



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
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM



Maria Nayane de Queiroz

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS CÁLCIO
BOROTELURETOS DOPADOS COM Sm_2O_3**

Orientadora: Profa. Dra. Franciana Pedrochi

Coorientador: Prof. Dr. Marcio José Barboza

Imperatriz

Dezembro de 2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
– PPGCM



Maria Nayane de Queiroz

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS CÁLCIO
BOROTELURETOS DOPADOS COM Sm_2O_3**

Orientadora: Profa. Dra. Franciana Pedrochi

Coorientador: Prof. Dr. Marcio José Barboza

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

Imperatriz

Dezembro de 2016

Ao meu amado pai Ananias (*in memoriam*). Dedico ao senhor, pois sempre falaste que ainda me veria formada, nem que precisasse tirar lenha de “Sol a Sol”. E olha só onde a menina dele conseguiu chegar!!!

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito, nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

(Theodore Roosevelt)

AGRADECIMENTOS

A Deus;

À Professora Dra. Franciana Pedrochi, por toda sua dedicação, por suas orientações, por seus ensinamentos, por ter confiado em mim e não ter me mandado de volta para o Capim Grosso (rsrsrs). Por ser a orientadora mais linda, maravilhosa e legal do mundo. Por ter enxugado minhas lágrimas (literalmente) e ter me feito levantar quando eu pensava em desistir. Fran, muito obrigada, serei eternamente grata por tudo que me ensinastes (tudo mesmo, viu!?), nosso elo vai muito além de aluna-orientadora. Amo você.

Ao Professor Dr. Marcio José Barbosa, pela coorientação para a realização deste trabalho, pelas orientações, pelas ideias trocadas, pela confiança e pela amizade sincera. Não posso esquecer dos almoços aos domingos (srsrsrs).

Ao Professor Dr. Alysson Steimacher, pela paciência, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho, pelas orientações no trabalho e na vida, pelo ótimo pesquisador que és, pelo apoio, credibilidade, por sua amizade e pelos abraços mais loucos da vida.

Ao Professor Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, pela disponibilidade, pelo o incentivo e pelas medidas de difração de raios-X.

Ao Professor Dr. Pedro Freitas Façanha Filho, pela realização das medidas de espectroscopia Raman, principalmente ao aluno Carlos Andrade, pela disponibilidade que sempre mostrou quando eu precisei repetir as medidas.

Ao Professor Dr. Paulo Roberto da Silva Ribeiro, por ter disponibilizado sua aluna Francisca Célia para fazer as medidas de DTA.

Ao Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) da Universidade Estadual de Maringá, pelas medidas de FTIR.

À família LEOF: Bernardo, Thiago, Natacya, Millena, Jheimison, Diogo, Luana, Glauco, Edson e Julieth, pelas ideias trocadas, por todas as discussões e pela amizade. Em especial, à galera do Roça de Milho, a convivência com vocês tornou minha estadia em Imperatriz muito melhor. Não esquecendo da agregada mais carismática e fofa – Ludimila.

Aos meus amigos de turma: Francisca, Carlos, Mayanny e Rilleands, pelas aprendizagens e discussões feitas durante as disciplinas e demais percurso do mestrado.

À turma de Cálculo I de Engenharia de Alimentos (Turma do Ponto Crítico), minha primeira experiência docente no Ensino Superior, pela experiência vivida, pelo carinho e credibilidade.

Aos amigos Ana Angélica e Laécio, pela confiança depositada, pelo incentivo em seguir a vida acadêmica, por todo o apoio dado, por ter me acolhido em sua casa e na vida. A vocês a minha eterna gratidão.

À Millena Lima (a pessoa mais chata e dramática que eu conheci), pela amizade, pelas confidências, pela moradia (dividia aluguel...rsrsrs), pelos cuidados e principalmente por ter conseguido aturar minhas chatices e exigências de moradia. Amiga, que você aprenda a dosar o sal das comidas, porque jovem (srsrsrs). Obrigada por tudo, sentirei muito a sua falta.

À Andréia Cardoso (minha doutora mais linda), pela amizade, pelo carinho, pelas palavras reconfortantes e pela pessoa tão maravilhosa que és. Tenho imenso carinho e admiração.

À minha grande amiga Ellen Pantoja por todo seu carinho, sua confiança e amizade. E o meu amado Dudu, pelos momentos mais alegres e divertidos vivenciados em Imperatriz.

À galera do residencial Guerra, em especial aos cearenses e a minha amiga Thaislane. Com certeza, tê-los como vizinhos durante esse período tornou minha vida mais alegre.

À D. Antônia, pelos abraços sinceros de bom dia, por seu cuidado e zelo pelo nosso prédio e pelas vezes que se mostrou preocupada comigo (sabia que eu não estava bem, porque sentia falta das minhas altas gargalhadas).

À minha mãe, por sempre me apoiar nas minhas decisões e confiar em mim, apesar de não entender nada de mestrado e ainda perguntar “minha fia vai pra escola hoje”. Seu amor, carinho e confiança foram fundamentais para me manter firme e confiante.

Aos meus irmãos: Júnior, Leidiane, Dier, Leiliane e Danilo, que mesmo tendo um baixo grau de instrução, sempre me incentivaram a seguir meus sonhos e dizem que eu sou um orgulho para eles.

Aos meus sobrinhos: Vitória, Gabrielly, Hellen, Guilherme e Nahuan por cada palavra linda que me falaram, pelos “Tia, a senhora é nossa inspiração”, “Tia, quando eu crescer quero ser como a senhora”. Por serem um dos motivos pelo o qual não desisto do meu objetivo, porque assim vou poder abrir horizontes, para que eles possam atingir os seus objetivos.

Às minhas melhores amigas Wigna Almeida e Raquel Queiroz, pelo amor e amizade sinceros.

À toda minha família e amigos que sempre me deram força e confiaram no meu potencial. Em especial, a Ildene, Ricardo, Idilvânia, Marcleide e Lorena.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

À Universidade Federal do Maranhão – *campus* Imperatriz

Às agências de fomento FAPEMA, CAPES e CNPq pelo o apoio financeiro necessário para a realização deste trabalho.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Símbolo, número atômico (Z), configuração eletrônica dos elementos terras raras (lantanídeos) no estado neutro e no estado de oxidação (+3).....	28
Tabela 2. Níveis de emissão do íon Sm^{3+} e suas respectivas energias, comprimentos de onda de emissão e cores.....	30
Tabela 3. Código das amostras e composições das amostras CaB_xTeSm em percentual molar (%mol) e em massa (%massa).....	32
Tabela 4. Temperaturas de fusão e tratamento térmico das amostras CaB_xTeSm	33
Tabela 5. Valores de densidade (ρ), massa molecular média e volume molar (V_m) das amostras CaB_xTeSm	49
Tabela 6. Valores da temperatura de transição vítrea (T_g), da temperatura de início de cristalização (T_x) e parâmetro de estabilidade térmica ($T_x - T_g$) para as amostras CaB_xTeSm	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas cristalina (a) e amorfa (b) (Adaptado [29]).....	20
Figura 2. Processos de vitrificação e cristalização em função da temperatura (Adaptado [31]).....	22
Figura 3. Estrutura vítrea do B ₂ O ₃ - anel de boroxol (B ₃ O ₆) (Adaptada [44]).....	24
Figura 4. Estruturas do B ₂ O ₃ . (Adaptada [31])	25
Figura 5. Estruturas do TeO ₂ (Adaptada [14]).....	26
Figura 6. Diagrama dos níveis de energia do Sm ³⁺ (Adaptado [18]).	31
Figura 7. Foto das amostras CaB _x TeSm em <i>bulk</i>	33
Figura 8. Foto das amostras CaB _x TeSm polidas para medidas ópticas.....	34
Figura 9. Figura representativa da DTA da amostra CaB ₁₅ TeSm mostrando os valores de T _g , T _x e T _p	37
Figura 10. Esquema da montagem para as medidas de calor específico [28].	38
Figura 11. Esquema da montagem utilizada para o medir o índice de refração das amostras CaB _x TeSm.	39
Figura 12. Determinação da energia de <i>gap</i> óptico para amostra CaB ₉ TeSm.....	42
Figura 13. Esquema da montagem utilizada para medir a fotoluminescência das amostras CaB _x TeSm.	43
Figura 14. Diagrama de cromaticidade Commission Internationale del'Éclairage (CIE) em 1931[79]... ..	43
Figura 15. Esquema da montagem utilizada para medir a fotoluminescência em função da temperatura das amostras CaB _x TeSm.....	45
Figura 16. Esquema da montagem utilizada para medir o tempo de vida das amostras CaB _x TeSm... ..	46
Figura 17. Ajuste exponencial utilizado para o tempo de vida da amostra CaB ₂₂ TeSm.	46
Figura 18. Difratoogramas de raios-X dos vidros CaB _x TeSm.	47
Figura 19. Densidade volumétrica e volume molar em função da concentração de TeO ₂ dos vidros CaB _x TeSm.	48
Figura 20. Espectros Raman dos vidros CaBTe dopados com Sm ₂ O ₃	50
Figura 21. Espectros Raman deconvoluídos para os vidros CaBTe dopados com Sm ₂ O ₃	51
Figura 22. Espectros FTIR dos vidros CaBTe dopados com Sm ₂ O ₃	52
Figura 23. Energia de fônons para as amostras CaB _x TeSm em função da concentração de TeO ₂	53
Figura 24. T _g , T _x e T _x -T _T para as amostras CaB _x TeSm em função da concentração de TeO ₂ . As linhas são guias visuais.	55
Figura 25. Calor específico em função da concentração de TeO ₂ para os vidros CaB _x TeSm.....	56
Figura 26. Índice de refração das amostras CaB _x TeSm em função da concentração de TeO ₂	57
Figura 27. Polarizabilidade eletrônica em função da concentração de TeO ₂ para os vidros CaB _x TeSm.	58
Figura 28. Espectros do coeficiente de absorção óptica das amostras CaB _x TeSm em função do comprimento de onda.	59
Figura 29. Determinação do <i>band gap</i> óptico (E _{opt}) dos vidros CaBTe dopados com Sm ₂ O ₃	60
Figura 30. Energia de <i>band gap</i> óptico (E _{opt}) dos vidros CaBTe dopados com Sm ₂ O ₃ em função da concentração de TeO ₂	61
Figura 31. Espectros de luminescência das amostras CaB _x TeSm em função do comprimento de onda.	62
Figura 32. Diagrama de níveis do íon Sm ³⁺ (Adaptado [18]).	63
Figura 33. Intensidade de emissão do pico em 598 nm em função da concentração de TeO ₂	63
Figura 34. Intensidade de emissão do pico em 598 nm em função do número de íons/cm ³	64
Figura 35. Razão das intensidades de DE/DM em função da concentração de TeO ₂	65
Figura 36. Razão das intensidades laranja/vermelho em função da concentração de TeO ₂	66
Figura 37. Identificação das coordenadas de emissão no diagrama de cromaticidade CIE 1931 para os vidros CaB _x TeSm.	67

Figura 38. Espectros de luminescência em função da temperatura para a amostra CaB9TeSm.	68
Figura 39. Intensidade de emissão do pico ~598 nm para os vidros CaBTe dopados com Sm ₂ O ₃	69
Figura 40. Tempo de vida experimental do nível ⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{7/2} em função da concentração de TeO ₂	70
Figura 41. Distância interiônica entre os íons Sm ³⁺ - Sm ³⁺ em função da concentração de TeO ₂	71
Figura 42. Diagramas de transição eletrônica para espalhamento Raman: Rayleigh (a), Stokes (b) e anti-Stokes (c) (Adaptado [125]).	84
Figura 43. Detalhamento do calorímetro.	85
Figura 44. Curvas de decaimento térmico do substrato e do sistema substrato + amostra.	87
Figura 45. Esquema da montagem utilizada para o medir o índice de refração das amostras CaB _x TeSm.	88
Figura 46. Monitoramento da intensidade do feixe refletido com relação ao ângulo de incidência da amostra (a) e determinação do ângulo de Brewster por meio de ajuste dos dados (b).	89

RESUMO

Os vidros cálcio boroteluretos dopados com Sm_2O_3 estudados neste trabalho foram sintetizados pelo método de fusão/resfriamento e caracterizados quanto às suas propriedades estruturais, térmicas, espectroscópicas e ópticas. Essas propriedades foram analisadas em função da concentração de TeO_2 . A análise das propriedades foi feita por meio das seguintes caracterizações: densidade volumétrica (método de Arquimedes), difração de raios-X, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho via transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de absorção óptica, análise térmica diferencial (DTA), calor específico, índice de refração, fotoluminescência e tempo de vida, além do cálculo dos valores de energia de *band gap* óptico, polarizabilidade eletrônica, número de íons por centímetro cúbico, distância interiônica, cromaticidade, razão dipolo elétrico/dipolo magnético (DE/DM) e razão laranja/vermelho. A densidade e o volume molar tiveram um aumento simultâneo devido ao aumento da massa molar do vidro. Os espectros de difratometria de raios-X mostraram que todas as amostras são amorfas e sem a presença de cristalitos. A temperatura de transição vítrea e o calor específico das amostras diminuíram com o aumento da concentração de TeO_2 . Os resultados de Raman e FTIR mostraram a presença das estruturas TeO_3 , TeO_{3+1} , TeO_4 , BO_3 e BO_4 . O índice de refração também teve um aumento, devido ao aumento da densidade e da polarizabilidade eletrônica. Por meio dos espectros de absorção óptica foi comprovada a inserção do dopante nas amostras, pois apresentam picos de absorção característicos do Sm^{3+} , sendo o pico mais intenso em ~ 402 nm. A intensidade de emissão teve uma redução ($\sim 2,2\%$) com o aumento de TeO_2 . O tempo de vida para a emissão em ~ 598 nm também teve uma redução com o aumento da concentração de TeO_2 , devido ao aumento de oxigênios não-ligados (NBOs). A cromaticidade das amostras analisadas pelo diagrama CIE, mostrou uma pequena variação nas posições x e y, no entanto, sob inspeção visual não houve variação da cor emitida. Os resultados mostraram que o material sintetizado apresenta boas propriedades, com potencial para ser aplicado em dispositivos fotônicos, como lasers de estado sólido, lasers emissores de luz (LEDs), dentre outros.

Palavras-chaves: Vidros, Cálcio boroteluretos, Samário (Sm^{3+}).

ABSTRACT

The Sm₂O₃-doped calcium borotellurite glasses studied in this research were synthesized by melt-quenching method, characterized according to their structural, thermal, spectroscopic and optical properties and analyzed as a function of TeO₂ concentration. The analysis of the properties was performed by the following characterizations: X-ray diffraction, volumetric density, Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), optical absorption spectroscopy, differential thermal analysis (DTA), specific heat, refractive index, photoluminescence and lifetime decay. In addition, molar volume, optical band gap, electronic polarizability, number of ions per cubic centimeter, interionic distance, chromaticity, DE/DM ratio and orange/red ratio values were also evaluated. The results have showed that the increase of TeO₂ concentration increased the volumetric density (~41%). The X-Ray spectra confirmed the amorphous nature of the samples. The Raman and FTIR results indicated the presence of the following structures: TeO₃, TeO₃₊₁, TeO₄, BO₃ and BO₄. Moreover, the increase of non-bridging oxygen was confirmed. The increase of the TeO₂ concentration decreased the specific heat and the glass transition temperature of the samples. The refractive index increased, due to an increase of density and electronic polarizability. The insertion of the doping agent was confirmed by the optical absorption spectra, which presented peaks characteristic of Sm³⁺ ions (most intense peak at ~402 nm). The emission intensity of the Sm³⁺ ions decreased (~2.2%) with the increase of TeO₂ concentration. The chromaticity of the samples analyzed by CIE diagram showed small variation at x and y positions. However, under visual inspection, the variation of the emitted color was not observed. The emission intensity as a function of temperature, showed a decrease for all samples. The lifetime for the emission at ~598 nm also presented a reduction with the increase of TeO₂ content, due to the increase of NBOs. Therefore, the synthesized materials present good properties, and finds their applications as potential candidate for optical devices, such as solid state lasers, Light-emitting diodes (LEDs), among others.

Keywords: glasses, calcium borotellurite, Samarium (Sm³⁺).

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	15
CAPÍTULO 2. VIDROS	17
2.1 Breve Histórico dos Vidros.....	17
2.2 Definição do Vidro	17
2.3 Formação do Vidro	19
2.3.1 Teorias Estruturais.....	19
2.3.2 Teorias Cinéticas	21
CAPÍTULO 3. VIDROS ÓPTICOS	24
3.1 Vidros Boratos.....	24
3.2 Vidros Teluretos	25
3.3 Vidros Boroteluretos.....	26
3.4 Terras Raras (TR).....	27
3.5 Samário (Sm³⁺)	29
CAPÍTULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1 Preparação das Amostras.....	32
4.2 Técnicas de Caracterização	33
Análises Estruturais	34
4.2.1 Densidade Volumétrica.....	34
4.2.3 Espectroscopia Raman.....	35
4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	36
Análises Térmicas.....	36
4.2.5 Análise Térmica Diferencial (DTA)	36
4.2.6 Calor Específico.....	37
Análises Ópticas e Espectroscópicas.....	39
4.2.7 Índice de Refração	39
4.2.7 Espectroscopia de Absorção Óptica	40
4.2.8 Fotoluminescência e Cromaticidade.....	42
4.2.9 Fotoluminescência em Função da Temperatura.....	44
4.2.11 Tempo de Vida.....	45
CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 Análises Estruturais	47
5.1.1 Difração de Raios-X.....	47
5.1.2 Densidade Volumétrica.....	48

5.1.3 Espectroscopia Raman	49
5.1.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	52
5.2 Análises Térmicas.....	54
5.2.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)	54
5.2.2 Calor Específico	56
5.3 Análises Ópticas e Espectroscópicas.....	57
5.3.1 Índice de Refração	57
5.3.2 Espectroscopia de Absorção Óptica	58
5.3.3 Fotoluminescência e Cromaticidade.....	61
5.3.4 Luminescência em Função da Temperatura	67
5.3.5 Tempo de Vida Radiativo	69
CAPÍTULO 6. CONCLUSÃO	72
PERSPECTIVAS	73
REFERÊNCIAS	74
APÊNDICE A: Espectroscopia Raman.....	84
APÊNDICE B: Calor Específico	85
APÊNDICE C: Índice de Refração.....	88

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

O grande avanço tecnológico em dispositivos fotônicos, como amplificadores ópticos, lasers de estado sólido, fibras ópticas, guias de ondas [1–3], etc, tem motivado os pesquisadores para obtenção de novos materiais. Dentre estes, os vidros têm sido importantes objetos de estudo, pois são fortes candidatos à substituição dos cristais, já que apresentam vantagens como a relativa facilidade de produção (tamanho e forma), quando comparados aos cristais [4,5]. Além disso, os vidros apresentam boa resistência às variações de temperatura e boa resistência mecânica.

Dentre os vidros ópticos comumente estudados pode-se citar os silicatos, aluminatos, fosfatos, boratos, teluretos e boroteluretos. Os vidros boratos apresentam ampla janela de transmitância óptica, boa solubilidade de íons terras raras, baixo ponto de fusão (quando comparados com os vidros silicatos) e elevada estabilidade térmica [6]. No entanto, esses vidros apresentam alta energia de fônons ($1300 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) [7,8] e natureza higroscópica [9]. A adição do óxido de telúrio (TeO_2), que é um formador de vidro, aos vidros boratos é promissora, pois melhora a habilidade de formação vítrea, diminui a energia de fônons e o caráter higroscópico, além de aumentar o índice de refração e a transmitância óptica no infravermelho [8,10,11]. Com isso, vidros boroteluretos são aptos a serem dopados com terras raras, formando uma importante classe de materiais luminescentes [12,13].

Os pesquisadores do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF), ligados ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão, campus Imperatriz, têm desenvolvido bases vítreas com composições inéditas. Dentre as bases desenvolvidas, destaca-se a base vítrea denominada cálcio borotelureto, a qual apresenta boas propriedades térmicas, ópticas e espectroscópicas [14]. O diferencial da composição da base vítrea desenvolvida pelos pesquisadores foi a adição de agentes modificadores como fluoreto cálcio (CaF_2) e óxido de cálcio (CaO). A adição de CaF_2 teve como objetivo a redução da energia de fônons, o que influencia no aumento da eficiência quântica de luminescência e ainda como agente refinador, atuando na remoção de possíveis bolhas formadas durante o processo de síntese do vidro [13,15]. Já o CaO facilita a dopagem com íons terras raras, uma vez que os íons de Ca^{2+} poderão ser substituídos por esses íons dopantes [16], além de aumentar a resistência à umidade do vidro [6]. O trabalho de Paz et. al. mostra que os vidros cálcio boroteluretos apresentam baixa temperatura de transição ($\sim 600^\circ$

C), baixa energia de fônons, boa estabilidade térmica ($> 100^\circ \text{C}$) e alto índice de refração ($\geq 1,6$). Assim, esses vidros dopados com terras raras são bons candidatos à aplicação em dispositivos fotônicos [16]. O trabalho desenvolvido foi publicado nos periódicos *Solid State Sciences* e *Materials Chemistry and Physics*.

Dentre os íons terras raras, o íon samário (Sm^{3+}) foi escolhido para a dopagem por ser um dos mais interessantes com relação à fotoluminescência, pois apresenta diferentes níveis de emissão e sofre pouca influência da matriz, devido à grande diferença de energia ($\sim 7000 \text{ cm}^{-1}$) entre o nível excitado ($^4\text{G}_{5/2}$) e o nível fundamental mais próximo ($^6\text{F}_{11/2}$). Além disso, possui alta intensidade de absorção em 402 nm, permitindo que a excitação possa ser realizada com diodos laser comerciais de baixo custo. A emissão mais intensa desse íon ocorre em $\sim 600 \text{ nm}$ (coloração laranja avermelhado), devido à transição entre os níveis $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ [17–21]. As matrizes vítreas dopadas com íons Sm^{3+} apresentam boas propriedades luminescentes, o que as tornam importantes objetos de estudos para aplicação em lasers de estado sólido e diodos emissores de luz (LEDs) [3,13,20,22–24].

Nesse contexto, o objetivo desta pesquisa é a síntese e a caracterização de vidros cálcio boroteluretos (CaBTe), formados pelo sistema $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2$, dopados com 0,25 %mol de Sm_2O_3 . O estudo tem como foco principal, avaliar as propriedades estruturais, térmicas, espectroscópicas e ópticas com relação à variação da concentração (9, 15, 22, 29 e 51% em mol) do dióxido de telúrio (TeO_2), uma vez que, o aumento da concentração de TeO_2 confere ao vidro menor conectividade de rede, além de diminuir a energia de fônons e a temperatura de transição vítrea (T_g) [20,25–27]. Nesse sentido, espera-se que os vidros produzidos apresentem propriedades adequadas para serem aplicados em dispositivos fotônicos.

CAPÍTULO 2. VIDROS

2.1 Breve Histórico dos Vidros

O vidro é um material muito antigo e existem controvérsias sobre a sua descoberta. É sabido que por volta de 5000 – 4000 a. C. (Idade do Bronze), o vidro foi sintetizado, acidentalmente, a partir da queima de cerâmicas ou com a fusão de peças metálicas. No entanto, para Plínio, a descoberta do vidro foi feita pelos fenícios, quando estes fizeram uma fogueira na praia usando blocos de natrão (mineral composto por $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). No dia seguinte, observaram pedaços de materiais brilhantes. Acredita-se que o calor da fogueira favoreceu a fusão do natrão com a areia da praia (rica em SiO_2 e CaO advindo das conchas) [28].

No ano de 3000 a. C., os egípcios produziram contas e adornos com uma pasta de vidro moldável, as quais eram feitas por pequenos cristais de quartzo e usados pelo Faraó.

Na Síria, em 200 a. C., artesãos desenvolveram uma técnica para a produção do vidro, a qual utilizava um tubo de ferro (100 a 150 cm de comprimento) com um orifício (1 cm de diâmetro). Esse tubo era colocado no forno com a massa fundida, assim, era possível retirar parte da massa e por meio do sopro produziam peças ocas. Foi nesse período que surgiram os moldes de madeira [28].

Os primeiros vidros incolores foram obtidos em Alexandria, por volta de 100 d. C. Na época, dispunham de fornos melhores, com isso, era possível fazer vidros mais aperfeiçoados. Os vidros coloridos foram produzidos no século XV, durante o período romano. Os romanos utilizavam o vidro como um substituinte de pedras preciosas [15].

Os séculos XVIII, XIX e XX foram marcados por grandes evoluções na fabricação e uso do vidro. Suas aplicações em utensílios domésticos, construções, equipamentos eletrônicos, dentre outras aumentaram bruscamente sua produção. Atualmente, o desenvolvimento de vidros ópticos tem tomado grandes proporções, pois estes apresentam propriedades específicas que os tornam bons materiais para o uso em dispositivos fotônicos, eletrônicos e ópticos.

2.2 Definição do Vidro

Os vidros foram estudados pela primeira vez por Michael Faraday (1830), o qual definiu vidro como “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si” [29]. No entanto, a definição de vidro não é fixa, ou seja, ela foi evoluindo no decorrer

dos anos, o que gerou várias definições para esses materiais. Abaixo são apresentadas algumas definições e seus respectivos autores [29].

- Michael Faraday (1830) definiu vidro como “mais aparentado a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”.
- Lebedev (1921) propôs a hipótese do cristalito. Ele considerava que o vidro era como um “fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos”. Essa hipótese foi descartada por meio de difração de raios-X.
- Elliot (1990) definiu vidros como “materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade)”.
- Zarzycki (1991) considerava que o vidro é um “sólido não cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea”.
- Varshneya (1994) descreveu vidro como “um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não cristalino” ou simplesmente sólido amorfo”.
- Doremus (1994) defendia a hipótese de que o vidro é “um sólido amorfo. Um material quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade nos arranjos dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vidro e amorfo”.
- Shelby (1997) definiu que o vidro é “um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e 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”.

Atualmente, a definição mais completa encontrada na literatura foi a proposta pelo comitê *U. S. National Research Council*: “O vidro, é por difração de raios-X, um material amorfo que exibe uma temperatura de transição vítrea. Esta temperatura é definida como o fenômeno pelo qual uma fase sólida exibe, devido à mudança de temperatura, uma variação repentina da derivada das propriedades termodinâmicas, tais como calor específico e coeficiente de expansão, em relação às suas respectivas fases cristalina e líquida” [30].

2.3 Formação do Vidro

2.3.1 Teorias Estruturais

Os vidros óxidos, em grande parte, são obtidos por meio do método de fusão/resfriamento. Tal método consiste na fusão da mistura de óxidos, sendo que alguns óxidos atuam como formadores de redes (os cátions parcialmente eletronegativos) e outros como modificadores (cátions com baixa eletronegatividade).

A teoria mais antiga para formação de vidros foi proposta por Goldschmidt, a qual é baseada em vidros formados por SiO_2 . Em sua teoria, ele afirmou que os vidros com fórmula R_nO_m se formavam com maior facilidade, levando em consideração a razão dos raios iônicos do cátion R e do oxigênio O (faixa entre 0,2 a 0,4). A tendência de produção de cátions circundados por quatro átomos de oxigênio em uma configuração tetraédrica era maior. Para ele, essa característica era essencial para a formação do vidro [15].

Com base na teoria de Goldschmidt, Zachariasen em 1932 [4] buscou explicações para o número de oxigênios ao redor do cátion R. Com isso, conseguiu estender a teoria para todos os vidros formados a partir de óxidos. Em seu trabalho *The atomic arrangement in glass* descreveu como os átomos se arranjam para formar o vidro [4].

Zachariasen distinguiu materiais vítreos de materiais cristalinos por meio da difração de raios-X. Os arranjos atômicos de ambos os materiais eram formados pelas mesmas forças, no entanto, os materiais vítreos não possuíam periodicidade e simetria como os materiais cristalinos (Figura 1). Nos vidros, o átomo de oxigênio deve estar ligado no máximo a dois cátions, pois uma coordenação maior impede as variações dos ângulos de ligações entre o oxigênio e o cátion. A variação dos ângulos é necessária para a formação de uma rede não cristalina [4] e essa variação é o que caracteriza o vidro como um material isotrópico.

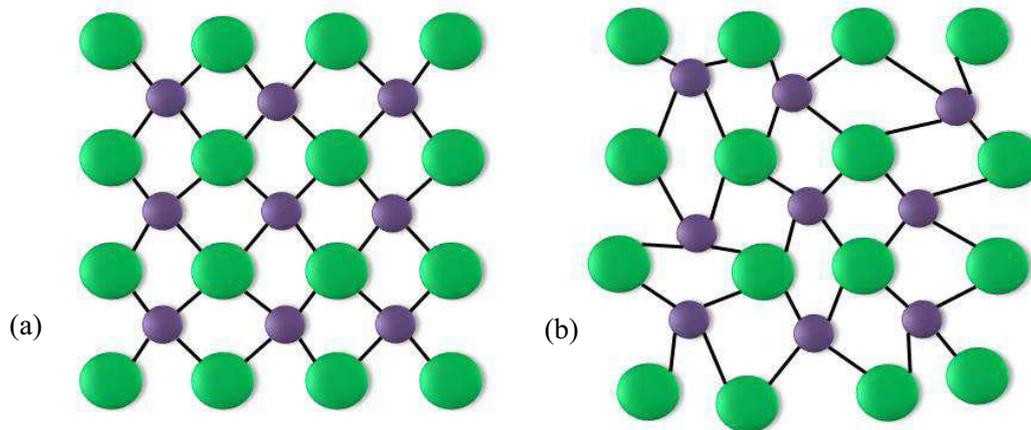


Figura 1. Estruturas cristalina (a) e amorfa (b) (Adaptado [29]).

De forma geral, para ocorrer a formação do vidro é necessário que:

- 1) A amostra contenha elevado percentual de cátions cercados por oxigênios tetraédricos ou triangulares.
- 2) Os arranjos tetraédricos e triangulares de átomos de oxigênio devem se ligar apenas aos vértices entre si.
- 3) Os átomos de oxigênio devem estar ligados em apenas dois cátions da rede e não devem formar ligações com outros cátions.

De acordo com estudos e observações feitos por Zachariasen, os componentes dos vidros podem ser classificados em formadores, modificadores, intermediários, colorantes e agentes finalizantes. Essa classificação foi dada de acordo com a função exercida na formação do material. Abaixo são apresentadas as características de cada categoria:

Para ser considerado um formador de vidro, o componente deve atender as seguintes condições:

- Nenhum oxigênio deve ligar-se a mais de dois cátions formadores da estrutura vítrea;
- Baixo número de oxigênios ligados aos cátions;
- A união dos poliedros deve ocorrer pelos vértices, e essa união deve ocorrer pelo menos em três vértices de cada poliedro.

Os formadores participam diretamente da estrutura vítrea, e alguns como SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 e GeO_2 são considerados como formadores primários devido a “auto capacidade” de formação vítrea. Alguns óxidos como Bi_2O_3 , TeO_2 , GeO_2 e Al_2O_3 são formadores, no entanto, só exercem essa função quando misturados com outros óxidos alcalinos ou alcalinos terrosos [15].

Os modificadores são aqueles que desestruturam a rede vítrea. Essa desestruturação ocorre devido aos oxigênios extras, que não participam da rede. São inseridos na rede nos pontos de junção dos tetraedros, formando assim NBOs (*non bridging oxygen*). A perda de conectividade resulta na diminuição da viscosidade e da temperatura de transição vítrea. Pode-se citar como exemplos de modificadores os óxidos Na_2O , K_2O , CaO , PbO , ZnO , BaO e Li_2O [15].

Os intermediários são materiais utilizados para reduzir a temperatura de fusão. Apesar de diminuir a temperatura de fusão do material, sua adição deve ser criteriosa, uma vez que, eles podem alterar outras propriedades, como durabilidade química, resistência à umidade, dentre outras [15].

Os componentes que determinam a coloração final do vidro são denominados colorantes e, geralmente, são formados por óxidos de metais de transição ou por terras raras.

Os componentes adicionados à composição do vidro com o objetivo de remover bolhas e/ou outros fatores estéticos são denominados agentes finalizantes. A inserção desses componentes deve causar um mínimo efeito nas propriedades finais do vidro. Sb_2O_3 , AgNO_3 , NaNO_3 , CaF_2 são exemplos de agentes finalizantes [15].

2.3.2 Teorias Cinéticas

Do ponto de vista cinético, para que haja formação do vidro, é necessário que exista uma resistência do sistema em sofrer cristalização. Assim, a formação do vidro pode ser dita como uma competição entre as velocidades de cristalização e vitrificação. Para que o material não cristalize é necessário que o resfriamento seja rápido o suficiente para que não haja cristalização.

Para uma melhor compreensão da importância da velocidade de resfriamento do material fundido, é necessário avaliar o volume específico do material (parâmetro termodinâmico) em função da temperatura (Figura 2). O volume específico diminui com a diminuição da temperatura, devido à redução de amplitude de vibração dos átomos e às mudanças na estrutura do material fundido.

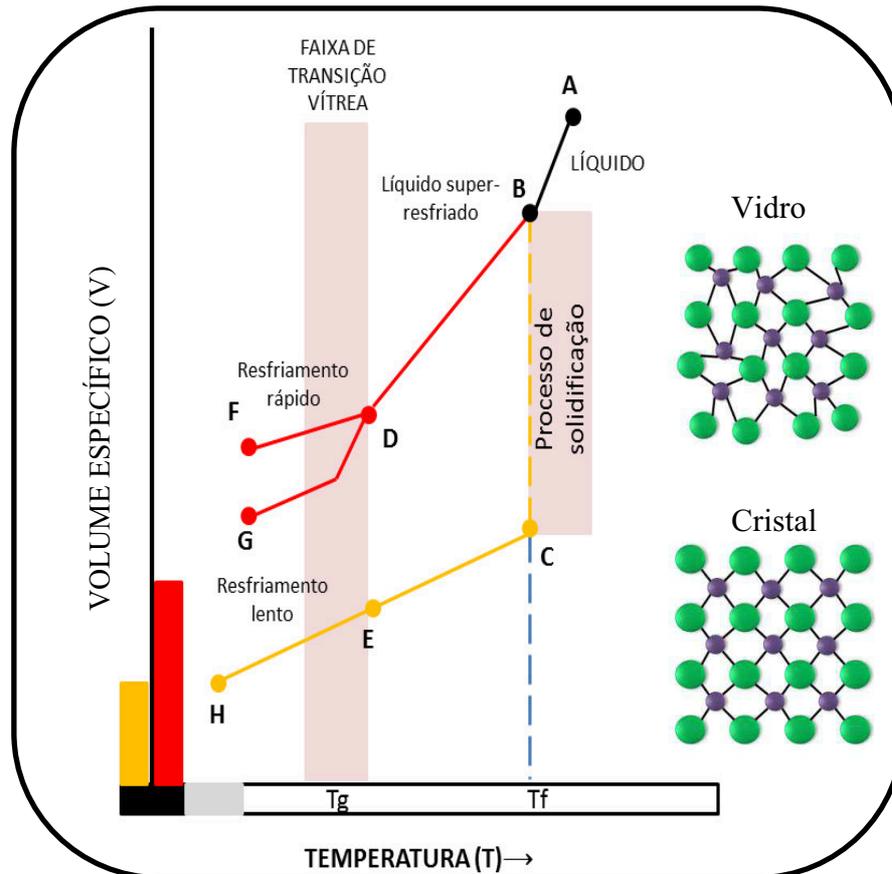


Figura 2. Processos de vitrificação e cristalização em função da temperatura (Adaptado [31]).

Durante o processo de resfriamento, o líquido fundido pode adquirir diferentes arranjos estruturais, esses arranjos dependem, diretamente, da taxa de velocidade de resfriamento. O resfriamento do líquido do ponto A para o B causa uma redução uniforme do volume específico, causado pela redução da amplitude de vibração dos átomos pelas mudanças estruturais. A partir do ponto B pode ocorrer dois processos de solidificação, como descritos abaixo:

- B – C (transição líquido-cristal): quando a taxa de resfriamento é lenta, a cristalização ocorre a partir da temperatura de fusão (T_f). Nesse ponto o volume específico do líquido sofre uma redução abrupta, como pode ser observado pela curva BC. Com a redução da temperatura o volume específico diminui linearmente até o ponto H.
- B – D (transição líquido-vidro): quando a taxa de resfriamento é rápida, a cristalização do fundido não ocorre na T_f . Na região compreendida entre os pontos B e D, o líquido é denominado de super-resfriado e à medida que a temperatura é reduzida tem-se um aumento da viscosidade do material até o ponto D, nesse ponto a viscosidade do material é de aproximadamente $10^{12} - 10^{13}$ P (poise). Ao atingir essa viscosidade o material entra

na região de transição vítrea (T_g), essa por sua vez não assume um valor fixo dependendo da taxa de resfriamento e aquecimento do material. A diferença entre os pontos D – F e D – G dependem apenas da velocidade de resfriamento.

A razão entre a temperatura de transição vítrea T_g e a temperatura de fusão (T_g/T_f) é relacionada, diretamente, com a viscosidade. A maioria dos vidros apresenta a T_g aproximadamente igual ao valor de viscosidade, ou seja, 10^{13} P (poise), estando em um estado intermediário entre os estados sólido e líquido.

CAPÍTULO 3. VIDROS ÓPTICOS

Os vidros ópticos são materiais que apresentam larga transparência óptica, são sensíveis à luz ultravioleta, conseguem transportar grandes quantidades de dados, dentre outras características [31]. Devido às propriedades específicas desses materiais, eles são utilizados em microscópios, fibras ópticas, amplificadores ópticos etc. Dentre os principais vidros ópticos, pode-se citar os silicatos, fosfatos, aluminatos e germanatos. Além dos vidros citados, outros vidros que estão sendo bastante estudados são os vidros teluretos, boratos e boroteluretos, pois apresentam forte potencial para aplicações em dispositivos fotônicos, eletrônicos e ópticos.

3.1 Vidros Boratos

Os vidros com a maior concentração de óxido de boro (B_2O_3) são denominados vidros boratos. O B_2O_3 puro pode apresentar-se em estruturas triangulares e tetragonais nos materiais cristalinos, porém em materiais vítreos ele apresenta apenas estruturas triangulares (BO_3) [32]. Essas estruturas triangulares de B – O estão ligadas a estruturas semelhantes nos três vértices, formando uma rede completamente ligada e bidimensional, a qual é denominada anel boroxol (B_2O_3) (Figura 3).

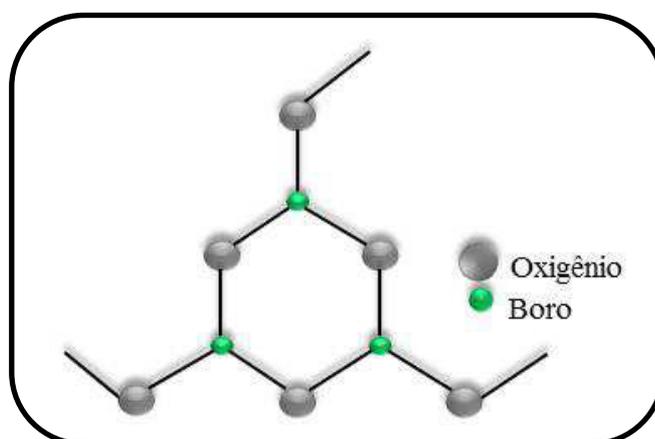


Figura 3. Estrutura vítrea do B_2O_3 - anel de boroxol (B_3O_6) (Adaptada [44]).

A adição de óxidos de metais alcalinos nos vidros boratos causa a conversão das estruturas de BO_3 em BO_4 [33]. Essa conversão aumenta a conectividade da rede, resultando no aumento da T_g e redução da dilatação térmica [31]. No entanto, a conversão dessas unidades ocorre até uma certa concentração do óxido alcalino, acima dessa concentração ocorre a conversão de BO_4 em BO_3 . Esse comportamento é denominado anomalia do boro [15,30].

Além das estruturas BO_3 e BO_4 , os vidros boratos podem apresentar diversas estruturas intermediárias como diboratos, triboratos, pentaboratos, ortoboratos, piroboratos e metaboratos (Figura 4).

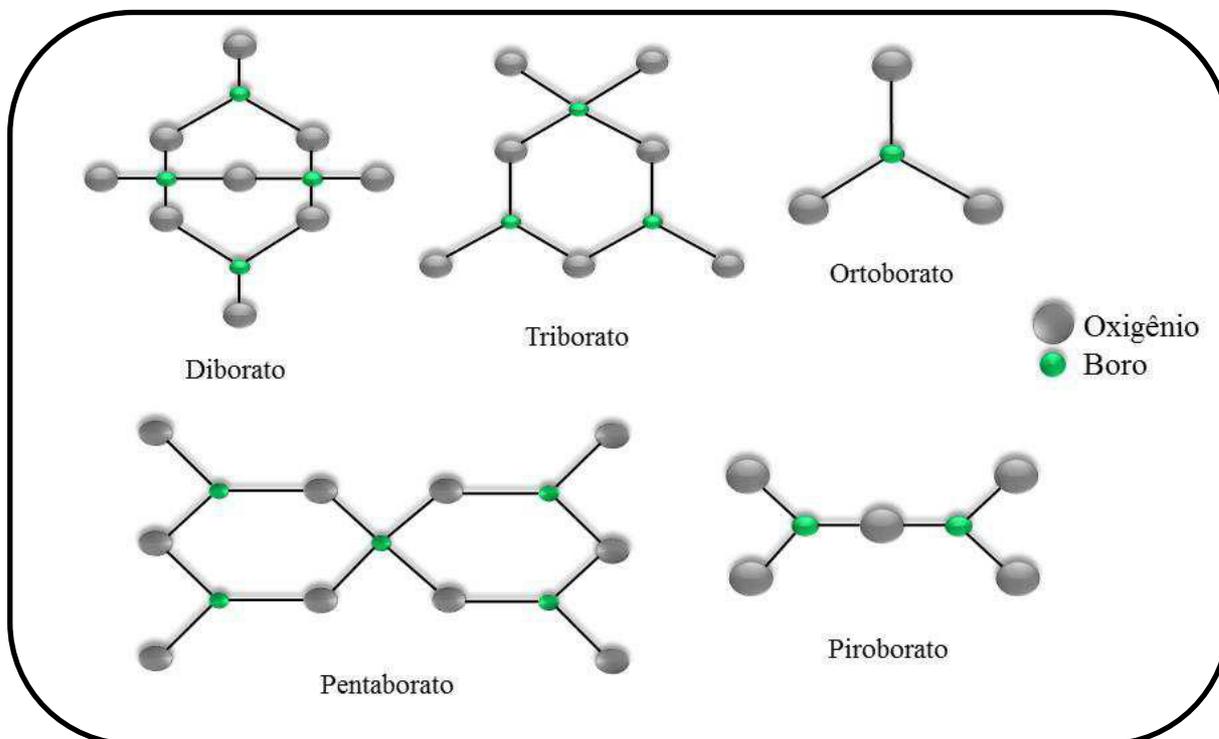


Figura 4. Estruturas do B_2O_3 . (Adaptada [31])

Os vidros boratos apresentam boa transparência na região do visível, baixo ponto de fusão, alta resistência à cristalização e boa solubilidade de íons terras raras [7,34]. No entanto, esses vidros possuem alta natureza higroscópica [9] e alta energia de fônons ($1300 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) [7]. Esses vidros são considerados boas bases vítreas para dopagem, o que os tornam bons candidatos para aplicação em materiais ópticos, eletrônicos e fotônicos.

3.2 Vidros Teluretos

Os vidros teluretos são aqueles que possuem uma maior concentração de óxido de telúrio em relação aos demais componentes. O óxido telúrico apresenta-se em três formas TeO , TeO_2 e TeO_3 . Em sistemas vítreos o óxido telúrico apresenta-se na forma de TeO_2 , uma vez que o TeO pode ser oxidado facilmente e o TeO_3 sofre decomposição em altas temperaturas [35,36].

O TeO_2 no estado amorfo possui um par de elétrons isolado na posição equatorial das unidades estruturais de TeO_4 , o que limita a formação vítrea do material [36,37]. No entanto, os vidros teluretos binários ou ternários são, relativamente, fáceis de serem preparados pela técnica de *melt-quenching*, devido ao aumento das distâncias interatômicas $\text{Te} - \text{O}$, com a

inserção de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos [35]. O aumento da distância permite uma maior mobilidade do poliedro TeO_4 , o que proporciona a vitrificação [37].

A estrutura dos vidros teluretos binários é formada por unidades de TeO_4 (bipirâmide trigonal), TeO_3 (pirâmide trigonal) e TeO_{3+1} (poliedro) [38,39]. A inserção de óxidos alcalinos modificadores causa uma mudança na rede estrutural vítrea. Essa modificação ocorre devido à presença de oxigênios não ligados (NBOs) e pode acontecer de duas formas: unidades de TeO_4 converte-se em um oxigênio não ligado e uma unidade de TeO_3 ; oxigênio ligado converte-se em dois oxigênios não ligados formando uma unidade TeO_4 ou oxigênio não ligado [14,38]. As unidades estruturais dos vidros teluretos são apresentadas na Figura 5.

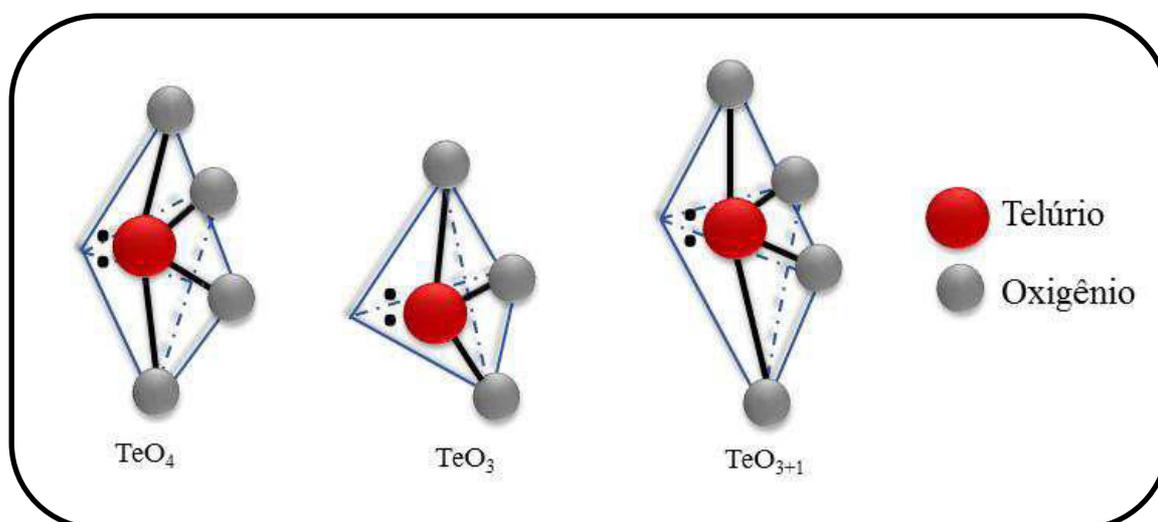


Figura 5. Estruturas do TeO_2 (Adaptada [14]).

Os vidros teluretos apresentam propriedades como baixa temperatura de transição vítrea, alto índice de refração, baixa energia de fônons, altas constantes dielétricas e boa transparência óptica nas regiões do visível e infravermelho [40,41].

3.3 Vidros Boroteluretos

Os vidros boroteluretos possuem dois formadores de rede, o TeO_2 e o B_2O_3 . A inserção do TeO_2 aos vidros boratos causa mudanças na rede vítrea do material [10,42]. Essas mudanças influenciam diretamente nas propriedades do vidro, tais como o aumento da durabilidade química, redução da energia de fônons e da temperatura de transição vítrea (T_g), aumento da estabilidade térmica, diminuição da natureza higroscópica do borato e relativa facilidade da síntese do material [10,20,43].

O primeiro vidro borotelureto foi investigado por Bürger et. al. em 1984. Em sua pesquisa, ele constatou que esses vidros apresentam alto índice de refração e que o aumento da concentração de TeO_2 era o responsável por tal característica. Além disso, constatou, o aumento da densidade e a diminuição da temperatura de transição vítrea[44].

A estrutura dos materiais vítreos sofre modificações com a inserção de outros reagentes, como óxidos, fluoretos, halogenetos. Para os vidros boroteluretos, a inserção de TeO_2 causa mudança nas unidades estruturais de BO_3 para estruturas de BO_4 . As estruturas BO_4 possuem força de ligação maior e são mais compactas que as estruturas BO_3 , o que torna a rede estrutural vítrea mais conectada. No entanto, essa conectividade é reduzida com o aumento da concentração de TeO_2 , devido ao aparecimento de oxigênios não ligados e estruturas menos conectadas como anéis tipo metaboratos, grupos piroboratos, ortoboratos, dentre outras. Além disso, essa redução pode ser associada ao fato do átomo de Te possuir raio atômico maior e as forças de ligações serem mais fracas que as do B_2O_3 [44].

Os vidros boroteluretos são considerados boas bases vítreas para inserção de íons terras raras. Diversos autores[45–48] estudaram a influência da composição desses vidros nas propriedades ópticas e espectroscópicas dos íons terras raras.

3.4 Terras Raras (TR)

Os elementos da série dos lantanídeos (números atômicos (Z) de 57 a 71) e os elementos ítrio ($Z=39$) e escândio ($Z=21$) são denominados como terras raras (TR). Os elementos TR possuem essa denominação devido à difícil forma de como são obtidos em suas formas puras, uma vez que, eles são encontrados em minerais juntamente com outros elementos [31,49,50].

Esses elementos foram descobertos em 1787 pelo mineralogista sueco Carl Axel Arrhenius. Ele descobriu um mineral silicato composto por cério e ítrio, denominado gadolinita, na localidade de Ytterby, na Suécia. No entanto, a série dos lantanídeos só foi determinada em 1913, pelo físico inglês Henry Moseley, por meio da espectroscopia de raios-X. Porém, apenas em 1950, foi possível obter esses elementos com maior grau de pureza, possibilitando assim, estudos sobre suas propriedades.

Com exceção dos elementos ítrio (Y) e escândio (Sc), os elementos TR apresentam em seus estados neutros a mesma configuração do gás nobre xenônio ($\text{Xe} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$) com dois ou mais elétrons externos ($6s^2$ ou $5d 6s^2$) e preenchimento

gradual da camada 4f [51]. O aumento do número atômico causa um aumento da carga nuclear efetiva, no entanto, não há um aumento da valência desses elementos. O aumento da carga nuclear efetiva afeta mais fortemente os elétrons do orbital f, causando a contração lantanídica. Essa contração causa uma diminuição no raio atômico devido a uma maior atração dos elétrons internos pelo núcleo, reduzindo o raio desses elementos [5,52].

Esses elementos podem apresentar-se com número de valência +2, +3 e +4, no entanto, apresentam maior estabilidade quando estão no estado de oxidação com valência +3 [53]. Por exemplo, o samário (Sm) que apresenta tanto valência +2 como +3. As configurações eletrônicas dos elementos terras raras são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Símbolo, número atômico (Z), configuração eletrônica dos elementos terras raras (lantanídeos) no estado neutro e no estado de oxidação (+3).

Elemento	Símbolo	Número atômico (Z)	Configuração eletrônica (átomo neutro)	Configuração eletrônica (TR ³⁺)
Lantânio	La	57	[Xe] 6s ² 4f ⁰ 5d ¹	[Xe] 4f ⁰
Cério	Ce	58	[Xe] 6s ² 4f ¹ 5d ¹	[Xe] 4f ¹
Praseodímio	Pr	59	[Xe] 6s ² 4f ³	[Xe] 4f ²
Neodímio	Nd	60	[Xe] 6s ² 4f ⁴	[Xe] 4f ³
Promécio	Pm	61	[Xe] 6s ² 4f ⁵	[Xe] 4f ⁴
Samário	Sm	62	[Xe] 6s ² 4f ⁶	[Xe] 4f ⁵
Európio	Eu	63	[Xe] 6s ² 4f ⁷	[Xe] 4f ⁶
Gadolínio	Gd	64	[Xe] 6s ² 4f ⁷ 5d ¹	[Xe] 4f ⁷
Térbio	Tb	65	[Xe] 6s ² 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸
Disprósio	Dy	66	[Xe] 6s ² 4f ¹⁰	[Xe] 4f ⁹
Hólmio	Ho	67	[Xe] 6s ² 4f ¹¹	[Xe] 4f ¹⁰
Érbio	Er	68	[Xe] 6s ² 4f ¹²	[Xe] 4f ¹¹
Túlio	Tm	69	[Xe] 6s ² 4f ¹³	[Xe] 4f ¹²
Itérbio	Yb	70	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴	[Xe] 4f ¹³
Lutécio	Lu	71	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	[Xe] 4f ¹⁴

A trivalência dos íons se dá a partir da remoção de dois elétrons da camada 6s e de um elétron da camada 5d ou 4f. Os elétrons da camada 4f necessitam, basicamente, da mesma quantidade de energia que a 5d para serem removidos. No entanto, os elétrons mais externos são os das camadas 6s e 5d, o que mantém os elétrons da camada 5s e 5p inalterados. Assim, as camadas 5s e 5p exercem uma forte blindagem, o que evita que íon tenha influência do meio externo [54].

Os elementos TR não apresentam muitas diferenças com relação às propriedades químicas, pois apresentam a camada externa totalmente preenchida. No entanto, o efeito de blindagem determina as propriedades físicas, como a formação de estruturas cristalinas, propriedades ópticas e magnéticas[50].

Os íons TR podem ter como matriz hospedeira para dopagem tanto materiais cristalinos quanto amorfos. Os espectros de emissão e absorção desses íons apresentam diferenças nas bandas dependendo da estrutura da matriz. Para materiais vítreos as bandas são mais largas, pois cada íon sente a perturbação de campo da vizinhança diferente um do outro[9] e em materiais cristalinos são bandas mais estreitas.

Os TR têm inúmeras aplicações na indústria, entre elas metalurgia, catalisadores, energia nuclear, refrigeradores e dispositivos fotônicos. As matrizes vítreas dopadas com íons TR são facilmente produzidas em diferentes tamanhos e formas, além de possuírem boa transparência óptica e grande faixa espectral. Assim, esses vidros são promissores para a aplicação em dispositivos ópticos, eletrônicos e fotônicos.

3.5 Samário (Sm^{3+})

O samário foi descoberto em 1853, pelo químico sueco Jean Charles Galissard de Marignacy, no entanto, só foi extraído pela primeira vez em 1879, pelo químico francês Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran. O samário foi extraído do minério samaria, o qual possuía além do samário, gadolínio e o európio [53]. Atualmente, os minérios dos quais o samário é extraído são a monazita, bastnasita, cerita, gadolinita e samarskita, e possuem, aproximadamente, 2% de Sm_2O_3 . O samário apresenta 7 isótopos naturais distribuídos de acordo com o percentual apresentado: samário -144 (3,1%), samário -147 (15%), samário -148 (11%), samário -149 (14%), samário -150 (7,4%), samário -152 (27%) e samário -154 (23%). Dentre eles, o Sm-147, Sm-148 e Sm-149 são radioativos e apresentam tempo de meia-vida longo.

O samário é um lantanídeo com símbolo atômico Sm, número atômico 62 ($[\text{Xe}] 6s^2 4f^6$), massa atômica 150,36 g/mol, ponto de fusão 1.074°C e ponto de ebulição 1.803°C . Em temperatura ambiente, ele apresenta um aspecto prateado e é considerado estável em ar. Semelhantes aos outros elementos TR, o Sm possui raio atômico médio de 10^{-10}m e pode apresentar-se nos estados de oxidação +2 e +3, sendo que o íon trivalente é mais estável.

O íon Sm^{3+} apresenta vários níveis de absorção, os quais são classificados em dois grupos: um grupo formado pelas transições próximas à região do infravermelho próximo e o outro pelas transições na região do visível e do ultravioleta [55]. A absorção mais intensa do Sm^{3+} ocorre em $\sim 400 \text{nm}$ (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$). O íon trivalente apresenta quatro níveis de emissão ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ (564 nm), ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ (600 nm), ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ (646 nm) e ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ (707 nm) [13,18,21,56,57]. As bandas de emissão ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ e ${}^6\text{H}_{7/2}$ apresentam contribuições de dipolo elétrico e magnético, já as bandas ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ e ${}^6\text{H}_{11/2}$ possuem contribuições, exclusivamente, de dipolo elétrico [13,56,58,59]. A emissão mais intensa ocorre em aproximadamente 600 nm, correspondente à transição do nível ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$. Essa transição é responsável pela coloração laranja-avermelhada predominante do íon [17–21]. A Tabela 2 apresenta dados sobre as quatro emissões do íon Sm^{3+} .

Tabela 2. Níveis de emissão do íon Sm^{3+} e suas respectivas energias, comprimentos de onda de emissão e cores.

Níveis de emissão	Energia (cm^{-1}) [60]	Comprimento de Onda (nm)	Cor correspondente
${}^6\text{H}_{5/2}$	0	564	Amarelo
${}^6\text{H}_{7/2}$	1099	600	Laranja-avermelhado
${}^6\text{H}_{9/2}$	2266	646	Vermelho
${}^6\text{H}_{11/2}$	3689	707	Vermelho escuro

Como pode ser observado no diagrama de energia do Sm^{3+} (Figura 6), o íon sofre pouca influência na intensidade de luminescência quando inserido em base vítrea ou cristalina, devido à larga diferença de energia ($\sim 7000 \text{cm}^{-1}$) entre o estado excitado (${}^4\text{G}_{5/2}$) e o estado fundamental mais próximo (${}^6\text{F}_{11/2}$) [18,59,61,62].

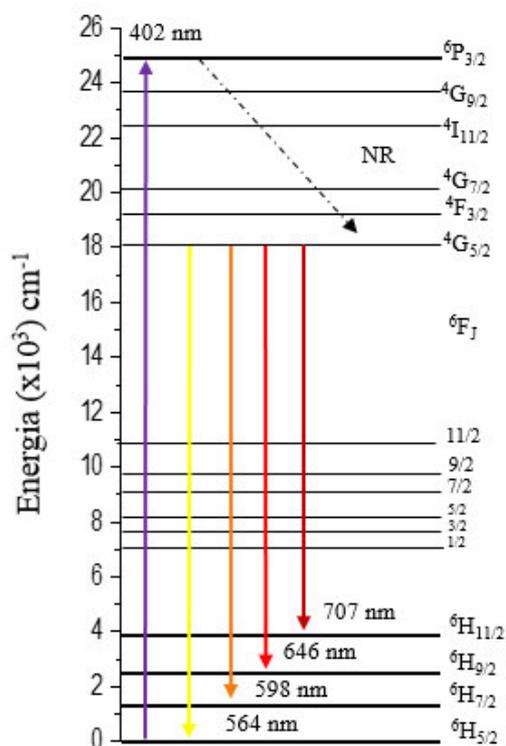


Figura 6. Diagrama dos níveis de energia do Sm³⁺ (Adaptado [18]).

Os materiais vítreos dopados com Sm³⁺ têm sido bastante investigados, devido às suas características, como alta intensidade de fluorescência, grande seção de choque de emissão estimulada e vários níveis de emissão na região do visível. Com isso, esses materiais luminescentes são fortes candidatos para aplicações em lasers de estado sólido, diodos emissores de luz (LEDs), displays coloridos, dentre outros [63,64].

CAPÍTULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação das Amostras

A preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF), localizado na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais, da Universidade Federal do Maranhão – *campus* Avançado em Imperatriz.

Para a síntese da série de cinco amostras utilizou-se os seguintes reagentes (marca SIGMA-ALDRICH, com pureza entre 98 e 99,9%): dióxido de telúrio (TeO_2), trióxido de boro (B_2O_3), carbonato de cálcio (CaCO_3) utilizado para obtenção do óxido de cálcio (CaO), fluoreto de cálcio (CaF_2) e trióxido de samário (Sm_2O_3). A massa dos reagentes foi medida em uma balança analítica modelo AUW220D da SHIMADZU, com precisão $\pm 0,01$ mg de acordo com a composição apresentada na tabela 3.

Tabela 3. Código das amostras e composições das amostras CaB_xTeSm em percentual molar (%mol) e em massa (%massa).

Código da amostra	CaO		B ₂ O ₃		CaF ₂		TeO ₂		Sm ₂ O ₃	
	%massa	%mol	%massa	%mol	%massa	%mol	%massa	%mol	%massa	%mol
CaB9TeSm	21,6	28,8	47,5	52,2	10	9,5	20	9,3	1,2	0,25
CaB15TeSm	17,7	25,3	41,6	49,2	10	10,2	30	15	1,1	0,25
CaB22TeSm	13,7	21,3	35,7	45,7	10	11,1	40	21,6	1,0	0,25
CaB29TeSm	9,8	16,5	29,8	41,6	10	12,1	50	29,5	0,9	0,25
CaB51TeSm	1,9	3,9	17,9	30,5	10	14,8	70	50,6	0,7	0,25

Inicialmente, pesou-se o carbonato de cálcio (CaCO_3) e fez-se a degaseificação (900 °C), no qual há a liberação do gás carbônico (CO_2) e obtenção do óxido de cálcio (CaO). Após a degaseificação, misturou-se os demais reagentes com suas respectivas massas num cadinho de platina. Em seguida colocou-se o cadinho em um forno de atmosfera a ar, modelo LF0061401, marca JUNG, para a fusão da mistura. Após atingir a temperatura de fusão, o material permanece por 2 horas nessa temperatura, para homogeneização e retirada de bolhas. Em seguida, o material foi vertido em um molde de aço inoxidável, o qual estava com temperatura abaixo da T_g da mistura fundida, causando um choque térmico na amostra, impedindo que seus átomos se rearranjassem de forma ordenada.

Por fim, colocou-se o material vítreo em um segundo forno para o tratamento térmico, o qual tem como função eliminar possíveis tensões mecânicas causadas pelo choque térmico. A figura 7 mostra as amostras CaB_xTeSm sintetizadas.

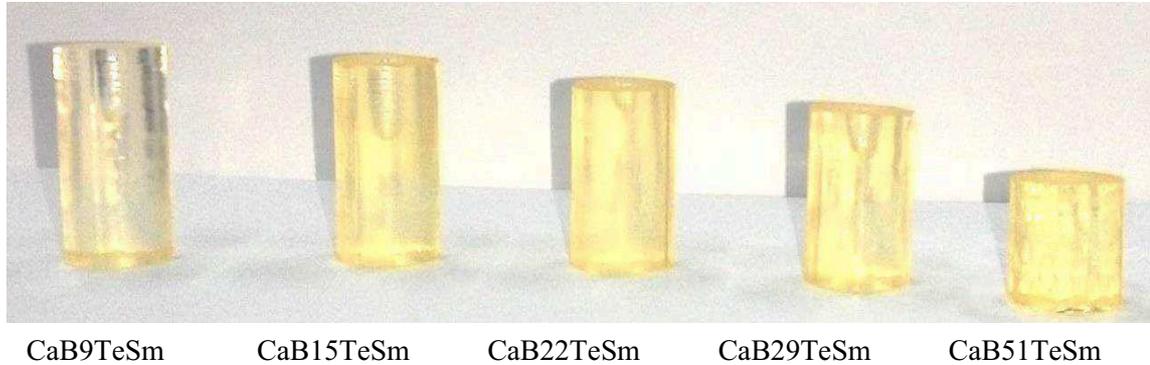


Figura 7. Foto das amostras CaB_xTeSm em *bulk*.

O processo (*melt-quenching*) de síntese da série de amostras foi o mesmo para todas, variando apenas as temperaturas de fusão e de tratamento térmico, uma vez que o aumento da concentração do TeO_2 diminui a T_g e temperatura de fusão [16]. A Tabela 4 apresenta as temperaturas de fusão e de tratamento térmico da série de amostras.

Tabela 4. Temperaturas de fusão e tratamento térmico das amostras CaB_xTeSm .

Amostras CaB_xTeSm	Fusão (°C)	Tratamento Térmico (°C)
CaB9TeSm	1050	550
CaB15TeSm	1050	500
CaB22TeSm	1000	500
CaB29TeSm	950	450
CaB51TeSm	800	350

4.2 Técnicas de Caracterização

As amostras foram caracterizadas quanto às suas propriedades estruturais, térmicas, espectroscópicas e ópticas. As caracterizações realizadas foram: densidade volumétrica, difração de raios-X, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise térmica diferencial (DTA), calor específico, índice de refração, espectroscopia de absorção óptica, fotoluminescência em temperatura ambiente e em função da temperatura e tempo de vida radiativo. As caracterizações foram realizadas na Universidade

Federal do Maranhão, exceto o FTIR, que foi realizada na Universidade Estadual de Maringá. Para as caracterizações ópticas e espectroscópicas, as amostras foram cortadas em fatias e polidas opticamente (Figura 8).



Figura 8. Foto das amostras CaB_xTeSm polidas para medidas ópticas.

Análises Estruturais

4.2.1 Densidade Volumétrica

A medida de densidade é comumente utilizada, para estudar possíveis mudanças de estrutura devido à variação de composição das amostras. A densidade de um material pode ser modificada devido aos espaços intersticiais, mudança de configuração estrutural, número de coordenação, dentre outros [65].

A densidade volumétrica relaciona a razão entre a massa e o volume da amostra. Nos materiais vítreos, a densidade pode indicar a forma de compactação estrutural. Além disso, a densidade é necessária para calcular outras propriedades como volume molar, refração molar, condutividade térmica etc.

As medidas de densidade das amostras foram realizadas pelo método baseado no Princípio de Arquimedes. Esse método consiste em medir a massa da amostra em ar e imersa em um líquido de densidade conhecida. Para as amostras em questão, o líquido utilizado foi água destilada. O cálculo da densidade é feito a partir da seguinte equação:

$$\rho_{\text{CaB}_x\text{TeSm}} = \frac{P_{\text{ar}}}{P_{\text{ar}} - P_{\text{água}}} \times \rho_{\text{água}} \quad (1)$$

em que, P_{ar} e $P_{\text{água}}$ são as massas da amostra medida em ar e imersa na água, respectivamente e $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água. O valor de $\rho_{\text{água}} = 0,99707 \text{ g/cm}^3$ é referente à temperatura da água em $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura foi a mesma para as três medidas. As massas das amostras foram

medidas utilizando uma balança modelo AUW220D, marca SHIMADZU com precisão de $\pm 0,01$ mg.

A partir dos valores da medida de densidade foram calculados os valores de volume molar (V_m) da série de amostras. O volume molar foi calculado pela seguinte equação:

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{\sum x_i M_i}{\rho} \quad (2)$$

em que, M é a massa molecular média do vidro, x_i é a fração molar de cada componente, M_i é a massa molar de cada componente e ρ é a densidade medida do vidro.

Além disso, com base nos valores de densidade foram calculados os números de íons por centímetro cúbico (N) e a partir do N foram calculadas as distâncias interiônicas entre os íons Sm^{3+} . A distância interiônica é calculada de acordo com a seguinte equação [66]:

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

4.2.2 Difração de Raios-X

A difratometria de raios-X é utilizada para caracterizar o material quanto à sua estrutura a longo alcance. Para os materiais vítreos, essa técnica é utilizada para comprovar o caráter amorfo do material e verificar se há a presença de cristalitos no material.

As medidas de análise estrutural por difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Raios-X (LDR), coordenado pelo Professor Dr. Adenilson Oliveira dos Santos. Para tal foi utilizado um difratômetro modelo Miniflex II, marca RIGAKU, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406$ Å), monocromador de grafite pirolítico e geometria de reflexão, modo $\theta - 2\theta$. As medidas foram realizadas utilizando um passo de $0,04^\circ$ em 2 s, com varredura de 2 a 80° (2θ).

4.2.3 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Raman (LER), coordenado pelo professor Dr. Pedro Freitas Façanha Filho, localizado na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Maranhão, *campus* Imperatriz. O equipamento utilizado foi um espectrômetro modelo TRIVISTA 557, marca Princeton Instruments, com detecção via CCD e fonte de excitação de

HeNe de comprimento de onda de 632,8 nm e potência de 75 mW. Os espectros Raman foram obtidos utilizando como parâmetros 4 acumulações por 60 s em um intervalo de 200 a 2000 cm^{-1} . No apêndice A desta dissertação estão descritos os tipos de espalhamentos Raman.

4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi utilizada para determinação complementar dos grupos estruturais dos vidros CaB_xTeSm . A partir dos dados de FTIR pode-se determinar a energia de fônons do material, a qual é determinada pelo ponto de maior absorção no espectro [21].

As medidas de espectroscopia FTIR foram realizadas no Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP), da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Para tal, foi utilizado um espectrofotômetro modelo vertex 70 V, marca BRUKER, com uma resolução de 4 cm^{-1} , por meio da técnica de transmitância óptica. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} e as amostras foram diluídas em pastilhas de brometo de potássio (KBr), em concentração de 1%.

Análises Térmicas

4.2.5 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Por meio da análise térmica diferencial (DTA) é possível determinar importantes temperaturas como a de início de cristalização (T_x), de transição vítrea (T_g), de fusão (T_f) e temperatura do pico de cristalização (T_p). Além disso, a partir das temperaturas de início de cristalização e de transição vítrea pode-se determinar a estabilidade térmica do material (ΔT), importante para determinar a temperatura de trabalho (*working temperature*), essencial para a fabricação de fibras ópticas, por exemplo.

A temperatura de transição vítrea é uma temperatura característica dos materiais amorfos. Segundo Wadawska [67], os materiais amorfos apresentam uma relaxação das estruturas durante o aquecimento devido ao efeito da transição vítrea. Além disso, na T_g o material apresenta uma viscosidade de aproximadamente 10^{13} P e as ligações interatômicas são enfraquecidas.

As medidas de DTA foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas (LAT), coordenado pelo professor Dr. Paulo Roberto da Silva Ribeiro. As amostras vítreas foram trituradas em um almofariz de ágata a fim de se obter um pó fino, e colocadas em um microcadinho de platina. A massa das amostras utilizada foi de aproximadamente 40 mg. As medidas foram realizadas em um equipamento TG/DTA modelo DTG/60, marca SHIMADZU, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em um intervalo de temperatura de 20 a 900 °C.

Os valores de T_g e T_x das amostras CaB_xTeSm foram determinados pela extrapolação das curvas como é apresentado na figura 9.

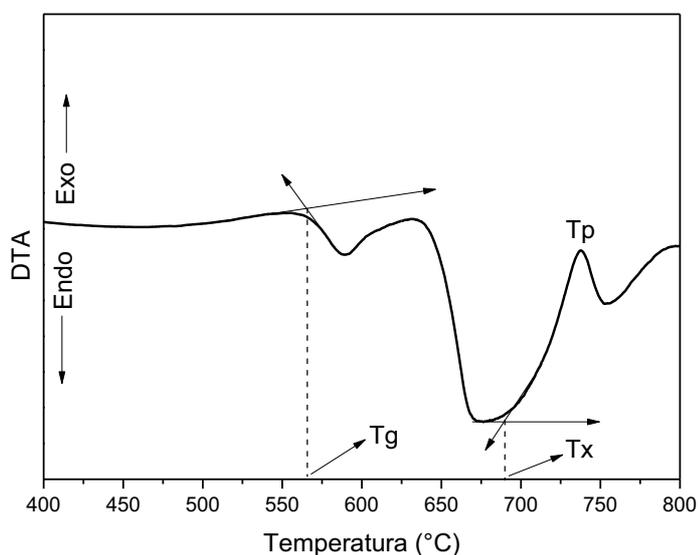


Figura 9. Figura representativa da DTA da amostra $CaB_{15}TeSm$ mostrando os valores de T_g , T_x e T_p .

Na T_g as ligações interatômicas ficam enfraquecidas, sendo bastante útil para estudar mudanças na conectividade da rede, o que causa uma diminuição na conectividade de rede. A tendência de formação vítrea é estabelecida pela estabilidade térmica (ΔT), a qual corresponde à diferença entre a T_g e a T_x [68].

4.2.6 Calor Específico

O calor específico de um material é definido como a quantidade de calor necessária para variar em uma unidade de temperatura uma unidade de massa do mesmo [28,31]. O calor específico de uma substância pode ser determinado por diferentes métodos, dentre eles pode-se citar o adiabático, no qual não há troca de calor entre a vizinhança e o reservatório térmico, AC

em que há troca de calor entre o reservatório térmico e a vizinhança e o de relaxação térmica, no qual ocorre a variação da temperatura na amostra após um pulso de calor [69].

Para as medidas de calor específico das amostras CaBxTeSm , foi utilizado um calorímetro baseado no método de relaxação térmica, a qual é definida como um método que analisa a variação da temperatura na amostra, em função do tempo, após um pulso de calor no substrato, em que fica a amostra [70].

Para a realização das medidas, as amostras foram cortadas com espessuras de aproximadamente 1 mm e massa de ~40 mg. A análise foi realizada em temperatura ambiente (300 K), utilizando um calorímetro construído pelos professores Dr. Alysson Steimacher e Dr. Marcio José Barboza. Na figura 10 é apresentado a montagem experimental utilizada para as medidas de calor específico. Vale ressaltar que os valores obtidos para o calor específico foram calculados por uma média de 8 curvas para cada medida, e em triplicata, com intuito de reduzir o erro. Os detalhes da montagem e teoria utilizados estão descritas no apêndice B desta dissertação.

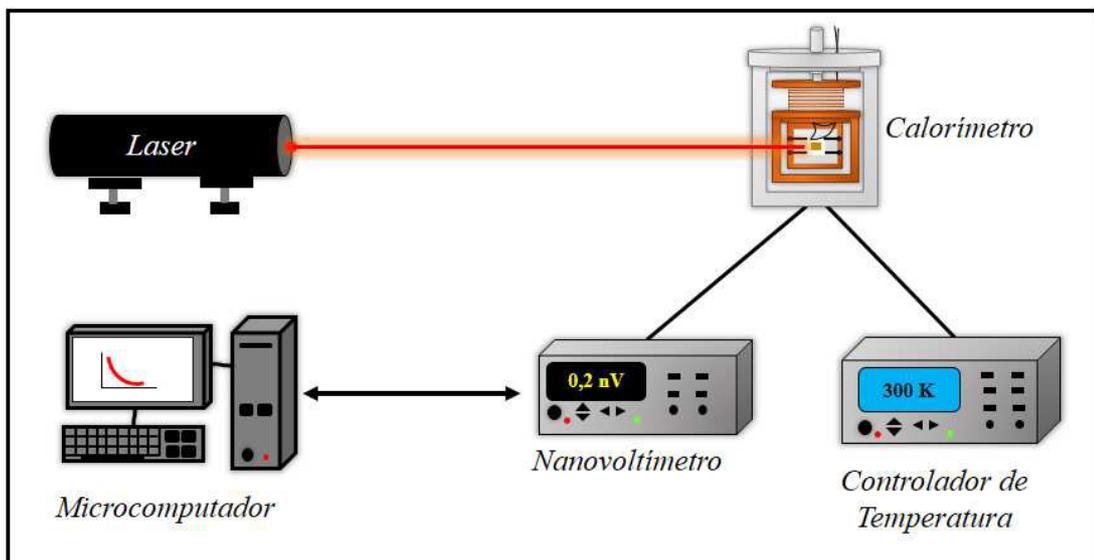


Figura 10. Esquema da montagem para as medidas de calor específico [28].

Análises Ópticas e Espectroscópicas

4.2.7 Índice de Refração

O índice de refração é um importante parâmetro para classificar propriedades ópticas dos vidros [15]. Ele é expresso pela razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz em um meio. Ele depende da maneira como a luz interage com a matéria, assim características como raio e camada dos átomos e campo elétrico influenciam, diretamente, no índice de refração. Para os vidros, o índice de refração pode ser analisado de acordo com a densidade do material e da polarizabilidade eletrônica.

As medidas foram realizadas utilizando um laser de He-Ne não polarizado marca THORLABS, de comprimento de onda de 632,8 nm e potência de 2 mW, um polarizador, uma mesa giratória com escala de 1° para o monitoramento dos ângulos de reflexão, um detector fotodiodo e um microvoltímetro modelo 2100, marca KEITHLEY. A montagem experimental para as medidas de do índice de refração das amostras está apresentada na Figura 11. Mais detalhes sobre a técnica utilizada estão detalhados no apêndice C desta dissertação.

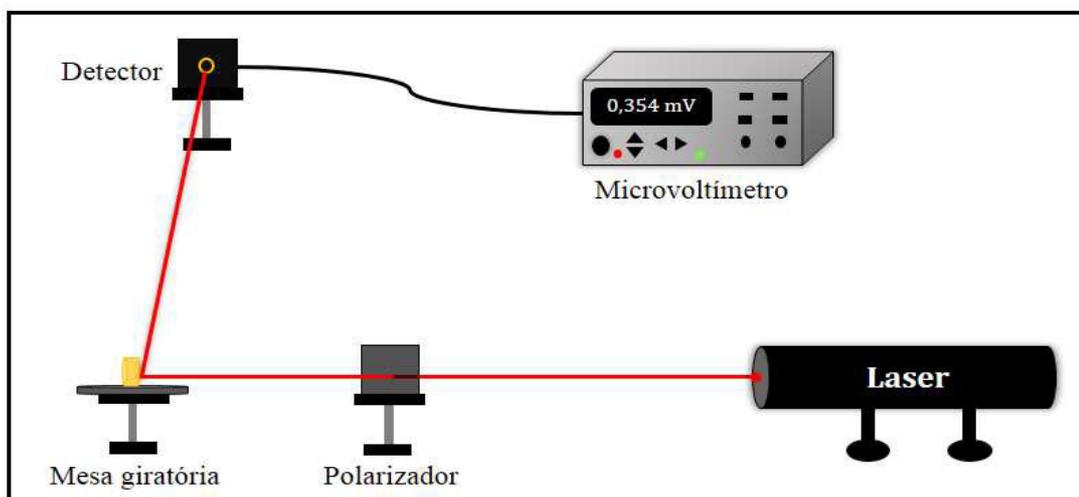


Figura 11. Esquema da montagem utilizada para o medir o índice de refração das amostras CaBxTeSm .

A polarizabilidade eletrônica é definida como a habilidade com que os elétrons são deslocados com a aplicação de um campo elétrico (E). Assim, esse parâmetro mede a capacidade de distorção da nuvem eletrônica. A polarizabilidade eletrônica das amostras CaBxTeSm , foi calculada utilizando a relação de Clausius -Mossoti [71].

$$\alpha_m = \frac{3R_m}{4\pi N_A} \quad (4)$$

em que N_A é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ mols.) e R_m é definida como refratividade molar, a qual é calculada de acordo com a equação de Lorentz-Lorenz [72,73]

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \left(\frac{M}{\rho}\right) = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)} \cdot V_m \quad (5)$$

em que R_m é definida como refratividade molar e depende do índice de refração (n) e do volume molar (V_m).

4.2.7 Espectroscopia de Absorção Óptica

A intensidade de radiação absorvida depende, diretamente, dos elementos constituintes do meio e do comprimento da trajetória da radiação nesse meio.

De acordo com teoria quântica, os níveis de energia dos átomos neutros são quantizados, assim para que ocorra o salto quântico dos elétrons entre os níveis fundamental e excitado é necessário uma energia mínima. Essa energia é descrita de acordo com a equação abaixo:

$$E = \frac{h c}{\lambda} \quad (6)$$

em que, h é a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo e λ comprimento de onda.

Os espectros de absorção óptica obtidos relacionam absorbância (A) com o comprimento de onda (λ). A absorbância é expressa como:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \alpha l \quad (7)$$

em que T é definida como transmitância e esta é expressa por ($T = \frac{I}{I_0}$, na qual I_0 é o feixe incidente e I é o feixe transmitido), α é o coeficiente de absorção óptico e l é espessura da amostra.

A Lei de Lambert-Beer (equação 8) descreve intensidade do feixe ao atravessar um material [74].

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (8)$$

na qual, α é o coeficiente de absorção e l é a espessura da amostra. O coeficiente de absorção óptico das amostras CaB_xTeSm foi calculado de acordo com a equação 9:

$$\alpha = 2,303 \cdot \frac{A}{l} \quad (9)$$

As medidas de absorção óptica foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica II (LEOF II), coordenado pelo Professor Dr. Alysson Steimacher. Os espectros de absorção óptica foram obtidos utilizando um espectrofotômetro modelo UV-3600, marca SHIMADZU, em um intervalo de comprimento de onda de 300 a 3300 nm. As medidas foram realizadas com as amostras fatiadas e polidas opticamente. Além disso, cada espectro foi dividido pela espessura da respectiva amostra para obtenção dos espectros de coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda (λ).

O *band gap* óptico é definido como a diferença de energia entre o topo banda de valência e o primeiro nível da banda de condução dos materiais semicondutores e isolantes [8]. Para os vidros estudados o *band gap* óptico foi calculado por meio dos espectros de coeficientes de absorção óptico. A energia de *band gap* óptico (E_{opt}) foi calculado de acordo com a equação 10 [75]:

$$\alpha (h\nu) \propto (h\nu - E_{opt})^m \quad (10)$$

em que α é o coeficiente de absorção óptico, $h\nu$ é a energia do fóton e m é o parâmetro dependente das características ópticas de cada material. Os valores de m são definidos para transições permitidas e proibidas. Para as transições permitidas, m pode ser $m = 1/2$ para transições diretas e $m = 2$ para transições indiretas [59,76]. Para as transições proibidas, m pode ser $m = 3/2$ para diretas e $m = 3$ para indiretas [77]. O melhor *plot* para os vidros CaB_xTeSm foi encontrado utilizando o parâmetro $m = 2$.

A E_{opt} para os vidros CaBTe dopados com Sm_2O_3 foi determinada pelo método de Tauc e Ment [75,78], no qual são extrapoladas semi-retas tangentes à borda da curva até $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ como é apresentado na Figura 12.

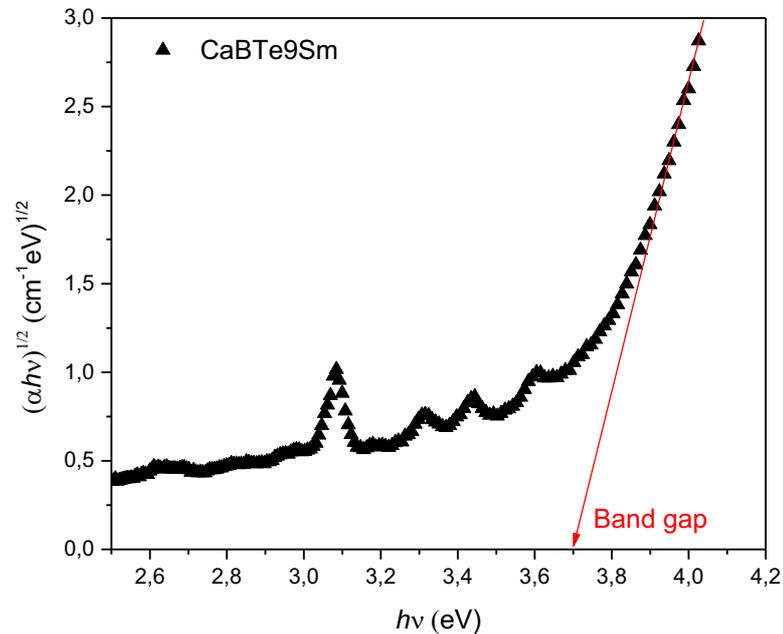


Figura 12. Determinação da energia de *gap* óptico para amostra CaB9TeSm.

4.2.8 Fotoluminescência e Cromaticidade

A fotoluminescência dos materiais é determinada a partir da excitação dos elétrons por meio de um feixe de luz incidente. A energia absorvida por esse material excita os elétrons fazendo com que saltem para níveis eletrônicos de maior energia. Com um determinado tempo, essa energia é liberada radiativamente em forma de radiação eletromagnética e o elétron retorna ao estado fundamental. Com base no espectro de absorção do material é possível determinar o comprimento de onda em que a amostra deve ser excitada.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica I (LEOF I). Para a realização das medidas foram usados um laser de diodo, com comprimento de onda de 405 nm e potência nominal de 100 mW e um espectrômetro portátil de alta resolução, com aquisição via fibra óptica modelo USB 2000 + XR1-ES, marca Ocean Optics. A Figura 13 apresenta a montagem experimental utilizada para medir a fotoluminescência das amostras.

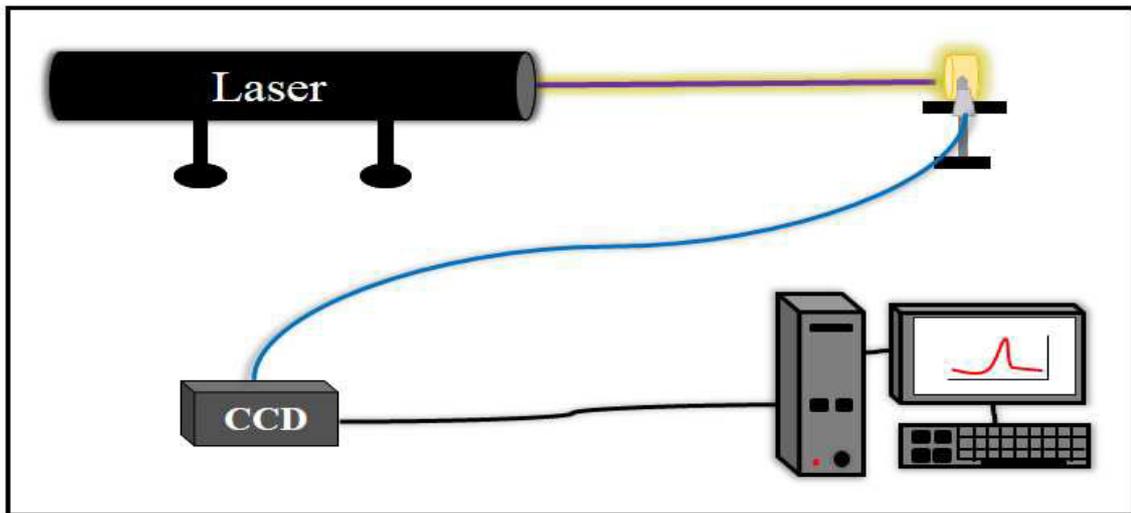


Figura 13. Esquema da montagem utilizada para medir a fotoluminescência das amostras CaBxTeSm .

A cromaticidade das amostras vítreas foi calculada por meio do diagrama CIE proposto pela Comissão Internationale del'Éclairage (CIE) em 1931(Figura 14).

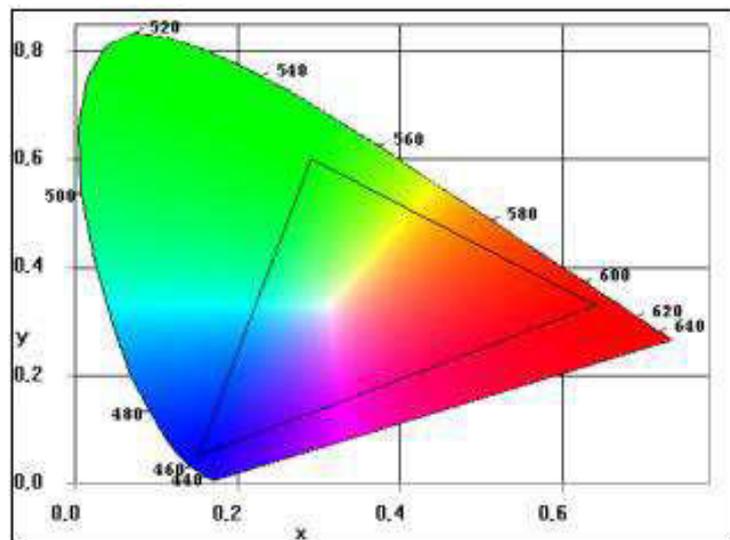


Figura 14. Diagrama de cromaticidade Comissão Internationale del'Éclairage (CIE) em 1931[79].

O diagrama é obtido por meio de três variáveis X, Y e Z, sendo que:

- Y é denominado luminância e determina a eficácia luminosa espectral. Está associado à percepção de claro/escuro.
- X e Z estão associados à cromaticidade (matriz e saturação).

As cores espectrais puras encontram-se no contorno curvo do diagrama e as cores obtidas por combinações lineares a partir das cores espectrais puras encontram-se na área interna. O triângulo dentro do diagrama é denominado *gamut* e seus vértices são situados nas cores azul, vermelho e verde.

As coordenadas de cromaticidade (x, y e z) são dadas a partir dos valores de triestímulos das cores vermelho (X), verde (Y) e azul (Z) [59,80]:

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

A cor da luz emitida é especificada pelo par ordenado (x, y). A variável z não é utilizada, uma vez que ela pode ser determinada pelos valores encontrados para x e y, assim ela não fornece novas informações [79,80]. O par ordenado (x, y) é encontrado a partir dos dados de luminescência e das funções citadas. Com isso é possível investigar sobre a influência da composição do vidro e possíveis alterações na cor emitida.

4.2.9 Fotoluminescência em Função da Temperatura

As medidas de luminescência em função da temperatura foram realizadas no LEOF I. O aparato experimental utilizado foi o mesmo para as medidas em temperatura ambiente, além de um de um forno resistivo e um controlador de temperatura modelo 336, marca Lakeshore. A temperatura variou de 300 a 480 K com rampa de aquecimento de 2K/min. Os dados de intensidade luminescente foram coletados a cada 30 K com tempo de integração de 25 ms pelo programa *SpectraSuite*. A figura 15 apresenta a montagem utilizada para as medidas de luminescência em função da temperatura.

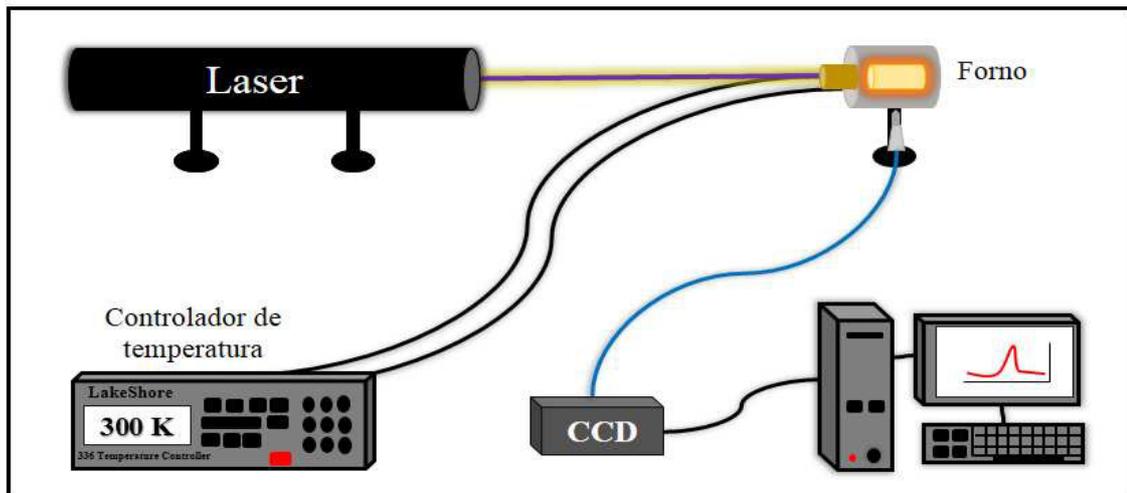


Figura 15. Esquema da montagem utilizada para medir a fotoluminescência em função da temperatura das amostras CaB_xTeSm .

4.2.11 Tempo de Vida

As medidas de tempo de vida para as amostras CaB_xTeSm foram realizadas utilizando um laser de diodo, com comprimento de onda de 405 nm e potência nominal de 100 mW, o qual passa por um modulador mecânico, marca Thorlabs, duas lentes convergentes, um monocromador modelo 130 1/8 m, marca Oriel Cornerstone e um osciloscópio modelo TDS 1012-EDU, marca Tektronix. O feixe laser incidido na amostra passa pelo modulador mecânico, com a finalidade de modular o feixe incidido na amostra. As frequências do modulador foram ajustadas de acordo com a intensidade do sinal de cada amostra, variando de 53 a 63 Hz. A intensidade de luminescência das amostras foi captada por um detector de fotodiodo acoplado na saída do monocromador, e o sinal do detector foi enviado para o osciloscópio. Na Figura 16 está representada a montagem experimental para obtenção dos dados de tempo de vida.

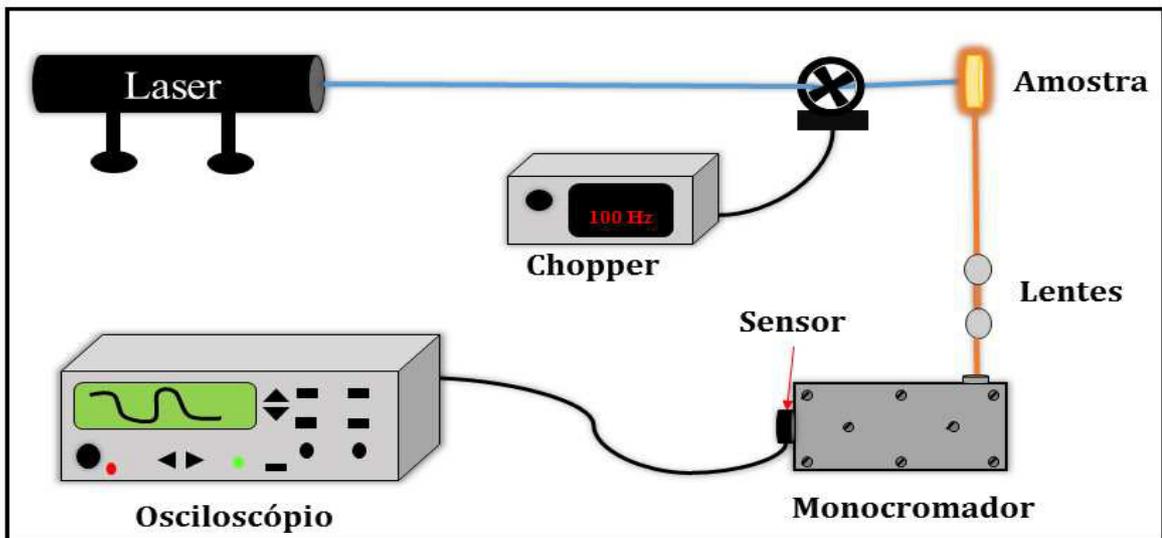


Figura 16. Esquema da montagem utilizada para medir o tempo de vida das amostras CaB_xTeSm .

As medidas de tempo de vida de emissão foram realizadas para a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ com comprimento de ~ 600 nm. Para o ajuste dos dados, foi utilizada uma função exponencial, como mostra a figura 17.

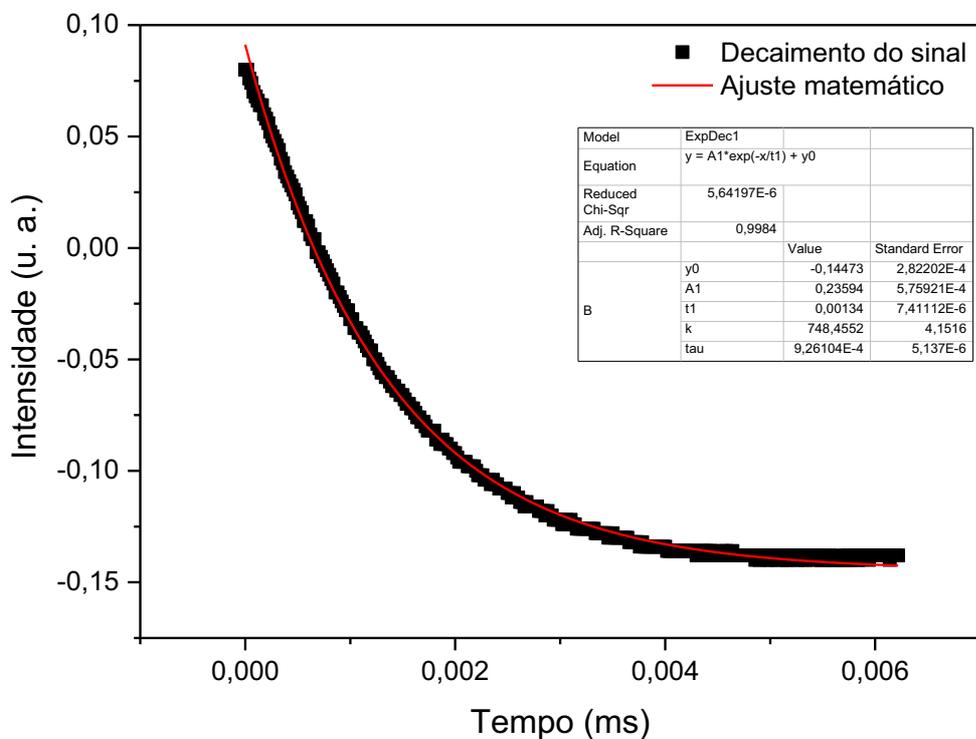


Figura 17. Ajuste exponencial utilizado para o tempo de vida da amostra $\text{CaB}_{22}\text{TeSm}$

CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises Estruturais

5.1.1 Difração de Raios-X

A figura 18 apresenta os difratogramas das amostras CaB_xTeSm . Os resultados apresentam um padrão de bandas centradas em $2\theta \cong 28^\circ$ e $2\theta \cong 47^\circ$. As bandas largas são características de materiais com desordem estrutural atômica, o que comprova que o material produzido é amorfo [81].

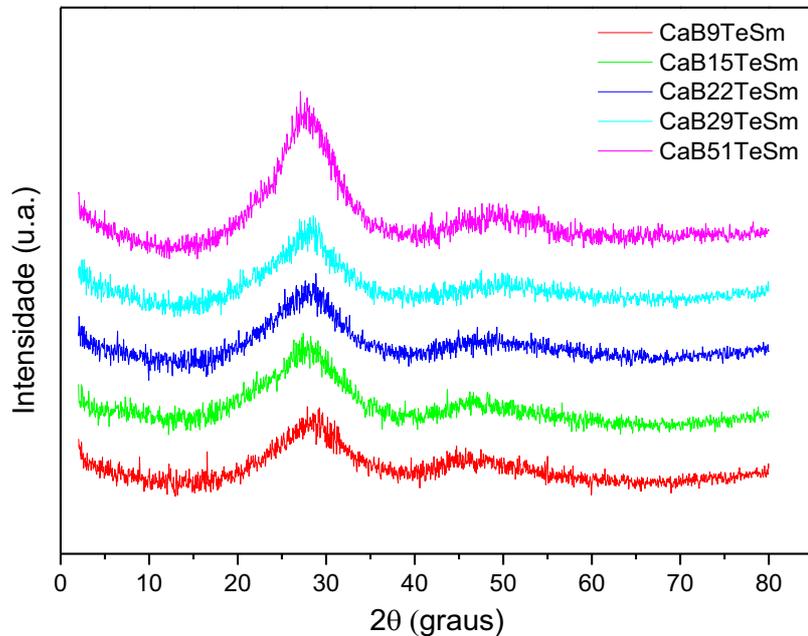


Figura 18. Difratogramas de raios-X dos vidros CaB_xTeSm .

As bandas centradas em $2\theta \cong 28^\circ$ e $2\theta \cong 47^\circ$ são bandas características dos vidros boratos [82,83]. Além disso, a banda centrada em $2\theta \cong 28^\circ$ é característica também dos vidros teluretos [84,85]. Assim, com aumento da concentração de TeO_2 houve um aumento de intensidade da banda centrada em $2\theta \cong 28^\circ$. Não há a presença de picos estreitos, característicos de estruturas cristalinas, comprovando que as amostras não apresentam cristalitos com o aumento da concentração de telúrio.

5.1.2 Densidade Volumétrica

Na figura 19 é apresentada a densidade volumétrica e volume molar em função da concentração de TeO_2 . Como pode ser visto, a densidade das amostras variou de $3,05 \text{ g/cm}^3$ a $4,31 \text{ g/cm}^3$ para CaB_9TeSm e $\text{CaB}_{51}\text{TeSm}$, respectivamente, o que corresponde a um aumento de 29%. O aumento da densidade ocorre devido à substituição de B_2O_3 ($69,61 \text{ g/mol}$) e CaO ($56,1 \text{ g/mol}$) por TeO_2 ($159,59 \text{ g/mol}$) [16,22], uma vez que a substituição de uma substância de menor massa molecular por uma substância de maior massa aumenta a massa líquida da estrutura do vidro. Esse aumento da massa líquida do vidro implica no aumento de sua densidade [86].

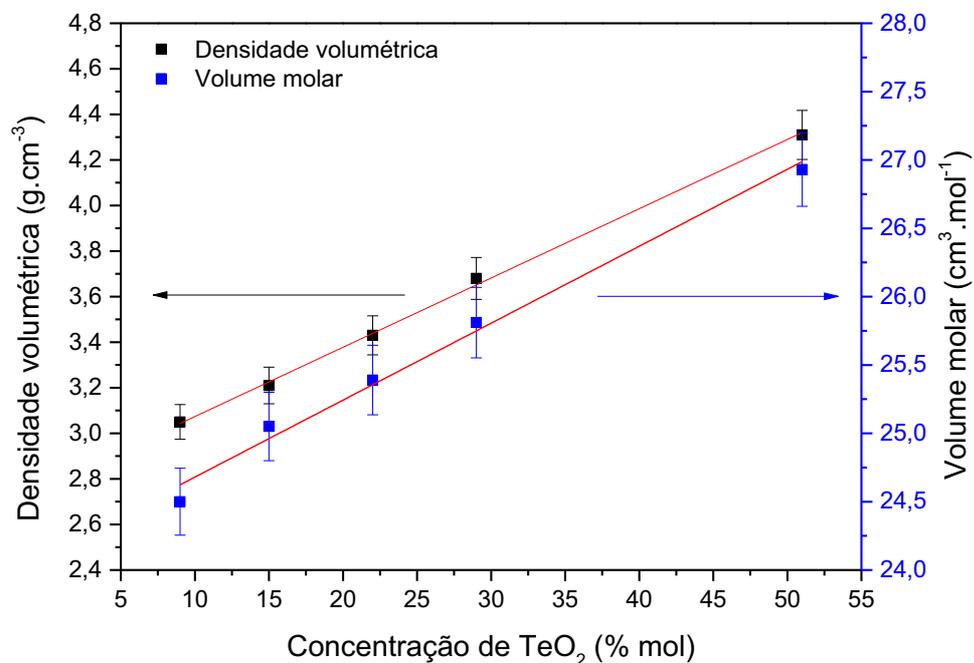


Figura 19. Densidade volumétrica e volume molar em função da concentração de TeO_2 dos vidros CaB_xTeSm .

A Tabela 5 apresenta os valores medidos da massa molar média, densidade, e o volume molar das amostras CaB_xTeSm .

Tabela 5. Valores de densidade (ρ), massa molecular média e volume molar (V_m) das amostras CaB_xTeSm .

Amostras	Massa molecular média (g/mol)	ρ (g/cm ³) ($\pm 0,09$)	V_m (cm ³ / mol)
CaB9TeSm	74,74	3,05	24,5
CaB15TeSm	80,43	3,21	25,0
CaB22TeSm	87,11	3,34	25,4
CaB29TeSm	94,99	3,68	25,8
CaB51TeSm	116,07	4,31	26,9

Como foi mostrado no item 3.2.1, o volume molar é calculado pela razão entre a massa molar e a densidade. O volume molar aumentou com o aumento da concentração de TeO_2 (Figura 20), o qual variou de 24,5 a 26,9 cm^3/mol para CaBTe_9Sm e $\text{CaBTe}_{51}\text{Sm}$, respectivamente, apresentando um aumento de 9%. O aumento simultâneo do volume molar e da densidade ocorre devido ao aumento da massa molar, a qual variou de 74,74 g/mol a 116,0 g/mol para as amostras CaBTe_9Sm e $\text{CaBTe}_{51}\text{Sm}$, respectivamente. Além disso, o aumento do volume molar está relacionado à substituição de B_2O_3 por TeO_2 , pois o TeO_2 possui maiores raio atômico e comprimento de ligação [87] em relação ao B_2O_3 , causando uma expansão da estrutura do vidro. Esse mesmo comportamento foi apresentado para os sistemas $\text{TeO}_2\text{-NbO-Bi}_2\text{O}_3$ [88] e $\text{CdO-TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ [89].

5.1.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman para os vidros CaBTe dopados com Sm_2O_3 são apresentados na figura 20. Como pode ser observado na figura os espectros apresentam sete bandas: A (326 – 420 cm^{-1}), B (400 – 500 cm^{-1}), C (717 – 747 cm^{-1}), D (760 – 790 cm^{-1}), E (920 – 950 cm^{-1}), F (1320 – 1465 cm^{-1}) e G (1715 – 1850 cm^{-1}).

A banda A é atribuída às vibrações de estiramento das ligações Ca-O [90]. Essa banda nos vidros boratos podem ser relacionadas às vibrações das ligações de íons TR com os oxigênios [91] Como pode ser observado na figura 21, essa banda apresenta uma redução na intensidade com o aumento da concentração de TeO_2 . Para a amostra com 51% mol de TeO_2 é possível verificar a ausência dessa banda, esse comportamento se deve à substituição de CaO e B_2O_3 por TeO_2 . A banda B é relacionada aos estiramentos e flexões de ligações Te-O-Te

das estruturas TeO_3 , TeO_{3+1} e TeO_4 [92] e aos estiramentos de estruturas BO_4 com oxigênios não ligados [93,94]. Pode-se observar que, essa banda se torna mais intensa com o aumento da concentração de TeO_2 , evidenciando uma maior quantidade de ligações $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ e ao aumento das estruturas BO_4 , devido à conversão de unidades estruturais BO_3 em BO_4 [44,95].

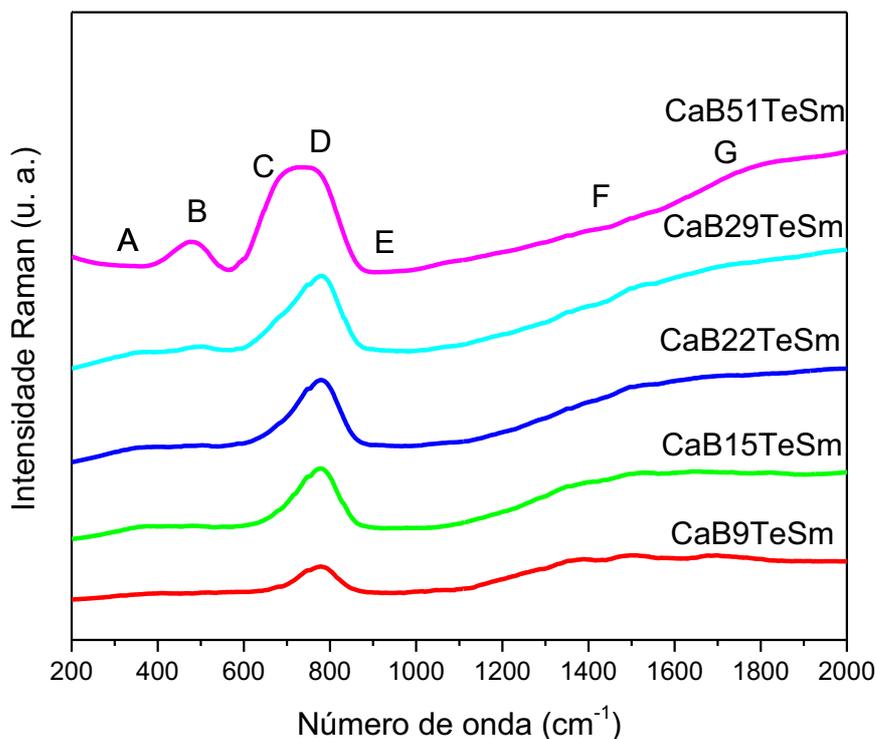


Figura 20. Espectros Raman dos vidros CaBTe dopados com Sm_2O_3 .

A banda C é atribuída às combinações de alongamentos assimétricos de ligações $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ das unidades de TeO_4 com estrutura bipirâmide trigonal [89]. Para a banda D são atribuídas unidades de TeO_{3+1} ($\sim 720 - 760 \text{ cm}^{-1}$) [25] e as unidades de TeO_3 com NBOs estrutura bipirâmide trigonal (~ 780) [40] e unidades de BO_4 ($\sim 770 \text{ cm}^{-1}$) [90]. O aumento de intensidade dessa banda se deve à mudança nas unidades de tetraboratos [89]. O aumento dessa banda confirma o aumento de NBOs. A base vítrea Cálcio Borotelureto foi estudada por Paz et al [16] e apresentou o mesmo comportamento.

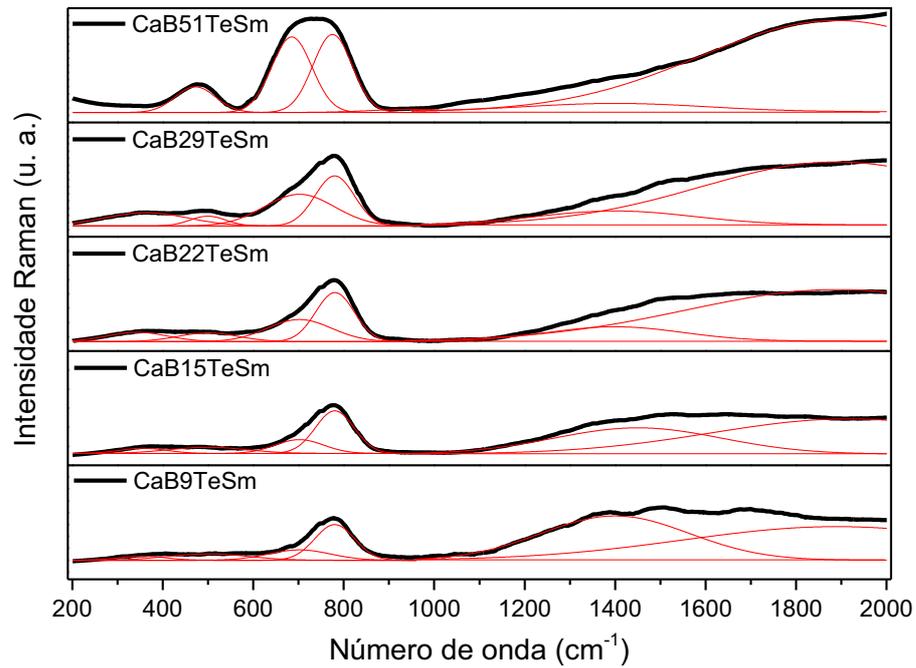


Figura 21. Espectros Raman deconvoluídos para os vidros CaBTe dopados com Sm_2O_3 .

Os espectros Raman deconvoluídos apresentados na figura 21 mostram que a banda E surge apenas na amostra com 51 mol% de TeO_2 . Essa banda ocorre devido aos grupos ortoboratos [91,93].

As bandas F e G são associadas às vibrações de estiramento de ligações B – O com oxigênios não ligados nas unidades piroboratos ($1200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$) e anéis e cadeias de metaboratos ($1300 - 1600 \text{ cm}^{-1}$) [91,96]. A redução do pico F com o aumento da concentração de TeO_2 pode ser visualizado na figura 21. Essa redução pode ser associada à conversão dos grupos piroboratos e metaboratos em ortoboratos [16]. Essa conversão é evidenciada pelo o aparecimento da banda E ($\sim 940 \text{ cm}^{-1}$) [14,93]. Além disso, essa conversão aumenta os NBOs, uma vez que a estrutura de ortoboratos apresentam três NBOs e a de piroboratos apenas dois NBOs. Com a análise do resultado pode-se constatar que os vidros CaB_xTeSm são formados por unidades de TeO_3 , TeO_{3+1} , TeO_4 , BO_3 e BO_4 .

5.1.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos vidros CaB_xTeSm são apresentados na figura 22. Os espectros possuem três bandas, as quais foram denominadas como A ($\sim 560 - 760 \text{ cm}^{-1}$), B ($880 - 1030 \text{ cm}^{-1}$) e C ($1220 - 1440 \text{ cm}^{-1}$).

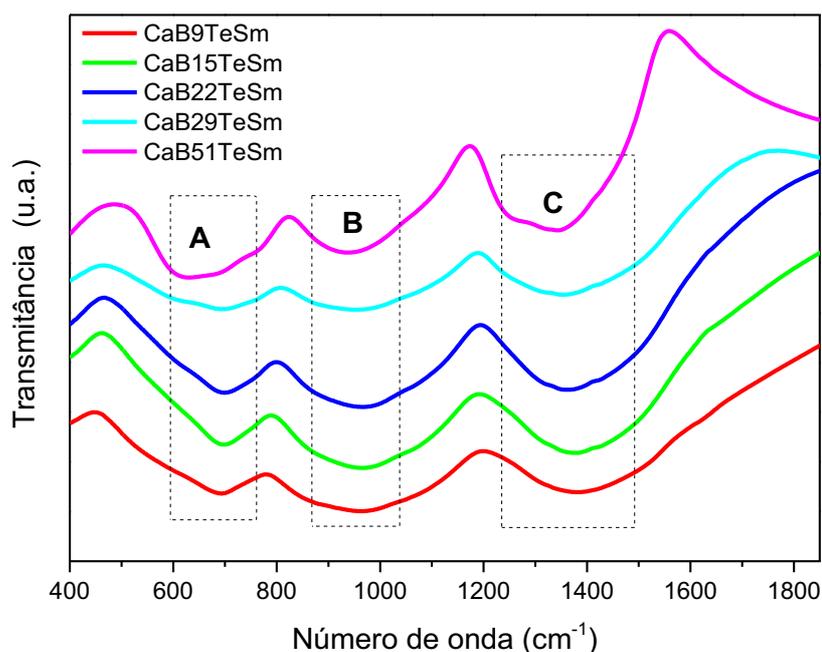


Figura 22. Espectros FTIR dos vidros CaBTe dopados com Sm_2O_3 .

A região A dos espectros de FTIR é atribuída às ligações entre átomos de telúrio coordenados tetraedricamente – TeO_4 ($\sim 613 \text{ cm}^{-1}$), ao modo de estiramento em TeO_4 , bipirâmide trigonal com oxigênios ligados ($610 - 680 \text{ cm}^{-1}$), às vibrações de flexão das ligações B – O – B (688 cm^{-1}), vibrações de $\text{O}_3\text{B} - \text{O} - \text{BO}_3$ e vibrações bending Te – O em unidades TeO_3 e TeO_6 (724 cm^{-1}) [8,97] e ao modo estiramento em TeO_3 com oxigênios não ligados ($720 - 780 \text{ cm}^{-1}$) [41,89,97,98]. O aumento da banda A pode ser explicado pelo o aumento da concentração de TeO_2 , o que indica um aumento da quantidade de unidades citadas na rede vítrea.

A região B, compreendida entre $880 - 1030 \text{ cm}^{-1}$, é atribuída a diferentes tipos de vibrações das unidades estruturais de BO_3 e BO_4 . A banda centrada em 944 cm^{-1} corresponde às vibrações de flexão de unidades BO_4 [21] e a banda centrada em ~ 1023 corresponde às vibrações de estiramentos dos grupos triboratos, tetraboratos e pentaboratos [89].

As bandas da região C apresentam um deslocamento para números de onda menores ($1380 - 1330 \text{ cm}^{-1}$) e aumento de intensidade com o aumento da concentração de TeO_2 . A banda em $1200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao relaxamento de estiramentos assimétricos da ligação B – O em unidades BO_3 dos grupos piroboratos, ortoboratos e metaboratos com oxigênios não ligados [16,25]. Com isso, supõe-se que o aumento da concentração de TeO_2 cause aumento do número de oxigênios não ligados. Os resultados de FTIR confirmaram as estruturas verificadas nos espectros Raman e foi constatado que a substituição de B_2O_3 e CaO por TeO_2 modificou a rede estrutural vítrea.

Na figura 23 são apresentados os valores de energia de fônons dos vidros CaBTe dopados com Sm_2O_3 em função da concentração de TeO_2 . Como pode ser observado as amostras apresentaram uma redução da energia de fônons, que variou de 964 a 632 cm^{-1} para as amostras CaB9TeSm e CaB51TeSm, respectivamente. A redução da energia de fônons pode ser explicada pelo o aumento de NBOs e pela mudança estrutural da rede vítrea com o aumento da concentração de TeO_2 . Assim, o íon dopante sofre uma menor influência da base vítrea. Os vidros cálcio boroteluretos apresentaram menor energia de fônons que os vidros silicatos ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) [50] e os vidros boratos (1300 a 1500 cm^{-1}) [99].

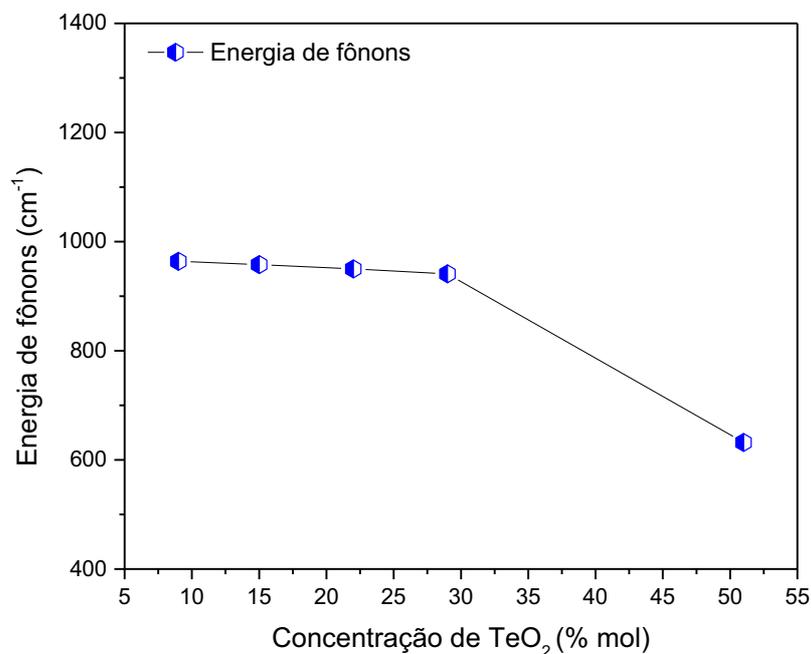


Figura 23. Energia de fônons para as amostras CaB_xTeSm em função da concentração de TeO_2 .

5.2 Análises Térmicas

5.2.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Por meio da análise de DTA, foram identificadas as T_g , T_x e ΔT ($T_x - T_g$) dos vidros CaB_xTeSm e são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Valores da temperatura de transição vítrea (T_g), da temperatura de início de cristalização (T_x) e parâmetro de estabilidade térmica ($T_x - T_g$) para as amostras CaB_xTeSm .

Amostras	T_g (°C)	T_x (°C)	$T_x - T_g$ (°C)
CaB_xTeSm	(±5)	(±5)	(±10)
CaB9TeSm	586	741	155
CaB15TeSm	563	689	126
CaB22TeSm	534	707	173
CaB29TeSm	489	710	221
CaB51TeSm	391	574	183

A figura 24 apresenta os valores de T_g , T_x e $T_x - T_g$ em função da concentração de TeO_2 . Como pode ser visto, as T_g das amostras diminuíram com o aumento da concentração de TeO_2 , variando de 586 a 391 °C ± 5 °C, para CaB_9TeSm e $\text{CaB}_{51}\text{TeSm}$, respectivamente. Os sistemas vítreos $x\text{B}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{TeO}_2$ [25] e $(1-x)\text{TeO}_2 - \text{B}_2\text{O}$ [100] apresentaram comportamento semelhante.

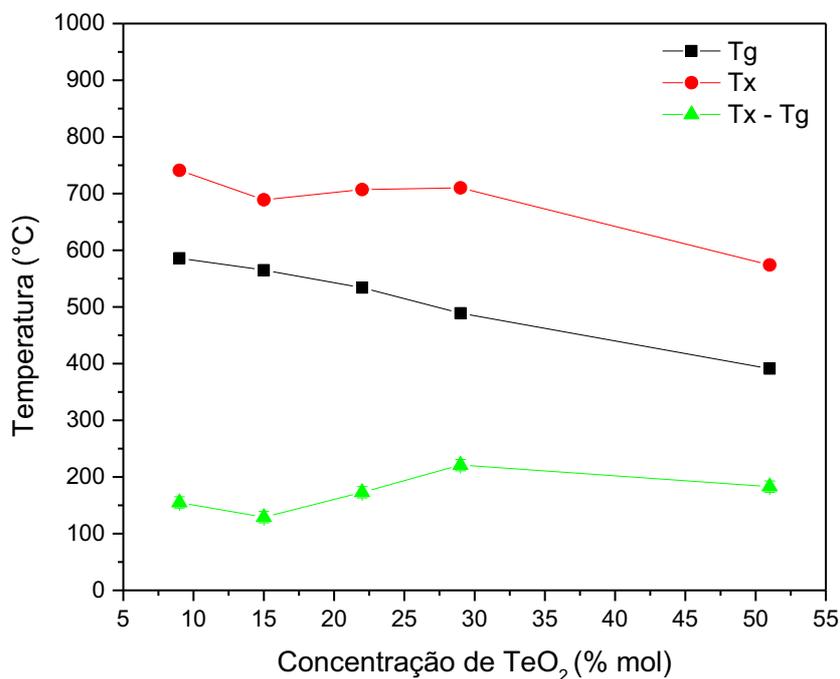


Figura 24. T_g , T_x e $T_x - T_g$ para as amostras CaB_xTeSm em função da concentração de TeO_2 . As linhas são guias visuais.

A redução da T_g pode ser explicada pela entalpia das ligações entre B – O e Te – O. A ligação B – O apresenta uma entalpia de ligação de $\sim 809 \text{ KJ/mol} \pm 21 \text{ KJ. mol}^{-1}$, enquanto a ligação Te – O apresenta uma entalpia de $\sim 376 \text{ KJ/mol} \pm 21 \text{ KJ. mol}^{-1}$. Assim, a ligação Te – O é quebrada mais facilmente, uma vez que necessita de menor energia. Com o aumento da concentração de TeO_2 há, conseqüentemente, o aumento das ligações Te – O e redução das ligações B – O, o que causa uma redução na T_g [25]. Além disso, a partir dos resultados de FTIR e Raman foi verificado o aumento de oxigênios não ligados, o que pode causar redução na conectividade da rede vítrea.

O parâmetro de estabilidade térmica ($T_g - T_x$) dos vidros CaB_xTeSm indicou que a amostra com 29 %mol de TeO_2 apresentou a maior estabilidade térmica (221 °C). Como pode ser observado na Tabela 6, todas as amostras apresentaram estabilidade térmica superior a 90 °C. A redução dos valores de T_x pode ser explicada pela mudança estrutural do vidro, devido à conversão de BO_3 para BO_4 , pois as unidades BO_4 estão relacionadas com a taxa de cristalização do vidro [68].

Os vidros estudados possuem maior estabilidade térmica que os vidros fosfato de ferro e cálcio [101] e sílica fundida [102]. Vidros que possuem alta estabilidade térmica são bons candidatos para produção de fibras ópticas, uma vez que, nessa produção o vidro passa por vários processos de aquecimento próximos à T_g . Assim, quanto maior for estabilidade térmica do material, menor será a possibilidade de haver cristalização do material. Os cristais formados durante o processo de aquecimento podem atenuar o sinal da fibra óptica [103].

5.2.2 Calor Específico

A figura 25 apresenta os valores de calor específico (C_p) em função da concentração de TeO_2 para as amostras CaBTe dopadas com Sm_2O_3 . O aumento da concentração de TeO_2 causa uma redução linear do calor específico de 0,81 a 0,56 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para CaB9TeSm e CaB51TeSm , respectivamente.

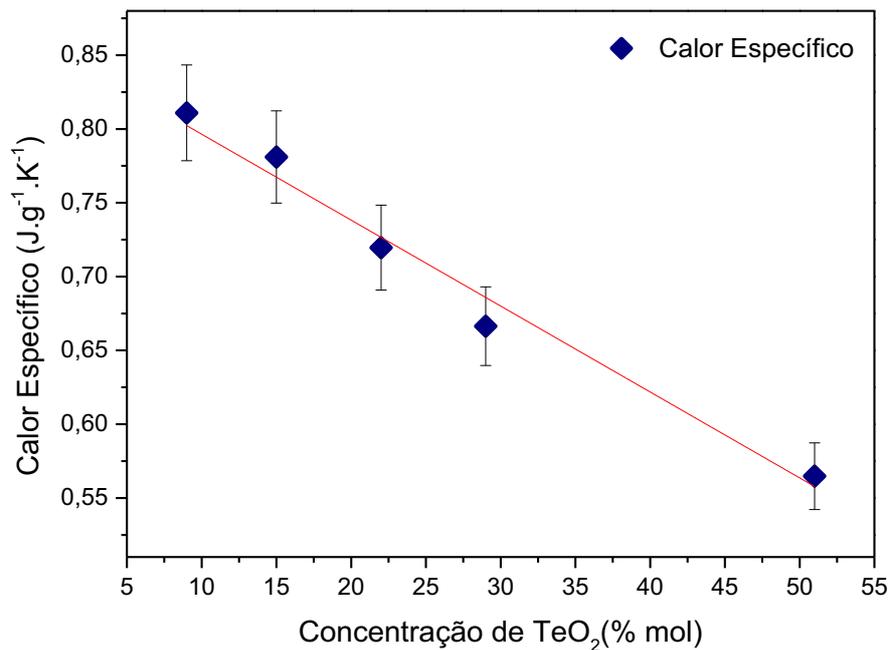


Figura 25. Calor específico em função da concentração de TeO_2 para os vidros CaB_xTeSm .

A redução do calor específico pode ser associada à mudança da quantidade de osciladores na rede vítrea. Essa mudança se deve à substituição de CaO (2 unidades) e B_2O_3 (3 unidades) por TeO_2 (3 unidades) [104]. Com a redução das unidades osciladoras a rede necessita de uma menor energia para vibrar, fazendo com que o C_p diminua. Além disso, pode-

se associar essa redução ao aumento de estruturas com ligações mais fracas como Te – O e de oxigênios não-ligados [105]. A redução dos valores de T_g dos vidros CaB_xTeSm com o aumento do TeO_2 também é um indicativo da redução da conectividade da rede vítrea.

5.3 Análises Ópticas e Espectroscópicas

5.3.1 Índice de Refração

A Figura 26 apresenta os valores de índice de refração para as cinco amostras, em função da concentração de TeO_2 . O índice de refração aumenta linearmente com o aumento da concentração de TeO_2 , variando de 1,61 a 1,83, o que corresponde a 12%. Esse aumento está associado ao aumento da densidade dos vidros [44] e da polarizabilidade eletrônica.

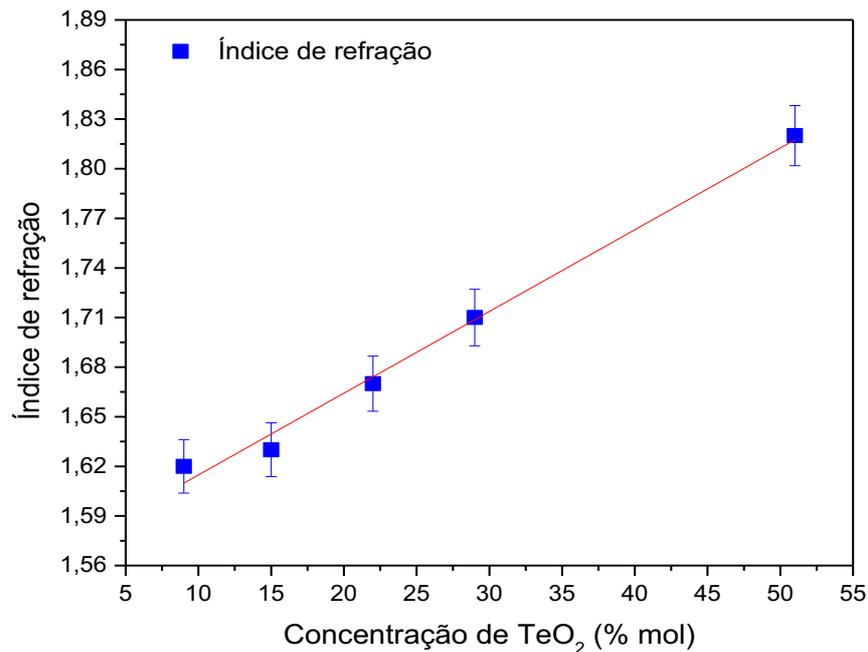


Figura 26. Índice de refração das amostras CaB_xTeSm em função da concentração de TeO_2 .

A Figura 27 apresenta os dados de polarizabilidade eletrônica em função da concentração de TeO_2 , a qual variou de 3,36 a 4,68 Å^3 . O aumento da polarizabilidade eletrônica resulta da substituição de B_2O_3 com polarizabilidade 1,34 Å^3 por TeO_2 , o qual apresenta maior polarizabilidade (2,44 Å^3) [106]. Esse aumento deve-se também ao aumento

de oxigênios não-ligados, que por sua vez, apresentam maior polarizabilidade eletrônica que os oxigênios ligados [11,43,76,107].

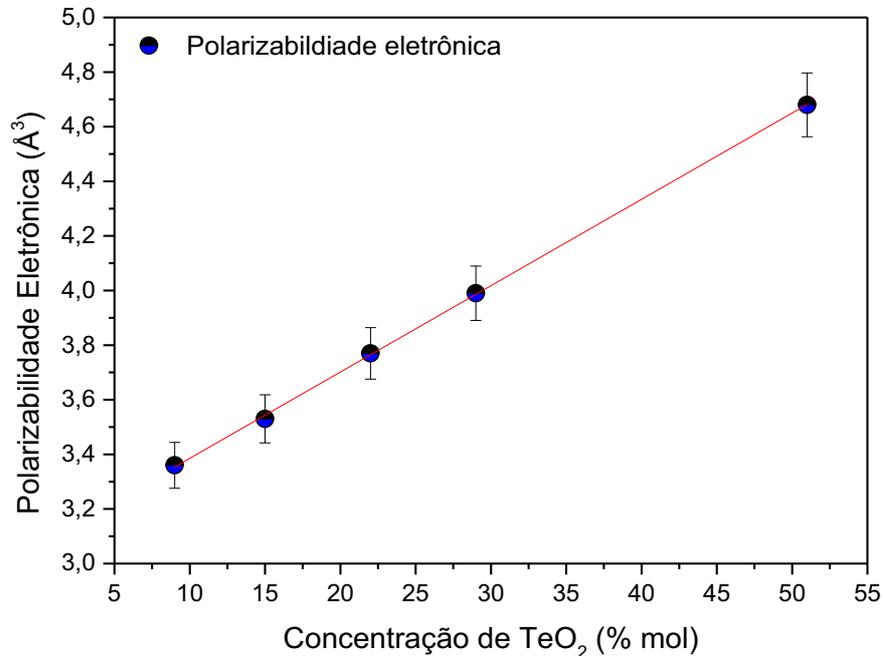


Figura 27. Polarizabilidade eletrônica em função da concentração de TeO₂ para os vidros CaB_xTeSm.

Os valores de índice de refração encontrados para os vidros CaB_xTeSm apresentam valores maiores que o sistema vítreo BaO – ZnO – B₂O₃ com n variando de 1,3 a 1,5 [77] e são comparáveis com os vidros boratos ($n=1,6$) [58], silicatos ($n=1,5$) [108] e fosfatos ($n=1,5$) [60]. Os vidros com altos valores de índice de refração são interessantes para aplicações em dispositivos fotônicos, como fibras ópticas ou ainda lentes para instrumentos ópticos.

5.3.2 Espectroscopia de Absorção Óptica

Os espectros de absorção óptica dos vidros CaBTe dopados com Sm₂O₃ (Figura 28) mostram que o íon Sm³⁺ foi adicionado à rede vítrea, pois apresentam as bandas de absorção óptica característica do íon. O íon Sm³⁺ apresenta vários picos de absorção em comprimentos de onda de 342 nm (⁶H_{5/2} → ⁴D_{7/2}), 360 nm (⁶H_{5/2} → ⁴D_{3/2}), 374 nm (⁶H_{5/2} → ⁴P_{7/2}), 402 nm (⁶H_{5/2} → ⁶P_{3/2}), 416 nm (⁶H_{5/2} → ⁴L_{13/2}), 422 nm (⁶H_{5/2} → ⁶P_{5/2}), 440 nm (⁶H_{5/2} → ⁴G_{9/2}), 462 nm (⁶H_{5/2} → ⁴I_{13/2}), 476 nm (⁶H_{5/2} → ⁴I_{11/2}), 534 nm (⁶H_{5/2} → ⁴F_{3/2}), 558 nm (⁶H_{5/2} → ⁴G_{5/2}), 946 nm (⁶H_{5/2} → ⁴F_{11/2}), 1078 nm (⁶H_{5/2} → ⁶F_{9/2}), 1128 nm (⁶H_{5/2} → ⁶F_{7/2}), 1380 nm (⁶H_{5/2} → ⁶F_{5/2}), 1480

nm (${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$), 1542 nm (${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$) e 1590 nm (${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{1/2}$) [13,18,57,61]. A banda de absorção mais intensa do íon é em, aproximadamente, 402 nm (${}^6P_{3/2}$), o que torna o íon interessante para a luminescência pela sua facilidade de excitação com lasers diodos de baixo custo. As bandas de absorção do íon Sm^{3+} são classificadas em dois grupos: bandas que estão na região do infravermelho próximo e o outro referente às bandas que estão na região do ultravioleta e visível. A partir dos espectros de absorção, é possível indicar o(s) comprimento(s) de onda em que ocorrerá excitação dos elétrons do nível fundamental para níveis excitados, e assim estudar e caracterizar as propriedades luminescentes do material. No *inset* da figura 28 é apresentado o pico de maior intensidade de absorção (~ 402 nm) do íon Sm^{3+} .

Os resultados mostram que o aumento da concentração de TeO_2 desloca a borda da banda de absorção para comprimentos de onda menores (~ 450 nm). Esse deslocamento foi associado ao aumento de NBOs, pois os elétrons destes estão, fracamente, ligados, o que pode facilitar a absorção da radiação [109]. O estudo feito por Paz et. al. [43], para os vidros Cálcio Boroteluretos apresentam esse mesmo comportamento.

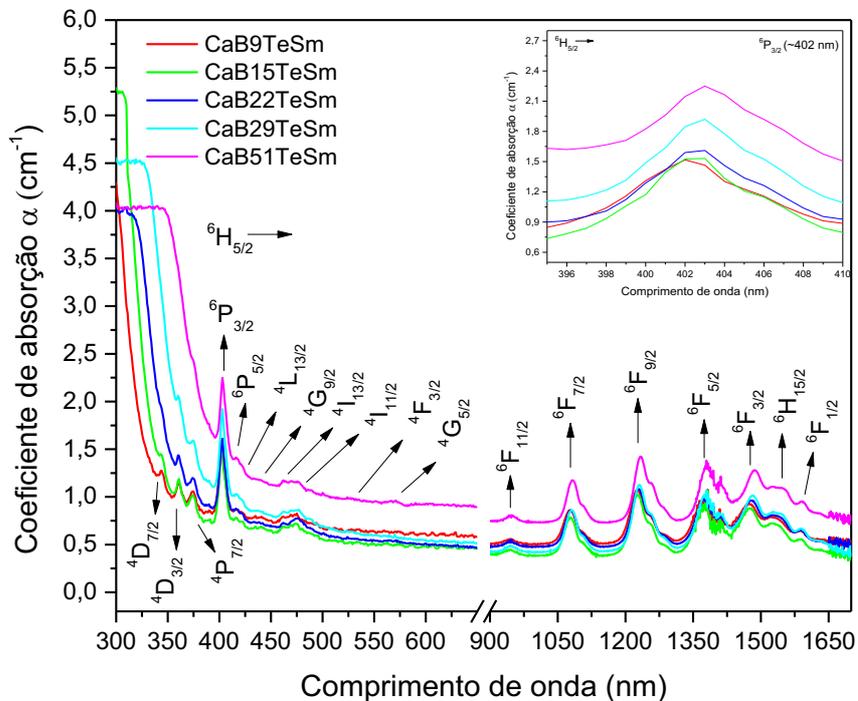


Figura 28. Espectros do coeficiente de absorção óptica das amostras CaB_xTeSm em função do comprimento de onda.

A partir dos resultados do coeficiente de absorção óptico foram obtidos os valores da energia de *band gap*. A figura 29 apresenta as bordas das bandas e suas semi-retas. Para os vidros CaBxTeSm o melhor *plot* calculado foi utilizando $m = 2$ (transição indireta permitida).

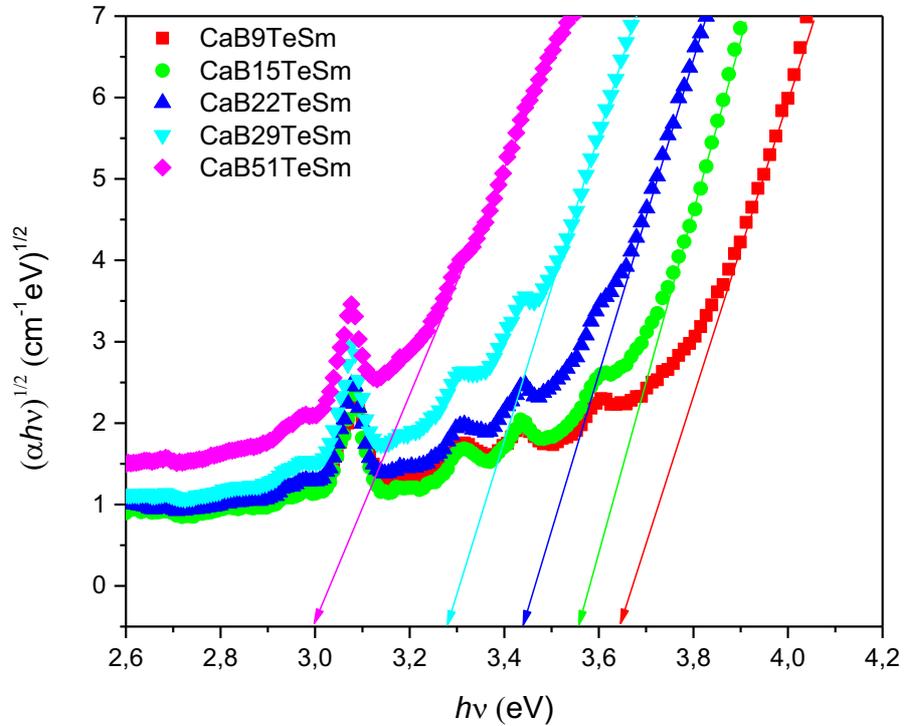


Figura 29. Determinação do *band gap* óptico (E_{opt}) dos vidros CaBTe dopados com Sm_2O_3 .

A figura 30 apresenta os valores de E_{opt} em função da concentração de TeO_2 , a qual variou de 3,64 para 3,00 eV para CaB9TeSm e CaB51TeSm, respectivamente.

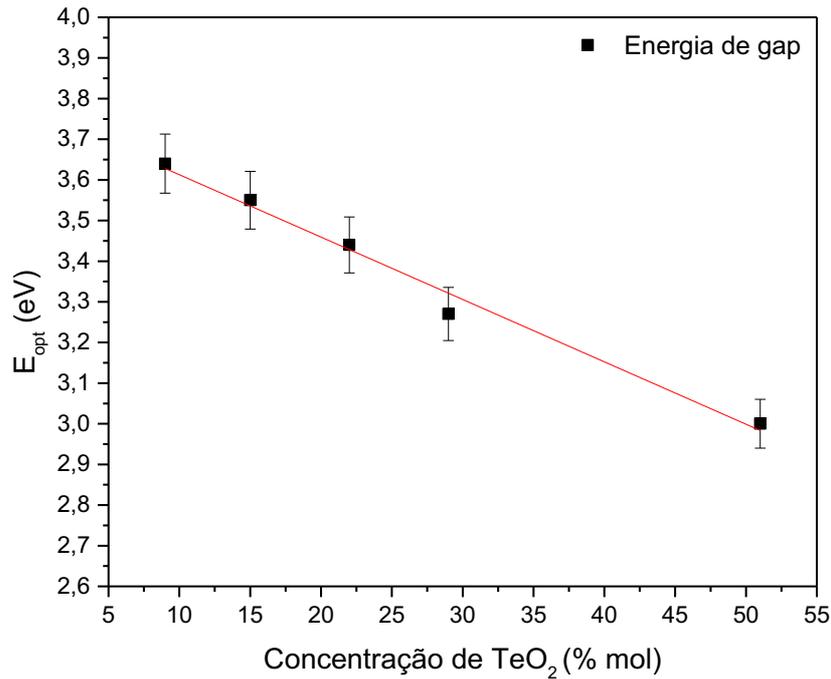


Figura 30. Energia de *band gap* óptica (E_{opt}) dos vidros CaBTe dopados com Sm_2O_3 em função da concentração de TeO_2 .

A redução da E_{opt} com o aumento da concentração de TeO_2 foi associada ao aumento do número de oxigênios não-ligados [7,43,46,86,110,111]. Além disso, as mudanças estruturais podem estar provocando aumento da ionicidade dos íons oxigênios, o que causa aumento da densidade dos estados energéticos acima da banda de valência [110]. O aumento da polarizabilidade eletrônica também é responsável pela redução da E_{opt} [112].

5.3.3 Fotoluminescência e Cromaticidade

A Figura 31 mostra os espectros de emissão das amostras CaBTe dopadas com Sm_2O_3 , na região entre 500 e 750 nm. As bandas de emissão observadas na figura 31 são referentes às transições do íon Sm^{3+} . Como pode ser observado no espectro, existem quatro emissões principais em 564, 598, 646 e 707 nm, as quais são correspondentes às transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$, $^6H_{9/2}$ e $^6H_{11/2}$, respectivamente.

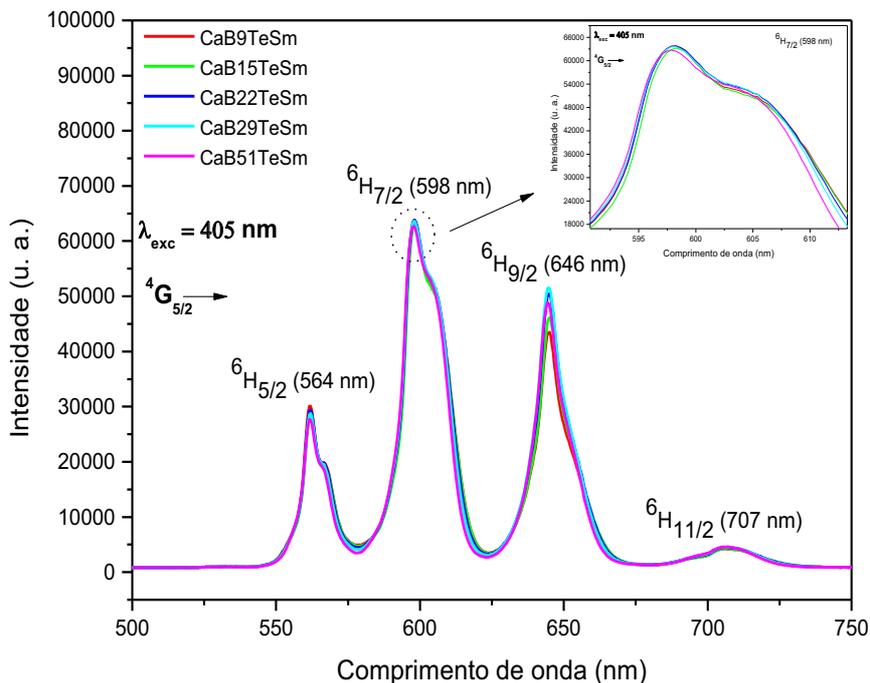


Figura 31. Espectros de luminescência das amostras CaB_xTeSm em função do comprimento de onda.

O diagrama de níveis de energia do íon Sm^{3+} com suas quatro emissões radiativas a partir do nível ${}^4\text{G}_{5/2}$ é apresentado na figura 32. A energia absorvida em 402 nm (${}^6\text{P}_{3/2}$) é liberada por decaimento não-radiativo via fônons até o nível ${}^4\text{G}_{5/2}$. O decaimento do nível ${}^4\text{G}_{5/2}$ é radiativo e ocorre em quatro comprimentos de onda, sendo estes em 564, 600, 646 e 707 nm, 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 ${}^6\text{H}_{11/2}$, respectivamente. Sobres essas bandas de emissão, a transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ e ${}^6\text{H}_{11/2}$ ($\Delta J \leq 6$) são puramente de dipolo elétrico (DE). Para a transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ ($\Delta J = \pm 1$) apresenta contribuições de DE e dipolo magnético (DM), sendo a contribuição de DE predominante. A transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ ($\Delta J = 0$) apresenta contribuições apenas de DM [13,56,58,59]. A emissão mais intensa do Sm^{3+} ocorre em aproximadamente 600 nm (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$) [18,19,21,113].

A grande de diferença de energia de $\sim 7000 \text{ cm}^{-1}$ entre o estado excitado (${}^4\text{G}_{5/2}$) e o estado fundamental mais próximo (${}^6\text{F}_{11/2}$) faz com que o íon sofra pouca influência da base, uma vez que impossibilita a relaxação por multifônon [18]. Assim, a redução da luminescência não está associada com a energia de fônons da matriz.

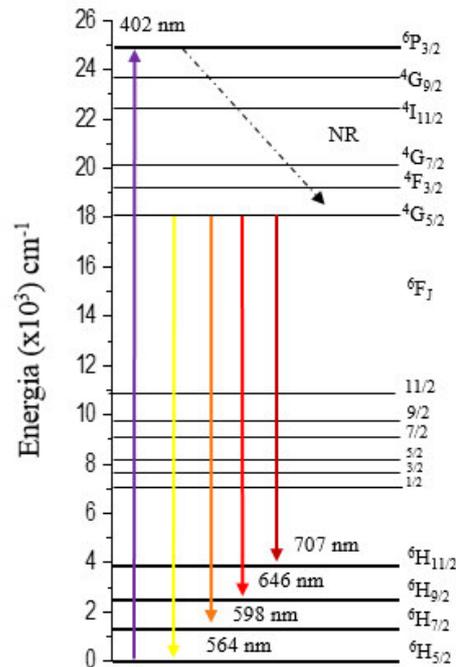


Figura 32. Diagrama de níveis do íon Sm^{3+} (Adaptado [18]).

Na figura 33 é apresentada a intensidade de emissão da transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (~598 nm) em função da concentração de TeO_2 , a qual teve uma redução de ~2,2% com o aumento da concentração de TeO_2 .

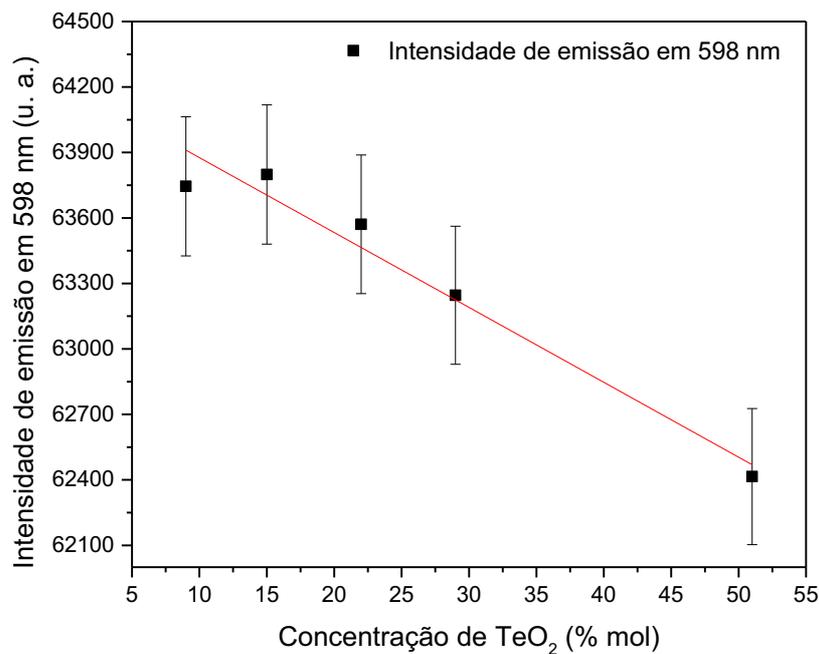


Figura 33. Intensidade de emissão do pico em 598 nm em função da concentração de TeO_2 .

A redução da intensidade de emissão está relacionada com o número de íons por centímetro cúbico, o qual teve uma redução de $1,22 \times 10^{22}$ para $1,11 \times 10^{22}$ íons/cm³ com o aumento da concentração de TeO₂ (Figura 34). A redução do número de íons de Sm³⁺ está associada à substituição dos átomos de B por átomos Te, uma vez que o íon Te⁴⁺ (0.84 Å) [114] tem um raio iônico maior que o íon B³⁺ (0.23 Å) [18], assim o íon Te⁴⁺ mais espaço em 1 cm³.

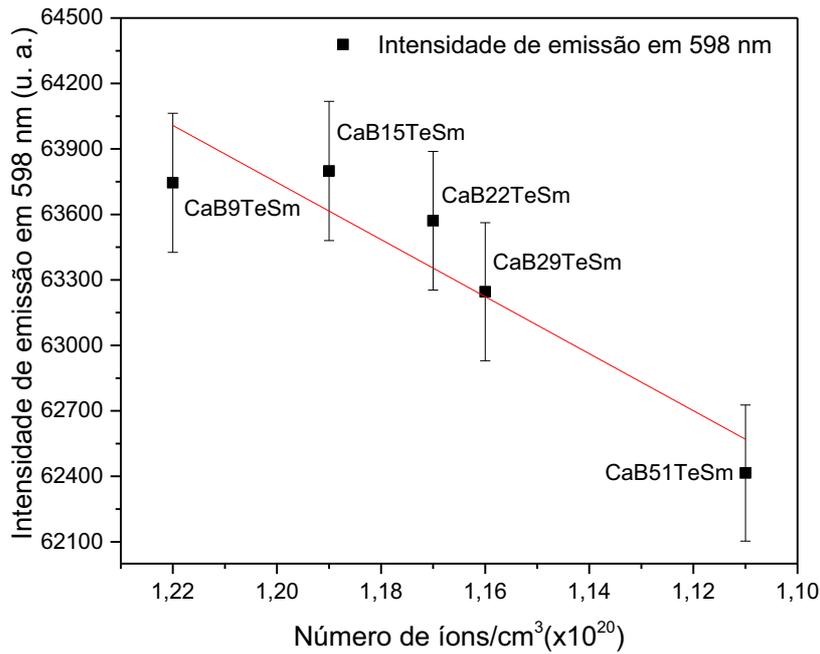


Figura 34. Intensidade de emissão do pico em 598 nm em função do número de íons/cm³.

A razão das intensidades entre os dipolos elétrico e magnético (DE/DM) pode ser utilizada para estudar a simetria na vizinhança onde o íon está inserido [58,115–117]. Assim, a razão entre as transições ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (DE) e a ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (DM) foi calculada e está apresentada na figura 35. A razão DE/DM teve um aumento de 1,44 a 1,76 para as amostras CaB9TeSm e CaB51TeSm, respectivamente. Esse aumento indica que a simetria do local em torno do íon Sm³⁺ está diminuindo, o que pode ser relacionado com o aumento dos NBOs.

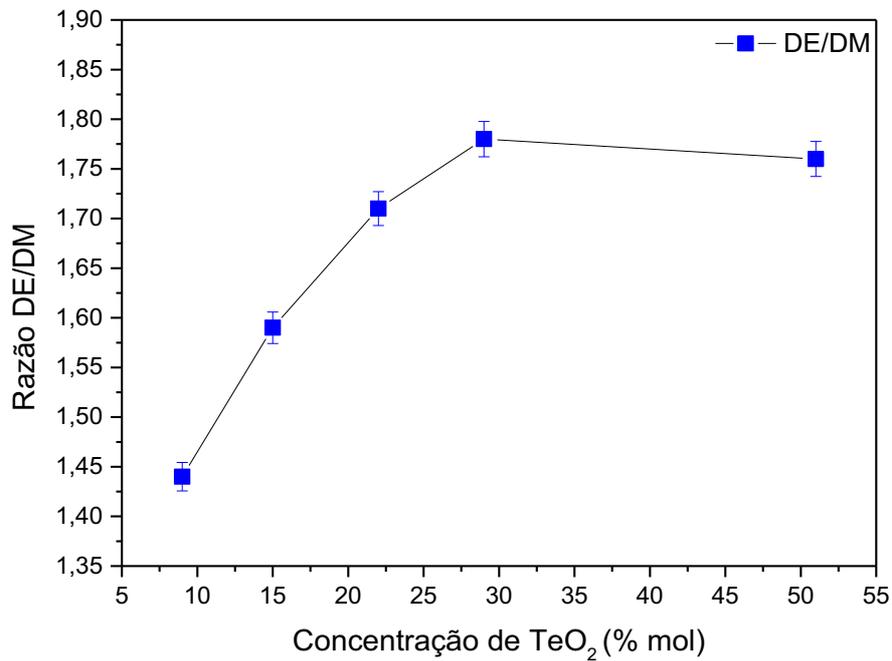


Figura 35. Razão das intensidades de DE/DM em função da concentração de TeO₂.

Outro fator que pode ser calculado a partir dos resultados de luminescência é a possibilidade da geração de luz vermelha das amostras, o qual é calculado a partir da razão entre as intensidades dos picos ~598 nm (laranja)/ ~646 nm (vermelho) [99]. Na figura 36 é apresentada a razão laranja/vermelho ($R_{L/V}$) em função da concentração de TeO₂ para todas as amostras, a qual apresentou uma pequena variação de 1,58 a 1,42 com aumento da concentração de TeO₂, para as amostras CaB9TeSm e CaB51TeSm, respectivamente. A amostra CaB29TeSm apresentou a menor $R_{L/V}$, o que implica que essa amostra tem uma maior emissão de luz vermelha.

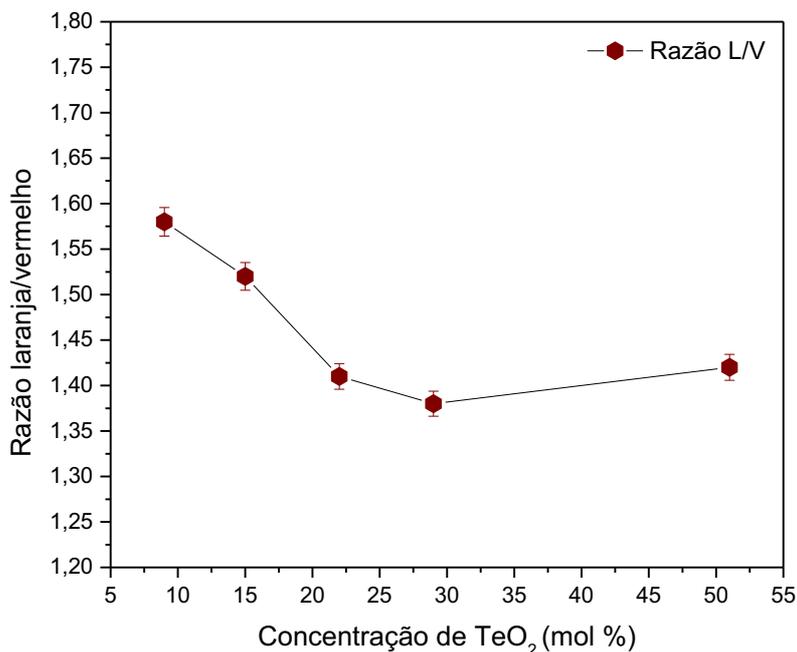


Figura 36. Razão das intensidades laranja/vermelho em função da concentração de TeO₂.

O estudo da cor emitida pelo íon Sm³⁺ nas amostras foi realizado a partir do diagrama de cromaticidade CIE e é apresentado na figura 37. De acordo com os resultados, houve uma pequena variação da posição do par ordenado (x, y), no entanto, sob inspeção visual não é possível observar a variação da cor emitida. Como pode ser observado, a região de cromaticidade é em aproximadamente 600 nm (emissão laranja-avermelhado) para todas as amostras. Assim, o aumento da concentração de TeO₂ não influencia, significativamente, na cor emitida pelos íons Sm³⁺, como foi observado nos resultados da R_{L/V}.

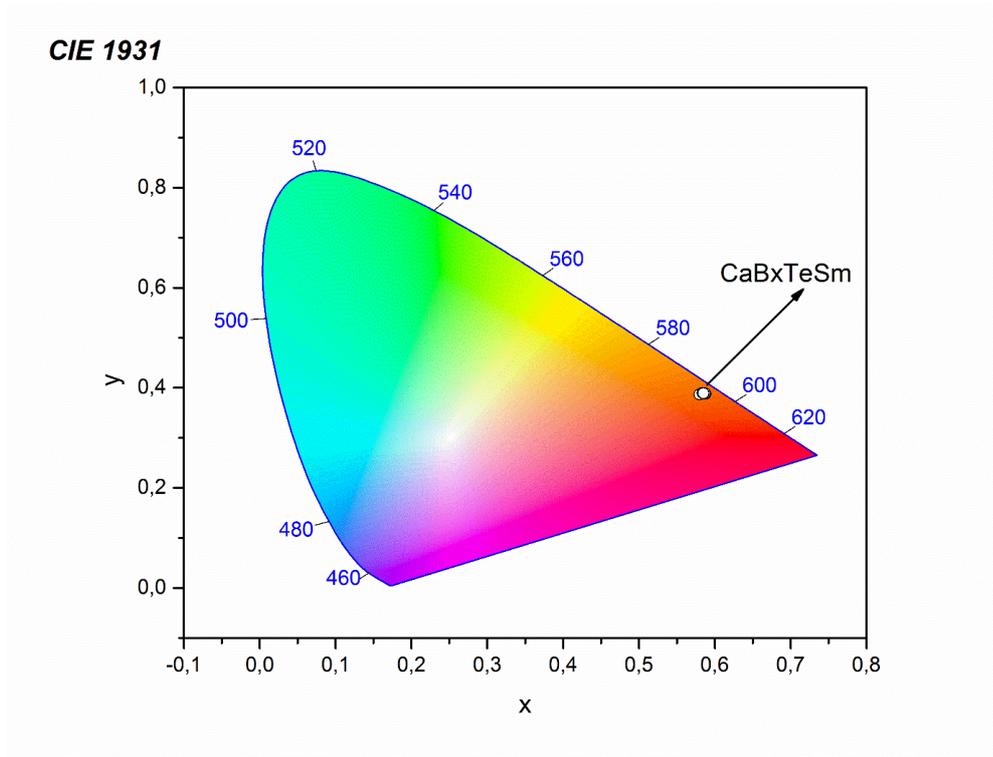


Figura 37. Identificação das coordenadas de emissão no diagrama de cromaticidade CIE 1931 para os vidros CaBxTeSm.

As amostras CaBxTeSm apresentam intensa emissão na região do vermelho, o que as tornam boas candidatas para uso em LEDs na região do vermelho. Uma das aplicações mais interessantes de materiais dopados com Sm^{3+} , é em lasers sintonizáveis, devido às suas quatro emissões em uma larga região do visível.

5.3.4 Luminescência em Função da Temperatura

A figura 38 apresenta os espectros de luminescência em diferentes temperaturas (300, 330, 360, 390, 420, 450 e 480 K) para a amostra CaB9TeSm. O *inset* da figura 40 mostra a intensidade de luminescência da transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ (~598nm). A luminescência reduz com o aumento da temperatura, o que corresponde a uma redução de ~9,5%.

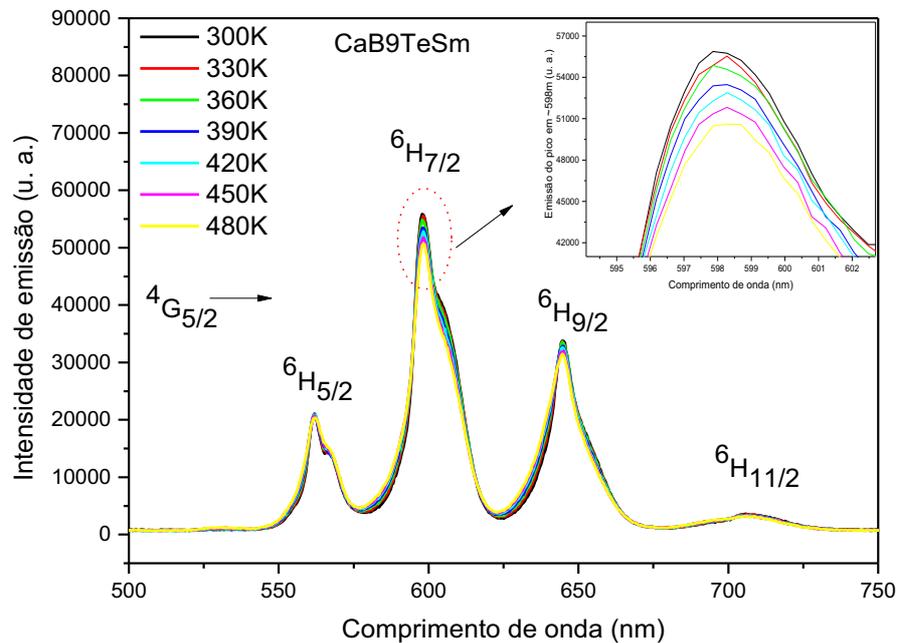


Figura 38. Espectros de luminescência em função da temperatura para a amostra CaB9TeSm.

A figura 39 apresenta a intensidade da principal emissão do Sm³⁺ (~598 nm) em função da temperatura para os vidros CaBTe dopados com Sm₂O₃. A redução de intensidade foi 9,5, 9,9, 15, 10,5 e 18% para as amostras CaB9TeSm, CaB15TeSm, CaB22TeSm, CaB29TeSm e CaB51TeSm, respectivamente. A intensidade para as demais emissões também reduziu. Essa redução pode ser explicada pela existência das transições não-radiativas em altas temperaturas. As transições não-radiativas são relacionadas, principalmente, com a relaxação por multifônon. O aumento da temperatura pode estar causando uma perturbação nos elétrons e aumentando suas energias no estado excitado, o que contribui para que ocorra decaimento por relaxação por multifônons [108,118].

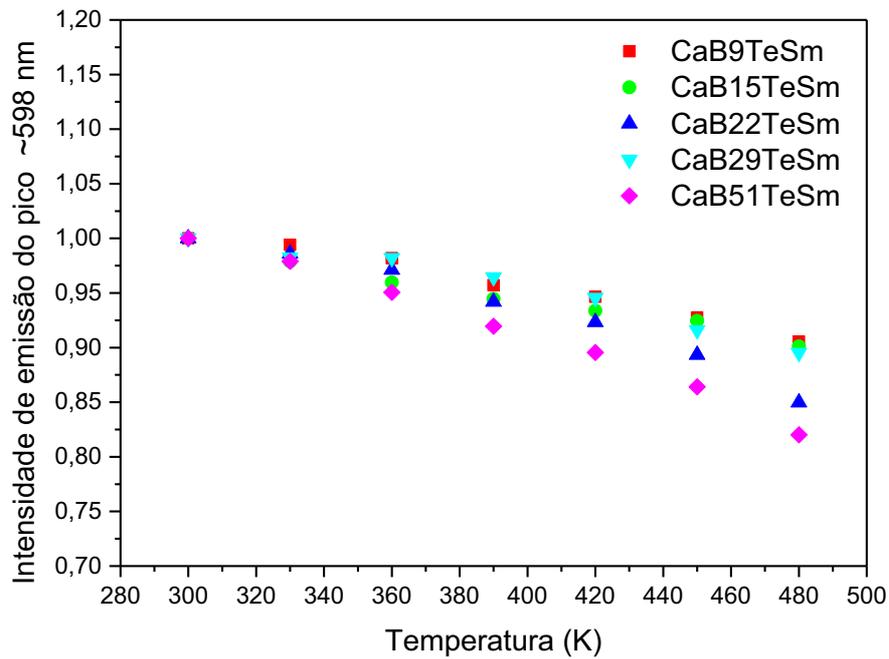


Figura 39. Intensidade de emissão do pico ~598 nm para os vidros CaBTe dopados com Sm₂O₃.

5.3.5 Tempo de Vida Radiativo

O tempo de vida para as amostras CaBTe dopadas com Sm₂O₃ é apresentado na Figura 40. Como pode ser observado no gráfico, o tempo de vida sofre uma redução de 1,59 para 1,07 ms, com o aumento da concentração de TeO₂, que correspondente a uma redução de aproximadamente 33%.

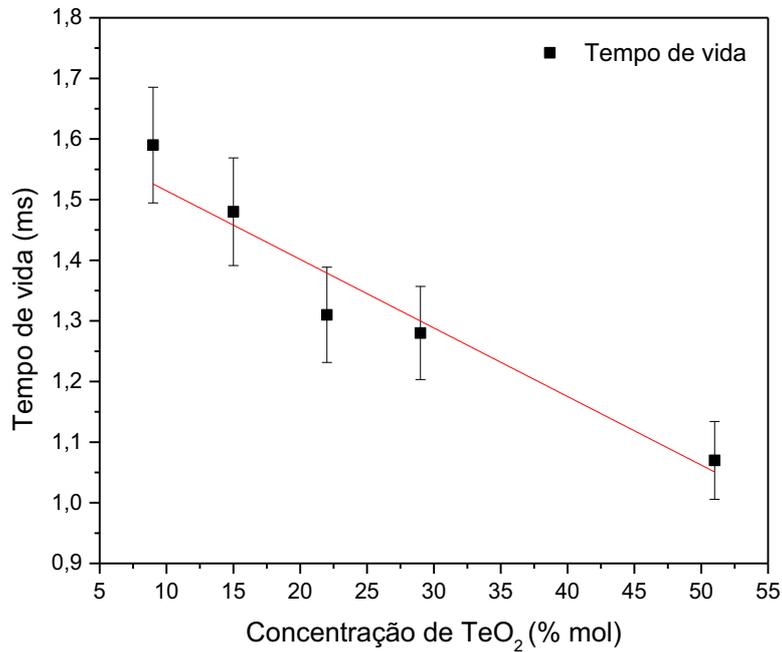


Figura 40. Tempo de vida experimental do nível ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ em função da concentração de TeO_2 .

A taxa de decaimento total dos íons TR é determinada pela diferença das taxas de energia dos processos radiativos e não radiativos. O tempo de vida pode sofrer influência devido às interações com impurezas e hidroxilas (OH^-), relaxação por multifônons, transferência de energia entre os íons Sm – Sm e a presença de NBOs [119].

Para as amostras estudadas, a perda de energia por relaxação por multifônons pode ser descartada, uma vez que a energia de fônons das amostras é baixa e diminui com o aumento da concentração de TeO_2 (variação de 964 a 632 cm^{-1} , verificada pelos espectros de FTIR) com relação à diferença de energia ($\sim 7000 \text{ cm}^{-1}$) entre o nível excitado (${}^4G_{5/2}$) e o fundamental mais próximo (${}^6F_{11/2}$) do Sm^{3+} . A perda de energia não radiativa por interações com impurezas está relacionada com a presença de impurezas de metais de transição ou outros íons TR. A redução do tempo de vida devido às essas impurezas também pode ser minimizada, uma vez que o Sm_2O_3 tem um grau de pureza $\geq 99,9\%$ [120].

O aumento da concentração de TeO_2 diminui o número de íons por centímetro cúbico (N) de $1,22$ a $1,11 \times 10^{20}$. Como a distância interiônica é inversamente proporcional ao N, houve um aumento da distância entre os íons Sm^{3+} (Figura 41), tornando a perda de energia por relaxação cruzada pouco provável.

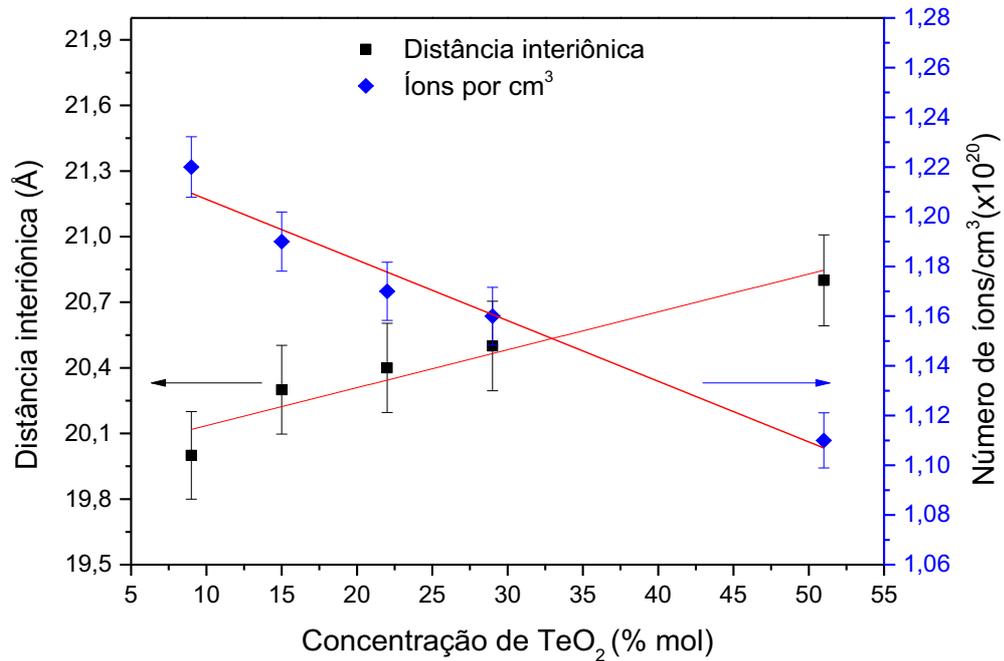


Figura 41. Distância interiônica entre os íons Sm^{3+} - Sm^{3+} em função da concentração de TeO_2 .

A redução do tempo de vida pode ser explicada pelo o aumento de NBOs (constatados pelo Raman e FTIR). A presença de NBOs na rede vítrea implica em uma maior facilidade de vibração, uma vez que essas estruturas são fracamente ligadas. A facilidade de vibração da rede vítrea pode acarretar no aumento do decaimento não-radiativo do íon Sm^{3+} , causando uma redução no tempo de vida luminescente das amostras [21,121,122].

O tempo de vida luminescente das amostras CaB_xTeSm ($\tau=1,59$ ms) apresentaram valores maiores que para as bases nióbio boroteluretos ($\tau=0,77$ ms) [40] e teluretos ($\tau=0,21$ ms) [123] e menores para boroteluretos ($\tau=1,8$ ms) [47].

CAPÍTULO 6. CONCLUSÃO

O estudo dos vidros CaBTe dopados com 0,25 %mol de Sm_2O_3 foi realizado para investigar a influência do aumento da concentração de TeO_2 (9 a 51 %mol) nas propriedades estruturais, térmicas, espectroscópicas e ópticas. Todas as amostras apresentaram boa habilidade de formação vítrea, sem a presença de cristalitos e boa transparência óptica. A alta absorção do íon Sm^{3+} em 402 nm torna o material interessante para a luminescência devido à sua facilidade de excitação com lasers diodos de baixo custo. Além disso, sua intensa emissão na região do visível faz deste material um bom candidato ao uso em aplicações em LEDs na região do vermelho. Os resultados estruturais e térmicos apresentam mudanças nas propriedades com o aumento de TeO_2 , no entanto não afetaram, significativamente, as propriedades ópticas dos vidros.

Com isso, os vidros CaBTe dopados com Sm_2O_3 são bons candidatos para aplicação em dispositivos fotônicos, uma vez que possuem potencial para aplicação em lasers e LED's na região do visível, devido à sua intensa emissão nessa região.

PERSPECTIVAS

A síntese das cinco bases vítreas dopadas com Sm_2O_3 possibilita ao grupo do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica ampliar as pesquisas com novos estudos, tais como:

1. Verificar a influência de nanopartículas de prata nas propriedades do íon Sm^{3+} .
2. Dentre as bases apresentadas, avaliar uma base vítrea com diferentes concentrações de Sm_2O_3 .
3. Avaliar a dopagem de outros íons terras raras nas bases estudadas.

REFERÊNCIAS

- [1] Fábio Alencar dos Santos, Geração de Segundo Harmônico em Vidros Teluritos TeO₂-LiNbO₃, Tese apresentada à Faculdade de Engenharia - Universidade Estadual Paulista. (2013) 70.
- [2] M.A. Acácio, Estudo dos processos de nucleação e cristalização em vidros boratos, Dissertação apresentada ao Departamento Física e Química - Universidade Estadual Paulista. (2006) 66.
- [3] H. Lin, D. Yang, G. Liu, T. Ma, B. Zhai, Q. An, J. Yu, X. Wang, X. Liu, E.Y. 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.
- [4] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *54* (1932) 3841–3851.
- [5] M.J. Barboza, Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminossilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb, Tese apresentada ao Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá (2010) 84.
- [6] J. Anjaiah, C. Laxmikanth, N. Veeraiah, Spectroscopic properties and luminescence behaviour of europium doped lithium borate glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 454 (2014) 148–156. doi:10.1016/j.physb.2014.07.070.
- [7] K. Maheshvaran, P.K. Veeran, K. Marimuthu, Structural and optical studies on Eu³⁺ doped boro-tellurite glasses, *Solid State Sci.* 17 (2013) 54–62. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2012.11.013.
- [8] K. Maheshvaran, K. Marimuthu, Concentration dependent Eu³⁺ doped boro-tellurite glasses-Structural and optical investigations, *J. Lumin.* 132 (2012) 2259–2267. doi:10.1016/j.jlumin.2012.04.022.
- [9] V.M. Martins, Desenvolvimento e caracterização fototérmica de novos materiais vítreos dopados com íons emissores terras-raras, Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física - Universidade Federal de Uberlândia (2009) 150.
- [10] S.P.H. Syed Hashim, H.A.A. Sidek, M.K. Halimah, K.A. Matori, W.M.D. Wan Yusof, M.H. Mohd Zaid, The effect of remelting on the physical properties of borotellurite glass doped with manganese, *Int. J. Mol. Sci.* 14 (2013) 1022–1030. doi:10.3390/ijms14011022.
- [11] 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.
- [12] O. Majérus, H. Trégouët, D. Caurant, D. Pytalev, Comparative study of the rare earth environment in rare earth metaborate glass (REB₃O₆, RE=La, Nd) and in sodium borate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 425 (2015) 91–102. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.031.
- [13] B.C. Jamalaiah, 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.

- [14] E.C. da Paz, Estudo e desenvolvimento de vidros no sistema cálcio borotelurito, Dissertação apresentada ao Programa Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - Universidade Federal do Maranhão. (2015) 82.
- [15] J.E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, 2ª edição, Royal Society of Chemistry, 2005.
- [16] E.C. Paz, J.D.M. Dias, G.H.A. Melo, T.A. Lodi, J.O. Carvalho, P.F. Façanha Filho, M.J. Barboza, F. Pedrochi, A. Steimacher, Physical, thermal and structural properties of Calcium Borotellurite glass system, *Mater. Chem. Phys.* (2015) 2–7. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.04.080.
- [17] C.K. Jayasankar, P. Babu, Optical properties of Sm^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses, *J. Alloys Compd.* 307 (2000) 82–95. doi:10.1016/S0925-8288(00)00888-4.
- [18] 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.
- [19] M.A.K. Elfayoumi, M. Farouk, M.G. Brik, M.M. Elokr, Spectroscopic studies of Sm^{3+} and Eu^{3+} co-doped lithium borate glass, *J. Alloys Compd.* 492 (2010) 712–716. doi:10.1016/j.jallcom.2009.12.024.
- [20] M.S. Gaafar, I. Shaarany, T. Alharbi, Structural investigations on some cadmium-borotellurate glasses using ultrasonic, FT-IR and X-ray techniques, *J. Alloys Compd.* 616 (2014) 625–632. doi:10.1016/j.jallcom.2014.07.145.
- [21] D. Umamaheswari, B.C. Jamalalah, T. Sasikala, I.G. Kim, L.R. Moorthy, Photoluminescence properties of Sm^{3+} -doped SFB glasses for efficient visible lasers, *J. Non. Cryst. Solids.* 358 (2012) 782–787. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.023.
- [22] S.S. Sundari, K. Marimuthu, M. Sivraman, S.S. Babu, Composition dependent structural and optical properties of Sm^{3+} -doped sodium borate and sodium fluoroborate glasses, *J. Lumin.* 130 (2010) 1313–1319. doi:10.1016/j.jlumin.2010.02.046.
- [23] J.S. Kumar, K. Pavani, T. Sasikala, A.S. Rao, N. Kumar, S.B. Rai, L.R. Moorthy, J. Suresh Kumar, K. Pavani, T. Sasikala, A. Sreenivasa Rao, N.K. Giri, S.B. Rai, L. Rama Moorthy, Photoluminescence and energy transfer properties of Sm^{3+} doped CFB glasses, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1548–1553. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2011.05.020.
- [24] E.K. Mamadzhanova, N. V Golubev, V.N. Sigaev, G.E. Malashkevich, A.N. Shimko, I. V Prusova, Crystallization and luminescence properties of $(\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass, *Glas. Ceram.* (2014) 1–12. doi:10.1007/s10717-013-9481-1.
- [25] N. Kaur, A. Khanna, Structural characterization of borotellurite and alumino-borotellurite glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 404 (2014) 116–123. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.08.002.
- [26] M.K. Halimah, W.M. Daud, H.A.A. Sidek, A.S. Zainal, A.H. Zainul, H. Jumiah, Structural analysis of borotellurite glass, *Am. J. Appl. Sci.* 4 (2007) 323–327. doi:10.3844/ajassp.2007.323.327.
- [27] N. Elkhoshkhany, R. El-Mallawany, Optical and kinetics parameters of lithium boro-

- tellurite glasses, *Ceram. Int.* 41 (2015) 3561–3567. doi:10.1016/j.ceramint.2014.10.182.
- [28] A. Steimacher, Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Nd^{3+} , Tese apresentada ao Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá (2008) 135.
- [29] O.L. Alves, I.F. Gimenez, I.O. Mazali, Vidros, Cadernos Temáticos - Química Nova na Escola, Edição especial (2001).
- [30] W. Vogel, *Glass Chemistry*, 2014. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- [31] G.H.A. Melo, Estudo de vidros cálcio boroaluminato dopados com Eu_2O_3 , Dissertação apresentada ao Programa Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - Universidade Federal do Maranhão. (2015).
- [32] P. Umari, A. Pasquarello, Fraction of Boroxol Rings in Vitreous Boron Oxide from a First-Principles Analysis of Raman and NMR Spectra, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 137401. doi:10.1103/PhysRevLett.95.137401.
- [33] J. Bischof, B.E. Warren, X-Ray Diffraction Study of Soda-Boric Oxide Glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 21 (1938) 287–293. doi:10.1111/j.1151-2916.1938.tb15777.x.
- [34] K. Nanda, R.S. Kundu, I. Pal, R. Punia, N. Kishore, Concentration dependence of intensity parameters and radiative properties of Sm^{3+} ions doped in $\text{BaO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ glasses, *J. Alloys Compd.* 676 (2016) 521–526. doi:10.1016/j.jallcom.2016.03.112.
- [35] S.M. Sidel, Síntese e caracterização de vidros teluritos, Tese apresentada à Faculdade de Engenharia - Universidade Estadual Paulista (2011) 89.
- [36] E.C.P. de Sousa, Cinética de cristalização em vidros teluritos do sistema TLWN, Dissertação apresentada ao Programa Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - Universidade Estadual Paulista (2013) 86.
- [37] J. Heo, D. Lam, G.H. Sigel, E.A. Mendoza, D.A. Hensley, Spectroscopic Analysis of the Structure and Properties of Alkali Tellurite Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 277–281. doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb08176.x.
- [38] Y. Himei, A. Osaka, T. Nanba, Y. Miura, Coordination change of Te atoms in binary tellurite glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 177 (1994) 164–169. doi:10.1016/0022-3093(94)90526-6.
- [39] B.V.R. Chowdari, P.P. Kumari, Studies on AgO.MO.TeO ($\text{MxOy} = \text{WO}_3, \text{MoO}_3, \text{P}_2\text{O}_5$ and B_2O_3) ionic conducting glasses, *Solid State Ionics.* 115 (1998) 665–675.
- [40] O. Ravi, C. Madhukar Reddy, L. Manoj, B. Deva Prasad Raju, Structural and optical studies of Sm^{3+} ions doped niobium borotellurite glasses, *J. Mol. Struct.* 1029 (2012) 53–59. doi:10.1016/j.molstruc.2012.06.059.
- [41] K. Annapoorani, K. Maheshvaran, S. Arunkumar, N. Suriya Murthy, T. Soukka, K. Marimuthu, N.S. Murthy, T. Soukka, K. Marimuthu, Structural and spectroscopic behavior of $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ co-doped lithium telluroborate glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 457 (2015) 66–77. doi:10.1016/j.physb.2014.09.043.
- [42] M.A. Khaled, H. Elzahed, S.A. Fayek, M.M. El-Ocker, Optical absorption, infrared

- and differential thermal analysis studies of borotellurite glass containing nickel, *Mater. Chem. Phys.* 37 (1994) 329–332. doi:10.1016/0254-0584(94)90170-8.
- [43] E.C. Paz, T.A. Lodi, B.R.A. Gomes, G.H.A. Melo, F. Pedrochi, A. Steimacher, Optical and spectroscopic investigation on Calcium Borotellurite glass system, *Solid State Sci.* 55 (2016) 106–111. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2016.02.014.
- [44] H. Bürger, W. Vogel, V. Kozhukharov, M. Marinov, Phase equilibrium, glass-forming, properties and structure of glasses in the $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 403–412. doi:10.1007/BF00553563.
- [45] P. Van Do, V. Phi, V. Xuan, L. Xuan, L. Duy, T. Ngoc, Investigation of spectroscopy and the dual energy transfer mechanisms of Sm^{3+} -doped telluroborate glasses, *Opt. Mater. (Amst.)* 55 (2016) 62–67. doi:10.1016/j.optmat.2016.03.023.
- [46] W. Cheng, Y. Yanmin, C. Baojiu, W. Cheng, R. Guozhong, W. Xiaojun, Investigation of Modification Effect of B_2O_3 Component on Optical Spectroscopy of Er^{3+} Doped Tellurite Glasses, *J. Rare Earths.* 25 (2007) 31–35. doi:10.1016/S1002-0721(07)60040-4.
- [47] K. Maheshvaran, K. Linganna, K. Marimuthu, Composition dependent structural and optical properties of Sm^{3+} doped boro-tellurite glasses, *J. Lumin.* 131 (2011) 2746–2753. doi:10.1016/j.jlumin.2011.06.047.
- [48] B.S. Reddy, H. Hwang, Y. Jho, B. Seung, S. Sailaja, C.M. Reddy, B.V. Rao, S.J. Dhoble, Optical properties of Nd^{3+} -doped and $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ codoped borotellurite glass for use in NIR lasers and fiber amplifiers, *Ceram. Int.* 41 (2015) 3684–3692.
- [49] J.D.M. Dias, Síntese e caracterização dos vidros cálcio-boroaluminato dopados com Nd_2O_3 , Dissertação apresentada ao Programa Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - Universidade Federal do Maranhão (2015) 80.
- [50] J.H. Rolhling, Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio, Tese apresentada ao Programa Pós-Graduação em Física - Universidade Estadual de Maringá (2004) 164.
- [51] J.D. LEE, Química Inorgânica não tão Concisa, 5ª edição, São Paulo, 1999.
- [52] F.C. Bernardino, S.A. Lourenço, M.A.T. Silva, N.O. Dantas, Estudo das propriedades ópticas de vidros borossilicatos dopados com íons de Itérbio em função da concentração, Seminário: Ciências Exatas e Tecnológicas, v. 36, n. 1, Londrina 2011, doi:10.5433/1679-0375.2015v36n1p19.
- [53] E. PERCORARO, Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio dopados com Nd^{3+} e de vidros a base de fluoreto de chumbo dopados com Pr^{3+} e $\text{Pr}^{3+}/\text{Yt}^{3+}$, Tese apresentada ao Programa Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade de São Paulo. (1999) 151.
- [54] G. Liu, B. Jacquier, Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, *Mater. Sci.* 83 (2005) 25. doi:10.1007/3-540-28209-2.
- [55] T. Sasikala, L.R. Moorthy, A.M. Babu, Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Optical and luminescent properties of Sm^{3+} doped tellurite

- glasses, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 104 (2013) 445–450. doi:10.1016/j.saa.2012.11.088.
- [56] Y. Hasegawa, S. Tsuruoka, T. Yoshida, Emission properties of Sm (III) complex having ten-coordination structure, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 2704–2707. doi:10.1016/j.tsf.2007.04.138.
- [57] 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.
- [58] B. Sailaja, R.J. Stella, G.T. Rao, B.J. Raja, V.P. Manjari, R.V.S.S.N. Ravikumar, Physical, structural and spectroscopic investigations of Sm³⁺-doped ZnO mixed alkali borate glass, *J. Mol. Struct.* 1096 (2015) 129–135. doi:10.1016/j.molstruc.2015.05.002.
- [59] R. Vijayakumar, K. Marimuthu, Concentration dependent spectroscopic properties of Sm³⁺ doped borophosphate glasses, *J. Mol. Struct.* 1092 (2015) 166–175. doi:10.1016/j.molstruc.2015.03.022.
- [60] C.S. Rao, C.K. Jayasankar, Spectroscopic and radiative properties of Sm³⁺-doped K – Mg – Al phosphate glasses, *Opt. Commun.* 286 (2013) 204–210. doi:10.1016/j.optcom.2012.08.042.
- [61] 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.
- [62] M. Sobczyk, Optical spectroscopy of Sm³⁺ doped Na₂O–ZnO–La₂O–TeO₂ glasses, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 149 (2015) 965–970. doi:10.1016/j.saa.2015.05.034.
- [63] 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.
- [64] L.R. Swapna, K. Swapna, K., Mahamuda, S., Rao, A. S., Sasikala, T., & Moorthy, S. Mahamuda, A.S. Rao, T. Sasikala, L.R. Moorthy, Optical studies of Sm³⁺ ions doped zinc alumino bismuth borate glasses, *J. Lumin.* 146 (2014) 288–294. doi:10.1016/j.jlumin.2013.09.035.
- [65] 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.
- [66] 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.
- [67] I. Wadawska, *thermochimica acta* Glass transition effect of amorphous, *Science* (80). 270 (1995) 457–464. doi:0040-6031(95)02566-9.
- [68] A. Hrubý, Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA, *J. Phys. B.* 22 (1972).

- [69] E.A. Falcao, Utilização da Espectroscopia de Lente Térmica e da Calorimetria de Relaxação Térmica para o estudo de Materiais eletro-ópticos em função da temperatura, Dissertação apresentada ao Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá (2002) 72.
- [70] A.N. Medina, A.M.F. Caldeira, A.C. Bento, M.L. Baesso, J. A. Sampaio, T. Catunda, Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses, *J. Non-Crystalline Solids*. 304 (2002) 299–305.
- [71] S. Lakshimi, Rao Srinivasa, G. Ramadevudu, M. Shareefuddin, A. Hameed, M.N. Chary, M.L. Rao, Optical properties of alkaline earth borate glasses, *Multicr. Int. J. Eng. Sci. Technol.* 4 (2012) 25–35. doi:dx.doi.org/10.4314/ijest.v4i4.3.
- [72] V. Dimitrov, T. Komatsu, Classification of oxide glasses: A polarizability approach, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 831–846. doi:10.1016/j.jssc.2004.12.013.
- [73] L. Prod'homme, A new approach to the thermal change in the refractive index of glasses, *Phys. Chem. Glas.* 1 (1960).
- [74] W.A.C. JUNIOR, A.A. Monteiro, Um estudo da dependência do índice de refração linear com a composição dos vidros teluretos dos sistemas $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ e $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$, Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia - Universidade Estadual Paulista (2008) 74.
- [75] J. Tauc, States in the gap, *J. Non. Cryst. Solids*. 10 (1972) 569–585.
- [76] Z. Ashur, S. Mahraz, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, Z.A. Said Mahraz, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, Z. Ashur, S. Mahraz, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, Band gap and polarizability of boro-tellurite glass: Influence of erbium ions, *J. Mol. Struct.* 1072 (2014) 238–241. doi:10.1016/j.molstruc.2014.05.017.
- [77] K. Nanda, R.S. Kundu, S. Sharma, D. Mohan, R. Punia, N. Kishore, Study of vibrational spectroscopy, linear and non-linear optical properties of Sm^{3+} ions doped BaO e ZnO e B_2O_3 glasses, *Solid State Sci.* 45 (2015) 15–22. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2015.04.008.
- [78] J. Tauc, Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors, *Mater. Res. Bull.* 5 (1970) 721–729. doi:10.1016/0025-5408(70)90112-1.
- [79] R.P. Souto, Segmentação de imagem multispectral utilizando-se o atributo matiz, Dissertação apresentada ao Programa Pós-Graduação em Sensoriamento Remoto. (2003) 173.
- [80] M. Sandrini, Síntese e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com európio, com concentração de sílica entre 7 e 30%, Dissertação apresentada ao Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá (2012) 93.
- [81] P.P.K. B. V. R. Chowdari, Synthesis and characterization of silver borotellurite glasses, *Solid State Ionics*. 2738 (1996). doi:SO167-2738(96)00186-5.
- [82] M.S. Dahiya, S. Khasa, A. Agarwal, Optical absorption and heating rate dependent glass transition in vanadyl doped calcium oxy-chloride borate glasses, 1086 (2015) 172–178.

- [83] M.A. Hassan, Effect of halides addition on the ligand field of chromium in alkali borate glasses, *J. Alloys Compd.* 574 (2013) 391–397. doi:10.1016/j.jallcom.2013.05.177.
- [84] Y.A. Tanko, S.K. Ghoshal, M.R. Sahar, Ligand field and Judd-Ofelt intensity parameters of samarium doped tellurite glass, *J. Mol. Struct.* 1117 (2016) 64–68. doi:10.1016/j.molstruc.2016.03.083.
- [85] I. Grelowska, M. Reben, B. Burtan, M. Sitarz, J. Cisowski, E.S. Yousef, A. Knapik, M. Dudek, Structural and optical study of tellurite–barium glasses, *J. Mol. Struct.* (2016) 1–7. doi:10.1016/j.molstruc.2016.01.034.
- [86] 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.
- [87] S.S. Hajer, M.K. Halimah, Z. Azmi, M.N. Azlan, Optical properties of Zinc-Borotellurite doped samarium, *Chalcogenide Lett.* 11 (2014) 553–566.
- [88] H. Mohamed-Kamari, H.M. Oo, W.M.D. Wan-Yusoff, Optical properties of bismuth tellurite based glass, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 4623–4631. doi:10.3390/ijms13044623.
- [89] P.G. Pavani, S. Suresh, V.C. Mouli, P. Gayathri Pavani, S. Suresh, V. Chandra Mouli, P.G. Pavani, S. Suresh, V.C. Mouli, P. Gayathri Pavani, S. Suresh, V. Chandra Mouli, Studies on boro cadmium tellurite glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 34 (2011) 215–220. doi:10.1016/j.optmat.2011.08.016.
- [90] C.N. Santos, D.S. Meneses, P. Echegut, D.R. Neuville, A.C. Hernandez, A. Ibanez, D. De Sousa Meneses, P. Echegut, D.R. Neuville, A.C. Hernandez, A. Ibanez, D.S. 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) 1–3. doi:10.1063/1.3115796.
- [91] 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.
- [92] G. Hungerford, N.S. Hussain, 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.
- [93] 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.
- [94] E.I. Kamitsos, G.D. Chryssikos, Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies, *J. Mol. Struct.* 247 (1991) 1–16. doi:10.1016/0022-2860(91)87058-P.
- [95] E. Science, Raman spectroscopic study of ternary silver tellurite glasses, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 327–342.
- [96] P. Suthanthirakumar, P. Karthikeyan, P.K. Manimozhi, K. Marimuthu, Structural and spectroscopic behavior of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped boro-tellurite glasses, *J. Non. Cryst.*

- Solids. 410 (2015) 26–34. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.012.
- [97] K. Maheshvaran, K. Marimuthu, Structural and optical studies on Dy³⁺ doped borotellurite glasses, AIP Conf. Proc. 1349 (2011) 581–582. doi:10.1063/1.3605992.
- [98] S. Rada, M. Culea, E. Culea, Structure of TeO₂ - B₂O₃ glasses inferred from infrared spectroscopy and DFT calculations, J. Non. Cryst. Solids. 354 (2008) 5491–5495. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.09.009.
- [99] K. Selvaraju, K. Marimuthu, Structural and spectroscopic studies on concentration dependent Er³⁺ doped boro-tellurite glasses, J. Lumin. 132 (2012) 1171–1178. doi:10.1016/j.jlumin.2011.12.056.
- [100] D. Yardımcı, M. Çelikkilek, A.E. Ersundu, N. Solak, S. Aydın, Characterization Studies in the Glassy Region of the TeO₂ - B₂O₃ System, (2010) 179–184.
- [101] M. Lu, F. Wang, Q. Liao, K. Chen, J. Qin, S. Pan, FTIR spectra and thermal properties of TiO₂-doped iron phosphate glasses, J. Mol. Struct. 1081 (2015) 187–192. doi:10.1016/j.molstruc.2014.10.029.
- [102] A. Steimacher, N.G.C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A.C. Bento, M.L. Baesso, A.N. Medina, Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 352 (2006) 3613–3617. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.091.
- [103] G. Lakshminarayana, J. Qiu, M.G. Brik, G. a Kumar, I. V Kityk, Spectral analysis of RE³⁺ (RE = Er, Nd, Pr and Ho):GeO₂ -B₂O₃ -ZnO-LiF glasses, J. Phys. Condens. Matter. 20 (2008) 375104. doi:10.1088/0953-8984/20/37/375104.
- [104] P.S. Solidi, Specific Heat Capacity of Semiconducting Glasses : Binary Vanadium Tellurite, (2016). doi:10.1002/(SICI)1521-396X(200002)177.
- [105] M.H. Bhat, M. Ganguli, K.J. Rao, Investigation of the mixed alkali effect in borotellurite glasses - The role of NBO-BO switching in ion transport, Curr. Sci. 86 (2004) 676–691.
- [106] V. Dimitrov, T. Komatsu, Electronic polarizability, optical basicity and non-linear optical properties of oxide glasses, J. Non. Cryst. Solids. 249 (1999) 160–179. doi:10.1016/S0022-3093(99)00317-8.
- [107] 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.
- [108] K. Annapurna, R.N. Dwivedi, S. Buddhudu, Temperature dependent luminescence characteristics of Sm³⁺-doped silicate glass, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 3896 (1999) 2–6. doi:S1386-1425(99)00119-5.
- [109] A.I. Sabry, M.M. El-Samanoudy, Optical , infrared and electrical conductivity of glasses in the TeO₂-B₂O₃ system, J. Mater. Sci. 30 (1995) 3930–3935.
- [110] G. Upender, C. Sameera Devi, V. Chandra Mouli, Role of WO₃ on DC conductivity and some optical properties of TeO₂ based glasses, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 3764–3769. doi:10.1016/j.materresbull.2012.06.024.

- [111] J.A. Duffy, Ultraviolet transparency of glass: A chemical approach in terms of band theory, polarisability and electronegativity, *Phys. Chem. Glas.* 42 (2001) 151–157.
- [112] H. Fares, I. Jlassi, H. Elhouichet, M. Férid, Investigations of thermal, structural and optical properties of tellurite glass with WO_3 adding, *J. Non. Cryst. Solids.* 396–397 (2014) 1–7. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2014.04.012.
- [113] V. Venkatramu, P. Babu, C.K. Jayasankar, T. Tröster, W. Sievers, G. Wortmann, Optical spectroscopy of Sm^{3+} ions in phosphate and fluorophosphate glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 29 (2007) 1429–1439. doi:10.1016/j.optmat.2006.06.011.
- [114] R.A.H. El-mallawany, *Tellurite Glasses Handbook: physical properties and data*, 2002.
- [115] M.G. Ha, M.R. Byeon, T.E. Hong, J.S. Bae, Y. Kim, S. Park, H.S. Yang, K.S. Hong, Sm^{3+} -doped CaTiO_3 phosphor: Synthesis, structure, and photoluminescent properties, *Ceram. Int.* 38 (2012) 1365–1370. doi:10.1016/j.ceramint.2011.09.015.
- [116] P. Haritha, C.S.D. Viswanath, K. Linganna, P. Babu, C.K. Jayasankar, V. Lavín, V. Venkatramu, Nanocrystalline Sm^{3+} -doped $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ garnets: An intense orange-reddish luminescent material for white light emitting devices, *J. Lumin.* 179 (2016) 533–538. doi:10.1016/j.jlumin.2016.07.043.
- [117] G. Venkataiah, C.K. Jayasankar, K.V. Krishnaiah, P. Dharmiah, N. Vijaya, Concentration dependent luminescence properties of Sm^{3+} -ions in tellurite–tungsten–zirconium glasses, *Opt. Mater.* 40. 40 (2016) 26–35. doi:10.1016/j.optmat.2014.11.042.
- [118] X. Min, M. Fang, Z. Huang, Y. Liu, C. Tang, H. Zhu, X. Wu, Preparation and luminescent properties of orange reddish emitting phosphor $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Sm}^{3+}$, *Opt. Mater. (Amst).* 37 (2014) 110–114. doi:10.1016/j.optmat.2014.05.008.
- [119] 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.
- [120] 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 Nd_2O_3 -doped calcium aluminosilicate glasses and thermo-optical and mechanical characterization, *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 4749–4754. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2008.04.031.
- [121] S. Kuhn, A. Herrmann, J. Hein, M.C. Kaluza, C. Rüssel, Sm^{3+} -doped $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ -glasses: structure, fluorescence and thermal expansion, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 8014–8022. doi:10.1007/s10853-013-7613-1.
- [122] R. Ferreira de Moraes, E.O. Serqueira, N.O. Dantas, Effects of OH radicals and the silicon network on the lifetime of Eu^{3+} -doped sodium silicate glasses, *Opt. Mater. Express.* 3 (2013) 853. doi:10.1364/OME.3.000853.
- [123] A. Kumar, D. Rai, S. Rai, Optical properties of Sm^{3+} ions doped in tellurite glass, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 59 (2003) 917–925. doi:10.1016/S1386-1425(02)00282-2.
- [124] J. de O. Carvalho, Estudo de espalhamento Raman em cristais de nitrato de monoglicina submetidos a Altas Pressões, Dissertação apresentada ao Programa Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. - Universidade Federal do Maranhão (2015) 83.

- [125] P.F. Façanha-Filho, Estudo de Espalhamento Raman em Cristais de L-leucina Submetidos a Altas Temperaturas e a Altas Pressões, Tese apresentada ao Programa Pós-Graduação em Física - Universidade Federal do Ceará. (2007) 113.
- [126] M. Born, Principles of optics, Univ. Press. Cambridge. (2011) 2015.

APÊNDICE A: Espectroscopia Raman

O efeito Raman foi descoberto pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman e Kariamanickam Srinivasa Krishnan em 1928. Esse efeito foi estudado a partir da incidência de um feixe de luz monocromática em um material. O feixe incidido colide com as moléculas causando espalhamento. Ao estudarem o espalhamento, eles constataram que além da radiação monocromática com frequência inicial (ν_0) incidida sobre um sólido, outras duas frequências foram encontradas, uma menor e outra maior que ν_0 [124,125]. A radiação em que não ocorre mudança na frequência é dita como espalhamento Rayleigh. A radiação com menor frequência é chamada espalhamento Stokes e a com maior frequência é chamada de espalhamento anti-Stokes. Esses espalhamentos são explicados abaixo e representados na Figura 42:

- Espalhamento Rayleigh: a energia espalhada é a igual a energia incidida ($h\nu_e = h\nu_0$).
- Espalhamento Stokes: quando a amostra está no estado fundamental (E_0) e ao absorver energia passa para o nível virtual com energia $h\nu_0$, perde energia e permanece no nível vibracional E_1 . O fóton emitido tem energia $h\nu_e = h\nu_0 - h\nu_m$, o fóton tem uma parte de sua energia transferida para a molécula.
- Espalhamento anti-Stokes: quando a molécula está no estado vibracional E_1 e após ser excitado, ela decai do estado virtual para o nível fundamental E_0 . A radiação total é dada por $h\nu_e = h\nu_0 + h\nu_m$, assim, o fóton terá maior energia do que quando incidiu na amostra.

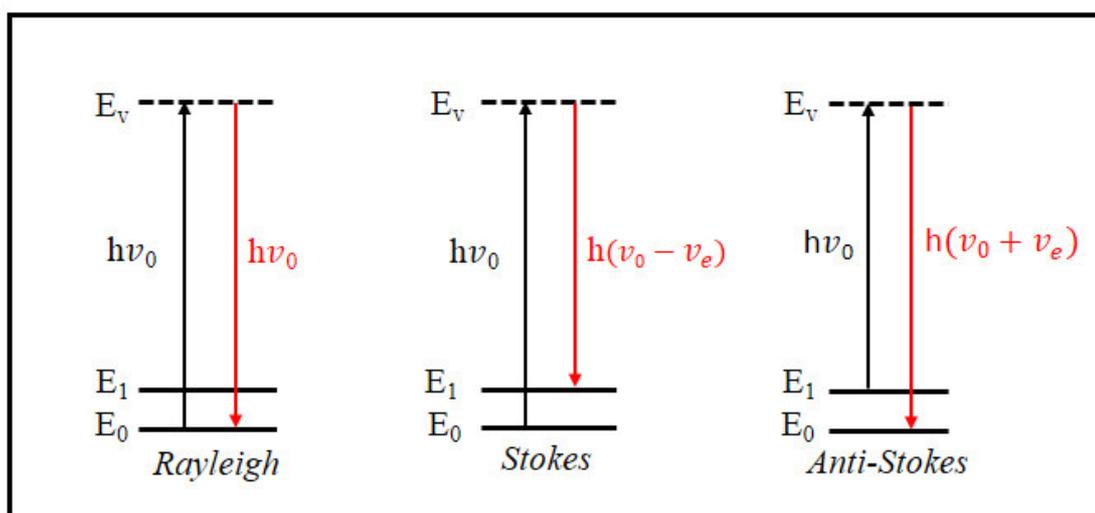


Figura 42. Diagramas de transição eletrônica para espalhamento Raman: Rayleigh (a), Stokes (b) e anti-Stokes (c) (Adaptado [125]).

APÊNDICE B: Calor Específico

Para a realização das medidas de calor específico foi utilizado um calorímetro de relaxação térmica. O sistema é formado por um reservatório térmico de cobre e é acoplado em um substrato de prata. A amostra é colocada no substrato de prata, e para uma melhor fixação da amostra é utilizada uma pasta térmica. Para evitar a troca de calor com o ambiente são utilizados dois “*Shields*”, um de cobre que envolve o substrato e outro de aço inox para isolar o calorímetro, deixando apenas um orifício para entrada do feixe laser. A figura 43 apresenta uma ilustração do calorímetro utilizado.

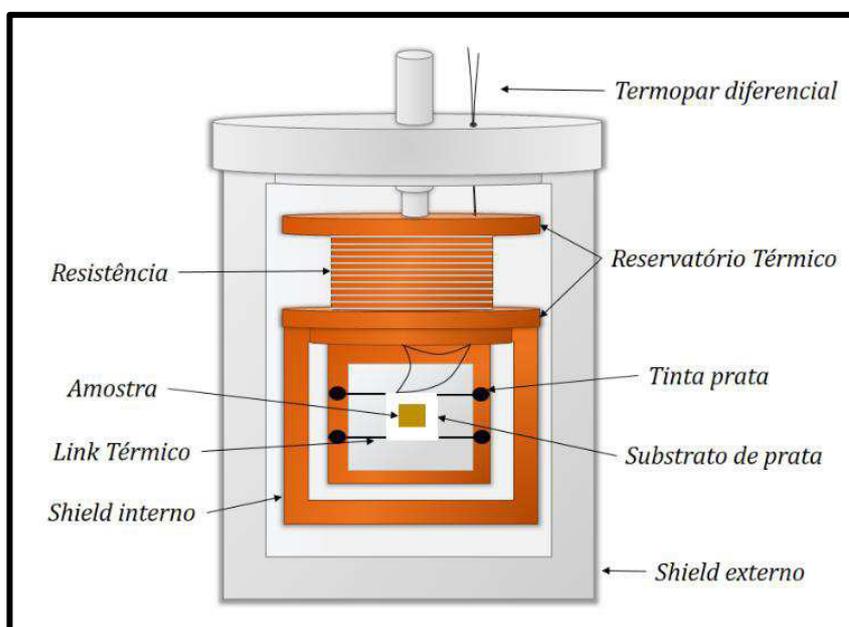


Figura 43. Detalhamento do calorímetro.

A fonte de calor utilizada para causar a diferença de temperatura entre o sistema (substrato + amostra) e o reservatório térmico foi um laser de diodo da marca Optoelektronik de comprimento de onda de 635 nm e potência controlada de até 10 mW (Z-laser de diodo Optoelektronik Dot).

A temperatura do reservatório térmico é regulada por um controlador de temperatura Lakeshore modelo 336. A diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório térmico é medida por um termopar diferencial, o qual é conectado a um nanovoltímetro modelo 2182, marca Keithley. O controlador de temperatura e o nanovoltímetro são conectados ao microcomputador.

Os dados foram analisados a partir da variação da temperatura da amostra, em função do tempo, após aplicar um pulso de calor [28]. Ao fornecer energia por meio do laser diodo,

parte da energia é absorvida pelo substrato, o que causa uma diferença de temperatura entre o substrato e o sistema. A outra parte da energia é transferida para o reservatório por meio do link térmico, do ar e da radiação térmica. Assim, a potência absorvida é dada por:

$$P = C \frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T \quad (1)$$

em que, P é a potência total absorvida, C é capacidade térmica do sistema, K é condutância efetiva total do sistema e ΔT é a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório térmico [28,70].

Após um determinado tempo, o sistema entra em equilíbrio térmico, em que toda energia fornecida ao substrato é transferida para o reservatório térmico, causando estabilidade na diferença de temperatura (ΔT). Assim:

$$P = K\Delta T_{max} \quad (2)$$

Ao interromper a incidência do feixe laser ao substrato tem-se a potência igual 0, sendo transferido apenas a energia que ficou acumulada no substrato ($C\Delta T$). Assim, se considerarmos $P = 0$ na equação 2, temos que:

$$C \frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T = 0 \quad (3)$$

A diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório térmico reduz, gradualmente, conforme há a condução de calor por meio dos fios. A redução da diferença de temperatura ocorre até o ponto onde $T(t) = T(0)$, conforme mostra a equação abaixo:

$$\Delta T = \Delta T_{max} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4)$$

em que τ é o tempo de relaxação térmica dado por:

$$\tau = \frac{C}{K} \quad (5)$$

Assim, após a determinação do τ , ΔT e P, pode-se determinar a capacidade térmica do sistema de acordo com a equação abaixo:

$$C = \frac{\tau P}{\Delta T_{max}} \quad (6)$$

As curvas de decaimento térmico para o substrato e o sistema (substrato + amostra) são apresentadas na figura 44.

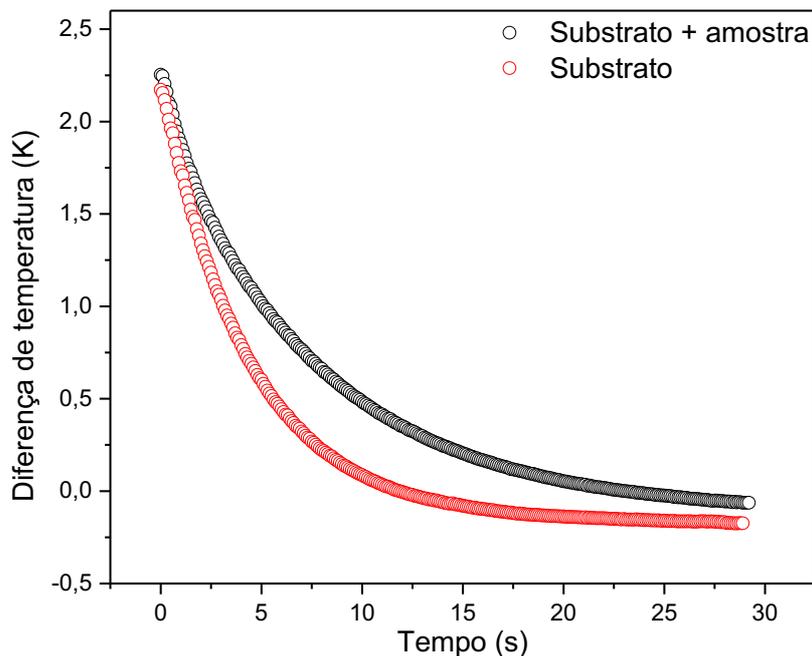


Figura 44. Curvas de decaimento térmico do substrato e do sistema substrato + amostra.

Inicialmente, foi realizada uma medida apenas com o substrato, e por meio da curva de decaimento obteve-se $\Delta T_{\text{substrato}}$ e $\tau_{\text{substrato}}$ e assim calculou-se a capacidade térmica do substrato. Em seguida, foi medida a capacidade térmica de uma amostra conhecida (alumínio), para assim ser encontrada a potência absorvida pelo sistema. A potência absorvida é calculada de acordo com a seguinte equação:

$$P = \frac{C_{\text{padrão}}}{\frac{\tau_{\text{total}}}{\Delta T_{\text{total}}} - \frac{\tau_{\text{substrato}}}{\Delta T_{\text{substrato}}}} \quad (7)$$

E por fim, foram realizadas as medidas com o substrato e a amostra, obtendo assim $\Delta T_{\text{sistema}}$ e τ_{sistema} . Assim, conhecendo esses parâmetros e a capacidade térmica do substrato, o calor específico das amostras CaBxTeSm foram determinados por:

$$C_{\text{CaBTeXSm}} = \frac{C_{\text{sistema}} + C_{\text{substrato}}}{m_{\text{amostra}}} = \frac{\frac{\tau P_{\text{sistema}}}{\Delta T_{\text{sistema}}} - \frac{\tau P_{\text{substrato}}}{\Delta T_{\text{substrato}}}}{m_{\text{amostra}}} \quad (8)$$

APÊNDICE C: Índice de Refração

Neste trabalho, o índice de refração foi determinado por meio do ângulo de Brewster (θ_i), o qual é definido como o ângulo cuja reflexão da luz com polarização π é nula, e é expresso por [126]:

$$n = \operatorname{tg}\theta_i \quad (1)$$

As medidas foram realizadas utilizando um laser de He-Ne não polarizado da THORLABS, com comprimento de onda de 632,8 nm e potência de 2 mW, um polarizador, uma mesa giratória com escala de 1° , para o monitoramento dos ângulos de reflexão, um detector fotodiodo e um microvôltemetro modelo Keithley 2100. As medidas foram realizadas em triplicata e em seguida foram feitas médias dos valores obtidos para diminuir os erros das medidas. A montagem experimental para as medidas do índice de refração das amostras está apresentada na Figura 45.

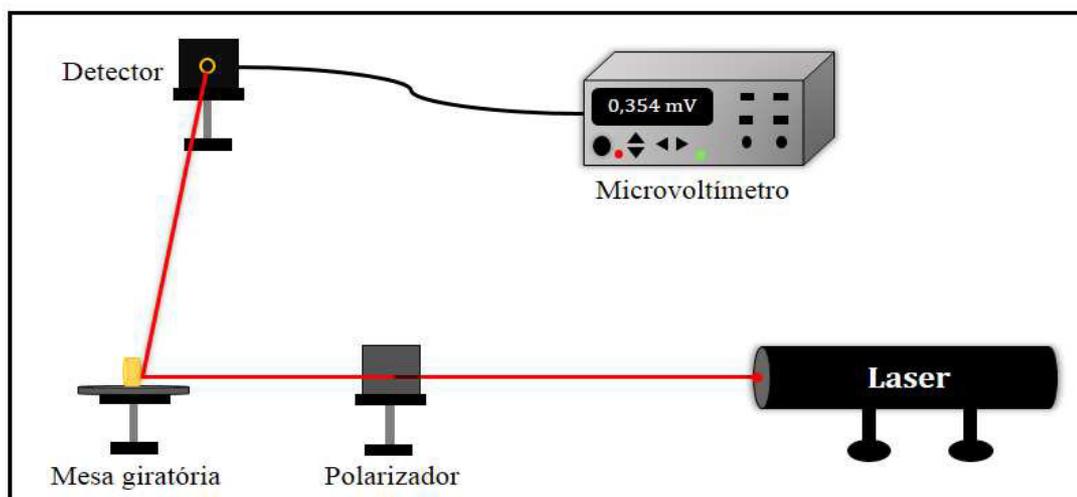


Figura 45. Esquema da montagem utilizada para o medir o índice de refração das amostras CaBxTeSm .

As medidas foram realizadas incidindo-se o feixe laser polarizado nas amostras. A intensidade do feixe foi monitorada para a determinação o ângulo de Brewster. Para tanto, foram obtidas intensidades em diferentes ângulos de incidência (Figura 46-a) e calculada a derivada primeira da curva gerada (Figura 46-b).

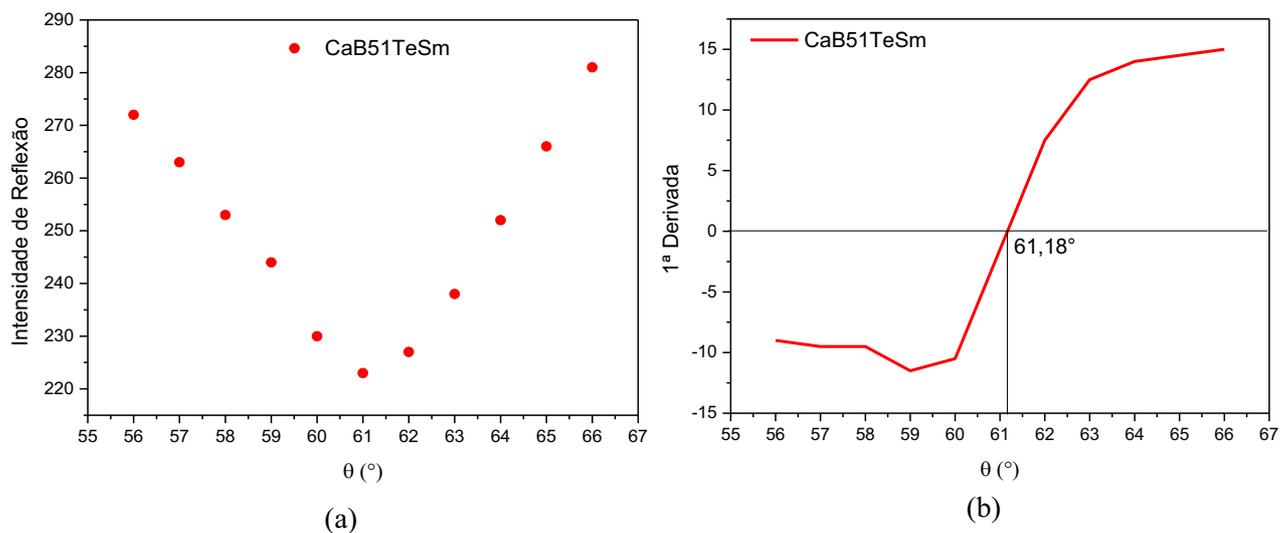


Figura 46. Monitoramento da intensidade do feixe refletido com relação ao ângulo de incidência da amostra (a) e determinação do ângulo de Brewster por meio de ajuste dos dados (b).