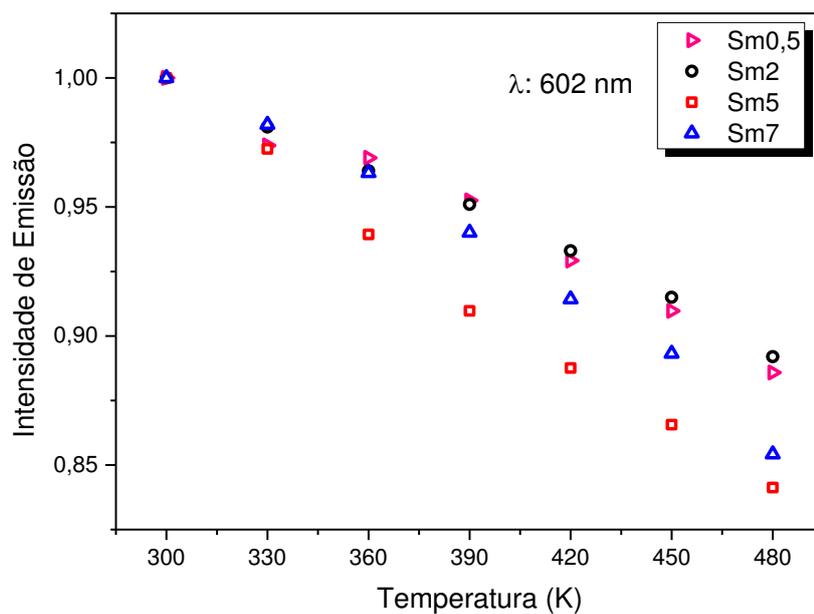


Figura 41. Intensidade de emissão em 602 nm para as amostras Sm0,5, Sm2, Sm5 e Sm7.

4.3.5 Tempo de Vida Radiativo

O tempo de vida radiativo para as amostras dopadas com samário é mostrado na Figura 42. As medidas foram realizadas observando o tempo de decaimento de emissão do nível ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (~602 nm).

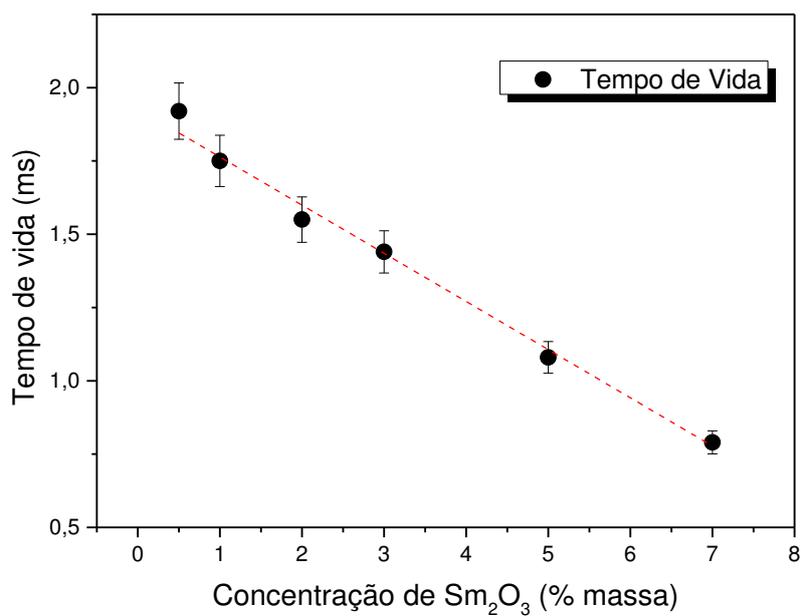


Figura 42. Tempo de vida radiativo em função da concentração de Sm₂O₃.

O tempo de vida sofreu uma redução com o aumento da concentração de Sm_2O_3 . Para a amostra Sm0,5, observou-se um tempo de vida de $1,92 \pm 0,1$ ms e para a amostra Sm7 tem-se $0,79 \pm 0,04$ ms, que corresponde a um decréscimo de aproximadamente 59 %.

A medida experimental do tempo de vida é um mecanismo importante para explicar os processos de transferência de energia na luminescência. Esses processos podem acontecer de forma radiativa e não radiativa. Assim, o tempo de vida é definido como o tempo médio de decaimento do elétron do estado excitado para o estado fundamental.

Os processos não radiativos que podem ocorrer são: relaxação multi-fônon que depende exclusivamente da matriz hospedeira, transferência de energia entre íons Sm-Sm, interação do íon com grupos hidroxila (OH^-) e interação com impurezas (metais de transição/íons de outros terras-raras) [99].

A relaxação por multi-fônons não é predominante nas amostras. Isso pode ser afirmado porque o vidro CaBAI dopado com Sm_2O_3 apresenta uma energia máxima de fonôns de $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ (valor determinado como sendo a região de máxima absorção no espectro de FTIR) e a energia de *gap* entre o nível excitado e fundamental do íon Sm^{3+} é de $\sim 7000 \text{ cm}^{-1}$, ou seja, seriam necessários pelo menos seis fonôns para ocorrer o decaimento não radiativo, ocorrendo de preferência o decaimento radiativo por emissão de luz [15–17].

A perda de energia não radiativa por interações com impurezas também pode ser descartada, pois o componente terra-rara da amostra possuía pureza de 99,9%.

Como descrito na seção 3.1, o processo de preparação das amostras foi realizado em um forno de atmosfera a ar, o que não elimina a probabilidade de relaxação não radiativa devido às interações de íons Sm^{3+} com as hidroxilas. Como pode ser observado no espectro de absorção da amostra CaBAI Base (Figura 31), vemos uma banda por volta de 2700 cm^{-1} que é atribuída ao modo de estiramento do grupo -OH, que é uma impureza derivada da água, resultado da fabricação do vidro em atmosfera a ar. Assim, a redução do tempo de vida pode estar relacionada com a presença de hidroxilas na estrutura do vidro, uma vez que os grupos OH são influenciados pela ligação de hidrogênio com os NBO's da rede vítrea [100].

Na Figura 43, são apresentadas as distâncias interiônicas em função da concentração de Sm_2O_3 , que sugere que a distância íon-íon também sofre uma alteração que pode influenciar o tempo de vida do material [40]. A distância interiônica foi calculada de acordo com a Eq. (4).

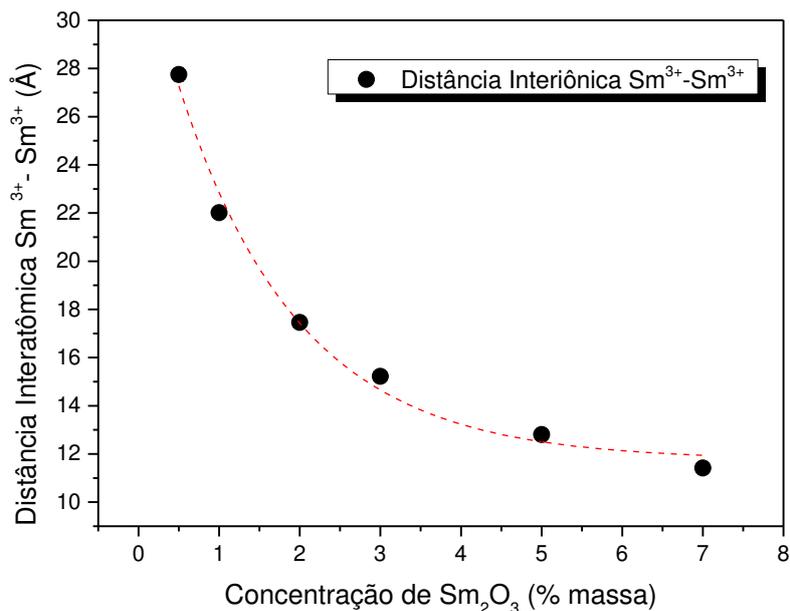


Figura 43. Distância interiônica em função da concentração de Sm_2O_3 .

Pela Figura 43 pôde-se observar uma redução exponencial da distância entre os íons $\text{Sm}^{3+}-\text{Sm}^{3+}$. Assim, pode-se afirmar que quanto maior a concentração de íons, menor será a distância entre eles.

Na Figura 44 é apresentado a relação da distância íon-íon com o tempo de vida radiativo do vidro CaBAI dopado com Sm^{3+} .

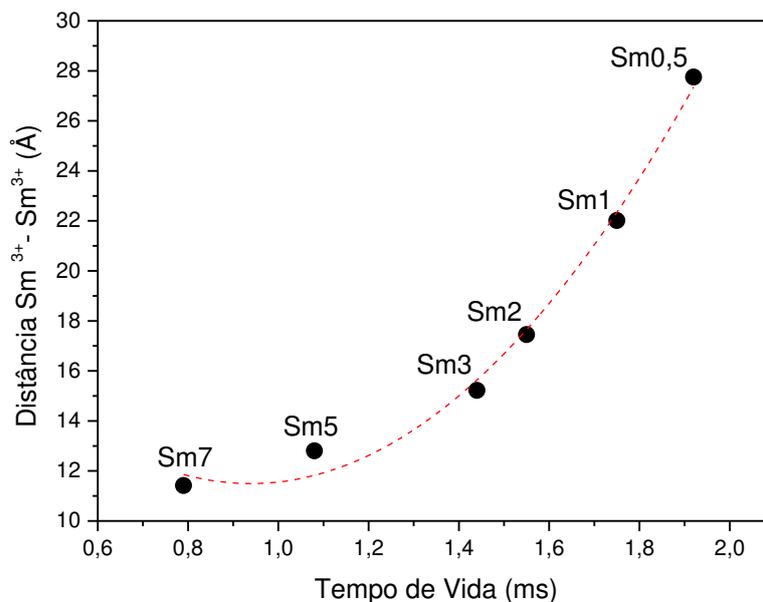


Figura 44. Distância interiônica em função do tempo de vida radiativo das amostras CaBAI dopadas com Sm_2O_3 .

Com essa relação, confirma-se que a redução da distância entre os íons Sm^{3+} - Sm^{3+} com o aumento do dopante aumenta a probabilidade de interação entre eles, principalmente pelo processo de relaxação cruzada, que tem por consequência a redução do tempo de vida e da eficiência de luminescência, sendo o processo predominante nas amostras CaBAI dopadas com Sm_2O_3 . Acredita-se que o comportamento exponencial da relação entre a distância interiônica e o tempo de vida pode ter relação com um aumento das -OH presentes nas amostras, caso não houvesse influência dessas, era esperado um comportamento linear da relação distância íon-íon e tempo de vida radiativo.

Capítulo 5 – Conclusões

Neste trabalho foi investigada a influência da adição do elemento terra-rara samário nas propriedades estruturais e espectroscópicas do vidro cálcio-boroaluminato (CaBAI). Foi adicionada ao vidro a concentração de até 7% em massa de Sm_2O_3 e todas as amostras apresentaram boa qualidade óptica, sem presença de cristalitos ou estrias e boa transparência óptica. Verificou-se que o aumento da quantidade de dopante alterou a coloração das amostras, variando de transparência para a CaBAI-Base para um tom amarelo para a amostra com maior concentração de dopante. A radiação ultravioleta de 405 nm foi efetiva na excitação de todas as amostras. A amostra Sm2 apresentou o máximo de emissão entre as amostras. As análises estruturais e térmicas indicam mudanças nos materiais em função da concentração de samário, mas nenhuma destas mudanças afetam propriedades importantes destes vidros luminescentes.

Os vidros CaBAI dopados com Sm_2O_3 possuem potencial para aplicação em dispositivos fotônicos sintonizáveis na região do visível, como *lasers* e LED's, o que pode ser verificado por meio da sua intensa e ampla emissão no visível. A intensa absorção em 405 nm permite sua excitação por *lasers* de diodo de baixo custo, característica importante para a aplicabilidade destes materiais.

Capítulo 6 – Perspectivas

A produção dos vidros CaBAI dopados com Sm^{3+} possibilita a produção de dispositivos com aplicações em fotônica. As perspectivas de trabalhos futuros incluem:

- Realizar medidas de expansão térmica;
- Medidas de dS/dT em função da temperatura;
- Continuar o trabalho com codopagem dos vidros CaBAI com európio-samário;
- Estudar a influência de outros terras-raras na estrutura do vidro CaBAI.

Referências

- [1] J.E. Shelby, Introduction to glass science and technology, 2005.
- [2] A. Steimacher, Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Nd³⁺, Tese (Doutorado em Física)-Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- [3] M.J. Barboza, Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminosilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb, Tese (Doutorado em Física)-Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [4] R.A. Kobayashi, Caracterização de nanoestruturas de prata em vidros de telureto para aplicações em fotônica, Universidade de São Paulo, 2008.
- [5] J.A. Nardi, Estudo das propriedades estruturais e ópticas de vidros, Universidade Estadual Paulista, 2010.
- [6] X. Wan, Q. Zhong, S.. Tie, J.. Shen, Synthesis and luminescence properties of Tb³⁺ activated CaO-Al₂O₃-B₂O₃ glass, Optoelectron. Adv. Mater. Commun. 5 (2011) 538–544.
- [7] X. Zhisong, Y. Lu, Z. Fang, Z. Feng, H. Anping, Visible Luminescence of Tm³⁺, Er³⁺ and Yb³⁺ in Calcium-Aluminoborato Glasses, J. Korean Phys. Soc. 55 (2009) 2630–2633. doi:10.3938/jkps.55.2630.
- [8] R. Kudesia, L.D. Pye, R.A. Condrate, J.S. Hayden, Optical Properties of Glasses in the System CaO-Al₂O₃-B₂O₃, Proc. SPIE 2287, Prop. Charact. Opt. Glas. III. 2287 (1994) 164–173.
- [9] A. Khanna, A. Saini, B. Chen, F. González, C. Pesquera, Structural study of bismuth borosilicate, aluminoborate and aluminoborosilicate glasses by ¹¹B and ²⁷Al MAS NMR spectroscopy and thermal analysis, J. Non. Cryst. Solids. 373–374 (2013) 34–41. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2013.04.020.
- [10] V.P. Klyuev, B.Z. Pevzner, Thermal Expansion and Glass Transition Temperature of Calcium Borate and Calcium Aluminoborate Glasses, Glas. Phys. Chem. 29 (2003) 127–136. doi:10.1023/A:1023498823701.
- [11] S.A. Lourenço, E. Laureto, A.A. Andrade, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, Efficient energy transfer mediated by intrinsic SiO₂ nanocrystals in Eu³⁺-doped lead borosilicate glasses, Mater. Chem. Phys. 139 (2013) 471–477. doi:10.1016/j.matchemphys.2013.01.037.
- [12] M. Sandrini, Síntese e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com európio, com concentração de sílica entre 7 e 30%., Dissertação (Mestrado em Física)-Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [13] A. Steimacher, M.J. Barboza, A.M. Farias, O.A. Sakai, J.H. Rohling, A.C. Bento, M.L. Baesso, A.N. Medina, C.M. Lepienski, Preparation of Nd₂O₃-doped calcium

Referências

- aluminosilicate glasses and thermo-optical and mechanical characterization, *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 4749–4754. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.031.
- [14] J.A. Sampaio, Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd₂O₃ e Er₂O₃, Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada) - Instituto de Física de São Paulo, 2001.
- [15] J.S. Kumar, K. Pavani, T. Sasikala, A.S. Rao, K.N. Giri, S.B. Rai, L.R. Moorthy, Photoluminescence and energy transfer properties of Sm³⁺ doped CFB glasses, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1548–1553. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2011.05.020.
- [16] D. Umamaheswari, B.C. Jamalalah, T. Sasikala, I.-G. Kim, L.R. Moorthy, Photoluminescence properties of Sm³⁺-doped SFB glasses for efficient visible *lasers*, *J. Non. Cryst. Solids.* 358 (2012) 782–787. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.023.
- [17] L. Huang, A. Jha, S. Shen, Spectroscopic properties of Sm³⁺-doped oxide and fluoride glasses for efficient visible *lasers* (560 – 660 nm), *Opt. Commun.* 281 (2008) 4370–4373. doi:10.1016/j.optcom.2008.05.019.
- [18] B.C. Jamalalah, M. V. Vijaya Kumar, K. Rama Gopal, Fluorescence properties and energy transfer mechanism of Sm³⁺ ion in lead telluroborate glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 33 (2011) 1643–1647. doi:10.1016/j.optmat.2011.04.030.
- [19] C.K. Jayasankar, P. Babu, Optical properties of Sm³⁺ ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses, *J. Alloys Compd.* 307 (2000) 82–95. doi:10.1016/S0925-8388(00)00888-4.
- [20] I.I. Kindrat, B.V. Padlyak, A. Drzewiecki, Luminescence properties of the Sm-doped borate glasses, *J. Lumin.* 166 (2015) 264–275. doi:10.1016/j.jlumin.2015.05.051.
- [21] I. Arul Rayappan, K. Selvaraju, K. Marimuthu, Structural and luminescence investigations on Sm³⁺ doped sodium fluoroborate glasses containing alkali/alkaline earth metal oxides, *Phys. B Condens. Matter.* 406 (2011) 548–555. doi:10.1016/j.physb.2010.11.037.
- [22] C.J. Phillips, *The Miracle Maker*, Pitman Publishing Corporation, New York, 1941.
- [23] J.C.A. Pastoril, Avaliação das propriedades luminescentes do sistema vítreo aluminosilicato de cálcio dopado com európio por meio de espectroscopia de excitação e emissão óptica, Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, 2014.
- [24] O.L. Alves, I.F. Gimenez, I.O. Mazali, *Vidros*, Ed. Especial, 2001.
- [25] J. Wong; C. A. Angell, *Glass Structure by Spectroscopy*. 1976, Dekker., New York, 1976.
- [26] W. Vogel, *Glass Chemistry*, 2^o Edição, Berlin, 1994. doi:10.10007/978-3-642-788723-2.

Referências

- [27] C. dos M. Multimídia, Diagrama volume-temperatura: diferença entre o sólido cristalino não-cristalino, (2015). www.cienciadosmateriais.org (accessed January 1, 2016).
- [28] W. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *Ryerson Phys. Lab. Univ. Chicago*. 54 (1932) 3841–3851.
- [29] K.S. Kumar, Study of Physical Propertis of certain borate glasses, Tese (Doutorado em Física) - Mahatma Gandhi Universtiy, 1993.
- [30] V.J. Goubeau, J. Keller, Raman Spectra and structure of Boroxol, *Z. Anorg. Chem.* 1 (1953) 303.
- [31] P. Kaur, S. Kaur, G.P. Singh, D.P. Singh, Cerium and samarium codoped lithium aluminoborate glasses for white light emitting devices, *J. Alloys Compd.* 588 (2014) 394–398. doi:10.1016/j.jallcom.2013.10.181.
- [32] H. Li, Y. Su, L. Li, D.M. Strachan, Raman spectroscopic study of gadolinium(III) in sodium-aluminoborosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 292 (2001) 167–176. doi:10.1016/S0022-3093(01)00878-X.
- [33] D. Maniua, T. Iliescu, I. Ardelean, S. Cinta-Pinzaru, N. Tarcea, W. Kiefer, Raman study on B₂O₃-CaO glasses, *J. Mol. Struct.* 651–653 (2003) 485–488. doi:10.1016/S0022-2860(03)00129-7.
- [34] B.N. Meera, J. Ramakrishna, Raman Spectral Studies of Borate Glasses, *Jounal of Non-Crystalline Solids.* 159 (1993) 1–21. doi:10.1016/0022-3093(93)91277-A.
- [35] H. Doweidar, Y.B. Saddeek, FTIR and ultrasonic investigations on modified bismuth borate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 355 (2009) 348–354. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.12.008.
- [36] I. Wadawska, *Thermochimica acta Glass transition effect of amorphous*, 1995.
- [37] J. Krogh-Moe, The crystal structure of the high-temperature modification of potassium pentaborate, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 28 (1971) 168–172. doi:10.1107/S056774087200202X.
- [38] J. Krogh-Moe, The crystal structure of a sodium triborate modification, β -Na₂O.3B₂O₃, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 28 (1972) 1571–1576. doi:10.1107/S0567740872004601.
- [39] J. Krogh-Moe, The crystal structure of potassium binoxalate, *Acta Crystallogr., Sect. B Struct. Sci.* 28 (1972) 3089–3093. doi:10.1107/S0567740872005783.
- [40] G.H.A. Melo, Estudo de vidros cálcio boroluminato dopados com Eu₂O₃, Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Maranhão, 2015.
- [41] N.G. Connelly, R.M. Hartshorn, T. Damhus, A.T. Hutton, Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005 IUPAC Periodic Table of the

Referências

- Elements Fm No, 2005.
- [42] J.D. Lee, Química inorgânica não tão concisa, 5^o Edição, 2000.
- [43] L.A.N. Security, Periodic Table of Elements Los Alamos National Laboratory, Samarium, 53 (2016). <http://periodic.lanl.gov/62.shtml> (accessed January 1, 2016).
- [44] K. Swapna, S. Mahamuda, A.S. Rao, S. Shakya, T. Sasikala, D. Haranath, G.V. Prakash, Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Optical studies of Sm³⁺ ions doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 125 (2014) 53–60. doi:10.1016/j.saa.2014.01.025.
- [45] H. Lin, D. Yang, G. Liu, T. Ma, B. Zhai, Q. An, J. Yu, X. Wang, X. Liu, E. Yue-Bun Pun, Optical absorption and photoluminescence in Sm³⁺ and Eu³⁺-doped rare-earth borate glasses, J. Lumin. 113 (2005) 121–128. doi:10.1016/j.jlumin.2004.09.115.
- [46] J.C. Joshi, J. Joshi, R. Belwal, B.C. Joshi, N.C. Pandey, Non-radiative energy transfer from Sm³⁺→Nd³⁺ in sodium borate glass, Solid State Commun. 25 (1978) v. doi:10.1016/0038-1098(78)91513-2.
- [47] K.K. Mahato, D.K. Rai, S.B. Rai, Optical studies of Sm³⁺ doped oxyfluoroborate glass, Solid State Commun. 108 (1998) 671–676. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098\(98\)00442-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00442-6).
- [48] C. V Reddy, Y.N. Ahammedb, R.R. Reddy, T.V.R. Raob, Absorption and Photoluminescence Spectra of Some Rare Earth Doped B₂O₃-TeO₂-BaO-R₂O (R = Li, Na, Li+Na) Glasses, J. Physics, Chem. Solid. 7 (1998) 337–346.
- [49] C.K. Jayasankar, E. Rukmini, Optical properties of Sm³⁺ ions in zinc and alkali zinc borosulphate glasses, Opt. Mater. (Amst). 8 (1997) 193–205. doi:10.1016/S0925-3467(97)00021-9.
- [50] J.L. Antoniassi, A Difração de Raios x com o Método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA, Dissertação (Mestre em Ciências) - Universidade de São Paulo, 2010.
- [51] R. Jenkins, R.L. Snyder, Introduction to x-ray poder diffractometry., Chemical Analysis, New York: John Wiley, 1996.
- [52] M. Subhadra, P. Kistaiah, Infrared and Raman spectroscopic studies of alkali bismuth borate glasses: Evidence of mixed alkali effect, Vib. Spectrosc. 62 (2012) 23–27. doi:10.1016/j.vibspec.2012.07.001.
- [53] R.R. Reddy, Y. Nazeer Ahammed, P. Abdul Azeem, K. Rama Gopal, T.V.R. Rao, S. Buddhudu, N. Sooraj Hussain, Absorption and emission spectral studies of Sm³⁺ and Dy³⁺ doped alkali fluoroborate glasses, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 77 (2003) 149–163. doi:10.1016/S0022-4073(02)00084-5.
- [54] W. Vogel, J. Mendham, R.C. Denney, J.D. Barnes, M.J.K. Thomas, Análise

Referências

- Química Quantitativa, Ed. 6, 2002.
- [55] D.A. Long, The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules. 2002, 2002. doi:10.1002/0470845767.
- [56] O. Sala, Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, São Paulo: Editora UNESP, 2008.
- [57] Y. Kato, H. Yamazaki, S. Yoshida, J. Matsuoka, M. Kanzaki, Measurements of density distribution around Vickers indentation on commercial aluminoborosilicate and soda-lime silicate glasses by using micro Raman spectroscopy, J. Non. Cryst. Solids. 358 (2012) 3473–3480. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2012.04.035.
- [58] A. Mohajerani, J.W. Zwanziger, Mixed alkali effect on Vickers hardness and cracking, J. Non. Cryst. Solids. 358 (2012) 1474–1479. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2012.03.029.
- [59] J.L. Nascimento, Estudo da confiabilidade por análise microestrutural e de propriedades mecânicas de superliga de níquel inconel 718 empregada em ambientes agressivos na exploração de petróleo., Dissertação (Mestrado em Tecnologia) - CEFET/RJ, 2007.
- [60] F. Rattichieri, Avaliação da microdureza superficial do esmalte dentário irradiado com *laser* de diodo 960 nm, Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, 2004.
- [61] A. Medina, A. Caldeira, A. Bento, M. Baesso, J. Sampaio, T. Catunda, F. Gandra, Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses, J. Non. Cryst. Solids. 304 (2002) 299–305. doi:10.1016/S0022-3093(02)01038-4.
- [62] M. Born, Principles Of Optics, 7th Ed, Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [63] L. Prod'Homme, A new approach to the thermal change in the refractive index of glasses, Phys. Chem. Glas. 1 (1960) 119–122.
- [64] V. Dimitrov, T. Komatsu, Electronic polarizability, optical basicity and non-linear optical properties of oxide glasses, 249 (1999) 160–179.
- [65] Y. Taki, K. Shinozaki, T. Honma, V. Dimitrov, T. Komatsu, Electronic polarizability and interaction parameter of gadolinium tungsten borate glasses with high WO₃ content, J. Solid State Chem. 220 (2014) 191–197. doi:10.1016/j.jssc.2014.08.035.
- [66] D.N., Electronic Absorption Spectroscopy and Related Techniques, 2001.
- [67] R.P. Souto, Segmentação de imagem multiespectral utilizando-se o atributo matiz, Dissertação (Mestrado em Sensoriamento Remoto) - INPE, 2003.
- [68] R. Vijayakumar, K. Marimuthu, Concentration dependent spectroscopic properties of Sm³⁺ doped borophosphate glasses, J. Mol. Struct. 1092 (2015) 166–175.

Referências

- doi:10.1016/j.molstruc.2015.03.022.
- [69] Y.B. Saddeek, L.A. El Latif, Effect of TeO₂ on the elastic moduli of sodium borate glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 348 (2004) 475–484. doi:10.1016/j.physb.2004.02.001.
- [70] P. Gayathri Pavani, K. Sadhana, V. Chandra Mouli, Optical, physical and structural studies of boro-zinc tellurite glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 406 (2011) 1242–1247. doi:10.1016/j.physb.2011.01.006.
- [71] P. Damas, J. Coelho, G. Hungerford, N.S. Hussain, Structural studies of lithium boro tellurite glasses doped with praseodymium and samarium oxides, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 3489–3494. doi:10.1016/j.materresbull.2012.06.071.
- [72] V. Rajendran, N. Palanivelu, B.K. Chaudhuri, K. Goswami, Characterisation of semiconducting V₂O₅-Bi₂O₃-TeO₂ glasses through ultrasonic measurements, *J. Non. Cryst. Solids.* 320 (2003) 195–209. doi:10.1016/S0022-3093(03)00018-8.
- [73] R.K. Brow, D.R. Tallant, G.L. Turner, Polyhedral Arrangements in Lanthanum Aluminoborate Glasses, *J. Am. Soc.* 80 (1997) 1239–1244. doi:10.1111/j.1151-2916.1997.tb02970.x.
- [74] C.N. Santos, D. De Sousa Meneses, P. Echegut, D.R. Neuville, A.C. Hernandez, A. Ibanez, Structural, dielectric, and optical properties of yttrium calcium borate glasses, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 8–10. doi:10.1063/1.3115796.
- [75] O. Ravi, C.M. Reddy, L. Manoj, B.D. Prasad, Structural and optical studies of Sm³⁺ ions doped niobium borotellurite glasses, *J. Mol. Struct.* 1029 (2012) 53–59. doi:10.1016/j.molstruc.2012.06.059.
- [76] P. Kaur, G.P. Singh, S. Kaur, D.P. Singh, Modifier role of cerium in lithium aluminium borate glasses, *J. Mol. Struct.* 1020 (2012) 83–87. doi:10.1016/j.molstruc.2012.03.053.
- [77] O.B.O. Bi, G.P. Singh, P. Kaur, S. Kaur, D.P. Singh, Investigation of structural , physical and optical properties, *Phys. B Phys. Condens. Matter.* 407 (2012) 4168–4172. doi:10.1016/j.physb.2012.06.043.
- [78] L. Balachander, G. Ramadevudu, M. Shareefuddin, R. Sayanna, Y.C. Venudharc, IR analysis of borate glasses containing three alkali oxides, *ScienceAsia.* 39 (2013) 278–283. doi:10.2306/scienceasia1513-1874.2013.39.278.
- [79] C. Gautam, A.K. Yadav, A.K. Singh, A Review on Infrared Spectroscopy of Borate Glasses with Effects of Different Additives, *ISRN Ceram.* 2012 (2012) 1–17. doi:10.5402/2012/428497.
- [80] V. Sharma, S. Pal Singh, G.. Mudahar, K.. Thind, Synthesis and characterization of cadmium doped lead – borate glasses, *New J. Glas. Ceram.* 2 (2012) 150–155. doi:10.4236/njgc.2012.24022.
- [81] A. Hruby, Evaluation of Glass-forming tendency by means of DTA, *J.Phys. B.* 22

Referências

- (1972).
- [82] W.L. Konijnendijk, J.M. Stevels, The structure of borate glasses studied by Raman scattering, *J. Non. Cryst. Solids*. 18 (1975) 307–331. doi:10.1016/0022-3093(75)90137-4.
- [83] J.D.M. Dias, Síntese e caracterização dos vidros calcio-boroaluminato dopados com Nd₂O₃, Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Maranhão, 2015.
- [84] H. Bürger, W. Vogel, V. Kozhukharov, M. Marinov, Phase equilibrium, glass-forming, properties and structure of glasses in the TeO₂-B₂O₃ system, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 403–412.
- [85] P. Joshi, S. Shen, A. Jha, Er³⁺ -doped boro-tellurite glass for optical amplification in the 1530-1580 nm, *J. Appl. Phys.* 103 (2008). doi:10.1063/1.2908873.
- [86] I.S. Yahia, K.A. Aly, Y.B. Saddeek, W. Dobrowolski, M. Arciszewska, L. Kilanski, Optical constants and magnetic susceptibility of xLa₂O₃-30PbO-(70 - X) B₂O₃ glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 375 (2013) 69–73. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.015.
- [87] F. Xu, R. Serna, M. Jiménez De Castro, J.M. Fernández Navarro, Z. Xiao, Broadband infrared emission of erbium-thulium-codoped calcium boroaluminato glasses, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 99 (2010) 263–270. doi:10.1007/s00340-009-3876-2.
- [88] V. Venkatramu, P. Babu, C.K. Jayasankar, T. Tröster, W. Sievers, G. Wortmann, Optical spectroscopy of Sm³⁺ ions in phosphate and fluorophosphate glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 29 (2007) 1429–1439. doi:10.1016/j.optmat.2006.06.011.
- [89] R. Praveena, V. Venkatramu, P. Babu, C.K. Jayasankar, Fluorescence spectroscopy of Sm³⁺ ions in P₂O₅-PbO-Nb₂O₅ glasses, *Phys. B Condens. Matter*. 403 (2008) 3527–3534. doi:10.1016/j.physb.2008.05.027.
- [90] K. Linganna, C. Basavapoornima, C.K. Jayasankar, Luminescence properties of Sm³⁺ -doped fluorosilicate glasses, *Opt. Commun.* 344 (2015) 100–105. doi:10.1016/j.optcom.2015.01.032.
- [91] Y. Zhang, Z. Zhu, W. Zhang, Y. Qiao, Photoluminescence properties of Sm³⁺ ions doped oxyfluoride calcium borosilicate glasses, *J. Alloys Compd.* 566 (2013) 164–167. doi:10.1016/j.jallcom.2013.03.092.
- [92] X. Min, M. Fang, Z. Huang, Y. Liu, C. Tang, H. Zhu, X. Wu, Preparation and luminescent properties of orange reddish emitting phosphor LaMgAl₁₁O₁₉:Sm³⁺, *Opt. Mater. (Amst)*. 37 (2014) 110–114. doi:10.1016/j.optmat.2014.05.008.
- [93] S. Selvi, K. Marimuthu, G. Muralidharan, Structural and luminescence behavior of Sm³⁺ ions doped lead boro-telluro-phosphate glasses, *J. Lumin.* 159 (2015) 207–218. doi:10.1016/j.jlumin.2014.11.025.

Referências

- [94] J. Zmojda, M. Kochanowicz, P. Miluski, M. Le, Effect of GeO₂ content on structural and spectroscopic properties of antimony glasses doped with Sm³⁺ ions, *J. Mol. Struct.* (2016) 1–6. doi:10.1016/j.molstruc.2016.02.012.
- [95] K. Maheshvaran, K. Linganna, K. Marimuthu, Composition dependent structural and optical properties of Sm³⁺ doped boro-tellurite glasses, *J. Lumin.* 131 (2011) 2746–2753. doi:10.1016/j.jlumin.2011.06.047.
- [96] R. Van Deun, K. Binnemans, C. Görller-Walrand, J.L. Adam, Spectroscopic properties of trivalent samarium ions in glasses, *SPIE Conf. Rare-Earth-Doped Materials Devices III*. 3622 (1999) 175–181. doi:10.1016/S0022-3093(98)00540-7.
- [97] W. Zhang, Y. Zhang, S. Ouyang, Z. Zhang, H. Xia, Enhanced luminescent properties of Sm³⁺ doped glass ceramics – as potential red–orange phosphor for white light-emitting diodes, *Mater. Lett.* 160 (2015) 459–462. doi:10.1016/j.matlet.2015.08.002.
- [98] K. Annapurna, R.N. Dwivedi, S. Buddhudu, Temperature dependent luminescence characteristics of Sm³⁺ - doped silicate glass, 3896 (1999) 2–6.
- [99] J.H. Campbell, T.I. Suratwala, Nd-doped phosphate glasses for high-energy / high-peak-power *lasers*, *J. Non. Cryst. Solids*. 264 (2000) 318–341. doi:10.1016/S0022-3093(99)00645-6.
- [100] P.R. Ehrmann, K. Carlson, J.H. Campbell, C.A. Click, R.K. Brow, Neodymium fluorescence quenching by hydroxyl groups in phosphate *laser* glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 349 (2004) 105–114. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.216.

Apêndice A

❖ Cálculo de número de íons por centímetro cúbico (N):

O exemplo apresentado será feito para o vidro CaBAI dopado com 0,5 % massa de Sm_2O_3 . O procedimento é análogo para qualquer outra amostra com outra concentração. Inicialmente deve-se construir uma tabela com o composto, massa molar e concentração em % massa do vidro.

Tabela 5. Dados para o cálculo do número de íons por centímetro cúbico.

Composto	Massa Molar	Concentração (% massa)
CaO	56,0774	24,5
Al_2O_3	101,96	25
B_2O_3	69,6182	50
CaF_2	78,07	10
Sm_2O_3	348,72	0,5

Sabendo que a densidade da amostra Sm0,5 é $2,71 \text{ g/cm}^3$ podemos calcular o número de íons por centímetro cúbico.

1- Sabendo que 1 cm^3 tem massa de 2,71 g, calcula-se a proporção para 0,5 % massa

$$2,71 \rightarrow 100\%$$

$$x \rightarrow 0,5\%$$

$$\text{Logo, } x = 0,01355 \text{ g/cm}^3$$

2- 1 mol de Sm_2O_3 (348,72 g) possui 300,72g de Sm^{3+} , temos a relação:

$$348,72 \text{ g} \rightarrow 300,72 \text{ g}$$

$$0,01355 \text{ g/cm}^3 \rightarrow y$$

$$\text{Logo, } y = 0,01168 \text{ g/cm}^3$$

3- 1 mol de Sm^{3+} ($6,02 \times 10^{23}$ íons) tem massa de 150,36 g, logo:

$$6,02 \times 10^{23} \text{ íons} \rightarrow 150,36 \text{ g}$$

$$N \rightarrow 0,0116 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Logo, } N = 4,6781 \times 10^{19} \text{ íons/cm}^3$$

Apêndice B

Na Figura 45 é apresentado o esquema da montagem da medida de calor específico das amostras CaBAI dopadas com Sm_2O_3 .

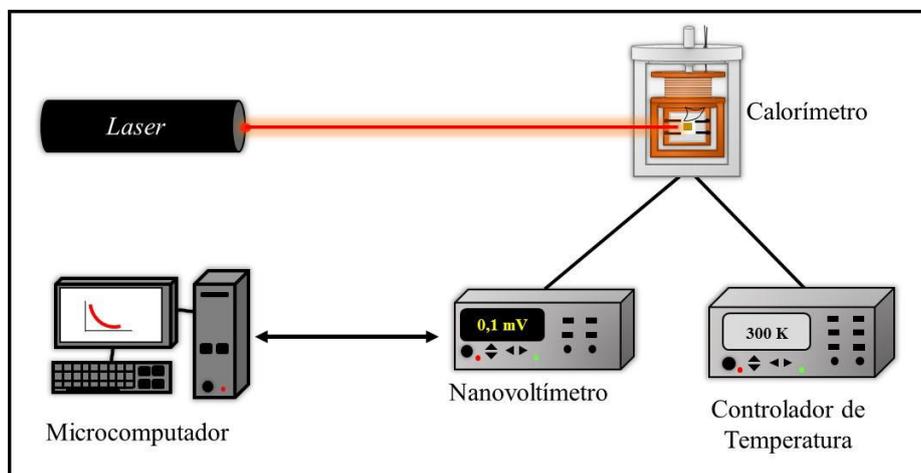


Figura 45. Esquema da montagem do calorímetro para realização das medidas de calor específico. (adaptada [2]).

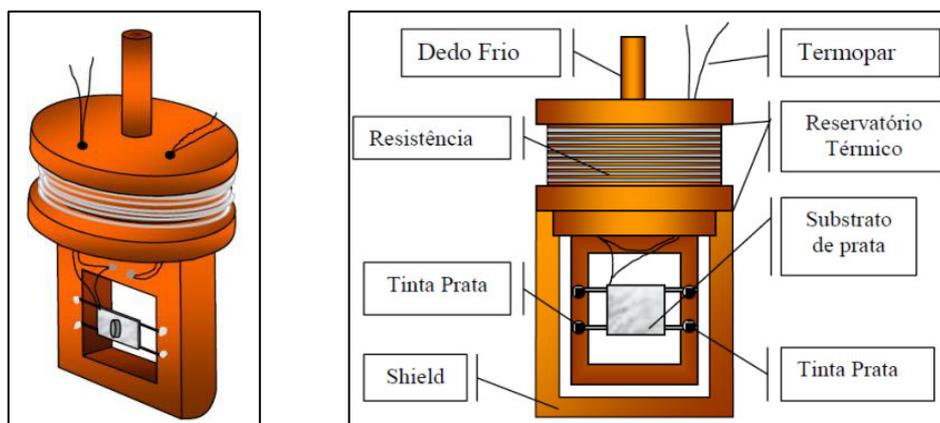


Figura 46. Desenho em perspectiva e detalhamento do calorímetro de relaxação térmica. (adaptada [2][40]).

A temperatura do reservatório térmico é regulada por um controlador de temperatura da marca Lakeshore, modelo 336. Um *laser* de diodo da marca Thorlabs, com comprimento de onda 635 nm e potência controlada de até 10mW, foi utilizado para provocar a variação de temperatura. O substrato absorve o feixe do *laser* e converte a energia em calor.

Neste sistema pode-se escrever a potência total absorvida pelo sistema como:

$$P = C * \left(\frac{d\Delta T}{dt} \right) + K\Delta T \quad (13)$$

sendo, P a potência total absorvida, C a capacidade térmica do sistema, K a condutividade efetiva total do sistema e ΔT a diferença de temperatura entre substrato e reservatório térmico. Passado um tempo, o sistema entra em um regime estacionário e a diferença entre as temperaturas fica constante, tendo assim:

$$P = K\Delta T_{MAX} \quad (14)$$

nesse momento, a incidência do *laser* é interrompida, assim toda a energia acumulada no sistema será dissipada. Assim, resolvendo a (Eq. 13) com $P = 0$ obtêm-se o tempo de relaxação:

$$\tau = \frac{C}{K} \quad (15)$$

Utilizando-se as (Eq.14) e (Eq.15) pode-se determinar a capacidade térmica do substrato (C), dada por:

$$C = \tau * K = \frac{\tau P}{\Delta T_{MAX}} \quad (16)$$

Por meio do ajuste das curvas de relaxação térmica do sistema (substrato + amostra) pode-se obter o valor dos parâmetros $\Delta T_{Sistema}$ e $\tau_{Sistema}$. Conhecendo a capacidade térmica do substrato, o valor do calor específico da amostra é dado por:

$$C_{amostra} = \frac{C_{Sistema} - C_{Substrato}}{Massa_{amostra}} = \frac{\frac{P\tau_{Sistema}}{\Delta T_{Sistema}} - \frac{P\tau_{Substrato}}{\Delta T_{Substrato}}}{Massa_{amostra}} \quad (17)$$

Em que $C_{Sistema}$ é a capacidade térmica do sistema medida com o conjunto substrato+amostra e $C_{Substrato}$ é a capacidade térmica medida sem a amostra, apenas o substrato de prata.

Para mais detalhes sobre a montagem e a teoria envolvida neste experimento veja referência [2].

Apêndice C

Na Figura 47, podemos observar o esquema utilizado na realização das medidas neste trabalho, no qual foi utilizado um *laser* He-Ne de potência 2mW, com comprimento de onda de 632,8 nm, polarizador, mesa giratória, sensor fotodiodo e um microvoltímetro.

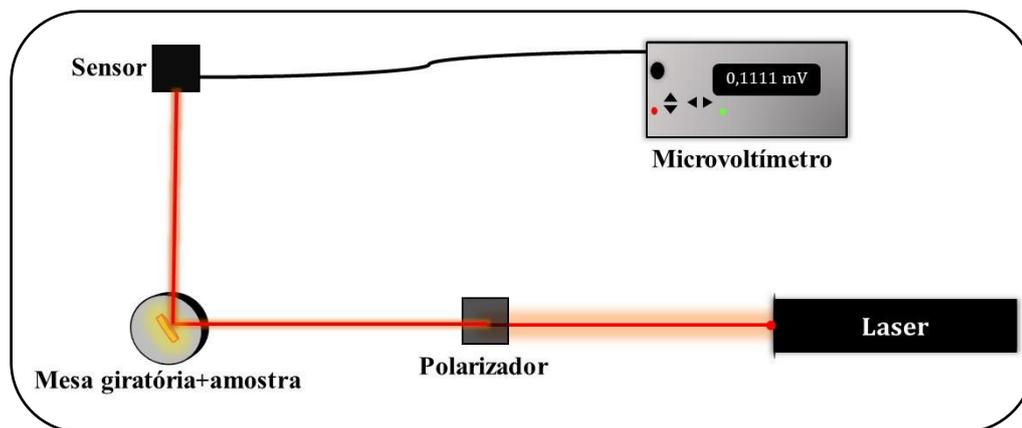


Figura 47. Esquema da montagem utilizada para as medidas de índice de refração.

A intensidade do feixe foi monitorada em diferentes ângulos girando a amostra, a fim de determinar o ângulo de Brewster. A curva gerada do monitoramento da intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência do feixe na amostra e a primeira derivada da curva, da qual determina-se o ângulo de Brewster são apresentados na Figura 48.

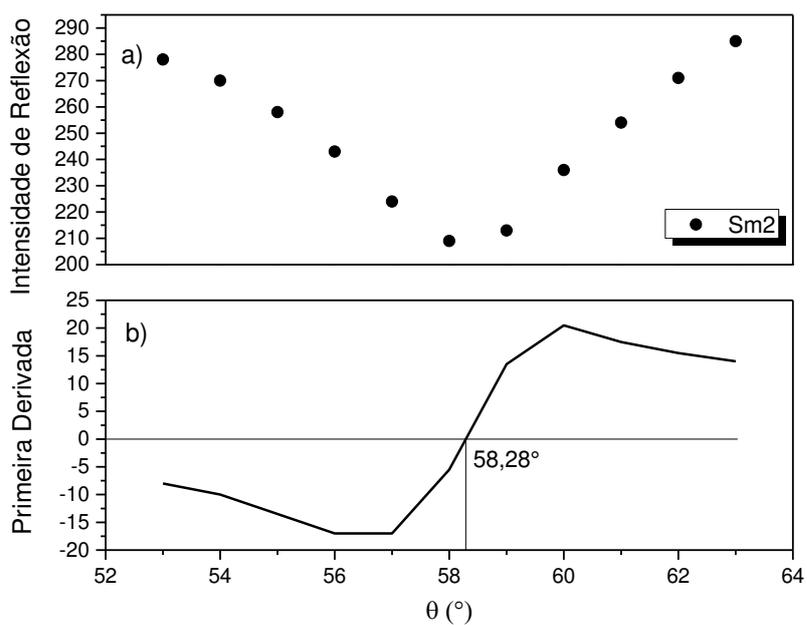


Figura 48. (a) Curva gerada do monitoramento da intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência do feixe na amostra (b); primeira derivada da curva com identificação do ângulo de Brewster.