

**UNESP**  
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

**VIDROS E VITROCERÂMICAS  
EM SISTEMAS OXIFLUORETOS**

**LUCIANO AVALLONE BUENO**

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA  
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro  
Co-ORIENTADOR: Prof. Dr. Younès Messaddeq

Araraquara - SP  
2003

## **COMISSÃO EXAMINADORA**

**Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro (Orientador)**  
**IQ/UNESP/Araraquara**

**Prof. Dr. Oscar Peitl Filho**  
**DEMA/UFSCAR**

**Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzáles**  
**IF/USP/São Carlos**

**Prof. Dr. Osvaldo Antonio José Serra**  
**IQ/USP/Ribeirão Preto**

**Profa. Dra. Elizabeth Berwerth Stucchi**  
**IQ/UNESP/Araraquara**

## **DADOS CURRICULARES**

LUCIANO AVALLONE BUENO

### **1. DADOS PESSOAIS**

**1.1.** Nascimento: 24 de julho de 1973

**1.2.** Nacionalidade: Brasileira

**1.3.** Naturalidade: Sorocaba

**1.4.** Estado Civil: Casado

**1.5.** Filiação: Pai: Antônio Carlos Santos Bueno

Mãe: Carmen Leda Avallone Bueno

**1.6.** Profissão: Químico

**1.7.** Endereço: Avenida Ipiranga, 252

**1.8.** Endereço Profissional: Av. Prof. Francisco Degni, s/n<sup>o</sup> - Araraquara/SP

### **2. FORMAÇÃO ACADÊMICA**

**2.1.** Bacharel em Química com atribuições tecnológicas

Curso de Química concluído em 17 de dezembro de 1995

no Instituto de Química de Araraquara - UNESP.

**2.2.** Mestre em Química

Curso de Pós-Graduação em Química

Área de Concentração: Inorgânica

concluído em 10 de maio de 1999

no Instituto de Química de Araraquara - UNESP.

### 3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

-Bueno, L.A., Berthold, R., Barros, D.A., Messaddeq, Y and Ribeiro, S.J.L, “Rare earth doped synthetic opals and inverse opals”, Proceeding of SPIE, Seattle, USA,v. 4804, p. 121-129, 2002.

-Gonçalves, R.R., Carturan, G., Scarpari, S., Oliveira, D.C., Bueno, L.A., Ribeiro, S.J.L, Messaddeq, Y, Ferrari, M., Montagna, M., Rainho, J.P. and Carlos, L.D., “Inorganic nanoparticles in organic-inorganic hybrid hosts for planar waveguides”, Proceeding of SPIE, Seattle, USA, v.4805, p. 134-139, 2002.

-Bueno, L.A., Ribeiro, S.J.L., Messaddeq, Y., Santos, L.F., Martino, D. and Almeida, R., “Local Order in GeO<sub>2</sub>-CsO Glasses”, Active Report, LNLS, 2002.

-Carlos, D.L., Ferreira, R.A.S., Bermudez, V., Bueno, L.A., Molina, C., Messaddeq, Y. and Ribeiro, S.J.L., “Coordenação Local do Eu(III) em Híbridos Orgânicos/Inorgânicos Emissores de Luz Branca”, Química Nova, v.24, p.453-459, 2001.

-L.D.Carlos, R.S. Ferreira, V.Zéa Bermudez, C.Molina, L.A.Bueno, S.J.L.Ribeiro 'White light emission of Eu<sup>3+</sup>-based hybrid xerogels'. Phys. Rev. B60(14)10042-10053, 1999.

-L.A.Bueno, P.Melnikov, Y.Messaddeq and S.J.L.Ribeiro 'Eu<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> containing transparent glass ceramics in the system PbGeO<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub>-CdF<sub>2</sub>'. J.of Non-Crystalline Solids, 247 (may II), 87-91, 1999.

-Bueno, L.A., Messaddeq, Y., Oliveira, L.F.C., Melnikov, P. and Ribeiro, S.J.L., “Glass and Glass-Ceramics in the GeO<sub>2</sub>-PbO-PbF<sub>2</sub>-CdF<sub>2</sub> system”, Proceeding of XVIII International Congress on Glass, C2, p.63, São Francisco, CA, USA, 1998.

### 4. TRABALHOS CIENTÍFICOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO

-A.S. GOUVEIA-NETO, P.V. DOS SANTOS, L.A.BUENO, S.J.L. RIBEIRO, Y. MESSADDEQ, “Sensitized thulium blue and red upconversion emission and energy-

transfer processes in  $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -codoped  $\text{PbGeO}_3$ -based glass excited around 800nm. Journal of Applied Physics.

-BUENO, L.A., RIBEIRO S.J.L., MESSADDEQ, Y., “Study of fluorine losses in lead-cadmium fluorgermanate glasses” Journal of Alloys and Compounds.

-BUENO, L.A., RIBEIRO S.J.L., MESSADDEQ, Y, L.F.C.OLIVEIRA, C.C. TAMBELLI, J.P. DONOSO, C.J. MAGON, “Structure of lead-cadmium fluorgermanate glasses. A spectroscopic local order study” . Journal of Chemical Physics.

-CAVALCA C. , BUENO L.A., GONÇALVES R.R., MESSADDEQ Y, RIBEIRO S.J.L., “Transparent Glass Ceramic Waveguides in the  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{SiO}_2\text{-LaF}_3$  system”. Journal of Alloys and Compounds

## ***DOUTORES***

O Senhor utilizando mil pequeninos recursos, nos deu a luz do conhecimento Divino em nosso espírito e, com a visão mais alta da vida e do mundo, cresceram a nossa importância de pensar e a nossa responsabilidade de viver.

No dever bem cumprido reside a nossa vitória e, a vitória maior é sempre a daqueles que sabem confiar, amar, perdoar, ajudar e esperar.

Num tempo muito distante, um homem que foi transformado em Rei, chamado Salomão, dizia assim: “bem aventurado o homem que acha a sabedoria e que adquire o conhecimento. E que melhor a sabedoria que as jóias. E, mais ainda, que tudo que se deseja não se compara ao conhecimento justo das coisas: o saber”.

Que a sua vida continue abençoada. Continue conquistando a sabedoria a cada dia. Continue caminhando pelas estradas do amor, como o rio que corre ao encontro do mar infinito.

Por tudo o que você representa para todos “PARABÉNS”.

## AGRADECIMENTOS

**Este trabalho eu dedico à minha esposa Alessandra, que me mostrou como a vida só pode ser maravilhosa, é só querer. Alessandra eu simplesmente tenho FÉ por você.**

À minha Mãe, Carmem Leda, que me passou toda sua sabedoria e seu Amor, me incentivando a continuar neste caminho.

Ao meu Pai, Antônio Carlos, que, com certeza, nunca deixará de me acompanhar.

À minha irmã Iramaia pelo seu jeito carinhoso. Te adoro muito.

Aos meus Tios, Amaury e Maria Luiza e meu primo por estarem sempre presentes. Muito Obrigado.

Ao meu amigo, e agora cunhado, Zé Guilherme.

À Vanessa e Adriano pela jóia que é meu primeiro afilhado João Pedro. E a este que simplesmente me faz sorrir.

Ao Marcelo e a Indianara.

À minha sogra Lena e meu sogro Edil pela Jóia mais preciosa desta vida.

Gostaria de agradecer àquele que, com seus ensinamentos, paciência e amizade me fez entender o que é ser um pesquisador e um educador. Com certeza, os ensinamentos, aqui aprendidos serão utilizados com muita sabedoria e ética. Além disso, o mais importante aqui é a amizade que permanecerá pra sempre. Obrigado Sidão.

Ao Prof. Younès Messaddeq pelas preciosas discussões no decorrer deste trabalho e, principalmente, pela amizade consolidada durante este período.

Ao grupo de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) do Instituto de Física-USP-São Carlos, especialmente ao Cássio pelas discussões e, principalmente, pela amizade.

À todos os membros do grupo de Materiais Fotônicos pelo convívio no ambiente de trabalho.

À FAPESP pela bolsa concedida.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Ao Laboratório de Luz Síncrotron (LNLS).

Aos Professores do Departamento de Química Geral e Inorgânica que de uma maneira ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço muito ao Instituto de Química da UNESP por ter me acolhido tão bem durante todos esses meus 12 anos em Araraquara.

Aos funcionários do Departamento de Química Geral e Inorgânica.

Ao Ricardão pelos difratogramas de raios-X.

Aos funcionários da sessão de Pós-Graduação.

Aos funcionários da biblioteca.

Aos meus sempre amigos e irmãos “JUQUIRIANOS” sejam eles quem forem.....

Uma especial lembrança ao grande e incansável companheiro Ceará e sua companheira Emilva e sua grande invenção, a RRRRRRRRRRádio Mezanino I.

## RESUMO

Este trabalho foi dividido em 5 etapas. Primeiramente, realizou-se um estudo estrutural de vidros e vitrocerâmicas no sistema  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$  utilizando-se das técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN- $^{19}\text{F}$ ) e condutividade iônica, juntamente com os resultados de absorção de raios-X e espectroscopia vibracional obtidos no trabalho de mestrado. Foi proposta uma estrutura para estes materiais em que “clusters” de íons fluoretos se encontram dispersos dentro da matriz vítrea do metagermanato. Numa segunda parte estudou-se a evolução da condutividade iônica destes materiais em função da composição dos vidros e vitrocerâmicas. Dependendo da concentração de  $\text{PbF}_2$  pode-se obter materiais com valores de condutividade próximos e superiores àqueles encontrados para o condutor superiônico  $\text{PbF}_2$ , indicando uma possível aplicação destes materiais em baterias no estado sólido.

Amostras vítreas foram então dopadas com diferentes concentrações de íons  $\text{Tm}^{3+}$  e codopadas com  $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  com o objetivo de se estudar as propriedades de emissão em  $1,47 \mu\text{m}$ , relacionadas à transição radiativa  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$ . Com o aumento da concentração de  $\text{Tm}^{3+}$  ocorre uma diminuição na eficiência da emissão em  $1,47 \mu\text{m}$  devido a supressão por concentração. Este efeito é minimizado quando se adiciona íons  $\text{Ho}^{3+}$ , que são utilizados para que ocorra transferência de energia entre estes íons e aumente a eficiência em  $1,47 \mu\text{m}$ . Notou-se também, que há uma concentração ótima de  $\text{Ho}^{3+}$  para este processo ocorrer.

Com o objetivo de se obter vitrocerâmicas transparentes dopadas com íons lantanídeos, foi estudado a influência destes no processo de nucleação da fase cúbica do  $\text{PbF}_2$  na matriz vítrea, com relação ao tamanho dos íons e a variação da concentração. Observou-se que com o aumento da concentração e também com o aumento dos íons introduzidos ocorre uma diminuição na estabilidade térmica destes materiais. Isto foi comprovado observando os valores do parâmetro de estabilidade térmica  $T_x\text{-}T_g$ .

Com as condições ideais para a introdução de íons lantanídeos dentro da matriz vítrea foram então preparadas e caracterizadas as vitrocerâmicas transparentes. Estes materiais apresentaram transparência semelhante aos vidros originais e, cristais monodispersos de  $\beta\text{-PbF}_2$  dopados com íons lantanídeos. Tamanhos de cristais de 15-35

nm e fração cristalina de aproximadamente 25% nestes materiais foram sugeridos pelos difratogramas de raios-X. Nestes compósitos dopados com íons  $\text{Er}^{3+}$  realizou-se ainda um estudo de conversão ascendente. Observou-se que para o vidro e a vitrocerâmica dopados com  $\text{Er}^{3+}$  tal processo envolve 2 fótons e com isso foram propostos dois mecanismos: (a) absorção de 2 fótons e (b) transferência de energia assistida por fônon.

Numa última etapa deste trabalho, foi estudada a viabilidade de se obter materiais vitrocerâmicos em sistemas oxifluoretos utilizando-se a metodologia sol-gel. Para isso foram estudadas soluções contendo tetraetoxisilano-TEOS- (fonte de sílica) e trifluoroacetato de chumbo dopadas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Os estudos dos géis, pós e filmes neste sistema mostraram que a utilização dos ácidos trifluoroacético (TFA) e tetrafluorobórico ( $\text{HBF}_4$ ) são duas fontes eficientes de fluoreto para se obter guias de onda vitrocerâmicos contendo cristais de  $\beta\text{-PbF}_2$  dopados com íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Resultados de espectroscopia de acoplamento de prismas mostrou que os filmes deste sistema apresentam modos guiados para o verde, vermelho e infravermelho. Este resultado indica uma possível aplicação destes materiais como guias vitrocerâmicos de onda planares.

## ABSTRACT

In the present study the structure of glasses and glass-ceramics in the  $\text{PbGeO}_3$ - $\text{PbF}_2$ - $\text{CdF}_2$  system was studied using  $^{19}\text{F}$ -NMR and ionic conductivity techniques together with the EXAFS and Raman spectroscopy. Raman and EXAFS data lead to the suggestion of an heterogeneous structure at the molecular scale. A metagermanate chain similar to the one found in the monoclinic  $\text{PbGeO}_3$  is suggest to be the basic structural feature for the lead cadmium fluorogermanate glasses studied here.  $^{19}\text{F}$  NMR data analysis lead to F-F distances similar to the ones found in pure crystalline phases suggesting that fluorine rich regions should be present permeating the metagermanate chain. Dynamic parameter also obtained from NMR data indicate that these glasses are fairly good ionic conductors. The structural model proposed could well account for the high values of ionic conductivity found here and also by several researchers in related systems. High mobile fluorine atoms would find a diffusion path through the fluorine rich areas proposed to exist based in the spectroscopic study performed here. These areas also would display higher thermodynamic probabilities for the formation of nuclei which will evolve to the nanocrystalline domains found in transparent glass ceramics that can be prepared from these oxifluoride glasses.

Emission at  $1,47\ \mu\text{m}$  due the radiative electronic transition of  $\text{Tm}^{3+}$  ions was investigated in  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Ho}^{3+}$  doped glasses. Increasing the  $\text{Tm}^{3+}$  contents a concentration quenching was observed. This effect is minimized when  $\text{Ho}^{3+}$  is added due to an energy transfer process.

The nucleation effect in oxifluoride glasses was observed when lanthanide ions were added. The process of nucleation of cubic  $\text{PbF}_2$  was observed with the increase of the concentration and the size of ions. This characteristic was also evaluated through the values of the  $T_x$ - $T_g$  thermal parameter.

Transparent glass ceramics were obtained by appropriate heat treatments above glass transition temperature ( $T_g$ ). Glass composition  $60\text{PbGeO}_3$ - $10\text{PbF}_2$ - $30\text{CdF}_2$  doped with lanthanide ions is suggested for new infrared emitting devices. By transmission electronic microscopy (TEM) and X-ray diffraction nanocrystals of  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  were identified. Spectroscopy measurements suggest that lanthanide ions concentrate in the crystalline domain.

Sol-Gel methodology was also used in order to obtain transparent glass ceramics. The use of TFA and  $\text{BHF}_4$  shows to be efficient route to prepare  $\beta\text{-PbF}_2$  crystals. TEOS solution was doped with lead trifluoroacetate solutions containing  $\text{Eu}^{3+}$  ions and transparent glass ceramics waveguides were obtained on quartz substrates. M-lines results showed that the films present some guided modes in the green, red and infrared regions. This result indicates a possible application of these materials as transparent glass ceramic wave guides.

## APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS

A busca por novos materiais com aplicações em tecnologia de telecomunicações é suportada pela grande demanda mundial em conseguir trafegar o máximo de informações em menor tempo e, conseqüentemente, sem perdas significativas. Portanto, pesquisas em novos campos englobando química, física e engenharia de materiais se iniciam a todo tempo. O desenvolvimento e caracterização de novos sistemas que possam ser utilizados como fibras ópticas, que promovem a amplificação da luz, vem crescendo juntamente com as necessidades acima citadas. No entanto, para se obter esses novos dispositivos é necessário que se entenda melhor o processo estrutural destes materiais. Um dos sistemas vítreos que vem se apresentando como promissor na preparação de novos dispositivos ópticos é aquele que possui na sua constituição compostos óxidos e fluoretos, denominados oxifluoretos. Esses sistemas apresentam características próprias que englobam as apresentadas pelos vidros óxidos de, alta resistência mecânica ligada a alta resistência térmica com facilidade na preparação, e propriedades características de vidros fluoretos como, baixas energias dos modos vibracionais e com isso uma maior eficiência das emissões de íons terras-raras. As emissões de alguns íons terras-raras tais como  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ , caem na faixa dos comprimentos de onda utilizados em telecomunicações, 1,5 e 1,4  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Além das ótimas propriedades ópticas apresentadas para vidros dentro dos sistemas oxifluoretos a propriedade física que sobressai é a condutividade. A condutividade nestes materiais é de natureza iônica, relacionada aos fluoretos dentro da matriz. Vidros oxifluoretos contendo  $\text{PbF}_2$  tem recebido muita atenção devido a possibilidade de se obter materiais com valores de condutividade próximas, e até superiores, aos encontrados no condutor superiônico  $\text{PbF}_2$ . Esta característica peculiar tem deixado em aberto a possibilidade destes materiais vítreos serem utilizados em baterias no estado sólido.

Esta classe de materiais vítreos ainda possui uma característica muito interessante, a possibilidade de preparação de vitrocerâmicas transparentes contendo cristais de fluoreto de chumbo. Estes compósitos se tornam ainda mais atrativos quando a fase cristalina possui um íon terra-rara na sua estrutura. Isto faz com que a vitrocerâmica transparente apresente características ópticas destes íons quando inseridos numa matriz cristalina com baixos valores de energia relacionada aos modos vibracionais do cristal de  $\text{PbF}_2$ . A

localização dos íons terras-raras dentro do cristal de fluoreto de metal pesado faz com que ocorra um aumento na eficiência quântica de emissão em relação ao vidro original.

Uma outra linha de pesquisa recentemente iniciada na literatura é a preparação de materiais oxifluoretos utilizando a metodologia sol-gel. Nesta linha é importante salientar, devido ao método químico utilizado, a possibilidade de se obter materiais com um grau de homogeneidade e pureza superior aos métodos de fusão e sinterização de precursores. Estudos tem informado a possibilidade de preparação de vitrocerâmicas transparentes utilizando a metodologia sol-gel.

Apesar de todas as características favoráveis desta classe de materiais vítreos, estudos estruturais têm sido pouco realizados para elucidar o processo de transporte iônico, nucleação e cristalização destes materiais.

Com o objetivo de dar continuidade ao trabalho iniciado no Mestrado é que a Tese aqui apresentada se baseia. Os objetivos principais deste trabalho podem ser resumidos da seguinte forma:

(a) Propor um modelo estrutural dos vidros no sistema  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$  utilizando as técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de Flúor (RMN- $^{19}\text{F}$ ), Condutividade Iônica, juntamente com os resultados obtidos no trabalho de Mestrado de Espectroscopia de Absorção de Raios-X e Espalhamento Raman.

(b) Estudar a emissão na região de  $1,47\ \mu\text{m}$  (banda S de amplificação óptica) relacionada à transição eletrônica  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  dos íons  $\text{Tm}^{3+}$  presente nestes vidros e a influência dos íons  $\text{Ho}^{3+}$  nesta emissão.

(c) Estudar a nucleação destes vidros na presença de íons terras-raras.

(d) Estudar a estrutura de vitrocerâmicas transparentes utilizando os íons  $\text{Eu}^{3+}$  como sonda estrutural.

(e) Preparar vitrocerâmicas transparentes contendo outros íons terras-raras como:  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$ .

(f) Estudar o processo de conversão ascendente dos íons  $\text{Er}^{3+}$  presentes no vidro e na vitrocerâmica transparente.

(g) Preparar guias de onda vitrocerâmicos utilizando a Metodologia sol-gel.

O trabalho é dividido em 7 Capítulos os quais explanam desde uma revisão de vidros oxifluoretos e vitrocerâmicas além dos resultados obtidos.

No primeiro Capítulo são fornecidas informações gerais sobre os vidros oxifluoretos, trabalhos na literatura envolvendo o estudo estrutural destes vidros, assim como informações sobre vitrocerâmicas.

A preparação das amostras juntamente com os esquemas experimentais será apresentada no Capítulo 2.

O terceiro Capítulo apresenta o estudo estrutural e dinâmico realizado nos vidros do sistema  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$  utilizando as técnicas de RMN- $^{19}\text{F}$  e condutividade iônica juntamente com os resultados de EXAFS (borda K do Ge) e Raman obtidos no trabalho de Mestrado.

Resultados envolvendo a emissão na região de  $1,47 \mu\text{m}$  relativo do  $\text{Tm}^{3+}$  em amostras vítreas dopadas com  $\text{Tm}^{3+}$  e codopadas com  $\text{Tm}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$  será apresentado no quarto Capítulo.

O Capítulo 5 aborda o processo de nucleação do composto cristalino nos vidros fluorogermanatos de chumbo e cádmio com a introdução de íons terras-raras dentro da matriz vítrea.

No Capítulo 6 e 7 serão apresentados os resultados obtidos para as vitrocerâmicas transparentes dopadas com diferentes íons terras-raras e a preparação de guias de onda vitrocerâmicos utilizando a metodologia sol-gel.

Como Anexo-1 desta Tese será apresentado um estudo em paralelo relacionado a preparação de cristais fotônicos. Este tema surgiu da necessidade de se aumentar a espessura dos filmes no sistema  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$ .

As referências bibliográficas encontram-se separadamente no final de cada Capítulo.

## ÍNDICE

### CAPÍTULO-1

1.1- VIDROS OXIFLUORETOS	1
1.1.1- ESTUDO ESTRUTURAL DE VIDROS OXIFLUORETOS	1
1.2- VITROCERÂMICAS	7
1.2.1- VITROCERÂMICAS TRANSPARENTES	11
1.3- FILMES FINOS E GUIAS DE ONDA	20
1.4- CONSIDERAÇÕES FINAIS	24
1.5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25

### CAPÍTULO-2

2.1- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS NO SISTEMA $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$	32
2.2- PREPARAÇÃO DE FLUORETO DE CHUMBO ( $\beta\text{-PbF}_2$ ) UTILIZANDO A METODOLOGIA SOL-GEL.	34
2.3- PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES MISTAS DE FLUORETO DE CHUMBO E SÍLICA UTILIZANDO A METODOLOGIA SOL-GEL.	38
2.4- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

### CAPÍTULO-3

3.1- ESTUDO ESTRUTURAL DE VIDROS E VITROCERÂMICAS NO SISTEMA $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$	42
3.2- RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
3.2.1-ESPALHAMENTO RAMAN E ABSORÇÃO DE RAIOS-X	45
3.2.2- RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^{19}\text{F}$ (RMN- $^{19}\text{F}$ )	48
3.2.2.1- FORMA DA LINHA DE RESSONÂNCIA	48
3.2.2.2- RELAXAÇÃO SPIN-REDE	53
3.2.2.3- CONDUTIVIDADE IÔNICA	58
3.2.2.3.1- AMOSTRAS COM A MESMA CONCENTRAÇÃO DE $\text{PbGeO}_3$	60
3.2.2.3.2- AMOSTRAS DE COMPOSIÇÕES $x\text{PbGeO}_3\text{-}[(100-x)/2]\text{PbF}_2\text{-}[(100-x)/2]\text{CdF}_2$ (x= 75, 70, 60 e 20 em mol%)	65

3.2.2.3.3-ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CRISTALIZAÇÃO NA CONDUTIVIDADE	68
3.3- CONCLUSÕES	71
3.4- REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	73
<b>CAPÍTULO-4</b>	
4.1- INTRODUÇÃO	77
4.2- AMOSTRAS DOPADAS COM Tm <sup>3+</sup>	79
4.3- AMOSTRAS CO-DOPADAS COM 0,2Tm <sup>3+</sup> -xHo <sup>3+</sup> (x= 0; 0,1; 0,5; 1,0 e 1,5 em mol%)	83
4.4- ANÁLISE DE JUDD-OFELT E DOS PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS	86
4.5- CONCLUSÃO	90
4.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
<b>CAPÍTULO-5</b>	
5.1- INTRODUÇÃO	92
5.2- <i>CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)</i>	93
5.3- CONCLUSÕES	99
5.4- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
<b>CAPÍTULO-6</b>	
6.1- INTRODUÇÃO	102
6.2- VITROCERÂMICAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE Eu <sup>3+</sup>	102
6.3- VITROCERÂMICAS TRANSPARENTES CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS (Er <sup>3+</sup> , Tm <sup>3+</sup> , Ho <sup>3+</sup> e Nd <sup>3+</sup> )	120
6.4- ESTUDO DA CONVERSÃO ASCENDENTE NO VIDRO E VITROCERÂMICA CONTENDO ÍONS Er <sup>3+</sup>	133
6.5- CONCLUSÕES	139
6.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142
<b>CAPÍTULO-7</b>	

7.1- INTRODUÇÃO	144
7.2- PREPARAÇÃO DE FLUORETO DE CHUMBO ( $\beta$ -PbF <sub>2</sub> ) UTILIZANDO A METODOLOGIA SOL-GEL.	145
7.2.1- ÁCIDO TRIFLUOROACÉTICO (TFA) COMO FONTE DE FLUORETO	145
7.2.2- ÁCIDO TETRAFLUOROBÓRICO (HBF <sub>4</sub> ) COMO FONTE DE FLUORETO	148
7.2.2.1- Sobrenadante da Solução de Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O formado após adição de solução aquosa de Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	148
7.2.2.2- Precipitado da solução Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, formado após a adição de uma solução aquosa de Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .	154
7.3- SISTEMA MISTO SiO <sub>2</sub> -PbF <sub>2</sub> DOPADOS COM Eu <sup>3+</sup>	157
7.4- FILMES FINOS E GUIAS DE ONDA	168
7.5- CONCLUSÕES	173
7.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	174
<b>CAPÍTULO-8</b>	
8.1- CONCLUSÕES GERAIS	175
<b>ANEXO-1</b>	
A.1- APRESENTAÇÃO	i
A.2- CRISTAIS FOTÔNICOS	I
A.3- PREPARAÇÃO DE ESFERAS DE SÍLICA UTILIZANDO A METODOLOGIA SOL-GEL	iv
A.4- CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS DE SiO <sub>2</sub>	v
A.5- CONCLUSÕES	ix
A.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	x

## ÍNDICE DE FIGURAS

### CAPÍTULO-1

**Figura 1-** Estrutura de um guia de onda para aplicação em óptica integrada. 21

### CAPÍTULO-2

**Figura 1-** Fluxograma ilustrando as etapas de preparação das amostras vítreas. 32

**Figura 2-** Diagrama de composições para o sistema  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ , ilustrando a região onde há formação de vidros. 33

**Figura 3-** Fluxograma das etapas de preparação da solução de Trifluoroacetato de Chumbo dopado com íons  $\text{Eu}^{3+}$ . 35

**Figura 4-** Reação de formação da solução de trifluoroacetato de chumbo e sua termodecomposição na formação do  $\beta\text{-PbF}_2$ . 36

**Figura 5-** Fluxograma da preparação da solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  37

**Figura 6-** Fluxograma da adição de uma solução de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  a solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . 37

**Figura 7-** Reação de formação do tetrafluoroborato de chumbo 38

**Figura 8-** Fluxograma das etapas de preparação dos pós, géis e filmes no sistema  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$  40

### CAPÍTULO-3

**Figura 1-** Curva de análise térmica exploratória diferencial do  $\text{PbGeO}_3$  vítreo 45

**Figura 2-** Espectros Raman para o  $\text{PbGeO}_3$  cristalino (a),  $\text{PbGeO}_3$  amorfo (b), vidro 60-40-0 (c), 60-30-10 (d), 60-20-20 (e), 60-10-30 (f) e 60-0-40 (g) 46

**Figura 3-** Espectro de RMN do  $^{19}\text{F}$  da amostra 60-20-20 medido em  $T = 173\text{K}$ , ajustado por uma linha Gaussiana. 49

**Figura 4-** Espectros de RMN- $^{19}\text{F}$  da amostra 60-20-20 medidos em função da temperatura. 52

**Figura 5-** Porcentagem de íons flúor móveis em função da temperatura para a amostra 60-20-20, vidro  $\text{BaZrF}_6$  e vidros a base de  $\text{ZrF}_4$  53

**Figura 6-** Taxa de relaxação spin-rede do  $^{19}\text{F}$  nas amostras vítreas: (a) 60-40-0, (b) 60-30-10, (c) 60-20-20 e (d) 60-0-40. 54

**Figura 7-** Dependência das taxas de relaxações spin-rede do  $^{19}\text{F}$  ( $T_1^{-1}$ ) com a temperatura para o produto de cristalização da amostra T3 ( $60\text{PbGeO}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$ ) 57

**Figura 8-** Fotos do equipamento utilizado para realizar as medidas de impedância e de duas 60

amostras com o depósito de prata

**Figura 9-** Curvas de condutividade ( $\sigma$ ) em função do inverso da temperatura ( $1000/T$ ) em Kelvin para as amostras vítreas 60-30-10, 60-20-20 e 60-10-30 e para o vidro  $\text{PbGeO}_3$  e cristal  $\beta\text{-PbF}_2$  62

**Figura 10-** Variação da condutividade ( $\sigma$ ) a  $200^\circ\text{C}$  em função da concentração de  $\text{PbF}_2$  nas amostras 60-30-10, 60-20-20 e 60-30-10 63

30% em mol).

**Figura 11-** Curvas de condutividade ( $\sigma$ ) em função do inverso da temperatura ( $1000/T$ ) em Kelvin para as amostras vítreas 70-15-15, 70-30-0 e 70-0-30 e para o vidro  $\text{PbGeO}_3$  e cristal  $\beta\text{-PbF}_2$  64

**Figura 12-** Variação da condutividade ( $\sigma$ ) a  $200^\circ\text{C}$  em função da concentração de  $\text{PbF}_2$  nas amostras 70-0-30, 70-15-15 e 70-30-0. 65

**Figura 13-** Curvas de condutividade ( $\sigma$ ) em função do inverso da temperatura ( $1000/T$ ) em Kelvin para as amostras 75-12,5-12,5, 70-15-15, 60-20-20 e 20-40-40 e para o vidro  $\text{PbGeO}_3$  e cristal  $\beta\text{-PbF}_2$  76

**Figura 14-** Variação da condutividade ( $\sigma$ ) a  $200^\circ\text{C}$  em função da concentração de íons fluoreto nas amostras de composição  $x\text{PbGeO}_3\text{-}[(100-x)/2]\text{PbF}_2\text{-}[(100-x)/2]\text{CdF}_2$  ( $x= 75, 70, 60$  e  $20$  em mol%). 67

**Figuras 15- Figuras 15-** Curvas de DSC para a amostra 60-20-20 vidro (a) e vitrocerâmica (b) 68

**Figura 16-** Difração de raios-X para a vitrocerâmica 60-20-20. 69

**Figura 17-** Curva de condutividade ( $\sigma$ ) em função do inverso da temperatura ( $1000/T$ ) em Kelvin para a amostra 60-20-20 vítrea e vitrocerâmica. 70

**Figura 18-** Modelo estrutural de um material no sistema  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ . 72

#### CAPÍTULO-4

**Figura 1-** Diagrama de níveis de energia para o íon  $\text{Tm}^{3+}$  78

**Figura 2-** Esquema de amplificação da emissão em  $1,4\mu\text{m}$ , para o íon  $\text{Tm}^{3+}$ , utilizando a transferência de energia para o íon  $\text{Ho}^{3+}$ . 78

**Figura 3-** Espectros de Absorção dos vidros fluorogermanatos dopados com diferentes concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$  (em mol%): (a) 0,8; (b) 0,6; (c) 0,4 e (d) 0,2. 80

**Figura 4-** Espectros de emissão dos vidros fluorogermanatos dopados com diferentes 81

concentrações de  $Tm^{3+}$  (em mol%): 0,8; 0,6; 0,4 e 0,2.

**Figura 5-** Variação dos tempos de vida experimentais ( $\tau_{exp}$ ) dos níveis  $^3H_4$  e  $^3F_4$  do  $Tm^{3+}$  em função da concentração de  $Tm^{3+}$  nos vidros fluorogermanatos. **82**

**Figura 6-** Razão das áreas integradas das emissões 1,4 $\mu$ m/1,8 $\mu$ m e dos tempos de vida dos níveis  $^3F_4/^3H_4$  nos vidros (100-x)[70PbGeO<sub>3</sub>-15PbF<sub>2</sub>-15CdF<sub>2</sub>]-x $Tm^{3+}$  (x= 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8). **83**

**Figura 7-** Espectros de Emissão do  $Tm^{3+}$  nos vidros fluorogermanatos dopados com diferentes concentrações de íons  $Ho^{3+}$  (em mol%): 0,1; 0,5; 1,0 e 1,5. **84**

**Figura 8-** Variação dos tempos de vida experimentais ( $\tau_{exp}$ ) dos níveis  $^3H_4$  e  $^3F_4$  do  $Tm^{3+}$  em função da concentração de  $Ho^{3+}$  nos vidros fluorogermanatos. **85**

**Figure 9-** Razão das áreas integradas das emissões 1,4 $\mu$ m/1,8 $\mu$ m e dos tempos de vida dos níveis  $^3F_4/^3H_4$  nos vidros (100-x)[70PbGeO<sub>3</sub>-15PbF<sub>2</sub>-15CdF<sub>2</sub>]-0,2 $Tm^{3+}$ -x $Ho^{3+}$  (x= 0; 0,1; 0,5; 1,0 e 1,5 em mol%) **86**

## CAPÍTULO-5

**Figura 1-** Foto dos vidros dopados. (a)-  $Pr^{3+}$ , (b)-  $Nd^{3+}$ , (c)-  $Eu^{3+}$  e (d)-  $Er^{3+}$  **93**

**Figura-2-** Curvas DSC para a amostra vítrea sem dopagem (a) e dopadas (b)-  $Er^{3+}$ , (c)-  $Eu^{3+}$ , (d)-  $Nd^{3+}$  e (e)-  $Pr^{3+}$ . **95**

**Figura 3-** Variação do parâmetro de estabilidade  $T_x-T_g$  em função do raio iônico do lantanídeo introduzido no sistema PbGeO<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub>-CdF<sub>2</sub>. **96**

**Figuras 4-** Curvas DSC para as amostras vítreas dopadas com diferentes porcentagens molares de  $Yb^{3+}$ . (a)- 0,35; (b)- 0,7 e (c)- 3. **98**

**Figura 5-** Variação do parâmetro de estabilidade  $T_x-T_g$  em função da concentração de íons  $Yb^{3+}$  introduzido no sistema PbGeO<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub>-CdF<sub>2</sub>. **99**

## CAPÍTULO-6

**Figuras 1-** Curvas de DSC para as amostras vítreas fluorogermanatos dopadas com diferentes concentrações de íons  $Eu^{3+}$  (em mol%). (a) 0,3; (b) 0,4; (c) 0,5; (d) 0,6. **104**

**Figura 2-** Difração de raios-X das amostras vítreas (a) e vitrocerâmicas (b) com diferentes concentrações de  $Eu^{3+}$ . **106**

**Figura 3-** Difrátograma para as amostras vitrocerâmicas dopadas com 0,5% de  $Eu^{3+}$  obtidas após diferentes tempos de tratamento térmico: 2 e 60 horas. **107**

**Figura 4-** Espectros eletrônicos de absorção para as amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de íons  $Eu^{3+}$  (0,3; 0,4; 0,5 e 0,6 em mol%) e suas respectivas vitrocerâmicas **108**

transparentes.

- Figura 5-** Diagrama dos níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$  109
- Figura 6-** Espectros de emissão das amostras vítreas dopadas e suas respectivas vitrocêramicas dopadas com diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Os símbolos J-J' representam as transições do estado excitado  $^5\text{D}_J$  para níveis menores  $^7\text{F}_{J'}$ . 111
- Figura 7-** Variação da razão de intensidade entre as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (0-1/0-2) em função da concentração dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  para os vidros e vitrocêramicas transparentes. 112
- Figura 8-** Microscopia de MET obtida para a vitrocêramica transparente dopada com 0,5% em mol de íons  $\text{Eu}^{3+}$ . 116
- Figura 9-** Espectros de Excitação do  $\text{Eu}^{3+}$  das amostras (a) vidro, (b) vitrocêramica e (c)  $\text{PbGeO}_3$  vítreo 116
- Figura 10-** Parte dos espectros de excitação do  $\text{Eu}^{3+}$  mostrando as bandas vibrônicas (a linha eletrônica da transição  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$  está localizada no zero). (a) vidro, (b) vitrocêramica e (c)  $\text{PbGeO}_3$  vítreo. 118
- Figura 11-** Parte do espectro de excitação mostrando a banda vibrônica (a), espectro de transmissão no infravermelho (b) e espectro de espalhamento Raman (c) para a amostra  $60\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$  dopada com 0,5Eu (em mol%). 119
- Figuras 12-** Curvas de DSC para os vidros dopados com: (a)  $\text{Er}^{3+}$ , (b)  $\text{Tm}^{3+}$ , (c)  $\text{Ho}^{3+}$  e (d)  $\text{Nd}^{3+}$ . 120
- Figuras 13-** Curvas de DSC para os vidros dopados com: (a)  $\text{Er}^{3+}$ , (b)  $\text{Tm}^{3+}$ , (c)  $\text{Ho}^{3+}$  e (d)  $\text{Nd}^{3+}$ . 123
- Figura 14-** Difratoogramas de raios-X para os vidros (a), vitrocêramicas transparentes obtidas após tratamento térmico por (b) 2horas e (c) 60horas dopadas com  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$ . 125
- Figura 15-** Espectros eletrônicos de absorção para as amostras vítreas dopadas com diferentes íons terras-raras ( $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ ) e suas respectivas vitrocêramicas transparentes. 126
- Figura 16-** Espectros de emissão do  $\text{Er}^{3+}$  na região do visível (espectros à direita) e infravermelho do espectro (espectros à esquerda) para o vidro e vitrocêramica transparente. 127
- Figura 17-** Espectros de emissão do  $\text{Tm}^{3+}$  na região do visível (direita) e infravermelho do espectro (esquerda) para o vidro e a vitrocêramica transparente. 129
- Figura 18-** Espectros de emissão do  $\text{Ho}^{3+}$  na região do visível (espectros à direita) e do  $\text{Nd}^{3+}$  na região do infravermelho do espectro (espectros à esquerda) para o vidro e a vitrocêramica transparente. 130
- Figura 19-** Micrografia de MET da vitrocêramica contendo íons  $\text{Er}^{3+}$ . 131

<b>Figura 20-</b> Micrografia de MET da vitrocerâmica contendo íons $\text{Nd}^{3+}$ .	<b>131</b>
<b>Figura 21-</b> Micrografia de MET da vitrocerâmica contendo íons $\text{Tm}^{3+}$ .	<b>132</b>
<b>Figura 22-</b> Micrografia de MET da vitrocerâmica contendo íons $\text{Ho}^{3+}$ .	<b>132</b>
<b>Figura 23-</b> Espectros de absorção do $\text{Er}^{3+}$ na região do infravermelho.	<b>134</b>
<b>Figura 24-</b> Espectro de emissão do $\text{Er}^{3+}$ na região do infravermelho (exc. 980nm).	<b>135</b>
<b>Figura 25-</b> Espectros de secção de choque de absorção (a) e de emissão estimulada (b) para o vidro e as vitrocerâmicas transparentes.	<b>135</b>
<b>Figura 26-</b> Espectros de conversão ascendente do infravermelho para o visível em diferentes valores de potencia do laser de excitação	<b>137</b>
<b>Figura 27-</b> Variação da intensidade da conversão ascendente em função da potencia de excitação para a vitrocerâmica B	<b>138</b>
<b>Figura 28-</b> Diagrama simplificado dos níveis de energia do $\text{Er}^{3+}$ indicando (a) o mecanismo de excitação por 2 fótons e (b) o processo de transferência de energia assistido por fônons.	<b>139</b>

## CAPÍTULO-7

<b>Figura 1-</b> Curva de TG-DTA do gel seco obtido a partir da solução de trifluoroacetato de chumbo.	<b>145</b>
<b>Figura 2-</b> Reação de formação do $\beta\text{-PbF}_2$ através da reação de formação do gel trifluoroacetado de chumbo.	<b>146</b>
<b>Figura 3-</b> Difratoograma de raios-X do pó ( $\beta\text{-PbF}_2$ ) obtido após o tratamento térmico da solução de trifluoroacetato de chumbo	<b>147</b>
<b>Figura 4-</b> Espectro de Emissão do $\text{Eu}^{3+}$ presente no gel seco de trifluoroacetato de chumbo (a) e do pó obtido após tratamento térmico do gel (b).	<b>148</b>
<b>Figura 5-</b> Espectro Eletrônico de Emissão do sobrenadante da solução de $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ após a adição de $\text{Eu}^{3+}$ .	<b>149</b>
<b>Figura 6-</b> Difratoogramas de raios-X dos pós obtidos após os tratamentos térmicos realizados com o sobrenadante, da solução de $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , após a adição de $\text{Eu}^{3+}$ . (a) $135^\circ\text{C}/2\text{dias}$ e (b) $135^\circ\text{C}/2\text{dias} + 400^\circ\text{C}/2\text{h}$ .	<b>150</b>
<b>Figura 7-</b> Curvas de DSC dos pós obtidos após os tratamentos térmicos realizados com o sobrenadante, da solução de $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , após a adição de $\text{Eu}^{3+}$ . (a) $135^\circ\text{C}/2\text{dias}$ e (b) $135^\circ\text{C}/2\text{dias} + 400^\circ\text{C}/2\text{h}$ .	<b>152</b>
<b>Figura 8-</b> Espectros de Emissão dos pós obtidos após os tratamentos térmicos realizados com	<b>153</b>

o sobrenadante, da solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , após a adição de  $\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $135^\circ\text{C}/2\text{dias}$  e (b)  $135^\circ\text{C}/2\text{dias} + 400^\circ\text{C}/2\text{h}$ .

**Figura 9-** Difractogramas de raios-x dos pós obtidos após os tratamentos térmicos realizados com o precipitado obtido, da solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , após a adição de  $\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $100^\circ\text{C}/3\text{h}$  e (b)  $100^\circ\text{C}/3\text{h} + 400^\circ\text{C}/2\text{h}$ . **155**

**Figura 10-** Curvas de DSC dos pós obtidos após os tratamentos térmicos realizados com o precipitado obtido, da solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , após a adição de  $\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $100^\circ\text{C}/3\text{h}$  e (b)  $100^\circ\text{C}/3\text{h} + 400^\circ\text{C}/2\text{h}$ . **155**

**Figura 11-** Espectros de Emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  dos pós obtidos após os tratamentos térmicos realizados com o precipitado obtido, da solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , após a adição de  $\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $100^\circ\text{C}/3\text{h}$  e (b)  $100^\circ\text{C}/3\text{h} + 400^\circ\text{C}/2\text{h}$ . **156**

**Figura 12-** Espectros Eletrônicos de Emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  contido nas soluções de composição (em mol%) (a)  $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{PbF}_2$ , (b)  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{PbF}_2$ . **158**

**Figura 13-** Curvas DSC dos géis secos a  $80^\circ\text{C}/2\text{dias}$  das soluções com composição (em mol%) (a)  $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{PbF}_2$ , (b)  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{PbF}_2$  e (c)  $25\text{SiO}_2\text{-}75\text{PbF}_2$  dopadas com 1% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  **160**

**Figura 14-** Espectros vibracionais na região do infravermelho dos géis secos a  $80^\circ\text{C}/2\text{dias}$  das soluções (a)  $75\%\text{SiO}_2\text{-}25\%\text{PbF}_2$ , (b)  $50\%\text{SiO}_2\text{-}50\%\text{PbF}_2$  e (c)  $25\%\text{SiO}_2\text{-}75\%\text{PbF}_2$  dopadas com 1% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ . **161**

**Figura 15-** Espectros de Emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  nos géis secos a  $80^\circ\text{C}/2\text{dias}$  obtidos à partir das soluções de composição (em mol%) (a)  $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{PbF}_2$ , (b)  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{PbF}_2$  e (c)  $25\text{SiO}_2\text{-}75\text{PbF}_2$  dopadas com 1% de  $\text{Eu}^{3+}$ . **162**

**Figura 16-** Difractogramas de raios-x para os produtos de tratamentos térmicos do gel seco a  $80^\circ\text{C}/2\text{dias}$  de composição (em mol%)  $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{PbF}_2$  dopado com 1% $\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $80^\circ\text{C}/2\text{dias}$ , (b)  $200^\circ\text{C}/2\text{h}$ , (c)  $300^\circ\text{C}/2\text{h}$  e (d)  $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ . **163**

**Figura 17-** Difractogramas de raios-x para os produtos de tratamentos térmicos do gel seco a  $80^\circ\text{C}/2\text{dias}$  de composição (em mol%)  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{PbF}_2$  dopado com 1% $\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $80^\circ\text{C}/2\text{dias}$ , (b)  $200^\circ\text{C}/2\text{h}$ , (c)  $300^\circ\text{C}/2\text{h}$  e (d)  $400^\circ\text{C}/2\text{h}$  **164**

**Figura 18-** Difractogramas de raios-x para os produtos de tratamentos térmicos do gel seco a  $80^\circ\text{C}/2\text{dias}$  de composição (em mol%)  $25\text{SiO}_2\text{-}75\text{PbF}_2$  dopado com 1% $\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $80^\circ\text{C}/2\text{dias}$ , (b)  $200^\circ\text{C}/2\text{h}$ , (c)  $300^\circ\text{C}/2\text{h}$  e (d)  $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ . **164**

**Figura 19-** Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos produtos de tratamentos térmicos do gel seco a  $80^\circ\text{C}/2\text{dias}$  de composição (em mol%)  $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{PbF}_2$  dopada com 1% de  $\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $80^\circ\text{C}/2\text{dias}$ , (b)  $200^\circ\text{C}/2\text{h}$ , (c)  $300^\circ\text{C}/2\text{h}$  e (d)  $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ . **165**

- Figura 20-** Espectros eletrônicos de emissão de  $\text{Eu}^{3+}$  para os produtos de tratamento térmico do gel seco a  $80^\circ\text{C}/2\text{dias}$  de composição (em mol%)  $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{PbF}_2$  dopada com 1% de  $\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $80^\circ\text{C}/2\text{dias}$ , (b)  $200^\circ\text{C}/2\text{h}$ , (c)  $300^\circ\text{C}/2\text{h}$  e (d)  $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ . **166**
- Figura 21-** Espectros eletrônicos de emissão de  $\text{Eu}^{3+}$  para os produtos de tratamento térmico do gel seco a  $80^\circ\text{C}/2\text{dias}$  de composição (em mol%)  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{PbF}_2$  dopada com 1% de  $\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $80^\circ\text{C}/2\text{dias}$ , (b)  $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ . **167**
- Figura 22-** Espectros eletrônicos de emissão de  $\text{Eu}^{3+}$  para os produtos de tratamento térmico do gel seco a  $80^\circ\text{C}/2\text{dias}$  de composição (em mol%)  $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{PbF}_2$  dopada com 1% de  $\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $80^\circ\text{C}/2\text{dias}$ , (b)  $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ . **167**
- Figura 23-** Espectros eletrônicos de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  dos filmes de composição (em mol%)  $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{PbF}_2$  dopada com 1% de  $\text{Eu}^{3+}$  tratados em diferentes temperaturas. (a)  $80^\circ\text{C}$ , (b)  $200^\circ\text{C}$  e (c)  $400^\circ\text{C}/15\text{minutos}$ . **169**
- Figura 24-** Espectros de emissão com resolução temporal para os filmes tratados a: (a) 200, (b) 250 e (c)  $300^\circ\text{C}$ . **170**
- Figura 25-** Espectro m-line para o guia de onda planar GOP-15C. Laser em 632,8nm, prisma GGG, polarização TE e TM. **171**
- Figura 26-** Variação do Índice de refração do guia de onda planar GOP-10C, em função do comprimento de onda. **172**
- Figura 27-** Perfil de índice de refração do guia de onda planar GOP-15C reconstruído de medidas modais em 632,8nm para (a) a polarização TE e (b) a polarização TM. Os índices efetivos dos modos TE (círculos) e TM (quadrados) são reportados. **173**

## ANEXO-1

- Figura 1-** MET das esferas de  $\text{SiO}_2$  (a) e esferas de  $\text{SiO}_2$  recobertas com  $\text{Eu}^{3+}$ , sem receber tratamento térmico. **vi**
- Figura 2-** Esfera de  $\text{SiO}_2$  recoberta com  $\text{Eu}^{3+}$  **vi**
- Figura 3-** Esferas de  $\text{SiO}_2$  recobertas por  $\text{Eu}^{3+}$  tratadas a  $1000^\circ\text{C}/1\text{hora}$ . **vi**
- Figura 4-** Espectros de Emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  nas esferas de  $\text{SiO}_2$  (a) sem tratamento térmico e tratadas por 1 hora (b) 100, (c) 400 e (d)  $1000^\circ\text{C}$  e (e)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . **viii**
- Figura 5-** MET do filme de esferas de  $\text{SiO}_2$  preparado por “dip-coating” **ix**

## ÍNDICE TABELAS

### CAPÍTULO-1

<b>Tabela I-</b> Vitrocerâmicas transparentes	<b>19</b>
<b>Tabela II-</b> Fases gasosas detectadas nas medidas de TG-MS do gel seco de trifluoroacetato de lantânio	<b>22</b>

### CAPÍTULO-2

<b>Tabela I-</b> Composições das amostras estudadas (em mol %)	<b>33</b>
--	-----------

### CAPÍTULO-3

<b>Tabela I-</b> Ajuste utilizando $\text{PbGeO}_3$ cristalino na faixa de $k=3,86-12,11$	<b>47</b>
<b>Tabela II-</b> Valores de largura a meia altura (FWHM), segundo momento de Van Vleck ( $M_2$ ) e distância entre os núcleos F-F (Å)	<b>50</b>
<b>Tabela III-</b> Valores de peso molecular, densidade e distância média F-F.	<b>51</b>
<b>Tabela IV-</b> Valores de $T_g$ (temperatura de transição vítrea), $T_c$ (temperatura característica) e $E_a$ (energia de ativação obtida dos resultados de RMN).	<b>56</b>
<b>Tabela V-</b> Valores de condutividade a $200^\circ\text{C}$ e de $E_a$ para as amostras 60-30-10, 60-20-20, 60-10-30 e dos compostos $\text{PbGeO}_3$ vítreo e $\beta\text{-PbF}_2$	<b>63</b>
<b>Tabela VI-</b> Valores de condutividade a $200^\circ\text{C}$ e de $E_a$ para as amostras 70-0-30, 70-15-15, 70-30-0 e dos compostos $\text{PbGeO}_3$ vítreo e $\beta\text{-PbF}_2$	<b>65</b>
<b>Tabela VII-</b> Valores de condutividade a $200^\circ\text{C}$ e de $E_a$ para as amostras 75-12,5-12,5, 70-15-15, 60-20-20, 20-40-40 e dos compostos $\text{PbGeO}_3$ vítreo e $\beta\text{-PbF}_2$	<b>67</b>
<b>Tabela VIII-</b> Valores de condutividade a $200^\circ\text{C}$ e de $E_a$ para a amostra 60-20-20 vidro e vitrocerâmica e dos compostos $\text{PbGeO}_3$ vítreo e $\beta\text{-PbF}_2$	<b>69</b>

### CAPÍTULO-4

<b>Tabela I-</b> Tempos de vida experimentais ( $\tau_{\text{exp}}$ ) dos níveis $^3\text{H}_4$ e $^3\text{F}_4$ nos vidros $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ com diferentes concentrações de $\text{Tm}^{3+}$ .	<b>81</b>
<b>Tabela II-</b> Tempos de vida experimentais ( $\tau_{\text{exp}}$ ) dos níveis $^3\text{H}_4$ e $^3\text{F}_4$ nos vidros $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ com diferentes concentrações de $\text{Ho}^{3+}$ .	<b>84</b>
<b>Tabela III-</b> Forças de Oscilador Experimental e Teórica ( $P_{\text{exp}}$ e $P_{\text{theo}}$ ) e os parâmetros de	<b>89</b>

intensidade de Judd-Ofelt  $\Omega_\lambda$  para a amostra vítrea dopada com  $0,8\text{Tm}^{3+}$  (em mol%)

**Tabela IV-** Valores do “gap” energético ( $\Delta E$ ), as probabilidades de transição ( $A_{JJ'}$ ), as razões de ramificação ( $\beta_{JJ'}$ ) e o tempo de vida radiativo ( $\tau_R$ ) das possíveis transições dos níveis  ${}^3F_4$  e  ${}^3H_4$  da amostra vítrea dopada com  $0,8\text{Tm}^{3+}$  (em mol%). **89**

**Tabela V-** Tempo de vida experimental ( $\tau_{\text{exp}}$ ), teórico ( $\tau_R$ ) do nível emissor e eficiência quântica de emissão para as transições  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$  e  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  de um vidro dopado com  $0,8\text{Tm}^{3+}$  (em mol%) **89**

## CAPÍTULO-5

**Tabela I-** Temperaturas características ( $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$ ), parâmetro de estabilidade térmica  $T_x$ -  $T_g$  e a entalpia ( $\Delta H_c$ ) do primeiro pico exotérmico **96**

**Tabela II-** Temperaturas características ( $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$ ), parâmetro de estabilidade térmica  $T_x$ -  $T_g$  e a entalpia ( $\Delta H_c$ ) do primeiro pico exotérmico. **97**

## CAPÍTULO-6

**Tabela I-** Temperaturas Características e parâmetro de estabilidade térmica  $T_x$ - $T_g$  das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Eu}^{3+}$ . **104**

**Tabela II-** Diâmetro médio dos cristalitos e fração cristalizada das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações diferentes de  $\text{Eu}^{3+}$ . **105**

**Tabela III-** Diâmetro médio dos cristalitos e fração cristalizada das amostras vítreas dopadas com  $0,5\%$   $\text{Eu}^{3+}$  tratadas em diferentes tempos. **107**

**Tabela IV-** Razão entre as intensidades das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (0-1/0-2) para os vidros e vitrocerâmicas transparentes dopados com diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$ . **111**

**Tabela V-** Tempos de Vida dos Níveis Excitados do  $\text{Eu}^{3+}$  **113**

**Tabela VI-** Eficiência Quântica de emissão do nível  ${}^5D_0$  para o vidro e a vitrocerâmica **115**

**Tabela VII-** Temperaturas Características das amostras vítreas dopadas com diferentes íons terras-raras. **122**

**Tabela VIII-** Temperaturas Características das amostras vitrocerâmicas dopadas com diferentes íons terras-raras. **124**

**Tabela IX-** Valores de diâmetro médio dos cristalitos (D) e das frações cristalizadas das **124**

amostras vitrocerâmicas dopadas em  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  obtidas após tratamento térmico por um período de 60 horas

**Tabela X-** Tempos de vida, dos estados excitados, para o vidro e as vitrocerâmicas A e B. **136**

## **CAPÍTULO-7**

**Tabela-I-** Principais características ópticas dos guias de onda. **171**

# **CAPÍTULO 1**

**-VIDROS OXIFLUORETOS**

**-VITROCERÂMICAS**

**-FILMES E GUIAS DE ONDA**

## **1.1- VIDROS OXIFLUORETOS**

Vidros mistos envolvendo óxidos e fluoretos são conhecidos há muito tempo, mas seu estudo tem despertado um novo interesse nos últimos anos devido a novas e promissoras propriedades que estes materiais podem apresentar. É conhecido que vidros óxidos possuem uma alta resistência a ataques químicos e uma alta estabilidade frente à cristalização. Mas, devido às altas temperaturas de fusão de óxidos a preparação destes vidros fica limitada. Por outro lado, vidros fluoretos possuem baixa estabilidade frente a cristalização, o que implica numa dificuldade na preparação destes materiais. No entanto, quando dopados com íons ativos como os lantanídeos a eficiência de emissão, por exemplo, pode ser bem mais elevada em comparação com os vidros óxidos, devido principalmente a baixa energia de modos vibracionais. Uma outra peculiaridade de vidros contendo íons fluoretos é a condutividade iônica relacionada a estes íons.

Com isso a introdução de íons fluoretos em vidros óxidos gera materiais cujas propriedades físico-químicas podem compreender àquelas encontradas em vidros fluoretos e óxidos separadamente. Isto é, vidros denominados oxifluoretos apresentam metodologia de preparação relativamente simples (semelhante aos óxidos), e podem apresentar características de emissão dos íons terras-raras semelhantes a dos vidros fluoretos, condutividade iônica relativamente elevada dos íons fluoretos além de apresentarem a possibilidade de controle na cristalização, e com isso, uma tendência em preparar materiais compósitos transparentes denominados vitrocerâmicas.

Portanto, a estrutura e as propriedades de vidros oxifluoretos são muito interessantes de serem estudadas. Eles podem ser interessantes do ponto de vista tecnológico, em aplicações envolvendo fibras ópticas operando na região do infravermelho do espectro, ou ainda lasers e amplificadores ópticos. Além disso, estudos espectroscópicos e de transporte destes materiais têm mostrado que, vidros óxidos contendo fluoreto de chumbo podem ser considerados promissores candidatos em aplicações eletroquímicas, especialmente no campo das baterias de estado sólido.

### **1.1.1- ESTUDO ESTRUTURAL DE VIDROS OXIFLUORETOS**

A grande maioria dos estudos estruturais destes materiais vem como consequência dos estudos de condutividade, coeficientes de expansão térmica e variações nas temperaturas de transição vítrea.

O sistema fluorossilicato de chumbo foi e é muito estudado com o objetivo de se obter um modelo estrutural para este sistema.

Especialmente o sistema  $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbX}_2$  ( $X = \text{F, Cl, Br ou I}$ ) tem sido objeto de várias investigações sobre estrutura, formação vítrea, condutividade e efeito da mistura de íons móveis<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6</sup>. Shelby<sup>1</sup>, estudando vidros de composições  $(65-x)\text{PbO-xPbF}_2\text{-35SiO}_2$  observou, que com o aumento da concentração de  $\text{PbF}_2$  ocorre um aumento na condutividade iônica. A comparação dos valores obtidos de condutividade, para os vidros oxifluoretos e vidros fluoretos, indica que os íons fluoretos possuem uma ligação relativamente fraca dentro da rede vítrea dos fluorossilicatos. Os íons fluoretos em vidros fluoretos de metal pesado (fluorzirconatos, por exemplo) agem como íons em ponte e promovem a conectividade na rede vítrea. Estes íons fluoretos em ponte apresentam mobilidade baixa, pois um par de ligações deve ser quebrada para ocorrer a remoção deste íon da rede. Com isso, a energia de ativação para a condução nestes vidros de fluoretos de metais pesados possui uma grande contribuição da energia de ligação fluoreto-metal. Por outro lado, quando o íon fluoreto substitui um oxigênio nos vidros fluorossilicatos, é mais provável que os íons fluoretos atuem como íons terminais do que como íons em ponte. Conseqüentemente, a remoção de um íon da rede envolveria a quebra de somente uma ligação fluoreto-metal, resultando assim em uma menor energia de ativação para a condução.

A proposta de que os íons fluoretos agem como íons terminais em vidros fluorossilicatos é suportada por outras características estudadas por Shelby<sup>1</sup>. As temperaturas de transição vítrea diminuem aproximadamente  $125^\circ\text{C}$  com a introdução de 25% em mol de  $\text{PbF}_2$ , substituindo  $\text{PbO}$ . A viscosidade também diminui significativamente com a substituição de átomos de oxigênio. Finalmente, o coeficiente de expansão térmica aumenta da ordem de 1,5 vezes. Com isso, a variação nestas propriedades indica que os fluoretos estão na forma de íons terminais dentro da cadeia polimérica dos vidros fluorossilicatos.

Dumas e colaboradores<sup>7</sup>, após adicionarem fluoreto em sílica vítrea, observaram que um novo pico localizado a  $945\text{cm}^{-1}$  aparecia no espectro Raman. Este pico foi atribuído à ligação Si-F do tetraedro  $[\text{SiO}_3\text{F}]$  indicando que a substituição do oxigênio pelo fluoreto pode ocorrer na matriz vítrea. Contudo, resultados de condutividade elétrica, em vidros fluorossilicatos contendo alta concentração de metais alcalinos, indicaram a interação entre os íons fluoretos e os metais<sup>8</sup>. Esta suposição teve consistência devido aos metais alcalinos serem adicionados em vidros fluorossilicatos com o objetivo de diminuir a perda do composto  $\text{SiF}_4$  por evaporação, com isso sugerindo que os íons fluoretos estão ligados aos metais alcalinos.

Em vidros silicatos de chumbo, Coon e colaboradores<sup>2</sup> propuseram que os íons fluoretos estão ligados aos íons chumbo. Como já reportado<sup>9, 10</sup> em vidros de silicato de chumbo uma rede de  $\text{PbO}$  provavelmente existe. Com isso, a substituição de íons  $\text{O}^{2-}$  por  $\text{F}^-$  despolimeriza a rede de  $\text{PbO}$ , diminuindo a temperatura de transição vítrea e aumentando o coeficiente de expansão térmica. Devido às forças de ligação do  $\text{Pb-F}$  e  $\text{Si-F}$ , os íons fluoretos estariam mais fracamente ligados aos íons  $\text{Pb}^{2+}$  do que com os íons  $\text{Si}^{4+}$ . Esta fraca ligação pode explicar a alta mobilidade dos íons fluoretos, o que resulta numa diminuição da energia de ativação. Contudo, os resultados de condutividade indicaram que nos vidros com altas concentrações de  $\text{PbF}_2$  os íons fluoretos se ligam aos átomos de silício preferencialmente aos átomos de chumbo. Esta hipótese é evidenciada pelo efeito de saturação nos resultados de isotermas de condutividade e da diminuição das energias de ativação para os vidros contendo altas concentrações de  $\text{PbF}_2$ . Como citado, os íons fluoretos seriam mais fortemente ligados ao silício do que ao chumbo nos vidros. Portanto, para tornar um íon fluoreto móvel mais energia seria necessária para quebrar as ligações e conseqüentemente a energia de ativação seria levemente maior e a condutividade menor do que se o fluoreto estivesse ligado ao chumbo. Assim, a adição de  $\text{PbF}_2$  acima de uma determinada concentração (aquela para a qual os íons fluoreto estariam ligados aos íons silício) não contribuiria significativamente na condutividade.

Num estudo envolvendo espectroscopia vibracional (Infravermelho e Raman) em vidro halossilicatos, de composição  $30\text{SiO}_2-(70-x)\text{PbO}-x\text{PbX}_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ,  $0 < x < 17\%$  em mol)<sup>3</sup>, se concluiu que as ligações Si-F e Si-Cl estão ausentes na estrutura dos vidros e que o íon  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  é o principal constituinte nos vidros halogenossilicatos. Isto foi confirmado, pois pela análise dos espectros de infravermelho para os vidros contendo cloro não se

observou bandas relacionadas com a ligação Si-Cl. Por analogia, foi sugerido pelos autores que as ligações Si-F estão ausentes também, e a introdução de  $\text{PbF}_2$  forma um empacotamento de baixa coesão juntamente com os íons  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ .

Com relação a vidros fluorogermanatos, He e colaboradores<sup>11</sup> realizaram um estudo em vidros no sistema  $\text{GeO}_2\text{-PbF}_2\text{-ZnF}_2$ . Neste trabalho os autores observaram que quando fluoretos são adicionados ao vidro  $\text{GeO}_2$ , os íons oxigênio podem ser substituídos pelos íons fluoretos, semelhantemente ao observado em vidros silicatos de chumbo. Com isso, a rede de tetraedros  $[\text{GeO}_4]$  é destruída, mas devido a forte polarização dos íons chumbo e zinco eles podem entrar na rede vítrea. Assim, as cadeias se quebram e ocorre a formação de íons fluoretos terminais. Este efeito diminui a temperatura de formação e aumenta o coeficiente de expansão térmica.

De acordo com estudo realizado por Coon e colaboradores<sup>12</sup>, em vidros halogenosilicatos, os ânions haletos podem estar associados com os íons  $\text{Pb}^{2+}$  mais preferencialmente do que com o  $\text{Si}^{4+}$  na estrutura vítrea. A falta das bandas nos espectros infravermelhos para as ligações Si-X (X= F, Cl, Br, I) e o deslocamento da janela de transmissão no UV-VIS suporta este argumento e concorda bem com o já proposto anteriormente<sup>1,2,3</sup>. Com isso, os autores concluíram que os íons halogênios estão preferencialmente ligados na rede do Pb-O. Foi proposto então que tanto ânions ligados em ponte, como ânions terminais estão se formando nos vidros contendo Cl, Br ou I e somente fluoretos terminais se formam em vidros fluorosilicatos.

Com o objetivo de se preparar vidros oxifluoretos mais estáveis em comparação com os bem conhecidos fluorosilicatos, Gressler e colaboradores<sup>13</sup> estudaram vidros no sistema  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$ . Utilizando resultados de medidas de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), coeficiente de expansão térmica e condutividade os autores propuseram um modelo estrutural para estes vidros. Os resultados obtidos por esses autores podem ser explicados utilizando-se do modelo já descrito por Shelby<sup>1</sup> e Coon e colaboradores<sup>2, 14</sup>, em que os íons fluoreto substituem os íons oxigênio. Em altas concentrações de  $\text{B}_2\text{O}_3$  os íons fluoretos substituem os oxigênios em ponte e agora fazem a ligação de duas unidades de B-O. Ao contrário, em altas concentrações de íons Pb, os íons fluoretos podem agir em ponte na forma de B-F-Pb ou Pb-F-Pb. Estas ligações são mais fracas indicando que podem ser facilmente quebradas. Além disso, é possível que dois fluoretos substituam um íon

oxigênio e permaneçam como íons terminais. Com isso pode-se colocar em ordem decrescente de energia de ligação os grupos  $B-F-Pb > Pb-F-Pb > Pb-F$ . A temperatura de transição vítrea diminui e o coeficiente de expansão térmica aumenta decorrente da ligação mais fraca  $Pb-F$  substituir a ligação  $Pb-O$  na estrutura do vidro. Esta diminuição na energia necessária para liberar os íons fluoretos promove um aumento nos valores da condutividade.

Um dos inconvenientes dos materiais oxifluoretos é a perda de íons fluoretos durante o processo de fusão dos reagentes de partida. Com o objetivo de eliminar este efeito indesejável, um trabalho com vidros fluorogermanatos foi realizado por Margaryan e colaboradores<sup>15</sup>. Neste sistema a perda de fluoretos é atribuída a evaporação de  $GeF$  de acordo com estudos realizados na literatura<sup>16</sup>. A utilização de  $GeO_2$  na forma de tetragermanatos no sistema  $R'Ge_4O_9-RF$  ( $R' = Ca, Sr$  ou  $Ba$ , e  $R = Mg, Ca, Sr$  ou  $Ba$ ) mostrou-se eficiente na retenção destes íons dentro da matriz vítrea. Esta característica pode estar relacionada a formação de uma ligação preferencial do tipo  $R'-F$ , do que uma ligação  $Ge-F$ , promovendo assim a diminuição na evaporação de  $GeF$ .

Ainda com relação aos vidros fluorogermanatos, Nanba e colaboradores<sup>17</sup> investigaram a estrutura destes vidros utilizando difração de raios-X e Raman. O modelo estrutural foi determinado por simulação de dinâmica molecular. No modelo obtido, a rede vítrea é formada por tetraedros  $[GeO_4]$  e poliedros  $[Ge(O,F)_5]$  e  $[Ge(O,F)_6]$ . Os íons chumbo entram na rede como  $Pb-F-Pb$  nos modelos com alta razão  $Pb/Ge$ . A presença de átomos de  $Ge$  com número de coordenação 5 e 6 foi confirmado pelas análises das curvas de distribuição radial. As ligações  $Ge-O$  nos tetraedros  $[GeO_4]$  estão relacionadas às bandas localizadas em  $650$  e  $850\text{ cm}^{-1}$  (oxigênios terminais) e entre  $450-650$  e  $850-950\text{ cm}^{-1}$  (oxigênios em ponte). As bandas observadas entre  $350-550\text{ cm}^{-1}$  nos espectros Raman foram atribuídas às ligações  $Ge-O$  e  $Ge-F$  relacionadas aos poliedros  $[Ge(O,F)_5]$  e  $[Ge(O,F)_6]$ .

A transformação de um vidro a uma vitrocerâmica leva a uma mistura de fases cristalina e vítrea e propriedades como a condutividade será influenciada fortemente pelos processos de transporte nos contornos de grão e pela morfologia do sistema. No sistema,  $SiO_2-PbO-PbF_2$ , estudado por Goldammer e colaboradores<sup>18</sup>, observa-se que a baixas concentrações de  $PbF_2$  (<15% em mol) obtém-se vitrocerâmicas que apresentam cristais

de  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ . Por outro lado, vitrocerâmicas preparadas a partir de vidros contendo concentrações de  $\text{PbF}_2 > 15\%$  em mol a fase cristalina preferencialmente formada é o  $\beta\text{-PbF}_2$ . Em ambos os casos as partículas cristalinas aumentam como partículas isoladas monodispersas dentro da matriz vítrea. Assim, a condutividade é determinada principalmente pela fase vítrea remanescente. Quando se inicia a cristalização do vidro com baixa concentração de  $\text{PbF}_2$ , o  $\text{PbSiO}_3$  é formado e a concentração de  $\text{F}^-$  na fase vítrea aumenta e, conseqüentemente, a condutividade da vitrocerâmicas aumenta. No entanto, deixando esta vitrocerâmica sob tratamento térmico mais prolongado ocorre a formação do  $\beta\text{-PbF}_2$  e assim a condutividade volta a aumentar. Por outro lado, em vidros com alta concentração de  $\text{PbF}_2$  ocorre primeiramente a cristalização deste fluoreto e conseqüentemente a condutividade diminui, porém como ocorre no vidro de baixa concentração de  $\text{PbF}_2$ , após a cristalização consecutiva do  $\text{PbSiO}_3$  a condutividade aumenta novamente. Estes resultados confirmam a possibilidade de variar a condutividade dos vidros no sistema  $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2$  controlando a cristalização destes materiais.

Com base nos resultados obtidos até então em sistemas oxifluoretos, a adição de íons fluoretos em vidros à base de óxidos promove variações nas propriedades do vidro final. Íons fluoretos promovem a diminuição da temperatura de fusão, eliminação de grupos OH residual, diminuem o índice de refração e fornecem uma condutividade iônica extra a estes novos materiais. Do ponto de vista estrutural, uma rede típica de silicato vítreo, com átomos de silício ligados por átomos de oxigênio, podem ter sua rede quebrada desde que íons fluoreto sejam introduzidos na rede. Por outro lado, íons fluoretos podem agir como agentes nucleantes promovendo a cristalização e, conseqüentemente, vidros menos estáveis. Portanto, vitrocerâmicas podem ser obtidas a partir de uma cristalização controlada e, o ponto interessante aqui é que, dependendo da composição inicial do vidro, propriedades ópticas especiais e únicas podem ser alcançadas.

Não parece haver estudos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para sistemas oxifluoretos apesar do fato que RMN de  $^{19}\text{F}$  poder ser uma ferramenta poderosa no que tange a obtenção de informações sobre a microestrutura e dinâmica dos íons fluoretos. Técnicas de alta resolução e desconvolução espectral de RMN têm sido usadas para estudar os arranjos estruturais de vidros fluoretos<sup>19,20</sup>. Contudo, medidas da dependência de temperatura nos formatos das linhas de  $^{19}\text{F}$  e de tempos de relaxação “spin-rede” permitem

a determinação das distâncias internucleares e dos parâmetros dinâmicos nos materiais vítreos<sup>19,20,21,22,23, 24</sup>.

## 1.2- VITROCERÂMICAS<sup>25, 26</sup>

A atividade de pesquisa em materiais vítreos para fotônica tem se concentrado nos últimos anos em algumas aplicações específicas, bastante interessantes, entre as quais podem-se citar como exemplos a construção de redes de Bragg obtidas via técnicas de holografia em materiais fotorefrativos; os materiais com elevados índices de refração não-linear obtidos pela ação de campos elétricos (“poling”); ou ainda fibras ópticas possuindo mais de um núcleo (fibras multi-núcleo). De uma maneira geral todos esses materiais tem por base a sílica, e envolvem em sua obtenção vapores reativos, ou os chamados métodos CVD (“Chemical Vapor Deposition”), em procedimentos experimentais bem conhecidos e controlados.

No estudo de novos materiais, vantagens sobre a sílica somente serão possíveis se o novo material proposto se encaixar num campo onde a sílica não possa ser aplicada. Neste sentido, muito trabalho tem sido feito envolvendo novas composições vítreas como vidros de fluoretos de metais pesados e vidros de calcogenetos, entre outros. A motivação para esse desenvolvimento tem sido em grande parte baseada em propriedades espectroscópicas de íons lantanídeos e propriedades não lineares, que nesses chamados vidros exóticos, podem ser superiores àquelas observadas em sistemas à base de óxido de silício<sup>27</sup>.

No que se refere à construção de guias de luz, entretanto, a situação ainda é complicada. As dificuldades encontradas na fabricação, por exemplo, de fibras ópticas à base de calcogenetos ou fluoretos ainda são enormes. Os materiais obtidos ainda apresentam coeficientes de atenuação e propriedades mecânicas distantes daqueles previstos teoricamente<sup>28</sup>, e isto se deve basicamente à necessidade de se trabalhar com controle de atmosfera e com técnicas diferentes daquelas já bem estabelecidas, e consideradas clássicas de preparação de sistemas à base de sílica. É claro que se podem encontrar no mercado, por exemplo, fibras ópticas à base de vidros de Fluoreto de Zircônio, mas a preços altíssimos.

A praticidade na preparação do material deve, portanto, ser levada em conta e este é na verdade um obstáculo grande na concepção de novos dispositivos fotônicos<sup>28</sup>. Neste sentido, materiais que podem ser bastante interessantes do ponto de vista das possibilidades de aplicações são derivados dos chamados vidros mistos oxi-fluoretos. Nestes vidros como será visto no decorrer desta tese os aspectos estruturais são bastante interessantes. A estrutura que pode ser sugerida a partir de técnicas espectroscópicas e resultados, por exemplo, de condutividade iônica, não é homogênea a nível molecular. A presença de domínios de naturezas químicas diferentes podem levar a propriedades diferenciadas, e muito interessantes. A condutividade iônica é elevada. A mobilidade dos íons fluoreto é particularmente alta. Quando cristalizados vitrocerâmicas transparentes podem ser obtidas. Veremos que íons ativos opticamente podem se concentrar na fase cristalina, fazendo com que o material obtido por técnicas de preparação de vidros, apresente propriedades espectroscópicas de cristais.

A tecnologia das vitrocerâmicas está intimamente relacionada ao controle da nucleação e cristalização de vidros. Para alguns sistemas vítreos, por exemplo, os fluorogermanatos<sup>29</sup> o processo de nucleação não necessita a introdução de agentes nucleantes. No entanto, a grande maioria dos sistemas vítreos necessita de certos componentes que promovem uma separação de fase e, conseqüentemente, uma nucleação interna. Os agentes nucleantes fundem-se homogêneamente dentro do vidro, mas promovem uma separação de fase quando o material é tratado termicamente. Devido à incompatibilidade estrutural da fase separada com a matriz vítrea, aquela “precipita” na forma de núcleos cristalinos após um tratamento térmico a temperaturas de 30-100°C acima da temperatura de transição vítrea do material. Estes núcleos cristalinos são, portanto, sítios para uma nova nucleação das primeiras fases cristalinas bem definidas dentro do material.

No entanto, o processo de nucleação é seguido de um ou mais tratamentos térmicos com o objetivo de promover a cristalização de uma ou mais fases, e o desenvolvimento da microestrutura desejada. O processo de crescimento dos cristais continua até o momento que cristais vizinhos se unem, criando um corpo altamente cristalino com pequena quantidade da matriz vítrea, ou até quando a fase vítrea também se cristaliza formando assim um material totalmente policristalino. Neste sentido, é instrutivo ressaltar que através da cristalização controlada de vidros podem-se obter materiais cristalinos,

homogêneos, sem a presença de outros compostos com estequiometria diferente, e num tempo de tratamento térmico bem menor que quando estes compostos são preparados utilizando o método clássico de reação no estado sólido. Um exemplo para isto, é a preparação do  $\text{PbGeO}_3$  cristalino a partir do vidro  $\text{GeO}_2\text{-PbO}^{30}$ .

Portanto, a tecnologia de preparação de vitrocerâmicas possui várias vantagens em comparação com o processo convencional de preparação de cerâmicas. Juntamente com a fácil flexibilidade de se formar um material vítreo, a vitrocerâmica possui uma uniformidade microestrutural e subsequente reprodutibilidade das propriedades que são resultados da homogeneidade do vidro de partida. Além disso, pode-se obter vitrocerâmicas contendo um grande limite de propriedades físicas, assim como coeficientes de expansão térmica variando de  $-75 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  a  $200 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ , que não são obtidos freqüentemente em vidros ou cerâmicas.

Muitas vitrocerâmicas comerciais são avaliadas primeiramente pelos seus valores próximos de zero do coeficiente de expansão térmica, enquanto que a combinação da alta resistência mecânica e da porosidade quase zero tem sido explorada para aplicações em materiais para arquitetura, em utensílios domésticos e até em implantes de ossos. Das muitas microestruturas obtidas em vitrocerâmicas, aquelas com bases em cristais dispersos uniformemente, menores que 100nm de tamanho, fornecem únicas atribuições para novas aplicações (vitrocerâmicas transparentes e resistentes, vitrocerâmicas para serem utilizadas em engenharia de superfícies, etc).

O desenvolvimento da maioria das vitrocerâmicas utilizáveis é relativamente recente, mas a primeira tentativa nesta direção pode ser atribuída a Réaumur<sup>31</sup> que em 1739 preparou materiais policristalinos a partir dos vidros soda-cal-silica. Réaumur obteve materiais frágeis e quebradiços, devido o processo de cristalização ter se iniciado na superfície. Somente a 200 anos após o trabalho de Réaumur, pesquisadores da Corning Glass Works iniciaram um trabalho mais direcionado e com isso foram descobertos os vidros fotosensíveis<sup>32, 33, 34, 35</sup> e, conseqüentemente, as primeiras patentes de vitrocerâmicas, PYROFLAM<sup>®</sup> e VISIONS<sup>®</sup>. Estes vidros contêm pequenas quantidades de cobre, prata ou ouro, que precipitam como pequenos cristais, de dimensões coloidais, durante um tratamento térmico. A fração em volume ocupada por estes cristais é na verdade bastante pequena.

Acidentalmente, Stookey<sup>32, 33, 34, 35</sup> observou que estes agregados metálicos poderiam servir como germe ou núcleo para o posterior crescimento de fases cristalinas dentro da matriz vítrea. O material resultante continha grande parte de fração cristalizada dispersa na matriz vítrea e apresentava algumas propriedades físicas superiores àquelas apresentadas pelo vidro original. Posteriormente, outros agentes nucleadores como o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  também têm sido utilizados sem o conhecimento exato de seu mecanismo de atuação. Acredita-se em alguns casos que tais nucleadores atuem no sentido de promover uma separação de fases amorfas, e que de uma das fases então, seriam formados os núcleos<sup>36</sup>.

Desde o início da fabricação dos vidros, tem-se dado ênfase aos estudos para prevenir a cristalização de materiais vítreos. A devitrificação implica, como já mencionado anteriormente, no crescimento de cristais dentro do material. Este fenômeno ocorre nos últimos momentos da fusão ou durante a formação do vidro quando este é vertido num molde. No entanto, muitos estudos sobre devitrificação tem sido realizados com o objetivo de se entender o fenômeno, para com isso tentar evitá-lo ou controlá-lo. Dois processos cinéticos que estão relacionados com a devitrificação são bem conhecidos: separação de fases por nucleação e crescimento ou por decomposição espinodal. O processo de nucleação e crescimento de cristais é mais utilizado na preparação de vitrocerâmicas transparentes, pois é possível controlar o tamanho dos cristais formados. Ao contrário, a decomposição espinodal é vista como um efeito negativo visto que há perdas na transparência da amostra<sup>37</sup>.

Dependendo da matriz vítrea e da fase cristalina, pode se obter materiais com interessantes propriedades mecânicas, térmicas, elétricas ou ópticas. Na atualidade há 6 principais categorias de maior interesse para as vitrocerâmicas: utensílios domésticos, eletrônicos, na medicina e odontologia, vitrocerâmicas resistentes e materiais ópticos. Painéis com baixo coeficiente de expansão térmica, portas antichamas e tampas de fornos e fogões, representam atualmente produtos vitrocerâmicos com grande importância comercial. Na área da eletrônica, vitrocerâmicas tem encontrado principal aplicação e produtos como o Fotoform<sup>®</sup>, Fotoceram<sup>®</sup> e Foturan<sup>®</sup> já são registrados. Na medicina e odontologia, áreas em que as cerâmicas bio-vidros encontram larga aplicabilidade no uso de implantes dentários e próteses ósseas, uma série de novos produtos vem sendo

desenvolvidos e patenteados com a marca Bioglass<sup>®</sup>, Ceravital<sup>®</sup> e Cerabone<sup>®</sup>. Ossos e dentes naturais são materiais multifásicos com propriedades específicas de difícil simulação. Neste ponto a devitrificação aparece como uma nova rota sintética para alcançar tais propriedades, incluindo propriedades mecânicas. Vitrocerâmicas resistentes vem sendo preparadas como o produto conhecido como Macor<sup>®</sup>, que devido a facilidade de ser clivado, como a mica, diminui a sensibilidade na propagação de falhas, assim como, abre possibilidade de ser trabalhado com ferramentas metálicas normais. Na Corning Glass Works, uma variedade denominada Dicor<sup>®</sup> foi desenvolvida para o uso em restauração dentária e, no Instituto Otto Schott em Jena Alemanha<sup>38</sup> um produto semelhante tem sido desenvolvido. Materiais com características ópticas como luminescência, fotosensibilidade, fotorefratividade, óptica não-linear, amplificação óptica também tem sido fabricados. O produto óptico comercial mais conhecido talvez seja a vitrocerâmica transparente Zerodur<sup>®</sup>, produzida pela Schott. Este material foi primeiramente designado para enormes espelhos de microscópios, mas agora tem sido utilizado para giroscópios laser em aeronaves. A característica chave para todas estas vitrocerâmicas está no baixo coeficiente de expansão térmica na faixa de temperatura de trabalho.

### **1.2.1- VITROCERÂMICAS TRANSPARENTES**

Um dos aspectos interessantes que envolvem as vitrocerâmicas reside na possibilidade da obtenção de produtos transparentes. Boa transparência requer de um material, baixo coeficiente de espalhamento e de absorção. Coeficientes baixos de espalhamento podem ser obtidos satisfazendo-se dois critérios. O primeiro critério é satisfeito, quando as fases cristalinas juntamente com a matriz vítrea que restou, após a devitrificação, possuem índices de refração semelhantes, e quando os cristais possuem baixa birrefringência. O segundo critério para um baixo espalhamento é satisfeito quando o tamanho dos cristais é muito menor que o comprimento de onda da luz visível.

De acordo com a teoria de Rayleigh-Gans, cristais com tamanhos bem menores que o comprimento de onda da luz apresentam desprezíveis níveis de espalhamento, que para a luz visível representa partículas menores que  $15 \text{ nm}^{25}$ . A diferença do índice de refração entre as fases amorfa e cristalina deve ser menor que  $0,1^{25}$ . Contudo, segundo Beall e Pinckney<sup>25</sup>, baseado no modelo de Hopper<sup>25</sup>, tamanho de cristal da ordem de  $30 \text{ nm}$  e diferença no índice de refração de  $0,3$  podem ser aceitáveis, contanto que a distância entre

os cristais não seja maior do que 6 vezes o tamanho médio do cristal. No entanto, vitrocerâmicas transparentes podem ser obtidas com cristais ainda maiores, se a isotropia óptica dentro das vitrocerâmicas for alcançada. De fato, vitrocerâmicas no sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO-ZrO}_2$  com cristais de  $\beta\text{-SiO}_2$  acima de  $10\ \mu\text{m}$  possuem uma boa transparência<sup>25</sup>.

Assim, basicamente para se obter uma vitrocerâmica transparente é necessário que os cristais formados sejam suficientemente pequenos (menores que o comprimento de onda da luz visível), e que a anisotropia óptica dentro dos microcristais e ainda a diferença de índices de refração entre estes microcristais e a fase vítrea sejam pequenas<sup>39</sup>. Atualmente, o produto vitrocerâmico transparente mais conhecido do público, talvez seja o produto patenteado com o nome "Vision" das indústrias Corning. Neste material (utilizado em utensílios de cozinha devido as suas qualidades de resistência mecânica a variações de temperatura somada a beleza estética dos vidros) existem microcristais de aluminosilicato de lítio, nucleados por  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  em um vidro do sistema ternário  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ <sup>40</sup>. No entanto algumas das aplicações mais promissoras para as vitrocerâmicas envolvem grandes espelhos para telescópios, mostradores de cristal líquido, células solares e dispositivos fotônicos. Equipamentos ópticos de alta precisão, assim como espelhos de telescópios, requerem coeficientes de expansão extremamente baixos e alta transmissão. As vitrocerâmicas como a Zerodur<sup>®</sup>, são constituídas de um vidro aluminosilicato e cristais (70% do volume) de  $50\text{nm}$  de diâmetro de  $\beta\text{-SiO}_2$ . Este material possui coeficientes de expansão térmica próximo de zero ( $0 \pm 0,02 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ ) na faixa de temperatura de  $0$  a  $100^\circ\text{C}$  e  $\sim 90\%$  de transmitância entre  $0,6$  e  $2\ \mu\text{m}$ <sup>41, 42</sup>.

Mostradores de cristal líquido para computadores "laptop" são baseados em vitrocerâmicas de composições de aluminosilicato de lítio contendo na fase cristalina cristais da solução sólida  $\beta\text{-SiO}_2$ . Este material foi desenvolvido pela Nippon Electric Glass Co. (Japão) com o nome de Neoceram<sup>®</sup>.

Células solares e dispositivos fotônicos requerem alta transmissão e uma luminescência eficiente, respectivamente. Vitrocerâmicas contendo íons crômio podem ser utilizadas para aplicações lasers e concentradores de energia solar<sup>44</sup>.

Com o aumento do interesse em encontrar sistemas que possam ser empregados em dispositivos ópticos, assim como lasers e amplificadores ópticos, que utilizam as transições internas 4f dos íons terras-raras, um grande número de trabalhos tem sido desenvolvidos com diferentes materiais cristalinos e vítreos<sup>43, 44</sup>. Cristais de fluoreto e vidros fluoretos são hospedeiros interessantes para íons opticamente ativos, como os terras-raras, devido as relativamente baixas energias de modos vibracionais e alta solubilidade para estes íons. A baixa energia de modos vibracionais tem duas conseqüências importantes: 1-larga transparência na região do infravermelho do espectro; e 2- aumento na eficiência de emissão radiativa em relação às transições não-radiativas quando a diferença de energia entre os estados eletrônicos envolvidos na transição for pequena. Por exemplo, a transição responsável pela emissão na região de 1400 nm do  $Tm^{3+}$  dificilmente é observada em vidros de sílica (modos vibracionais de  $1100\text{ cm}^{-1}$ ). Já em vidros de fluoretos de zircônio (modos vibracionais de  $550\text{ cm}^{-1}$ ) esta emissão pode ser observada com razoável intensidade. Estas características fazem destes materiais excelentes candidatos como materiais hospedeiros para laser ou amplificadores ópticos operando em regiões específicas do espectro<sup>43</sup>. A combinação da alta transparência óptica, alta seção de choque de emissão estimulada e a baixa taxa de relaxação não radiativa, aumentam as probabilidades das fluorescências serem observadas, as quais nos vidros óxidos são suprimidas<sup>45</sup>. No entanto, vidros fluoretos possuem baixa estabilidade química e mecânica comparada aos vidros a base de óxidos, além de serem difíceis de preparar e manusear. De fato, muitos vidros óxidos são mais atrativos do ponto de vista de estabilidade química e mecânica e são mais fáceis de fundir e moldá-los na forma de bastão, fibras ópticas ou guias de ondas planares, comparados aos vidros fluoretos.

Vidros mistos (óxido+fluoreto) podem ser uma alternativa interessante considerando o compromisso entre facilidade de processamento e características ópticas desejadas. Eles podem ser preparados utilizando o método clássico de fusão. Além disso, se esses materiais sofrerem um tratamento térmico com o objetivo de promover a nucleação e posterior crescimento de cristais de fluoreto, dopados com os íons terras-raras, dispersos numa matriz óxido as propriedades físico-químicas de produto final será alterada, como já foi mencionado anteriormente. Neste caso, o material final terá as qualidades mecânicas atribuídas aos vidros óxidos e as qualidades ópticas dos íons terras-raras quando imerso dentro de um cristal de fluoreto.

A primeira classe de um vidro parcialmente cristalizado foi reportada em 1975 por Auzel e colaboradores<sup>46</sup>. Este material possuindo cristais de  $\text{PbF}_2$  dopados com íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , apresentou uma eficiência na luminescência próximo a duas vezes maior ao observado em cristais de  $\text{LaF}_3:\text{Yb}:\text{Er}$ . O tamanho dos cristais formados era da ordem de 10  $\mu\text{m}$ , e, portanto o material não apresentava transparência.

Recentemente, vitrocerâmicas transparentes, possuindo cristais de fluoretos dispersos em um vidro silicato, vem sendo preparadas e apresentam as vantagens ópticas das terras-raras dopadas em cristais de fluoretos e a facilidade de preparação dos vidros óxidos. Wang e Ohwaki<sup>47</sup> reportaram pela primeira vez esta classe de novos materiais compostos contendo uma fase cristalina de fluoreto, com estrutura cúbica, dopada com íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , dispersa num vidro a base de aluminosilicato. A partir dos difratogramas de raios-X os autores foram capazes de identificar a fase cristalina (solução sólida de  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ ) e estimar o tamanho dos cristais ( $\sim 20$  nm) os quais se formaram após um apropriado tratamento térmico do vidro original. Os autores observaram a conversão ascendente de radiação infravermelha, envolvendo os íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , para as regiões do azul e verde do espectro. Comparando a emissão do vidro e da respectiva vitrocerâmica transparente, observou-se que a intensidade de emissão da vitrocerâmica era duas ordens de grandeza maior. A comparação com um vidro fluoroaluminato mostrou uma intensidade de 2-10 vezes maior, indicando a excelente eficiência da conversão ascendente nestes materiais e mostrando a potencial aplicação em dispositivos laser azul-verde. Tick e colaboradores<sup>48</sup> descreveram a preparação de vitrocerâmicas transparentes contendo nanocristais da solução sólida  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  dopada com íons  $\text{Pr}^{3+}$ . O tamanho dos cristais foi estimado utilizando a largura à meia altura dos picos de maior intensidade dos difratogramas de raios-X e a fração volumétrica da fase cristalina foi estimada integrando a área dos picos e comparando com a área total do halo de difração, indicando que a vitrocerâmica obtida contém de 15-30% do volume total preenchido pelos cristais com tamanhos de 9-18 nm. Sabendo que a fase cristalina é formada pela solução sólida  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  que possui um índice de refração maior que 1,8 e que a fase vítrea residual é um aluminosilicato com um índice de aproximadamente 1,5. O modelo de espalhamento proposto por Hopper<sup>25</sup> indicou que a condição essencial para se obter um material com alto grau de transparência foi estabelecido, indicando que as nanopartículas estão uniformemente dispersas com distância entre as partículas de dimensões comparáveis ao

tamanho da partícula. As medidas de fluorescência mostraram a presença dos íons terras-raras dentro dos cristais de fluoretos, que possuem baixa energia de modos vibracionais. Por outro lado, as medidas de tempo de vida mostraram ser um pouco melhores que os encontrados em vidros fluorozirconatos (ZBLAN).

Uma nova classe de vitrocerâmicas transparentes foi proposta por Djeneke<sup>49</sup>, que apresentava cristais de 15 nm de  $\text{LaF}_3$  dispersos em um vidro aluminossilicato. Este cristal é um desejável ambiente para os íons terras-raras devido a formação de uma solução sólida com todos os íons terras-raras. A emissão de íons  $\text{Eu}^{3+}$  mostrou que a probabilidade de segregação dos íons ("clusters") é pequena nesta matriz.

Com estudos envolvendo microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, Kukkonen e colaboradores<sup>50</sup> discutem o mecanismo de cristalização de vidros oxifluoretos contendo fluoretos de cádmio e chumbo. Eles propõem que após o tratamento térmico ocorre uma separação de fase constituída principalmente de  $\text{PbF}_2$  dopada com íons  $\text{Er}^{3+}$  e não, como relatado anteriormente, uma fase constituída da solução sólida  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ . Recentemente, um estudo dos espectros de emissão do  $\text{Er}^{3+}$ , especificamente da transição  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , em vitrocerâmicas no sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CdF}_2\text{-PbF}_2\text{-ZnF}_2$  contendo microcristais de  $\beta\text{-PbF}_2$ , revelou a presença destes íons na rede cristalina e um aumento da largura de banda em relação ao vidro original<sup>51</sup>.

Um estudo envolvendo vitrocerâmicas preparadas a partir do vidro no sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CdF}_2\text{-PbF}_2\text{-YF}_3$  dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$ , realizado por Méndez-Ramos e colaboradores<sup>52</sup>, indicou que os primeiros núcleos formados durante o tratamento térmico do vidro são de  $\text{EuF}_3$ . Conseqüentemente, estes núcleos agem como agentes nucleadores para um posterior crescimento cristalino da solução sólida  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ . Esta conclusão foi obtida após a observação do tempo de vida do estado  $^5\text{D}_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$  na vitrocerâmica estar em acordo com o do composto  $\text{EuF}_3$ .

Portanto, vitrocerâmicas transparentes contendo íons lantanídeos podem ser uma boa alternativa para a preparação de materiais com aplicação em amplificação óptica. O principal problema para esta aplicação está obviamente ligado a exata avaliação do grau de espalhamento de luz apresentado por estes materiais. Com esta finalidade de estudo, Tick e colaboradores<sup>53</sup> realizaram medidas de espalhamento em fibras monomodo com núcleo no

sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CdF}_2\text{-PbF}_2\text{-YF}_3$  dopado com  $\text{Tm}^{3+}$  contendo cristais de  $\text{YF}_3$ ,  $\text{CdF}_2$  e  $\text{PbF}_2$ .

Para o sistema vítreo  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-ErF}_3$  foram obtidas vitrocerâmicas com cristais de  $\beta\text{-PbF}_2$  dispersos na matriz vítrea. Pelos difratogramas de raios-X pode-se obter uma constante de rede  $a$  igual a 0,582 nm e tamanho de cristais da ordem de 13 nm. Sabendo que a constante de rede do  $\beta\text{-PbF}_2$  é de 0,594 nm<sup>54</sup>, o menor valor obtido para os cristais precipitados na vitrocerâmica indica a formação de uma solução sólida do tipo  $\beta\text{-PbF}_2\text{:Er}^{3+}$ . Nesta solução sólida os íons chumbo, de raio iônico igual a 0,129 nm, são parcialmente substituídos por íons  $\text{Er}^{3+}$  que possuem um raio iônico de 0,100 nm. Estas vitrocerâmicas apresentaram alta eficiência de conversão ascendente quando excitadas com laser a 800 nm.

Mais recentemente, Qiu e colaboradores<sup>55</sup> utilizando a composição vítrea já proposta por Tick e colaboradores<sup>53</sup> prepararam vitrocerâmicas transparentes contendo cristais da solução sólida  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  codopados com íons  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . Foi observada uma grande luminescência no azul devido a conversão ascendente dos íons  $\text{Tm}^{3+}$ . A dependência da intensidade da emissão com a quantidade de cristais e as concentrações de íons  $\text{Yb}^{3+}$  foi avaliada.

Vidros estáveis no sistema  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$  foram obtidos por Silva e colaboradores<sup>56</sup>. Vitrocerâmicas foram obtidas após tratamentos térmicos realizados a 440°C, com a formação de cristais de  $\beta\text{-PbF}_2$  e a solução sólida  $\text{Cd}_{0,42}\text{Pb}_{0,58}\text{F}_2$ . O estudo estrutural dos vidros e vitrocerâmicas por Exafs mostraram um menor número de coordenação e menores distâncias comparando com o  $\text{CdF}_2$ . Este resultado e o aumento da temperatura de transição vítrea dos vidros quando os íons  $\text{Cd}^{2+}$  substituem os íons  $\text{Pb}^{2+}$  sugerem que os íons  $\text{Cd}^{2+}$  agem como formadores vítreos. Para os vidros o resultado de Exafs demonstrou que a primeira esfera de coordenação para os átomos de chumbo está de acordo com o composto  $\beta\text{-PbO}$ . Nas amostras cristalizadas foi observado a formação de uma segunda família de sítios indicando a presença de íons fluoreto na primeira esfera de coordenação. A introdução de íons  $\text{Er}^{3+}$  mostrou o caráter nucleante deste na formação do  $\beta\text{-PbF}_2$ .

Todas as vitrocerâmicas transparentes apresentadas até o momento foram preparadas dentro de sistemas fluorossilicatos. No entanto, em outros sistemas também pode se obter tais materiais. Dentre estes sistemas se encontram as vitrocerâmicas transparentes preparadas a partir de vidros fluorogermanatos. O primeiro trabalho publicado sobre vitrocerâmicas transparentes para este novo sistema vítreo foi realizado em 1995 por Hirao e colaboradores<sup>57</sup>. As propriedades luminescentes de vitrocerâmicas preparadas no sistema  $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2\text{-TmF}_3$  contendo cristais  $\beta\text{-PbF}_2$  de ~16 nm de tamanho foram estudadas. Após este trabalho, vários outros foram publicados, entre os quais se encontram àqueles realizados por Bueno e colaboradores<sup>30</sup> e Mortier e Auzel<sup>58</sup> que estudaram os sistemas  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$  e  $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2$  dopados com  $\text{Er}^{3+}$ , respectivamente. As medidas de tempos de vida da transição  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  realizadas por Mortier indicaram um aumento de 360  $\mu\text{s}$  (vidro) para 3 ms (vitrocerâmica transparente) devido a formação de nanocristais de  $\beta\text{-PbF}_2\text{:Er}^{3+}$ . Por outro lado, o valor encontrado para a vitrocerâmica ainda é muito menor do que o encontrado em cristais de  $\beta\text{-PbF}_2$  dopado com 1% de  $\text{ErF}_3$ <sup>59</sup>. A utilização do  $\text{PbGeO}_3$  por Bueno e colaboradores<sup>60</sup>, em detrimento dos óxidos separados, é com o objetivo de diminuir a perda de íons fluoretos na forma de fluoretos de germânio ( $\text{GeF}$ ,  $\text{GeF}_4$  etc.) durante a preparação dos vidros. Isto faz com que aumente a reprodutibilidade destes materiais podendo também aumentar a quantidade de nanocristais dopados com íons terras-raras.

Vitrocerâmicas em sistemas fluorogermanatos contendo alta concentração de  $\text{PbF}_2$  também foram obtidas para o sistema  $\text{PbF}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Tm}_2\text{O}_3$  dopado com íons  $\text{Yb}^{3+}$ , com o objetivo de se observar o processo de conversão ascendente do infravermelho para a região do visível e do ultravioleta do espectro eletromagnético<sup>61</sup>. Com o crescente estudo de vidros para aplicação em amplificadores ópticos, um estudo realizado em vidros e vitrocerâmicas no sistema fluorogermanosilicato foi realizado<sup>62</sup>. Com a cristalização do vidro há um aumento no tempo de vida do nível gerador da emissão em 1,4  $\mu\text{m}$  ( ${}^3\text{H}_4$ ) e nenhuma mudança no nível  ${}^3\text{F}_4$  cuja emissão ocorre em 1,8  $\mu\text{m}$ .

Ainda dentro da classe de vitrocerâmicas em sistemas fluorogermanatos e fluorossilicatos contendo cristais de  $\beta\text{-PbF}_2$ , recentemente, Tanabe e colaboradores<sup>63</sup> reportaram a preparação de vitrocerâmicas no sistema  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2\text{-GdF}_3$ . Os vidros foram codopados com íons  $\text{Tm}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}\text{-Ho}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$  e vitrocerâmicas

transparentes contendo estes íons dentro da fase cristalina foram obtidas. Os resultados indicaram que o tempo de vida do nível  $^3H_4$  do  $Tm^{3+}$  aumenta após este íon ficar contido na fase cristalina, devido a baixa energia de modos vibracionais da mesma. Contudo, a codopagem com íons  $Ho^{3+}$  ou  $Eu^{3+}$  é muito efetiva em termos de diminuir o tempo de vida do nível  $^3F_4$  devido ao fenômeno de transferência de energia para o nível  $^5I_7$  do  $Ho^{3+}$  ou para o nível  $^7F_6$  do  $Eu^{3+}$ . Estas propriedades implicam na inversão de população da transição ocorrendo em  $1,4 \mu m$  e sua possível aplicação em amplificadores ópticos operando neste comprimento de onda.

A crescente busca de novos materiais com potencial aplicação em amplificadores ópticos, conversores de frequência e dispositivos lasers fazem com que novos sistemas vítreos sejam explorados no preparo de vitrocerâmicas transparentes. O estudo de vitrocerâmicas em sistemas contendo  $TeO_2$  não está sendo muito explorado, se comparado com estudos em vidros  $TeO_2$  dopados com altas concentrações de íons terras-raras. A primeira vitrocerâmica a base de  $TeO_2$  foi preparada por Shioya e colaboradores<sup>64</sup>, no sistema de  $TeO_2-Nb_2O_5-K_2O$ . Foi observado que, as propriedades ópticas e dielétricas das vitrocerâmicas apresentaram uma significativa melhora em relação ao vidro. Neste sistema cristais não identificados com tamanhos de 20-40 nm foram detectados e a geração de segundo harmônico também foi observada<sup>65</sup>. Vitrocerâmicas dentro desse sistema dopadas com  $Er^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  apresentaram uma maior emissão de conversão ascendente em torno de 550 nm e um maior valor de dureza Vickers, indicando uma melhora na propriedade mecânica do material. A conversão ascendente de íons  $Er^{3+}$  em vitrocerâmicas transparentes no sistema a base de  $TeO_2$  mostrou ser de 20 vezes maior que do vidro original, como apresentado por Hirano e colaboradores<sup>66</sup>.

Vidros e vitrocerâmicas em sistemas  $B_2O_3-PbF_2-CdF_2$  e  $TeO_2-PbF_2-CdF_2$  também foram preparados por Silva<sup>67</sup> em seu trabalho de doutorado. Com relação ao primeiro sistema observa-se a presença da fase cristalina  $\beta-PbF_2$  preferencialmente a solução sólida  $Pb_xCd_{1-x}F_2$  como observado nos vidros fluorossilicatos. No caso das vitrocerâmicas, no sistema fluoroteluritos, foi possível a obtenção de uma vitrocerâmica transparente, na qual a fase cristalina é o telurito de chumbo  $PbTe_3O_7$ . Esta mesma fase também fornece uma vitrocerâmica transparente através de tratamento térmico do vidro binário de composição  $90TeO_2-10PbO$ .

Ainda nesta classe de materiais voltados a aplicações em fotônica, vitrocerâmicas preparadas a partir de tratamentos térmicos de vidros contendo somente fluoretos na composição também foram obtidas. Jewell e colaboradores<sup>68</sup> e Mortier e colaboradores<sup>69</sup> apresentaram a preparação de vitrocerâmicas transparentes dentro desses sistemas. De acordo com os autores, materiais com 80% de transmitância na região do visível e 95% de cristalização foram obtidos.

Outros sistemas também estão sendo explorados mais recentemente com o objetivo de se preparar as vitrocerâmicas. Alguns sistemas óxidos estão recentemente recebendo certa atenção devido as suas propriedades. Sistemas vítreos de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ <sup>70</sup> e  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ <sup>71</sup> apresentaram a formação de vitrocerâmicas contendo cristais de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  e  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ , dispersos numa matriz vítrea de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , respectivamente. Estes materiais apresentaram um aumento nas constantes dielétricas e uma baixa perda dielétrica bem como uma alta eficiência na geração de segundo harmônico.

A Tabela I, adaptada de <sup>72</sup> e atualizada, mostra alguns sistemas estudados na literatura envolvendo vitrocerâmicas transparentes.

**Tabela I-** Vitrocerâmicas transparentes (adaptada de <sup>72</sup> e atualizada)

Fase Cristalina	Matriz Vítreas	Referência
mulita	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	56
Espinélio	$\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	56, 73
Quartzo- $\beta$	$\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	56, 93, 74
$\text{NaNbO}_3$	$\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	75, 76, 77
$\text{PbTiO}_3$	$\text{PbO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	78, 79
$\text{LiTaO}_3$	$\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	80, 81
Ganita: $\text{Cr}^{3+}$	$\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	82, 83
Beta-eucryptita	$\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$	95
Alexandrita: $\text{Cr}^{3+}$	$\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	103
$\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{.MgTiO}_4\text{:Cr}^{3+}$	$\text{MgO-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	84
Petalita: $\text{Cr}^{3+}$	$\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	102, 94
$\text{BPO}_4$	$\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	85
$\text{LiNbO}_3$	$\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	97, 86
Beta-espodumeno	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{-Li}_2\text{ZnSiO}_4$	87

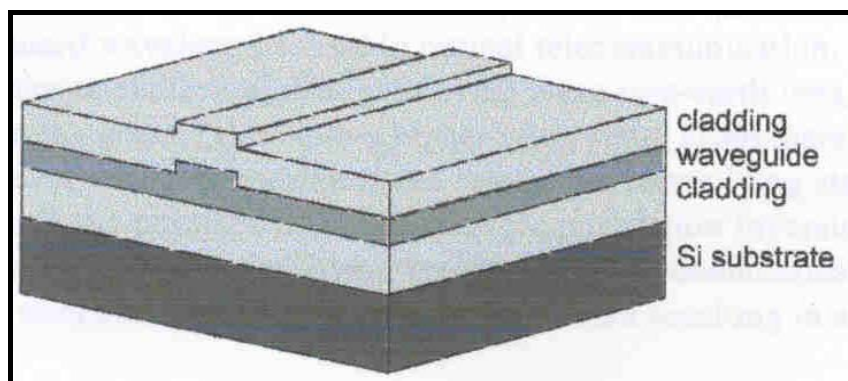
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Co <sup>2+</sup>	ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	88, 89
LiGa <sub>5</sub> O <sub>8</sub> :Cr <sup>3+</sup>	Li <sub>2</sub> O-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	109, 90, 91
ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> O-ZnO-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	92
Beta-BaBO <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ba <sub>2</sub> O	93
TeO <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> O-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TeO <sub>2</sub> (M=Li,Na,K)	82, 83
ZrF <sub>4</sub>	ZrF <sub>4</sub> -CdF <sub>2</sub> -LiF-AlF <sub>3</sub> -PbF <sub>2</sub>	87
β-PbF <sub>2</sub> :Tm <sup>3+</sup>	GeO <sub>2</sub> -PbO-PbF <sub>2</sub>	74
β-PbF <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> -PbF <sub>2</sub> -ZnF <sub>2</sub> -EuF <sub>3</sub>	94
LaF <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup>	LaF <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95, 96, 97
β-PbF <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup> ,Er <sup>3+</sup>	PbGeO <sub>3</sub> -CdF <sub>2</sub> -PbF <sub>2</sub>	34
β-PbF <sub>2</sub> :Er <sup>3+</sup>	GeO <sub>2</sub> -PbO-PbF <sub>2</sub>	98
β-PbF <sub>2</sub> :REF <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> - CdF <sub>2</sub> -PbF <sub>2</sub> -REF <sub>3</sub>	75, 76, 99
REZr <sub>3</sub> F <sub>15</sub>	LaF <sub>3</sub> -ZrF <sub>4</sub> -AlF <sub>3</sub> -REF <sub>3</sub>	100, 101, 102

### 1.3- FILMES FINOS E GUIAS DE ONDA

Pode-se dizer que a "era das comunicações ópticas" foi iniciada na década de 80 com a introdução das fibras ópticas de alta qualidade. Desse momento em diante as fibras ópticas tem substituído os tradicionais cabos de fios de cobre em telecomunicações de longa distância. A velocidade na transmissão de 1Tbit/s pode agora ser alcançada utilizando uma simples fibra óptica. Este sucesso pode ser atribuído 12a dois principais desenvolvimentos. O primeiro como já citado envolve a preparação de fibras de qualidade com as perdas na transmissão próximas ao limite teórico de 0,2 dB/Km (para o comprimento de onda de 1550 nm). O segundo é o desenvolvimento de fibras amplificadoras dopadas com íons Er<sup>3+</sup> que podem amplificar o sinal óptico sem a conversão eletrônica. Na prática estas fibras amplificadoras possuem em torno de 20 m de comprimento, e o volume ocupado passa a ser um problema quando se considera a diminuição nas dimensões dos sistemas como, por exemplo, em óptica integrada. Grande parte das pesquisas atuais se concentra em sistemas compactos, constituídos por guias de onda planares. Vários sistemas tem sido propostos na literatura onde se procura aliar a redução de dimensões do meio amplificador de luz (quer seja para a construção de amplificadores ópticos, quer seja para a construção de microlasers) com o bombeamento por diodos emissores de luz. Os substratos utilizados tem sido os mais diversos como cristais, silício ou mesmo vidros<sup>103, 104, 105, 106, 107</sup>.

O elemento básico no circuito fotônico integrado é, portanto o guia de onda planar (Figura-1). Este dispositivo consiste em uma camada, que guiará a luz, possuindo alto índice de refração, localizada entre duas camadas de baixo índice de refração. O sinal

óptico viaja através da camada de alto índice e é confinada devido às reflexões internas que ocorrem devido às diferenças nos índices de refração. As perdas ópticas da mesma forma que nas fibras levam a necessidade de utilização de amplificadores e isto pode ser obtido através de dopagem da camada de alto índice de refração com elementos opticamente ativos (íons lantanídeos).



**Figura 1-** Estrutura de um guia de onda para aplicação em óptica integrada.

Os métodos de obtenção dos guias de onda ou filmes finos podem ser tanto métodos físicos, como evaporação térmica ou “sputtering”, como químicos como, os depósitos a partir de suspensões coloidais de materiais precursores (Metodologia Sol-Gel).

O processo Sol-Gel possui uma grande importância tecnológica e científica na preparação de materiais compósitos onde nanopartículas são dispersas em uma fase amorfa.

Enquanto um grande número de publicações detém seu objetivo na preparação de compósitos à base de sílica com partículas metálicas dispersas<sup>108, 109, 110, 111</sup>, há poucos trabalhos realizados com compósitos de nanopartículas de materiais não óxidos em sílica<sup>112</sup>. Esta tendência deve estar relacionada à dificuldade em promover, preferencialmente, a formação de nanopartículas de compósitos não óxidos, assim como calcogenetos e haletos, em uma matriz de óxido, derivada da metodologia sol-gel. Os primeiros trabalhos envolvendo a preparação de materiais fluoretos, utilizando a técnica sol-gel, se basearam, primeiramente, na obtenção dos materiais na forma de óxidos e posteriormente a sua fluoração utilizando HF na forma gasosa<sup>113, 114, 115, 116, 117, 118, 119</sup>. Rywak e Burlitch<sup>120</sup> prepararam géis compósitos de SiO<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub> utilizando a metodologia

sol-gel em duas etapas: A preparação do sol de  $MgF_2$  à partir de uma solução metanólica de  $H_2O_2$  e  $Mg(OCH_3)$  tratado em HF e a mistura do sol de  $MgF_2$  e um sol de alcóxido de sílica. Devido os compósitos óxidos/fluoretos serem de grande dificuldade de preparação pelo processo de fusão e resfriamento, é importante desenvolver técnicas sol-gel para se obter novos materiais ópticos.

Com este objetivo, Fujihara e colaboradores tem investigado a preparação de fluoretos com o ácido trifluoroacético (TFA) como fonte de fluoretos<sup>121, 122, 123, 124, 125, 126</sup>. O processo envolve a dissolução do acetato ou do alcóxido do metal envolvido em isopropanol e TFA. Neste processo a formação dos fluoretos ocorre através da formação do trifluoroacetato do metal e posterior termodecomposição, a aproximadamente 300°C. A mistura da solução de trifluoroacetato a uma solução de sílica deve formar partículas de fluoreto dentro da matriz de sílica, através da formação do gel e posterior aquecimento. Esta metodologia está sendo utilizada com sucesso na preparação de  $MgF_2$ ,  $LaF_3$ ,  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$ ,  $NdF_3$  e  $ErF_3$ .

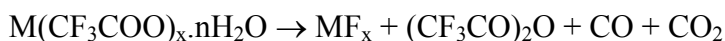
A formação do sol de trifluoroacetato e sua conversão em fluoreto metálico são baseadas na coordenação entre o trifluoroacetato e os íons metálicos. Sabendo que o ponto de ebulição do TFA é de 72,4°C, os íons trifluoroacetato que não se coordenaram com o metal permanecem na solução. Devido a atração eletrônica do grupo  $CF_3$ , a constante de dissociação eletrolítica do TFA ( $K_a = 5,9 \times 10^{-1}$ ) é muito maior que do ácido acético ( $K_a = 1,77 \times 10^{-5}$ )<sup>127</sup>. Sendo o TFA um ácido muito forte e ao mesmo tempo o  $CF_3COO^-$  uma base muito fraca, o  $CF_3COO^-$  possui uma basicidade menor que a do  $CH_3COO^-$ , e a coordenação entre o TFA e o metal deve ocorrer.

Os fluoretos metálicos são formados pelo aquecimento do sol trifluoroacetato e do gel, em torno de 300°C<sup>126</sup>. O mecanismo de formação dos fluoretos tem sido explicado utilizando termogravimetria acoplado com espectroscopia de massa. A Tabela II, adaptada de<sup>126</sup>, indica as fases gasosas detectadas a temperaturas elevadas na termodecomposição do gel seco de trifluoroacetato de lantânio.

**Tabela II-** Fases gasosas detectadas nas medidas de TG-MS do gel seco de trifluoroacetato de lantânio<sup>126</sup>.

Temperatura (°C)	Fases gasosas detectadas
72	$H_2O$
102	$H_2O$
186	$i-C_3H_7OH$
268	$(CF_3CO)_2O$ , $CO$ , $CO_2$
278	$(CF_3CO)_2O$ , $CO_2$ , $CF_3COF$ , $COF_2$
315	$(CF_3CO)_2O$ , $CO_2$ , $CF_3COF$ , $COF_2$

H<sub>2</sub>O e isopropanol foram detectados a baixas temperaturas. Os produtos da decomposição do trifluoroacetato começam a serem observados a 268°C. Tais produtos incluem os compostos fluorados assim como (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, CF<sub>3</sub>COF e COF<sub>2</sub>. F<sub>2</sub> e HF não foram detectados na medida. O produto final do aquecimento do gel seco foi o LaF<sub>3</sub>. A partir desses resultados os autores consideram a reação química abaixo na formação de fluoreto metálico a partir de TFA:



CF<sub>3</sub>COF e COF<sub>2</sub> podem resultar da decomposição do (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O.

A utilização desta metodologia na preparação de guias de onda em sistemas fluoretos mostrou-se bastante promissora. O primeiro trabalho publicado foi o realizado por Fujihara e colaboradores<sup>121</sup>, onde a preparação e caracterização de filmes de MgF<sub>2</sub>, largamente utilizado como filmes anti-reflexos, foi demonstrado. Filmes foram depositados em substratos de vidro utilizando a técnica de “spin-coating”. A formação do fluoreto em questão se deve após o tratamento térmico dos depósitos entre as temperaturas de 300-500°C. O aumento das partículas ocorre com o aumento da temperatura. Observou-se também que a transmitância dos filmes obtidos após tratamento térmico a 300 ou 400°C é maior que o substrato de vidro. O maior resultado aqui é a não formação de MgO durante os tratamentos térmicos.

Filmes de LaF<sub>3</sub> também foram preparados, utilizando a metodologia sol-gel<sup>124</sup>, juntamente com filmes de metais alcalinos e de terras-raras<sup>126</sup>. Em ambos os trabalhos os autores mencionam a formação de filmes transparentes em torno de 90% de transmitância, mas com difícil homogeneidade superficial. Traços de oxigênio foram detectados por XPS.

Filmes em sistemas mistos, oxifluoretos, também podem ser preparados utilizando como fonte de íons fluoretos o ácido trifluoroacético (TFA). Em 1997, Fujihara e colaboradores<sup>128</sup> prepararam filmes com propriedades supercondutoras no sistema Sr<sub>2</sub>Cu(O,F)<sub>y</sub>. Dentro dos sistemas mistos, a busca por materiais que possuam potencial aplicação em fotônica tem aumentado. Nanopartículas de ZnO dispersas em uma matriz de MgF<sub>2</sub> na forma de filmes finos foram preparadas<sup>129</sup>. A emissão na região do verde das partículas de ZnO foi observada a temperatura ambiente. A intensidade é dependente da temperatura de tratamento térmico dos filmes e dos tempos de tratamento. Com a otimização das condições foi preparado filme fino possuindo alta transparência e alta intensidade de emissão.

Mais recentemente, Fujihara e colaboradores<sup>130</sup> prepararam filmes vitrocerâmicos no sistema SiO<sub>2</sub>-LaOF contendo cristais de LaOF dopados com íons Eu<sup>3+</sup>. A luminescência na região do vermelho do espectro devido à transição radiativa  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do Eu<sup>3+</sup> foi observada.

#### **1.4- CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Com isso, observando todas as interessantes propriedades apresentadas pelos denominados sistemas mistos oxifluoretos, observa-se a grande importância em se estudar esta classe de materiais tanto em relação a parte estrutural e dinâmica como também as suas propriedades ópticas, muito promissoras com relação a tecnologia de telecomunicações.

É com este objetivo principal que esta Tese foi fundamentada.

## 1.5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- <sup>1</sup>SHELBY, J.E. Properties of lead fluorosilicate glasses. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.68, n.10, p.551-554, 1985.
- <sup>2</sup>COON, J.; SHELBY, J.E. Properties and structure of lead fluorosilicate glasses. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.71, n.5, p.354-357, 1988.
- <sup>3</sup>OSAKA, A.; WANG, Y.; KOBAYASHI, M.; MIURA, Y.; TAKAHASHI, K. Packing of atoms in lead halosilicate glasses of low silica content. **J. Non-Cryst. Solids**, v.105, n.1-2, p.63-68, 1988.
- <sup>4</sup>WANG, Y.; KOBAYASHI, M.; OSAKA, A.; MIURA, Y.; TAKAHASHI, K. Anionic conduction in lead halosilicate glasses. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.71, n.10, p.864-868, 1988.
- <sup>5</sup>WANG, Y.; OSAKA, A.; MIURA, Y. Anionic conduction in lead oxyfluoride glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.112, n.1-3, p.323-327, 1989.
- <sup>6</sup>KAHNT, H.; REAU, J.M. Mixed mobile ion effect of anionic conduction in lead halogenosilicate glasses. **Phys. Status Solidi (A)**, v.121, n.1, p.73-80, 1990.
- <sup>7</sup>DUMAS, P.; CORSET, J.; CARVALHO, W.; LEVY, Y.; NEUMAN, Y. Fluorine doped vitreous silica analysis of fiber optic preforms by vibrational spectroscopy. **J. Non-Cryst. Solids**, v.47, n.1-2, p.239-241, 1982.
- <sup>8</sup>RABINOVICH, E.M. Glasses on the structural role of fluorine in silicate-glasses. **Phys. Chem.**, v.24, n.2, p.54-56, 1983.
- <sup>9</sup>SMETS, B.M.J.; LOMMEN, T.P.A. The structure of glasses and crystalline compounds in the system PbO-SiO<sub>2</sub> studied by x-ray photo-electron spectroscopy. **J. Non-Cryst. Solids**, v.48, n.2-3, p.423-430, 1982.
- <sup>10</sup>FUJII, T.; OGINO, M. Si-29 NMR-study on the structure of lead silicate-glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.64, n.1-2, p.287-290, 1984.
- <sup>11</sup>HE, S.P.; XU, C.; GAN, F. Study of formation and properties of the vitreous oxyfluoride system based on GeO<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub> and ZnF<sub>2</sub>. **J. Non-Cryst. Solids**, v.112, p.151-155, 1989.
- <sup>12</sup>COON, J.; SHELBY, J.E. Properties and structure of lead halosilicate glasses. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.73, n.2, p.379-382, 1990.
- <sup>13</sup>GRESSLER, C.A.; SHELBY, J.E. Properties and structure of PbO-PbF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. **J. Appl. Phys.**, v.66, n.3, p.1127-1131, 1989.
- <sup>14</sup>COON, J.; HORTON, M.; SHELBY, J.E. Stability and crystallization of lead halosilicate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.102, n.1-3, p.143-147, 1988.
- <sup>15</sup>MARGARYAN, A.; WAI, M.L. Fluorine-containing germanate glasses. **J. Mater. Sc. Lett.**, v.11, n.22, p.1511-1513, 1992.
- <sup>16</sup>MUETERTIES, E. Germanium fluoride losses in glasses. **J. Inorg. Chem.**, v.1, p.342-346, 1962.
- <sup>17</sup>NANBA, T.; MYAJI, T.; TAKADA, J.; OSAKA, A.; MIURA, Y.; YASUI, I. Computer-simulation on the structure and vibrational-spectra in Ge-Pb-O-F glass. **J. Non-Cryst. Solids**, v.177, p.131-136, 1994.

- 
- <sup>18</sup>GOLDAMMER, S.; RUNGE, A. New fluoride-conducting glass-ceramics in the system SiO<sub>2</sub>-PbO-PbF<sub>2</sub>. **Solid State Ionics**, v.70, p.380-384, 1994.
- <sup>19</sup>BUREAU, B.; SILLY, G.; BUZARÉ, J.Y.; EMERY, J.; LEGEIN, C.; JACOBONI, C. Investigation of fluorine octahedron connectivities in transition metal fluoride glasses by solid-state F-19 magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy. **J. Phys. Condens. Matter.**, v.9, n.31, p.6719-6736, 1997.
- <sup>20</sup>BOBE, J.M. ; SENEGAS, J. ; REAU, J.M. ; POLAIN, M. Ionic-conductivity and F-19 NMR investigations of some series of ZrF<sub>4</sub>-based fluoride glasses containing LaF<sub>3</sub> or YF<sub>3</sub>. **J. Non-Cryst. Solids**, v.162, n.1-2, p.169-177, 1993.
- <sup>21</sup>BRINKMANN, D. NMR-studies of superionic conductors. **Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.**, v.24, p.527-552, 1992.
- <sup>22</sup>LATHROP, D.; ECKERT, H. Structural models for non-oxide chalcogenide glasses - atomic distribution and local order in the system phosphorus selenium studied by P-31 dipolar NMR-spectroscopy. **J. Am. Chem. Soc.**, v.111, n.10, p.3536-3541, 1989.
- <sup>23</sup>KANERT, O.; DIECKHÖFER, J.; KÜCHLER, R. Recent progress in the area of NMR characterization of ionic transport and relaxation in glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.203, p.252-261, 1996.
- <sup>24</sup>MUSTARELLI, P.; TOMASI, C.; MAGISTRIS, A.; CUTRONI, M. Ion dynamics and devitrification in 0.75AgI-0.25Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> fast ion conducting glass: an XRD, DSC and Ag-109 NMR study. **J. Non-Cryst. Solids**, v.234, p.532-538, 1998.
- <sup>25</sup>BEALL, G.H.; PINCKNEY, L.R. Nanophase glass-ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.82, n.1 p.5-16, 1999.
- <sup>26</sup>GONÇALVES, M.C.; SANTOS, L.F.; ALMEIDA, R.M. Rare-earth-doped transparent glass ceramics. **C.R. Chimie**, v.5, p.845-854, 2002.
- <sup>27</sup>MIYASHITA, T.; MANABE, D T. Infrared optical fibers. **IEEE J. Quantum Electron.**, v.18, n.10, p.1432-1450, 1982.
- <sup>28</sup>SUDO, S. **Optical fiber amplifiers: materials, devices, and applications**. Boston: Artech House, 1997.
- <sup>29</sup>BUENO, L.A.; MELNIKOV, P.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Er<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> containing transparent glass ceramics in the system PbGeO<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub>-CdF<sub>2</sub>. **J. Non-Cryst. Solids**, v.247, p.87-91, 1999.
- <sup>30</sup>BUENO, L.A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L.; OLIVEIRA, L.F.C; TAMBELLI, C.C.; DONOSO, J.P.; MAGON, C. J. Structure of lead-cadmium fluorgermanate glasses. A spectroscopic local order study. **J. Chem. Phys.**, submetido, 2003.
- <sup>31</sup>RÉUMUR, M. Glass crystallization. **Mém. Acad. R. Sci. Paris**, v.13, p.370-375, 1739.
- <sup>32</sup>STOOKEY, S.D. Chemical machining of photosensitive glass. **Ind. Eng. Chem.**, v.45, n.1, p.115-118, 1953.
- <sup>33</sup>STOOKEY, S.D. **Photosensitively opacifiable glass**. US Patent n.2684911, 2 abr. 1954, 2 jul. 1954.
- <sup>34</sup>STOOKEY, S.D. Catalyzed crystallization of glass in theory and practice. **Ind. Eng. Chem.**, v.51, n.7, p.805-808, 1959.

- 
- <sup>35</sup>STOOKEY, S.D. **Ceramic Body and Method of Making It**. US Patent n.2971853, 5 jul. 1961, 23 nov. 1961.
- <sup>36</sup>SCHWEIGER, M.; RHEINBERGER, V.; HOLAND, W. Sintered apatite glass-ceramic and nanophase formation in glass-ceramics. **Glass Sci. Technol.**, v.75, p.103-108, 2002.
- <sup>37</sup>STRNAD, Z.; WADA, M. Volume and surface crystallization during formation of glass-ceramic materials. **Ceramics-Silikaty**, v.34, n.3, p.207-214, 1990.
- <sup>38</sup>VOGEL, W.; HOLAND, W. The development of bioglass ceramics for medical applications. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v.26, n.6, p.527-544, 1987.
- <sup>39</sup>BEALL, G.H.; DUKE, D.A. Transparent glass-ceramics. **J. Mater. Sci.**, v.4, n.4, p.340-345, 1969.
- <sup>40</sup>FINE, G.J. Glass and glassmaking. **J. Chem. Ed.**, v.68, n.9, p.765-768, 1991.
- <sup>41</sup>HOLLAND, W.; BEALL G. **Glass ceramic technology**. Westernville: The American Ceramic Society, 2002.
- <sup>42</sup>STRNAD, Z. **Glass ceramics materials**. Amsterdam: Elsevier, 1986.
- <sup>43</sup>WEBER, M.J. Science and technology of laser glass. **J. Non-Cryst. Solids**, v.123, n.1-3, p.208-222, 1990.
- <sup>44</sup>BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer, 1994.
- <sup>45</sup>ALMEIDA, R.M. Fluoride glasses. In: GSCHNEIDNER JR, K.A.; EYRING, L. (Ed.). **Handbook on the physics and chemistry of rare-earths**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1991. v.15, p.287.
- <sup>46</sup>AUZEL, F.; PECILE, D.; MORIN, D. Rare-earth doped vitroceraamics - new, efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion. **J. Electrochem. Soc.**, v.122, n.1, p.101-107, 1975.
- <sup>47</sup>WANG, Y.; OHWAKI, J. New transparent vitroceraamics codoped with Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> for efficient frequency up-conversion. **Appl. Phys. Lett.**, v.63, n.24, p.3268-3270, 1993.
- <sup>48</sup>TICK, P.A.; BORRELI, N.F.; CORNELIUS, L.K.; NEWHOUSE M.A. Transparent glass-ceramics for 1300-nm amplifier applications. **J. Appl. Phys.**, v.78, n.11, p.6367-6374, 1995.
- <sup>49</sup>DEJNEKA, M. Transparent oxyfluoride glass ceramics. **Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.**, v.3280, p.132-136, 1998.
- <sup>50</sup>KUKKONEN, L.L.; REANEY, I.M.; FURNISS, D.; PELLAT, M.G.; SEDDON, A.B. Nucleation and crystallisation of transparent, erbium III-doped, oxyfluoride glass-ceramics. **J. Non-Cryst. Solids**, v.290, n.1, p.25-31, 2001.
- <sup>51</sup>TIKHOMIROV, V.K.; FURNISS, D.; SEDDON, A.B.; FERRARI, M.; ROLLI, R. Er<sup>3+</sup> doped ultra-transparent oxy-fluoride glass-ceramics for application in the 1.54 μm telecommunication window. **J. Mater. Sci. Lett.**, v.21, n.4, p.293-295, 2002.
- <sup>52</sup>MENDEZ-RAMOS, J.; LAVÍN, V.; MARTIN, I.R.; RODRÍGUEZ-MENDOZA, U.R.; RODRÍGUEZ, V.D.; LOZANO-GORRÍN, D.; NÚÑEZ, P. Role of the Eu<sup>3+</sup> ions in the formation of transparent oxyfluoride glass ceramics. **J. Appl. Phys.**, v.89, n.10, p.5307-5310, 2001.
- <sup>53</sup>TICK, P.A.; BORRELLI, N.F.; REANEY, I.M. The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials. **Opt. Mater.**, v.15, n.1, p.81-91, 2000.

- 
- <sup>54</sup>INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file:** release 1999. Pennsylvania, 1999. PDF n.6-0251. 1 CD-ROM.
- <sup>55</sup>QIU, J.; MUKAI, A.; MAKISHIMA, A.; KAWAMOTO, Y. Efficient blue up-conversion luminescence of  $\text{Tm}^{3+}$  ions in transparent oxyfluoride glass ceramics containing  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  nanocrystals. **J. Phys. Cond. Matter.**, v.14, p.13827-13834, 2002.
- <sup>56</sup>SILVA, M.A.P.; BRIOIS, V.; POLAIN, M.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L.  $\text{SiO}_2$ - $\text{PbF}_2$ - $\text{CdF}_2$  glasses and glass ceramics. **J. Phys. Chem. Solid**, v.64, n.1, p.95-105, 2003.
- <sup>57</sup>HIRAO, K.; TANAKA, K.; MAKITA, M.; SOGA, N. Preparation and optical-properties of transparent glass-ceramics containing  $\beta$ - $\text{PbF}_2$ - $\text{Tm}^{3+}$ . **J. Appl. Phys.**, v.78, n.5, p.3445-345, 1995.
- <sup>58</sup>MORTIER, M.; AUZEL, F. Rare-earth doped transparent glass-ceramics with high cross-sections. **J. Non-Cryst. Solids**, v.257, p.361-365, 1999.
- <sup>59</sup>MORTIER, M.; GOLDNER, P.; CHÂTEAU, C.; GENOTELLE, M. Erbium doped glass-ceramics: concentration effect on crystal structure and energy transfer between active ions. **J. Alloys Compd.**, v.323, p.245-249, 2001.
- <sup>60</sup>BUENO L.A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Study of fluorine losses in lead-cadmium fluorgermanate glasses. **J. Alloys Compd.**, 2003. submetido.
- <sup>61</sup>GUINHOS, F.C.; NÓBREGA, P.C.; SANTA-CRUZ, P.A. Compositional dependence of up-conversion process in  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  codoped oxyfluoride glasses and glass-ceramics. **J. Alloys Compd.**, v.323, p.358-361, 2001.
- <sup>62</sup>HAYASHI, H.; TANABE, S.; HANADA, T. 1.4  $\mu\text{m}$  band emission properties of  $\text{Tm}^{3+}$  ions in transparent glass ceramics containing  $\text{PbF}_2$  nanocrystals for S-band amplifier. **J. Appl. Phys.**, v.89, n.2, p.1041-1045, 2001.
- <sup>63</sup>TANABE, S.; HAYASHI, H.; HANADA, T. Improved fluorescence from  $\text{Tm}$ - $\text{Ho}$ - and  $\text{Tm}$ - $\text{Ho}$ - $\text{Eu}$ -codoped transparent  $\text{PbF}_2$  glass-ceramics for S-band amplifiers. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.85, n.4, p.839-843, 2002.
- <sup>64</sup>SHIOYA, K.; KAMATSU, T.; KIM, H.G.; SATO, R.; MATUSITA, K. Optical-properties of transparent glass-ceramics in  $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{TeO}_2$  glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.189, n.1-2, p.16-24, 1995.
- <sup>65</sup>KIM, H.G.; KOMATSU, T.; SHIOYA, K.; MATUSITA, K.; TANAKA, K.; HIRAO, K. Transparent tellurite-based glass-ceramics with second harmonic generation. **J. Non-Cryst Solids**, v.208, n.3, p.303-307, 1996.
- <sup>66</sup>HIRANO, K.; BENINO, Y.; TOMATSU, T. Rare earth doping into optical nonlinear nanocrystalline phase in transparent  $\text{TeO}_2$ -based glass-ceramics. **J. Phys. Chem. Solids**, v.62, n.11, p.2075-2082, 2001.
- <sup>67</sup>SILVA, M.A.P. **Estudos estruturais em vidros e vitrocerâmicas contendo  $\text{PbF}_2$ - $\text{CdF}_2$** . 2000. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.
- <sup>68</sup>JEWELL, J. M.; JOSEPH, F. E.; AGGARWAL, I. D. Transparent heavy-metal fluoride glass-ceramic. **J. Non-Cryst. Solids**, v.188, n.3, p.285-288, 1995.
- <sup>69</sup>MORTIER, M.; MONTEVILLE, A. ; PATRIARCHE, G.; MAZE, G.; AUZEL, F. New progresses in transparent rare-earth doped glass-ceramics. **Opt. Mater.**, v.16, n.1-2, p.255-267, 2001.

- 
- <sup>70</sup>MURUGAN, G.S.; VARMA, K.B.R. Dielectric, linear and non-linear optical properties of lithium borate-bismuth tungstate glasses and glass-ceramics. **J. Non-Cryst. Solids**, v.279, n.1, p.1-13, 2001.
- <sup>71</sup>PRASAD, N.S.; VARMA, K.B.R. Nanocrystallization of SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> from glasses in the system Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-SrO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Mater. Sci. Eng. B**, v.90, n.3, p.246-253, 2002.
- <sup>72</sup>TICK, P.; DEJNEKA, M. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON GLASS, 18<sup>th</sup>, 1998, Chicago. **Proceedings...**, Chicago: s.n., 1998. v.C2, p.1.
- <sup>73</sup>STRYJAK, A.J.; MCMILLAN, P.W. Microstructure and properties of transparent glass-ceramics .2. physical-properties of spinel transparent glass-ceramics. **J. Mater. Sci.**, v.13, n.8, p.1794-1804, 1978.
- <sup>74</sup>WANG, M.L.; STEVENS, R.; KNOTT, P.; HOULSWORTH, S. Microstructure and crystallization behavior of a transparent glass ceramic doped with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Glass Technol.**, v.23, n.5, p.238-243, 1982.
- <sup>75</sup>HERCZOG, A. Phase distribution and transparency in glass-ceramics based on a study of the sodium niobate-silica system. **J.Am.Ceram.Soc.**, v.73, n.9, p.2743-2746, 1991.
- <sup>76</sup>LAYTON, M.M.; SMITH, J.W. Pyroelectric response in transparent ferroelectric glass-ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.58, n.9-10, p.435-437, 1975.
- <sup>77</sup>TODOROVIC, M.; RADONJIC, L. Lithium-niobate ferroelectric material obtained by glass crystallization. **Ceram. Int.** v.23, p.55-60, 1997.
- <sup>78</sup>STOOKEY, S.D. **Glastechn. Ber.**, v.32K, p.5-8, 1959.
- <sup>79</sup>KOKUBO, T.; TASHIRO, M. Dielectric properties of fine-grained PbTiO<sub>3</sub> crystals precipitated in a glass. **J. Non-Cryst. Solids**, v.13, n.2, p.328-340, 1974.
- <sup>80</sup>ITO, S.; KOKUBO, T.; TASHIRO, M. Transparency of LiTaO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass-ceramics in relation to their microstructure. **J. Mater. Sci.**, v.13, n.5, p.930-938, 1978.
- <sup>81</sup>ITO, S.; KOKUBO, T.; TASHIRO, M. Transparency of litao3-sio2-al2o3 glass-ceramics in relation to their microstructure. **J.Mater. Sci.**, v.13, n.5, p.930-938, 1978.
- <sup>82</sup>KISILEV, A.; REISFELD, R.; BUCH, A.; ISH-SHALOM, M. Cr(III) in gahnite-containing transparent glass-ceramics - influence of melting conditions and heat-treatment on crystallization and spectroscopic properties. **Chem. Phys. Lett.**, v.129, n.5, p.450-457, 1986.
- <sup>83</sup>REISFELD, R. Potential uses of chromium(III)-doped transparent glass-ceramics in tunable lasers and luminescent solar concentrators. **Mater. Sci. Eng.**, v.71, n.1-2, p.375-382, 1985.
- <sup>84</sup>BOUDERBALA, M.; BOULON, G.; LEJUS, A.; KISILEV, A.; REISFELD, R.; BUCH, A.; ISH-SHALOM, M. Laser spectroscopy of chromium(III) in magnesium aluminate spinels and transparent glass-ceramics. **Chem. Phys.Lett.**, v.130, n.5, p.438-443, 1986.
- <sup>85</sup>MACDOWELL, J.F. Aluminoborate glass-ceramics with low thermal expansivity. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.73, n.8, p.2287-2292, 1990.
- <sup>86</sup>TODOROVIC, M.; RADONJIC, L.J. Lithium-niobate ferroelectric material obtained by glass crystallization. **Ceram. Int.**, v.23, n.1, p.55-60, 1997.
- <sup>87</sup>OMAR, A.A.; EL-SHENNAWI, A.W.A.; EL-GHANNAM, A.R. Thermal-expansion of Li<sub>2</sub>O-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses and corresponding glass-ceramics. **J. Mater. Sci.**, v.26, n.22, p.6049-6056, 1991.

- 
- <sup>88</sup>TANAKA, K.; HIRAO, K.; ISHHARA, T.; SOGA, N. Optical-properties and preparation of transparent glass-ceramics containing Cr<sup>3+</sup> ions. **J. Ceram. Soc. Jpn.**, v.101, n.1, p.102-104, 1993.
- <sup>89</sup>TANAKA, K.; MUKAI, T.; ISHHARA, T.; HIRAO, K.; SOGA, N.; SOGA, S.; ASHIDA, M.; KATO, R. Preparation and optical-properties of transparent glass-ceramics containing cobalt(II) ions. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.76, n.11, p.2839-2845, 1993.
- <sup>90</sup>ISHIHARA, T.; TANAKA, K.; HIRAO, K.; SOGA, N. Microstructure and optical-absorption spectra of transparent glass-ceramics containing LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>-CO<sup>2+</sup>. **Bull.Chem.Soc. Jpn.**, v.67, n.4, p.994-998, 1994.
- <sup>91</sup>YAMAGUSHI, I.; TANAKA, K.; HIRAO, K.; SOGA, N. Preparation and optical properties of transparent glass-ceramics containing LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>:Cr<sup>3+</sup>. **J. Mater. Sci.**, v.31, n.13, p.3541-3547, 1996.
- <sup>92</sup>TANAKA, K.; YAMAGUSHI, I.; HIRAO, K.; SOGA, N. Glass ceramic containing ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals. **Bull.Inst.Chem.Res.**, v.72, n.2, p.124-127, 1994.
- <sup>93</sup>KAO, Y.; HU, Y.; ZHEG, H.; MACKENZIE, J.D.; PERRY, K.; BOURHILL, G.; PERRY, J.W. 2<sup>nd</sup>-harmonic generation in transparent barium berate glass-ceramics. **J. Non-Cryst. Solids**, v.167, n.3, p.247-254, 1994.
- <sup>94</sup>QIU, J.; SUGIMOTO, N. Precipitation of β-PbF<sub>2</sub> microcrystals in an SiO<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-ZnF<sub>2</sub>-EuF<sub>3</sub> glass. **J. Mater. Sci. Lett.**, v.15, n.18, p.1641-1643, 1996.
- <sup>95</sup>DEJNEKA, M. In: AMERICAN CERAMIC SOCIETY ANNUAL MEETING, 1997, Cincinnati.
- <sup>96</sup>DEJNEKA, M.J. In: GLASS DIVISION OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 1997, Williamsburg. **Proceedings...**
- <sup>97</sup>MAURER, R.D. Light scattering by glasses. **J. Chem. Phys.**, v.25, n.6, p.1206-1209, 1956.
- <sup>98</sup>MORTIER, M.; AUZEL, F. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NON-OXIDE & NEW OPTICAL GLASSES, 11<sup>th</sup>, 1998, Sheffield. **Proceedings...** Sheffield: s.n., 1998.
- <sup>99</sup>DEJNEKA, M.J. The luminescence and structure of novel transparent oxyfluoride glass-ceramics. **J. Non-Cryst. Solids**, v.239, n.1-3, p.149-155, 1998.
- <sup>100</sup>SANTA-CRUZ, P.A. Tese (Doutorado em Física)-Universidade de Orsay, Orsay-França, 1995.
- <sup>101</sup>RIBEIRO, S.J.L.; DUGAT, P.; AVIGNANT, D.; DEXPERT-GHYS, J. Structure and crystallization of lanthanum fluorozirconate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.197, n.1, p.8-18, 1996.
- <sup>102</sup>RIBEIRO, S.J.L.; GOLDNER, P.; AUZEL, F. Crystallization of ZrF<sub>4</sub>-LaF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub> glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.219, p.176-181, 1997.
- <sup>103</sup>LI, M.J.; DEMICHELI, M.P.; OSTROWSKY, D.B.; LALLIER, E.; BRETEAU, J.M.; PAPUCHON, M.; POCHOLLE, J.P. Optical wave-guide fabrication in neodymium-doped lithium-niobate. **Electron. Lett.**, v.24, n.15, p.914-915, 1988.
- <sup>104</sup>LALLIER, E.; POCHOLLE, J.P.; PAPUCHON, M.; GREZES-BESSET, C.; PELLETIER, E.; DE MICHELI, M.; LI, M.J.; HE, Q.; OSTROWSKI, D.B. Laser oscillation of single-mode channel wave-guide in Nd-MgO-LiNbO<sub>3</sub>. **Electron. Lett.**, v.25, n.22, p.1491-1492, 1989.

- 
- <sup>105</sup>HARUNA, M.; SEWAI, H.; NISHIHARA, H.; IKUNISHI, S.; GOZEN, T.; TANAKA, H. Efficient laser oscillation in thermally Nd-diffused MgO-LiNbO<sub>3</sub> singlemode wave-guides. **Electron. Lett.**, v.30, n.5, p.412-413, 1994.
- <sup>106</sup>KITAGAWA, T.; HATTORI, K.; SHIMIZU, M.; OMORI, Y.; KOBAYASHI, M. Guided-wave laser based on erbium-doped silica planar lightwave circuit. **Electron. Lett.**, v.27, n.4, p.334-335, 1991.
- <sup>107</sup>NAKAZAWA, M.; KIMURA, Y. Electron-beam vapor-deposited erbium-doped glass wave-guide laser at 1.53- $\mu$ m. **Electron. Lett.**, v.28, n.22, p.2054-2056, 1992.
- <sup>108</sup>SAKKA, S.; KAMIYA, K. The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass-fibers and films. **J. Non-Cryst. Solids**, v.48, n.1, p.31-46, 1982.
- <sup>109</sup>DE, G.; LICCIULLI, A.; MASSARO, C.; TAPFER, L.; CATALANO, M.; BATTAGLIN, G.; MANEGHINI, C.; MAZZOLDI, P. Silver nanocrystals in silica by sol-gel processing. **J. Non-Cryst. Solids**, v.194, n.3, p.225-234, 1996.
- <sup>110</sup>SAKKA, S.; KOZUKA, H. Sol-gel preparation of coating films containing noble metal colloids. **J. Sol-Gel Sci. Tech.**, v.13, n.1-3, p.701-705, 1998.
- <sup>111</sup>TANAHASHI, I.; TOHDA, T. Photoinduced formation of small gold particles in silica gels. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.79, n.3, p.796-798, 1996.
- <sup>112</sup>ZAYAT, M.; EINOT, D.; REISFELD, R. In-situ formation of AgCl nanocrystallites in films prepared by the sol-gel and silver nanoparticles in silica glass films. **J. Sol-Gel Sci. Tech.**, v.10, n.2 p.67-74, 1997.
- <sup>113</sup>BLANCO, E.; LITRAN, R.; RAMÍREZ-DEL-SOLAR, M.; DE LA ROSA-FOX, N.; ESQUIVIAS, L. CdS-silica xerogel nanocomposites - processing-induced textural changes. **J. Mater. Res.**, v.9, n.11, p.2873-2877, 1994.
- <sup>114</sup>MAILHOT, A.M.; ELYAMANI, A.; RIMAN, R.E. Reactive atmosphere synthesis of sol-gel heavy-metal fluoride glasses. **J. Mater. Res.**, v.7, n.6, p.1534-1540, 1992.
- <sup>115</sup>DEJNEKA, M.; RIMAN, R.E.; SNITZER, E. Sol-gel synthesis of high-quality heavy-metal fluoride glasses. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.76, n.12, p.3147-3150, 1993.
- <sup>116</sup>SAAD, M.; POULAIN, M. Fluoride glass synthesis by sol-gel process. **J. Non-Cryst. Solids**, v.184, p.352-355, 1995.
- <sup>117</sup>KONISHI, A.; KANNO, R.; KAWAMOTO, Y. Synthesis of filmy ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub> glasses by fluorination of amorphous oxide gels. **Mater. Res. Bull.**, v.30, n.2, p.193-199, 1995.
- <sup>118</sup>DEJNEKA, M.; SNITZER, E.; RIMAN, R.E. Spectroscopic characterization of Eu<sup>3+</sup>-doped inorganic and alkoxide sol-gel derived fluorozirconate glass and zirconium fluoride gels. **J. Non-Cryst. Solids**, v.202, n.1-2, p.23-34, 1996.
- <sup>119</sup>BALLATO, J.; DEJNEKA, M.; RIMAN, R.E.; SNITZER, E. Sol-gel synthesis of rare-earth-doped fluoride glass thin films. **J. Mater. Res.**, v.11, n.4, p.841-849, 1996.
- <sup>120</sup>RYWAK, A.A.; BURLITCH, J.M. Sol-gel synthesis of nanocrystalline magnesium fluoride: Its use in the preparation of MgF<sub>2</sub> films and MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composites. **Chem. Mater.**, v.8, n.1, p.60-67, 1996.
- <sup>121</sup>FUJIHARA, S.; TADA, M.; KIMURA, T. Preparation and characterization of MgF<sub>2</sub> thin film by a trifluoroacetic acid method. **Thin Solid Films**, v.304, n.1-2, p.252-255, 1997.

- 
- <sup>122</sup>FUJIHARA, S.; TADA, M.; KIMURA, T. Sol-gel processing of LaF<sub>3</sub> thin films. **J. Ceram. Soc. Japan**, v.106, n.1 p.124-126, 1998.
- <sup>123</sup>TADA, M.; FUJIHARA, S.; KIMURA, T. Sol-gel processing and characterization of alkaline earth and rare-earth fluoride thin films. **J. Mater. Res.**, v.14, n.4, p.1610-1616, 1999.
- <sup>124</sup>FUJIHARA, S.; MOCHIZUKI, C.; KIMURA, T. Formation of LaF<sub>3</sub> microcrystals in sol-gel silica. **J. Non-Cryst. Solids**, v.244, n.2-3, p.267-274, 1999.
- <sup>125</sup>FUJIHARA, S.; TADA, M.; KIMURA, T. Preparation and characterization of MgF<sub>2</sub> thin film by a trifluoroacetic acid method. **Thin Solid Films**, v.304, n.1-2, p.252-255, 1997.
- <sup>126</sup>FUJIHARA, S.; TADA, M.; KIMURA, T. Controlling factors for the conversion of trifluoroacetate sols into thin metal fluoride coatings. **J. Sol-Gel Sci. Techn.**, v.19, n.1-3, p.311-314, 2000.
- <sup>127</sup>SHEPPARD, W.A.; SHARTS, C.M. **Organic fluorine chemistry**. New York: W.A. Benjamin, 1969. p.4.
- <sup>128</sup>FUJIHARA, S.; MASUDA, Y.; JIN, J.-S.; KIMURA, T.; TANABE, K. A novel sol-gel route to superconducting oxyfluoride Sr<sub>2</sub>Cu(O,F)(y) thin films. **Physica C**, v.280,n.3, p.115-120, 1997.
- <sup>129</sup>FUJIHARA, S.; NAITO, H.; KIMURA, T. Visible photoluminescence of ZnO nanoparticles dispersed in highly transparent MgF<sub>2</sub> thin-films via sol-gel process. **Thin Solid Films**, v.389, n.1-2, p.227-232, 2001.
- <sup>130</sup>FUJIHARA, S.; KATO, T.; KIMURA, T. Sol-gel processing and luminescent properties of rare-earth oxyfluoride materials. **J. Sol-Gel Sci. Techn.**, v.26, n.1-3, p.953-956, 2003.

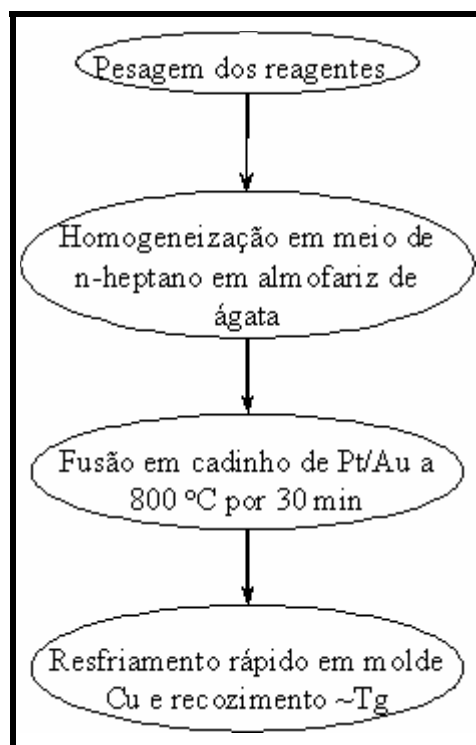
---

## **CAPÍTULO 2**

**-METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DAS  
AMOSTRAS**

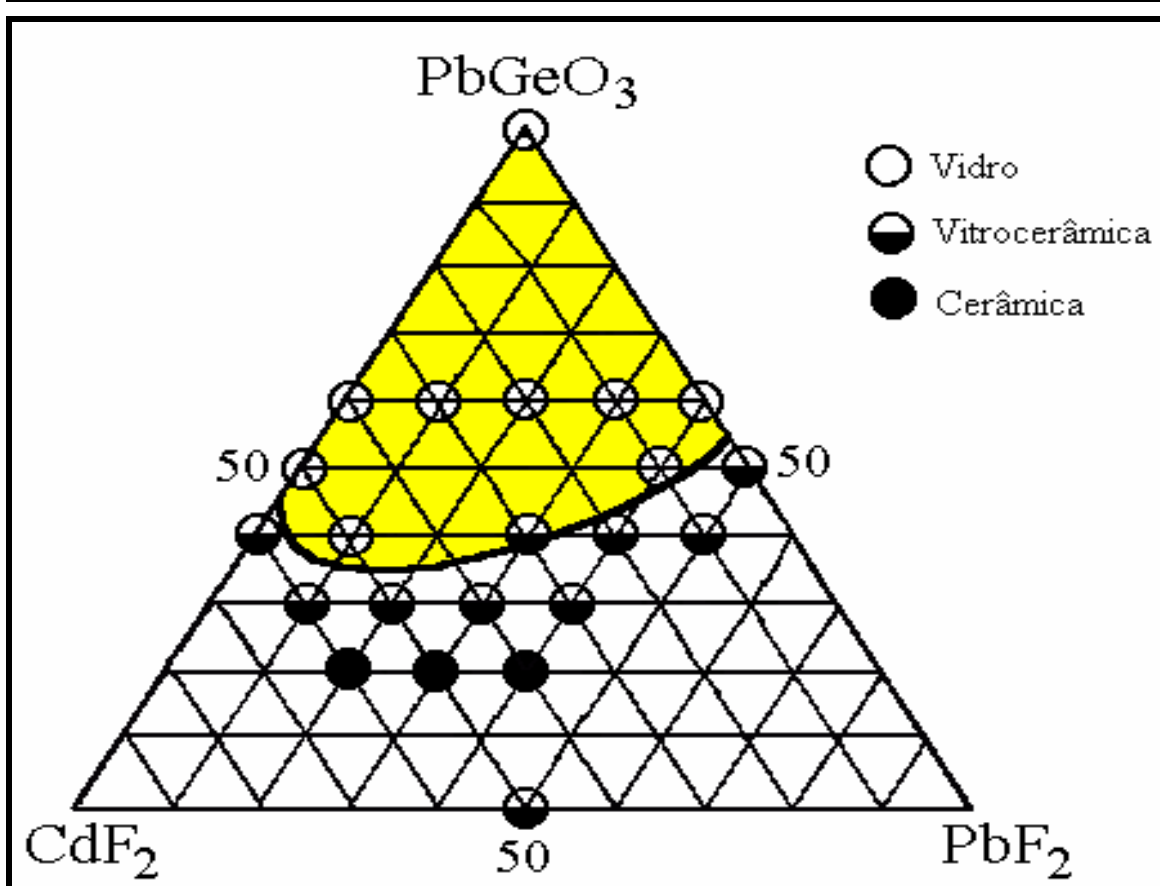
## 2.1- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS NO SISTEMA $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$

Na síntese das amostras, foram utilizados reagentes de alta pureza ( $\text{PbF}_2$ - 99,99% e  $\text{CdF}_2$ - 99,99% da Aldrich) e o  $\text{PbGeO}_3$  vítreo preparado por fusão dos reagentes ( $\text{GeO}_2$  e  $\text{PbO}$ ) a  $850^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Os reagentes de partida foram primeiramente pesados e bem homogeneizados em almofariz de ágata utilizando *n*-heptano como meio homogenizante por um tempo de aproximadamente 20 minutos. A mistura dos reagentes, após a homogeneização, foi colocada em estufa a  $80^\circ\text{C}$  por um período de 1 hora com o objetivo de se eliminar o *n*-heptano restante. Os pós, então, foram levados em cadinho de Pt/Au para forno a  $800^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Com o objetivo de se obter materiais na forma de “bulk” a massa fundida foi vertida em molde de cobre pré-aquecido a uma temperatura próxima a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que nos vidros deste sistema localiza-se em torno de  $300^\circ\text{C}$ <sup>130</sup>. Nos vidros contendo íons terras-raras, estes últimos foram adicionados na forma de óxidos. Na Figura 1 está apresentado o fluxograma indicando as etapas de preparação das amostras vítreas.



**Figura 1-** Fluxograma ilustrando as etapas de preparação das amostras vítreas.

O diagrama de composições para o sistema  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ , determinado na dissertação de Mestrado de Bueno L.A<sup>1</sup>, está ilustrado na Figura 2.



**Figura 2-** Diagrama de composições para o sistema  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ , ilustrando a região onde há formação de vidros (adaptado de <sup>1</sup>).

De acordo com o Diagrama apresentado na Figura 2 foram escolhidas diferentes composições para os estudos que serão apresentados em capítulos posteriores. Na Tabela I estão apresentadas as amostras estudadas juntamente com suas composições (em mol%) e suas características, de acordo com critérios já estipulados<sup>1</sup>.

<b>Tabela I-Composições das amostras estudadas (em mol %)</b>	
<b>Amostras (<math>\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2</math>)</b>	<b>Características</b>
60-40-0	vidro transparente
60-30-10	vidro transparente
60-20-20	vidro transparente
60-10-30	vidro transparente
60-0-40	vidro transparente
20-40-40	Cerâmica
75-12,5-12,5	Vidro transparente
70-15-15	Vidro transparente
70-30-0	Vidro transparente
70-0-30	Vidro transparente
80-10-10	Vidro transparente
100-0-0	Vidro transparente

## 2.2- PREPARAÇÃO DE FLUORETO DE CHUMBO ( $\beta$ -PbF<sub>2</sub>) UTILIZANDO A METODOLOGIA SOL-GEL.

Com o objetivo de se preparar fluoreto de chumbo ( $\beta$ -PbF<sub>2</sub>), utilizando-se para isso a metodologia sol-gel, foram utilizados duas fontes diferentes de íons fluoretos. Primeiramente, seguiu-se a metodologia já proposta por Fujihara e colaboradores<sup>130</sup> na qual a fonte de íons fluoretos é o ácido trifluoroacético (TFA). Na preparação das soluções de trifluoroacetato de metal foram utilizados reagentes de alta pureza: Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O como fonte metálica (Fluka), ácido trifluoroacético (TFA) (Fluka) como fonte de fluoretos e isopropanol como meio homogeneizante).

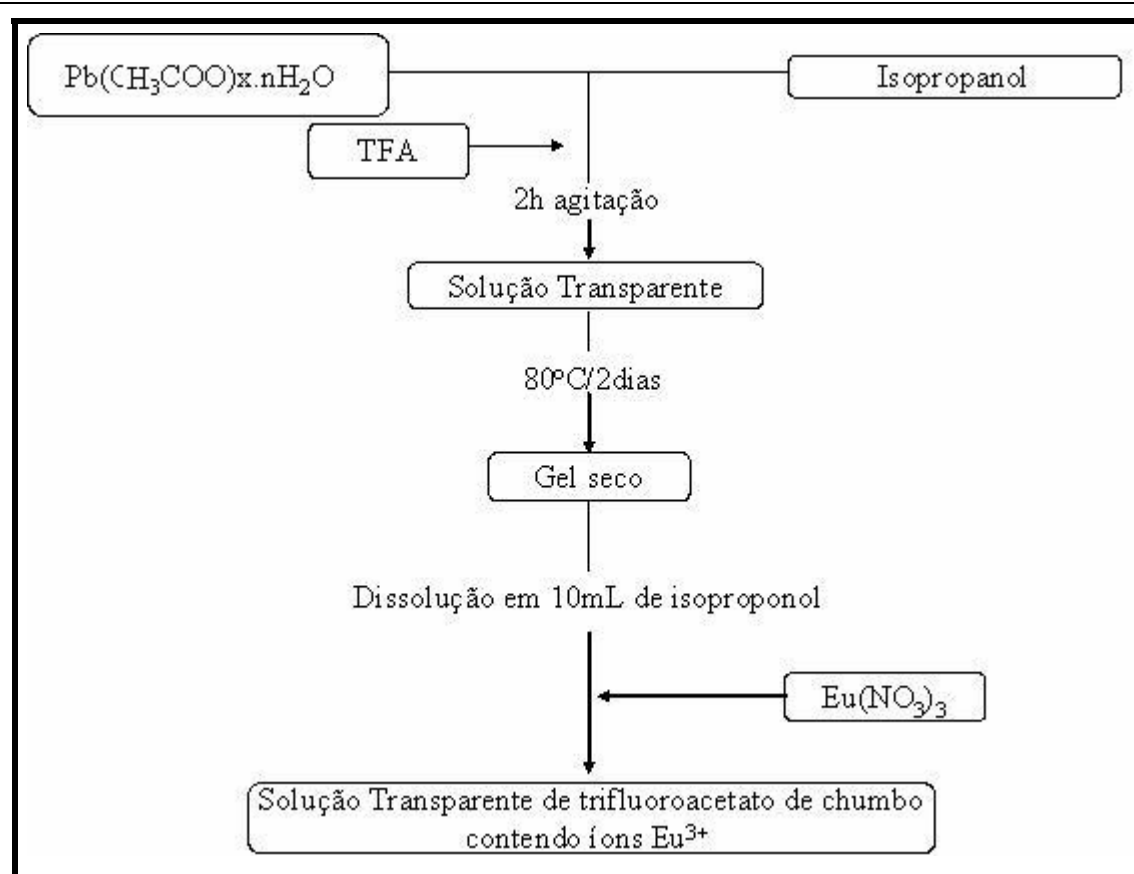
Com o objetivo de estudar a formação do fluoreto de chumbo ( $\beta$ -PbF<sub>2</sub>) foi preparada uma solução dopada com íons Európio. O íon Eu<sup>3+</sup> é muito interessante de ser utilizado, pois apresenta um espectro de emissão diferenciado dependendo do ambiente químico em que se encontra<sup>130</sup>. Os íons Eu<sup>3+</sup> foram introduzidos nas soluções na forma de nitrato, preparado pela dissolução do Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich) em ácido nítrico e padronizada com ácido oxálico. A solução de trifluoroacetato de chumbo foi dopada com 1% em mol de íons Eu<sup>3+</sup> em relação à quantidade de íons chumbo presente.

No preparo das soluções o acetato do metal (0,005 mol) foi dissolvido em 10 mL de isopropanol e 2 mL de TFA e deixado em agitação por um período de 2 horas a temperatura ambiente. Após este tempo a solução foi tratada termicamente a 80°C por dois dias com o objetivo de se eliminar o excesso de ácido TFA (T<sub>ebulição</sub>=72,4°C) que não reagiu com o acetato de chumbo. O gel seco preparado foi dissolvido em 15 mL de isopropanol e uma quantidade desejada de Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,1M foi adicionada e a solução foi novamente deixada em agitação por mais 1 hora.

A solução foi tratada termicamente a aproximadamente 80°C por um período de 2 dias com o objetivo de se obter géis secos. Esses géis foram submetidos a uma análise térmica diferencial (DTA) / análise termogravimétrica (TGA), com o objetivo de obter informações sobre a temperatura de termodecomposição e, conseqüente formação do fluoreto desejado. Com o intuito de se obter o  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> o gel seco foi submetido a um tratamento térmico de 2 horas em temperatura obtida da curva de DTA/TGA (pico exotérmico).

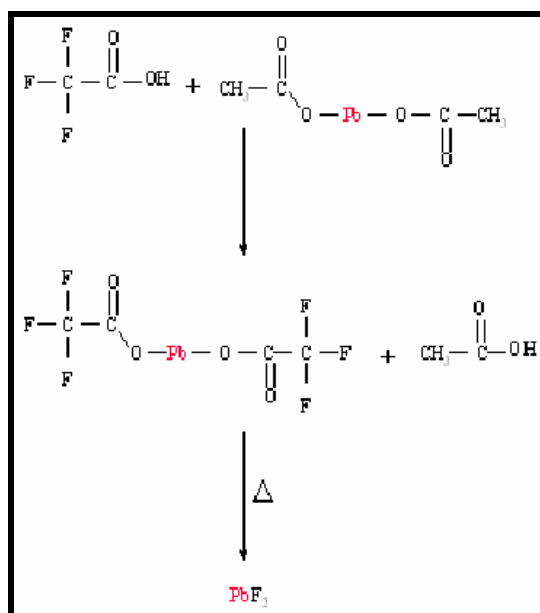
O gel e o pó obtidos foram caracterizados utilizando-se de difratometria de raios-X e espectroscopia eletrônica de emissão.

A Figura 3 apresenta um fluxograma das etapas de preparo da solução de trifluoroacetato de chumbo dopada com íons Eu<sup>3+</sup>.



**Figura 3-** Fluxograma das etapas de preparação da solução de Trifluoroacetato de Chumbo dopado com íons  $\text{Eu}^{3+}$

A Figura 4 apresenta a possível reação de formação do trifluoroacetato de chumbo e sua termodecomposição na formação do  $\beta\text{-PbF}_2$ .



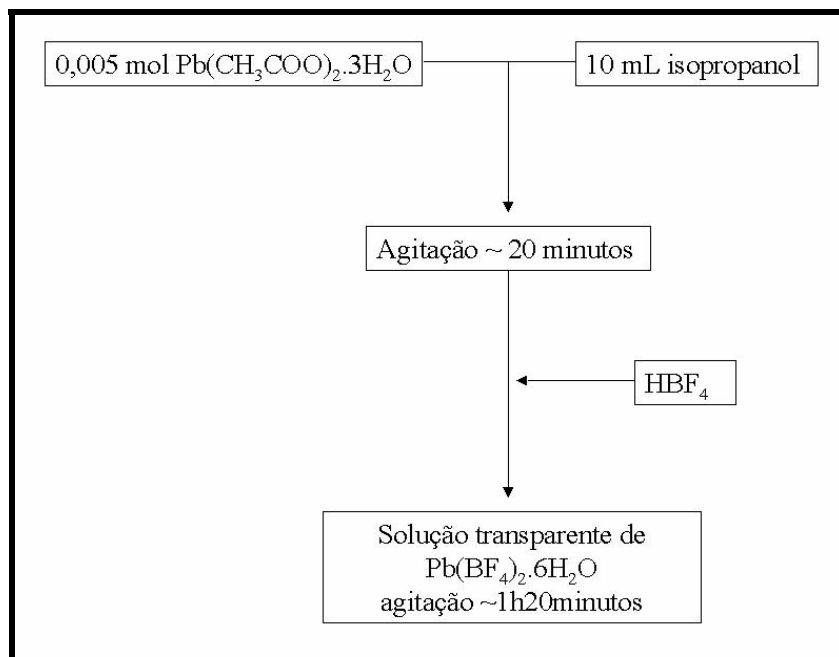
---

**Figura 4-** Reação de formação da solução de trifluoroacetato de chumbo e sua termod decomposição na formação do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>.

A segunda rota experimental, e inédita na literatura, utilizada no preparo do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> foi realizada utilizando o ácido tetrafluorobórico (HBF<sub>4</sub>) como fonte de fluororeto. Na preparação do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> preparou-se uma solução de tetrafluoroborato de chumbo hexahidratado (Pb(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O)<sup>130</sup>, partindo de acetato de chumbo tri-hidratado e uma solução aquosa de HBF<sub>4</sub>. Primeiramente pesou-se uma quantidade de (Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (Fluka - 99,99%) correspondente a 0,005 mol e em seguida foi adicionado 10 mL de isopropanol como meio homogeneizante.

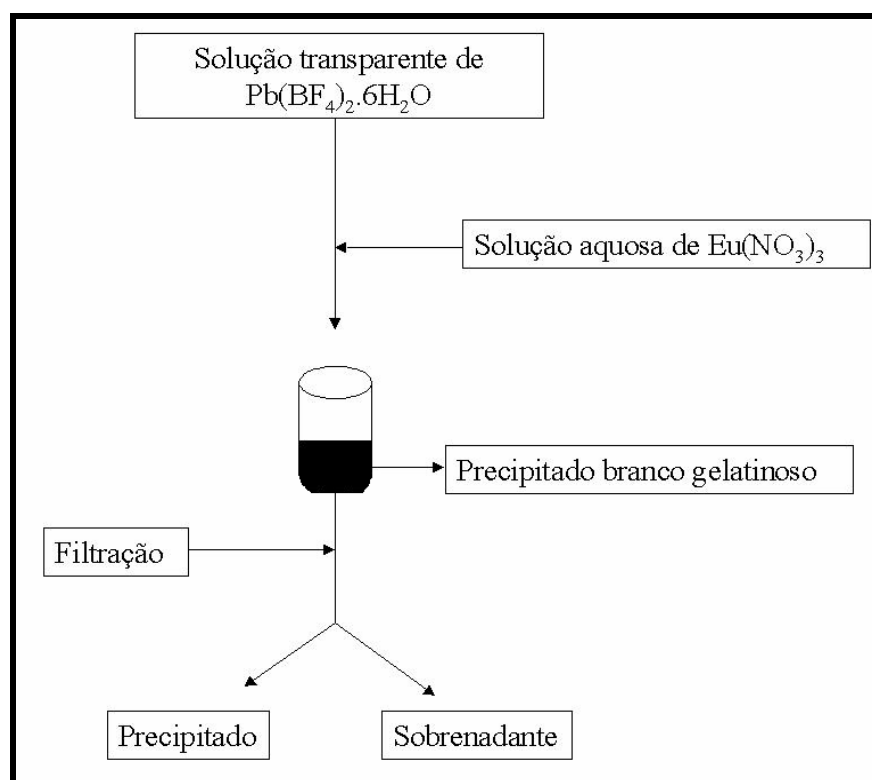
Esta primeira "solução" foi deixada em agitação por aproximadamente 20 minutos e em seguida adicionou-se uma solução de HBF<sub>4</sub> (50% - Merck) até se obter uma solução totalmente transparente deixando em agitação a temperatura ambiente por mais 1 hora e 40 minutos. A solução final foi estocada em frasco plástico.

Com o objetivo de se obter fluoreto de chumbo dopado com Eu<sup>3+</sup>, foi introduzido na solução anteriormente descrita 1% (em mol), em relação ao chumbo, de íons Eu<sup>3+</sup> na forma de nitratos em solução aquosa e deixada sob agitação por 1 hora. No momento da adição da solução de Eu<sup>3+</sup> ocorreu a formação de um precipitado branco e gelatinoso. Este precipitado foi filtrado e seco a 100°C/3h e posteriormente tratado a 400°C/2h. A Figura 5 apresenta um esquema de preparação da solução de Pb(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O descritas acima.



**Figura 5-** Fluxograma da preparação da solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

A Figura 6 apresenta o fluxograma da adição de uma solução aquosa de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  a solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 6-** Fluxograma da adição de uma solução de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  a solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

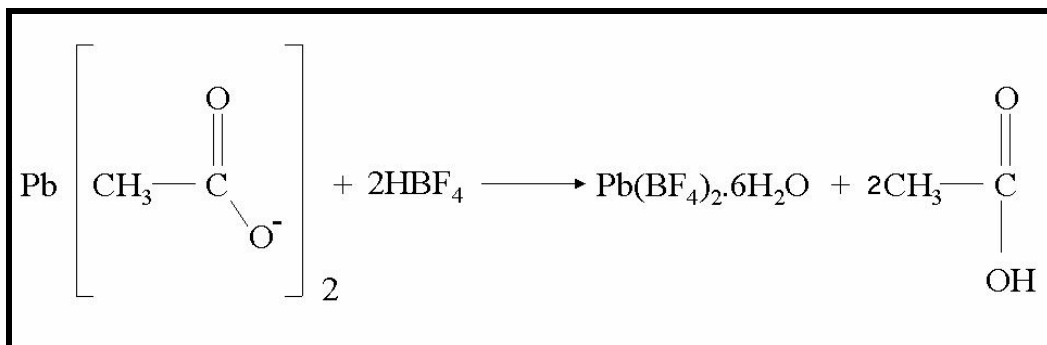
---

Na caracterização do precipitado seco a 100°C/3h e do produto obtido após o tratamento térmico deste a 400°C/2h foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios-X, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Espectroscopia Eletrônica de Emissão.

O sobrenadante foi estocado em frasco de plástico e caracterizado por Espectroscopia Eletrônica de Emissão.

Foram realizados dois tratamentos térmicos no sobrenadante. No primeiro uma primeira alíquota foi colocada em um tubo de ensaio e aquecida até 135°C por 2 dias com o objetivo de se obter um gel seco do material. A segunda alíquota foi colocada no forno e aquecida a 135°C por 2 dias e em seguida a 400°C por 2 horas. As técnicas utilizadas na caracterização dos materiais obtidos foram Espectroscopia Eletrônica de Emissão, Difração de Raios-x e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A Figura 7 apresenta a reação de formação da solução  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a partir de acetato de chumbo tri-hidratado e ácido tetrafluorobórico ( $\text{HBF}_4$ ).



**Figura 7-** Reação de formação do tetrafluoroborato de chumbo

### **2.3- PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES MISTAS DE FLUORETO DE CHUMBO E SÍLICA UTILIZANDO A METODOLOGIA SOL-GEL.**

Com o objetivo de se preparar géis, pós e filmes finos que contenham cristais de fluoreto de metal pesado dopado com íons terras-raras dispersos em uma matriz de sílica amorfa, foram preparadas amostras no sistema  $\text{SiO}_2/\text{PbF}_2$  dopadas com 1% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  utilizando metodologia sol-gel.

---

Primeiramente, foi preparada uma solução, que dará origem ao  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> dopado com Eu<sup>3+</sup>, de trifluoroacetato de Chumbo contendo Eu<sup>3+</sup> na forma de nitrato em meio de isopropanol, utilizando TFA como fonte de íons fluoretos, como descrito no item anterior. A solução foi então estocada em um recipiente de vidro.

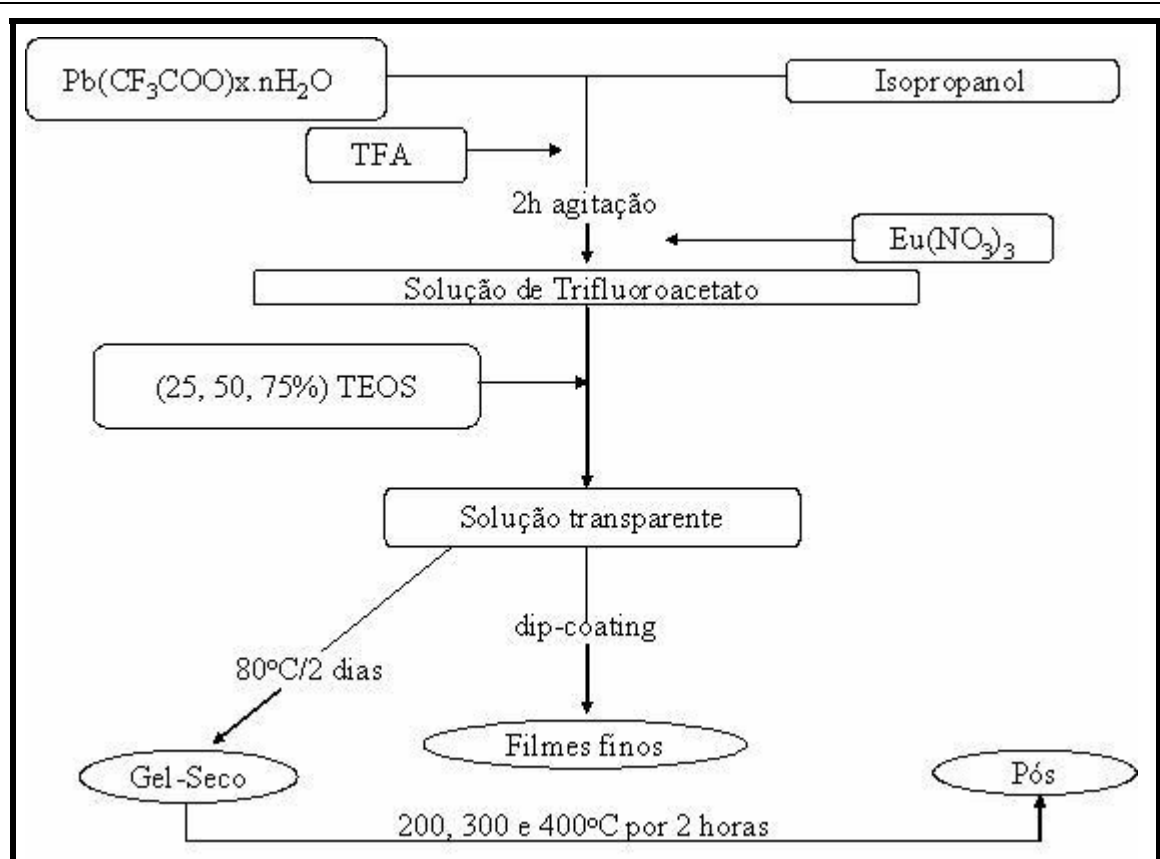
Separadamente preparou-se uma solução de tetraetóxisilano (TEOS), utilizado como fonte de SiO<sub>2</sub>, adicionando em um frasco de vidro 10mL de isopropanol, um volume de TEOS correspondente a uma porcentagem molar em relação ao chumbo e 30% em volume de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> 0,1 M). A solução resultante foi mantida em agitação por aproximadamente 1 hora em temperatura ambiente.

A preparação da solução mista de sílica/trifluoroacetato de chumbo dopada com Eu<sup>3+</sup> foi obtida pela introdução, gota a gota, da solução de trifluoroacetato de chumbo na solução de sílica. A solução resultante foi mantida em agitação por 1 hora e se mostrou transparente após esse período.

Com o objetivo de se obter géis secos a solução foi mantida a 80°C por 2 dias. O gel-seco obtido foi tratado termicamente a 200, 300 e 400°C com objetivo de se estudar o processo de formação do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> dopado com Eu<sup>3+</sup> a partir do trifluoroacetato de chumbo, dentro da matriz de sílica.

A solução resultante foi depositada sob substratos de quartzo utilizando a técnica de “dip-coating” com o objetivo de se obter filmes finos ou guias de onda planares. Foram realizados 15 e 20 depósitos com o objetivo de se obter filmes espessos. No intervalo de cada depósito o filme foi tratado termicamente em temperaturas de 200, 250 e 300°C por 10 minuto. Para cada depósito foi utilizado uma velocidade e um tempo de imersão de 99 mm/s e 5 s, respectivamente.

A Figura 8 apresenta o fluxograma das etapas de preparação da solução mista de SiO<sub>2</sub>/PbF<sub>2</sub>, dos géis secos, dos pós e dos filmes.



**Figura 8-** Fluxograma das etapas de preparação dos pós, géis e filmes no sistema  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$

As soluções obtidas foram caracterizadas por Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho e por Espectroscopia Eletrônica de Emissão. Os géis foram caracterizados utilizando as técnicas anteriores além da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Por sua vez os pós foram caracterizados por Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho, Espectroscopia Eletrônica de Emissão e Difração de raios-X. Os guias de onda foram caracterizados utilizando Espectroscopia Eletrônica de Emissão e Espectroscopia m-lines (acoplamento de prisma).

---

## 2.4- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

<sup>130</sup>BUENO, L.A. **Estudo estrutural e cristalização em vidros fluorogermanatos**. 1999. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

<sup>130</sup>FUJIHARA, S.; TADA, M.; KIMURA, T. Preparation and characterization of MgF<sub>2</sub> thin film by a trifluoroacetic acid method. **Thin Solid Films**, v.304, n.1-2, p.252-255, 1997.

<sup>130</sup>BUENO, L.A.; MELNIKOV, P.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Er<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> containing transparent glass ceramics in the system PbGeO<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub>-CdF<sub>2</sub>. **J. Non-Cryst. Solids**, v.247, p.87-91, 1999.

<sup>130</sup>PASCAL, P. **Nouveau traite de chemie minerale-germanium, étain, plomb**. Paris: Masson et C<sup>ie</sup>, 1963. v.3.

---

## **CAPÍTULO 3**

**-ESTUDO ESTRUTURAL E CONDUTIVIDADE  
EM VIDROS OXIFLUORETOS**

---

### 3.1- ESTUDO ESTRUTURAL DE VIDROS E VITROCERÂMICAS NO SISTEMA PbGeO<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub>-CdF<sub>2</sub>

Os estudos estruturais de vidros no sistema PbGeO<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub>-CdF<sub>2</sub> foram iniciados na dissertação de mestrado que deu origem a esta tese de doutorado<sup>130</sup>. Assim, aos estudos de Espalhamento Raman e Espectroscopia de Absorção de raios-X anteriormente realizados, foram adicionadas medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN-<sup>19</sup>F) e Espectroscopia de Impedância (Condutividade Iônica). As medidas de RMN foram realizadas em cooperação com o Grupo de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Física-USP-São Carlos sob supervisão dos Profs. Drs. José P. Donoso e Cláudio J. Magon. As medidas de Condutividade foram realizadas na Divisão de Metais e Cerâmicas do Laboratório Nacional de Oak Ridge-Oak Ridge-TN-Estados Unidos, em cooperação com o Prof. Dr. Igor Kosacki.

Como mencionado na introdução deste trabalho, a adição de íons fluoretos em vidros a base de óxidos promove a diminuição da temperatura de fusão e a eliminação de grupos OH<sup>-</sup> residuais, diminui o índice de refração e aumenta a condutividade iônica. Os vidros oxifluoretos apresentam a grande vantagem de serem preparados pelo método convencional de preparação de vidros óxidos enquanto as propriedades ópticas, dos íons terras-raras, são similares as de um cristal puro de fluoreto de metal pesado. Os dados experimentais parecem sugerir que os íons ativos se concentram na fase cristalina, mas este é ainda um ponto de discussão na literatura. Por exemplo, Méndez-Ramos e colaboradores têm sugerido que cristais de EuF<sub>3</sub> se formam primeiramente com uma posterior cristalização do β-PbF<sub>2</sub><sup>130</sup>. Mortier e colaboradores mencionam a formação de uma solução sólida entre ErOF e PbF<sub>2</sub><sup>130</sup>. Recentemente, Mortier mostrou o efeito do precursor de Er<sup>3+</sup> na estrutura final da vitrocerâmica transparente<sup>130</sup>.

Estes materiais compósitos são obtidos pelo tratamento térmico controlado do vidro em temperaturas denominadas temperaturas de "ceramização". Estas temperaturas são identificadas na maioria dos casos como uma fraca transformação exotérmica localizada próxima à temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>), nas curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)<sup>1-4</sup>.

---

O conhecimento das características estruturais é fundamental para a compreensão das modificações que ocorrem durante os tratamentos térmicos em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e conseqüentemente para se compreender o processo de formação de vitrocerâmicas transparentes para este sistema.

Estes materiais tem sido estudados por diferentes técnicas experimentais incluindo espectroscopia óptica, microscopia eletrônica de transmissão, análise térmica e medidas de condutividade. Nenhum estudo de Ressonância Magnética Nuclear é reportado para sistemas oxifluoretos apesar do fato que a RMN- $^{19}\text{F}$  pode ser uma ferramenta poderosa para se obter informações sobre a microestrutura e dinâmica dos íons fluoretos. Na literatura espectros de alta resolução e técnicas de desconvolução espectral têm sido utilizados no estudo de vidros fluoretos<sup>130, 130, 130</sup>. Medidas da dependência da temperatura para as formas de linhas de  $^{19}\text{F}$  e de tempos de relaxação “spin-rede” permitem a determinação das distâncias internucleares e dos parâmetros dinâmicos<sup>130, 130, 130</sup>.

Neste trabalho de tese vidros com composição (em mol%)  $60\text{PbGeO}_3\text{xPbF}_2\text{yCdF}_2$  ( $x+y= 40$  e  $x=10, 20, 30$  e  $40$ ) foram preparados pelo método clássico de fusão, como descrito no capítulo 2. A natureza amorfa dos vidros foi confirmada por difração de raios-X, onde a formação de um halo de difração indica a característica amorfa do material.

Medidas de Espalhamento Raman foram realizadas, em amostras pulverizadas, utilizando um equipamento Micro-Raman-Renishaw, com laser de excitação de He-Ne (6345 Å) do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) do Instituto de Química da USP-São Paulo.

Os experimentos de absorção de raios-X foram realizados na estação XAFS do LNLS ([www.lnls.br](http://www.lnls.br)), com anel operando a 1,37 GeV e 100 mA de corrente nominal com uma fonte monocromatizada por um cristal duplo de Si(111). Os espectros foram obtidos para a borda K do Ge (11104 eV) no modo de transmissão com as câmaras de ionização ambientadas de Ar na detecção. Amostras pulverizadas (20  $\mu\text{m}$ ) foram depositadas sobre membrana Milipore (2  $\mu\text{m}$ ) com quantidade suficiente para se obter boa relação sinal/ruído.

---

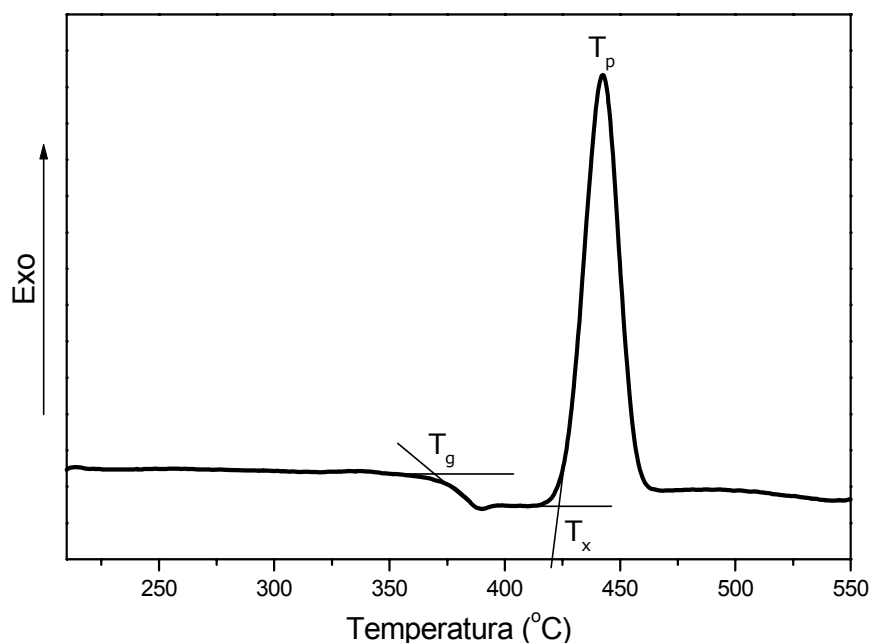
As formas das linhas de RMN-<sup>19</sup>F e os tempos de relaxação “spin-rede” foram medidos no intervalo de temperatura de 100 a 800K, utilizando um espectrômetro pulsado de RMN operando a 36 MHz equipado com um TECMAG NMR-kit. As amostras foram cortadas em pequenos pedaços e colocados em tubos de 4mm de diâmetro. Os espectros foram obtidos por transformada de Fourier da média livre do sinal de indução (pulso de  $\pi/2 \sim 2 \mu\text{s}$ ). Tempos de relaxação “spin-rede” ( $T_1$ ) foram determinados por seqüência de pulsos saturação-recuperação.

As medidas de espectroscopia de impedância complexa (condutividade iônica) foram realizadas sob corrente alternada utilizando um equipamento Solartron 1286 Electrochemical Interface e 1260 Frequency response Analyzer com uma interface 1296, que permitiram medidas na faixa de frequência de 0,1 a  $5 \times 10^6$  Hz e resistência acima de  $10^{10} \Omega$ . Todas as medidas foram realizadas entre 25 e 300°C (próximo a  $T_g$ ).

### 3.2- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Vidros homogêneos e transparentes foram obtidos sem pontos de cristalização e amorfos aos raios-X<sup>1</sup>. As temperaturas características, como transição vítrea ( $T_g$ ), início de cristalização ( $T_x$ ) e máximo de cristalização ( $T_p$ ), puderam ser facilmente identificadas nas curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)<sup>1</sup>.

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é observada a 370°C para o PbGeO<sub>3</sub> vítreo (Figura 1). Uma transformação exotérmica relacionada a devitrificação é observada a 442°C e tratamentos térmicos realizados nesta temperatura promovem a cristalização da fase monoclinica do PbGeO<sub>3</sub> (grupo espacial P2/n) isomorfo a alamosita PbSiO<sub>3</sub>. A estrutura é descrita por cadeias de (GeO<sub>4</sub>)<sub>n</sub> com 12 tetraedros [GeO<sub>4</sub>] ligados em uma unidade repetitiva<sup>130, 130, 130</sup> e esta estrutura de metagermanato será o ponto de partida para a discussão da estrutura dos vidros oxifluoretos estudados aqui.

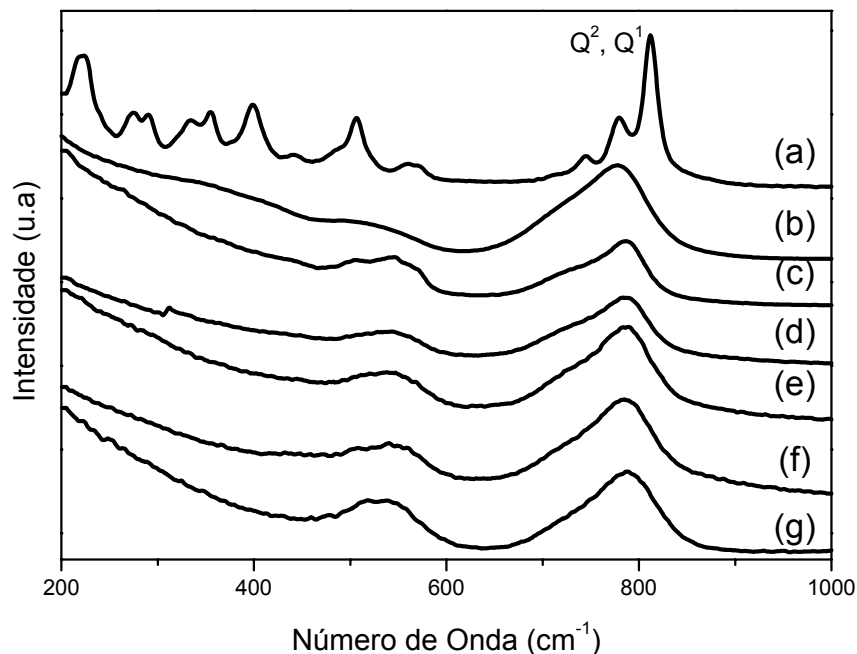


**Figura 1-** Curva de análise térmica exploratória diferencial do  $\text{PbGeO}_3$  vítreo

### 3.2.1-ESPALHAMENTO RAMAN E ABSORÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 2 apresenta os espectros Raman obtidos para o  $\text{PbGeO}_3$  cristalino (Figura 2(a)) e amorfo (Figura 2(b)). As bandas principais ocorrem na mesma região espectral para as fases cristalina e amorfa, sendo que para o vidro as bandas aparecem alargadas em virtude da distribuição de distâncias e ângulos de ligação característica de materiais amorfos (alargamento inhomogêneo). As bandas localizadas na região de maior número de onda ( $743$ ,  $775$  e  $811 \text{ cm}^{-1}$ ) podem ser atribuídas a modos de estiramento Ge-O da estrutura polimerizada do metagermanato. A banda larga observada para o vidro em  $778 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída aos mesmos modos vibracionais. Assumindo, para esses germanatos a nomenclatura usual de RMN para identificar diferentes espécies de silicato ( $Q^4$ ,  $Q^3$ ,  $Q^2$ ,  $Q^1$ ,  $Q^0$ , onde  $Q^4$  está relacionado à estrutura contendo somente átomos de oxigênio em ponte ligados aos átomos de Ge e  $Q^0$  aos tetraedros  $[\text{GeO}_4]$  isolados) principalmente espécies  $Q^2$  estão presentes no vidro  $\text{PbGeO}_3$ <sup>130</sup>. Outras linhas são observadas em  $442$ ,  $487$ ,  $508$ ,  $559$  e  $575 \text{ cm}^{-1}$  para a fase cristalina. Uma banda larga com máximo a  $528 \text{ cm}^{-1}$  é observada para o vidro e pode ser considerada como uma convolução das linhas observadas para a fase cristalina. Nesta região são observados principalmente modos vibracionais de deformação das ligações O-Ge-O na unidade tetraédrica  $[\text{GeO}_4]$ . Bandas localizadas na região de

números de onda mais baixos podem ser atribuídas tanto para modos vibracionais estendidos do vidro ou modos localizados da ligação Pb-O.



**Figura 2-** Espectros Raman para o PbGeO<sub>3</sub> cristalino (a), PbGeO<sub>3</sub> amorfo (b), vidro 60-40-0 (c), 60-30-10 (d), 60-20-20 (e), 60-10-30 (f) e 60-0-40 (g)

A estrutura da fase cristalina pode ser utilizada como modelo inicial para a estrutura do vidro e, portanto sugerimos aqui que o vidro PbGeO<sub>3</sub> também é composto por cadeias de metagermanato. É muito importante salientar aqui que nas tentativas de preparar o composto cristalino PbGeO<sub>3</sub> observou-se que partindo dos reagentes GeO<sub>2</sub> e PbO, aplicando longos tratamentos térmicos (alguns dias) a temperaturas determinadas pelos diagramas de fases, uma mistura de diferentes germanatos de chumbo foi obtida. O composto monoclinico PbGeO<sub>3</sub>, puro, pôde ser obtido somente após cristalização do vidro PbGeO<sub>3</sub>, resultado que implica uma estrutura semelhante para o vidro e para o cristal<sup>1</sup>.

Os espectros obtidos para os vidros oxifluoretos são semelhantes ao obtido para o PbGeO<sub>3</sub> vítreo. A banda larga aparecendo na região de maiores números de onda é deslocada para maiores energias ( $\approx 787 \text{ cm}^{-1}$ ). Este efeito observado com a introdução de fluoretos pode estar associado com a despolimerização da rede metagermanato. O abaixamento observado em T<sub>g</sub> (227°C para a amostra 60-40-0) também corrobora esta despolimerização.

Os dados de absorção de raios-X obtidos na borda K dos átomos de Ge confirmam a estrutura tetraédrica básica para os poliedros germanato. Na análise dos dados<sup>130</sup> o sinal EXAFS  $k\chi(k)$  (sendo  $k$  o vetor de onda) foi extraído utilizando o método de Lengeler-Eisenberger<sup>15</sup>. Os espectros  $k\chi(k)$  foram submetidos a uma transformada de Fourier, utilizando uma ponderação de  $k^2$  e uma janela Kaiser ( $\tau = 2.5$ ), levando às conhecidas pseudo-funções de distribuição radial. Os picos nas transformadas,  $|F(r)|$ , correspondentes a cada esfera de coordenação foram então filtrados e transformadas novamente para o espaço  $k$ . O resultado final, sinal filtrado de EXAFS, foi tratado como uma soma de funções de onda senoidais utilizando a aproximação de espalhamento simples<sup>15</sup>:

$$k\chi(k) = S_o^2 \sum_i \frac{N_i}{R_i^2} e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} f_{ij}(\pi, k) \sin[2kR_i + \Phi_{ij}(k)]$$

onde  $N_i$  é o número de átomos  $i$  na esfera de coordenação a uma distância interatômica média  $R_i$  à partir de um átomo absorvedor,  $\sigma_i$  é o fator de Debye-Waller, que fornece uma idéia da desordem estrutural,  $\lambda(k)$  é o caminho livre médio do fotoelétron,  $S_o^2$  é um fator de redução de amplitude refletindo o efeito multieletrônico e  $f_{ij}(\pi, k)$  e  $\Phi_{ij}(k)$ , as funções amplitude e fase para esta esfera de coordenação. Usualmente, estas duas últimas funções podem ser extraídas a partir de compostos referência, e aqui se utilizou para este propósito o  $\text{PbGeO}_3$  monoclinico.

A Tabela I apresenta os resultados obtidos. Em todas as amostras 4 átomos de O a uma distância média de 1,74 Å foram observados para os átomos de Ge.

**Tabela I-** Ajuste utilizando  $\text{PbGeO}_3$  cristalino na faixa de  $k= 3,86-12,11$

Amostras ( $\text{PbGeO}_3$ - $\text{PbF}_2$ - $\text{CdF}_2$ ) (em mol%)	N( $\pm 10\%$ )	$\Delta\sigma$ ( $\times 10^{-2}$ ) ( $\pm 0,05$ )	R(Å) ( $\pm 0,01$ )
100-0-0	4,1	1,04	1,74
60-20-20	4,1	1,31	1,74
60-10-30	4,0	1,23	1,74
60-30-10	4,0	1,88	1,74
60-0-40	4,1	1,88	1,74
60-40-0	4,1	1,57	1,74

---

Observando os demais espectros Raman na Figura 1(c)-(f), nota-se que os espectros dos vidros fluorogermanatos são todos semelhantes. As bandas localizadas entre 400 e 650 $\text{cm}^{-1}$  e entre 650 e 900  $\text{cm}^{-1}$ , que são atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação Ge-O-Ge, respectivamente, na estrutura metagermanato não parecem ser sensíveis à concentração relativa dos fluoretos de chumbo e cádmio. Pode-se, portanto, supor que a estrutura dos vidros neste sistema é formada basicamente por cadeias de metagermanato com tamanhos que vão depender da concentração relativa de íons fluoreto.

O papel desempenhado pelos íons fluoreto na estrutura poderá ser melhor compreendido com as análises dos resultados de RMN- $^{19}\text{F}$  que serão apresentados a seguir.

### 3.2.2- RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^{19}\text{F}$ (RMN- $^{19}\text{F}$ )

#### 3.2.2.1- FORMA DA LINHA DE RESSONÂNCIA

Materiais vítreos a baixas temperaturas (<190K) são caracterizados pela ausência de movimentos atômicos e são denominados geralmente de sistemas de “rede rígida”. Os espectros RMN- $^{19}\text{F}$  geralmente consistem de uma linha alargada associada às múltiplas interações de cada núcleo com a sua vizinhança. O envelope dos múltiplos desdobramentos dipolares é em geral bem descrito por uma função gaussiana<sup>130</sup> com largura a meia altura da ordem de KHz. Em geral, as interações dipolares em vidros originam sinais muito largos e sem estrutura resolvida, mas apesar disso é possível muitas vezes se obter informações estruturais valiosas utilizando-se de alguns parâmetros que descrevem a forma do sinal, denominados *momentos* do espectro<sup>130</sup>. O segundo momento de Van Vleck ( $M_2$ ) associado à largura da meia altura da linha, pode ser utilizado para estimar a força dos acoplamentos dipolares homo e heteronucleares<sup>130</sup>.

A equação que relaciona a largura à meia altura  $\Delta\nu$  em Gauss com o  $M_2$  é:

$$\boxed{M_2 = 0,721 \cdot \left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2} \quad (1)$$

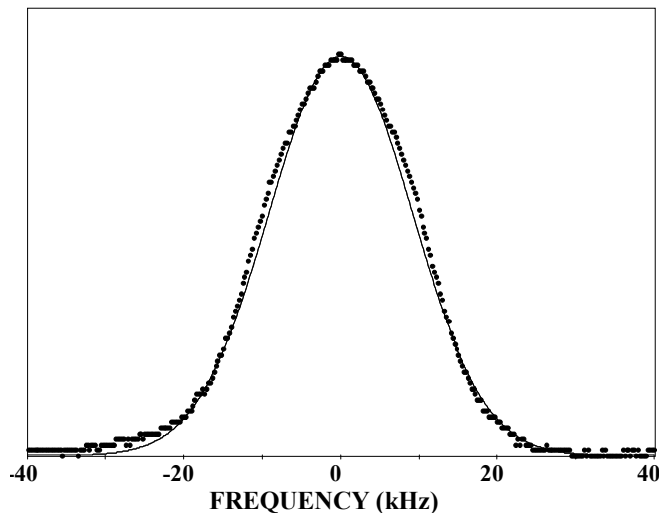
Considerando que os isótopos com spin nuclear diferente de zero dos elementos  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ ,  $^{73}\text{Ge}$  e  $^{17}\text{O}$  apresentem baixa razão giromagnética e/ou baixa abundância natural, podemos assumir que a interação dipolo-dipolo entre  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$  é a principal fonte do alargamento da linha a baixas temperaturas. Portanto, pode-se estimar a distância dos núcleos F-F utilizando-se os valores de  $M_2$  obtidos dos espectros juntamente com a equação de Van Vleck para o segundo momento:

$$M_2 = \frac{3}{4} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \cdot \left( \frac{1}{N} \right) \sum_{j,k} \left[ (1 - 3 \cos^2 \theta_{j,k}) \cdot \frac{1}{r_{j,k}^6} \right] \quad (2)$$

onde  $j$  e  $k$  se referem aos  $N$  núcleos,  $r_{jk}$  são as distâncias internucleares e  $\theta_{jk}$  é o ângulo entre  $r_{jk}$  e  $B_0$  (a soma é para cada núcleo  $j$  da célula unitária e para todos os vizinhos  $k$  no cristal).

De fato, as análises de segundo momento de Van Vleck ( $M_2$ ) obtido dos espectros de RMN vem sendo aplicadas nas investigações estruturais de sólidos cristalinos bem como na desordem de sistemas amorfos<sup>18, 130</sup>.

A Figura 3 apresenta o espectro de RMN- $^{19}\text{F}$ , para a amostra 60-20-20, obtido a 173K. Observa-se que o espectro RMN- $^{19}\text{F}$  é bem ajustado por uma função gaussiana. A largura a meia altura é de  $\sim 21$  KHz e o segundo momento de Van Vleck ( $M_2$ ) igual a  $5,7 \pm 0,6 \text{ G}^2$ . Para as outras amostras vítreas estudadas, 60-40-0 e 60-0-40 os espectros se apresentaram semelhantes com variações apenas nos valores da largura a meia altura. Os valores de segundo momento para estas amostras são:  $M_2 = 6,2 \pm 0,5 \text{ G}^2$  e  $4,1 \pm 0,5 \text{ G}^2$ , respectivamente.



**Figura 3-** Espectro de RMN do  $^{19}\text{F}$  da amostra 60-20-20 medido em  $T = 173\text{K}$ , ajustado por uma linha Gaussiana.

Os valores de  $M_2$  obtidos para materiais vítreos podem ser comparados a compostos cristalinos, com o intuito de se fazer uma comparação estrutural. No caso dos vidros oxifluoretos estudados nesta tese, os valores de  $M_2$  foram comparados com os valores dos compostos cristalinos  $\beta\text{-PbF}_2$  e  $\text{CdF}_2$ , além da solução sólida.

A Tabela II apresenta os valores de largura a meia altura (FWHM) dos espectros RMN- $^{19}\text{F}$ , os valores de  $M_2$  e as distâncias médias estimadas entre os núcleos F-F calculados utilizando a equação de Van Vleck. Observa-se que o valor de  $M_2$  obtido para a amostra 60-40-0 pode ser comparado com o valor relatado na literatura para o  $\beta\text{-PbF}_2$ <sup>130</sup>. Por outro lado, o valor obtido para a amostra 60-0-40 está bem relacionado com o segundo momento do  $\text{CdF}_2$ <sup>28</sup>.

Finalmente, o resultado obtido para a amostra vítrea 60-20-20 é consistente com o segundo momento calculado para a solução sólida  $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{F}_2$ , que possui um parâmetro de rede que depende linearmente da composição, variando de  $a = 5,39 \text{ \AA}$  para  $x = 0$  a  $a = 5,94 \text{ \AA}$  para  $x = 1$ <sup>130</sup>.

Utilizando a concentração de íons fluoreto por  $\text{cm}^3$  os valores 3,1, 2,9 e 2,7  $\text{ \AA}$  são deduzidos a partir da expressão de Van Vleck<sup>17</sup> para os vidros 60-20-20, 60-40-0 e 60-0-40, respectivamente. Portanto, o espectro de RMN realizado a baixa temperatura nestes vidros indica que os acoplamentos de dipolo F-F são comparáveis àqueles encontrados em

cristais de fluoretos, sugerindo que os fluoretos estão engajados na estrutura vítrea com distâncias F-F entre 2,7 – 3,1 Å, dependendo da concentração de PbF<sub>2</sub> e CdF<sub>2</sub>.

**Tabela II-** Valores de largura a meia altura (FWHM), segundo momento de Van Vleck ( $M_2$ ) e distância entre os núcleos F-F (Å)

Amostras (PbGeO <sub>3</sub> -PbF <sub>2</sub> -CdF <sub>2</sub> ) (em mol%)	FWHM (KHz)	$M_2$ (G <sup>2</sup> )	F-F (Å) eq. de Van Vleck
60-40-0	19,5	4,1	2,9
60-20-20	21	5,7	3,1
60-0-40	23,5	6,2	2,7
0-100-0 (β-PbF <sub>2</sub> )	19	4	2,97
0-0-100	24	6,5	2,7
Pb <sub>x</sub> Cd <sub>1-x</sub> F <sub>2</sub>	19-24	3,8-6,5	3,1

Os valores de distância entre os núcleos F-F também podem ser estimados utilizando os resultados de densidade e peso molecular dos vidros, supondo-se uma distribuição destes íons homogênea dentro da matriz vítrea. A Tabela III apresenta estes resultados juntamente com os valores de densidade e peso molecular dos vidros. É possível observar que os valores obtidos desta forma são maiores que aos encontrados utilizando a equação de Van Vleck.

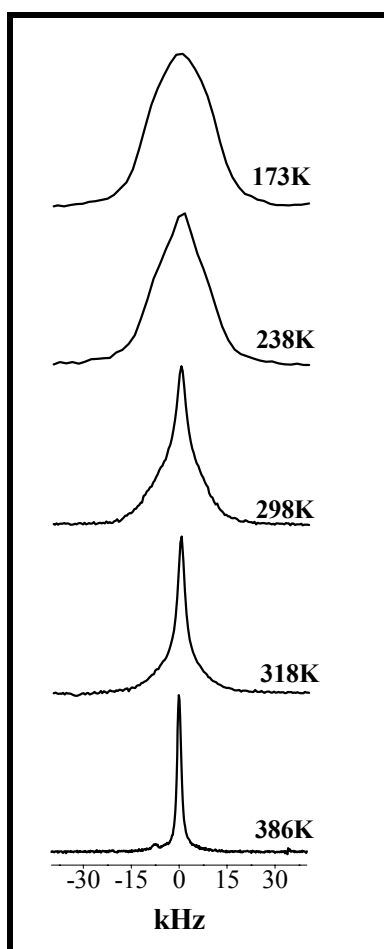
**Tabela III-** Valores de peso molecular, densidade e distância média F-F.

Amostras (PbGeO <sub>3</sub> -PbF <sub>2</sub> -CdF <sub>2</sub> ) (em mol%)	Peso Molecular	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Distância F-F (Å)
60-20-20	275,79	7,2	4,3
60-40-0	294,75	7,7	4,3
60-0-40	256,84	6,8	4,3

Os resultados até aqui apresentados indicam que diferentemente de uma distribuição homogênea de átomos de flúor dentro da matriz vítrea, como observado na Tabela III, regiões ricas em fluoretos devem existir numa estrutura microscópica destes vidros. Uma estrutura de cadeias de metagermanato envolvendo estas regiões ricas em fluoretos, onde as distâncias F-F são comparáveis àquelas encontradas em cristais, é um modelo preliminar proposto aqui. Este modelo poderia de fato esclarecer o processo de cristalização destes vidros desde que a nucleação de cristais de fluoreto seja favorecida energeticamente naquelas regiões ricas em fluoreto.

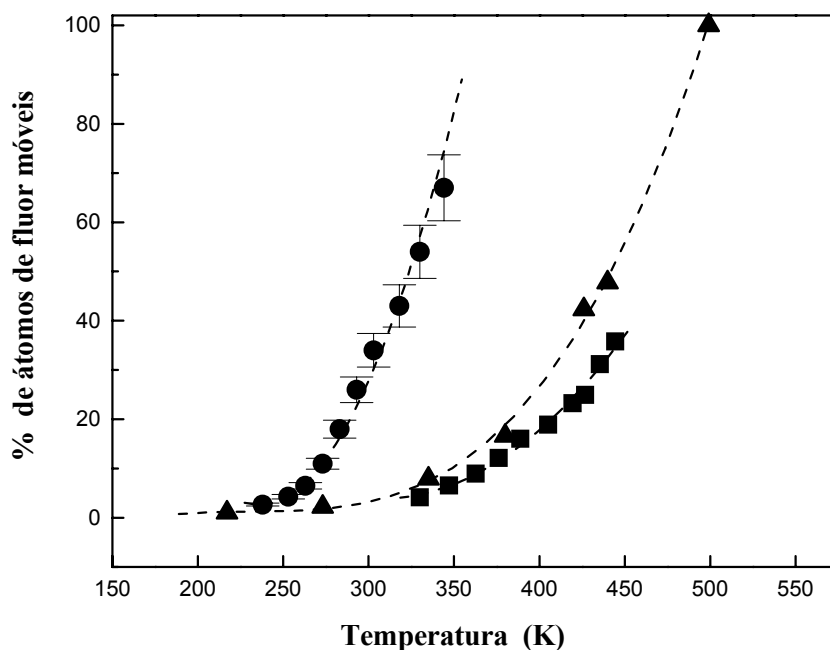
Espectros de RMN foram obtidos em função da temperatura com o objetivo de se observar as mudanças na forma de linha. A Figura 4 apresenta os espectros de RMN-<sup>19</sup>F,

para a amostra 60-20-20, obtidos em diferentes temperaturas (173, 238, 298, 318 e 386K). Com o aumento da temperatura, observa-se o aparecimento de uma linha de ressonância estreita sobreposta a linha larga. Esta característica está relacionada ao aparecimento de íons fluoretos móveis, isto é, com o aumento da temperatura a condição suposta anteriormente de “rede rígida” não prevalece mais. A mobilidade dos íons fluoreto induz um cancelamento progressivo das interações dipolares estreitando a linha.



**Figura 4-** Espectros de RMN- $^{19}\text{F}$  da amostra 60-20-20 medidos em função da temperatura.

A fração de íons fluoreto totais móveis ( $f$ ) pode então ser avaliada, em função da temperatura, a partir da razão das áreas integradas das linhas estreita e larga. Isto pode ser realizado, pois a área sob o espectro RMN é proporcional ao número de núcleos de flúor contidos na amostra. O valor de  $f$  para a amostra 60-20-20 aumenta de 0.1 a 270K para  $\approx 0.7$  a 350K (Figura 5). Deve-se notar que em vidros de fluoretos de metais pesados como o fluorzirconato, por exemplo, uma menor fração ( $f < 0.5$ ) de fluoretos sofre a transição do estado rígido da rede para um estado móvel com o aumento da temperatura<sup>130</sup>.

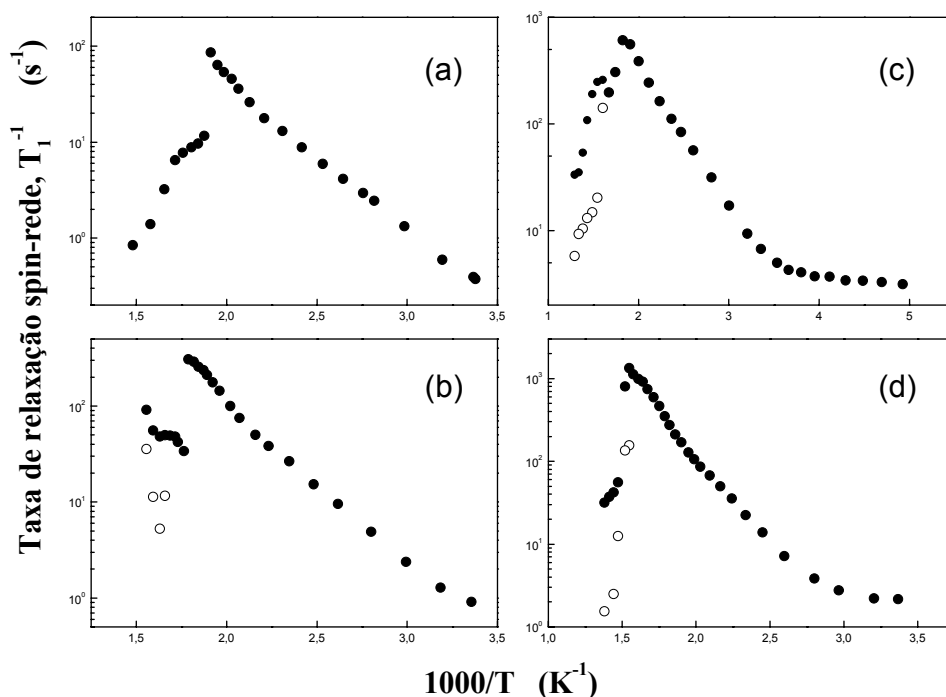


**Figura 5-** Porcentagem de íons flúor móveis em função da temperatura para a amostra (●) 60-20-20, (■)vidro BaZrF<sub>6</sub> e (▲)vidros a base de ZrF<sub>4</sub>.

Além disso, na literatura o início do estreitamento das linhas nos espectros de RMN para <sup>19</sup>F e <sup>7</sup>Li tem sido observado em torno de 300K para vidros ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>-LiF (ZBLALi) e 400K em vidros ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>-NaF (ZBLAN)<sup>130</sup>. Sendo que as temperaturas de transição vítrea destes vidros são comparáveis a do vidro 60-20-20 (T<sub>g</sub>= 552K, T<sub>g</sub>=553K para o ZBLAN e 528K para o ZBLALi), a observação do estreitamento das linhas de ressonância a 238K para os vidros estudados aqui indicam que a mobilidade dos íons fluoretos nos sistemas oxifluoretos é de fato maior que nos vidros fluorozirconatos.

### 3.2.2.2- RELAXAÇÃO SPIN-REDE

A Figura 6(a), (b), (c) e (d) apresenta as curvas de taxa de relaxação spin-rede (T<sub>1</sub><sup>-1</sup>) em função da temperatura para as amostras 60-40-0, 60-30-10, 60-20-20 e 60-0-40, respectivamente.



**Figura 6-** Taxa de relaxação spin-rede do  $^{19}\text{F}$  nas amostras vítreas: (a) 60-40-0, (b) 60-30-10, (c) 60-20-20 e (d) 60-0-40.

Observa-se que acima de 300K, a taxa de relaxação aumenta com o aumento da temperatura até uma região próxima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Após esta temperatura ocorre uma descontinuidade na taxa de relaxação dos íons fluoreto. Dependendo da composição vítrea, a temperatura em que ocorre a alteração na inclinação da reta de  $T_1^{-1}$ , denominada aqui de temperatura característica, varia. Com o aumento da concentração de  $\text{PbF}_2$  na matriz vítrea esta temperatura tende a valores menores. Outro ponto a ser ressaltado aqui está relacionado à recuperação da magnetização ao equilíbrio, que no caso destes vidros apresenta um comportamento exponencial, isto é, apenas um valor de  $T_1$  pode ser descrito, para temperaturas abaixo da  $T_g$ . Por outro lado, um comportamento não exponencial aparece acima desta temperatura.

Alguns parâmetros podem ser calculados utilizando as curvas de taxa de relaxação em função da temperatura tais como: energia de ativação ( $E_a$ ), relacionada ao processo de movimentos iônicos dentro da matriz vítrea, e o tempo de correlação  $\tau_c$ , que define a escala de tempo para variações do campo magnético local produzido pelo núcleo ressonante. Em condutores iônicos este tempo pode ser interpretado como o tempo que controla as propriedades de transporte. Com esse objetivo, foi utilizado o modelo proposto por

Bloembergen, Purce e Pound (modelo BPP). Este modelo propõe uma expressão para a taxa de relaxação  $T_1^{-1}$  mostrada a seguir:

$$\frac{1}{T_1} = C \left[ \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] \quad (3)$$

onde  $\omega_0$  é a frequência de Larmor (frequência do movimento de precessão nuclear),  $\tau_c$  é o tempo de correlação dos movimentos iônicos do  $F^-$  e  $C$  é a constante de acoplamento dipolar.

Em princípio, a expressão (3) permite obter detalhes sobre os processos dinâmicos através de medidas de tempo de relaxação em função da temperatura. Geralmente, assume-se que o tempo de correlação  $\tau_c$  resulta de um processo termicamente ativado seguindo assim um comportamento do tipo Arrhenius com a temperatura, como mostra a equação (04).

$$\tau_c = \tau_0 e^{E_a/k_B T} \quad (4)$$

onde  $E_a$  é a energia de ativação do processo que domina a relaxação,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\tau_0$  é o pré-fator do tempo de correlação, sendo que  $\tau_0$  pode ser interpretado como uma frequência vibracional que por sua vez deve ser da ordem da frequência de um modo vibracional ( $10^{12}$  -  $10^{13}$ )<sup>33</sup>.

Para temperaturas maiores que a temperatura de máximo ( $\omega_0 \tau_c \ll 1$ ) a equação (3) é simplificada.

$$\ln T_1^{-1} = \ln(5C\tau_0) + E_a/RT \quad (5)$$

e para temperaturas menores que a temperatura de máximo ( $\omega_0 \tau_c \gg 1$ ) temos.

$$\ln T_1^{-1} = \ln(8C\omega_0^2 \tau_0^{-1}) - E_a/RT \quad (6)$$

Portanto, tem-se que o máximo da taxa de relaxação spin-rede é esperado quando a condição  $\omega_0 \tau_c \approx 1$  é satisfeita<sup>16, 17, 130</sup>.

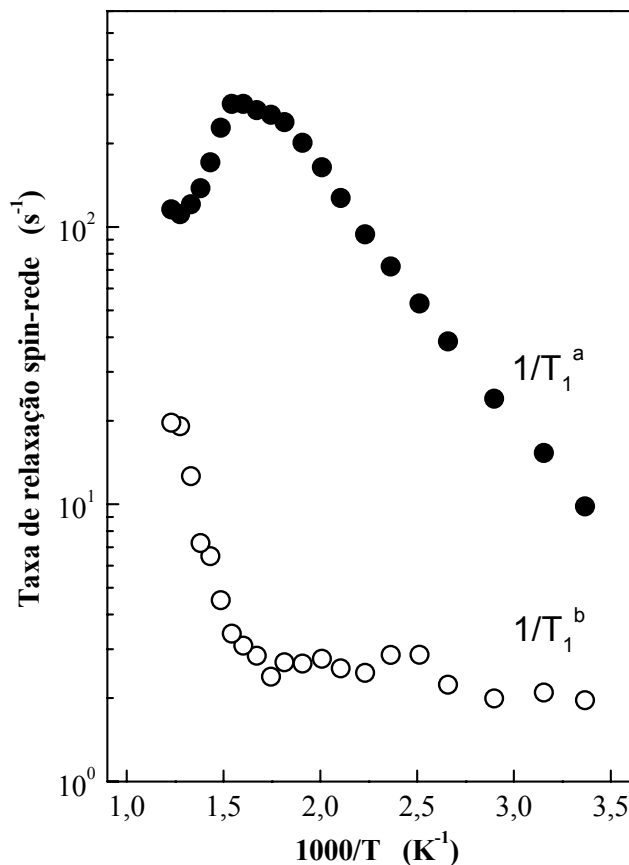
Com isso, a partir da inclinação da reta do gráfico  $\ln(T_1^{-1}) \times 1000/T$  (Figura 6) podem se obter as  $E_a$  tanto para valores de temperatura acima como abaixo de  $T_c$ . A Tabela IV apresenta os resultados obtidos de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura característica ( $T_c$ ) e os valores de energia de ativação ( $E_a$ ).

**Tabela IV**-Valores de  $T_g$  (temperatura de transição vítrea),  $T_c$  (temperatura característica) e  $E_a$  (energia de ativação obtida dos resultados de RMN).

Amostras (PbGeO <sub>3</sub> -PbF <sub>2</sub> -CdF <sub>2</sub> ) (em mol%)	$T_g$ (K)	$T_c$ (K)	$E_A$ ( $T < T_c$ ) (eV)	$E_A$ ( $T_c \leq T \leq T_g$ ) (eV)
60-40-0	500	460	0.28	0.75
60-30-10	529	475	0.3	0.62
60-20-20	552	490	0.28	-
60-0-40	594	530	0.38	0.63

Com o objetivo de se observar o comportamento da curva de tempo de relaxação de um vidro que foi parcialmente cristalizado, ou seja, uma vitrocerâmica, e comparar o resultado com a curva do vidro, foi realizado um tratamento térmico na amostra 60-20-20.

A Figura 7 mostra a taxa de relaxação spin-rede ( $T_1^{-1}$ ) do <sup>19</sup>F em função da temperatura na vitrocerâmica. A recuperação da magnetização nuclear  $M_z$  ao seu valor de equilíbrio  $M_{z0}$  neste sistema mostrou um comportamento que não pôde ser descrito por uma função exponencial do tempo. De fato, os dados podem ser bem ajustados por uma soma de duas curvas exponenciais, resultando em duas taxas de relaxação designadas como  $1/T_1^a$  longa e uma  $1/T_1^b$  curta. Duas taxas de relaxação spin-rede para os fluoretos foram também observados em vidros fluorindatos tratados térmicamente acima de 628K, isto é, entre a temperatura de transição vítrea (573K) e a temperatura de cristalização (673K)<sup>130</sup>. A Figura 7 mostra que a taxa de relaxação longa  $1/T_1^a$  exibe uma característica de relaxação semelhante àquela encontrada em condutores superiônicos<sup>28</sup>. A taxa de relaxação curta  $1/T_1^b$  varia muito pouco com a temperatura no intervalo de 300 a 600K, e aumenta com o aumento de temperatura acima de 628K possuindo um valor mínimo a aproximadamente 800K. Este comportamento indica que os íons fluoretos associados a componente  $1/T_1^b$  possuem baixa mobilidade.



**Figura 7-** Dependência das taxas de relaxações spin-rede do  $^{19}\text{F}$  ( $T_1^{-1}$ ) com a temperatura para o produto de cristalização da amostra 60-20-20.

Portanto, atribui-se a observação de dois tempos de relaxação na vitrocerâmica a dois ambientes distintos para os núcleos de fluoreto. O tempo longo de relaxação está associado à alta mobilidade do fluoreto e o curto está associado a uma menor mobilidade dos íons fluoretos, nas fases cristalina e amorfa, ainda remanescente após o tratamento térmico, na vitrocerâmica.

Observa-se que um máximo na taxa de relaxação spin-rede pode ser observado na componente longa  $1/T_1^a$  próximo a 628K. Este valor, de taxa de relaxação máxima, é maior que a encontrada nos vidros estudados, indicando que os íons fluoreto, associados ao tempo de relaxação curto  $T_1^a$ , possuem menor mobilidade em uma dada temperatura que os íons fluoreto da amostra vítrea correspondente. Este resultado é de grande importância para a aplicabilidade destes materiais em baterias no estado sólido, pois o método de preparação de um material vítreo é geralmente, bem mais simples que o método de preparação de uma cerâmica.

---

A taxa de relaxamento nuclear (NSR) em condutores iônicos à base de fluoretos ocorre devido às flutuações randômicas das interações de dipolo-dipolo ( $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$ ) decorrente dos movimentos iônicos dos fluoretos. Um máximo na taxa de relaxação ( $T_1^{-1}$ ), como já descrito anteriormente, deve ocorrer quando a relação  $\omega_0\tau \approx 1$  é atingida, onde  $\tau$  é o tempo de correlação do movimento iônico do  $\text{F}^-$  e  $\omega_0$  a frequência de Larmor<sup>17</sup>. Portanto, a posição máxima observada para a curva de taxa de relaxação longa  $1/T_1^a$  indica a temperatura na qual o tempo de correlação do movimento iônico pode ser comparável ao inverso da frequência de Larmor para o  $^{19}\text{F}$  ( $\tau \approx 1/\omega_0 = 4,4 \times 10^{-9}$  s a  $T_{\text{max}} \approx 600\text{K}$ ). Tal valor está de acordo com o proposto para o composto cristalino  $\beta\text{-PbF}_2$  ( $\tau \approx 10^{-9}$  s) na mesma temperatura<sup>28</sup>. Por outro lado, o tempo de correlação obtido da curva de taxa de relaxação curta  $1/T_1^b$  é de  $\tau > 10^{-8}$  s a 600K. Este valor é comparável ao encontrado para regiões de alta temperatura ( $T > T_g$ ) para vidros fluorofosfatos de cádmio e alumínio e vidros fluoretos a base de  $\text{ZrF}_4$ . Nestes vidros a taxa de relaxação nuclear é relacionada aos movimentos difusos dos íons fluoretos<sup>130, 130</sup>.

Como já descrito anteriormente, assumindo que o tempo de correlação  $\tau$  é um processo ativado termicamente ele pode ser expresso pela lei de Arrhenius,  $\tau = \tau_0 \exp(E/k_B T)$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\tau_0^{-1}$  é uma frequência estimada que pode ser interpretada como uma frequência vibracional do material ( $10^{12}$ – $10^{13}\text{s}^{-1}$ )<sup>28</sup>.

As energias de ativação calculadas utilizando a curva de taxa de relaxação longa  $1/T_1^a$  para temperaturas abaixo e acima de 620K são  $E_a \approx 0,2$  eV e  $E_a \approx 0,45$  eV, respectivamente, e o fator pré-exponencial é  $\tau_0 \approx 7 \times 10^{-13}$  s. A frequência,  $\tau_0^{-1}$  é consistente com a frequência dos modos vibracionais medido para o  $\beta\text{-PbF}_2$  ( $\sim 100\text{cm}^{-1}$ ) e  $\text{CdF}_2$  ( $\sim 215\text{cm}^{-1}$ ) que estão relacionados a  $\tau_0 \approx 1,6 - 3 \times 10^{-13}\text{s}$ <sup>130</sup>.

### 3.2.2.3- CONDUTIVIDADE IÔNICA

Eletrólitos vítreos ou vidros condutores superiônicos são particularmente importantes devido a algumas vantagens inerentes assim como condutividade isotrópica, facilidade na preparação, melhor estabilidade térmica e maiores limites de composição. Tais características fazem destes materiais candidatos em potencial para aplicações tecnológicas. Dentro destes eletrólitos vítreos àqueles que contém íon fluoretos tem atraído a atenção devido a seus altos valores de condutividade<sup>130, 130, 130, 130, 130, 130</sup>. Os eletrólitos vítreos geralmente consistem de 3 componentes:

- (1) Composto formador da rede vítrea ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ , etc.);
- (2) Um modificador da rede MX (Ag, Cu, Li, Na, Cd; X=O, S, Se, F);

---

(3) Um dopante MY (Y=I, Cl, Br, F);

Muitas propriedades físicas destes vidros mostram um comportamento não linear com a concentração dos íons móveis. O aumento da condutividade iônica com o aumento da concentração dos íons móveis é um comportamento comum observado em muitos materiais vítreos<sup>130, 130, 130</sup>. A condutividade iônica em vidros é altamente dependente da natureza e composição do composto aniônico.

Para se entender o mecanismo de transporte é essencial encontrar uma conexão entre a estrutura microscópica e a condutividade iônica. Alguns modelos de transporte tem sido propostos na literatura para explicar a alta condutividade iônica em vidros superiônicos<sup>130, 130, 130, 130, 130, 130, 130, 130, 130</sup>. Muitos desses modelos são baseados na microestrutura em geral e no ambiente local do íon móvel. Assim para entender a origem do mecanismo de difusão é essencial obter maiores informações sobre a estrutura e a natureza dos caminhos de condução.

Como constatado pelos resultados de RMN-<sup>19</sup>F a porcentagem de íons fluoretos móveis em vidros fluorogermanatos, estudados nesta tese, é maior comparada com vidros fluorozirconatos<sup>22</sup>. Com o objetivo de avaliar se os íons fluoretos móveis nos vidros em estudo estão, realmente, contribuindo para uma condutividade iônica elevada, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância complexa em função da temperatura, como já descrito anteriormente.

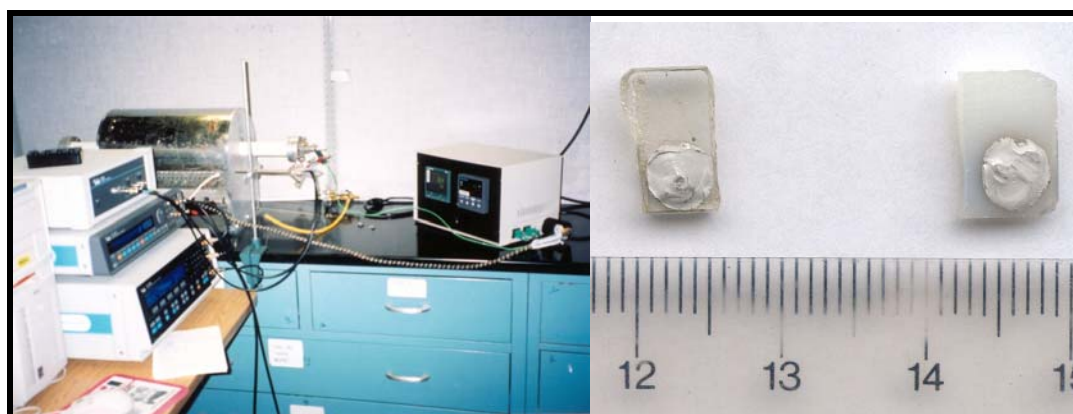
Vale ressaltar que todas as medidas foram realizadas após se obter um valor estável de temperatura (aproximadamente após 30 minutos). Um software Z-Plot (Scribner Associates, Inc., Charlottesville, VA) foi utilizado para se desenvolver um circuito elétrico equivalente para o modelo de dados de impedância e conseqüentemente a obtenção dos valores das resistências em Ohms ( $\Omega$ ).

Foram depositados eletrodos de prata, nas amostras, no formato de um círculo de área aproximada de 0,2 cm<sup>2</sup>. Após a deposição dos eletrodos as amostras foram colocadas em forno a aproximadamente 200°C por um período de 1 hora com o objetivo de se eliminar qualquer matéria orgânica do eletrodo. Após este procedimento a amostra foi colocada entre dois eletrodos de Pt e ajustada no forno tubular horizontal a fim de se iniciar o experimento. A conformação do forno é muito importante para se ter uma melhor homogeneidade na temperatura.

---

A Figura 8 apresenta o equipamento utilizado para se realizar as medidas de espectroscopia de impedância juntamente a amostra com o depósito de eletrodo de prata.

Os resultados serão divididos em grupos de amostras com o objetivo de que a apresentação e discussão fiquem mais claras. O primeiro grupo de amostras contém a mesma concentração de  $\text{PbGeO}_3$  e o segundo grupo são das amostras com diferentes concentrações de  $\text{PbGeO}_3$ . Num último grupo de resultados se encaixa o efeito da cristalização na condutividade iônica da amostra 60-20-20.



**Figura 8-** Fotos do equipamento utilizado para realizar as medidas de impedância e de duas amostras com o depósito de prata.

### 3.2.2.3.1- AMOSTRAS COM A MESMA CONCENTRAÇÃO DE $\text{PbGeO}_3$

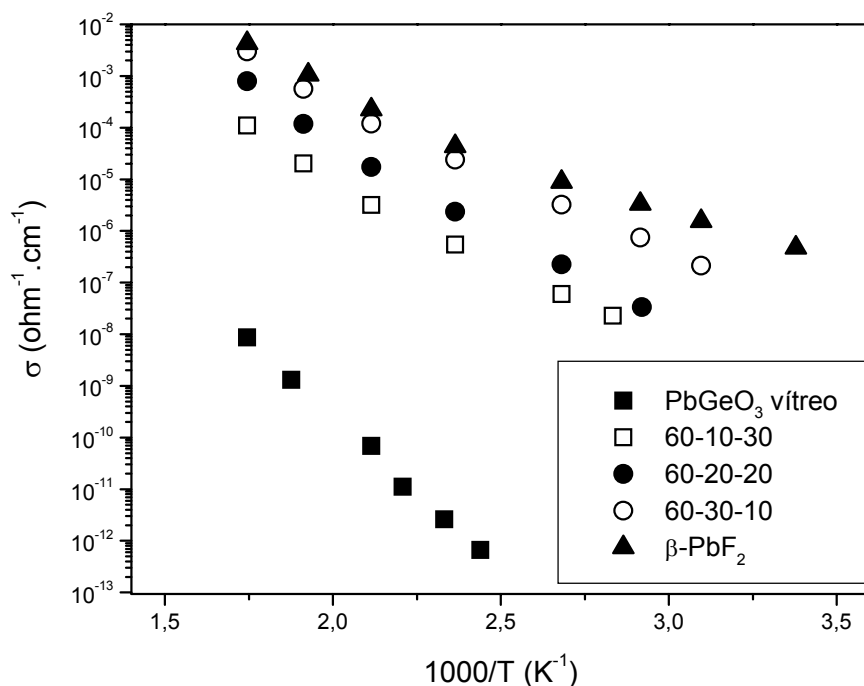
Com o intuito de se avaliar a condutividade em função da concentração de íons fluoreto dentro de uma mesma matriz vítrea, neste caso o  $\text{PbGeO}_3$ , foram escolhidas as amostras 60-30-10, 60-20-20 e 60-10-30, com concentração de  $\text{PbGeO}_3$  igual a 60% (em mol), e as amostras contendo 70% em mol de  $\text{PbGeO}_3$  denominadas 70-15-15, 70-30-0 e 70-0-30.

Na literatura estudos semelhantes foram realizados para vidros no sistema  $\text{SiO}_2$ - $\text{PbO}$ - $\text{PbF}_2$ <sup>130, 130, 130, 130, 130</sup> e mais recentemente em vidros do sistema  $\text{TeO}_2$ - $\text{PbO}$ - $\text{PbF}_2$ <sup>130</sup>.

Na Figura 9 estão apresentadas as curvas de condutividade ( $\sigma$ ) em função do inverso da temperatura ( $1000/T$ ), em Kelvin, para as amostras com concentração molar de  $\text{PbGeO}_3$  igual a 60%. A condutividade das amostras vítreas 60-30-10, 60-20-20 e 60-10-30

foram comparadas àquelas apresentadas pelo  $\text{PbGeO}_3$  vítreo (amostra 100-0-0) e pelo  $\beta\text{-PbF}_2$  cristalino (amostra 0-100-0).

Analisando as curvas apresentadas na Figura 9 é possível observar que, a condutividade das amostras vítreas, em função da temperatura, são superiores aos valores apresentados pelo  $\text{PbGeO}_3$  vítreo. Esta observação indica que o processo de condutividade nestes vidros está intimamente relacionado à concentração de íons fluoreto, já que vidros germanatos são condutores iônicos muito pobres como já relatado por Miknevich e colaboradores<sup>130</sup>. Um outro ponto a ser ressaltado é que, a substituição de  $\text{CdF}_2$  por  $\text{PbF}_2$ , dentro da matriz vítrea, causa um aumento significativo nos valores de condutividade. Este resultado está de acordo com a literatura, pois o  $\text{CdF}_2$  é um condutor iônico pobre e o fluoreto de chumbo é um condutor superiônico<sup>130</sup>. Com isso, um ponto interessante a ressaltar aqui é que para a amostra 60-30-10, na qual há 30% em mol de  $\text{PbF}_2$ , os valores de condutividade se assemelham ao do condutor superiônico  $\beta\text{-PbF}_2$ . Com relação a curva de condutividade em função da temperatura para o composto superiônico  $\beta\text{-PbF}_2$  observa-se que entre 100 e 200°C há uma mudança na inclinação. Esta variação está relacionada com uma característica muito peculiar do composto  $\beta\text{-PbF}_2$  que é a transição de um comportamento condutor iônico para superiônico<sup>54</sup>.



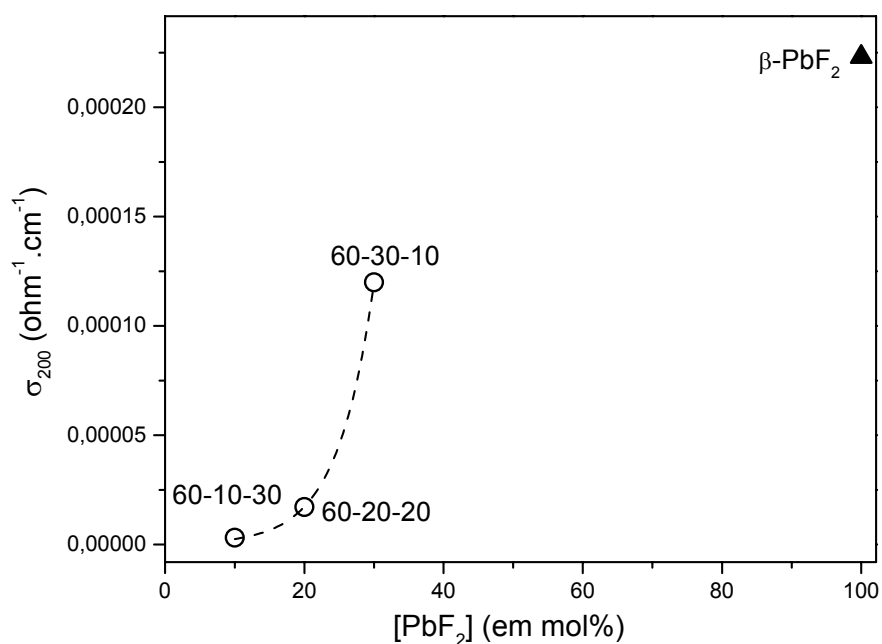
**Figura 9-** Curvas de condutividade ( $\sigma$ ) em função do inverso da temperatura ( $1000/T$ ) em Kelvin para as amostras vítreas 60-30-10, 60-20-20 e 60-10-30 e para o vidro  $\text{PbGeO}_3$  e cristal  $\beta\text{-PbF}_2$

A Figura 10 apresenta os valores de condutividade das amostras vítreas 60-30-10, 60-20-20, 60-10-30 e do  $\beta\text{-PbF}_2$  (para efeito de comparação) a  $200^\circ\text{C}$ . É possível notar que a diferença de condutividade entre as amostras 60-20-20 (20% em mol de  $\text{PbF}_2$ ) e 60-10-30 (10% em mol de  $\text{PbF}_2$ ) é de  $1,4 \times 10^{-5}$  e que a mesma diferença entre as amostras 60-30-10 (30% em mol de  $\text{PbF}_2$ ) e 60-20-20 é de  $1 \times 10^{-4}$ . Estes valores indicam que há um aumento não linear da condutividade com a concentração de  $\text{PbF}_2$  nas amostras vítreas de composições  $60\text{PbGeO}_3\text{-xPbF}_2\text{-(40-x)CdF}_2$  ( $x=10, 20$  e  $30\%$  em mol).

Como a variação da condutividade em função da temperatura segue uma lei de Arrhenius do tipo  $\sigma = (\sigma_0/T) \cdot \exp(-E_a/kT)$ , onde  $E_a$  é a energia de ativação para a condutividade,  $\sigma_0$  é o fator pré-exponencial da condutividade,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura (em Kelvin), pode-se obter a  $E_a$  para o processo de condutividade através do ajuste de uma curva de  $\ln \sigma \times 1/T$ . A Tabela V apresenta os valores de condutividade das amostras 60-30-10, 60-20-20, 60-10-30 a  $200^\circ\text{C}$  juntamente com os valores de  $E_a$  obtidos. Observa-se que com o aumento da concentração de  $\text{PbF}_2$  além de aumentar a condutividade ocorre uma diminuição na  $E_a$  relacionada ao processo.

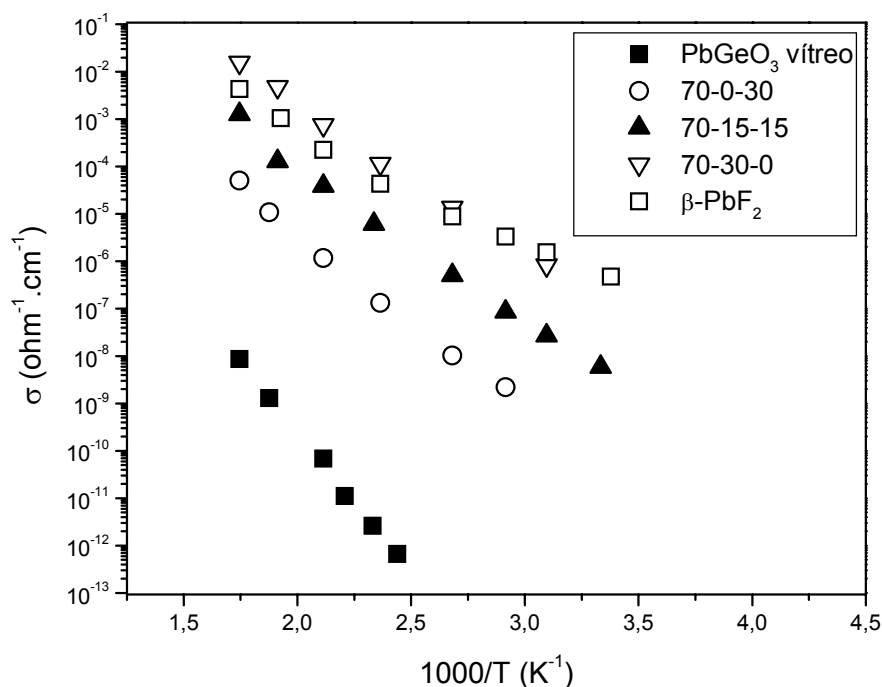
**Tabela V-** Valores de condutividade a  $200^\circ\text{C}$  e de  $E_a$  para as amostras 60-30-10, 60-20-20, 60-10-30 e dos compostos  $\text{PbGeO}_3$  vítreo e  $\beta\text{-PbF}_2$

Amostras ( $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ ) (em mol%)	$\sigma_{200}$ ( $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
60-20-20	$3,2 \times 10^{-6}$	0,72
60-30-10	$1,72 \times 10^{-5}$	0,66
$\text{PbGeO}_3$ vítreo	$1,2 \times 10^{-4}$	0,60
$\beta\text{-PbF}_2$	$6,9 \times 10^{-11}$	1,18
	$2,23 \times 10^{-4}$	0,36-0,65



**Figura 10-** Variação da condutividade ( $\sigma$ ) a 200°C em função da concentração de PbF<sub>2</sub> nas amostras 60-30-10, 60-20-20 e 60-10-30

Na Figura 11 estão apresentados os resultados de condutividade ( $\sigma$ ) em função do inverso da temperatura ( $1000/T$ ), em Kelvin, para as amostras 70-0-30, 70-15-15 e 70-30-0. Da mesma forma que para as amostras contendo 60% em mol de PbGeO<sub>3</sub> (Figura 9) as condutividades foram comparadas àquelas apresentadas pelo PbGeO<sub>3</sub> vítreo (amostra 100-0-0) e pelo  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> cristalino (amostra 0-100-0). Seguindo a mesma linha de raciocínio feito para as amostras anteriores pode-se observar que os valores de condutividade das amostras são superiores ao apresentado para o PbGeO<sub>3</sub> vítreo. Contudo, nota-se que a uma dada temperatura, 300°C, por exemplo, a diferença de condutividade entre o vidro de menor condutividade nas amostras com 60% de PbGeO<sub>3</sub> (amostra 60-30-10) e o vidro PbGeO<sub>3</sub> é maior que a mesma diferença entre o vidro de menor condutividade nas amostras com 70% de PbGeO<sub>3</sub> (amostra 70-0-30). Esta observação reforça a influência da quantidade de íons móveis (fluoretos) nos valores de condutividade. Aumentando a concentração de PbF<sub>2</sub> de 0 a 30 (em mol%) observa-se, também, um aumento da condutividade até valores superiores ao encontrado para o condutor superiônico  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Este resultado pode ser evidenciado para a amostra 70-30-0 acima de 100°C. Estes resultados comprovam a alta mobilidade dos íons fluoretos provenientes do PbF<sub>2</sub>.



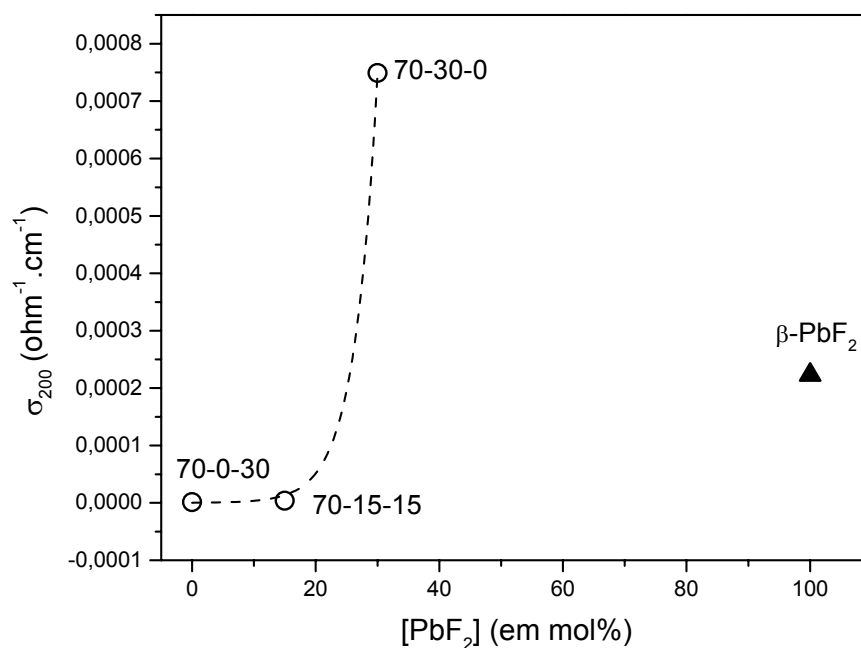
**Figura 11-** Curvas de condutividade ( $\sigma$ ) em função do inverso da temperatura ( $1000/T$ ) em Kelvin para as amostras vítreas 70-15-15, 70-30-0 e 70-0-30 e para o vidro  $\text{PbGeO}_3$  e cristal  $\beta\text{-PbF}_2$

Com o objetivo de observar o quanto a condutividade, a uma dada temperatura ( $200^\circ\text{C}$ ), aumenta com o aumento da concentração de  $\text{PbF}_2$  dentro da matriz vítrea contendo 70% em mol de  $\text{PbGeO}_3$ , obteve-se a curva mostrada na Figura 12. Como observado anteriormente o comportamento da condutividade com o aumento da concentração não segue uma linearidade. Outro ponto a ser salientado aqui é o abrupto aumento da condutividade para uma concentração de  $\text{PbF}_2$  acima de 15% chegando a um valor de quase uma ordem de grandeza, em relação ao condutor superiônico  $\beta\text{-PbF}_2$ , quando todo o  $\text{CdF}_2$  é substituído por  $\text{PbF}_2$  (amostra 70-30-0).

Como foi descrito anteriormente pelas curvas de condutividade em função do inverso da temperatura podem-se obter os valores de  $E_a$  para o processo de condutividade. A Tabela VI apresenta os valores de condutividade das amostras 70-0-30, 70-15-15, 70-30-0 a  $200^\circ\text{C}$  juntamente com os valores de  $E_a$  obtidos. Como observado para as amostras anteriormente descritas o aumento da condutividade seguida do aumento da concentração de  $\text{PbF}_2$  acarreta uma ligeira diminuição nos valores de  $E_a$ .

**Tabela VI-** Valores de condutividade a 200°C e de  $E_a$  para as amostras 70-0-30, 70-15-15, 70-30-0 e dos compostos  $\text{PbGeO}_3$  vítreo e  $\beta\text{-PbF}_2$

Amostras ( $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ ) (em mol%)	$\sigma_{200}$ ( $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
70-0-30	$1,17 \times 10^{-6}$	0,74
70-15-15	$3,85 \times 10^{-5}$	0,65
70-30-0	$7,49 \times 10^{-4}$	0,63
$\text{PbGeO}_3$ vítreo	$6,9 \times 10^{-11}$	1,18
$\beta\text{-PbF}_2$	$2,23 \times 10^{-4}$	0,36-0,65



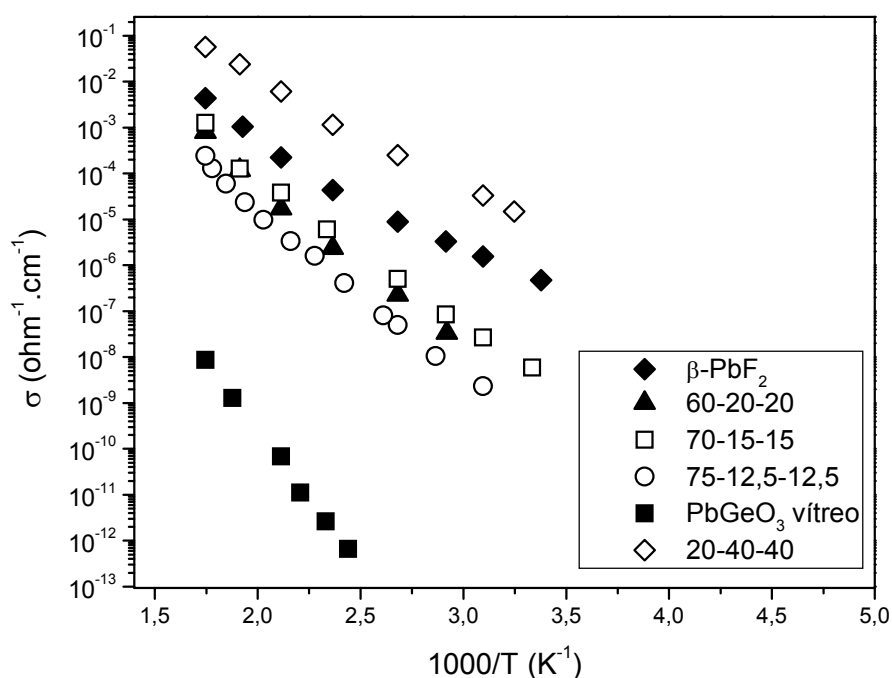
**Figura 12-** Variação da condutividade ( $\sigma$ ) a 200°C em função da concentração de  $\text{PbF}_2$  nas amostras 70-0-30, 70-15-15 e 70-30-0.

### 3.2.2.3.2- AMOSTRAS DE COMPOSIÇÕES $x\text{PbGeO}_3\text{-}[(100-x)/2]\text{PbF}_2\text{-}[(100-x)/2]\text{CdF}_2$ ( $x=75, 70, 60$ e $20$ em mol%)

Nesta série de amostras será possível acompanhar a influência da quantidade total de íons fluoreto, provenientes do  $\text{PbF}_2$  e do  $\text{CdF}_2$ . Para isso estudaram-se as amostras 75-12,5-12,5, 70-15-15, 60-20-20 e 20-40-40. Vale ressaltar que a amostra 20-40-40 é uma vitrocerâmica possuindo na sua fase cristalina a solução sólida  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ , como já relatado<sup>1</sup>.

A Figura 13 apresenta as curvas de condutividade ( $\sigma$ ) em função do inverso da temperatura ( $1000/T$ ), em Kelvin, para as amostras estudadas juntamente com os compostos  $\text{PbGeO}_3$  vítreo e  $\beta\text{-PbF}_2$ , para fins de comparação. Observa-se que com o

aumento da concentração de íons fluoretos dentro da matriz vítrea há um aumento significativo da condutividade para as amostras vítreas 70-15-15 e 60-20-20, que apresentam evolução semelhante de condutividade em função da temperatura, em relação a amostra 75-12,5-12,5. Já no caso da amostra vitrocerâmica (20-40-40) contendo 80% em mol de íons fluoreto a condutividade é de aproximadamente 1 ordem de grandeza superior ao valor encontrado para o bem conhecido condutor superiônico  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>.



**Figura 13-** Curvas de condutividade ( $\sigma$ ) em função do inverso da temperatura ( $1000/T$ ) em Kelvin para as amostras 75-12,5-12,5, 70-15-15, 60-20-20 e 20-40-40 e para o vidro PbGeO<sub>3</sub> e cristal  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>

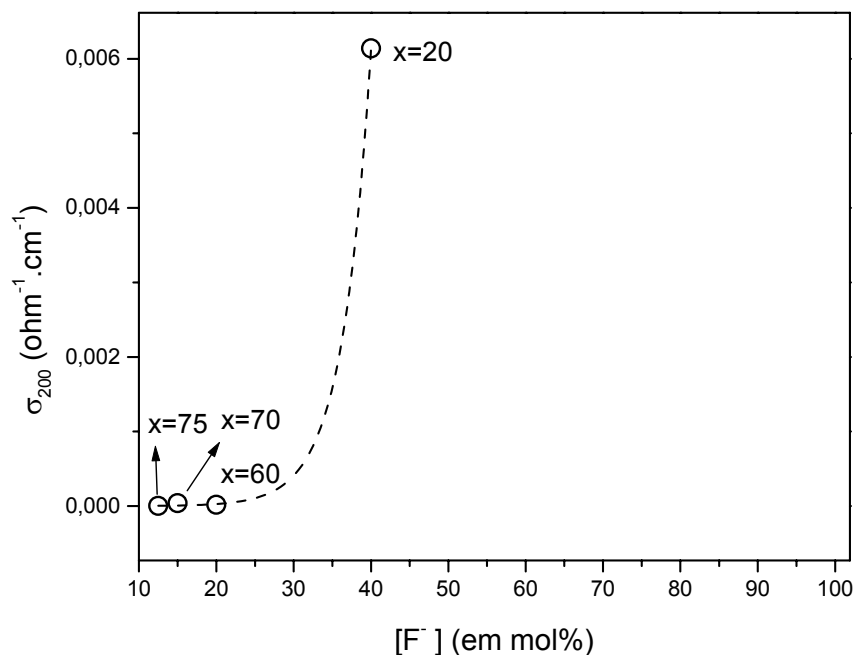
Os resultados observados na Figura 13 ficam mais claros quando analisamos a evolução da condutividade a uma da temperatura (200°C) em função da quantidade de íons fluoretos incorporados na matriz vítrea (Figura 14). Observa-se que a condutividade da amostra contendo 30% em mol de íons fluoreto (amostra 70-15-15) é levemente maior comparada com a condutividade da amostra com 20% de íons fluoreto (amostra 60-20-20). A diferença está dentro do erro de aproximadamente 10% das medidas. Com isso podemos afirmar que a condutividade dessas amostras apresenta praticamente o mesmo valor. Por outro lado, a condutividade da amostra vitrocerâmica 20-40-40 (80% em mol de íons fluoreto) é muito superior. Isto se explica devido a formação de cristais da solução sólida

$\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ , que como já relatado na literatura<sup>37</sup> possui uma condutividade superior ao do  $\beta\text{-PbF}_2$ .

Como foi descrito anteriormente pelas curvas de condutividade em função do inverso da temperatura podem-se obter os valores de  $E_a$  para o processo de condutividade. A Tabela VII apresenta os valores de condutividade das amostras 75-12,5-12,5, 70-15-15, 60-20-20, 20-40-40 a 200°C juntamente com os valores de  $E_a$  obtidos.

**Tabela VII-** Valores de condutividade a 200°C e de  $E_a$  para as amostras 75-12,5-12,5, 70-15-15, 60-20-20, 20-40-40 e dos compostos  $\text{PbGeO}_3$  vítreo e  $\beta\text{-PbF}_2$

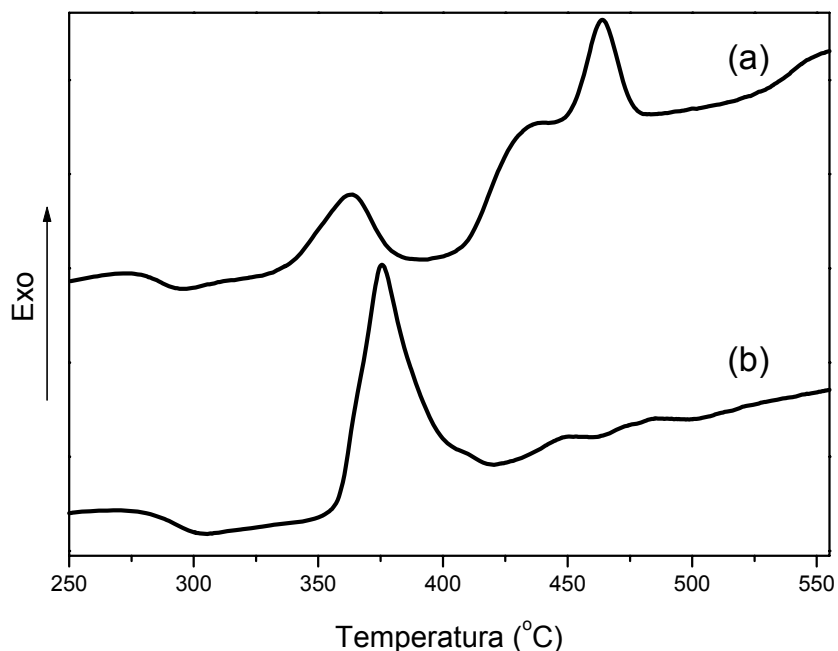
Amostras ( $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ ) (em mol%)	$\sigma_{200}$ ( $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	$E_a$ (eV)
75-12,5-12,5	$3,3 \times 10^{-6}$	0,73
70-15-15	$3,85 \times 10^{-5}$	0,65
60-20-20	$1,72 \times 10^{-5}$	0,66
20-40-40	$6,14 \times 10^{-3}$	0,47
$\text{PbGeO}_3$ vítreo	$6,9 \times 10^{-11}$	1,18
$\beta\text{-PbF}_2$	$2,23 \times 10^{-4}$	0,36-0,65



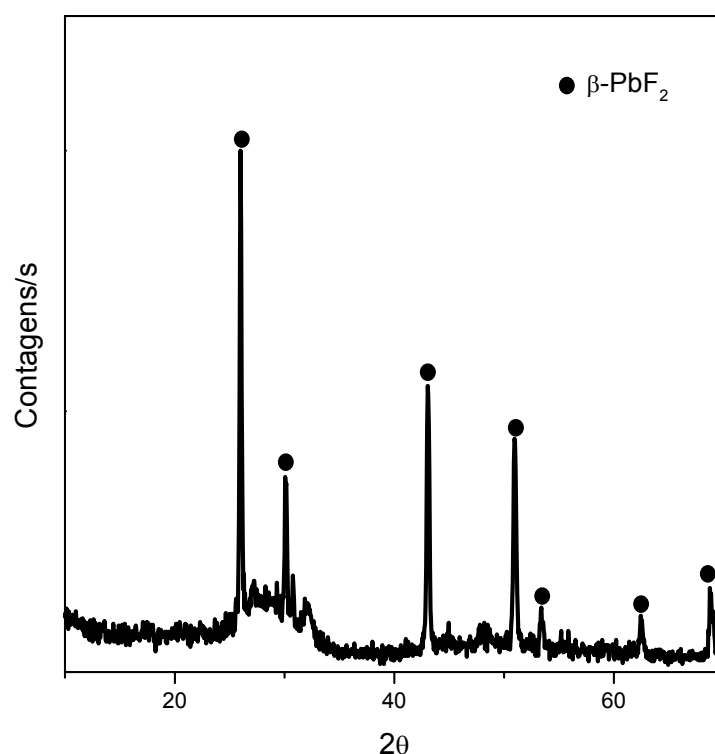
**Figura 14-** Variação da condutividade ( $\sigma$ ) a 200°C em função da concentração de íons fluoreto nas amostras de composição  $x\text{PbGeO}_3\text{-}[(100-x)/2]\text{PbF}_2\text{-}[(100-x)/2]\text{CdF}_2$  ( $x= 75, 70, 60$  e  $20$  em mol%).

### 3.2.2.3.3- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CRISTALIZAÇÃO NA CONDUTIVIDADE

Nesta etapa do trabalho de condutividade realizou-se um estudo da influência da cristalização na condutividade. Foi escolhida a amostra vítrea 60-20-20. Esta amostra possui uma temperatura de cristalização em torno de 360°C (Figura 15a) relacionada a formação do composto  $\beta\text{-PbF}_2$ <sup>1</sup>. Com isso foi realizado um tratamento térmico na amostra a temperatura de 360°C por um período de 4 horas. Observou-se que o material não se apresentava mais transparente e possuía coloração esbranquiçada. O resultado de difração de raios-X (Figura 16) mostrou que a fase cristalina resultante é de fato o  $\beta\text{-PbF}_2$ . No entanto, a curva de DSC para a amostra tratada termicamente apresentou a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), levemente superior a observada para o vidro (Figura 15b), indicando que o material resultante é uma vitrocerâmica. O pico exotérmico remanescente, que na amostra vítrea localizava-se acima de 425°C na vitrocerâmica se encontra em torno de 375°C está relacionado à cristalização dos germanatos de chumbo e cádmio<sup>1</sup>.



**Figuras 15-** Curvas de DSC para a amostra 60-20-20 vidro (a) e vitrocerâmica (b)

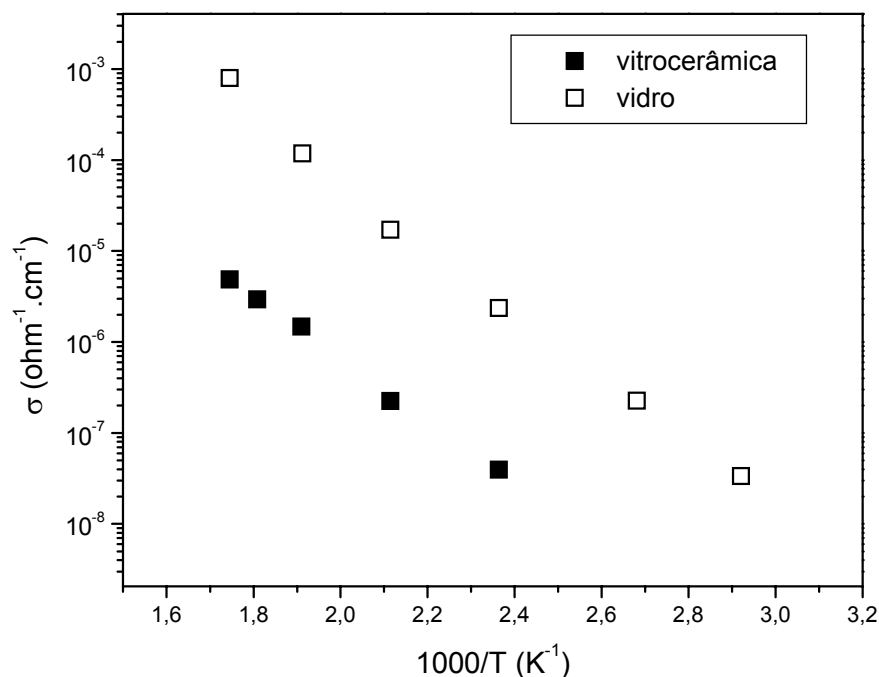


**Figura 16-** Difração de raios-X para a vitrocerâmica 60-20-20.

A Figura 17 apresenta as curvas de condutividade ( $\sigma$ ) em função do inverso da temperatura ( $1000/T$ ), em Kelvin, para a amostra 60-20-20 vítrea e vitrocerâmica obtida após o tratamento térmico a  $360^\circ\text{C}/4\text{h}$ . Observa-se que com a cristalização do composto  $\beta\text{-PbF}_2$  na vitrocerâmica ocorre uma diminuição significativa da condutividade. Este resultado está de acordo com a literatura para vidros e vitrocerâmicas no sistema  $\text{SiO}_2\text{-PbO-PbF}_2$ <sup>50</sup>. Por exemplo, a condutividade do vidro e da vitrocerâmica a  $200^\circ\text{C}$  é  $1,72 \times 10^{-5}$  e  $2,24 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Por outro lado, a  $E_a$  na vitrocerâmica aumenta levemente. A Tabela VIII apresenta os resultados de condutividade e as  $E_a$  do vidro e vitrocerâmica juntamente com os resultados do  $\text{PbGeO}_3$  vítreo e do  $\beta\text{-PbF}_2$ .

**Tabela VIII-** Valores de condutividade a  $200^\circ\text{C}$  e de  $E_a$  para a amostra 60-20-20 vidro e vitrocerâmica e dos compostos  $\text{PbGeO}_3$  vítreo e  $\beta\text{-PbF}_2$

Amostras	$\sigma_{200} (\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$E_a$ (eV)
Vidro	$1,72 \times 10^{-5}$	0,66
vitrocerâmica	$2,24 \times 10^{-7}$	0,68
$\text{PbGeO}_3$ vítreo	$6,9 \times 10^{-11}$	1,18
$\beta\text{-PbF}_2$	$2,23 \times 10^{-4}$	0,36-0,65



**Figura 17-** Curva de condutividade ( $\sigma$ ) em função do inverso da temperatura ( $1000/T$ ) em Kelvin para a amostra 60-20-20 vítrea e vitrocêramica.

A conversão de um vidro para uma vitrocêramica promove uma mistura de fases: cristalina e amorfa. A condutividade do sistema heterogêneo depende não somente das frações volumétricas e das condutividades dos diferentes compostos. É também fortemente influenciada pelo processo de transporte ao longo dos contornos de grão e pela morfologia do sistema, isto é, forma, tamanho e orientação dos compostos.

Com o tratamento térmico a fase cristalina ( $\beta\text{-PbF}_2$ ) aumenta como partículas isoladas dentro da matriz vítrea. Assim, a condutividade total é determinada principalmente pela matriz vítrea remanescente. A condutividade do vidro depende fortemente da concentração de íons fluoreto, como já observado anteriormente, enquanto que os formadores têm somente uma pequena influência. Portanto, quando o composto cristalino  $\beta\text{-PbF}_2$  é formado, a matriz vítrea perde íons fluoreto e, conseqüentemente, a condutividade da matriz vítrea diminui (Figura 17) e a  $E_a$  aumenta.

Os resultados aqui indicam que é possível variar a condutividade de um vidro no sistema  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$  controlando a sua cristalização, devido o aparecimento de interface entre o cristal e o vidro remanescente, diminuindo assim a condutividade.

---

### 3.3- CONCLUSÕES

Resultados de Raman e EXAFS levam-nos a sugestão de uma estrutura heterogênea numa escala molecular. Uma cadeia de metagermanato semelhante à encontrada no  $\text{PbGeO}_3$  monoclinico é sugerida ser a estrutura básica para os vidros fluorogermanatos de chumbo e cádmio estudados aqui. Dados de RMN- $^{19}\text{F}$  propõem que as distâncias entre os núcleos de F-F são semelhantes às encontradas em fluoretos cristalinos, sugerindo a existência de regiões ricas em fluoreto, “clusters”, dispersas entre a cadeia de metagermanato. O parâmetro dinâmico denominado como fração de íons fluoreto totais móveis (f) também obtido por RMN indicou que estes materiais vítreos podem ser bons condutores iônicos.

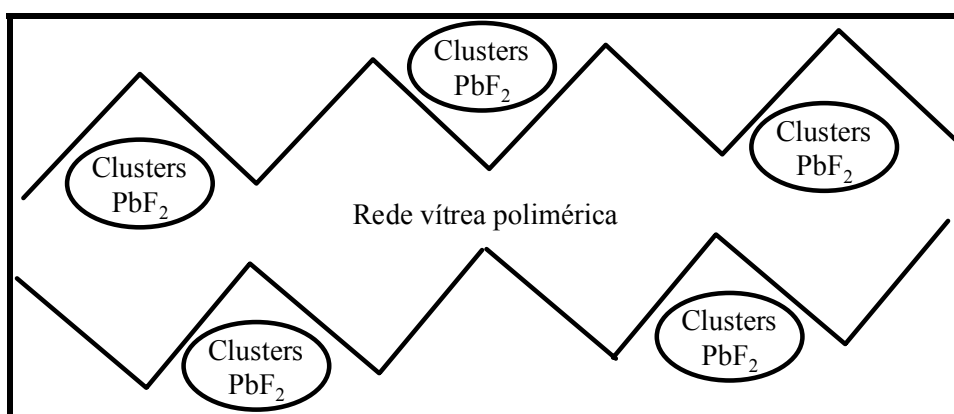
Contudo, os resultados de condutividade, além de mostrarem que os materiais no sistema  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$  apresentam ótimos valores de condutividade em função da temperatura comparados a outros sistemas, deixando ainda em aberto a possibilidade destes materiais serem utilizados em baterias no estado sólido e em células combustíveis, foi uma ótima ferramenta para comprovar o modelo estrutural neste sistema.

Os resultados de condutividade para a amostra  $60\text{PbGeO}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$  antes e depois do tratamento térmico, que promoveu a cristalização da amostra tornando-a uma vitrocerâmica possuindo cristais de  $\beta\text{-PbF}_2$ , indicaram que após a cristalização a condutividade diminuiu drasticamente. Este fenômeno ocorre, pois os “clusters” isolados de fluoreto de chumbo se cristalizam e a conexão entre eles fica prejudicada, pois os íons agora estão fazendo parte de uma rede cristalina bem definida, porém isoladas. Por outro lado, quando a amostra ainda não estava cristalizada os íons fluoretos dentro dos clusters ainda tinham uma certa “liberdade” para se moverem dentro do material amorfo e promoverem uma maior condutividade.

O modelo estrutural proposto explica bem os altos valores de condutividade iônica encontrados aqui e também por outros pesquisadores estudando sistemas vítreos semelhantes. A alta mobilidade dos átomos de flúor encontra um caminho de difusão através das áreas ricas em fluoreto, que foi proposta aqui por estudos espectroscópicos.

Estas áreas também podem explicar a alta probabilidade termodinâmica para a formação de núcleos envolvendo os domínios nanocristalinos encontrados nas vitrocerâmicas transparentes que podem ser preparadas a partir desses vidros oxifluoretos.

A Figura 18 apresenta um modelo estrutural para um material no sistema  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ . Neste modelo tem-se a rede vítrea polimérica e entre a rede polimérica os clusters de  $\beta\text{-PbF}_2$ .



**Figura 18-** Modelo estrutural de um material no sistema  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ .

### 3.4- REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

<sup>130</sup>BUENO, L.A. **Estudo estrutural e cristalização em vidros fluorogermanatos**. 1999. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

<sup>130</sup>MENDEZ-RAMOS, J.; LAVÍN, V.; MARTIN, I.R.; RODRÍGUEZ-MENDOZA, U.R.; RODRÍGUEZ, V.D.; LOZANO-GORRÍN, D.; NÚÑEZ P. Role of the  $\text{Eu}^{3+}$  ions in the formation of transparent oxyfluoride glass ceramics. **J. Appl. Phys.**, v.89, n.10, p.5307-5310, 2001.

<sup>130</sup>MORTIER, M.; GOLDNER, P. ; CHÂTEAU, C. ; GENOTELLE, M. Erbium doped glass-ceramics: concentration effect on crystal structure and energy transfer between active ions. **J. Alloys Compd.**, v.323, p.245-249, 2001.

- 
- <sup>130</sup>MORTIER, M. Nucleation and anionic environment of Er<sup>3+</sup> in a germanate glass. **J. Non-Cryst. Solids**, v.318, n.1-2, p.56-62, 2003.
- <sup>130</sup>BUREAU, B.; SILLY, G.; BUZARÉ, J.Y.; EMERY, J.; LEGEIN, C.; JACOBONI, C. Investigation of fluorine octahedron connectivities in transition metal fluoride glasses by solid-state F-19 magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy. **J. Phys. Condens. Matter.**, v.9, n.31, p.6719-6736, 1997.
- <sup>130</sup>BOBE, J.M.; SENEGAS, J.; REAU, J.M.; POLAIN, M. Ionic-conductivity and F-19 NMR investigations of some series of ZrF<sub>4</sub>-based fluoride glasses containing LaF<sub>3</sub> or YF<sub>3</sub>. **J. Non-Cryst. Solids**, v.162, n.1-2, p.169-177, 1993.
- <sup>130</sup>KANERT, O.; DIECKHÖFER, J.; KÜCHLER, R. Recent progress in the area of NMR characterization of ionic transport and relaxation in glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.203, p.252-261, 1996.
- <sup>130</sup>BRINKMANN, D. NMR-studies of superionic conductors. **Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.** v.24, p.527-552, 1992.
- <sup>130</sup>LATHROP, D.; ECKERT, H. Structural models for non-oxide chalcogenide glasses - atomic distribution and local order in the system phosphorus selenium studied by P-31 dipolar NMR-spectroscopy. **J. Am. Chem. Soc.**, v.111, n.10, p.3536-3541, 1989.
- <sup>130</sup>MUSTARELLI, P.; TOMASI, C.; MAGISTRIS, A.; CUTRONI, M. Ion dynamics and devitrification in 0.75AgI-0.25Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> fast ion conducting glass: an XRD, DSC and Ag-109 NMR study. **J. Non-Cryst. Solids**, v.234, p.532-538, 1998.
- <sup>130</sup>SUGII, K.; HIROSHI, H.; MIYAZAWA, S. Crystal growth and some properties of 5PbO.3GeO<sub>2</sub> single crystals. **Mater. Res. Bull.**, v.6, n.6, p.503-507, 1971.
- <sup>130</sup>SUGII, K.; IWASAKI, H.; MIYAZAWA, S. Crystal growth and optical properties of lead germanium oxide single crystals. **J. Cryst. Growth**, v.10, n.2, p.127-131, 1971.
- <sup>130</sup>GOUJU, D.; FOURNIER, M.M.J.; KOHLMULLER, R. System GeO<sub>2</sub>-PbO. **C.R. Acad. Sc. Paris**, v.266, n.14, p.1063-1067, Serie C, 1968.
- <sup>130</sup>RIBEIRO, S.J.L.; DE SÁ, G. Eu<sup>3+</sup> and Pb<sup>2+</sup> spectroscopy in lead germanate glasses. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.5, n.2, p.77-81, 1994.
- <sup>130</sup>MICHALOWICZ, A. **Methodes et programmes d'analyse des spectres d'absorption des rayons X (EXAFS). Applications à l'étude de l'ordre et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques.** 1990. Tese (Doutorado em Física)-Université Paris Val de Marne, Paris, 1990.
- <sup>130</sup>HENDERSON, RS, VANVLECK, JH. Coupling of electron spins in rotating polyatomic molecules. **Phys. Rev.**, v.74, n.1, p.106-107, 1948.
- <sup>130</sup>GIL, V.M.S.; GERALDES, C.F.G.C. **Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações.** 2<sup>ed</sup>. Lisboa: Fundação Calouste Gubenkian, 2002.
- <sup>130</sup>ABRAGAM, A. **Principles of nuclear magnetis.** London: Oxford University, 1961.
- <sup>130</sup>SENEGAS, J.; REAU, J.M.; AOMI, H.; HAGENMULLER, P.; POULAIN, M. Ionic-conductivity and NMR investigation of quaternary glasses in the ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-ThF<sub>4</sub>-LiF system. **J. Non-Cryst. Solids**, v.85, n.3, p.315-334, 1986.

- 
- <sup>130</sup>SCHOONMAN, J.; EBERT, L.B.; HSIEH, C.H.; HUGGINS, R.A. Ionic motion in  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. **J. Appl. Phys.**, v.46, n.7, p.2873-2876, 1975.
- <sup>130</sup>KOSACKI, I.; DYNOWSKA, E. Preparation and structure of mixed Cd<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>F<sub>2</sub> crystals. **J. Crystal Growth**, v.50, n.2, p.575-577, 1980.
- <sup>130</sup>KAWAMOTO, Y.; FUJIWARA, F. Fluorine nuclear-magnetic-resonance and fluoride-ion conduction in vitreous and crystalline barium fluorozirconates, **Phys. Chem. Glasses**, v.31, n.3, p.117-121, 1990.
- <sup>130</sup>ESTALJI, S.; KUCHLER, R.; KANERT, O.; BOLTER, R.; JAIN, H.; NGAI, K.L. Nuclear-magnetic-resonance and ionic motion in fluorozirconate glasses, **J. Phys. IV**, v.2, n.C2, p.159-163, 1992.
- <sup>130</sup>BOYCE, J.B.; HUBERMAN, B.A. Superionic conductors - transitions, structures, dynamics. **Phys. Rep.**, v.51, n.4, p.189-265, 1979.
- <sup>130</sup>FRANCO, R.W.A.; TAMBELLI, C.C.; MAGON, C.J.; DONOSO, J.P.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L.; POULAIN, M. Differential scanning calorimetry, x-ray diffraction and F-19 nuclear magnetic resonance investigations of the crystallization of InF<sub>3</sub>-based glasses. **J. Chem Phys.**, v.109, n.6, p.2432-2436, 1998.
- <sup>130</sup>KUCHLER, R.; KANERT, O.; FRICKE, M.; JAIN, H.; NGAI, K.L. Study of nuclear-spin relaxation in clp glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.172, p.1373-1377, 1994.
- <sup>130</sup>AULER, T.; DONOSO, J.P.; FRARE, P.L.; MAGON, C.J.; MESSADDEQ, Y.; DELBEN, A.A.S.T. Nuclear magnetic relaxation of F-19 in fluoride glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.247, p.92-97, 1999.
- <sup>130</sup>KOSACKI, I. Physical-properties and applications of Cd<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>F<sub>2</sub> superionic crystals. **Appl. Phys. A-Mater.**, v.49, n.4, p.413-424, 1989.
- <sup>130</sup>SURAL, M.; GHOSH, A. Electric conductivity and relaxation in ZnF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub>-LiF glasses. **Solid State Ionics**, v.130, n.3-4, p.259-266, 2000.
- <sup>130</sup>REAU, J.M.; POLAIN, M. Ionic-conductivity in fluorine-containing glasses. **Mater. Chem. Phys.**, v.23, n.1-2 p.189-209, 1989.
- <sup>130</sup>SOROKIN, N.I.; FOMINYKH, M.V.; BOLTALIN, A.I.; FEDEROV, P.P.; SOBOLEV, B.P. Electrical-conductivity of ZnF<sub>2</sub>-based and PbF<sub>2</sub>-based glassy ionic conductors. **Inorg. Mater.**, v.31, n.5, p.647-651, 1995.
- <sup>130</sup>SOROKIN, N.I.; FEDOROV, P.P.; ZAKALYUKIN, R.M.; SOBOLEV, B.P.; BOLTALIN, A.I.; VAL'KOVSKII, M.D. Electrical conductivity of PbF<sub>2</sub>- and InF<sub>3</sub>-based fluoride glasses. **Inorg. Mater.**, v.35, n.1, p.72-77, 1999.
- <sup>130</sup>WANG, Y.; OSAKA, A.; MIURA, Y. Anionic conduction in lead oxyfluoride glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.112, n.1-3, p.323-327, 1989.
- <sup>130</sup>GOPALAKRISHNAN, R.; CHOWDARI, B.V.R.; TAN, K.L. Properties and structure of Pb-Ge-O-F glasses. **Solid State Ionics**, v.51, n.3-4 p.203-208, 1992.
- <sup>130</sup>ANGELL, C.A. Dynamic processes in ionic glasses. **Chem. Rev.**, v.90, n.3, p.523-542, 1990.
- <sup>130</sup>MALUGANI, J.P.; MERCIER, R.; TACHEZ, M. Correlation between structural and electrical-properties in (1-x) AgPO<sub>3</sub>.xMX<sub>2</sub> glasses (M = Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> X = F, Br, Cl) from raman-spectroscopy and ionic-conductivity measurements. **Solid State Ionics**, v.21, n.2, p.131-138, 1986.

- 
- <sup>130</sup>MANGION, M.B.M.; JOHARI, G.P. The dielectric behavior and conduction of AgI-AgPO<sub>3</sub> glasses of various compositions. **Phys. Chem. Glasses**, v.29, n.6, p.225-234, 1988.
- <sup>130</sup>GLASS, A.M.; NASSAU, K. Lithium ion conduction in rapidly quenched Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Li<sub>2</sub>O-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. **J. Appl. Phys.**, v.51, n.7, p.3756-3761, 1980.
- <sup>130</sup>MAASS, P.; BUNDE, A.; INGRAM, M.D. Ion-transport anomalies in glasses. **Phys. Rev. Lett.**, v.68, n.20, p.3064-3067, 1992.
- <sup>130</sup>CARINI, G.; CUTRONI, M.; FONTANA, A.; MARIOTTO, G.; ROCCA, F. Inelastic light-scattering in superionic glasses (AgI)<sub>x</sub>(Ag<sub>2</sub>O.Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>. **Phys. Rev. B**, v.29, n.6, p.3567-3572, 1984.
- <sup>130</sup>MINAMI, T. Fast ion conducting glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.73, n.1-3, p.273-284, 1985.
- <sup>130</sup>GREAVES, G.N. Exafs and the structure of glass. **J. Non-Cryst. Solids**, v.71, n.1-3, p.203-217, 1985.
- <sup>130</sup>ELLIOT, S.R.; OWENS, A.P. The diffusion-controlled relaxation model for ionic transport in glasses. **Philos. Mag. B**, v.60, n.6, p.777-792, 1989.
- <sup>130</sup>FONTANA, A.; ROCCA, F.; FONTANA, M.P. Direct experimental-determination of the crossover frequency between phonon and fracton regimes and its scaling behavior in superionic silver borate glasses. **Phys. Rev. Lett.**, v.58, n.5, p.503-506, 1987.
- <sup>130</sup>ROUSSELOT, C.; MALUGANI, J.P.; MERCIER, R.; TACHEZ, M.; CHIEUX, P.; PAPPIN, A.J.; INGRAM, M.D. The origins of neutron-scattering prepeaks and conductivity enhancement in AgI-containing glasses. **Solid State Ionics**, v.78, n.3-4, p.211-221, 1995.
- <sup>130</sup>INGRAM, M.D. Ionic-conductivity and glass structure. **Philos. Mag. B**, v.60, n.6, p.729-740, 1989.
- <sup>130</sup>SHELBY, J.E. Properties of lead fluorosilicate glasses. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.68, n.10, p.551-554, 1985.
- <sup>130</sup>WANG, Y.H.; KOBAYASHI, M.; OSAKA, A.; MIURA, Y.; TAKAHASHI, K. Anionic conduction in lead halosilicate glasses. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.71, n.10, p.864-868, 1988.
- <sup>130</sup>COON, J.; SHELBY, J.E. Properties and structure of lead halosilicate glasses. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.73, n.2, p.379-382, 1990.
- <sup>130</sup>GOLDAMMER, S.; RUNGE, A. New fluoride-conducting glass-ceramics in the system SiO<sub>2</sub>-PbO-PbF<sub>2</sub>. **Solid State Ionics**, v.70, p.380-384, 1994.
- <sup>130</sup>PRONKIN, A.A.; KOGAN, V.E.; SOKOLOV, I.A.; TARLAKOV, Y.P. Electrical-properties and structure of fluorine-containing lead silicate-glasses. **Glass Phys. Chem.**, v.21, n.5, p.357-363, 1995.
- <sup>130</sup>EL-DAMRAWI, G.; HASSAN, A.K.; DOWEIDAR, H. **Phys. B**, v.291, p.34-40, 2000.
- <sup>130</sup>MIKHNEVICH, V.V.; SYRTOV, S.R.; SHUT, V.N. Electrophysical properties of glass-ceramic lead germanate. **Inorg. Mater.**, v.26, n.12, p.2244-22246, 1990.
- <sup>130</sup>KOSACKI, I.; HIBNER, K.; LITVINCHUK, A.P.; VALAKH, M.Y. Lattice-dynamics and ionic-conductivity of pbf<sub>2</sub>-6-percent lif superionic crystals. **Phys. Stat. Sol. B**, v.134, n.2, p.495-501, 1986.

---

## CAPÍTULO 4

-EMISSÃO EM 1,47  $\mu\text{m}$  EM VIDROS DOPADOS  
COM  $\text{Tm}^{3+}$  E  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Ho}^{3+}$

---

## 4.1- INTRODUÇÃO

Materiais contendo íons terras-raras têm atraído muita atenção devido suas potenciais aplicações em dispositivos ópticos assim como fibras ópticas, amplificadores ópticos, sensores e lasers<sup>130, 130, 130, 130</sup>. Muitos estudos<sup>130, 130, 130, 130, 130, 130</sup> têm se concentrado na banda-S de amplificação óptica localizada entre 1,45-1,48  $\mu\text{m}$ , em vidros contendo íons  $\text{Tm}^{3+}$ .

O diagrama de níveis de energia dos íons  $\text{Tm}^{3+}$  está apresentado na Figura 1. A amplificação em 1,47  $\mu\text{m}$  do  $\text{Tm}^{3+}$  é baseada na transição do nível  $^3\text{H}_4$  para o  $^3\text{F}_4$ . Contudo, a amplificação da banda em 1,47  $\mu\text{m}$  é limitada devido a alguns fatores:

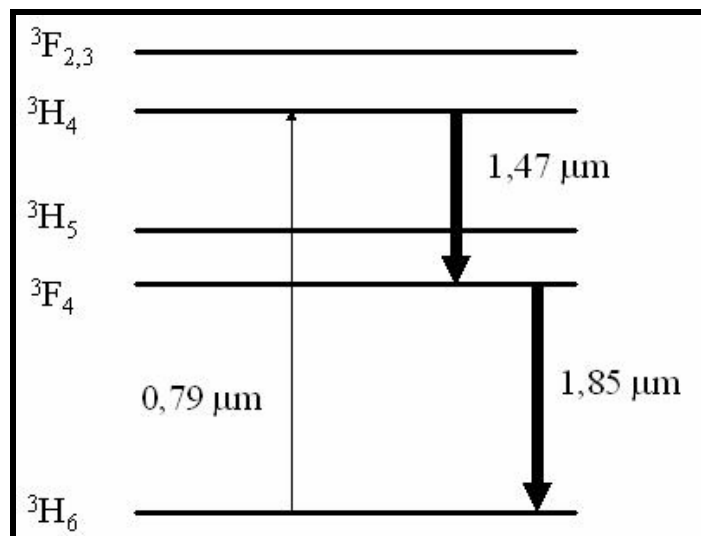
(a) a diferença de energia entre o nível  $^3\text{H}_4$  e o nível intermediário  $^3\text{H}_5$  é de  $4300 \text{ cm}^{-1}$  (2,3  $\mu\text{m}$ ), e assim, uma matriz vítrea de baixa energia dos modos vibracionais é necessária para que não haja perdas não-radiativas e obter uma alta eficiência quântica para a emissão.

(b) é difícil que haja uma inversão de população entre o nível inicial ( $^3\text{H}_4$ ) e o nível final ( $^3\text{F}_4$ ), pois o tempo de vida deste último é superior.

(c) A emissão em 1,47  $\mu\text{m}$  é facilmente diminuída pelo fenômeno de relaxação cruzada:  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  e  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ .

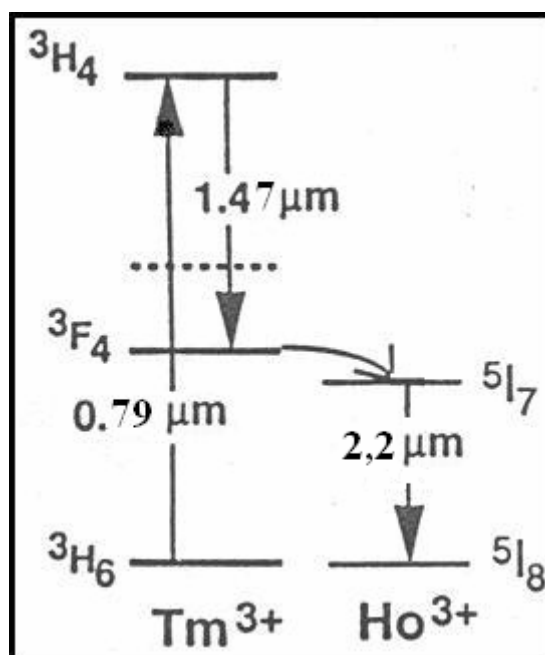
(d) A razão de ramificação, que está intimamente ligada com a probabilidade de emissão, da transição  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  é geralmente de 8-9% para a maioria das matrizes vítreas. Por outro lado, a razão de ramificação para a transição  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  é de aproximadamente 90%.

Portanto, desde que a inversão de população entre os níveis  $^3\text{H}_4$  e  $^3\text{F}_4$  é difícil, a despopulação do nível  $^3\text{F}_4$  deve ocorrer para se obter um maior ganho na emissão em 1,47  $\mu\text{m}$ . Uma das soluções propostas para que ocorra a despopulação do nível  $^3\text{F}_4$  é a utilização de íons receptores, como o íon  $\text{Ho}^{3+}$ . Com a dopagem do material com  $\text{Ho}^{3+}$ , ocorre a transferência de energia do nível  $^3\text{F}_4$ , do  $\text{Tm}^{3+}$ , para o nível  $^5\text{I}_7$ , do  $\text{Ho}^{3+}$ , promovendo assim a despopulação necessária. Esta transferência de energia ocorre devido a proximidade de energia entre o nível  $^3\text{F}_4$  e  $^5\text{I}_7$ .



**Figura 1-** Diagrama de níveis de energia para o íon  $Tm^{3+}$

A Figura 2 mostra esquematicamente o processo de transferência de energia do nível  ${}^3F_4$  do  $Tm^{3+}$  para o nível  ${}^5I_7$  do  $Ho^{3+}$ .



**Figura 2-** Esquema de amplificação da emissão em  $1,47 \mu m$ , para o íon  $Tm^{3+}$ , utilizando a transferência de energia para o íon  $Ho^{3+}$ .

Vidros de composição  $70PbGeO_3-15PbF_2-15CdF_2$  (em mol%) dopados com  $Tm^{3+}$  (0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 em mol%) e codopados com  $0,2Tm^{3+}-xHo^{3+}$  ( $x=0,1; 0,5; 1,0$  e  $1,5$  em

---

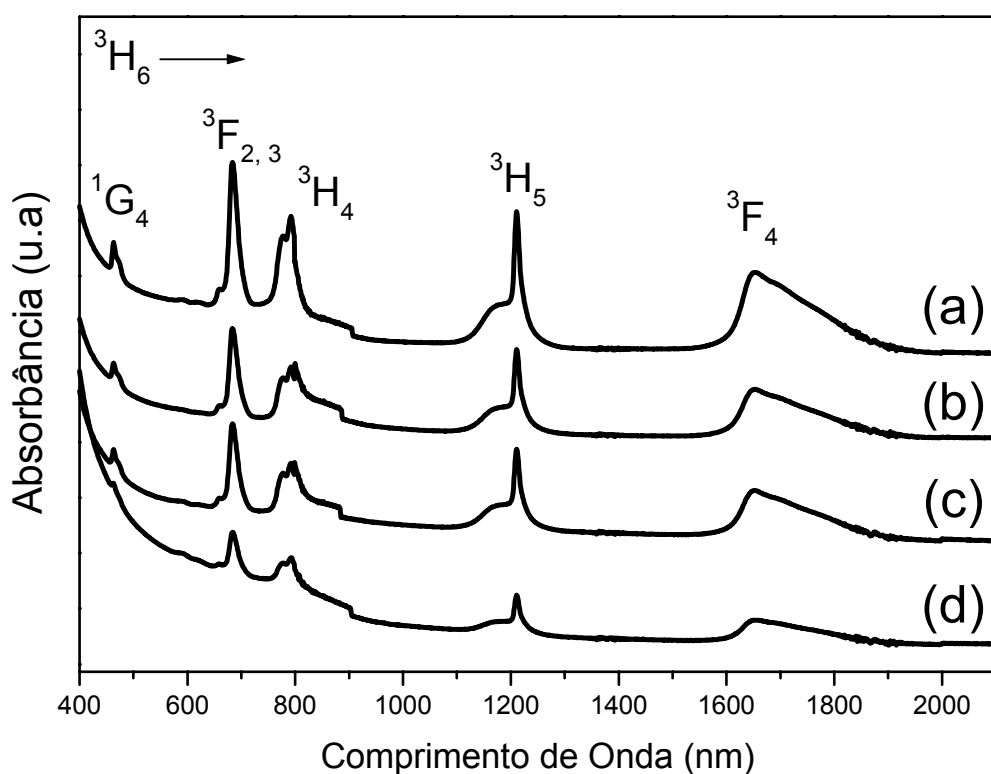
mol%) foram preparados como descrito no Capítulo 2. As amostras foram cortadas e polidas em dimensões de 20x10x5 mm e apresentaram boa qualidade óptica. Os difratogramas apresentaram o halo amorfo característico de material cristalino.

Os espectros de absorção foram obtidos utilizando um espectrômetro Cary-500 operando na região de 300 a 2000 nm. A intensidade das bandas foi avaliada com base na análise de Judd-Ofelt. Assim os parâmetros de intensidade  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda=2, 4$  e  $6$ ) foram obtidos e foram depois utilizados para os cálculos de probabilidades de emissão espontânea,  $A$  e as razões de ramificação,  $\beta$  a partir do nível  $^3H_4$ .

Os espectros de emissão foram obtidos utilizando-se um laser Ti-safira operando a 800 nm com potencia de 110 mW e um monocromador (Spex Minimate) de 1300 a 1800 nm a temperatura ambiente. Um fotodiodo de InGaAs foi utilizado como detector. Para as medidas dos tempos de vida o laser de diodo foi modulado eletricamente para se obter pulsos curtos.

#### **4.2- AMOSTRAS DOPADAS COM $Tm^{3+}$**

Os espectros de absorção dos vidros fluorogermanato dopados com íons  $Tm^{3+}$  estão apresentados na Figura 3 onde as bandas de absorção são atribuídas às transições do nível fundamental ( $^3H_6$ ) para os estados excitados. A banda de absorção correspondente à transição  $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$  não pode ser observada nos espectros, pois a diferença de energia da matriz vítrea é maior que a energia de transição entre os dois níveis. Observa-se também que a intensidade de absorção diminui para menores concentrações de íons  $Tm^{3+}$  mas a posição das transições não sofre variações. Utilizando as bandas de absorção foi calculada a força de oscilador e assim determinados os parâmetros de intensidade  $\Omega_\lambda$ .

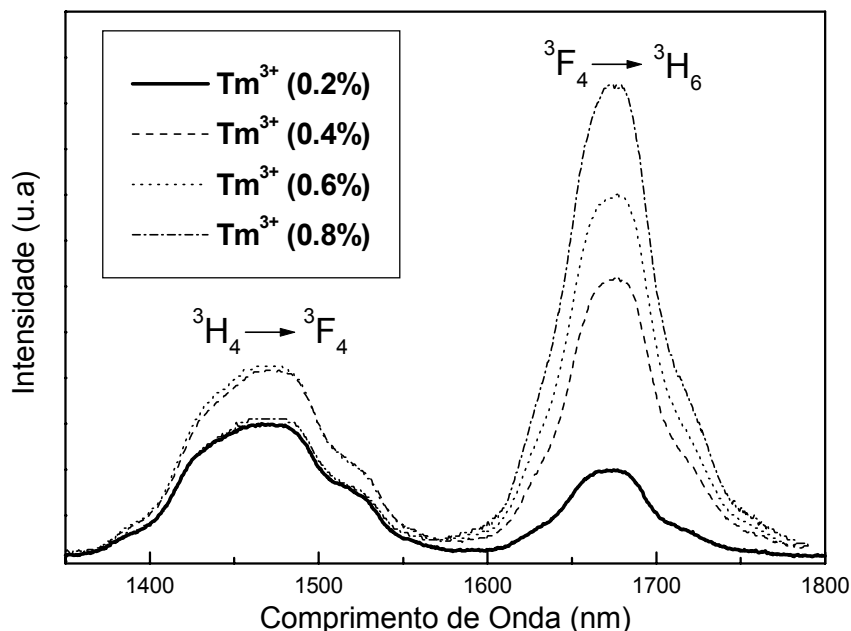


**Figura 3-** Espectros de Absorção dos vidros fluorogermanatos dopados com diferentes concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$  (em mol%): (a) 0,8; (b) 0,6; (c) 0,4 e (d) 0,2.

A Figura 4 mostra o espectro de emissão dos vidros fluorogermanatos dopados com diferentes concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$  excitados a 800 nm (transição  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ) a 300K. As bandas de emissão localizadas a 1,47 e 1,7  $\mu\text{m}$  estão relacionadas às transições  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  e  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ , respectivamente. Aqui vale ressaltar que a emissão com máximo em 1,7  $\mu\text{m}$  na verdade ocorre na região de 1,8  $\mu\text{m}$ , isto ocorre devido a limitação do detector. A primeira observação importante diz respeito a largura a meia altura da banda referente a transição  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ . Na aplicação prática em amplificação esta largura vai determinar o número de "canais de telecomunicação" possível de ser explorado. O valor de cerca de 100 nm é bastante animador nesse sentido uma vez que para os sistemas conhecidos da literatura esta largura é da ordem de 90 nm.

Como já demonstrado na literatura<sup>7</sup> para outros sistemas vítreos com o aumento da concentração de  $\text{Tm}^{3+}$  há uma inversão de intensidades relativas referentes às transições  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  e  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ . A razão para isto é a existência de um processo de relaxação cruzada

(“cross-relaxation”) ocorrendo entre  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  e  ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ . Este processo resulta em 2 íons excitados para o nível  ${}^3\text{F}_4$  utilizando-se da população do nível  ${}^3\text{H}_4$ .

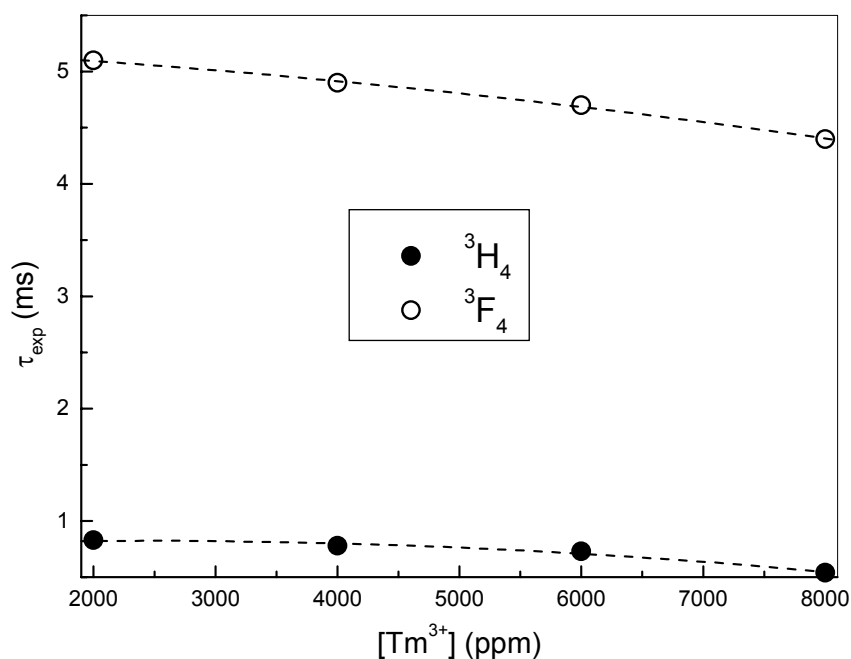


**Figura 4-** Espectros de emissão dos vidros fluorogermanatos dopados com diferentes concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$  (em mol%): 0,8; 0,6; 0,4 e 0,2.

Na Tabela I e na Figura 5 estão apresentados os valores de tempos de vida experimentais ( $\tau_{\text{exp}}$ ) dos níveis  ${}^3\text{H}_4$  e  ${}^3\text{F}_4$  nos vidros  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$  em função das diferentes concentrações de íons  $\text{Tm}^{3+}$ . É possível observar que quando a concentração de íons  $\text{Tm}^{3+}$  aumenta ocorre uma redução nos tempos de vida dos níveis  ${}^3\text{H}_4$  e  ${}^3\text{F}_4$ , devido à relaxação cruzada.

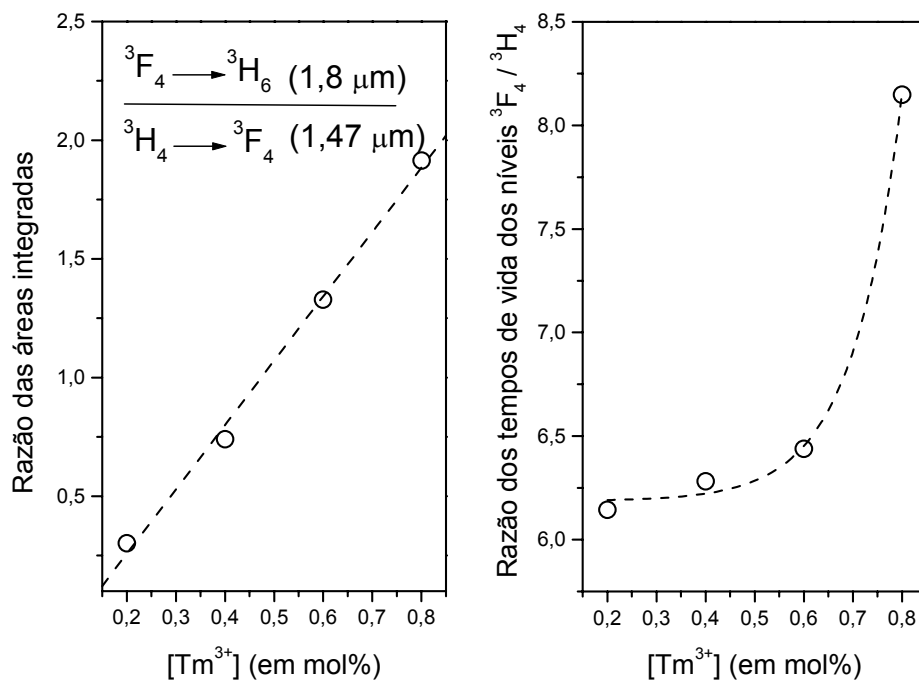
**Tabela I-** Tempos de vida experimentais ( $\tau_{\text{exp}}$ ) dos níveis  ${}^3\text{H}_4$  e  ${}^3\text{F}_4$  nos vidros  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$  com diferentes concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$ .

$[\text{Tm}^{3+}]$ (in mol%)	$\tau_{\text{exp}}$ ( $\mu\text{s}$ )	
	${}^3\text{H}_4$	${}^3\text{F}_4$
0,2	830	5100
0,4	780	4900
0,6	730	4700
0,8	540	4400



**Figura 5-** Variação dos tempos de vida experimentais ( $\tau_{\text{exp}}$ ) dos níveis  ${}^3\text{H}_4$  e  ${}^3\text{F}_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$  em função da concentração de  $\text{Tm}^{3+}$  nos vidros fluorogermanatos.

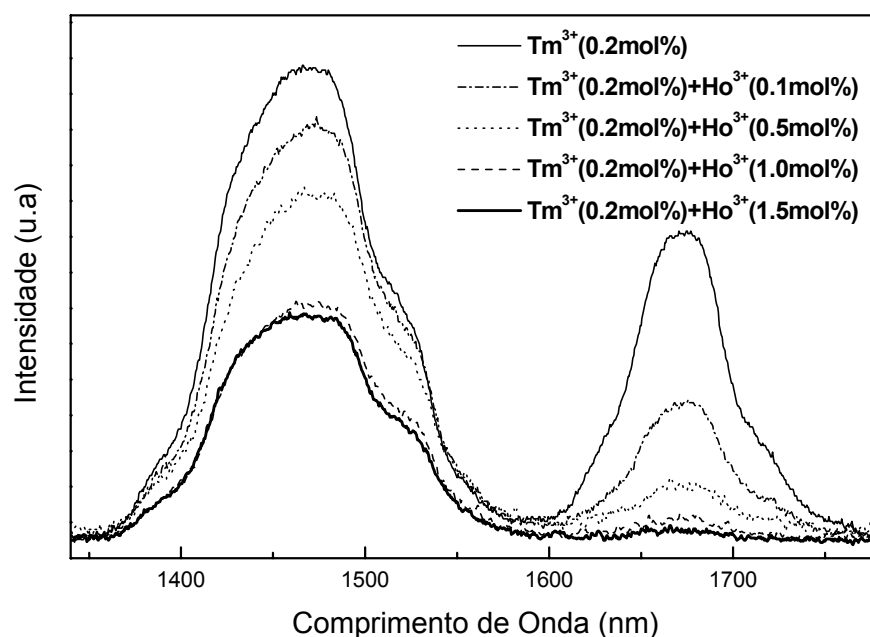
Na Figura 6 estão apresentadas as dependências das razões de tempos de vida dos níveis  ${}^3\text{F}_4/{}^3\text{H}_4$  e das áreas integradas ( $1,8 \mu\text{m}/1,47 \mu\text{m}$ ) dos espectros de emissão, em função da concentração de íons  $\text{Tm}^{3+}$ . Ambas as razões aumentam drasticamente com o aumento de íon  $\text{Tm}^{3+}$ , o que está de acordo com o estudo realizado em vidros teluritos<sup>7</sup>. Este comportamento não favorece a inversão de população entre os níveis  ${}^3\text{H}_4$  e  ${}^3\text{F}_4$ . Este fenômeno indica a necessidade de se utilizar baixas concentrações de íon  $\text{Tm}^{3+}$  com a finalidade de diminuir o efeito de “cross-relaxation”.



**Figura 6-** Razão das áreas integradas das emissões 1,4 $\mu\text{m}$ /1,8 $\mu\text{m}$  e dos tempos de vida dos níveis  ${}^3F_4/{}^3H_4$  nos vidros  $(100-x)[70\text{PbGeO}_3-15\text{PbF}_2-15\text{CdF}_2]-x\text{Tm}^{3+}$  ( $x=0,2; 0,4; 0,6$  e  $0,8$ ).

#### 4.3- AMOSTRAS CO-DOPADAS COM $0,2\text{Tm}^{3+}-x\text{Ho}^{3+}$ ( $x=0; 0,1; 0,5; 1,0$ e $1,5$ em mol%)

A Figura 7 apresenta os espectros de emissão das amostras dopadas com  $0,2\text{Tm}^{3+}-x\text{Ho}^{3+}$  ( $x=0; 0,1; 0,5; 1,0$  e  $1,5$  em mol%) excitadas em 800 nm a 300K. Observa-se que a emissão localizada em 1,7  $\mu\text{m}$ , relacionada à transição  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  diminui drasticamente quando a concentração de íons  $\text{Ho}^{3+}$  aumenta. Este efeito ocorre devido a transferência de energia do nível  ${}^3F_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$  para o nível  ${}^5I_7$  do  $\text{Ho}^{3+}$ .

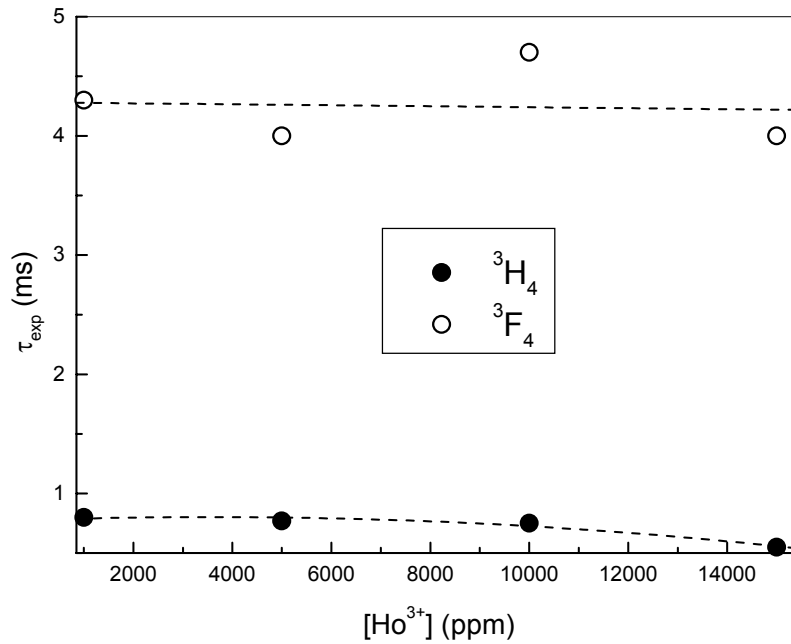


**Figura 7-** Espectros de Emissão do  $Tm^{3+}$  nos vidros fluorogermanatos dopados com diferentes concentrações de íons  $Ho^{3+}$  (em mol%): 0,1; 0,5; 1,0 e 1,5.

Na Tabela II e Figura 8 estão apresentados os tempos de vida experimentais ( $\tau_{exp}$ ) dos níveis  $^3H_4$  e  $^3F_4$  do  $Tm^{3+}$  em vidros  $PbGeO_3-PbF_2-CdF_2$  codopados com  $0,2Tm^{3+}-xHo^{3+}$  ( $x=0; 0,1; 0,5; 1,0$  e  $1,5$  em mol%). Pela Figura 8 é evidente que com o aumento da concentração de  $Ho^{3+}$  o tempo de vida do nível  $^3F_4$ , que para a amostra dopada com  $0,2Tm^{3+}$  (em mol%) é de  $5100 \mu s$ , diminui para  $4000 \mu s$ . A transferência de energia entre o nível  $^3F_4$  do  $Tm^{3+}$  para o nível  $^7I_5$  do  $Ho^{3+}$  pode explicar esta observação. Observa-se também que, o tempo de vida do nível  $^3H_4$  do  $Tm^{3+}$  diminui com a concentração de  $Ho^{3+}$ .

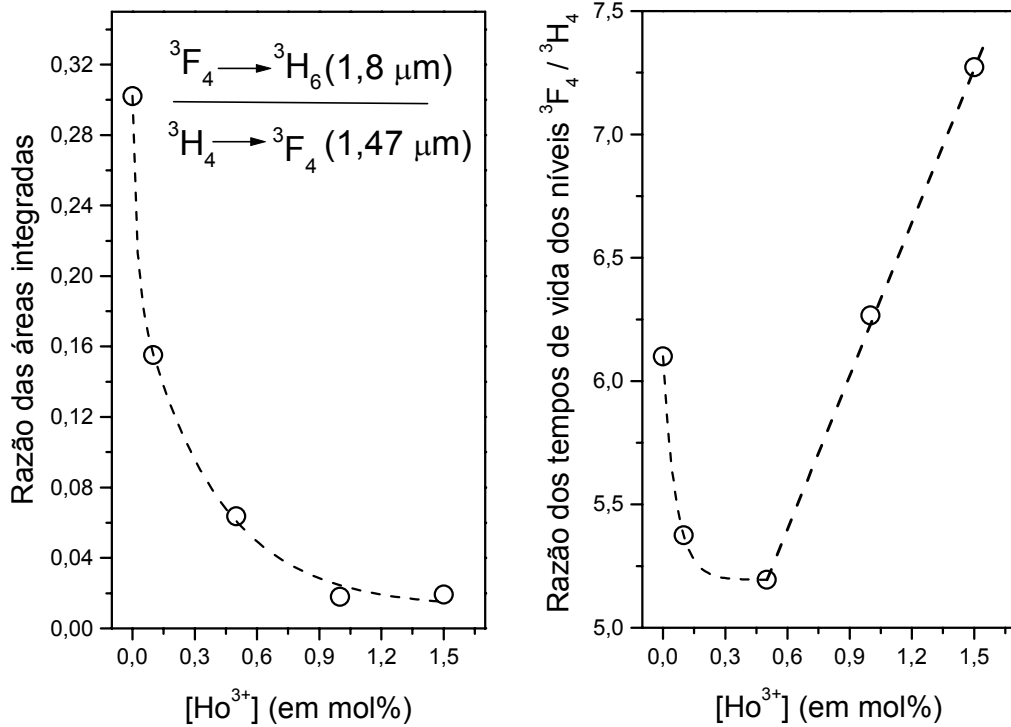
**Tabela II-** Tempos de vida experimentais ( $\tau_{exp}$ ) dos níveis  $^3H_4$  e  $^3F_4$  nos vidros  $PbGeO_3-PbF_2-CdF_2$  com diferentes concentrações de  $Ho^{3+}$ .

[ $Ho^{3+}$ ] (in mol%)	$\tau_{exp}$ ( $\mu s$ )	
	$^3H_4$	$^3F_4$
0,0	830	5100
0,1	800	4300
0,5	770	4000
1,0	750	4700
1,5	550	4000



**Figura 8-** Variação dos tempos de vida experimentais ( $\tau_{\text{exp}}$ ) dos níveis  ${}^3\text{H}_4$  e  ${}^3\text{F}_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$  em função da concentração de  $\text{Ho}^{3+}$  nos vidros fluorogermanatos.

A Figura 9 mostra a dependência das razões de tempos de vida dos níveis  ${}^3\text{F}_4/{}^3\text{H}_4$  e das áreas integradas ( $1,8 \mu\text{m}/1,47 \mu\text{m}$ ) dos espectros de emissão, em função da concentração de íons  $\text{Ho}^{3+}$ . Em contraste com as amostras dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$  (Figura 6), quando a concentração de  $\text{Ho}^{3+}$  aumenta a razão das áreas integradas relacionadas às emissões em  $1,7$  e  $1,47 \mu\text{m}$  diminui drasticamente. Por outro lado, a razão dos tempos de vida dos níveis  ${}^3\text{F}_4$  e  ${}^3\text{H}_4$  diminui com o aumento da concentração de íons  $\text{Ho}^{3+}$  até  $0,5\%$  em mol e depois aumenta linearmente com a concentração, devido a uma possível retro-transferência de energia para os íons  $\text{Tm}^{3+}$ . Como foi apontado anteriormente, estes comportamentos estão relacionados a transferência de energia entre o nível  ${}^3\text{F}_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$  para o nível  ${}^7\text{I}_5$  do  $\text{Ho}^{3+}$ . Um ponto importante a ser ressaltado é a existência de uma concentração mínima de íons  $\text{Ho}^{3+}$  para que a transferência de energia seja efetiva no processo de inversão de população dos níveis  ${}^3\text{F}_4$  e  ${}^3\text{H}_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$  e que a emissão em  $1,47 \mu\text{m}$  seja amplificada com maior eficiência.



**Figure 9-** Razão das áreas integradas das emissões 1,4μm/1,8μm e dos tempos de vida dos níveis <sup>3</sup>F<sub>4</sub>/<sup>3</sup>H<sub>4</sub> nos vidros (100-x)[70PbGeO<sub>3</sub>-15PbF<sub>2</sub>-15CdF<sub>2</sub>]-0,2Tm<sup>3+</sup>-xHo<sup>3+</sup> (x= 0; 0,1; 0,5; 1,0 e 1,5 em mol%)

#### 4.4- ANÁLISE DE JUDD-OFELT E DOS PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS

Na teoria dos íons terras-raras livres as transições 4f-4f são proibidas, pois os estados eletrônicos possuem a mesma paridade (Regra de Laporte), mas a influência do campo cristalino, em quaisquer meios, sobre o íon terra-rara permite que essas transições ocorram. Se o sítio onde o íon se encontra não possui centro de inversão as transições 4f-4f passam a ser permitidas. Diz-se que elas ocorrem por um mecanismo de dipolo elétrico induzido. Transições de dipolo magnético que são permitidas entre estados de mesma paridade na verdade apresentam baixa intensidade<sup>130, 130, 130</sup>.

A intensidade de uma banda de absorção pode ser determinada pela força de dipolo ou força de oscilador, P, que é determinada pela relação<sup>130</sup>:

$$P = \frac{2303.m.c^2}{N.\pi.e^2} \int \epsilon_i(\sigma)d(\sigma) = 4,32 \times 10^{-9} xA \quad (1)$$

onde  $m$  é a massa do elétron,  $c$  a velocidade da luz,  $N$  o número de Avogadro,  $e$  é a carga do elétron e  $A$  é a área da banda de absorção associada a transição considerada.

De acordo com a teoria de Judd-Ofelt<sup>130, 130</sup> a expressão para a força de oscilador de transições ocorrendo entre dois estados  $|J\rangle$  e  $|J'\rangle$  é dada por:

$$P = \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot c \cdot \sigma}{3h(2J + 1)} \cdot \chi_a \cdot \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle f^N \Psi' J' \| U^\lambda \| f^N \Psi J \rangle^2 \quad (2)$$

onde  $m$  é a massa do elétron,  $c$  a velocidade da luz,  $h$  a constante de Planck,  $\chi$  o fator de correção de campo ( $\chi = (n^2 + 2)^2 / 9n$ , com  $n$  sendo o índice de refração),  $\sigma$  o número de onda para a transição,  $(2J+1)$  a degenerescência do estado  $|J\rangle$ ,  $\langle \| U^\lambda \| \rangle$  os elementos de matriz reduzida e  $\Omega_\lambda$  os parâmetros de intensidade já definidos anteriormente.

A expressão de Judd vem sendo utilizada com sucesso nestas três décadas. Os parâmetros  $\Omega_\lambda$  são obtidos a partir de dados de absorção do estado fundamental e podem ser utilizados posteriormente para o cálculo de absorção a partir de estados excitados ou probabilidade de emissão radiativa.

Utilizando os valores de força de oscilador ( $P_{\text{teórico}}$ ) obtidos pela equação (1) e a expressão de  $P_{\text{exp}}$  mostrada na equação (2), os parâmetros  $\Omega_\lambda$  podem ser determinados.

O método dos quadrados mínimos "padrão" minimiza o erro dos cálculos

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i (f_i^{\text{exp}} - f_i^{\text{calc}})^2}{M - 3}} \quad (3)$$

onde RMS vem do inglês "Root Mean Square" e  $M$  é o número de transições consideradas.

Os parâmetros  $\Omega_\lambda$  são utilizados para calcular algumas propriedades radiativas dos íons terras-raras. A probabilidade de emissão radiativa espontânea entre os níveis J e J' é dado por:

$$A_{JJ'} = \frac{64 \cdot \pi^4 \cdot \sigma^3}{3h(2J+1)} \cdot \chi_e \cdot S_{ed} \quad (4)$$

onde  $\chi_e = n(n^2+2)^2/9$  é a correção de campo para a emissão em um meio isotrópico de índice de refração n.  $S_{ed}$  é a força de linha de dipolo definida como:

$$S_{ed} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left\langle f^N(\alpha SL)J \left\| \hat{U}^\lambda \right\| f^N(\alpha SL)J \right\rangle^2 \quad (5)$$

$A_{JJ'}$  está relacionado ao tempo de vida radiativo  $\tau_R$  de um estado excitado pela equação:

$$\tau_R = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}} \quad (6)$$

e a razão de ramificação  $\beta_{JJ'}$ , corresponde a emissão de um estado excitado J para um estado J' é dada por:

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum_{J'} A_{JJ'}} \quad (7)$$

As forças de oscilador teórica e experimental e os parâmetros de intensidade  $\Omega_\lambda$  do vidro dopado com 0,8%Tm<sup>3+</sup> (em mol%) estão apresentados na Tabela II. Os valores apresentados na Tabela III foram utilizados para calcular os parâmetros espectroscópicos dos vidros.

**Tabela III-**Forças de Oscilador Experimental e Teórica ( $P_{\text{exp}}$  e  $P_{\text{theo}}$ ) e os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt  $\Omega_\lambda$  para a amostra vítrea dopada com  $0,8\text{Tm}^{3+}$  (em mol%)

Transições	Energia ( $\text{cm}^{-1}$ )	$P_{\text{exp}}$	$P_{\text{theo}}$
${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$	5904	$1,81 \times 10^{-6}$	$1,93 \times 10^{-6}$
${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$	8239	$1,67 \times 10^{-6}$	$1.37 \times 10^{-6}$
${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$	12608	$2.06 \times 10^{-6}$	$2.02 \times 10^{-6}$
${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_{2,3}$	14576	$2.74 \times 10^{-6}$	$2.77 \times 10^{-6}$
$\Omega_2 = 5,48 \times 10^{-20}$			
$\Omega_4 = 4,58 \times 10^{-20}$			
$\Omega_6 = 8,71 \times 10^{-20}$		$\text{RMS} = 1,8638 \times 10^{-7}$	

A Tabela IV apresenta os valores de energia das transições possíveis para o nível  ${}^3\text{F}_4$  e  ${}^3\text{H}_4$  do vidro fluorogermanato dopado com  $0,8\text{Tm}^{3+}$  (em mol%). Os parâmetros  $A_{JJ'}$ ,  $\tau_R$  e  $\beta_{JJ'}$  foram calculados utilizando as equações (4), (6) e (7), respectivamente.

**Tabela IV-** Valores do “gap” energético ( $\Delta E$ ), as probabilidades de transição ( $A_{JJ'}$ ), as razões de ramificação ( $\beta_{JJ'}$ ) e o tempo de vida radiativo ( $\tau_R$ ) das possíveis transições dos níveis  ${}^3\text{F}_4$  e  ${}^3\text{H}_4$  da amostra vítrea dopada com  $0,8\text{Tm}^{3+}$  (em mol%).

Transições	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$A_{JJ'}$	$\beta_{JJ'}$	$\tau_R$ ( $\mu\text{s}$ )	
${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	6105	215,05	1	4650	
${}^3\text{H}_4 \rightarrow$	${}^3\text{H}_5$	4339	45,20	0.035	586
	${}^3\text{F}_4$	6854	178,16	0.14	
	${}^3\text{H}_6$	12438	1064,68	0.83	

Na Tabela V estão apresentados os valores de tempo de vida experimental ( $\tau_{\text{exp}}$ ), teórico ( $\tau_R$ ) do nível emissor e eficiência quântica de emissão ( $\eta = \tau_{\text{exp}}/\tau_R$ ) para as transições  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  e  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  de um vidro dopado com  $\text{Tm}^{3+}$ .

**Tabela V-** Tempo de vida experimental ( $\tau_{\text{exp}}$ ), teórico ( $\tau_R$ ) do nível emissor e eficiência quântica de emissão para as transições  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  e  ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  de um vidro dopado com  $0,8\text{Tm}^{3+}$  (em mol%)

Transição	$\tau_{\text{exp}}$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_R$ ( $\mu\text{s}$ )	$\eta$ (%)
${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$	540	586	92
${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$	4400	4650	95

A razão de ramificação ( $\beta$ ) para a transição  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  ( $0,8 \mu\text{m}$ ) é aproximadamente 6 vezes maior que para a transição  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$  ( $1,47 \mu\text{m}$ ) para os vidros fluorogermanatos estudados aqui. O tempo de vida teórico ( $\tau_R$ ) para o nível  ${}^3\text{H}_4$  é de  $586 \mu\text{s}$  enquanto o tempo

---

de vida experimental ( $\tau_{\text{exp}}$ ) é de 540  $\mu\text{s}$ . Isto indica que a eficiência quântica ( $\eta$ ) do nível  $^3\text{H}_4$  é de 92% nos vidros fluorogermanatos, que é comparável aos obtidos em vidros fluoretos a base de  $\text{ZrF}_4$  ( $\sim 100\%$ )<sup>130</sup>. Por outro lado, o nível  $^3\text{F}_4$  possui um  $\tau_{\text{R}}$  de 4650 $\mu\text{s}$  e um  $\tau_{\text{exp}}$  de 4400 $\mu\text{s}$ , conseqüentemente uma  $\eta$  igual a 95%. Estes resultados indicam que mesmo que a eficiência quântica do nível  $^3\text{H}_4$  seja alta nos vidros fluorogermantos, sugerindo uma boa emissão em 1,4 $\mu\text{m}$  a eficiência quântica do nível  $^3\text{F}_4$  ainda é superior e por isso a emissão em 1,8 $\mu\text{m}$  se sobressai em relação à em 1,4. Isto suporta a necessidade de se utilizar vidros com baixas concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$  ou a utilização da codopagem com íons  $\text{Ho}^{3+}$ , como descrito anteriormente.

#### 4.5- CONCLUSÃO

Devido ao possível processo de relaxação cruzada em amostras contendo altas concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$ , vidros contendo baixas concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$  são necessárias para que ocorra a inversão de população entre os níveis  $^3\text{F}_4$  e  $^3\text{H}_4$ . A codopagem de íons  $\text{Ho}^{3+}$  mostrou-se eficiente no que tange o processo de transferência de energia entre o nível  $^3\text{F}_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$  e do  $^5\text{I}_7$  do  $\text{Ho}^{3+}$  e conseqüentemente no processo de inversão de população, aumentando a eficiência da emissão em 1,47 $\mu\text{m}$ . No entanto, pela Figura 9 conclui-se que há uma concentração ótima para que esse processo ocorra. No caso dos vidros estudados aqui a concentração é de 0,2 $\text{Tm}^{3+}$ -0,5 $\text{Ho}^{3+}$  (em mol%).

Os cálculos teóricos mostraram que a eficiência quântica das emissões envolvendo o nível  $^3\text{H}_4$  é da ordem de 90%, semelhantes ao encontrado em vidros a base de  $\text{ZrF}_4$ , no entanto a eficiência das emissões envolvendo o nível  $^3\text{F}_4$  é maior ainda. Este resultado comprova a necessidade de se utilizar um íon, como o  $\text{Ho}^{3+}$ , com o objetivo de diminuir esta eficiência.

#### 4.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- <sup>130</sup>BLOEMBERGEN, N. Solid state infrared quantum counters. **Phys. Rev. Lett.**, v.2, n.3, p.84-85, 1959.
- <sup>130</sup>BALL, G.A.; MOREY, W.W. Continuously tunable single-mode erbium fiber laser. **Opt. Lett.**, v.17, n.6, p.420-422, 1992.
- <sup>130</sup>HIRAO, K. Photonics glass for PHB holographic memory. **J. Non-Cryst. Solids**, v.196, p.16-25, 1996.
- <sup>130</sup>NOGAMI, M.; ABE, Y. Spectral hole burning and excited electrons in Sm<sup>2+</sup>-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses. **Phys. Rev. B**, v.56, n.1, p.182-186, 1997.
- <sup>130</sup>NAFTALY, M.; SHEN, S.; JHA, A. Tm<sup>3+</sup>-doped tellurite glass for a broadband amplifier at 1.47 μm. **Appl. Opt.**, v.39, n.27, p.4979-4984, 2000.
- <sup>130</sup>TANABE, S.; FENG, X.; HANADA, T. Improved emission of Tm<sup>3+</sup>-doped glass for a 1.4 μm amplifier by radiative energy transfer between Tm<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup>. **Opt. Lett.**, v.25, n.11, 817-819, 2000.
- <sup>130</sup>WANG, J.S.; SNITZER, E.; VOGEL, E.M.; SIEGEL, G.H. 1.47, 1.88 and 2.8 μm emissions of Tm<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup>-Ho<sup>3+</sup>-codoped tellurite glasses **J. Lum.** v.60&61, p.145-149, 1994.
- <sup>130</sup>TANABE, S.; FENG, X.; HANADA, T. Improved emission of Tm<sup>3+</sup>-doped glass for a 1.4 μm amplifier by radiative energy transfer between Tm<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> **Optics Letters** v.25, n.11, p.817-819, 2000.
- <sup>130</sup>HAYASHI, H.; TANABE, S.; HANADA, T. 1.4 μm band emission properties of Tm<sup>3+</sup> ions in transparent glass ceramics containing PbF<sub>2</sub> nanocrystals for S-band amplifier **J. Appl. Phys.** v.89, n.2, p.1041-1045, 2001.
- <sup>130</sup>TANABE, S.; HAYASHI, H.; HANADA, T. Improved fluorescence from Tm-Ho- and Tm-Ho-Eu-codoped transparent PbF<sub>2</sub> glass-ceramics for S<sup>+</sup>-band amplifiers **J. Am. Ceram. Soc.** v.85, n.4, p.839-843, 2002.
- <sup>130</sup>DIGONNET, M.J.F. **Rare-earth doped fiber lasers and amplifiers**. New York: Marcel Dekker, 1993.
- <sup>130</sup>YAMANE, M.; ASAHARA, Y. **Glass for photonics**. Cambridge: University Press, 2000.
- <sup>130</sup>REISFELD, R.; JORGENSEN, C.K. **Laser and excited states of rare-earth**. New York: Springer-Verlag, 1977.
- <sup>130</sup>CARNALL, W.T. **Handbook of physics chemistry of rare-earths**. Amsterdam: North-Holland, 1979.
- <sup>130</sup>JUDD, B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions **Phys. Rev.** v.127, p.750-754, 1962.
- <sup>130</sup>OFELT, G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions **J. Chem. Phys.** v.37, n.3, p.511-515, 1962.
- <sup>130</sup>TANABE, S.; TAMAI, K.; HIRAO, K.; SOGA, N. Excited-state absorption mechanisms in red-laser-pumped UV and blue upconversions in Tm<sup>3+</sup>-doped fluoroaluminate glass **Phys. Rev. B** v.47, n.5, p.2507-2514, 1993.

---

# **CAPÍTULO 5**

**-ESTUDO DA NUCLEAÇÃO EM VIDROS  
OXIFLUORETOS**

---

## 5.1- INTRODUÇÃO

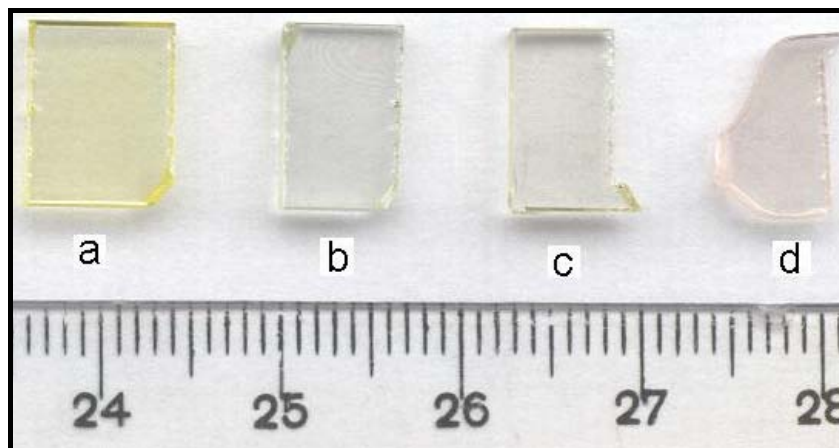
A estabilidade térmica de vidros oxifluoretos é afetada quando se introduz algum agente nucleante dentro da matriz vítrea. Um exemplo de agente nucleante são os compostos de íons terras-raras. A introdução de íons terras-raras em vidros oxifluoretos de metais pesados, promove o aparecimento de um pico exotérmico próximo a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), observados nas curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), relacionado a cristalização do fluoreto de metal pesado contendo o íon terra-rara<sup>130</sup>. Uma eficiente nucleação e um lento crescimento desses cristais podem ser alcançados através de tratamentos térmicos em temperaturas um pouco abaixo da temperatura de cristalização do fluoreto. Portanto, a cristalização controlada desses vidros pode ajudar na preparação de vitrocerâmicas transparentes contendo assim, cristais de fluoreto dopados com íons terras-raras dispersos dentro da rede vítrea.

Com isso, o problema crucial em obter tais materiais está relacionado com o processo de nucleação do vidro original e conseqüentemente o controle do crescimento cristalino a fim de se manter a transparência da amostra.

Com o objetivo de se estudar o processo de nucleação, que está intimamente relacionado a estabilidade térmica, nos vidros do sistema  $PbGeO_3$ - $PbF_2$ - $CdF_2$  em função do tamanho e da concentração do íon terra-rara introduzido na matriz vítrea, foram preparadas amostras contendo os íons  $Eu^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  e  $Nd^{3+}$ . Este estudo é de fundamental importância para estabelecer condições ideais no preparo de vitrocerâmicas transparentes contendo cristais de  $\beta$ - $PbF_2$  dopados com íons terras-raras.

As amostras foram preparadas de acordo com o procedimento descrito no capítulo 2 e caracterizadas utilizando as técnicas de Difração de Raios-X e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). O vidro escolhido para esta etapa do trabalho foi o de composição  $70PbGeO_3$ - $15PbF_2$ - $15CdF_2$  (em mol%). Esta escolha foi feita com o intuito de se introduzir uma quantidade razoável de íons terras-raras sem que ocorra a cristalização da amostra. A composição escolhida apresenta um parâmetro de estabilidade térmica de aproximadamente  $150^\circ C$ , como será mostrado no decorrer do estudo.

As amostras vítreas foram dopadas com 0,5 (em mol%) de  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  e  $Er^{3+}$ , na forma de óxidos. A Figura 1 apresenta a foto dos vidros dopados.



**Figura 1-** Foto dos vidros dopados. (a)-  $\text{Pr}^{3+}$ , (b)-  $\text{Nd}^{3+}$ , (c)-  $\text{Eu}^{3+}$  e (d)-  $\text{Er}^{3+}$

É possível notar que a coloração dos vidros depende do íon lantanídeo introduzido na matriz.

## 5.2- CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Com o objetivo de se obter as temperaturas características de um material vítreo, como as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de início de cristalização ( $T_x$ ) e de máximo de cristalização ( $T_p$ ) e observar o processo de nucleação, foram realizadas medidas de DSC. As medidas foram realizadas utilizando um equipamento da Thermal Analyst modelo 3100.

As amostras foram pulverizadas, com controle granulométrico ( $37\mu\text{m}$ ), pesadas ( $\sim 10\text{mg}$ ) e colocadas em porta amostra de alumínio fechada. A taxa de aquecimento foi de  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$  varrendo uma faixa de  $200$  a  $600^\circ\text{C}$ .

Na Figura 2 (a), (b), (c), (d) e (e) estão apresentadas as curvas de DSC para a amostra vítrea sem dopagem e para as amostras dopadas com  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ , respectivamente.

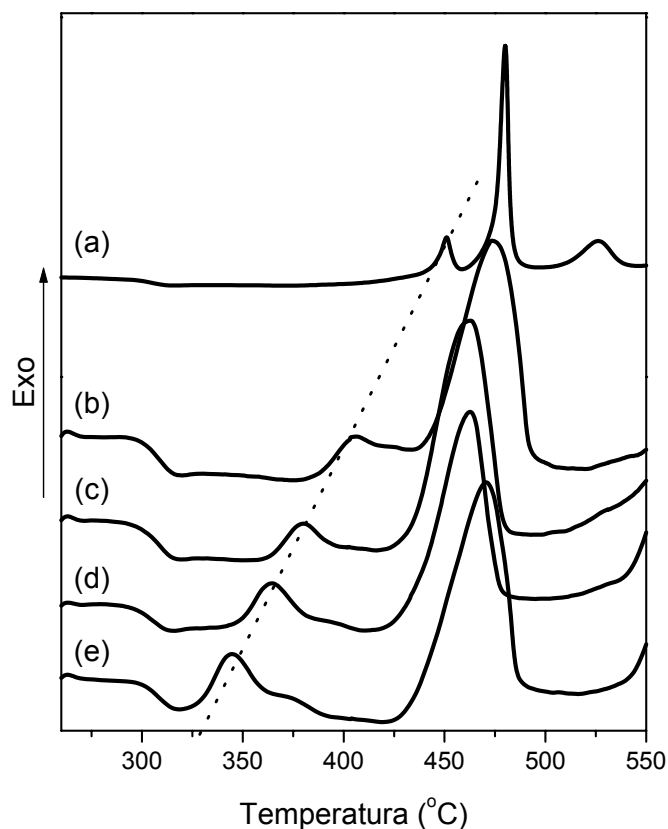
Analisando cada curva, separadamente, podemos observar que para o vidro sem dopagem há uma transformação endotérmica localizada em  $291^\circ\text{C}$ . Esta transformação está relacionada com a transição vítrea do material. A temperaturas maiores ocorrem 3 transformações exotérmicas. A primeira possui um  $T_x$  e um  $T_p$  de  $440$  e  $451^\circ\text{C}$ , respectivamente. O  $T_x$  e o  $T_p$  para a segunda e terceira transformações são  $471$  e  $480^\circ\text{C}$  e  $510$  e  $526^\circ\text{C}$ , respectivamente. A primeira transformação está relacionada a nucleação e

---

cristalização do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> e as outras estão relacionadas a nucleação e cristalização de germanatos de chumbo e cádmio como já determinado anteriormente<sup>130</sup>. O parâmetro de estabilidade térmica  $T_x-T_g$  para a amostra vítrea sem dopagem é de 151°C.

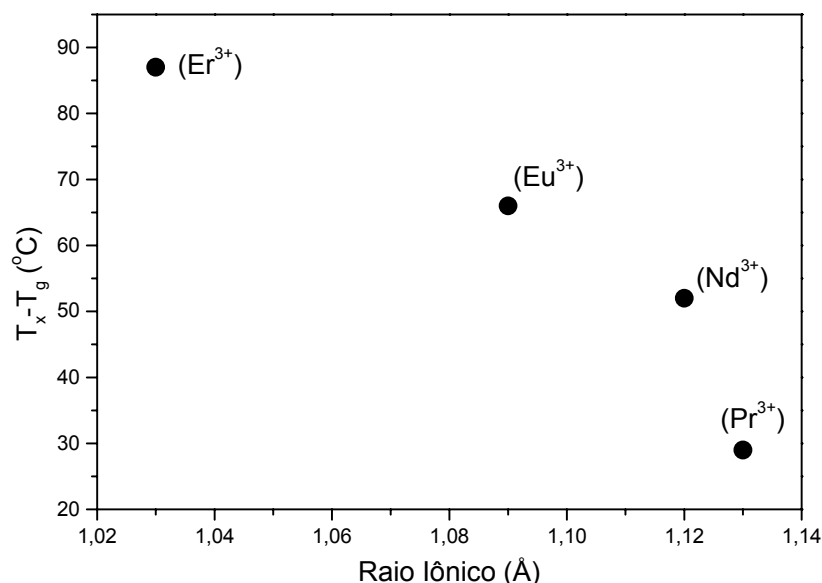
Para a amostra contendo Er<sup>3+</sup> a  $T_g$  está localizada em 299°C. Com o aumento da temperatura ocorrem duas transformações exotérmicas, relacionadas a nucleação e cristalização de diferentes fases da amostra. A primeira possui uma temperatura  $T_x$  de 386 e  $T_p$  a 406°C e a segunda transformação possui um  $T_x$  igual a 443 e um  $T_p$  de 474°C.

Com a mudança dos íons dopantes observa-se curvas DSC semelhantes, possuindo uma transformação endotérmica relacionada a  $T_g$  e dois picos de cristalização. As diferenças que podem ser notadas estão relacionadas às temperaturas que ocorrem estas transformações. Com relação a  $T_g$  não há variação significativa com a mudança do íon lantanídeo introduzido na matriz. Por outro lado, um pronunciado deslocamento pode ser observado com relação ao primeiro e segundo picos exotérmicos. Na amostra dopada com Eu<sup>3+</sup> (Figura 2(c)) as temperaturas  $T_x$  e  $T_p$  para o primeiro pico exotérmico são 363 e 380°C e para o segundo pico são 432 e 462°C, respectivamente. A  $T_g$  para o vidro contendo Eu<sup>3+</sup> é de 296°C. Observando a Figura 3(d) pode-se notar que para a amostra dopada com Nd<sup>3+</sup> estas temperaturas também variam. Neste caso as temperaturas  $T_x$  e  $T_p$  são 346 e 364°C e 426 e 463°C para a primeira e segunda transformação exotérmica, respectivamente. No caso do Nd<sup>3+</sup> a  $T_g$  está localizada a 294°C. E finalmente, quando há a introdução de Pr<sup>3+</sup> (Figura 2(e)), na matriz vítrea do fluorogermanato de chumbo e cádmio, observa-se que a  $T_g$  é de 299°C e as temperaturas  $T_x$  e  $T_p$  se deslocam para 328 e 345°C para o primeiro pico e para 432 e 471°C para o segundo pico.



**Figura-2-** Curvas DSC para a amostra vítrea sem dopagem (a) e dopadas (b)- Er<sup>3+</sup>, (c)- Eu<sup>3+</sup>, (d)- Nd<sup>3+</sup> e (e)- Pr<sup>3+</sup>.

Estes resultados indicam que com o aumento do raio iônico do lantanídeo introduzido na matriz do sistema PbGeO<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub>-CdF<sub>2</sub> ocorre uma diminuição no parâmetro de estabilidade T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub> e conseqüentemente um maior favorecimento da nucleação do β-PbF<sub>2</sub> nesses vidros. Esta constatação pode ser melhor visualizada pela Figura 3 que apresenta os valores de T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub> em função do raio iônico do íon terra-rara introduzido.



**Figura 3-** Variação do parâmetro de estabilidade  $T_x-T_g$  em função do raio iônico do lantanídeo introduzido no sistema  $PbGeO_3-PbF_2-CdF_2$ .

Ainda com relação as curvas apresentadas na Figura 2 é possível obter o valor da entalpia ( $\Delta H_c$ ) envolvido no processo de cristalização do  $\beta-PbF_2$  pela integração do pico exotérmico. A Tabela I apresenta os valores de  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$ , do parâmetro de estabilidade térmica  $T_x-T_g$  e da entalpia ( $\Delta H_c$ ) relacionada ao primeiro pico exotérmico (nucleação e crescimento dos cristais  $\beta-PbF_2$ ). Observa-se que com o aumento do raio iônico ocorre um aumento do valor de  $\Delta H_c$ , de 1,18 a 11,20J/g, comprovando assim que há um aumento na taxa de nucleação do  $\beta-PbF_2$ .

**Tabela I-** Temperaturas características ( $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$ ), parâmetro de estabilidade térmica  $T_x-T_g$  e a entalpia ( $\Delta H_c$ ) do primeiro pico exotérmico.

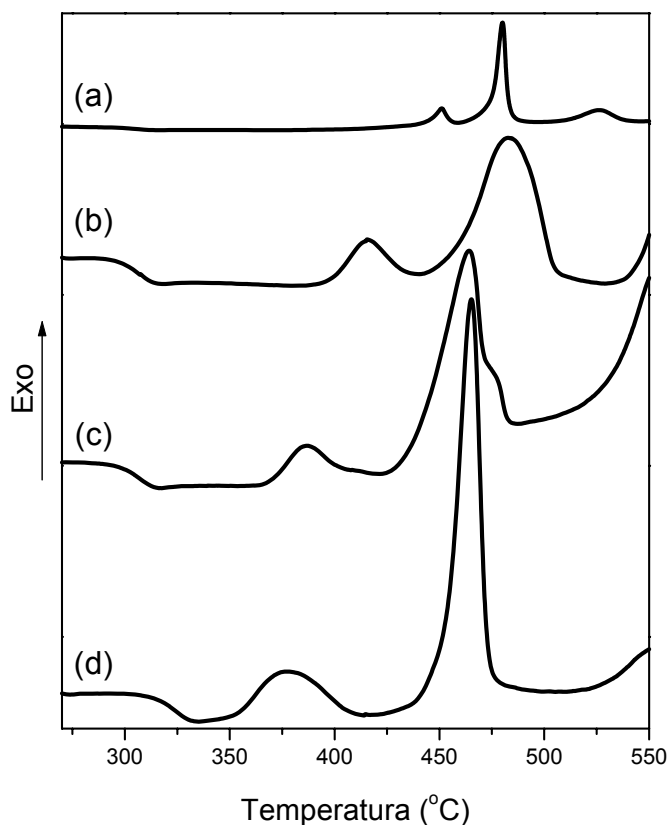
Amostra	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_x-T_g$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
Pr <sup>3+</sup>	299	328	345	29	11,20
Nd <sup>3+</sup>	294	346	364	52	9,82
Eu <sup>3+</sup>	296	363	380	67	4,14
Er <sup>3+</sup>	299	386	406	87	3,26
Sem dopagem	291	440	451	151	1,18

Com o objetivo de se estudar a influência da concentração de um certo íon terra-rara, dentro da matriz vítrea, nas temperaturas características do material, e conseqüentemente no processo de nucleação, determinou-se as curvas DSC para amostras dopadas com 0,35; 0,7 e 3 (em mol%) de  $Yb^{3+}$ .

A Figura 4 (a), (b) e (c) apresenta as curvas DSC dos vidros dopados com 0,35; 0,7 e 3 (em mol%) de  $\text{Yb}^{3+}$ , respectivamente. Para a amostra dopada com 0,35% de  $\text{Yb}^{3+}$  (Figura 4(a)) observa-se a  $T_g$  em 295°C e  $T_x$  e  $T_p$  em 396 e 416°C para a primeira transformação exotérmica e 449 e 483°C para o segundo pico, respectivamente. Para a amostra dopada com 0,7% de  $\text{Yb}^{3+}$ , como já descrito anteriormente, a  $T_g$  é igual a 295°C,  $T_x$  e  $T_p$  são iguais a 367, 387°C e 432, 464°C referentes aos dois picos exotérmicos, respectivamente. Com relação a amostra com maior concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  (3% em mol) a Figura 4(c) mostra a existência de uma temperatura de transição vítrea em 312°C e para a primeira transformação exotérmica valores de  $T_x$  e  $T_p$  iguais a 352 e 377°C e para a segunda transformação iguais a 448 e 465°C, respectivamente. Analisando os resultados observa-se que os valores dos parâmetros de estabilidade térmica  $T_x-T_g$  diminuem com o aumento da concentração de íons terras-raras dentro da matriz. Este fato também é suportado pelos valores de entalpia ( $\Delta H_c$ ), relacionados ao processo de nucleação e cristalização do  $\beta\text{-PbF}_2$ , que aumentam com o aumento da concentração de íons  $\text{Yb}^{3+}$ . A Tabela II apresenta os valores de  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$ , do parâmetro de estabilidade térmica  $T_x-T_g$  e da entalpia ( $\Delta H_c$ ) relacionada ao primeiro pico exotérmico (nucleação e cristalização do  $\beta\text{-PbF}_2$ ). Observa-se que além da diminuição nos valores de  $T_x$  e  $T_p$  com o aumento da concentração de íons  $\text{Yb}^{3+}$  há uma tendência clara de um aumento no valor de  $T_g$ , isso é fácil de ser comprovado pela amostra contendo 3% em mol de  $\text{Yb}^{3+}$ .

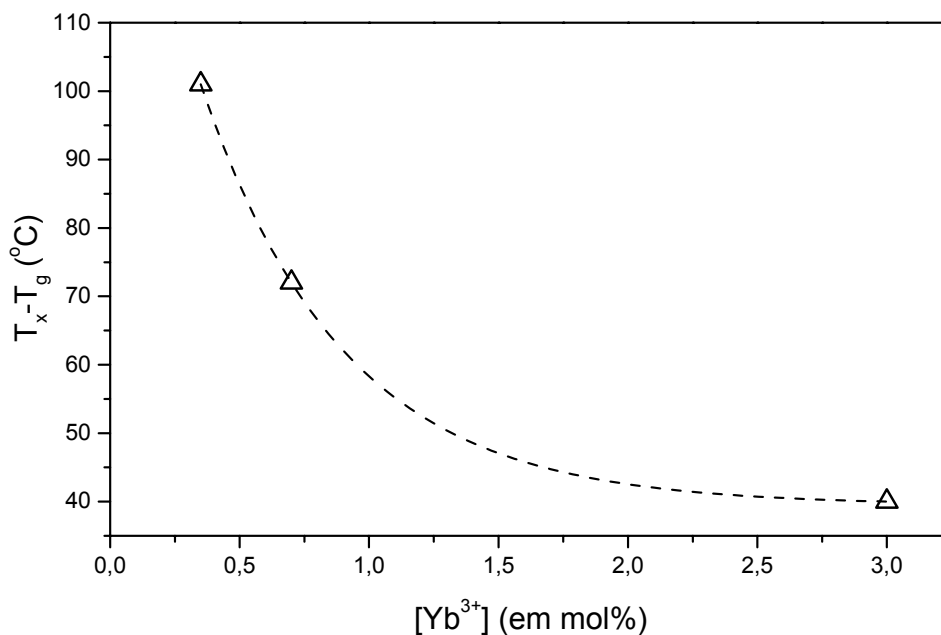
**Tabela II**-Temperaturas características ( $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$ ), parâmetro de estabilidade térmica  $T_x-T_g$  e a entalpia ( $\Delta H_c$ ) do primeiro pico exotérmico.

Amostra	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_x-T_g$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
0,35	295	396	416	101	7,1
0,7	295	367	387	72	7,2
3	312	352	377	40	14,12
Sem dopagem	291	440	451	151	1,18



**Figuras 4-** Curvas DSC para o vidro não dopado (a) e as amostras vítreas dopadas com diferentes porcentagens molares de Yb<sup>3+</sup>. (b)- 0,35; (c)- 0,7 e (d)- 3.

Estes resultados indicam a existência de um compromisso entre a quantidade de um mesmo íon lantanídeo, neste caso o Yb<sup>3+</sup>, que é introduzido na matriz vítrea com a estabilidade do material final. Este comportamento está de acordo com estudos realizados por Mortier<sup>130</sup> em vidro semelhantes dopados com Er<sup>3+</sup>. Este fato fica mais claro quando observamos a Figura 5, que apresenta a variação de  $T_x - T_g$  em função da concentração de Yb<sup>3+</sup>.



**Figura 5-** Variação do parâmetro de estabilidade  $T_x-T_g$  em função da concentração de íons  $Yb^{3+}$  introduzido no sistema  $PbGeO_3-PbF_2-CdF_2$ .

### 5.3- CONCLUSÕES

A cristalização do  $\beta-PbF_2$  em vidros no sistema  $PbGeO_3-PbF_2-CdF_2$  pode ser facilitada pela introdução de íons terras-raras dentro da matriz. Este resultado é importante para o processo de preparação de vitrocerâmicas transparentes contendo cristais de  $\beta-PbF_2$  dopados com íons terras-raras. Isto é comprovado pelo aparecimento de um pico exotérmico próximo a temperatura de transição vítrea nos vidros dopados.

De acordo com os resultados apresentados no capítulo 3, a estrutura dos vidros dentro do sistema fluorogermanato é formada por cadeias de tetraedros  $[GeO_4]$  e entre estas cadeias “clusters” de fluoretos. Portanto, os íons terras-raras introduzidos na matriz se localizam próximos a esses “cluster” favorecendo com isso a formação do  $\beta-PbF_2$ .

Constatou-se que com o aumento do raio iônico do íon terra-rara introduzido há uma diminuição do parâmetro de estabilidade térmica  $T_x-T_g$  e um aumento nos valores de entalpia, relacionada ao processo de cristalização do  $\beta-PbF_2$ . Comportamento semelhante foi observado quando a concentração de íons  $Yb^{3+}$  é aumentada dentro da matriz.

Com esses resultados, se pode propor o controle da fração cristalizada dentro do material e com isso alterar as propriedades emissoras dos íons terras-raras, já que esses

---

íons possuem potencial aplicabilidade na tecnologia de materiais fotônicos, isto é, amplificadores óticos e dispositivos lasers.

### 5.3- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

<sup>130</sup>BUENO, L.A.; MELNIKOV, P.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Er<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> containing transparent glass ceramics in the system PbGeO<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub>-CdF<sub>2</sub>. **J. Non-Cryst. Solids**, v.247, p.87-91, 1999.

<sup>130</sup>BUENO, L.A. **Estudo estrutural e cristalização em vidros fluorogermanatos**. 1999. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

<sup>130</sup>MORTIER, M. Nucleation and anionic environment of Er<sup>3+</sup> in a germanate glass. **J. Non-Cryst. Solids**, v.318, n.1-2, p.56-62, 2003.

---

# **CAPÍTULO 6**

**-VITROCERÂMICAS TRANSPARENTES**

---

## 6.1- INTRODUÇÃO

Como mencionado no Capítulo 1 vitrocerâmicas transparentes contendo íons terras-raras na fase cristalina tem sido obtidas em alguns sistemas oxifluoretos por tratamentos térmicos adequados de amostras preparadas pelo método padrão de preparação de vidros óxidos, método de fusão e recozimento<sup>130, 130, 130, 130</sup>. Se a fase cristalina for composta de um fluoreto de metal pesado, espectros semelhantes àqueles de cristais são obtidos e, portanto menores taxas de decaimento multifonon (perdas não radiativas) e maiores eficiências quânticas podem ser obtidas para alguns estados excitados de terras-raras<sup>130</sup>.

Neste Capítulo serão apresentados resultados de vitrocerâmicas transparentes dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  (0,3; 0,4; 0,5 e 0,6% em mol),  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$  (0,5% em mol) e  $\text{Nd}^{3+}$  (0,3% em mol) na matriz vítrea de composição  $60\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}30\text{CdF}_2$  (em mol%). As vitrocerâmicas foram obtidas após um tratamento térmico dos vidros a uma temperatura obtida pelas curvas de DSC, denominada de temperatura de ceramização, por um período de 2 e 60 horas.

Este capítulo será dividido em 3 etapas. Na primeira etapa será estudado o efeito da concentração do íon  $\text{Eu}^{3+}$  na preparação de vitrocerâmicas transparentes. O estudo de preparação de vitrocerâmicas transparentes envolvendo outros íons terras-raras, assim como  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  será apresentado na segunda etapa do Capítulo. Na terceira etapa será apresentado o estudo de conversão ascendente no vidro e vitrocerâmica contendo íons  $\text{Er}^{3+}$ . Os vidros foram preparados como descrito no Capítulo 2 e os íons terras-raras foram introduzidos na forma de óxidos.

Todas os vidros e vitrocerâmicas aqui estudados foram caracterizados utilizando-se as técnicas de difração de raios-X, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia eletrônica de absorção UV-VIS, Microscopia eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Luminescência.

## 6.2- VITROCERÂMICAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE $\text{Eu}^{3+}$

Com o objetivo de se estudar a influencia da concentração de íons  $\text{Eu}^{3+}$  no processo de obtenção de vitrocerâmicas transparentes foram preparadas amostras vítreas de

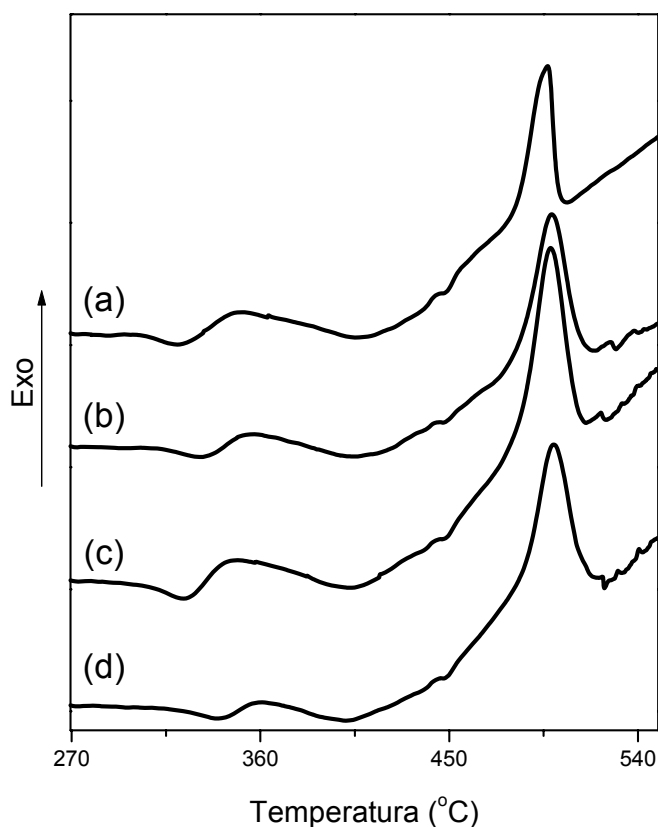
---

composição  $60\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}30\text{CdF}_2$  dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Eu}^{3+}$  (0,3; 0,4; 0,5 e 0,6% em mol).

Primeiramente, foram analisadas as curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos vidros com diferentes dopagens. As medidas foram realizadas utilizando um equipamento da Thermal Analyst modelo 3100.

As amostras foram pulverizadas, com controle de granulometria ( $37\ \mu\text{m}$ ), pesadas ( $\sim 10\text{mg}$ ) e colocadas em porta amostra de alumínio fechados, com objetivo de evitar o desgaste do aparelho devido à liberação de gases da amostra. A taxa de aquecimento foi de  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$  varrendo uma faixa de  $200$  a  $600^\circ\text{C}$ .

A Figura 1 apresenta as curvas DSC para os vidros fluorogermanatos contendo concentrações de  $\text{Eu}^{3+}$  de 0,3 a 0,6% em mol. Observa-se que a amostra dopada com 0,3%  $\text{Eu}^{3+}$  (em mol%) apresenta uma temperatura de transição vítrea localizada em  $305^\circ\text{C}$ . O pico exotérmico próximo a  $T_g$ , relacionado à formação de  $\beta\text{-PbF}_2$  e denominado na literatura de pico de ceramização ( $T_c$ )<sup>2</sup>, aparece aqui em  $325^\circ\text{C}$ . Um pico exotérmico a altas temperaturas, relativo a formação de germanatos de chumbo e cádmio<sup>6</sup>, possui máximo em  $496^\circ\text{C}$ . As outras amostras apresentam o mesmo comportamento frente à análise térmica. Para a amostra contendo 0,4% se observa uma temperatura de  $T_g$  em  $311^\circ\text{C}$  e o pico de ceramização em  $355^\circ\text{C}$ . As amostras dopadas com 0,5 e 0,6% de  $\text{Eu}^{3+}$  apresentam temperaturas de transição vítrea de  $306$  e  $320^\circ\text{C}$  e temperatura de ceramização de  $344$  e  $361^\circ\text{C}$ , respectivamente.



**Figuras 1-** Curvas de DSC para as amostras vítreas fluorogermanatos dopadas com diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$  (em mol%). (a) 0,3; (b) 0,4; (c) 0,5; (d) 0,6.

A Tabela I apresenta os valores das temperaturas características das amostras contendo diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Observa-se pela Tabela I que a temperatura de transição vítrea não varia significativamente com o aumento da concentração de íons  $\text{Eu}^{3+}$  de 0,3 a 0,5% (em mol). No entanto, para uma concentração igual a 0,6% (em mol) ocorre um aumento considerável para um valor igual a 320°C. Esta observação pode ser estendida para as outras temperaturas características, contudo, o parâmetro de estabilidade térmica  $T_x - T_g$  não varia com o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Tabela I-** Temperaturas Características e parâmetro de estabilidade térmica  $T_x - T_g$  das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Eu}^{3+}$ .

$[\text{Eu}^{3+}]$ (mol%)	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_x - T_g$ (°C)
0,3	305	325	350	20
0,4	309	336	355	25
0,5	306	327	347	21
0,6	320	344	361	24

Com o objetivo de se obter vitrocerâmicas transparentes, contendo íons  $\text{Eu}^{3+}$  em cristais de  $\beta\text{-PbF}_2$ , tratamentos térmicos foram realizados numa temperatura  $15^\circ\text{C}$  abaixo da temperatura de ceramização ( $T_c$ ). Após o tratamento térmico as amostras foram submetidas à análise de difração de raios-X. Os difratogramas de pó para as amostras foram obtidos utilizando difratômetro D5000 Siemens Kristalloflex. As amostras pulverizadas foram depositadas em porta amostras de vidro, utilizando-se radiação  $K_\alpha$  de tubo de Cu com varredura de  $0,02^\circ/\text{segundo}$ . As fases cristalinas formadas foram comparadas com os difratogramas publicados no banco de dados Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS).

A Figura 2(a) apresenta os difratogramas de raios-X para os vidros dopados com diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$ . É possível notar a existência de um halo de difração característico de materiais amorfos. Após o tratamento térmico das amostras na temperatura de ceramização por um período de 60 horas foram obtidas as vitrocerâmicas transparentes cujos difratogramas de raios-X estão apresentados na Figura 2(a). Observam-se difrações relacionadas ao composto cristalino  $\beta\text{-PbF}_2$ <sup>130</sup>. Utilizando a equação de Scherrer<sup>130</sup>,

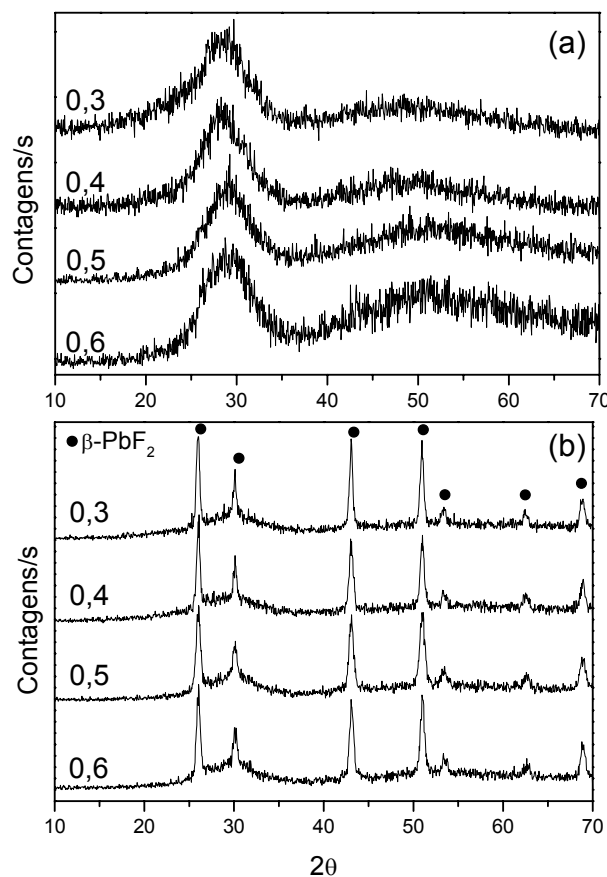
$$(D=0,9\lambda/(\beta\cos\theta)) \quad (1)$$

onde D é o tamanho do cristalito,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X,  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de difração e  $\theta$  o ângulo de difração, foi possível estimar os valores médios dos tamanhos dos cristalitos (D) presentes na matriz vítrea. Outro dado importante que se pode estimar dos difratogramas de raios-X é a fração cristalizada (F) da amostra. Isto é possível integrando a área de cada pico de difração e dividindo a soma pela área total do difratograma. A Tabela II apresenta esses resultados para as amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Tabela II**-Diâmetro médio dos cristalitos e fração cristalizada das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações  $\text{Eu}^{3+}$ .

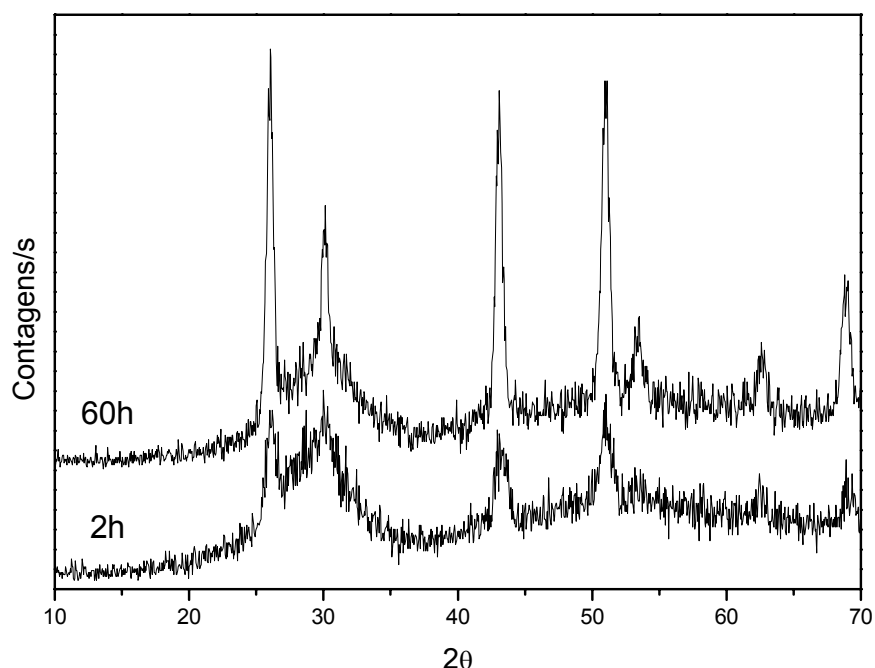
$[\text{Eu}^{3+}]$ (mol%)	D (nm)	F (%)
0,3	34	22
0,4	34	23
0,5	28	26
0,6	30	23

Observa-se pela Tabela II que não há grandes variações com relação ao processo de cristalização do composto  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> e conseqüentemente, nos tamanhos dos cristalitos e nas frações cristalizadas com o aumento da concentração de íons Eu<sup>3+</sup>.



**Figura 2-** Difração de raios-X das amostras vítreas (a) e vitrocerâmicas (b) com diferentes concentrações de Eu<sup>3+</sup>.

Com o objetivo de se avaliar o tempo de tratamento térmico realizado para se preparar uma vitrocerâmica transparente, a composição 60PbGeO<sub>3</sub>-10PbF<sub>2</sub>-30CdF<sub>2</sub> dopada com 0,5% de Eu<sup>3+</sup> (em mol%) foi tratada na temperatura 15°C abaixo da temperatura de ceramização por um período de 2 e 60h horas. A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios-X para essas amostras.



**Figura 3-** Difratoograma para as amostras vitrocerâmicas dopadas com 0,5% de  $\text{Eu}^{3+}$  obtidas após diferentes tempos de tratamento térmico: 2 e 60 horas.

Os valores de tamanho médio de cristalitos (D) e da fração cristalizada (F) para as vitrocerâmicas dopadas com 0,5% $\text{Eu}^{3+}$  obtidas após diferentes tempos de tratamento térmico (2 e 60 horas) estão apresentados na Tabela III. Observa-se que com o aumento do tempo de tratamento térmico obtém-se vitrocerâmicas transparentes com tamanhos de cristalitos maiores e a fração cristalizada na amostra também aumenta. Com isso pode-se controlar o crescimento dos cristais e a fração cristalizada.

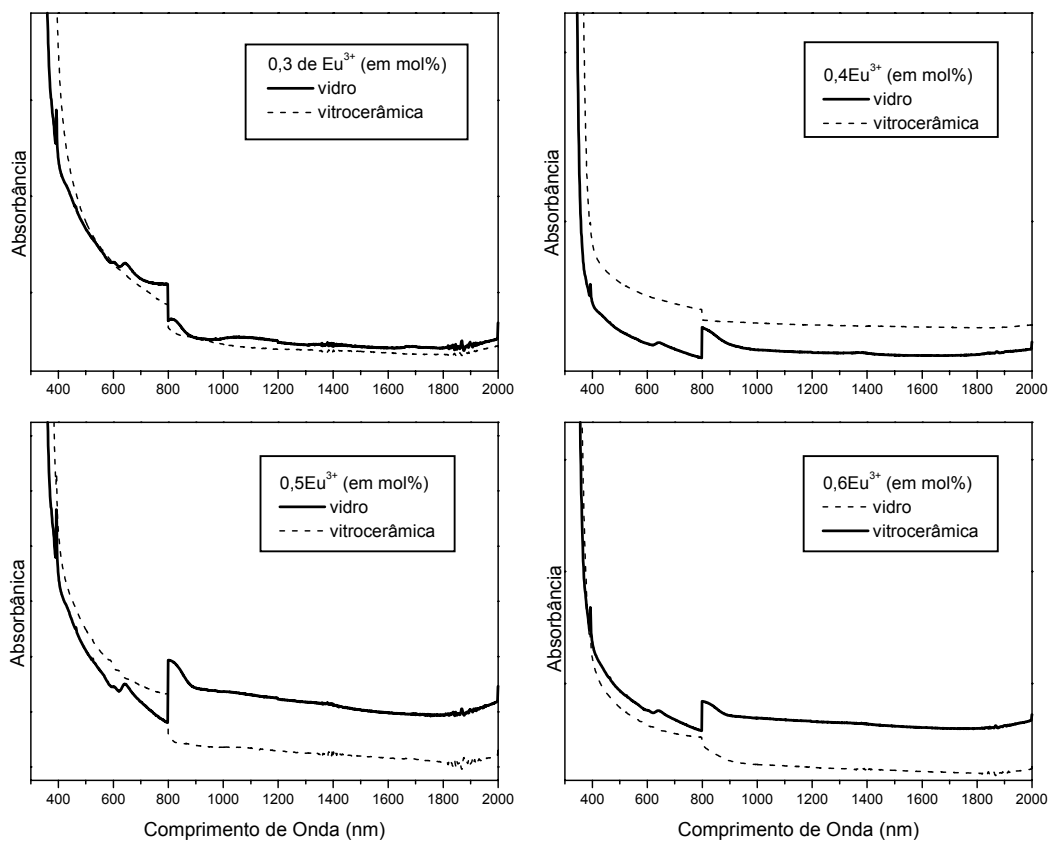
**Tabela III-**Diâmetro médio dos cristalitos e fração cristalizada das amostras vítreas dopadas com 0,5%  $\text{Eu}^{3+}$  tratadas em diferentes tempos.

Tempo de tratamento (horas)	D (nm)	F (%)
2	14	12
60	28	26

A avaliação qualitativa das propriedades de espalhamento pode ser feita pela análise cuidadosa dos espectros de absorção. A dependência do nível de espalhamento com o comprimento de onda da luz permite a comparação direta do espalhamento produzido pelos vidros e vitrocerâmicas a partir da linha base dos espectros de absorção. Esta comparação tem permitido a classificação de nossas amostras como "transparentes". Com o objetivo de se observar esta diferença na linha base no que tange a transparência destes

compósitos na região do visível e ultravioleta utilizou-se um espectrofotômetro Cary-500. A faixa de comprimento de onda foi de 300-2500 nm e a espessura das amostras foi de 2mm, tanto para o vidro quanto para a vitrocerâmica.

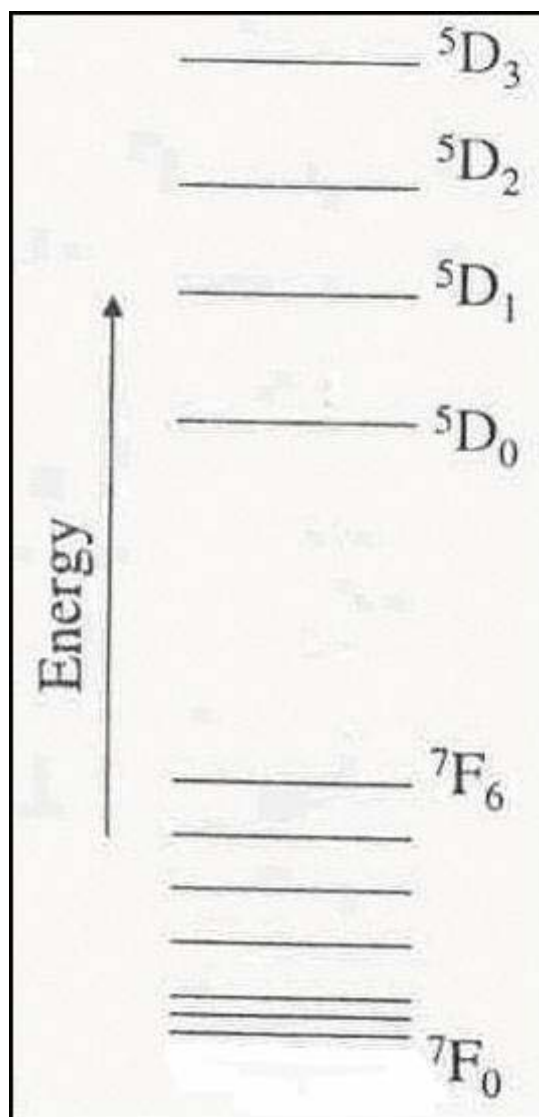
Na Figura 4 estão apresentados os espectros de absorção das amostras vítreas e vitrocerâmicas com diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$ . O espalhamento, devido à existência de nanocristais de fluoreto de chumbo dopado com  $\text{Eu}^{3+}$ , pode ser observado pela variação da linha base com o comprimento de onda. Para os vidros e as vitrocerâmicas transparentes o espalhamento segue uma lei do tipo Rayleigh ( $\propto \lambda^{-4}$ ). Os níveis de espalhamento são praticamente os mesmos, o que explica a semelhança na transparência das vitrocerâmicas com os vidros.



**Figura 4-** Espectros eletrônicos de absorção para as amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$  (0,3; 0,4; 0,5 e 0,6 em mol%) e suas respectivas vitrocerâmicas transparentes.

As fortes linhas de emissão de íons lantanídeos têm sido utilizadas como ferramenta para que os seus ambientes químicos sejam identificados. O íon  $\text{Eu}^{3+}$  quando em uma

matriz hospedeira possui emissões correspondentes às transições eletrônicas do nível excitado  $^5D_0$  para os níveis  $^7F_J$ . As formas das linhas de emissão originárias do nível  $^5D_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$  dependem da simetria e da coordenação da matriz que o íon está localizado. Com o propósito de investigar o ambiente químico dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  dentro dos vidros e vitrocerâmicas foram realizadas medidas de espectroscopia eletrônica de emissão. A Figura 5 apresenta o diagrama dos níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 5-** Diagrama dos níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$

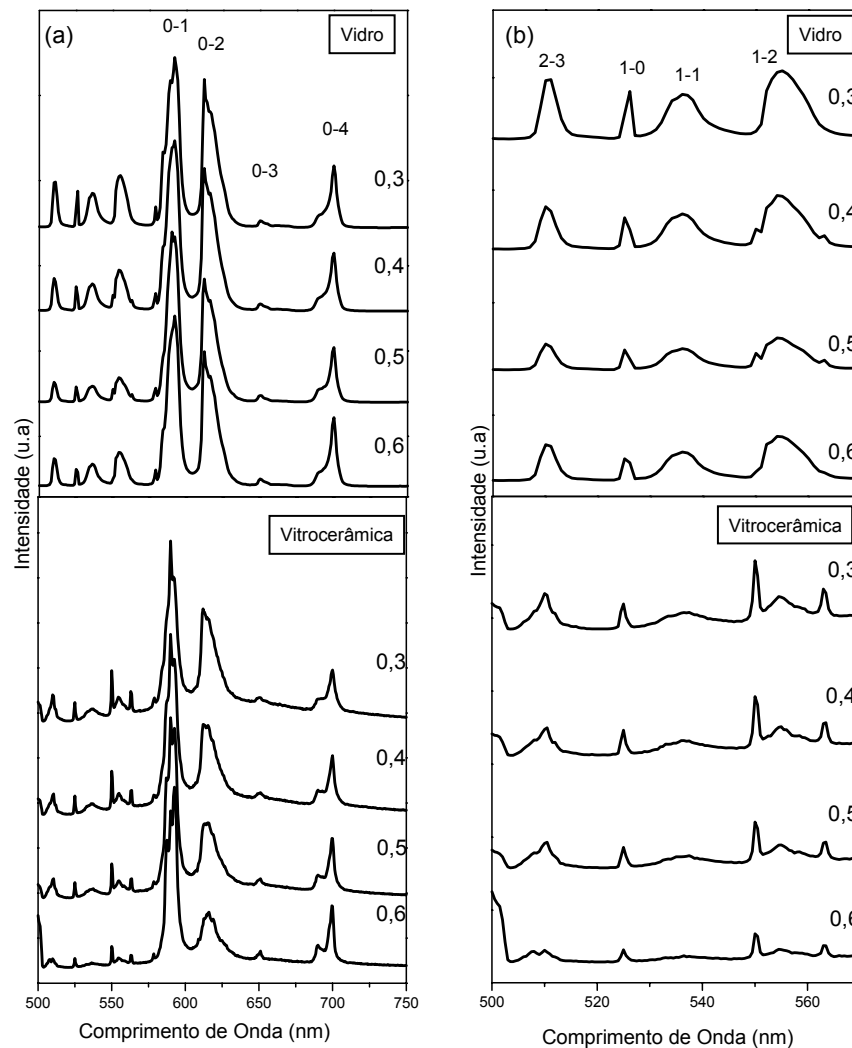
Os espectros de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  nos vidros e nas vitrocerâmicas foram obtidos utilizando-se um espectrofluorímetro SPEX modelo F21SI equipado com um laser de

---

excitação de Ar INNOVA 308c operando em 488 nm. Uma fotomultiplicadora Hamamatsu 900 foi utilizada na detecção com resoluções de 0,5 nm.

Na Figura 6 estão apresentados os espectros de emissão obtidos para as amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$  e suas respectivas vitrocerâmicas transparentes. Na Figura 6(a) estão apresentados os espectros evidenciando as transições do  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J=1, 2, 3$  e  $4$ ) indicadas na Figura com: 0-1, 0-2, 0-3 e 0-4. Por outro lado na Figura 6(b) estão apresentadas apenas as transições dos níveis  ${}^5\text{D}_{2,1} \rightarrow {}^7\text{F}_J$ . Observa-se, pela Figura 6(a) que os espectros dos vidros exibem picos largos. Em vidros devido à presença da desordem estrutural, os campos elétricos locais para os diferentes sítios variam. Íons idênticos, localizados em diferentes sítios, emitem luz em diferentes frequências: o perfil da emissão é então relacionado a soma das linhas separadas de emissão originárias dos íons em diferentes sítios. Desdobramentos para a maioria das transições e diminuição na intensidade da transição hipersensível  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  ao redor de 612 nm são visíveis para as amostras vitrocerâmicas completamente transparentes.

As modificações seriam esperadas para a presença do  $\text{Eu}^{3+}$  substituindo os íons  $\text{Pb}^{2+}$  na estrutura do  $\beta\text{-PbF}_2$  cúbico. Pela Figura 6(b) observa-se que as transições relacionadas aos níveis  ${}^5\text{D}_{2,1} \rightarrow {}^7\text{F}_J$  têm suas intensidades diminuídas em relação às linhas observadas para a transição ocorrendo a partir do nível  ${}^5\text{D}_0$ . Esta diminuição deve acontecer devido à supressão da emissão pelo efeito do aumento de concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  devido à migração destes íons para a fase cristalina. Um ponto interessante de ser ressaltado aqui é a variação da relação de intensidades entre as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (0-1/0-2). Esta relação indica quanto o ambiente químico em que o  $\text{Eu}^{3+}$  é simétrico. A Tabela IV apresenta a razão entre as intensidades das transições citadas acima para os vidros e vitrocerâmicas transparentes dopados com diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$ .



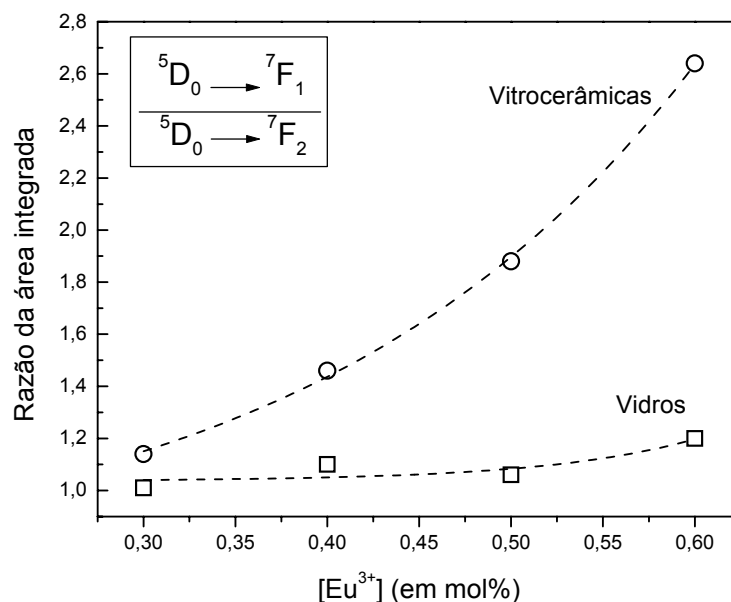
**Figura 6-** Espectros de emissão das amostras vítreas dopadas e suas respectivas vitrocerâmicas dopadas com diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Os símbolos J-J' representam as transições do estado excitado  $^5\text{D}_J$  para níveis menores  $^7\text{F}_J$ .

**Tabela IV-** Razão entre as intensidades das transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (0-1/0-2) para os vidros e vitrocerâmicas transparentes dopados com diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

$[\text{Eu}^{3+}]$ (em mol%)	0-1/0-2 (Vidro)	0-1/0-2 (Vitrocerâmica)
0,3	1,15	1,6
0,4	1,19	1,99
0,5	1,27	2,38
0,6	1,38	3,23

Pela Figura 7 a evolução da razão entre as intensidades relacionadas as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (0-1/0-2) pode ser melhor avaliada. Observa-se que com o aumento da concentração de íons  $\text{Eu}^{3+}$  a razão entre as intensidades aumenta tanto para os vidros

como para as vitrocerâmicas, indicando um ambiente mais simétrico para os íons  $\text{Eu}^{3+}$ , no caso das vitrocerâmicas obtidas no sistema  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ , o composto  $\beta\text{-PbF}_2$ .



**Figura 7-** Variação da razão de intensidade entre as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (0-1/0-2) em função da concentração dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  para os vidros e vitrocerâmicas transparentes.

Analisando os tempos de vida experimentais dos níveis excitados ( ${}^5\text{D}_0$ ,  ${}^5\text{D}_1$ ,  ${}^5\text{D}_2$  e  ${}^5\text{D}_3$ ) do  $\text{Eu}^{3+}$  no vidro e na vitrocerâmica se pode avaliar também o ambiente químico em que o  $\text{Eu}^{3+}$  se encontra. Para as medidas de tempo de vida utilizou-se um espectrofluorímetro SPEX modelo F21SI equipado com uma lâmpada de Xe pulsada (5 J/puls0 largura de pulso de 3  $\mu\text{s}$ ) como fonte de excitação. Uma fotomultiplicadora Hamamatsu 900 foi utilizada na detecção com resoluções de 0,5 nm e as curvas de decaimento foram processadas pelo fosforímetro Spex 1930. O comprimento de onda de excitação foi fixado em 394 nm e o comprimento de onda da emissão variou de acordo com o nível do  $\text{Eu}^{3+}$  em estudo:  ${}^5\text{D}_0$  (612 nm),  ${}^5\text{D}_1$  (555 nm),  ${}^5\text{D}_2$  (510 nm) e  ${}^5\text{D}_3$  (429 nm).

A Tabela V mostra os resultados obtidos para os tempos de vida experimentais ( $\tau_{\text{exp}}$ ) dos estados excitados do  $\text{Eu}^{3+}$  para o vidro e a vitrocerâmica, obtida após tratamento térmico por um período de 60 horas, dopados com 0,5  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Tabela V**-Tempos de Vida dos Níveis Excitados do  $\text{Eu}^{3+}$ 

Níveis excitados do $\text{Eu}^{3+}$	$\tau_{\text{exp}}$ (ms)	
	Vidro	Vitrocêramica
$^5\text{D}_0$	3,2	3,5 e 10
$^5\text{D}_1$	1,9	2,4
$^5\text{D}_2$	0,8	1,4
$^5\text{D}_3$	0,8	0,9

Analisando os valores dos tempos de vida dos níveis  $^5\text{D}_0$ ,  $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_2$  e  $^5\text{D}_3$  apresentados na Tabela V observa-se que, após o processo de formação da vitrocêramica transparente, ou seja, formação do composto cristalino  $\beta\text{-PbF}_2$  dopado com íons  $\text{Eu}^{3+}$ , há um sensível aumento nos tempos de vida. Isto ocorre devido a menor energia dos modos vibracionais do sítio ocupado pelos íons terras-raras na vitrocêramica. Em especial o tempo de vida do nível excitado  $^5\text{D}_0$  para a vitrocêramica transparente possui dois valores de tempo de vida, um semelhante àquele encontrado na matriz vítrea e um muito superior, em torno de 10 ms. Esta observação comprova que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  está fazendo parte de uma rede cristalina bem definida, como já citado, o  $\beta\text{-PbF}_2$ .

A fraca dependência da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  em relação ao campo ligante faz com o coeficiente de emissão espontânea de Einstein dessa transição seja constante de valor igual a  $50 \text{ s}^{-1}$ . O coeficiente de emissão espontânea de Einstein está relacionado com a área da transição obtida do espectro de emissão pela fórmula:

$$(\text{Área da transição})_{0-J} = A \cdot h \cdot \nu \quad (J=1,2,3,4,5 \text{ e } 6) \quad (2)$$

onde:

0-J → notação para se referir às áreas das transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ , com  $J=1,2,3,4,5$  e  $6$

A → corresponde ao coeficiente de emissão espontânea de Einstein para a transição(0-J)

h → constante de Planck

$\nu$  → frequência do baricentro da transição analisada.

A área e a frequência da transição são obtidas a partir dos espectros de emissão (Figura 6(a)). Usando essa equação é possível calcular o coeficiente de emissão espontânea de Einstein para cada uma das transições do európio. Isso é feito dividindo a equação de uma dada transição pela equação referente à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  como expresso abaixo:

$$\frac{\dot{a}rea_{0-j}}{\dot{a}rea_{0-1}} = \frac{A_{0-j} \cdot h \cdot \nu_{0-j}}{A_{0-1} \cdot h \cdot \nu_{0-1}} \quad (3)$$

O somatório de todos os coeficientes de emissão espontânea de Einstein é igual à constante de decaimento radiativo ( $k_{rad}$ ) do európio. Quando o lantanídeo encontra-se no estado excitado o retorno ao estado fundamental pode ocorrer via duas rotas de desativação: desativação radiativa (emissão de luz) e desativação não radiativa (perda por calor, transferência de energia, etc). O termo supressão também é usado para descrever esse processo de desativação não radiativo. O inverso da constante de decaimento radiativo ( $k_{rad}$ ) é igual ao tempo de vida radiativo ( $\tau_{rad}$ ).

$$\tau_{rad} = \frac{1}{k_{rad}} \quad (4)$$

A constante de decaimento experimental observada para um lantanídeo é definida pela equação:

$$k_{exp} = k_{rad} + k_{nrad} \quad (5)$$

onde:  $k_{nrad}$  contem contribuições das desativações dependentes da temperatura e não dependentes da temperatura. As contribuições dependentes da temperatura são geralmente desprezadas quando se trabalha a baixa temperatura. Então, a constante de desativação não radiativa é governada pelos processos independentes da temperatura.

As constantes  $k_{exp}$  e  $k_{rad}$  são também utilizadas para calcular a eficiência quântica ( $\eta$ ) de emissão do európio. A eficiência quântica ( $\eta$ ) é uma quantidade que descreve o número de partículas excitadas que emitem luz, essa quantidade é expressa como:

$$\eta = \frac{k_{rad}}{k_{exp}} \quad (6)$$

Com isso foram calculados os tempos de vida radiativos ( $\tau_{rad}$ ) para o vidro e a vitrocerâmica dopados com 0,5% em mol de íons  $Eu^{3+}$ . Utilizando os resultados de tempos de vida experimentais ( $\tau_{exp}$ ), já obtidos (vide Tabela V), calculou-se a eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ) para o nível excitado  ${}^5D_0$  para as amostras. A Tabela VI apresenta os resultados obtidos.

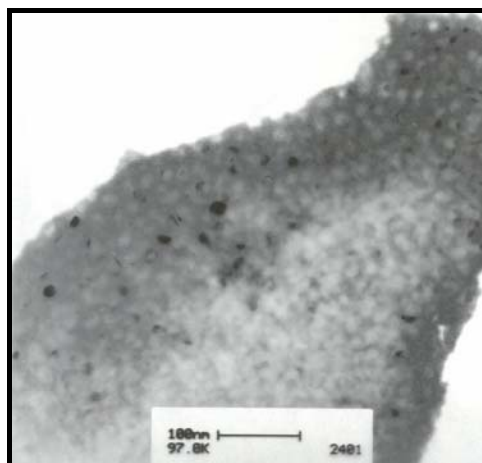
**Tabela VI-Eficiência Quântica de emissão do nível  ${}^5D_0$  para o vidro e a vitrocerâmica**

Amostra	$\tau_{rad}$ (ms)	$\tau_{exp}$ (ms)	$\eta$ (%)
---------	-------------------	-------------------	------------

Vidro	8,5	3,2	38
Vitrocerâmica	11	3,5 e 10	32 e 92

Com a cristalização do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> e conseqüentemente a formação da vitrocerâmica transparente observa-se um aumento na eficiência de emissão para o nível <sup>5</sup>D<sub>0</sub>. Essa eficiência, no vidro é de 38% enquanto para a vitrocerâmica, devido à existência de dois tempos de vida, é de 32 e 92%. O menor valor da eficiência está de acordo com o valor obtido para o vidro (38%) indicando que uma parte dos íons Eu<sup>3+</sup> ainda estão presentes na fase vítrea da vitrocerâmica. Por outro lado, a maior eficiência quântica está relacionada aos íons Eu<sup>3+</sup> dentro dos cristais de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, o que está de acordo, pois a eficiência quântica do nível <sup>5</sup>D<sub>0</sub> do Eu<sup>3+</sup> em materiais cristalinos é, geralmente, em torno de 100%.

Com o objetivo de se determinar a formação ou não de “clusters” dentro das vitrocerâmicas foi realizado microscopia eletrônica de transmissão (MET). A Figura 8 apresenta a MET da amostra vitrocerâmica dopada com 0,5 de Eu<sup>3+</sup> (em mol %). Cristais imersos na matriz amorfa, sem a presença de “clusters” e uma distribuição de tamanho em torno de 30nm, condizente com os resultados de raios-X, são observados.

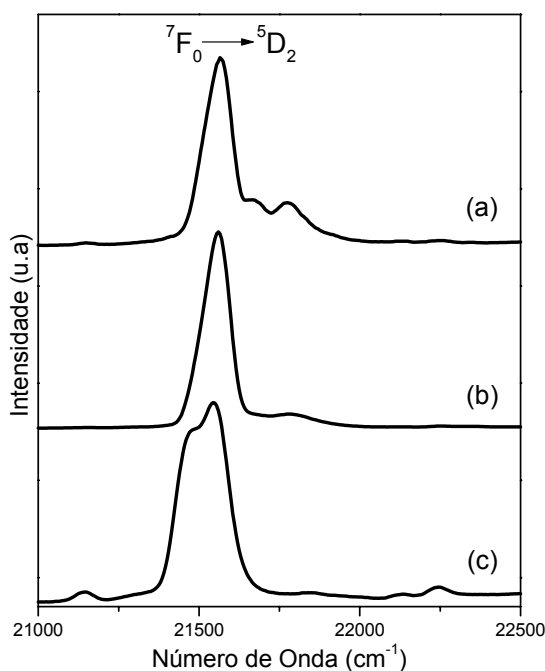


**Figura 8-** Micrografia de Microscopia Eletrônica de Transmissão obtida para a vitrocerâmica transparente dopada com 0,5% em mol de íons Eu<sup>3+</sup>.

Como foi observado até o momento o estudo espectroscópico do íon Eu<sup>3+</sup> é uma excelente ferramenta para o estudo estrutural de vidros e vitrocerâmicas, devido a sua especial sensibilidade com relação ao ambiente químico. Com o objetivo de deixar mais clara a estrutura, descrita no Capítulo 3, utilizou-se do estudo dos espectros de excitação

dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  a baixa temperatura ( $\text{N}_2$  líquido) nos vidros e vitrocerâmica de composição  $60\text{PbGeO}_3-10\text{PbF}_2-30\text{CdF}_2$  e no vidro  $\text{PbGeO}_3$  para efeito de comparação.

A Figura 9 apresenta os espectros de excitação para o vidro (a), a vitrocerâmica (b) e o  $\text{PbGeO}_3$  (c).



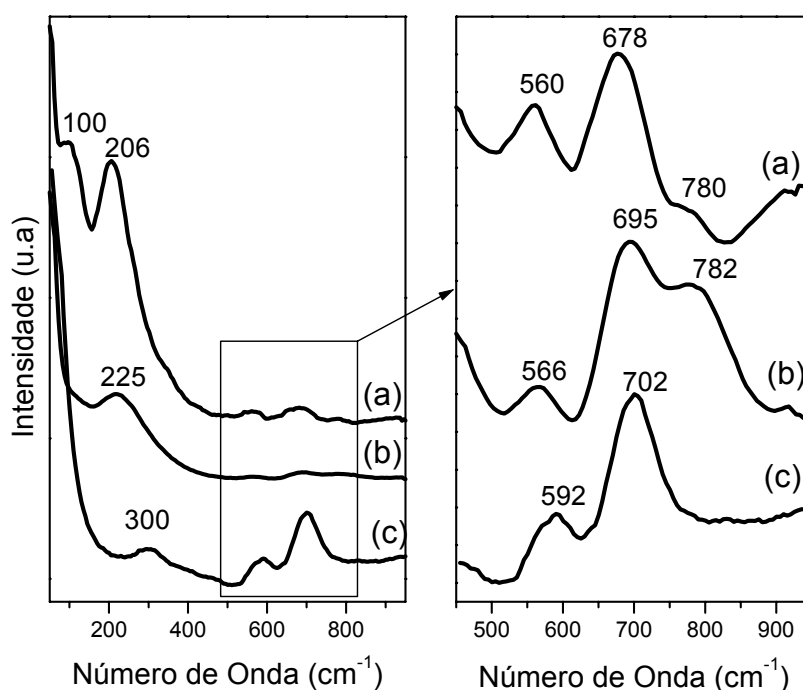
**Figura 9-** Espectros de Excitação do  $\text{Eu}^{3+}$  das amostras (a) vidro, (b) vitrocerâmica e (c)  $\text{PbGeO}_3$  vítreo.

Observa-se pelos espectros da Figura 9 que existe um pico principal relacionado à transição  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$  localizado em 21568, 21562 e 21545  $\text{cm}^{-1}$  para a vitrocerâmica, vidro e o  $\text{PbGeO}_3$ , respectivamente.

Uma observação que merece ser feita a respeito desses experimentos com excitação com lâmpada é a possibilidade de se estudar as chamadas bandas laterais ou vibrônicas que podem ser facilmente observadas nos espectros de excitação do  $\text{Eu}^{3+}$  ou emissão do  $\text{Gd}^{3+}$  e que são atribuídas à excitação de um modo vibracional em conjunto com o estado eletrônico<sup>130</sup>. A observação destas transições pode ser explorada de duas maneiras bastante interessantes: (a) Como sondas do ambiente químico ao redor do íon lantanídeo e (b) Caracterização dos modos vibracionais observados que efetivamente interagem com os estados eletrônicos dos íons metálicos sendo, portanto os responsáveis pelas transições não radiativas ocorrendo em determinado meio.

Portanto, podemos observar bandas laterais localizadas em valores de número de onda superiores que são atribuídas às vibrações das ligações dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Supondo que a transição  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  está localizada no zero se pode observar com melhor clareza as bandas vibrônicas do  $\text{Eu}^{3+}$  e compará-las com os espectros vibracionais (Espalhamento Raman e Transmissão no IV).

A Figura 10 mostra as bandas vibrônicas para o vidro, vitrocerâmica e  $\text{PbGeO}_3$  vítreo, obtidas dos espectros de excitação do  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 10-** Parte dos espectros de excitação do  $\text{Eu}^{3+}$  mostrando as bandas vibrônicas (a linha eletrônica da transição  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  está localizada no zero). (a) vidro, (b) vitrocerâmica e (c)  $\text{PbGeO}_3$  vítreo.

É possível observar para a amostra vítrea  $\text{PbGeO}_3$  a presença de uma banda localizada em  $300 \text{ cm}^{-1}$  relacionada com as vibrações da ligação  $\text{Pb-O}$ . As bandas em  $592$  e  $702 \text{ cm}^{-1}$  são devido aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações  $\text{Ge-O-Ge}$ . Estas observações estão indicando que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  estão fazendo ligações dentro da matriz vítrea do tipo:  $\text{Eu-O-Ge}$  e  $\text{Eu-O-Pb}$ . Para a amostra vítrea  $60\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$  (Figura 10(b)) é possível observar a presença de uma banda localizada em  $225 \text{ cm}^{-1}$ ,

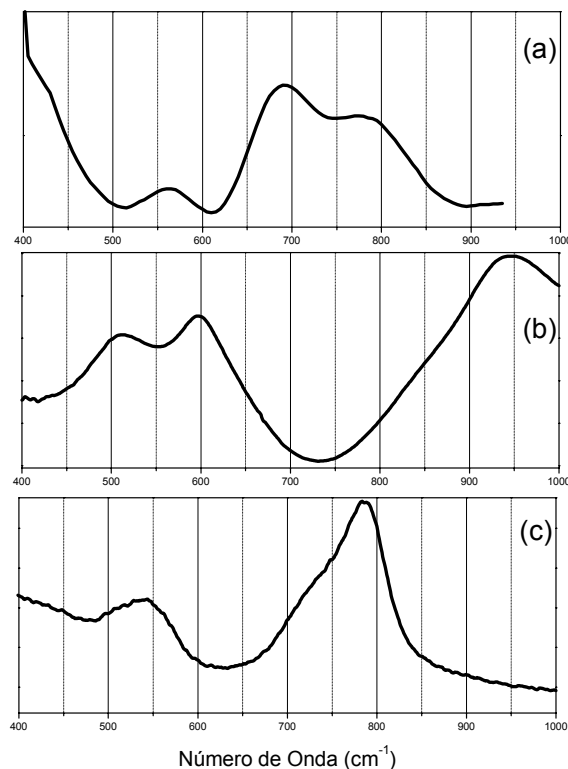
---

relacionada ao modo vibracional das ligações Pb-F, assim como bandas localizadas em 566 e 695  $\text{cm}^{-1}$  e um ombro em 782  $\text{cm}^{-1}$ . Semelhantemente ao observado para o vidro  $\text{PbGeO}_3$ , as bandas em 566 e 695  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações Ge-O-Ge, enquanto que o ombro em 782  $\text{cm}^{-1}$  está sendo atribuído aqui à ligação Ge-F, pois na amostra livre dos ânions fluoreto (Figura 10(c)) esta banda não foi observada. Já para a vitrocerâmica (Figura 10(a)), que apresenta cristais de  $\beta\text{-PbF}_2$  dopados com íons  $\text{Eu}^{3+}$ , a banda localizada em torno de 225  $\text{cm}^{-1}$  para o vidro agora está em 206  $\text{cm}^{-1}$  e uma banda em 100  $\text{cm}^{-1}$  se forma. Estas bandas também estão relacionadas aos modos vibracionais das ligações Pb-F. Além disso, bandas em 560 e 768  $\text{cm}^{-1}$  devido aos estiramentos das ligações Ge-O e um ombro em 780  $\text{cm}^{-1}$  relacionado à ligação Ge-F também são detectados.

Com esses resultados pode ser sugerido que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  no vidro e vitrocerâmica podem apresentar ligações do tipo: Eu-F-Pb, Eu-F-Ge e Eu-O-Ge. Contudo, na vitrocerâmica a intensidade do ombro relacionado a ligação Eu-F-Ge sendo menor que na amostra vítrea e o pronunciamento da banda em torno de 100  $\text{cm}^{-1}$  indicam que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  estão preferencialmente ligados aos fluoretos da ligação Pb-F. No entanto, a presença das bandas relacionadas aos estiramentos da ligação Ge-O indicam que ainda há ligações do  $\text{Eu}^{3+}$  do tipo Eu-O-Ge.

A sugestão feita aqui de atribuição da banda na região de 780  $\text{cm}^{-1}$ , para o vidro e a vitrocerâmica transparente, aos modos vibracionais da ligação Ge-F, não concordam com o estudo realizado por Nanba e colaboradores<sup>130</sup>, que por simulação computacional em vidros a base de  $\text{GeO}_2\text{-PbO-PbF}_2$ , deduziram que para ligações Ge-F bandas em 550  $\text{cm}^{-1}$  devem aparecer nos espectros Raman.

Como forma de comparação, na Figura 11 estão apresentados os espectros espalhamento Raman, transmissão no infravermelho e o espectro vibrônico da amostra vítrea  $60\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$  dopada com íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

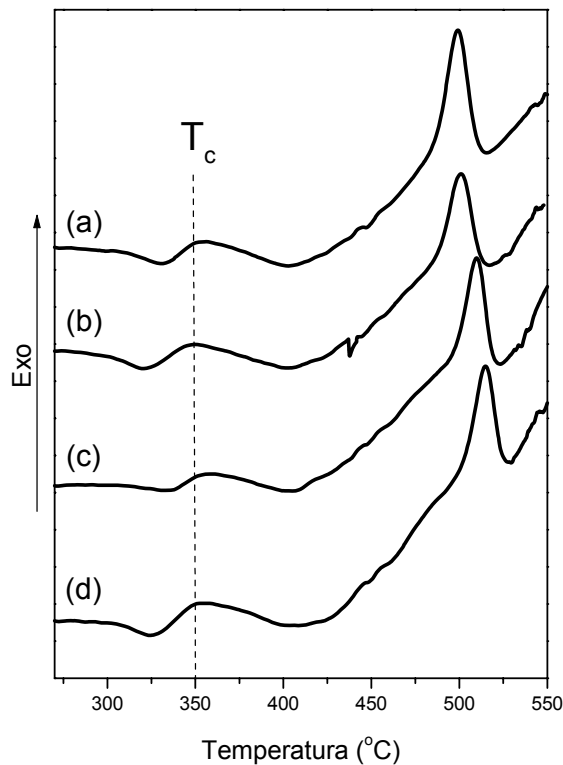


**Figura 11-** (a) Espectro vibrônico da transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , (b) espectro de transmissão no infravermelho e (c) espectro de espalhamento Raman, para a amostra  $60\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$  dopada com 0,5Eu (em mol%).

Observa-se pela Figura 11 que a banda vibrônica, já explicado anteriormente, possui um ombro localizado na região de  $780\text{ cm}^{-1}$  atribuído à ligação Eu-F-Ge. Esta banda nos espectros vibracionais não pode ser vista separadamente devido a uma limitação da técnica. Por outro lado à banda devida ao estiramento simétrico da ligação Ge-O ( $\sim 550\text{ cm}^{-1}$ ) pode ser vista muito bem em todos os espectros.

### 6.3- VITROCERÂMICAS TRANSPARENTES CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS ( $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Tm}^{3+}$ , $\text{Ho}^{3+}$ e $\text{Nd}^{3+}$ )

A Figura 12 apresenta as curvas DSC para as amostras vítreas dopadas com: (a)  $\text{Er}^{3+}$ , (b)  $\text{Tm}^{3+}$ , (c)  $\text{Ho}^{3+}$  e (d)  $\text{Nd}^{3+}$ .



**Figuras 12-** Curvas de DSC para os vidros dopados com: (a)Er<sup>3+</sup>, (b)Tm<sup>3+</sup>, (c)Ho<sup>3+</sup> e (d)Nd<sup>3+</sup>.

Observa-se que para todos os vidros há uma transformação endotérmica localizada na região de 300°C relacionada à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Próximo a  $T_g$  inicia-se uma transformação exotérmica, pico de ceramização ( $T_c$ )<sup>2</sup>, com máximo em torno de 350°C. Esta transformação está relacionada à cristalização do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, como já relatado para as amostras com Eu<sup>3+</sup> e será comprovado aqui pelos resultados de difração de raios-x e espectroscopia eletrônica de emissão. Na região de altas temperaturas há uma segunda transformação exotérmica (~500°C) devido à cristalização de vários germanatos de chumbo e cádmio<sup>130</sup>. Outro ponto a ser ressaltado aqui, é a constatação de que, para a matriz estudada neste Capítulo, 60PbGeO<sub>3</sub>-10PbF<sub>2</sub>-30CdF<sub>2</sub> (em mol%), o pico exotérmico relacionado à nucleação e a cristalização do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, pico de ceramização, ocorrendo em temperaturas próximas da  $T_g$  não sofre variações significativas com o aumento do raio iônico do íon terra-rara utilizado. Esta observação é contrária à observada para a matriz 70PbGeO<sub>3</sub>-15PbF<sub>2</sub>-15CdF<sub>2</sub>, como já discutido no Capítulo 4. Aqui vale uma breve discussão sobre essas observações. Como observado nos estudos já realizados por Bueno<sup>10</sup> a concentração de íons fluoreto dentro da matriz vítrea é de fundamental importância para a formação do pico exotérmico relacionado à nucleação e cristalização do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Sendo

assim a amostra estudada no Capítulo 4,  $70\text{PbGeO}_3\text{-}15\text{PbF}_2\text{-}15\text{CdF}_2$ , possui uma quantidade menor comparada à amostra  $60\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}30\text{CdF}_2$ , portanto o processo de nucleação e cristalização para esta amostra é mais facilitado. Conseqüentemente, a introdução de íons terras-raras na amostra  $60\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}30\text{CdF}_2$  promove uma nucleação e cristalização em temperaturas mais baixas, isto é, próximas a  $T_g$ . Sendo assim, quaisquer variações no tamanho ou mesmo na concentração do íon terra-rara não afeta significativamente a posição do pico de ceramização. Outra observação interessante é que a composição vítrea  $70\text{PbGeO}_3\text{-}15\text{PbF}_2\text{-}15\text{CdF}_2$  dopada com íons terras raras forma vitrocerâmicas transparentes contendo cristais de  $\beta\text{-PbF}_2$ , contudo os espectros de emissão desses íons nas amostras vitrocerâmicas são semelhantes aos observados para as amostras vítreas, indicando que os íons terras-raras estão preferencialmente localizados na matriz vítrea, pois a quantidade de íons fluoreto é insuficiente para formar uma quantidade de  $\beta\text{-PbF}_2$  dopados com íons terras-raras de concentração superior aos que estão localizados nos vidros.

Contudo, pelos resultados dos parâmetros de estabilidade térmica  $T_x\text{-}T_g$  mostrados na Tabela VII observa-se que, semelhantemente ao que foi descrito para as amostras vítreas, de composição  $70\text{PbGeO}_3\text{-}15\text{PbF}_2\text{-}15\text{CdF}_2$  (em mol %), quando há um aumento no tamanho do íon introduzido na matriz ocorre uma diminuição, mesmo que sutil, deste parâmetro. Este resultado indica que está havendo uma maior nucleação do  $\beta\text{-PbF}_2$  dentro da matriz vítrea.

A Tabela VII apresenta as temperaturas características para os vidros de composição  $60\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$  (em mol%) com diferentes dopantes.

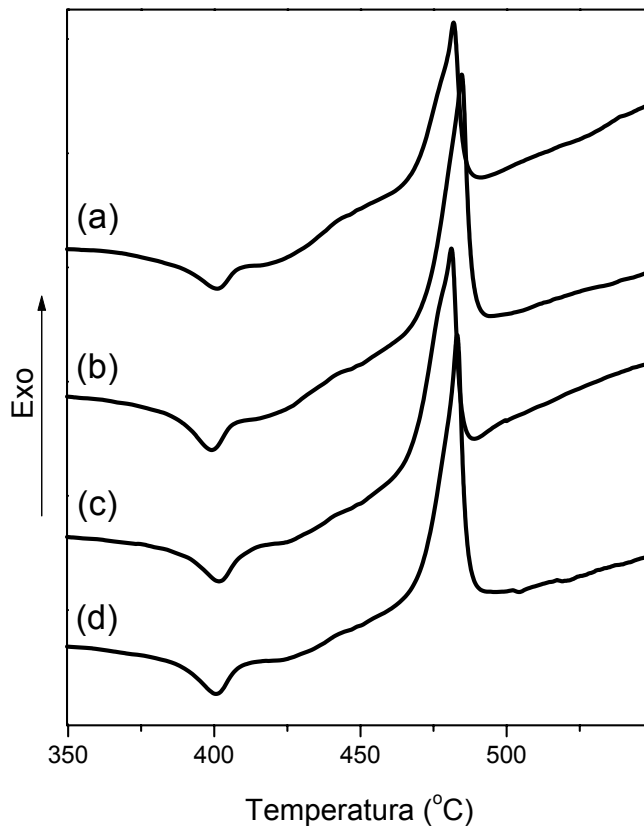
**Tabela VII-**Temperaturas Características das amostras vítreas dopadas com diferentes íons terras-raras.

Amostra (em mol%)	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_x\text{-}T_g$ (°C)
0,5Eu <sup>3+</sup>	306	327	353	499	23
0,5Er <sup>3+</sup>	310	334	356	499	29
0,5Tm <sup>3+</sup>	294	326	350	501	32
0,5Ho <sup>3+</sup>	309	338	352	510	24
0,3Nd <sup>3+</sup>	306	329	347	515	21

---

Em temperaturas de aproximadamente 30°C abaixo da temperatura de ceramização foram realizados tratamentos térmicos, de 2 e 60 horas, com o objetivo de se obter as vitrocerâmicas transparentes. Após o tratamento térmico dos vidros as amostras apresentaram transparência aparentemente igual aos vidros originais. Com objetivo de observar variações nas curvas de análise térmica (DSC) após os tratamentos térmicos realizados por 60 horas nos vidros, realizaram-se novas medidas de DSC nas vitrocerâmicas transparentes. A Figura 13 apresenta estas curvas de DSC para as vitrocerâmicas dopadas com (a) Er<sup>3+</sup>, (b) Tm<sup>3+</sup>, (c) Ho<sup>3+</sup> e (d) Nd<sup>3+</sup>.

Observa-se pela Figura 13 que após a nucleação e a cristalização do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> há um aumento na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e que o pico de ceramização relacionado à cristalização do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> não se pronuncia mais, indicando que a fase cristalina se formou no material, como será apresentado pelos difratogramas de raios-X. Além disso, o pico exotérmico relacionado à cristalização dos germanatos de chumbo e cádmio que nos vidros aparecia em torno de 500°C nas vitrocerâmicas aparece agora a aproximadamente 50°C abaixo. Estes resultados indicam que a temperatura de transição vítrea que se forma com o aquecimento das vitrocerâmicas transparentes está relacionada a uma matriz vítrea rica em germanatos de chumbo e cádmio. Comparando as curvas DSC das amostras vitrocerâmicas com a curva do PbGeO<sub>3</sub> vítreo (Figura 1 Capítulo 3), é fácil observar que a  $T_g$  das vitrocerâmicas é ligeiramente superior ao do PbGeO<sub>3</sub> ( $T_g = 370^\circ\text{C}$ ). Isto está indicando que o cádmio da matriz vítrea na vitrocerâmica está agindo como um formador vítreo fazendo com que as cadeias de tetraedros [GeO<sub>4</sub>], antes quebradas pela existência de íons fluoreto dentro da matriz, fiquem mais coesas. Além disso, a temperatura do pico exotérmico característico das cristalizações dos germanatos de chumbo e cádmio se apresenta em temperaturas mais elevadas comparada a temperatura de cristalização do PbGeO<sub>3</sub> cristalino, comprovando a estabilidade maior da rede com a presença de cádmio. Esta estabilidade devido a presença de cádmio foi discutida por Bueno<sup>10</sup> e mais recentemente por Silva<sup>130</sup> que atribuem esta estabilidade a formação de CdO dentro da matriz de vidros oxifluoretos.



**Figuras 13-** Curvas de DSC para os vidros dopados com: (a)  $\text{Er}^{3+}$ , (b)  $\text{Tm}^{3+}$ , (c)  $\text{Ho}^{3+}$  e (d)  $\text{Nd}^{3+}$ .

A Tabela VIII apresenta os valores das temperaturas características para as vitrocerâmicas obtidas com diferentes íons terras-raras e para o  $\text{PbGeO}_3$  vítreo para motivo de comparações. Observam-se os maiores valores do parâmetro de estabilidade térmica  $T_x - T_g$  para as vitrocerâmicas transparentes em relação ao  $\text{PbGeO}_3$  vítreo.

**Tabela VIII-** Temperaturas Características das amostras vitrocerâmicas dopadas com diferentes íons terras-raras.

Amostra (em mol%)	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_x - T_g$ (°C)
-------------------	------------	------------	------------	------------------

PbGeO <sub>3</sub> vítreo	370	424	442	54
0,5Eu <sup>3+</sup>	376	468	479	92
0,5Er <sup>3+</sup>	381	469	482	85
0,5Tm <sup>3+</sup>	384	469	485	85
0,5Ho <sup>3+</sup>	388	466	481	78
0,3Nd <sup>3+</sup>	385	470	483	85

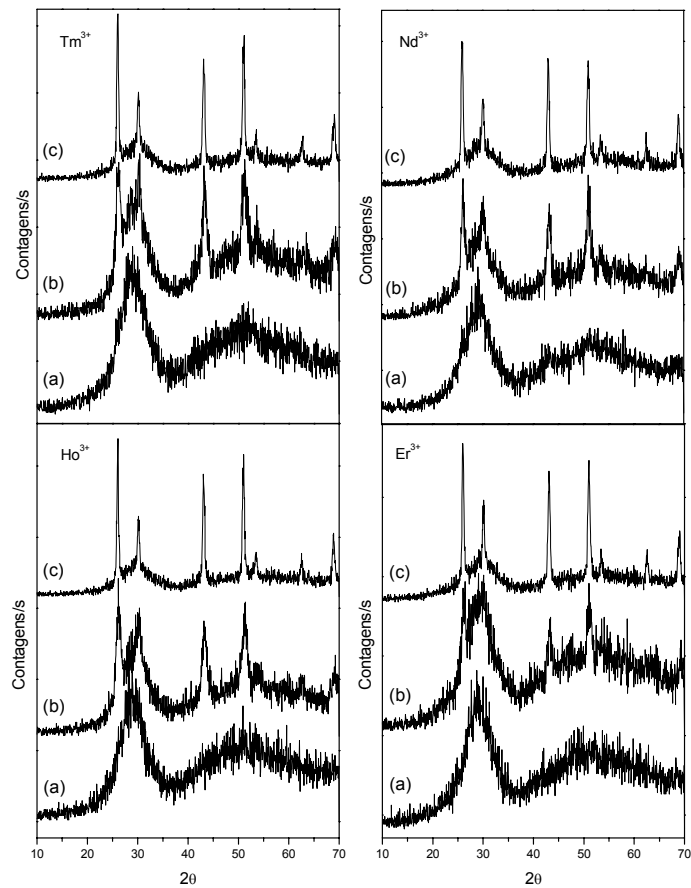
As fases cristalinas formadas nas vitrocerâmicas foram analisadas por difratometria de raios-X e os difratogramas comparados com os difratogramas publicados no banco de dados Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios-X para as amostras vítreas e suas respectivas vitrocerâmicas dopadas com Tm<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup>. Observa-se que após 2 horas de tratamento térmico na temperatura 15°C abaixo de T<sub>c</sub> já se inicia a formação do composto β-PbF<sub>2</sub> e após 60 horas de tratamento, as vitrocerâmicas continuam transparentes e a fase cristalina aumenta. Utilizando-se os difratogramas avaliou-se os tamanhos de cristalitos médios (D) e a fração cristalizada (F) das amostras vitrocerâmicas tratadas por um período de 2 e 60 horas. A Tabela IX apresenta esses valores.

Analisando os valores obtidos apresentados na Tabela IX observam-se que com o aumento do tempo de tratamento térmico de 2 para 60 horas ocorre um aumento do tamanho médio de cristalitos (D) e também um aumento da fração cristalizada (F). O tamanho médio dos cristalitos não segue uma ordem com relação ao tamanho dos íons introduzidos na matriz vítrea contudo os valores de fração cristalizada são semelhantes independentes do tamanho do íon.

**Tabela IX-** Valores de diâmetro médio dos cristalitos (D) e das frações cristalizadas das amostras vitrocerâmicas dopadas em Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> e Ho<sup>3+</sup> obtidas após tratamento térmico por um período de 60 horas

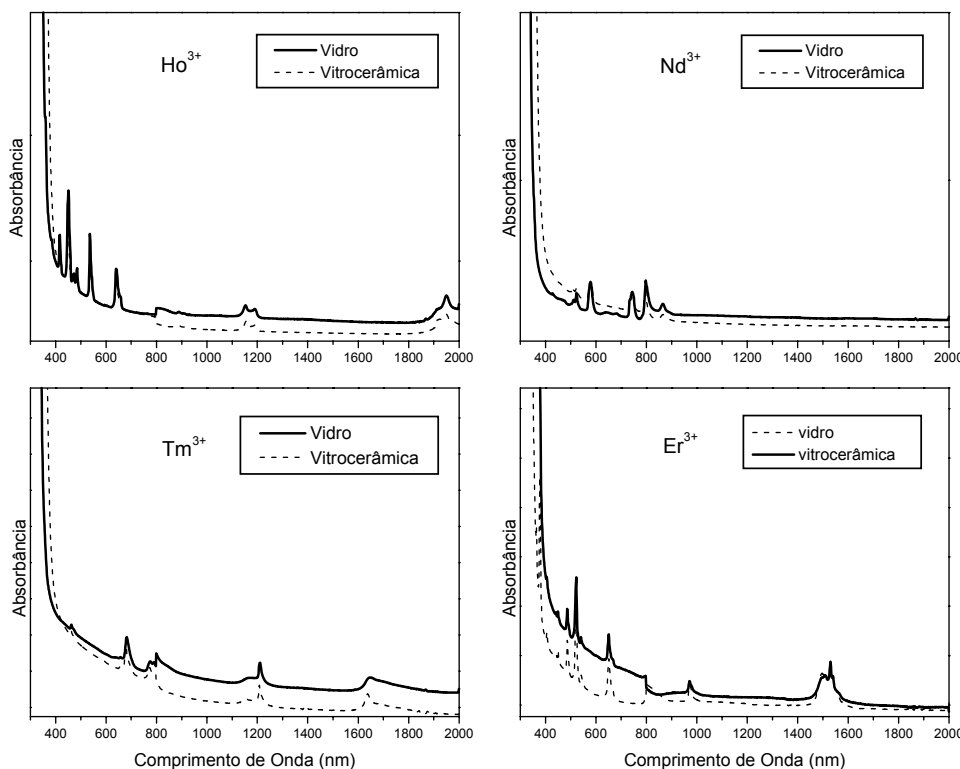
Dopantes	Vitrocera mica	Vitrocera mica
	(2h de tratamento térmico)	(60h de tratamento térmico)
	D(nm)/F(%)	D(nm)/F(%)
Er <sup>3+</sup>	15 / 5	33 / 20
Tm <sup>3+</sup>	15 / 7	35 / 24
Nd <sup>3+</sup>	16 / 11	31 / 20
Ho <sup>3+</sup>	15 / 10	33 / 25



**Figura 14-** Difrátogramas de raios-X para os vidros (a) e para as vitrocerâmicas transparentes obtidas após tratamento térmico por (b) 2 horas e (c) 60 horas dopadas com  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$ .

Com o objetivo de se comparar a transparência das vitrocerâmicas, obtidas após o tratamento térmico realizado por um período de 60 horas, com a transparência dos vidros originais, foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção. O equipamento utilizado é o mesmo descrito para as vitrocerâmicas dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$ .

Na Figura 15 estão apresentados os espectros de absorção das amostras vítreas e vitrocerâmicas com diferentes íons terras-raras ( $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ ).

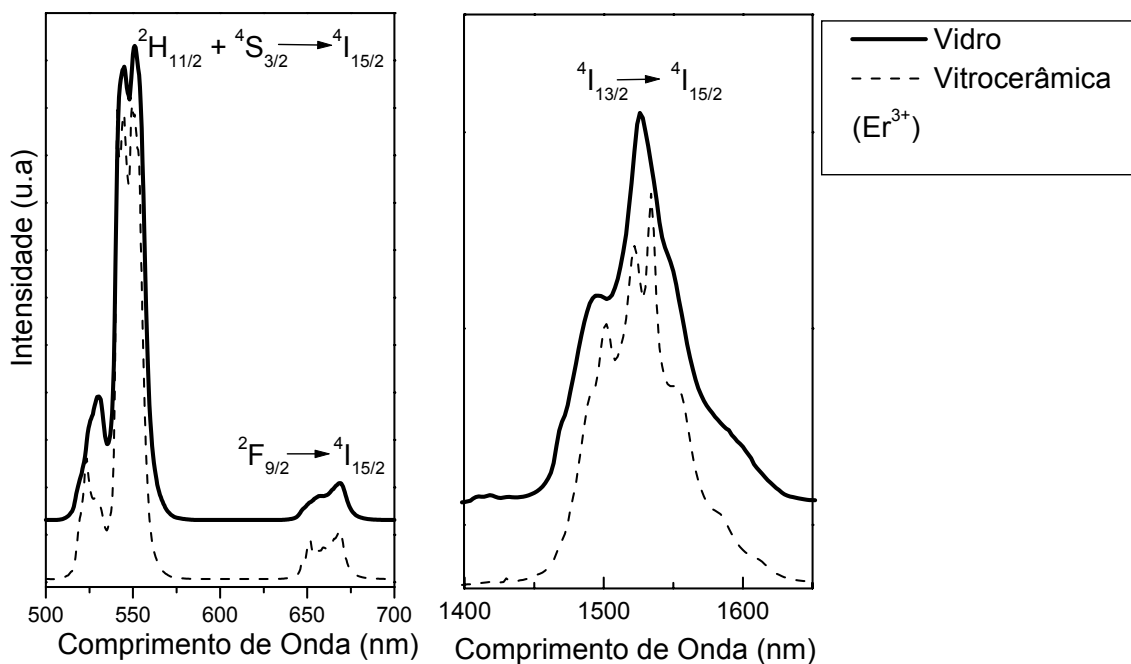


**Figura 15-** Espectros eletrônicos de absorção para as amostras vítreas dopadas com diferentes íons terras-raras ( $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ ) e suas respectivas vitrocerâmicas transparentes.

O espalhamento, devido à existência de nanocristais de fluoreto de chumbo dopado com íons terras-raras, como já também observado para as amostras contendo  $\text{Eu}^{3+}$ , pode ser observado pela variação da linha base com o comprimento de onda. Para os vidros e as vitrocerâmicas transparentes o espalhamento segue uma lei do tipo Rayleigh ( $\propto \lambda^{-4}$ ). Os níveis de espalhamento são praticamente os mesmos, o que explica a semelhança na transparência das vitrocerâmicas com os vidros.

Para se compreender o ambiente químico dos íons terras-raras nos vidros e vitrocerâmicas transparentes foram realizados espectros de emissão. Como já mencionado anteriormente, através da avaliação minuciosa dos espectros pode-se supor um ambiente químico para o íon em estudo. Os espectros foram obtidos utilizando-se da mesma metodologia apresentadas para as amostras dopadas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ , ou seja, um espectrofluorímetro SPEX modelo F212I equipado com um laser de excitação de Ar INNOVA 308c operando em 488 e 514 nm (utilizado para excitar a amostra dopada com  $\text{Nd}^{3+}$ ). Uma fotomultiplicadora Hamamatsu 900 e um detector de Ge foram utilizados para a detecção. Resoluções de 0,5 nm e 2 nm foram utilizadas nos espectros na região do visível e infravermelho, respectivamente.

A Figura 16 apresenta os espectros eletrônicos de emissão do vidro e vitrocerâmica dopadas com íons  $\text{Er}^{3+}$  na região do visível e infravermelho.



F

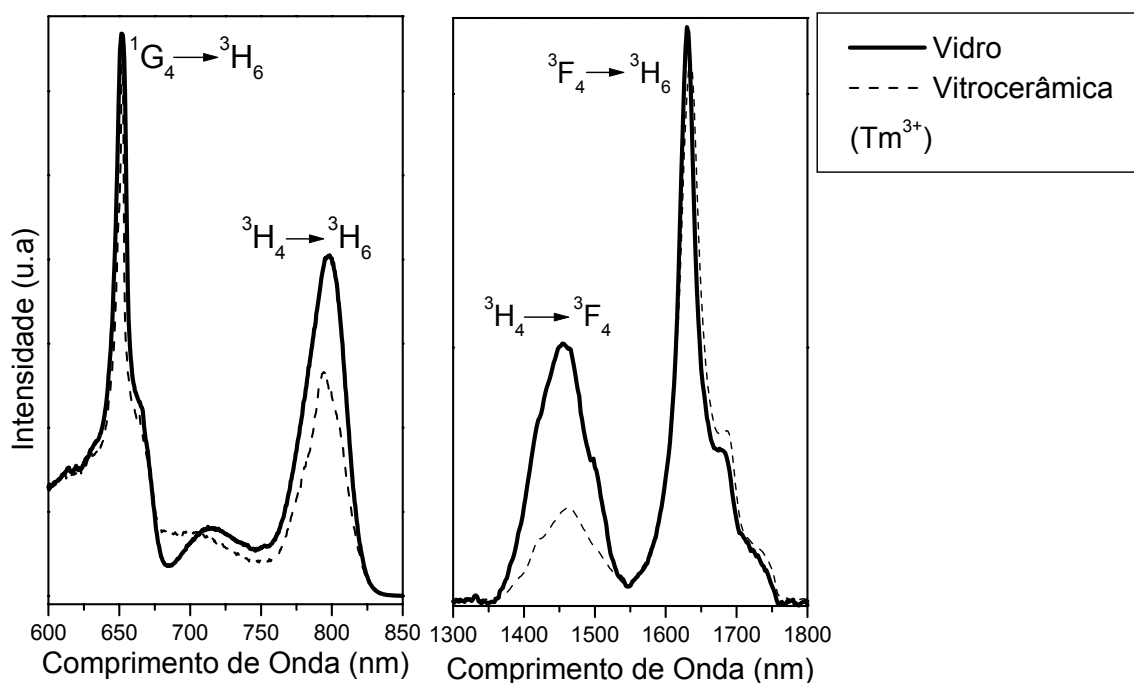
**figura 16-** Espectros de emissão do  $\text{Er}^{3+}$  na região do visível (espectros à direita) e infravermelho do espectro (espectros à esquerda) para o vidro e vitrocerâmica transparente.

Observa-se pela Figura 16 que os espectros do vidro dopado com íons  $\text{Er}^{3+}$  apresentam bandas largas relacionadas ao alargamento inhomogêneo característico de materiais amorfos. Com a cristalização do  $\text{Er}^{3+}$  dentro da fase cristalina  $\beta\text{-PbF}_2$  os espectros tanto no visível quanto no infravermelho se tornam completamente diferentes. As linhas das transições observadas se tornam mais estreitas indicando que os íons  $\text{Er}^{3+}$  estão fazendo parte de uma fase mais arranjada estruturalmente ( $\beta\text{-PbF}_2$ ). A transição  ${}^2\text{H}_{11/2} + {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  que para o vidro possui máximos em 529, 544 e 551 nm na vitrocerâmica fica melhor resolvida. Para a transição  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  essa melhor resolução pode ser mais facilmente observada, pois para o vidro há um máximo em 669 nm e um ombro em 658 nm que para a vitrocerâmica eles estreitam possuindo máximo agora em 669 e 652 nm. O processo de cristalização do  $\beta\text{-PbF}_2$ , dopado com íons  $\text{Er}^{3+}$ , também pode ser notado nos espectros na região do infravermelho. A transição do  $\text{Er}^{3+}$  definida como  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  é muito sensível ao ambiente químico. Com isso, observa-se muito bem, que após a cristalização da amostra vítrea há uma decomposição da linha de emissão próxima a 1500 nm. No vidro esta transição possui um máximo localizado em 1526 nm e um ombro em 1494 nm que após a formação da vitrocerâmica transparente essa transição passa a possuir 3 máximos em 1502, 1522 e 1536 nm. Esta transição do  $\text{Er}^{3+}$  é muito importante do ponto de vista de tecnologia de telecomunicações para ser utilizada em amplificadores ópticos operando na denominada banda C.

Pela Figura 17 observam-se os espectros eletrônicos de emissão dos íons  $\text{Tm}^{3+}$  no vidro e na vitrocerâmica na região do visível e infravermelho. Algumas variações podem ser observadas comparando os espectros do vidro e da vitrocerâmica. Para a transição  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  há um pequeno deslocamento do máximo juntamente com o estreitamento da linha com a cristalização do vidro. No vidro e vitrocerâmica transparente os máximos observados são 798 e 794 nm, respectivamente. Além disso, as larguras a meia altura são

32 e 30 nm para o vidro e a vitrocerâmica, respectivamente. Outro ponto a ser ressaltado é que há uma supressão da emissão próxima em 800 nm com a formação da vitrocerâmica.

Com relação às emissões do  $Tm^{3+}$  ocorrendo na região infravermelho nota-se que há uma diminuição significativa da transição  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ , localizada em 1457 (vidro) e 1461 nm (vitrocerâmica), com a formação da vitrocerâmica. Este resultado está de acordo com o apresentado no Capítulo 5 e em alguns trabalhos na literatura<sup>130, 130</sup> que comprovam a supressão da emissão em 1470 nm do  $Tm^{3+}$  com o aumento da concentração destes íons em matrizes vítreas. Portanto, os resultados aqui obtidos comprovam que os íons  $Tm^{3+}$  estão se concentrando numa fase, que neste caso é o  $\beta-PbF_2$ . Com isso, como comprovado no Capítulo 5, para se ter uma emissão em 1,47 nm do  $Tm^{3+}$  em vidros fluorogermanatos deve-se utilizar baixas concentrações de íons  $Tm^{3+}$ .

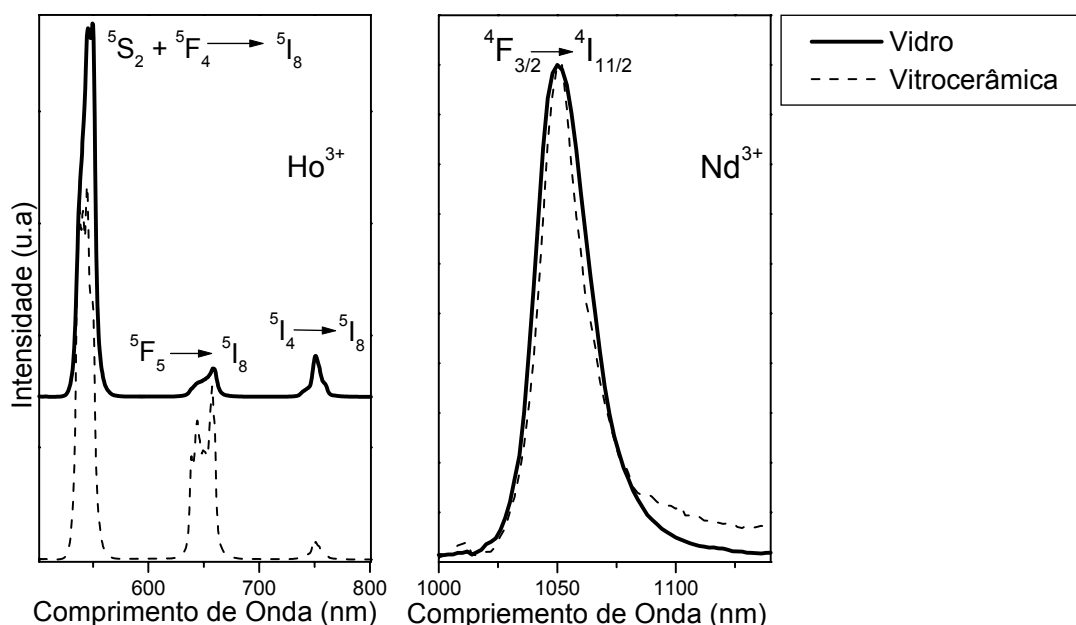


**Figura 17-** Espectros de emissão do  $Tm^{3+}$  na região do visível (esquerda) e infravermelho do espectro (direita) para o vidro e a vitrocerâmica transparente.

Os espectros de emissão para os vidros e vitrocerâmicas transparentes dopados com os íons  $\text{Ho}^{3+}$  (região do visível) e  $\text{Nd}^{3+}$  (região do infravermelho) estão apresentados na Figura 18. Para o vidro e a vitrocerâmica dopados com  $\text{Ho}^{3+}$  é facilmente notado que o processo de formação da vitrocerâmica promove uma grande mudança nos espectros. Observa-se que ocorrem desdobramentos das linhas relacionadas às transições  ${}^5\text{S}_2 + {}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$  com máximos localizados em 545 e 550 nm para o vidro e 537, 541 e 545 nm para a vitrocerâmica. A transição  ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$  também sofre desdobramento com a cristalização do  $\beta\text{-PbF}_2$ . Para essa transição observa-se um máximo em 659 nm e um ombro em 645 nm no vidro e para a vitrocerâmica observam-se componentes localizados em 639, 644 e 657 nm. Além disso, a relação de áreas entre as transições  ${}^5\text{S}_2 + {}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$  e  ${}^5\text{S}_2 + {}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$  diminui do vidro e da vitrocerâmica com valores de 11 e 2, respectivamente.

Para as amostras dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$  a constatação de que há a formação de uma vitrocerâmica transparente contendo cristais de  $\beta\text{-PbF}_2\text{:Nd}^{3+}$  é muito mais sutil. Contudo, é possível observar para a linha de emissão referente à transição  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  localizada em 1051 nm para o vidro e para a vitrocerâmica sofre um estreitamento com o processo de cristalização do vidro. Isto está relacionado com a presença do íon lantanídeo dentro de uma matriz de baixa energia de fônons, que é o caso do composto  $\beta\text{-PbF}_2$ .

Com isso se pode resumir que para todas as vitrocerâmicas transparentes obtidas neste trabalho, observou-se que os espectros de emissão apresentaram variações nas suas intensidades e/ou o desdobramento e largura de banda sugerindo a passagem, após o tratamento térmico adequado realizado, de um ambiente vítreo para um ambiente cristalino em torno do íon ativo.

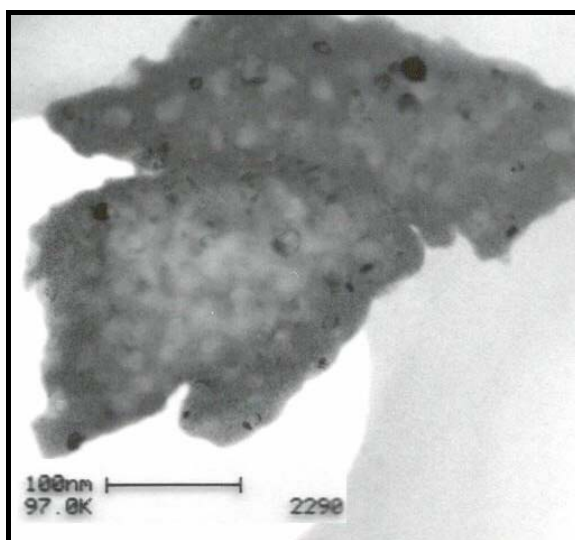


**Figura 18-** Espectros de emissão do  $\text{Ho}^{3+}$  na região do visível (espectros à direita) e do  $\text{Nd}^{3+}$  na região do infravermelho do espectro (espectros à esquerda) para o vidro e a vitrocerâmica transparente.

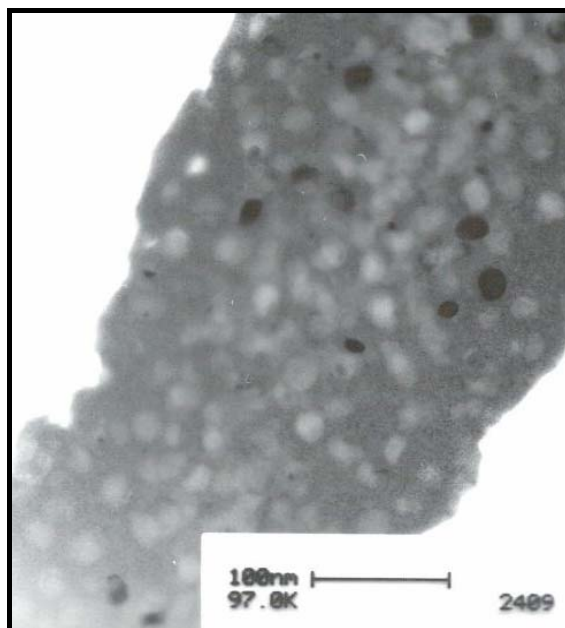
---

A última técnica utilizada para se caracterizar as vitrocerâmicas foi a microscopia eletrônica de transmissão (MET) que, como para as amostras dopadas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ , foram realizadas utilizando-se um microscópio Phillips CM200. Esta técnica nos certifica da existência ou não de “clusters” cristalinos além de sugerir um tamanho médio dos cristalitos.

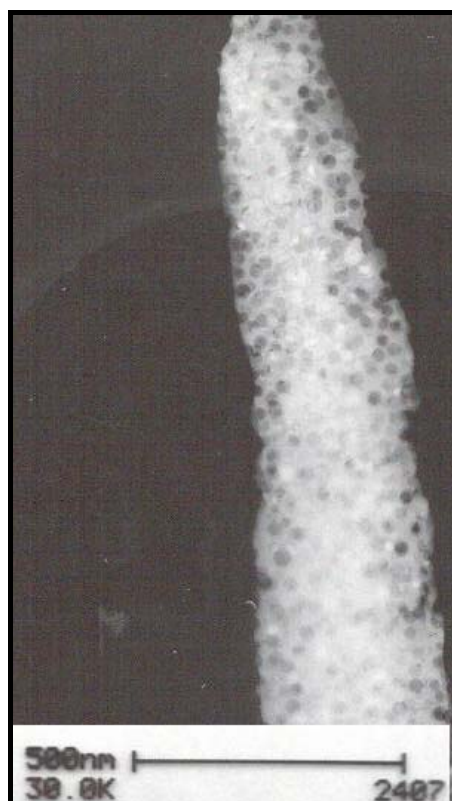
A Figura 19, 20, 21 e 22 apresenta as micrografias das vitrocerâmicas dopadas com  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$ , respectivamente, obtidas após tratamento térmico realizado a uma temperatura  $15^\circ\text{C}$  abaixo da temperatura de ceramização ( $T_c$ ) por um período de 60 horas. Observa-se a presença de pontos escuros relacionados aos cristais de  $\beta\text{-PbF}_2$  imersos no material amorfo, sem a observação de “clusters” e uma distribuição de tamanho de  $\sim 40$  nm. Este resultado é coerente com o obtido pelo difratograma de raios-X (equação de Scherrer).



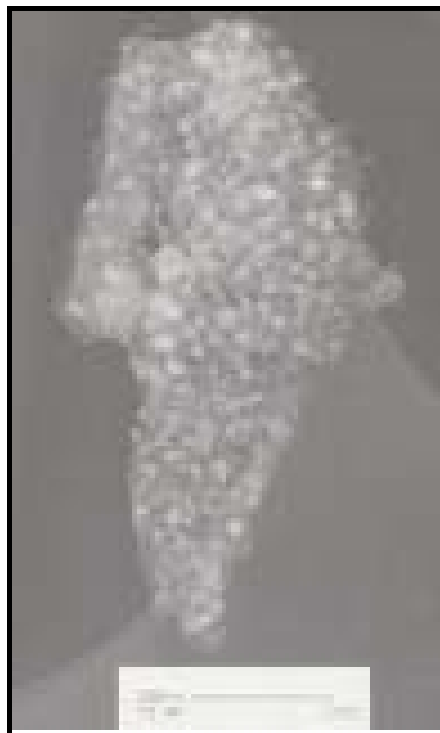
**Figura 19-** Micrografia de Microscopia Eletrônica de Transmissão da vitrocerâmica contendo íons  $\text{Er}^{3+}$ .



**Figura 20-** Micrografia de Microscopia Eletrônica de Transmissão da vitrocerâmica contendo íons  $\text{Nd}^{3+}$ .



**Figura 21-** Micrografia de Microscopia Eletrônica de Transmissão da vitrocerâmica contendo íons  $\text{Tm}^{3+}$ .



**Figura 22-** Micrografia de Microscopia Eletrônica de Transmissão da vitrocerâmica contendo íons  $\text{Ho}^{3+}$ .

#### **6.4- ESTUDO DA CONVERSÃO ASCENDENTE NO VIDRO E VITROCERÂMICA CONTENDO ÍONS $\text{Er}^{3+}$**

Esta etapa do trabalho envolveu uma cooperação científica com o grupo de pesquisa do laboratório CNR/CeFSA *Centro Fisica Stati Aggregati - Dipartimento di Fisica*, *Università di Trento*, sob responsabilidade dos Professores Doutores Maurizio Ferrari e Maurizio Montagna, na cidade de Trento-Itália.

A conversão da radiação infravermelha em luz visível, em materiais dopados com íons lantanídeos, tem recebido muita atenção devido as potenciais aplicações em lasers, amplificadores ópticos ou mostradores coloridos no estado sólido. Em geral o processo de conversão ascendente ocorre via o conhecido mecanismo de conversão ascendente de frequência primeiramente investigado por Auzel<sup>130</sup>. O processo de conversão ascendente envolve uma excitação seqüencial e transferência de energia entre íons terras-raras nos sólidos e uma subsequente emissão de fótons com energias maiores que a energia dos fótons de excitação. Na literatura, muitos estudos estão sendo realizados com conversão

---

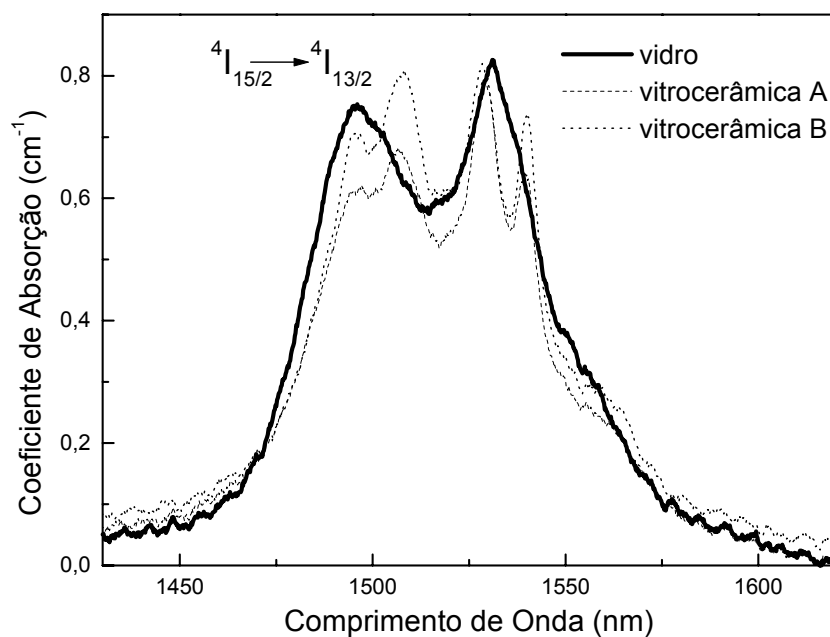
ascendente de alguns íons terras-raras em vidros lasers<sup>130, 130</sup>, fibras lasers<sup>130</sup> e sensores de temperatura<sup>130</sup>.

Nesta parte do trabalho estudou-se o processo de conversão ascendente dos íons  $\text{Er}^{3+}$  em vidros e vitrocerâmicas transparentes de fluorogermanatos de chumbo e cádmio.

Absorção e emissão nas regiões do visível e infravermelho do espectro eletromagnético foram medidos para a transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \leftrightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  do érbio a 1500 nm, e seções de choque de emissão estimulada foram obtidas pela Teoria de McCumber<sup>130</sup>. A conversão ascendente foi obtida com excitação a 980 nm. Medidas de tempos de vida foram obtidas para esclarecer as contribuições da absorção do estado excitado e a transferência de energia no processo de conversão ascendente. As vitrocerâmicas transparentes foram obtidas após tratamento térmico na temperatura 15°C abaixo da relacionada ao pico de ceramização por 2 horas (vitrocerâmica A) e por 60 horas (vitrocerâmica B).

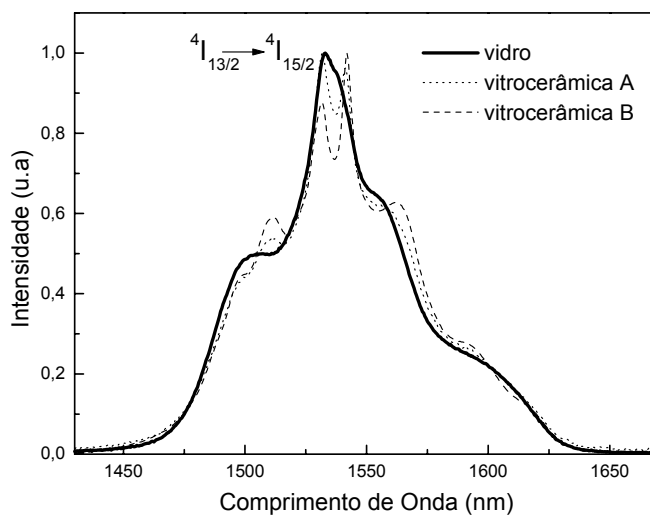
Os espectros de absorção foram obtidos a temperatura ambiente com resolução de 0,5 nm. Os espectros de emissão na região da transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  (1400-1700 nm) foram obtidos utilizando-se um laser de diodo operando em 980 nm como fonte de excitação e um detector de fotodiodo de InGaAs. Para as medidas dos tempos de vida o laser de diodo foi modulado eletricamente para se obter pulsos curtos.

A Figura 23 apresenta o espectro de absorção para a amostra vítrea e suas respectivas vitrocerâmicas A e B. Observa-se que as componentes Starks estão melhores resolvidas nas vitrocerâmicas (em particular na vitrocerâmica B), indicando que uma parte dos íons  $\text{Er}^{3+}$  está fazendo parte da rede cristalina do  $\beta\text{-PbF}_2$ , como já demonstrado.



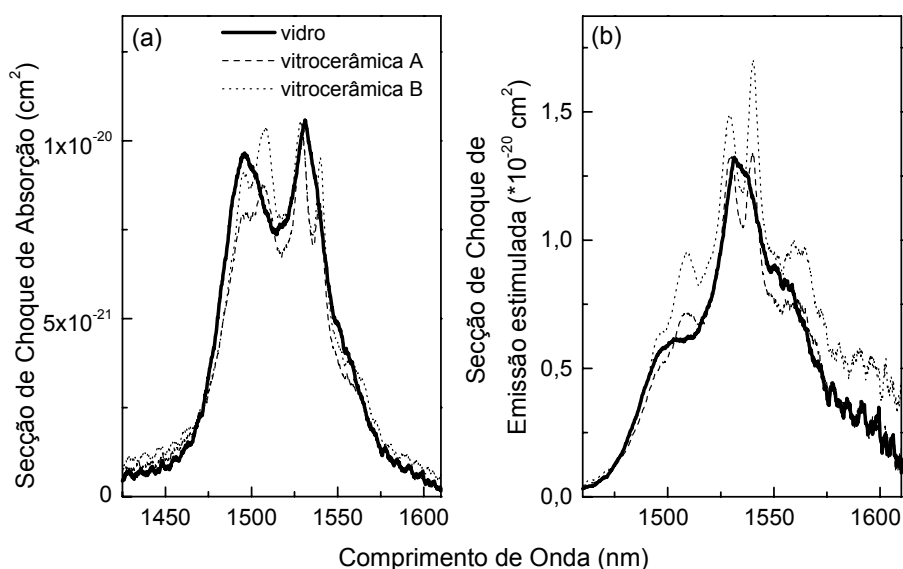
**Figura 23-** Espectros de absorção do  $\text{Er}^{3+}$  na região do infravermelho.

Na Figura 24 estão apresentados os espectros de emissão a 1500 nm com excitação a 980 nm do vidro e suas respectivas vitrocerâmicas. Observa-se que as larguras a meia altura possuem valores iguais a 53, 66 e 66 nm ( $\pm 2$  nm) para o vidro, vitrocerâmica A e vitrocerâmica B, respectivamente.



**Figura 24-** Espectro de emissão do  $\text{Er}^{3+}$  na região do infravermelho (exc. 980 nm).

Na Figura 25 (a) e (b) estão apresentados os espectros da secção de choque de absorção e emissão estimulada para o vidro e as vitrocerâmicas transparentes. Observa-se um aumento da secção de choque na Emissão Estimulada para a vitrocerâmica B. Este valor é superior aos encontrados para o vidro e a vitrocerâmica A, indicando que a eficiência da emissão localizada em torno de 1500 nm é aumentada com o processo de ceramização do vidro.



**Figura 25-** Espectros de secção de choque de absorção (a) e de emissão estimulada (b) para o vidro e as vitrocerâmicas transparentes.

Medidas de tempos de vida foram realizados para observar o ambiente químico ao redor dos íons  $\text{Er}^{3+}$  no vidro e nas vitrocerâmicas transparentes. Dependendo do nível excitado estudado foi utilizado um comprimento de onda de excitação. A Tabela X mostra as medidas dos tempos de vida para o vidro e as vitrocerâmicas dos estados excitados  ${}^4\text{I}_{13/2}$  (exc. 980 nm),  ${}^4\text{I}_{11/2}$  (exc. 514,5 nm) e  ${}^4\text{S}_{3/2}$  (exc. 532 nm). Os tempos de vida dos estados excitados aumentam com o processo de cristalização do vidro devido a menor energia de fônons dos sítios ocupados pelos íons  $\text{Er}^{3+}$  nas vitrocerâmicas,  $\beta\text{-PbF}_2$ .

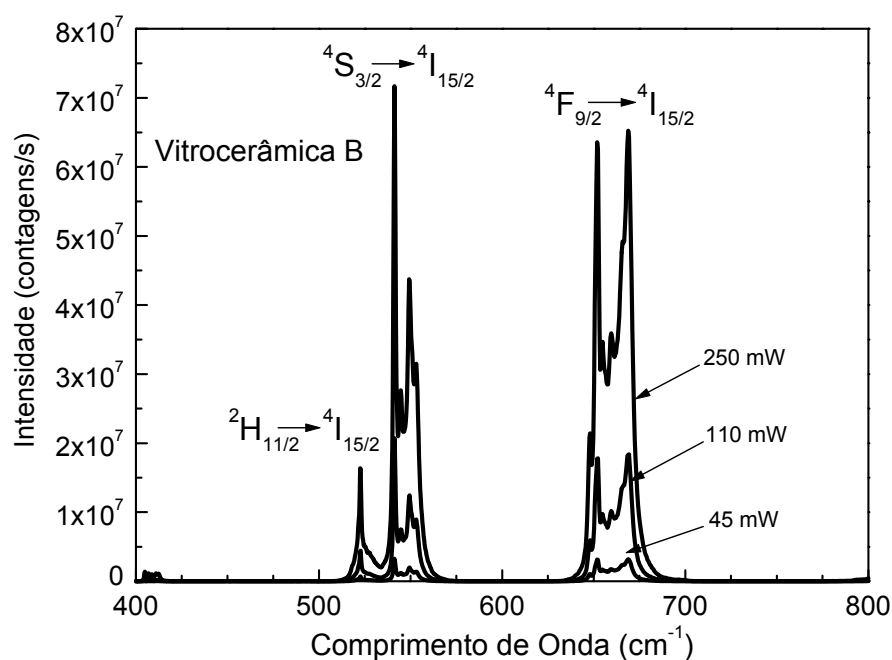
**Tabela X-** Tempos de vida, dos estados excitados, para o vidro e as vitrocerâmicas A e B.

Nível	$\tau$ (ms)		
	Vidro	Vitroceraâmica A	Vitroceraâmica B
${}^4\text{I}_{13/2}$ (exc: 980 nm)	$6,3 \pm 0,3$	$8,6 \pm 0,3$	$8,7 \pm 0,3$

${}^4I_{11/2}$ (exc: 514.5 nm)	$2,8\pm 0,2$	$5,5\pm 0,2$	$5,3\pm 0,2$
${}^4S_{3/2}$ (exc: 532 nm)	$0,210\pm 0,02$	$0,250\pm 0,02$	$0,275\pm 0,02$

Com o objetivo de se conhecer a dependência das intensidades de emissão com a potencia do laser de excitação foram realizados espectros de emissão variando a potencia do laser. Sabendo-se que a intensidade possui uma dependência com a potência do tipo  $I \propto P^n$  ( $n$ = número de fótons envolvidos no mecanismo de conversão ascendente,  $I$ = intensidade e  $P$ = potência) é possível obter qual o número de fótons envolvido no processo de conversão ascendente.

A Figura 26 mostra os espectros de conversão ascendente do infravermelho para o visível em diferentes valores de potência do laser de excitação (980 nm) para a vitrocerâmica B.



**Figura 26-** Espectros de conversão ascendente do infravermelho para o visível em diferentes valores de potencia do laser de excitação

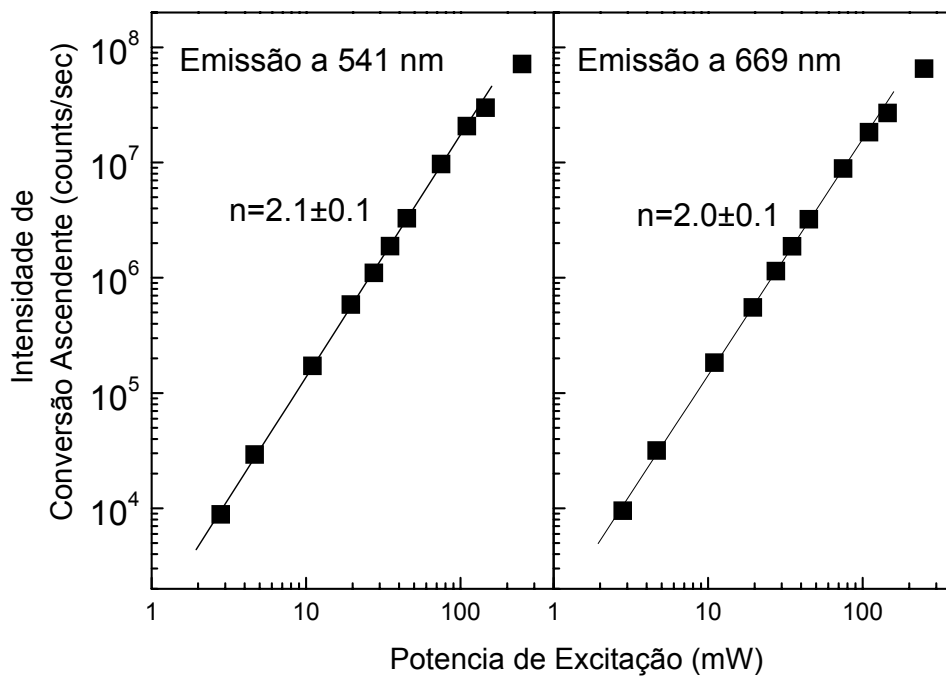
Emissões no vermelho (~650 nm) e verde (540 nm), com excitação contínua em 980nm, foram medidas no vidro e vitrocerâmicas. Em todas as amostras, a emissão no verde foi suficientemente mais intensa podendo ser observada a olho nu. Nas

---

vitrocerâmicas A e B a intensidade de emissão foi aproximadamente 3,5 vezes maior em relação à do vidro.

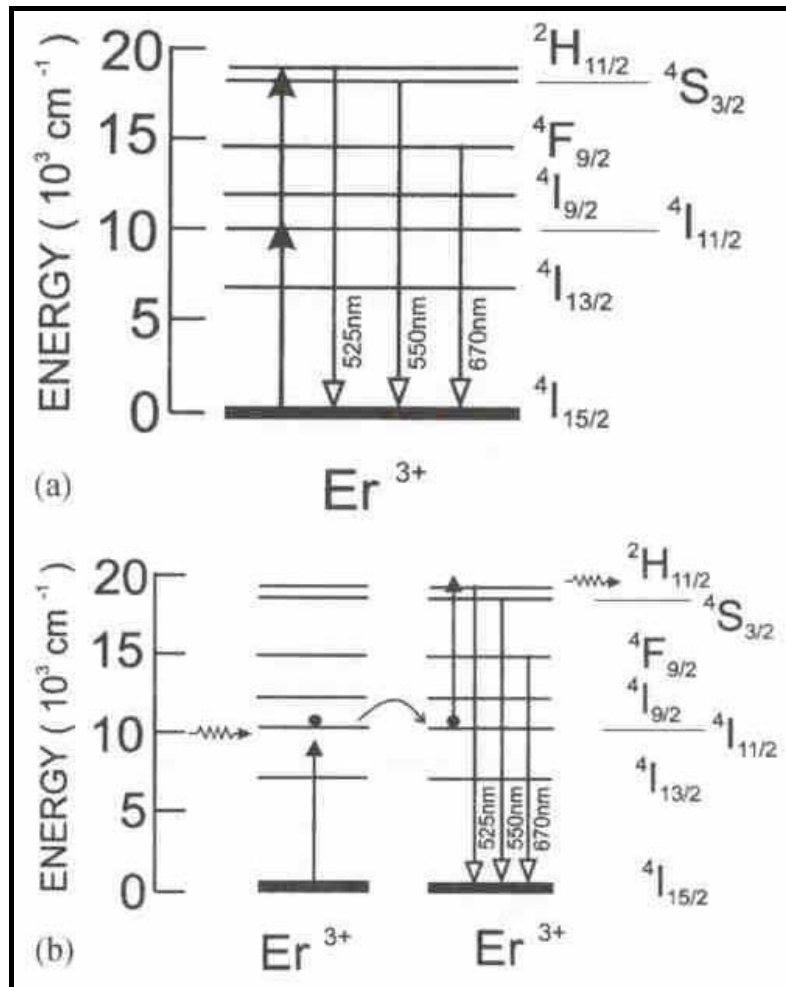
A Figura 27 apresenta a variação da intensidade da conversão ascendente em função da potencia de excitação. Observa-se pela inclinação da reta que 2 fótons estão envolvidos no processo para todas as amostras (vidro e vitrocerâmicas). Esse comportamento indica a participação de 2 fótons de excitação a 980 nm para popular os níveis excitados  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  e  $^4F_{9/2}$ . A condição para que haja a dependência quadrática da intensidade com a potencia do laser de excitação, é sugerido a existência de dois mecanismos para a excitação para a conversão ascendente: (a) absorção de 2 fótons e (b) transferência de energia assistida por fônons. No primeiro caso, um processo de absorção de 2 fótons aumenta a população do estado excitado  $^2H_{11/2}$  que decai rapidamente por um processo não radiativo para o nível emissor  $^4S_{3/2}$ . Este decaimento rápido entre os níveis  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$  não permite que ocorra a emissão associada a transição  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Isso pode ser comprovado com o resultado apresentado na Figura 26 que apresenta a intensidade em 540nm superior aquela em 524 nm.

Por outro lado, o processo de transferência de energia assistida por fônons envolve a transferência de energia entre dois íons  $Er^{3+}$  excitados, um doador que relaxa do estado  $^4I_{11/2}$  para o estado fundamental e outro íon (receptor) que é promovido do estado  $^4I_{11/2}$  para o estado excitado  $^2H_{11/2}$ . A partir deste nível excitado o íon decai radiativamente para o estado fundamental promovendo a fraca emissão observada em 524 nm, devido ao rápido decaimento para os níveis  $^4S_{13/2}$  e  $^4F_{9/2}$  que decaem radiativamente produzindo emissões fortes localizadas em 540 e 650 nm, respectivamente.



**Figura 27-** Variação da intensidade da conversão ascendente em função da potencia de excitação para a vitrocerâmica B.

Os mecanismos propostos para a excitação que origina em emissões, como as observadas na Figura 26 devido a conversão ascendente, estão apresentados na Figura 28.



**Figura 28-** Diagrama simplificado dos níveis de energia do  $\text{Er}^{3+}$  indicando (a) o mecanismo de excitação por 2 fótons e (b) o processo de transferência de energia assistido por fônons.

## 6.5- CONCLUSÕES

Neste Capítulo foram apresentados resultados que mostraram a viabilidade de obtenção de vitrocerâmicas transparentes dopadas com diferentes íons terras-raras.

Os estudos envolvendo as vitrocerâmicas dopadas com diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$  mostraram primeiramente que o parâmetro de estabilidade  $T_x-T_g$  para os vidros de composição vítrea  $60\text{PbGeO}_3-10\text{PbF}_2-20\text{CdF}_2$  independe da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ . Amostras vítreas tratadas termicamente em temperaturas  $15^\circ\text{C}$  menores que a temperatura de ceramização ( $T_c$ ) por um período de 60 horas mostraram-se transparentes e, de acordo com os resultados de difratometria de raios-X, apresentaram a formação do composto cristalino  $\beta\text{-PbF}_2$ . Pela análise mais detalhada dos difratogramas de raios-X foi possível

---

avaliar o tamanho médio dos cristalitos formados e a fração cristalizada da amostra. Foi observado que não há grandes variações com relação ao processo de cristalização do composto  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> e conseqüentemente, nos tamanhos dos cristalitos e nas frações cristalizadas com o aumento da concentração de íons Eu<sup>3+</sup>. Contudo, o tempo de tratamento térmico é essencial para se controlar o tamanho dos cristalitos e a fração cristalizada, pois com o aumento do tempo de tratamento de 2 para 60 horas observou-se o aumento de ambos.

O estudo dos espectros de absorção mostrou a existência de um espalhamento relacionado à presença de nanocristais de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> nas vitrocerâmicas. No entanto os níveis de espalhamento são praticamente os mesmos, o que explica a semelhança na transparência das vitrocerâmicas com os vidros.

A análise dos espectros de emissão do Eu<sup>3+</sup> mostrou que estes íons estão fazendo parte da estrutura cristalina do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Esta suposição é respaldada pela relação das áreas das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  que aumenta com a formação das vitrocerâmicas dependendo da concentração de íons Eu<sup>3+</sup> adicionados na matriz. Os valores dos tempos de vida e, conseqüentemente, das eficiências quânticas também mostram este comportamento, pois para a vitrocerâmica foram observados dois tempos de vida para o nível  $^5D_0$ , um semelhante ao do vidro e outro bem superior (relacionado ao Eu<sup>3+</sup> dentro do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>).

Os resultados dos espectros de excitação realizados a baixa temperatura sugeriram que nos vidros e vitrocerâmicas contendo íons Eu<sup>3+</sup> estes íons estão fazendo ligações do tipo Eu-F-Pb, Eu-F-Ge e Eu-O-Ge. Por outro lado, os espectros de excitação dos íons Eu<sup>3+</sup> dentro de uma matriz vítrea de PbGeO<sub>3</sub> mostrou apenas a formação de ligações do tipo Eu-O-Ge e Eu-O-Pb. Com estes resultados foi proposto aqui que a ligação Ge-F apresenta modos vibracionais localizados em 780 cm<sup>-1</sup>, diferentemente do que foi apresentado na literatura por Nanba e colaboradores<sup>9</sup>.

Vitrocerâmicas transparentes dopadas com os íons Nd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> Er<sup>3+</sup> foram preparadas. Resultados de raios-X indicaram que a fase cristalina formada é o  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> com tamanhos variando de 15 a 35 nm e com frações cristalizadas de 5 a 25% dependendo dos íons terra-rara e do tempo de tratamento térmico. Os resultados de absorção também

---

mostraram um comportamento semelhante entre o vidro e a vitrocerâmica, indicando uma pequena variação na transparência devido aos espalhamentos provocados pela presença de cristais de  $\beta\text{-PbF}_2$  dentro da vitrocerâmica. As variações nas intensidades e desdobramentos observados nas linhas das transições eletrônicas de emissão das vitrocerâmicas em comparação com os espectros dos vidros indicam que os íons terras-raras estão dentro da fase cristalina. As micrografias de MET mostraram que os nanocristais de  $\beta\text{-PbF}_2$  estão homoganeamente distribuídos numa matriz amorfa sem a formação de “clusters”.

Os estudos realizados com vidro e vitrocerâmicas dopados com  $\text{Er}^{3+}$  indicaram uma maior seção de choque de emissão e dos tempos de vida dos níveis excitados nas vitrocerâmicas devido à presença dos íons  $\text{Er}^{3+}$  na fase cristalina do  $\beta\text{-PbF}_2$ . De acordo com os resultados relacionados a intensidade das emissões no visível em função da potência do laser utilizado (980 nm) chegou a o conclusão de que o processo de conversão ascendente é regido por dois mecanismos possíveis: (a) absorção de 2 fótons e (b) transferência de energia assistida por fônon.

---

## 6.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>130</sup>WANG, Y.; OHWAKI, J. New transparent vitroceraamics codoped with Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> for efficient frequency up-conversion. **Appl. Phys. Lett.**, v.63, n.24, p.3268-3270, 1993.
- <sup>130</sup>TICK, P.; DEJNEKA M. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON GLASS, 18<sup>th</sup>, 1998, Chicago, **Proceedings...** Chicago: s.n., 1998. v.C2, p.1.
- <sup>130</sup>MINISCALCO, W. J.; QUIMBY, R. S. General procedure for the analysis of Er<sup>3+</sup> cross-sections. **Opt. Lett.**, v.16, n.4, p.258-260, 1991.
- <sup>130</sup>BUENO, L.A.; MELNIKOV, P.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Er<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> containing transparent glass ceramics in the system PbGeO<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub>-CdF<sub>2</sub>. **J. Non-Cryst. Solids**, v.247, p.87-91, 1999.
- <sup>130</sup>HIRAO, K.; TANAKA, K.; MAKITA, M.; SOGA, N. Preparation and optical-properties of transparent glass-ceramics containing β-PbF<sub>2</sub>-Tm<sup>3+</sup>. **J. Appl. Phys.**, v.78, n.5, p.3445-345, 1995.
- <sup>130</sup>INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file**: release 1999. Pennsylvania, 1999. PDF n.6-0251. 1 CD-ROM.
- <sup>130</sup>FUJIHARA, S.; MOCHIZUKI, C.; KIMURA, T. Formation of LaF<sub>3</sub> microcrystals in sol-gel silica. **J. Non-Cryst. Solids**, v.244, n.2-3, p.267-274, 1999.
- <sup>130</sup>BLASSE, G. Vibronic transitions in rare-earth spectroscopy. **Inter. Rev. Phys. Chem.**, v.11, n.1, p.71-100, 1992.
- <sup>130</sup>NANBA, T.; MYAJI, T.; TAKADA, J.; OSAKA, A.; MIURA, Y.; YASUI, I. Computer-simulation on the structure and vibrational-spectra in Ge-Pb-O-F glass. **J. Non-Cryst. Solids**, v.177, p.131-136, 1994.
- <sup>130</sup>BUENO, L.A. **Estudo estrutural e cristalização em vidros fluorogermanatos**. 1999. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.
- <sup>130</sup>SILVA, M.A.P.; BRIOIS, V.; POLAIN, M.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. SiO<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-CdF<sub>2</sub> glasses and glass ceramics. **J. Phys. Chem. Solid**, v.64, n.1, p.95-105, 2003.
- <sup>130</sup>WANG, J.S.; SNITZER, E.; VOGEL, E.M.; SIEGEL, G.H. 1.47, 1.88 and 2.8 μm emissions of Tm<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup>-Ho<sup>3+</sup>-codoped tellurite glasses. **J. Luminesc.**, v.69&61, p.145-149, 1994.
- <sup>130</sup>HAYASHI, H.; TANABE, S.; HANADA, T. 1.4 μm band emission properties of Tm<sup>3+</sup> ions in transparent glass ceramics containing PbF<sub>2</sub> nanocrystals for S-band amplifier. **J. Appl. Phys.**, v.89, n.2, p.1041-1045, 2001.
- <sup>130</sup>AUZE, L F.E. **Proc. IEEE**, v.61, p.758-791, 1973.
- <sup>130</sup>POLLACK, S.A.; ROBINSON, M. Laser-emission of Er<sup>3+</sup> in ZrF<sub>4</sub>-based fluoride glass. **Electron. Lett.**, v.24, n.6, p.320-322, 1988.

---

<sup>130</sup>AUZEL, F.E.; MEICHENIN D.; POIGNANT H. Tunable continuous-wave, room-temperature Er<sup>3+</sup>-doped ZrF<sub>4</sub>-based glass-laser between 2.69 and 2.78 μm. **Electron. Lett.**, v.24, n.23, p.1463-1464, 1988.

<sup>130</sup>ALLAIN, J.Y.; MONIERE, M.; POIGNANT, H. Blue upconversion fluorozirconate fiber laser. **Electron. Lett.**, v.26, n.3, p.166-168, 1990.

<sup>130</sup>MACIEL, G.S.; MENEZES, L.DE S.; GOMES, A.S.L.; DE ARAUJO C.B.; MESSADDEQ, Y.; FLOREZ, A.; AEGERTER, M.A. Temperature sensor based on frequency upconversion in Er<sup>3+</sup>-doped fluoroindate glass. **IEEE Phot. Techn. Lett.**, v.7, n.12, p.1474-1476, 1995.

<sup>130</sup>MINISCALCO, W. J.; QUIMBY, R. S. General procedure for the analysis of Er<sup>3+</sup> cross-sections. **Opt. Lett.**, v.16, n.4, p.258-260, 1991.

---

# **CAPÍTULO 7**

**-GUIAS DE ONDA VITROCERÂMICOS  
PREPARADOS POR SOL-GEL**

---

## 7.1- INTRODUÇÃO

Guias de luz planares são a base da tecnologia envolvida em óptica integrada e dentre os vários métodos possíveis de preparação de filmes finos destaca-se aqui a metodologia sol-gel. Baseando-se na química de soluções, pode-se preparar uma variedade grande de materiais com alta homogeneidade utilizando temperaturas relativamente baixas<sup>130</sup>. Isto torna mais eficiente o controle do processo e permite, pelo menos em tese, a introdução de compostos interessantes do ponto de vista espectroscópico, mas que são instáveis a temperaturas altas como moléculas orgânicas, por exemplo.

Nesse sentido, este Capítulo se concentra no estudo de novos guias de ondas planares vitrocerâmicos em sistemas oxifluoretos de metal pesado. O objetivo principal aqui é a preparação de guias vitrocerâmicos no sistema  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$  contendo nanocristais de  $\beta\text{-PbF}_2$  dopados com íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Para tanto foi primeiramente estudada a preparação do composto  $\beta\text{-PbF}_2$  utilizando a metodologia sol-gel e duas fontes diferentes de íons fluoreto: (a) ácido trifluoroacético (TFA) e (b) ácido tetrafluorobórico ( $\text{HBF}_4$ ). As soluções foram dopadas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ , para que um estudo do ambiente químico deste íon pudesse ser realizado, e assim confirmar a formação de cristais de  $\beta\text{-PbF}_2$  dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ .

Posteriormente ao estudo da formação do  $\beta\text{-PbF}_2$  foram então preparadas soluções mistas contendo uma fonte de  $\text{SiO}_2$  (TEOS-Tetraetóxisilano) e a fonte  $\text{PbF}_2$  dopada com íons  $\text{Eu}^{3+}$  com o objetivo principal de se preparar guias de onda vitrocerâmicos.

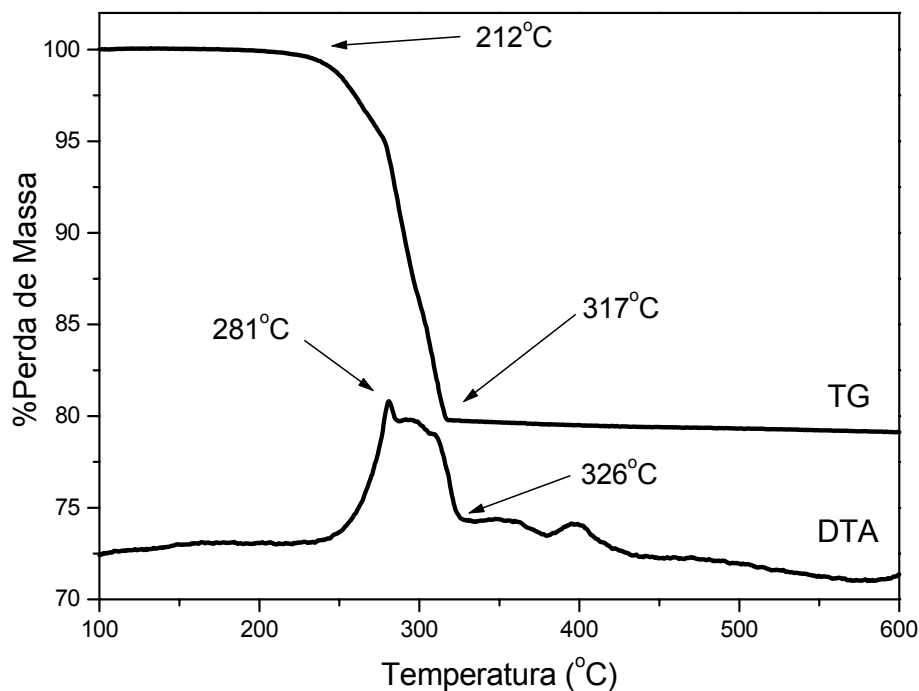
Portanto, esse Capítulo será dividido em 2 partes. A primeira engloba o estudo da preparação do  $\beta\text{-PbF}_2$  utilizando as duas fontes de fluoreto. Os produtos aqui obtidos foram caracterizados utilizando as técnicas de análise térmica acoplada a análise termogravimétrica (DTA/TG), difração de raios-X e espectroscopia eletrônica de emissão. Numa segunda etapa do trabalho serão apresentados os resultados do sistema misto  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$  dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ . As técnicas utilizadas para caracterizar os materiais desta parte foram calorimetria exploratória diferencial (DSC), difratometria de raios-X, espectroscopia eletrônica de emissão, espectroscopia vibracional e espectroscopia de acoplamento de prisma (M-Lines).

## 7.2- PREPARAÇÃO DE FLUORETO DE CHUMBO ( $\beta\text{-PbF}_2$ ) UTILIZANDO A METODOLOGIA SOL-GEL.

### 7.2.1- ÁCIDO TRIFLUOROACÉTICO (TFA) COMO FONTE DE FLUORETO

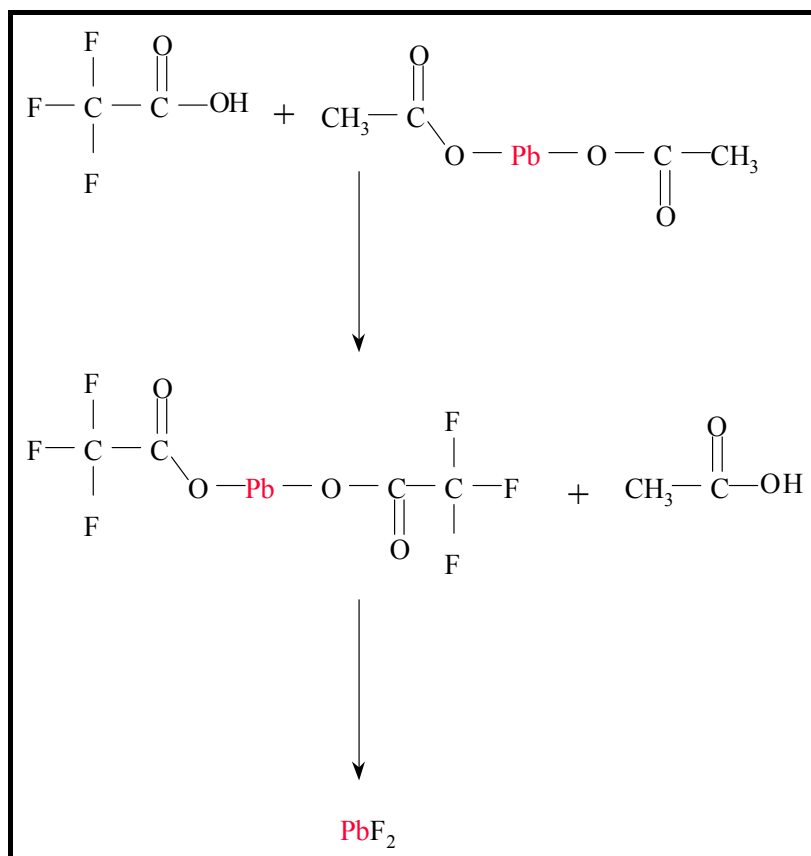
O gel seco obtido após o tratamento térmico a  $80^\circ\text{C}/2$  dias das soluções de trifluoroacetato de chumbo, como apresentado no Capítulo 2, foi submetido à Análise Térmica Diferencial utilizando um aparelho Thermal Analysis acoplado com TG (DTA/TG). Pesou-se 40 mg de amostra que foi transferida para cadinho de alumina. As medidas foram realizadas numa faixa de temperatura de  $50^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ .

A Figura 1 apresenta as curvas de DTA-TG para o gel seco de  $\text{PbF}_2$  obtido após tratamento térmico da solução a  $80^\circ\text{C}/2$  dias. Picos exotérmicos e perdas de massa devido à evaporação de solventes podem ser observados acima de  $200^\circ\text{C}$ . Uma significativa perda de massa inicia-se em torno de  $205^\circ\text{C}$  e termina a  $320^\circ\text{C}$ . Observa-se um pico exotérmico com máximo em  $281^\circ\text{C}$ .



**Figura 1-** Curva de TG-DTA do gel seco obtido a partir da solução de trifluoroacetato de chumbo.

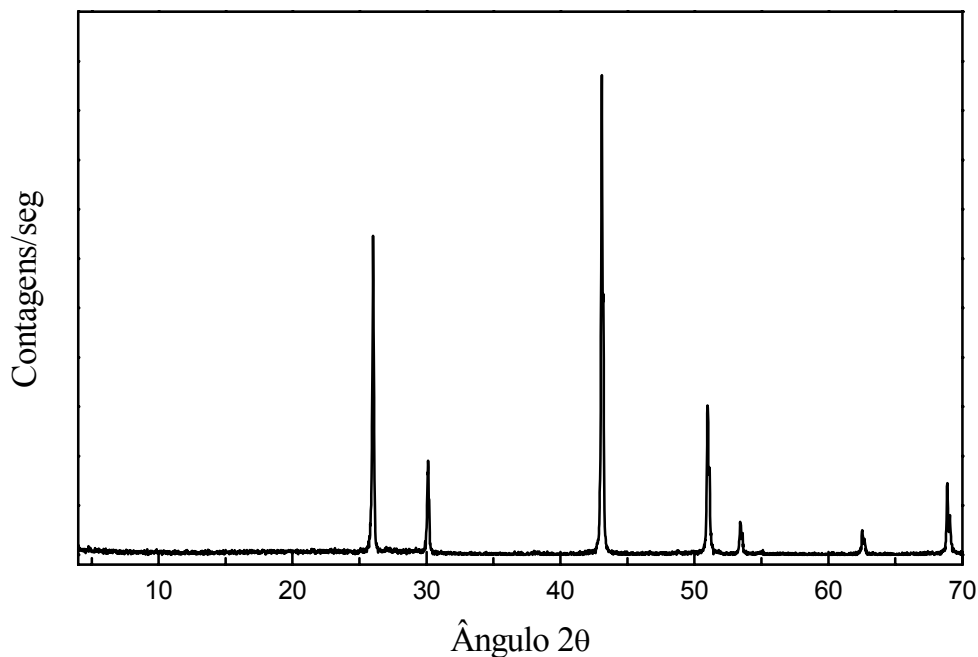
Estes resultados indicam que a decomposição do ácido trifluoroacético (TFA) e a formação do  $\beta\text{-PbF}_2$  ocorrem rapidamente a temperaturas em torno de  $300^\circ\text{C}$ . O fato de não haver mais perda de massa após  $320^\circ\text{C}$  indica que o fluoreto de chumbo formado a partir do gel seco é estável e não reage com o oxigênio para formar oxifluoretos de chumbo. A reação de formação do  $\beta\text{-PbF}_2$  pode seguir a reação descrita na Figura 2.



**Figura 2-** Reação de formação do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> através da reação de formação do gel trifluoroacetato de chumbo.

Com o objetivo de confirmar a formação do composto cristalino  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> realizou-se, como descrito no Capítulo 2, tratamentos térmicos a 300°C por 2 horas. Os pós obtidos após o tratamento térmico dos géis foram submetidos a difratometria de raios-X utilizando difratômetro D5000 Siemens Kristalloflex. As amostras pulverizadas foram depositadas em porta amostras de vidro, utilizando-se radiação K<sub>α</sub> de tubo de Cu com varredura de 0,02 °/segundo. As fases cristalinas formadas foram comparadas com os difratogramas publicados no banco de dados Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS).

A Figura 3 apresenta o difratograma obtido do pó após o tratamento térmico do gel de trifluoroacetato de chumbo a 300°C/2 horas. Observam-se difrações características do composto  $\beta$ -PbF<sub>2</sub><sup>130</sup>.

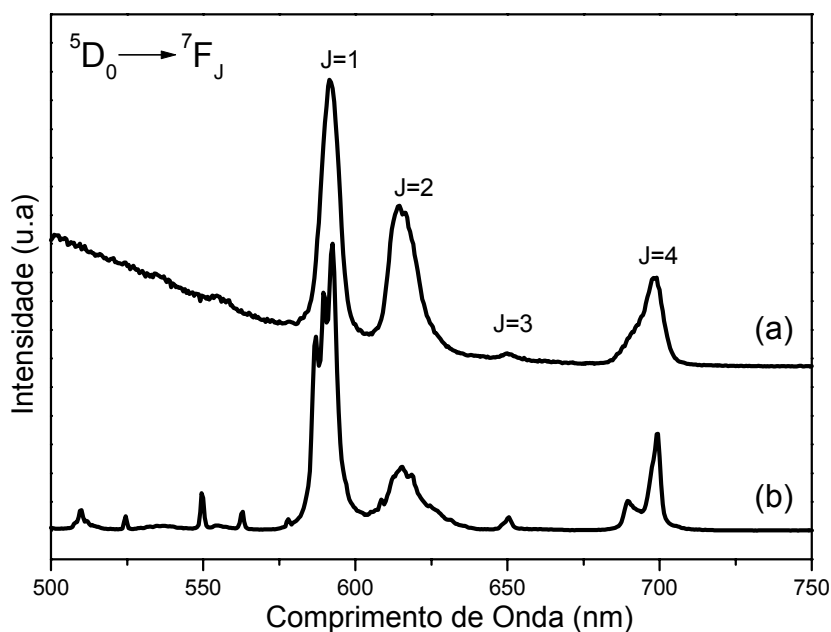


**Figura 3-** Difratoograma de Raios x do pó ( $\beta$ -PbF<sub>2</sub>) obtido após o tratamento térmico da solução de trifluoroacetato de chumbo

Como já relatado em Capítulos anteriores, a utilização dos íons Eu<sup>3+</sup> como sondas estruturais é bastante interessante. Com o objetivo de detectar a evolução do ambiente químico dos íons Eu<sup>3+</sup>, foram obtidos espectros de emissão do Eu<sup>3+</sup> do gel seco e do pó obtido após tratamento térmico deste gel.

Os espectros eletrônicos de emissão do Eu<sup>3+</sup> (excitação a 394 nm) foram obtidos com um espectrofluorímetro SPEX modelo F212I equipado com uma lâmpada de Xe de 450 W para a excitação. Uma fotomultiplicadora Hamamatsu 900 foi utilizada na detecção. Resolução de 0,5 nm foi usada para se obter os espectros.

A Figura 4 ilustra o espectro de emissão do gel seco de trifluoroacetato de chumbo (Figura 4(a)) e do produto de tratamento térmico do gel (Figura 4(b)). Observa-se que o espectro do Eu<sup>3+</sup> presente no gel apresenta linhas largas relacionadas às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  (J=1, 2, 3 e 4) e linhas mais fracas, somente observadas para o gel (Figura 4(b)), abaixo de 580 nm relacionadas as transições  $^5D_{2,1} \rightarrow ^7F_J$  (J=0, 1, 2 e 3). Este alargamento é característico de íons Eu<sup>3+</sup> em um material amorfo. Com a formação do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> observa-se que as transições apresentam-se desdobradas e a intensidade relativa da transição hipersensitiva  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  é menor que a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  indicando que os íons Eu<sup>3+</sup> estão localizados em um sítio de alta simetria como o observado para o composto  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>.



**Figura 4-** Espectro de Emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  presente no gel seco de trifluoroacetato de chumbo (a) e do pó obtido após tratamento térmico do gel (b).

### 7.2.2- ÁCIDO TETRAFLUOROBÓRICO ( $\text{HBF}_4$ ) COMO FONTE DE FLUORETO

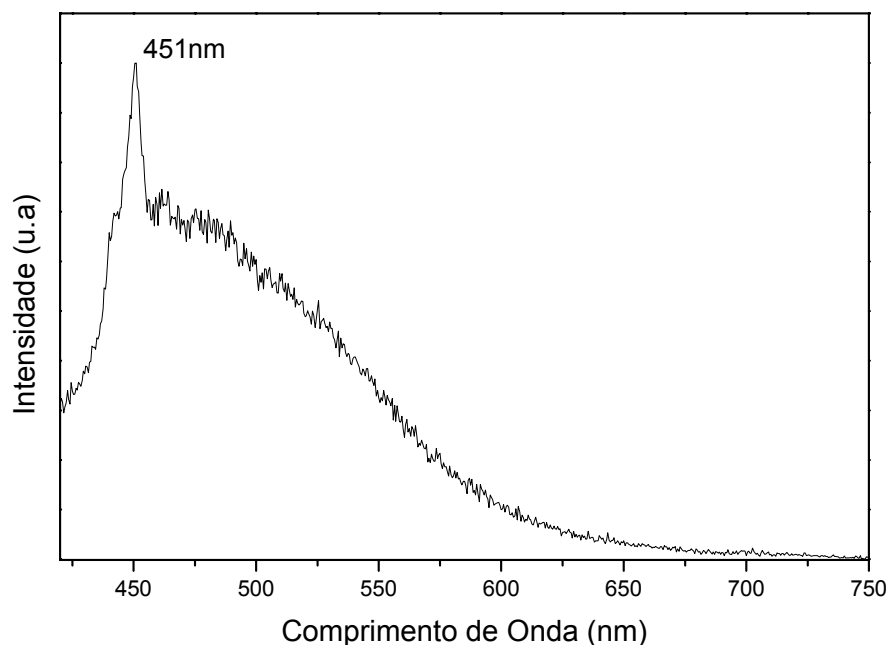
Com o objetivo de se obter o composto  $\beta\text{-PbF}_2$  utilizando uma fonte de fluoreto alternativa ao ácido trifluoroacético, como apresentado no Capítulo 2 foram preparadas soluções utilizando o ácido tetrafluorobórico ( $\text{HBF}_4$ ). A utilização dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  para se estudar o ambiente químico também foi feita. No entanto, com a adição da solução de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  na solução alcoólica transparente de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ocorre a formação de um precipitado branco (Capítulo 2). Com isso, foram realizados estudos no sobrenadante e no precipitado. Estes resultados serão apresentados a seguir em duas etapas diferentes.

#### 7.2.2.1- Sobrenadante da Solução de $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ formado após adição de solução aquosa de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

O sobrenadante formado após a adição de uma solução de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  na solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se apresentou transparente e incolor possuindo um forte odor de ácido acético.

Os espectros eletrônicos de emissão foram obtidos como já descrito anteriormente.

A Figura 5 apresenta o espectro de emissão do sobrenadante, utilizando-se uma excitação de 394 nm, formado após a adição da solução de nitrato de  $\text{Eu}^{3+}$  numa solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 5-** Espectro de Emissão do sobrenadante da solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$  após a adição de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Observa-se pelo espectro eletrônico de emissão realizado para o sobrenadante que não há nenhum pico relacionado a transições eletrônicas características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , somente um pico em torno de 450 nm relacionado ao espalhamento Raman do solvente utilizado, no caso o isopropanol. As transições eletrônicas, para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , mais intensas seriam a  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  localizadas em torno de 590 e 612 nm, respectivamente. Esta observação indica que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  pode não estar contido no sobrenadante ou ainda sua emissão pode estar sendo suprimida devido à presença de água no seu ambiente químico.

A suposição de não haver íons  $\text{Eu}^{3+}$  no sobrenadante está relacionada à formação de um precipitado, branco e gelatinoso, no momento da adição deste íon na solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Portanto, o precipitado conteria todos os íons  $\text{Eu}^{3+}$  adicionados e com isso não observaríamos sua emissão no sobrenadante.

Como conhecido na literatura<sup>130</sup>, a presença de  $\text{H}_2\text{O}$  no ambiente químico do  $\text{Eu}^{3+}$  promove uma supressão da emissão deste íon devido à elevada frequência do modo vibracional de estiramento dos grupos  $[\text{OH}]^-$ .

Para se obter maiores informações sobre o sobrenadante foram, realizados tratamentos térmicos, um a  $135^\circ\text{C}/2$ dias e um outro a  $135^\circ\text{C}/2$ dias +  $400^\circ\text{C}/2$ h.

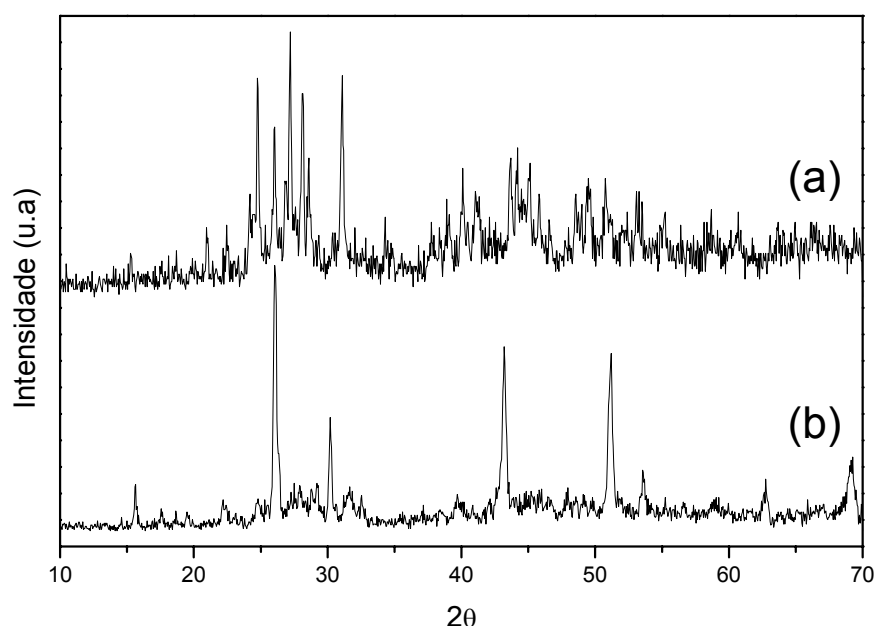
Observou-se que após o tratamento térmico realizado a  $135^\circ\text{C}/2$ dias o material resultante se apresentou altamente higroscópico característica encontrada em fluoroboratos

---

de chumbo<sup>130</sup>, enquanto o composto obtido após o segundo tratamento térmico apresentou uma leve higroscopicidade.

Com o objetivo de se saber qual o composto formado após os tratamentos térmicos no sobrenadante realizou-se medidas de difração de raios-X.

A Figura 6 apresenta os difratogramas de raios-x dos pós obtidos após os tratamentos térmicos realizados com o sobrenadante, da solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , após a adição de uma solução aquosa de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ .



**Figura 6-** Difratogramas de raios-x dos pós obtidos após os tratamentos térmicos realizados com o sobrenadante, da solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , após a adição de  $\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $135^\circ\text{C}/2$ dias e (b)  $135^\circ\text{C}/2$ dias +  $400^\circ\text{C}/2$ h.

Comparando as reflexões dos difratogramas de raios-x obtidos para os produtos de tratamento térmico do sobrenadante, com o banco de dados cristalográficos do JCPDS observa-se que: o composto formado após o tratamento do sobrenadante a  $135^\circ\text{C}/2$ dias (Figura 6a) é um fluoroborato de chumbo com composição  $\text{Pb}_2\text{BF}_7$ <sup>130</sup>. Isto está de acordo com a alta higroscopicidade do material observada. Por outro lado, o produto obtido após o segundo tratamento térmico (Figura 6b) é uma mistura de  $\beta\text{-PbF}_2$ , relacionado às difrações mais intensas no difratograma, e do composto  $\text{Pb}_2\text{BF}_7$  que está presente em menor quantidade. Isto está de acordo com a baixa higroscopicidade observada para o material.

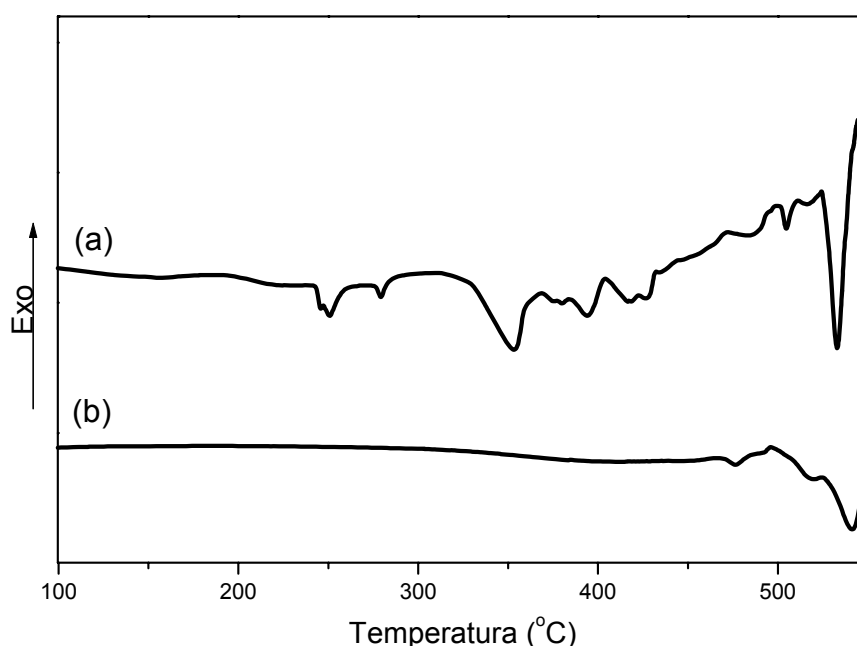
Este resultado indica que a termodecomposição do sobrenadante promove a formação do desejado  $\beta\text{-PbF}_2$ <sup>2</sup>. Uma maior pureza do material pode ser obtida, talvez, deixando-o

um maior tempo a temperatura de 400°C. Os resultados de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) apresentados a seguir poderão elucidar melhor a termodecomposição.

Com o objetivo de se estudar a termodecomposição dos compostos obtidos após o tratamento térmico realizado no sobrenadante, obtido após a adição de uma solução aquosa de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  a solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , utilizou-se a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, do inglês Differential Scanning Calorimetry) com equipamento da Thermal Analyst modelo 3100.

As amostras foram pulverizadas, com controle de granulometria, pesadas (~10 mg) e colocadas em porta amostra de alumínio fechados, com objetivo de evitar o desgaste do aparelho devido a liberação de gases da amostra. A taxa de aquecimento foi de 10°C/minuto em atmosfera de  $\text{N}_2$  varrendo uma faixa de 200 a 600°C.

Na Figura 7 estão apresentadas as curvas de DSC para as amostras obtidas após o tratamento térmico do sobrenadante a 135°C/2dias e a 135°C/2dias e posterior aquecimento a 400°C/2h.



**Figura 7-** Curvas de DSC dos pós obtidos após os tratamentos térmicos realizados com o sobrenadante, da solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , após a adição de  $\text{Eu}^{3+}$ . (a) 135°C/2dias e (b) 135°C/2dias + 400°C/2h.

Observa-se pela Figura 7(a) que a termodecomposição do composto  $\text{Pb}_2\text{BF}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  obtido após o tratamento do sobrenadante a 135°C/2dias apresenta transformações

---

endotérmicas complexas talvez relacionadas a processos de desidratação do composto e formação de fluoreto de chumbo cristalino ( $\beta$ -PbF<sub>2</sub>), como observado pelos resultados de difração de raios-X.

Num estudo envolvendo a termodecomposição do composto Cd(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, os autores apresentam a decomposição da seguinte forma<sup>130</sup>:

- 1) Cd(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O → Cd(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O                      115°C
- 2) Cd(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O → CdF<sub>2</sub>.2BF<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O                      150°C
- 3) Resíduo de CdF<sub>2</sub>    acima de 250°C
- 4) CdF<sub>2</sub> → CdO    acima de 300°C

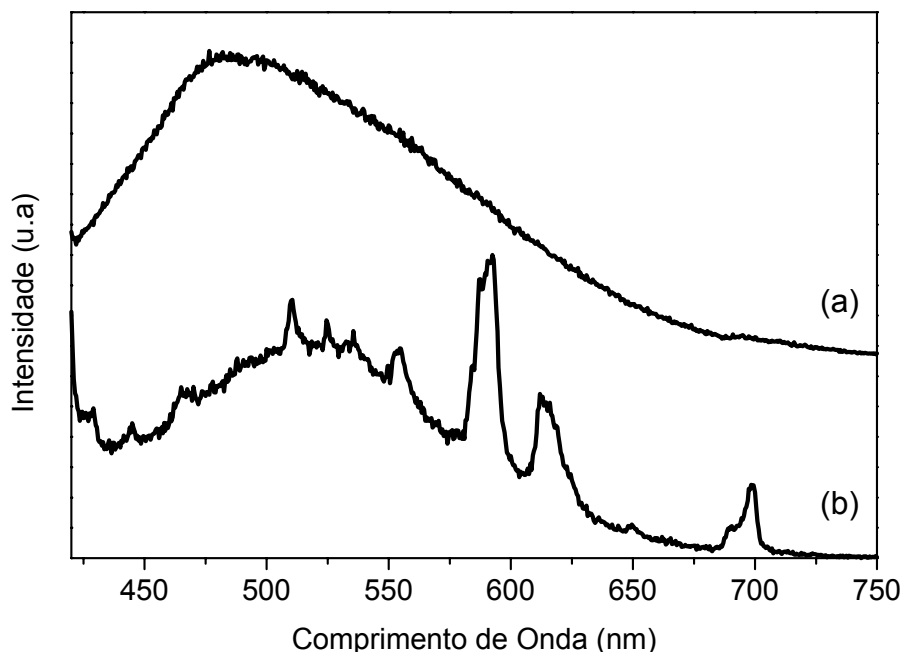
Devido à semelhança dos compostos de Pb e Cd sugerimos aqui que a termodecomposição do Pb<sub>2</sub>BF<sub>7</sub>.xH<sub>2</sub>O ocorra de forma semelhante com a ressalva de que o produto final de sua termodecomposição será o  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> devido a difícil oxidação deste para a formação de algum óxido de chumbo. Mas, com o objetivo de se obter um estudo mais detalhado da termodecomposição do composto obtido após o tratamento térmico realizado no sobrenadante a 135°C/2dias análises termogravimétricas devem ser realizadas.

Pela Figura 7(b) observa-se que após o tratamento térmico realizado a 400°C/2horas não ocorre nenhuma transformação endo ou exotérmica relacionada à formação ou desidratação de algum composto, somente um pico endotérmico em torno de 550°C relacionado a um possível início de fusão do composto final.

A Figura 8 apresenta os espectros de emissão para os compostos obtidos após o tratamento térmico do sobrenadante.

Observa-se pela Figura 8(a) que o espectro de emissão para o produto obtido após o tratamento térmico do sobrenadante a 135°C/2dias não apresenta nenhum pico relacionado a transições eletrônicas para os íons Eu<sup>3+</sup>, semelhantemente ao observado para o sobrenadante (Figura 5), com a ressalva de que o pico relacionado ao Raman do isopropanol não é mais observado. Enquanto isso, o espectro de emissão para o produto de tratamento térmico a 135°C/2dias seguido de um tratamento a 400°C/2h (Figura 8b) apresenta transições do Eu<sup>3+</sup> características de um composto cristalino de alta simetria. Isto

pode ser atribuído a maior relação de intensidade entre as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  localizadas em torno de 590 e 612 nm, respectivamente.



**Figura 8-** Espectros de Emissão dos pós obtidos após os tratamentos térmicos realizados com o sobrenadante, da solução de  $Pb(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ , após a adição de  $Eu^{3+}$ . (a)  $135^\circ C/2$ dias e (b)  $135^\circ C/2$ dias +  $400^\circ C/2$ h.

Como conclusões parciais, levando em conta os resultados obtidos para o sobrenadante e os seus produtos de tratamento térmico, pode-se afirmar que o íon  $Eu^{3+}$  está contido no sobrenadante e sua emissão é suprimida devido a presença de água, tanto no sobrenadante como no produto obtido após o tratamento térmico a  $135^\circ C/2$ dias,  $Pb_2BF_7$ , devido sua alta higroscopicidade. Além disso, pode-se afirmar que a termodecomposição do  $Pb_2BF_7 \cdot xH_2O$  produz o composto  $\beta$ - $PbF_2$ , como é possível observar pelos resultados de difração de raios-X.

#### 7.2.2.2- Precipitado da solução $Pb(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ , formado após a adição de uma solução aquosa de $Eu(NO_3)_3$ .

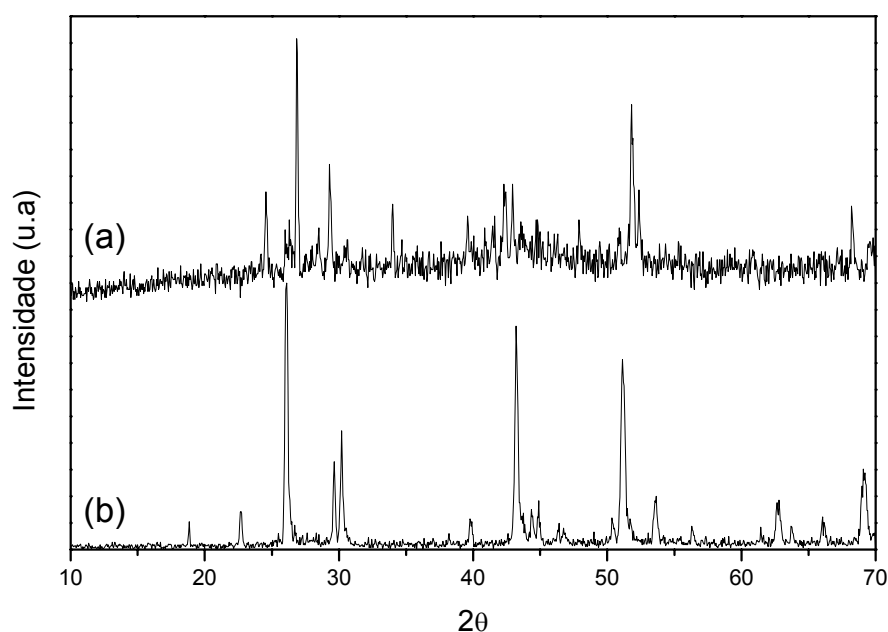
Observou-se que o precipitado da solução  $Pb(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ , obtido após a adição de uma solução aquosa de  $Eu(NO_3)_3$ , igualmente ao composto  $Pb_2BF_7$  obtido após o tratamento do sobrenadante a  $135^\circ C/2$ dias, é muito higroscópico e portanto foi deixado

secar a 100°C/3h antes de serem realizadas as suas caracterizações. Esta primeira observação, a alta higroscopicidade do precipitado, indica que pode ser um fluoroborato de chumbo, o que será comprovado a seguir. O precipitado foi também tratado termicamente a 400°C/2h após ser seco com o objetivo de se obter o produto de termodecomposição.

Na Figura 9 estão apresentados os difratogramas de raios-X para o precipitado, formado após a adição de uma solução aquosa de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  a solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ , tratado a 100°C/3h e a 400°C/2h.

Observa-se pelas difrações apresentadas no difratograma da Figura 9(a) que a introdução de íons  $\text{Eu}^{3+}$  na solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  promove a precipitação preferencial do composto  $\text{Pb}_4\text{BF}_{11}^{130}$ , diferentemente do composto obtido,  $\text{Pb}_2\text{BF}_7$ , após o tratamento térmico do sobrenadante a 135°C/2dias. No entanto, este composto aquecido a 400°C/2h sofre uma termodecomposição promovendo a formação do composto cúbico  $\beta\text{-PbF}_2^2$ , comprovada pelas difrações mais intensas observadas pelo difratograma da Figura 9(b), juntamente com uma pequena quantidade de um composto não identificado na base de dados do JCPDS.

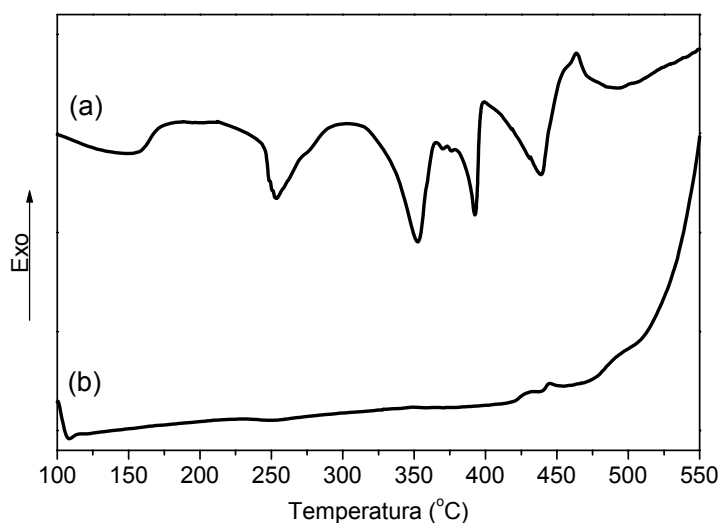
Sendo o composto precipitado altamente higroscópico, deve-se supor que na realidade o composto tenha moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  coordenada na sua estrutura. Portanto, pode-se escrever sua fórmula molecular como sendo  $\text{Pb}_4\text{BF}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 9-** Difractogramas de raios-x dos pós obtidos após os tratamentos térmicos realizados com o precipitado obtido, da solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , após a adição de  $\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $100^\circ\text{C}/3\text{h}$  e (b)  $100^\circ\text{C}/3\text{h} + 400^\circ\text{C}/2\text{h}$ .

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi empregada com o objetivo de se entender a termodecomposição do precipitado obtido, neste caso o composto  $\text{Pb}_4\text{BF}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

A Figura 10 apresenta as curvas de DSC para o precipitado ( $\text{Pb}_4\text{BF}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), seco a  $100^\circ\text{C}/3\text{h}$ , obtido após adição de uma solução de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  a solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e do precipitado tratado a  $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ .



**Figura 10-** Curvas de DSC dos pós obtidos após os tratamentos térmicos realizados com o precipitado obtido, da solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , após a adição de  $\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $100^\circ\text{C}/3\text{h}$  e (b)  $100^\circ\text{C}/3\text{h} + 400^\circ\text{C}/2\text{h}$ .

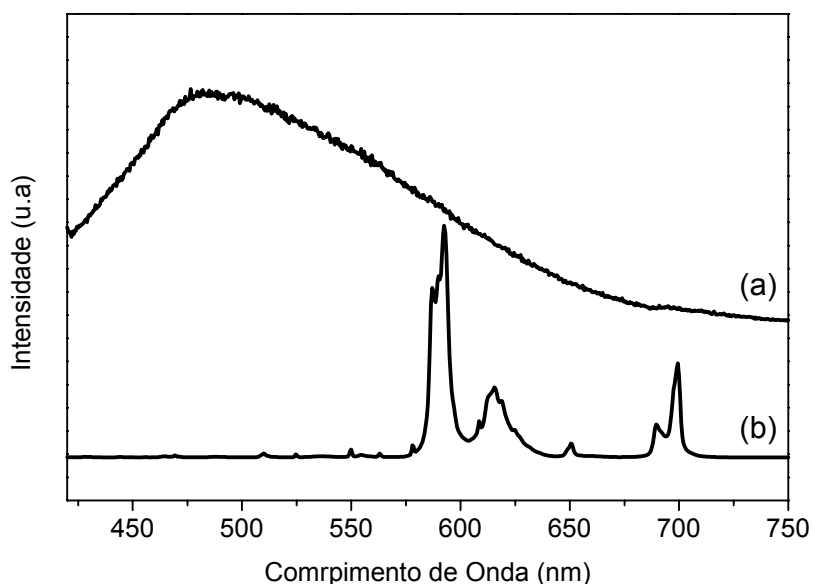
Os picos endotérmicos localizados em torno de  $250$ ,  $350$  e  $390^\circ\text{C}$  comprovam esta semelhança. Estas transformações endotérmicas podem estar relacionadas a desidratação do  $\text{Pb}_4\text{BF}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e formação do  $\beta\text{-PbF}_2$ .

Observando a curva DSC para o composto obtido após o tratamento térmico do precipitado a  $400^\circ\text{C}/2\text{h}$  (Figura 10b) observa-se um pico largo entre  $400$  e  $500^\circ\text{C}$  possuindo um máximo em  $444^\circ\text{C}$ . Isto indica que o tratamento térmico a  $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ , realizado no precipitado, não foi suficiente para que ocorra a total termodecomposição do composto  $\text{Pb}_4\text{BF}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e a formação de cristais de  $\beta\text{-PbF}_2$ .

Como já mencionado, para o composto ( $\text{Pb}_2\text{BF}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) obtido pelo tratamento térmico do sobrenadante a  $135^\circ\text{C}/2$  dias, um estudo mais detalhado da termodecomposição do precipitado  $\text{Pb}_4\text{BF}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  deve ser realizado utilizando termogravimetria.

Com o objetivo de saber se há  $\text{Eu}^{3+}$  no precipitado e, se houver, entender o seu ambiente químico no composto obtido após os tratamentos térmicos realizados, foram realizadas medidas de espectroscopia eletrônica de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$ .

A Figura 11 apresenta os espectros de emissão para o precipitado, obtido após a adição da solução de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  na solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , tratado a  $100^\circ\text{C}/3\text{h}$  e a  $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ .



**Figura 11-** Espectros de Emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  dos pós obtidos após os tratamentos térmicos realizados com o precipitado obtido, da solução de  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , após a adição de  $\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $100^\circ\text{C}/3\text{h}$  e (b)  $100^\circ\text{C}/3\text{h} + 400^\circ\text{C}/2\text{h}$ .

Observa-se que o espectro do precipitado ( $\text{Pb}_4\text{BF}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) tratado a  $100^\circ\text{C}/3\text{h}$  (Figura 11(a)) não apresenta nenhum pico relativo a transições eletrônicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Enquanto isso, o espectro do precipitado tratado a  $400^\circ\text{C}/2\text{h}$  (Figura 11b) apresenta picos relacionados a transições eletrônicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e, como o espectro do produto ( $\beta\text{-PbF}_2$ ) obtido após o tratamento térmico do sobrenadante na mesma temperatura, a intensidade da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  é maior que a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Esta observação indica que o  $\text{Eu}^{3+}$

---

está presente dentro de uma estrutura altamente simétrica, como a apresentada pelo composto cúbico  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>.

De acordo com os resultados obtidos para o precipitado, pode-se afirmar que o íon Eu<sup>3+</sup> está contido no composto Pb<sub>4</sub>BF<sub>11</sub>.xH<sub>2</sub>O. Porém, sua emissão está sendo suprimida devido à presença de H<sub>2</sub>O no composto. Além disso, pode-se afirmar que a termodecomposição do Pb<sub>4</sub>BF<sub>11</sub>.xH<sub>2</sub>O produz o composto  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, como é possível observar pelos resultados de difração de raios-X, igualmente observado para o produto de tratamento térmico para o sobrenadante.

### 7.3- SISTEMA MISTO SiO<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub> DOPADOS COM Eu<sup>3+</sup>

Com o objetivo de se preparar guias de onda planares contendo nanocristais de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> dopados com íons terras raras, foram preparadas soluções de SiO<sub>2</sub>, na forma de tetraetóxsilano (TEOS), e PbF<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, na forma de trifluoroacetato de chumbo dopado com Eu<sup>3+</sup>. A partir destas soluções foram preparados géis, pós e filmes finos. Estes últimos como veremos a seguir se apresentam promissoras para utilização como guias de onda.

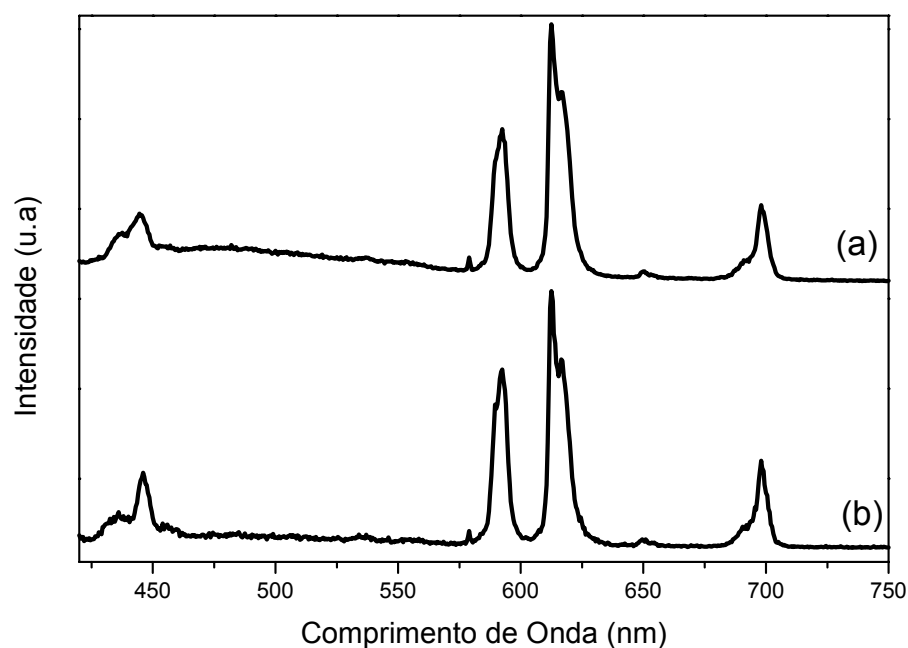
As soluções foram preparadas de acordo com o Capítulo 2 para as composições (em mol%) 75SiO<sub>2</sub>-25PbF<sub>2</sub>, 50SiO<sub>2</sub>-50PbF<sub>2</sub> e 25SiO<sub>2</sub>-75PbF<sub>2</sub> dopadas com 1% de Eu<sup>3+</sup>.

A seguir serão apresentados alguns resultados obtidos das soluções, dos géis secos obtidos após tratamento térmico das soluções, dos pós obtidos após tratamentos térmicos dos géis e dos guias de onda vitrocerâmicos obtidos pelo tratamento térmico dos depósitos das soluções sobre substratos de vidro.

Com objetivo de se obter alguma informação sobre o ambiente químico do Eu<sup>3+</sup> nas soluções, foram realizadas medidas de espectroscopia eletrônica de emissão deste íon.

Os espectros de emissão foram realizados como já discutido utilizando como porta amostra uma cubeta de quartzo. O comprimento de onda de excitação foi de 394 nm.

A Figura 12 apresenta os espectros eletrônicos de emissão do Eu<sup>3+</sup> das soluções de composição (em mol%) 75SiO<sub>2</sub>-25PbF<sub>2</sub> e 50SiO<sub>2</sub>-50PbF<sub>2</sub>.



**Figura 12-** Espectros Eletrônicos de Emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  contido nas soluções de composição (em mol%) (a)  $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{PbF}_2$ , (b)  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{PbF}_2$ .

Observamos pela Figura 12 a semelhança dos espectros eletrônicos de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  para as diferentes composições  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$ , com a ressalva para o pico localizado em torno de 615 nm que se apresenta na forma desdobrada possuindo um máximo em 623 nm e um ombro em 617 nm.

Observa-se também, que a intensidade da transição eletrônica  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  é menor que a intensidade da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , localizadas em torno de 590 e 610 nm, respectivamente. Esta observação indica que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  se encontra em um ambiente químico desordenado, igualmente ao encontrado em vidros. O pico observado abaixo de 450 nm está relacionado ao Raman do isopropanol, como já discutido. Este resultado indica que o ambiente químico não se altera significativamente com a variação de composição.

A seguir serão apresentados alguns resultados obtidos para os géis de composição (em mol%)  $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{PbF}_2$ ,  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{PbF}_2$  e  $25\text{SiO}_2\text{-}75\text{PbF}_2$  dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ . Os géis foram preparados por tratamento térmico das soluções a  $80^\circ\text{C}/2$  dias.

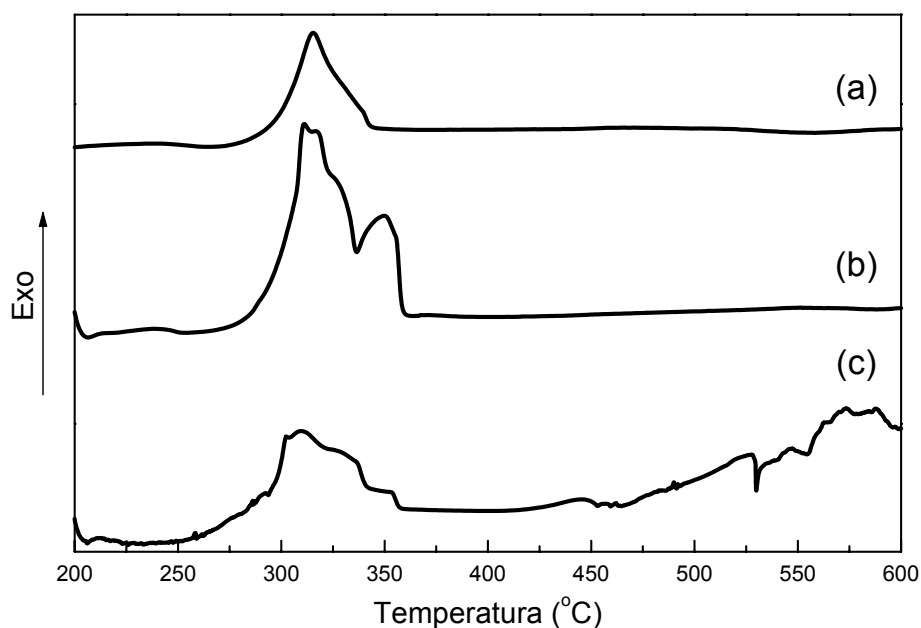
Com o objetivo de estudar o processo de termodecomposição dos géis foram realizadas medidas de DSC. A Figura 13 apresenta as curvas DSC para as amostras de

---

composições (em mol%) 75SiO<sub>2</sub>-25PbF<sub>2</sub>, 50SiO<sub>2</sub>-50PbF<sub>2</sub> e 25SiO<sub>2</sub>-75PbF<sub>2</sub> dopadas com 1% de Eu<sup>3+</sup>.

É possível observar pela Figura 13(a) que há apenas um pico largo exotérmico entre 270 e 345°C possuindo um máximo em 315°C. A Figura 13(b) apresenta a curva DSC para o gel seco a 80°C/2dias da composição (em mol%) 50SiO<sub>2</sub>-50PbF<sub>2</sub> dopada com Eu<sup>3+</sup>. Observa-se a mesma transformação exotérmica entre 270 e 370°C com um máximo em 311°C. Um ombro é observado a 327°C e um segundo máximo em 350°C. Para a composição molar 25SiO<sub>2</sub>-75PbF<sub>2</sub> dopada com Eu<sup>3+</sup> (Figura 13(c)) a curva DSC possui praticamente o mesmo formato da curva anterior, com um pico exotérmico entre 250 e 360°C e dois ombros localizados em 328 e 352°C. No entanto, na Figura 13c é possível a observação de um pico em 530°C relacionado com uma transformação endotérmica, ou seja, a possível fusão do composto β-PbF<sub>2</sub>.

Como descrito na literatura, estudos envolvendo a termodecomposição de géis no sistema SiO<sub>2</sub>/LaF<sub>3</sub><sup>130, 130</sup>, o pico exotérmico observado está relacionado à cristalização do LaF<sub>3</sub> e uma conseqüente cristalização do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Portanto, no sistema em estudo, SiO<sub>2</sub>/PbF<sub>2</sub> dopado com Eu<sup>3+</sup>, a termodecomposição do trifluoroacetato de chumbo e a formação do β-PbF<sub>2</sub> está relacionada com o pico exotérmico observado nas curvas da Figura 13. A formação de cristais de óxido de chumbo pode estar ocorrendo, mas como veremos a quantidade deve ser muito menor que a do fluoreto, e a técnica de raios-X não foi sensível o suficiente para detectá-los.

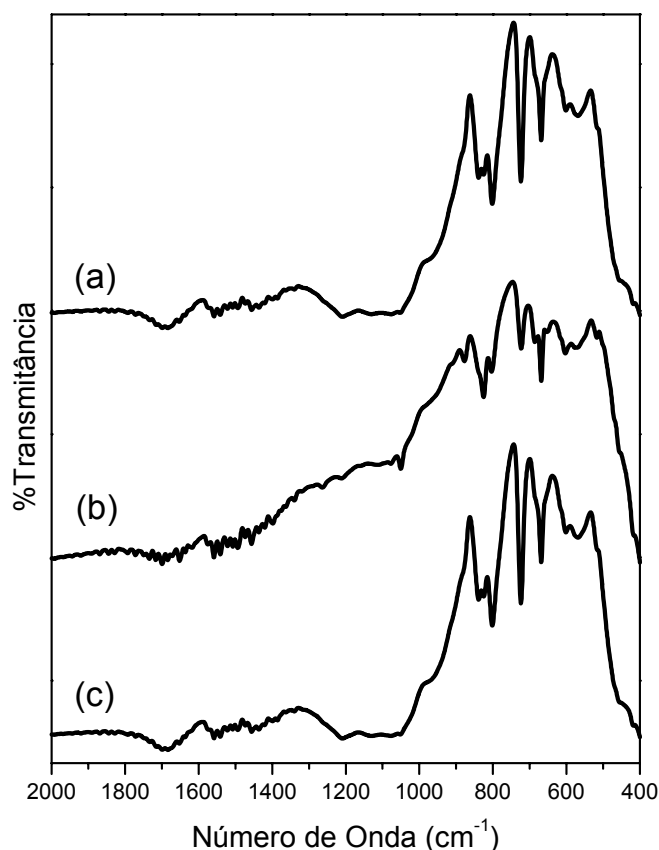


**Figura 13-** Curvas DSC dos géis secos a 80°C/2dias das soluções com composição (em mol%) (a) 75SiO<sub>2</sub>-25PbF<sub>2</sub>, (b) 50SiO<sub>2</sub>-50PbF<sub>2</sub> e (c) 25SiO<sub>2</sub>-75PbF<sub>2</sub> dopadas com 1% em mol de Eu<sup>3+</sup>

Com objetivo de se entender um pouco sobre a estrutura dos géis obtidos após tratamento térmico das soluções a 80°C/2dias, foram realizadas medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho do espectro eletromagnético foram obtidos das amostras pulverizadas e dispersas em suporte de KBr, forma de pastilhas, utilizando-se espectrômetro PERKIN ELMER 2000 SERIES FTIR no intervalo de 2000-400 cm<sup>-1</sup>.

A Figura 14 apresenta os espectros obtidos para os géis secos de composição (em mol%) 75SiO<sub>2</sub>-25PbF<sub>2</sub>, 50SiO<sub>2</sub>-50PbF<sub>2</sub> e 25SiO<sub>2</sub>-75PbF<sub>2</sub> dopados com Eu<sup>3+</sup>.



**Figura 14-** Espectros vibracionais na região do infravermelho dos géis secos a 80°C/2dias das soluções (a) 75%SiO<sub>2</sub>-25%PbF<sub>2</sub>, (b) 50%SiO<sub>2</sub>-50%PbF<sub>2</sub> e (c)- 25%SiO<sub>2</sub>-75%PbF<sub>2</sub> dopadas com 1% em mol de Eu<sup>3+</sup>.

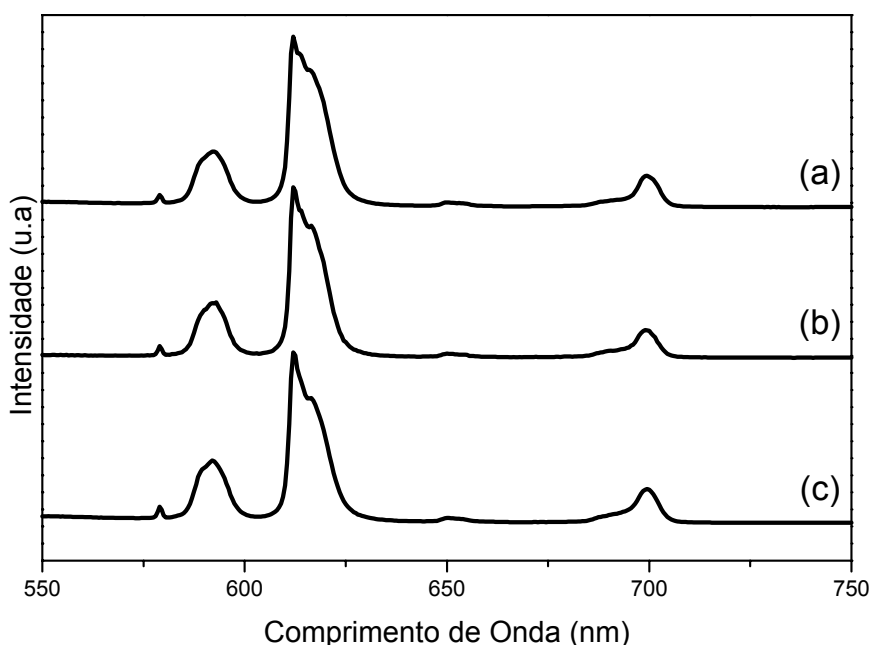
Uma banda larga localizada em torno de 1680 cm<sup>-1</sup> está relacionada com deformações das ligações OH de moléculas de H<sub>2</sub>O<sup>130</sup>. As bandas localizadas em 1100 e 800 cm<sup>-1</sup> são devido a vibrações das ligações Si-O<sup>130</sup>. As outras bandas localizadas ao redor de 566, 602, 662, 724, 837, 1389, 1450, 1555 cm<sup>-1</sup> e a banda larga entre 864 e 1310 cm<sup>-1</sup> já foram observadas para o gel seco de trifluoroacetato de lantânio<sup>8</sup>. Na literatura foi reportado que a absorção de grupos -COO<sup>-</sup> aparece em torno de 1579 e 1466 cm<sup>-1</sup><sup>130</sup>. As absorções de ligações C-F aparecem entre 1350 e 1090 cm<sup>-1</sup>, e a absorção de CF<sub>2</sub> e CF<sub>3</sub> ocorrem entre 1350 e 1120 cm<sup>-1</sup><sup>130</sup>. Portanto, estas bandas observadas são correspondentes às vibrações dos íons acetato e/ou fluoroacetato presentes no gel.

Com o objetivo de estudar o ambiente químico ao redor do íon Eu<sup>3+</sup> presente nos géis secos a 80°C/2dias foram realizadas medidas de espectroscopia eletrônica de emissão. Os géis foram pulverizados e colocados dentro de tubos de quartzo. O comprimento de onda de excitação foi 394 nm.

Na Figura 15 estão apresentados os espectros de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  para os géis de composição (em mol%)  $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{PbF}_2$ ,  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{PbF}_2$  e  $25\text{SiO}_2\text{-}75\text{PbF}_2$  dopados com 1% de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Os espectros eletrônicos de emissão para os géis de todas as composições estudadas apresentam as mesmas características. Observa-se 4 picos possuindo máximos a 579, 591, 612, 650 e 699 nm relacionados a transições eletrônicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$  a partir do seu estado excitado  $^5\text{D}_0$  para os estados  $^7\text{F}_0$ ,  $^7\text{F}_1$ ,  $^7\text{F}_2$ ,  $^7\text{F}_3$  e  $^7\text{F}_4$ , respectivamente.

Observa-se que a intensidade da transição eletrônica  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , localizada em torno de 590 nm, é menor que a da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , indicando que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está localizado num ambiente químico pouco simétrico ou totalmente desordenado, como é o caso de um gel.



**Figura 15-** Espectros de Emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  nos géis secos a  $80^\circ\text{C}/2$  dias obtidos à partir das soluções de composição (em mol%) (a)  $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{PbF}_2$ , (b)  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{PbF}_2$  e (c)  $25\text{SiO}_2\text{-}75\text{PbF}_2$  dopadas com 1% de  $\text{Eu}^{3+}$ .

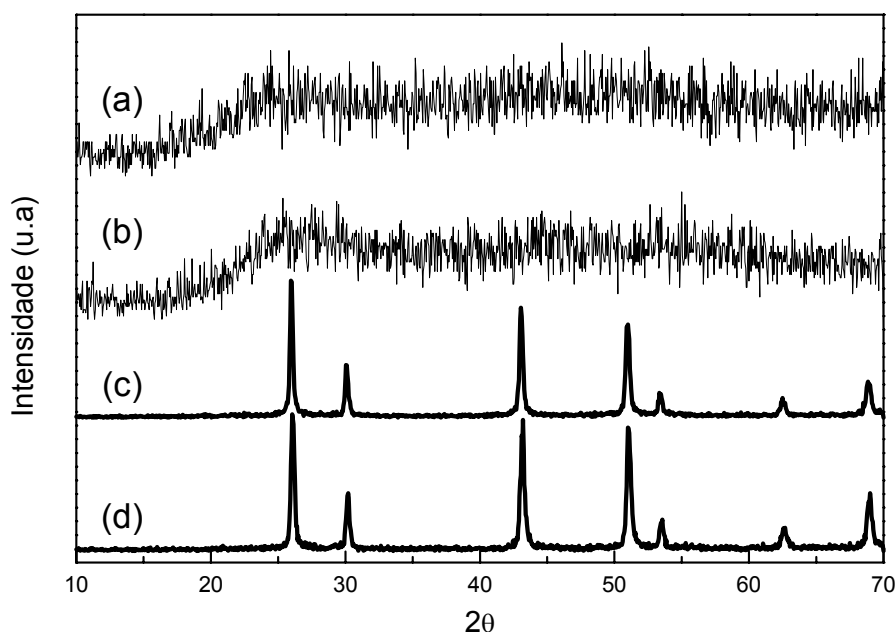
Com o objetivo de estudar os compostos formados após o tratamento térmico dos géis, estes foram tratados em diferentes temperaturas ( $200$ ,  $300$  e  $400^\circ\text{C}$ ) por um período de 2 horas.

A técnica de difração de raios-X foi empregada no intuito de se saber se o produto, de tratamento térmico dos géis, era amorfo ou cristalino. No caso de um produto cristalino, saber qual a fase cristalina presente.

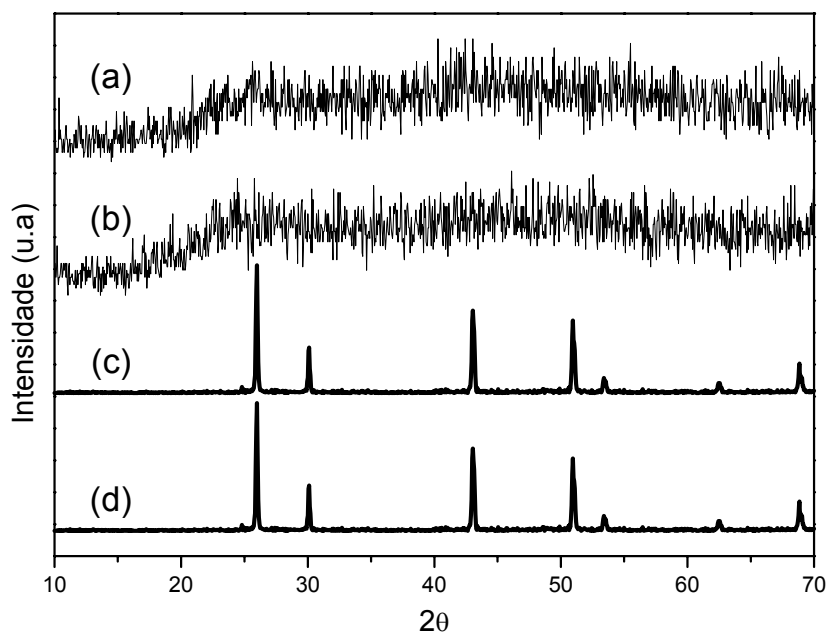
Na Figura 16, 17 e 18 estão apresentados os difratogramas para os produtos de tratamento térmico dos géis de composição (em mol%)  $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{PbF}_2$ ,  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{PbF}_2$  e  $25\text{SiO}_2\text{-}75\text{PbF}_2$  dopados com 1% de  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente.

A característica de um material amorfo frente à difração de raios-X, ou seja, a presença de um halo de difração, pode ser observada nos difratogramas das Figuras 16 (a) e (b), 17 (a) e (b) e 18 (a) e (b). Isto indica que os tratamentos térmicos realizados nos géis secos a  $80^\circ\text{C}/2$ dias, a  $200^\circ\text{C}/2$ h não foram suficientes para que ocorra a cristalização de algum composto. No entanto, quando o tratamento térmico é realizado a 300 e  $400^\circ\text{C}/2$ h podem-se observar difrações características de um material cristalino (Figuras 16 (c) e (d), 17 (c) e (d) e 18 (c) e (d)).

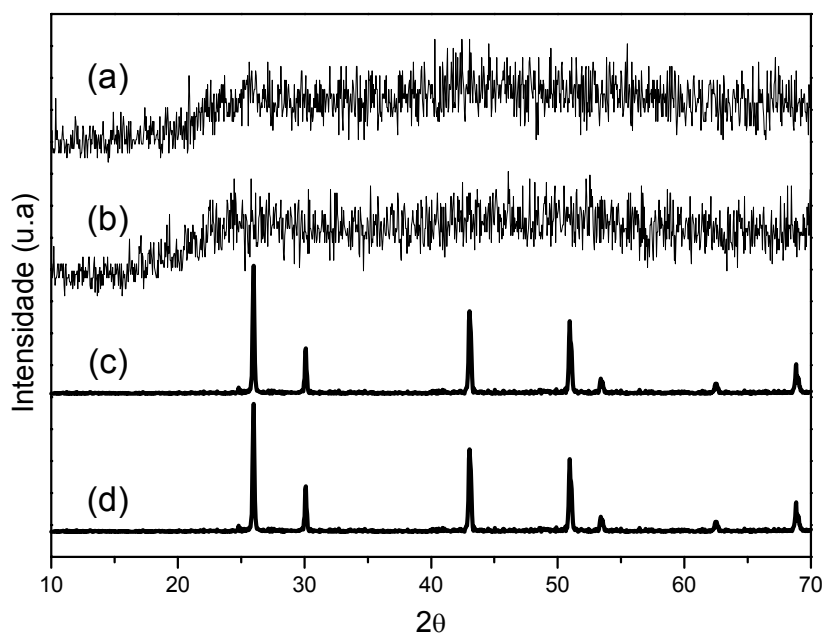
Comparando as difrações com o banco de dados cristalográficos do JCPDS descobre-se que a única fase cristalina obtida do tratamento térmico dos géis secos de composição (em mol%)  $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{PbF}_2$ ,  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{PbF}_2$  e  $25\text{SiO}_2\text{-}75\text{PbF}_2$  é o composto cúbico  $\beta\text{-PbF}_2$ .



**Figura 16-** Difratogramas de raios-x para os produtos de tratamentos térmicos do gel seco a  $80^\circ\text{C}/2$ dias de composição (em mol%)  $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{PbF}_2$  dopado com 1% $\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $80^\circ\text{C}/2$ dias, (b)  $200^\circ\text{C}/2$ h, (c)  $300^\circ\text{C}/2$ h e (d)  $400^\circ\text{C}/2$ h.

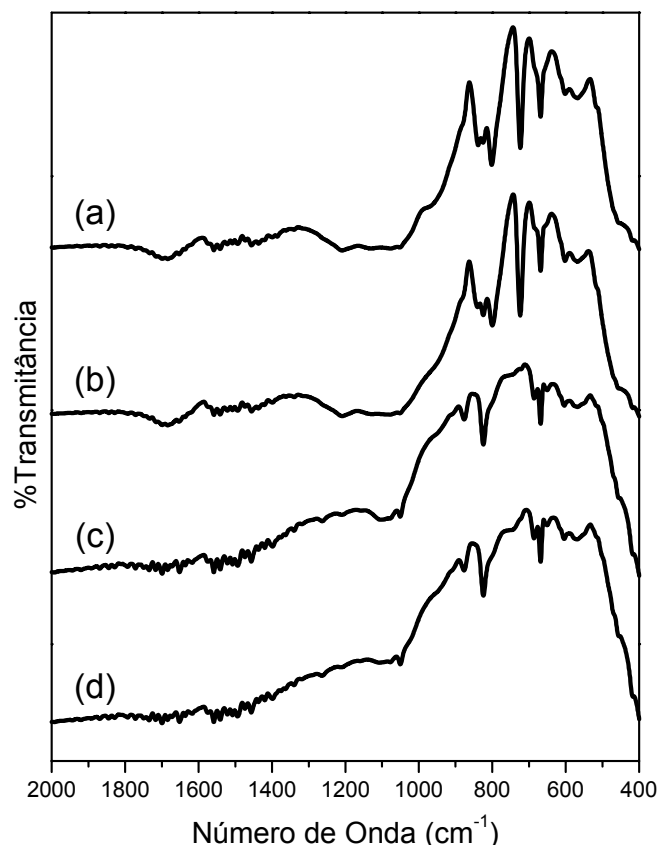


**Figura 17-** Difratomogramas de raios-x para os produtos de tratamentos térmicos do gel seco a 80°C/2dias de composição (em mol%) 50SiO<sub>2</sub>-50PbF<sub>2</sub> dopado com 1%Eu<sup>3+</sup>. (a) 80°C/2dias, (b) 200°C/2h, (c) 300°C/2h e (d) 400°C/2h.



**Figura 18-** Difratomogramas de raios-x para os produtos de tratamentos térmicos do gel seco a 80°C/2dias de composição (em mol%) 25SiO<sub>2</sub>-75PbF<sub>2</sub> dopado com 1%Eu<sup>3+</sup>. (a) 80°C/2dias, (b) 200°C/2h, (c) 300°C/2h e (d) 400°C/2h.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de se entender quais as mudanças estruturais que ocorrem quando se faz tratamentos térmicos nos géis secos. Para isso estão apresentados na Figura 19 os espectros de absorção na região do infravermelho para o gel seco e seus respectivos tratamentos térmicos na composição (em mol%) 75SiO<sub>2</sub>-25PbF<sub>2</sub> dopado com 1% de Eu<sup>3+</sup>.



**Figura 19-** Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos produtos de tratamentos térmicos do gel seco a 80°C/2dias de composição (em mol%) 75SiO<sub>2</sub>-25PbF<sub>2</sub> dopada com 1% de Eu<sup>3+</sup>. (a) 80°C/2dias, (b) 200°C/2h, (c) 300°C/2h e (d) 400°C/2h.

Para o gel seco a 80°C/2dias e tratado a 200°C/2h (Figura 19 (a) e (b)) observa-se uma banda larga localizada em torno de 1680 cm<sup>-1</sup> relacionada com deformações das ligações O-H de moléculas de água, que não é mais observada após os tratamentos térmicos a 300 e 400°C/2h (Figura 19 (c) e (d)). As bandas relativas às ligações Si-O localizadas em 1100 e 800 cm<sup>-1</sup> no gel seco e no gel tratado a 200°C/2h (Figura 19 (a) e (b)), após os tratamentos térmicos realizados a 300 e 400°C (Figura 19 (c) e (d)) aumentam de intensidade e no caso da banda localizada em frequências menores se desloca para 830 cm<sup>-1</sup>.

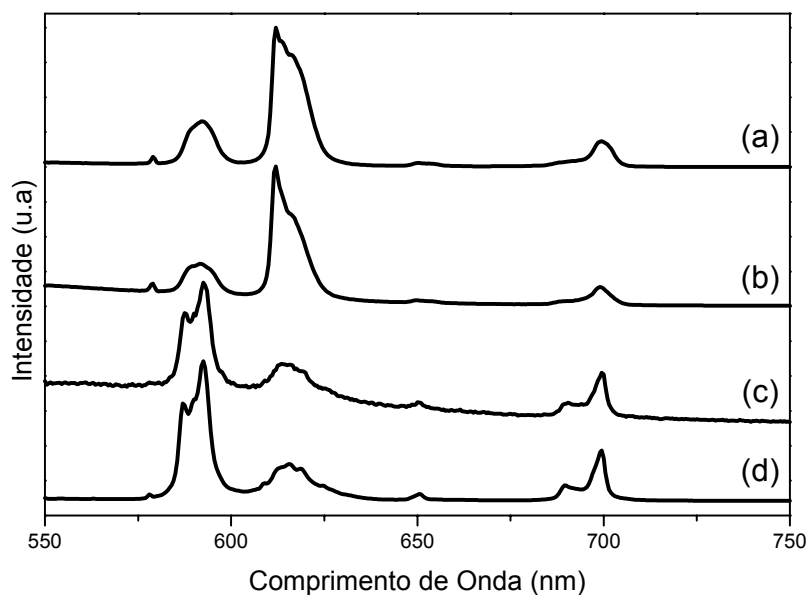
As outras bandas localizadas ao redor de 566, 602, 662, 724, 837, 1389, 1450, 1555 cm<sup>-1</sup> e a banda larga entre 864 e 1310 cm<sup>-1</sup> que estão relacionadas aos íons acetato e/ou trifluoroacetato desaparecem após os tratamentos térmicos de 300 e 400°C (Figura 19 (c) e (d)), devido a cristalização do composto β-PbF<sub>2</sub>.

Com o mesmo objetivo já descrito em itens anteriores a espectroscopia eletrônica de emissão do íon Eu<sup>3+</sup> foi utilizada com o objetivo de entender o ambiente químico ao redor do íon.

Nas Figuras 20, 21 e 22 estão apresentados os espectros eletrônicos de emissão dos produtos de tratamento térmico dos géis secos a 80°C/2dias para as composições (em

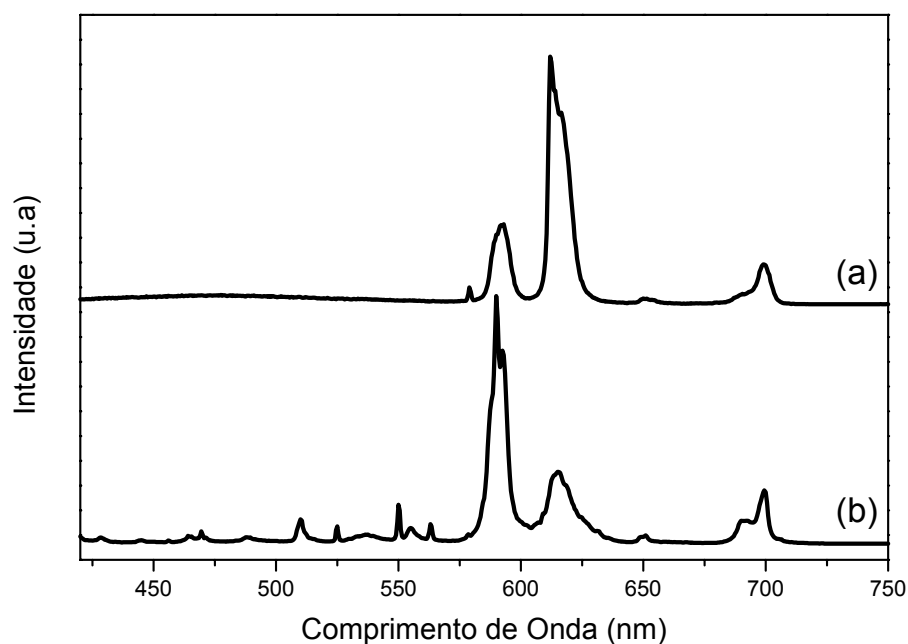
mol%) 75SiO<sub>2</sub>-25PbF<sub>2</sub>, 50SiO<sub>2</sub>-50PbF<sub>2</sub> e 25SiO<sub>2</sub>-75PbF<sub>2</sub> dopados com 1% de Eu<sup>3+</sup>, respectivamente.

Pela Figura 20 observa-se que o tratamento térmico, realizado no gel de composição (em mol%) 75SiO<sub>2</sub>-25PbF<sub>2</sub> dopada com 1% de Eu<sup>3+</sup>, a 200°C/2h (Figura 20 (b)) não causa mudanças significativas no ambiente químico ao redor do íon Eu<sup>3+</sup> como a existente no gel seco a 80°C/2dias (Figura 20(a)). Como já mencionado, a intensidade da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>, localizada em torno de 590 nm, sendo maior que a intensidade da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>, localizada em torno de 612 nm, indica que o Eu<sup>3+</sup> está num ambiente químico pouco simétrico como o do gel. No entanto, os tratamentos térmicos a 300 e 400°C/2h (Figura 20 (c) e (d)) causam uma mudança significativa no ambiente químico do íon Eu<sup>3+</sup>. Isto é possível de ser concluído, observando que a intensidade da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> é maior que a intensidade da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>, indicado que o ambiente químico se transformou altamente simétrico, como o encontrado no composto cúbico β-PbF<sub>2</sub>.

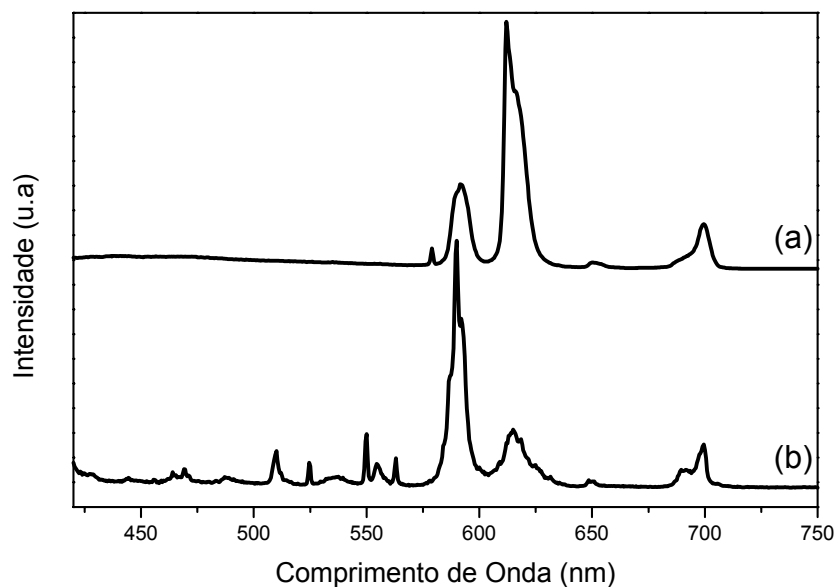


**Figura 20-** Espectros eletrônicos de emissão de Eu<sup>3+</sup> para os produtos de tratamento térmico do gel seco a 80°C/2dias de composição (em mol%) 75SiO<sub>2</sub>-25PbF<sub>2</sub> dopada com 1% de Eu<sup>3+</sup>. (a) 80°C/2dias, (b) 200°C/2h, (c) 300°C/2h e (d) 400°C/2h.

Pelas Figuras 21 e 22 observa-se que os espectros do íon Eu<sup>3+</sup>, nas composições (em mol%) 50SiO<sub>2</sub>-50PbF<sub>2</sub> e 25SiO<sub>2</sub>-75PbF<sub>2</sub> após os tratamentos térmicos realizados a 400°C/2h (Figura 21 (b) e 22 (b)), são similares àqueles apresentados para a composição (em mol%) 75SiO<sub>2</sub>-25PbF<sub>2</sub>. Portanto, após o tratamento térmico os espectros indicam que os íons Eu<sup>3+</sup> estão presentes dentro de uma fase cristalina, neste caso o β-PbF<sub>2</sub>.



**Figura 21-** Espectros eletrônicos de emissão de  $\text{Eu}^{3+}$  para os produtos de tratamento térmico do gel seco a  $80^\circ\text{C}/2$ dias de composição (em mol%)  $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{PbF}_2$  dopada com 1% de  $\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $80^\circ\text{C}/2$ dias, (b)  $400^\circ\text{C}/2$ h.



**Figura 22-** Espectros eletrônicos de emissão de  $\text{Eu}^{3+}$  para os produtos de tratamento térmico do gel seco a  $80^\circ\text{C}/2$ dias de composição (em mol%)  $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{PbF}_2$  dopada com 1% de  $\text{Eu}^{3+}$ . (a)  $80^\circ\text{C}/2$ dias, (b)  $400^\circ\text{C}/2$ h.

#### 7.4- FILMES FINOS E GUIAS DE ONDA

Com o objetivo de se preparar guias de onda planares, na forma de filmes vitrocerâmicos, foram preparados filmes finos utilizando as soluções mistas de  $\text{SiO}_2/\text{PbF}_2$  preparadas como descritas no Capítulo 2. A solução utilizada foi  $25\text{SiO}_2\text{-}75\text{PbF}_2$  (em mol%) dopadas com 1% de  $\text{Eu}^{3+}$ .

---

Para se obter os filmes foram realizados depósitos sobre substratos de vidro borossilicato. Os filmes foram preparados utilizando a técnica de “dip-coating” (parâmetros utilizados estão descritos no Capítulo 2).

Os filmes obtidos foram tratados termicamente a 200, 250 e 300°C por um período máximo de 10 minutos. Com o objetivo de aumentar a espessura do filme foram realizados 10 e 15 depósitos.

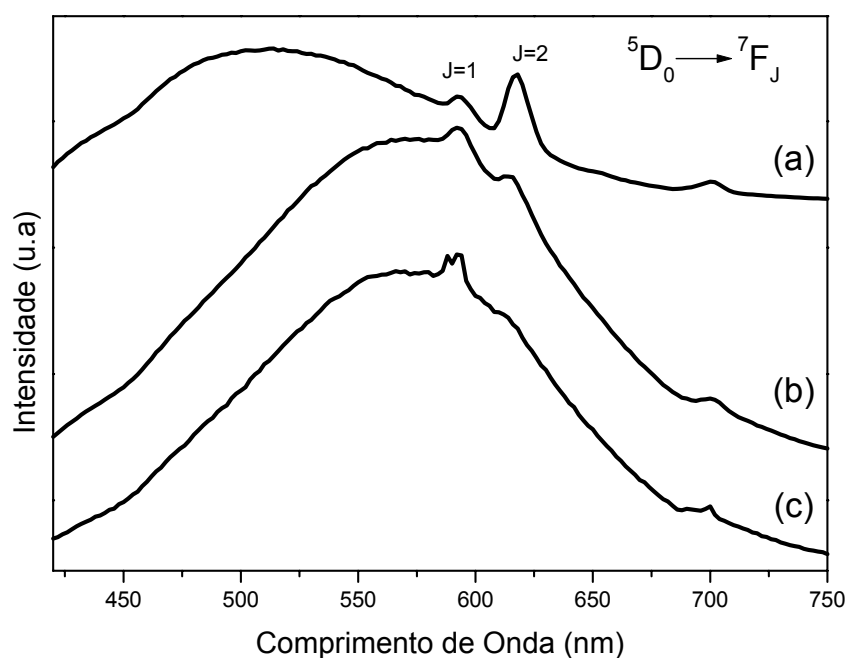
Os filmes apresentaram-se transparentes e aparentemente com boa homogeneidade.

Para se saber se o filme preparado é vitrocerâmico, contendo nanocristais de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> dopado com íons Eu<sup>3+</sup>, foram realizados espectros eletrônicos de emissão do íon Eu<sup>3+</sup>.

Os espectros de emissão foram obtidos similarmente ao apresentado em itens anteriores, localizando a amostra em frente ao feixe. O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 394 nm.

Na Figura 23 estão apresentados os espectros eletrônicos de emissão dos filmes obtidos, da solução de composição (em mol%) 25SiO<sub>2</sub>-75PbF<sub>2</sub> dopada com 1% de Eu<sup>3+</sup>, em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

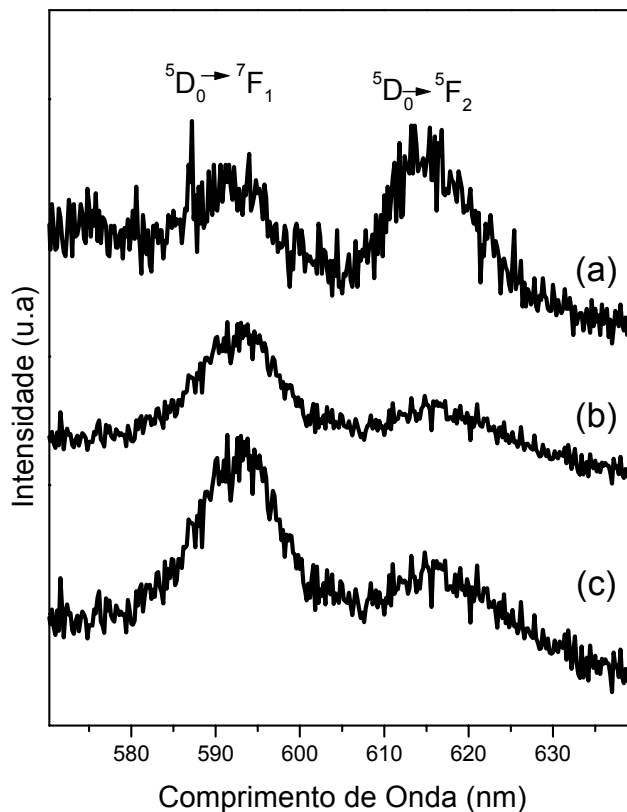
Observa-se para os filmes tratados a 200 e 250°C/10min (Figura 23 (c) e (b)), com número de depósitos igual a 15, que a intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , localizada em torno de 590 nm, é maior que a intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , localizada em torno de 612 nm. Esta observação indica que o íon Eu<sup>3+</sup> não está localizado dentro de um cristal simétrico e sim num meio amorfo. No entanto, quando o filme é tratado a 300°C/10min o seu espectro de emissão (Figura 23 (a)) apresenta a intensidade das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  invertidas em relação aos tratamentos anteriores, indicando a presença de um sítio mais simétrico para o Eu<sup>3+</sup>. Com base em resultados obtidos para os géis e pós de composição (em mol%) 25SiO<sub>2</sub>-75PbF<sub>2</sub> conclui-se que o filme apresenta nanocristais de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> dopado com íons Eu<sup>3+</sup> dispersos numa matriz de SiO<sub>2</sub> amorfa.



**Figura 23-** Espectros eletrônicos de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  dos filmes de composição (em mol%)  $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{PbF}_2$  dopada com 1% de  $\text{Eu}^{3+}$  tratados em diferentes temperaturas. (a)  $200^\circ\text{C}$ , (b)  $250^\circ\text{C}$  e (c)  $300^\circ\text{C}/10$  minutos.

Com o objetivo de deixar mais claras as observações apresentadas na Figura 23, realizaram-se espectros com resolução temporal com atraso de 2 ms e uma janela de 6ms. Estes espectros foram realizados para eliminar a emissão larga proveniente, talvez da matriz de  $\text{SiO}_2$  ou mesmo do substrato. Sabendo-se que o tempo de vida desta emissão é muito rápido consegue-se eliminá-la atrasando o momento de coleta de dados.

A Figura 24 apresenta os espectros resolvidos no tempo para as amostras tratadas a  $200$ ,  $250$  e  $300^\circ\text{C}$ . Observando os espectros com resolução temporal observa-se claramente que a inversão das intensidades das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  inicia-se no tratamento térmico a  $250^\circ\text{C}$ . Portanto, a presença de nanocristais de  $\beta\text{-PbF}_2$  dopados com íons  $\text{Eu}^{3+}$  numa matriz de  $\text{SiO}_2$  pode ser obtida, no caso dos filmes finos do sistema  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$ , a uma temperatura de  $250^\circ\text{C}$ .



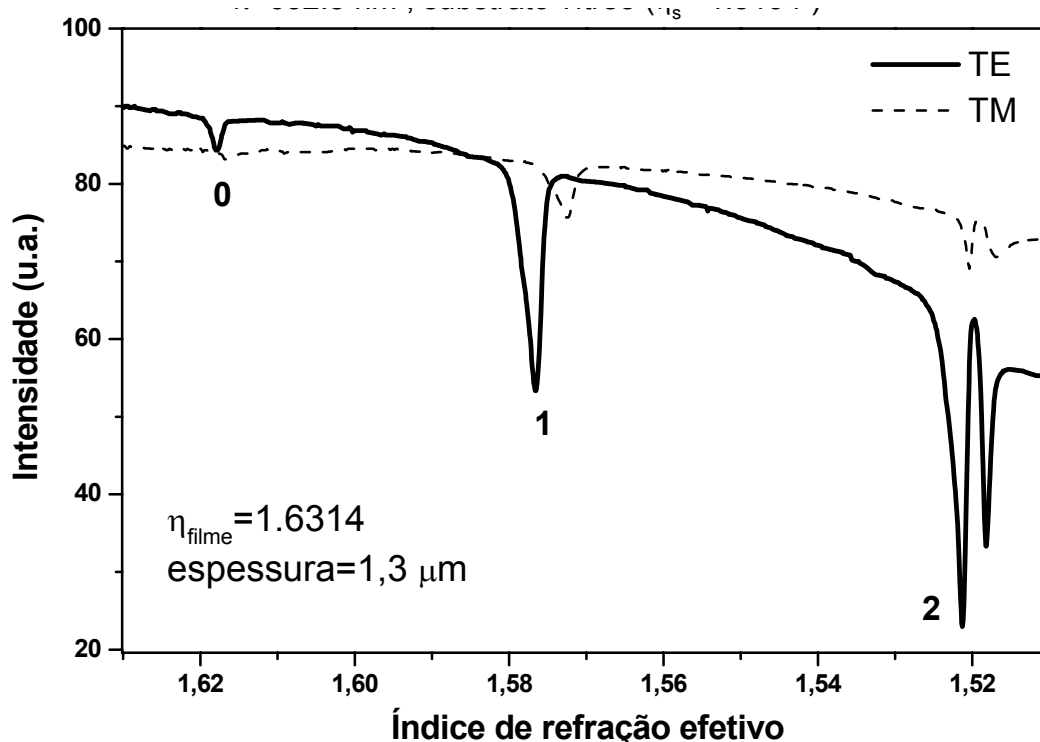
**Figura 24-** Espectros de emissão com resolução temporal para os filmes tratados a: (a) 200, (b) 250 e (c) 300°C/10minutos.

Algumas propriedades ópticas para o sistema  $25\text{SiO}_2\text{-}75\text{PbF}_2$  foram obtidas utilizando a espectroscopia m-line (acoplamento por prisma). Para filmes contendo 10 e 15 camadas foram analisados alguns parâmetros como índice de refração, espessura, número de modos e respectivos índices de refração efetivos. Estes resultados serviram ainda para o cálculo do perfil do índice de refração.

A Figura 25 apresenta espectros de m-line para o guia de onda com 15 depósitos, denominado aqui de GOP-15C, do sistema  $25\text{SiO}_2\text{-}75\text{PbF}_2$ , usando laser em 632,8 nm, prisma GGG (Gadolinium, Gallium Garnet) e polarização TE e TM. Observam-se três modos de propagação tanto em polarização TE como polarização TM. No gráfico podemos observar os valores dos índices de refração efetivos para cada modo, que está diretamente relacionado com o respectivo ângulo de propagação.

A partir dos valores de índice de refração efetivo, comprimento de onda da luz, índice de refração do substrato, foi calculado a espessura e índice de refração do filme.

Foram realizadas medidas usando três comprimentos de onda (543,5 632,8 e 1550 nm) e as duas polarizações (TM e TE).



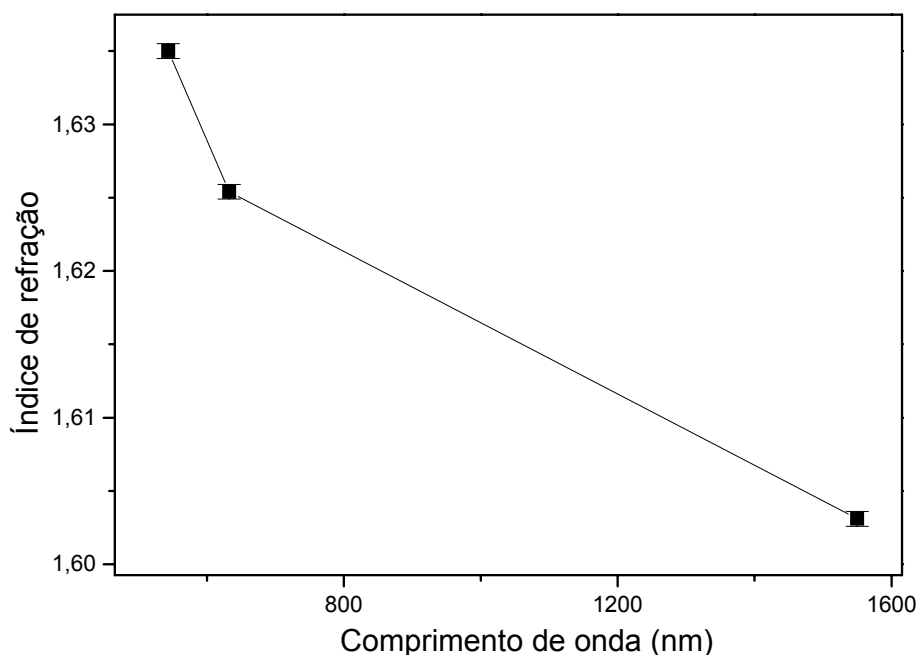
**Figura 25-** Espectro m-line para o guia de onda planar GOP-15C. Laser em 632,8 nm, prisma GGG, polarização TE e TM.

Na tabela I encontramos as principais características e propriedades ópticas dos guias de onda estudados neste trabalho.

**Tabela-I-** Principais características ópticas dos guias de onda.

<i>Amostra</i>	GOP-10C	GOP-15C
<i>Numero de depósitos</i>	10	15
<i>Espessura (μm) [±0,1]</i>	0,9	1,3
<i>Índice de refração em 638 nm e polarização TE [±0,0005]</i>	1,6252	1,6314
<i>Índice de refração em 632,8 nm e polarização TM [±0,0005]</i>	1,6254	1,6310

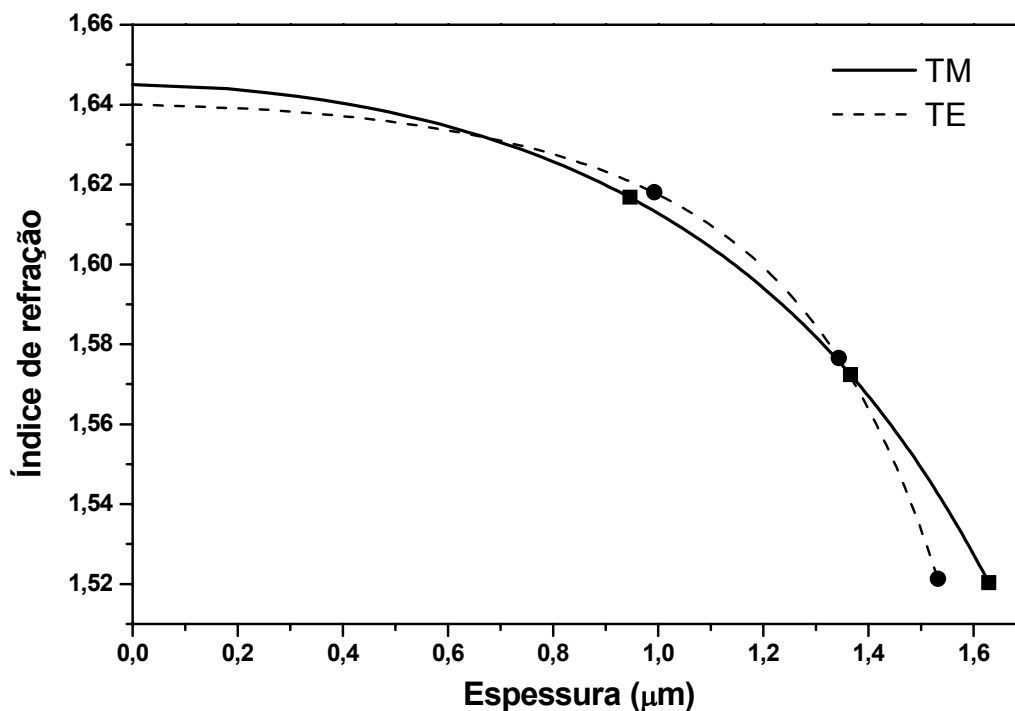
A Figura 26 representa a dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda para o guia GOP-10C.



**Figura 26-** Variação do Índice de refração do guia de onda planar GOP-10C, em função do comprimento de onda.

A figura 27 mostra o perfil do índice de refração do guia de onda planar GOP-15C reconstruído dos índices efetivos dos modos em 632,8 nm, usando o método inverso de Wentzel-Kramers-Brillouin<sup>130</sup>. Este tipo de perfil é característico dos filmes preparados por sol-gel e por “dip-coating”. Uma pequena diferença no perfil de índice de refração obtido para TE e TM indicam que a birrefringência neste guia de onda planar não é desprezível.

No entanto, não foi possível observar a luz sendo guiada pelo filme, mas a existência dos modos indica que com uma melhora nas condições de preparo das soluções e dos depósitos estes filmes podem apresentar o fenômeno de guia de luz.



**Figura 27-** Perfil de índice de refração do guia de onda planar GOP-15C reconstruído de medidas modais em 632,8nm para (a) a polarização TE e (b) a polarização TM. Os índices efetivos dos modos TE (círculos) e TM (quadrados) são reportados.

## 7.5- CONCLUSÕES

A preparação do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> dopado com íons Eu<sup>3+</sup> foi possível utilizando a metodologia sol-gel. A utilização do TFA e do HBF<sub>4</sub> mostraram-se eficientes como fontes de íons fluoreto. Um estudo mais detalhado dos processos de formação do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> utilizando o HBF<sub>4</sub> como fonte de fluoreto faz-se necessário.

Além disso, materiais compósitos, vitrocerâmicas, também podem ser obtidos em sistemas oxifluoretos utilizando a metodologia sol-gel.

Um resultado particularmente interessante refere-se a possível aplicação dos filmes vitrocerâmicas obtidos no sistema SiO<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub> como guias de onda planares. A introdução de íons ativos, como Eu<sup>3+</sup>, mostrou a viabilidade destes materiais de serem empregados como dispositivos ópticos planares.

---

## 7.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- <sup>130</sup>BRINKER, C.J.; SHERER, G.W. **Sol-gel science**. New York: Academic Press, 1990.
- <sup>130</sup>INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file**: release 1999. Pennsylvania, 1999. PDF n.6-0251. 1 CD-ROM.
- <sup>130</sup>SINHA, S.P. **Europium**. New York: Springer-Verlag, 1967.
- <sup>130</sup>PASCAL, P. **Nouveau traite de chemie minerale-germanium, étain, plomb**. Paris: Masson et C<sup>ie</sup>, 1963. v.3.
- <sup>130</sup>INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file**: release 1999. Pennsylvania, 1999. PDF n. 19-0688. 1 CD-ROM..
- <sup>130</sup>GEORGIEV, M.P.; MANEVA, M. Thermal decomposition and kinetic data of Cd(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> center dot 6H<sub>2</sub>O. **J. Therm. Anal.**, v.47, n.6, p.1729-1733, 1996.
- <sup>130</sup>INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file**: release 1999. Pennsylvania, 1999. PDF n. 19-0687. 1 CD-ROM.
- <sup>130</sup>FUJIHARA, S.; MOCHIZUKI, C.; KIMURA, T. Formation of LaF<sub>3</sub> microcrystals in sol-gel sílica. **J. Non-Cryst. Solids**, v.244, n.2-3, p.267-274, 1999.
- <sup>130</sup>FUJIHARA, S.; TADA, M.; KIMURA, T. Sol-gel processing of LaF<sub>3</sub> thin films. **J. Ceram. Soc. Japan**, v.106, n.1 p.124-126, 1998.
- <sup>130</sup>BARTHOLOMEW, R.F.; BUTLER, B.L.; HOOVER, H.L.; WU, C.K. Infrared-spectra of a water-containing glass. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.63, n.9-10, p.481-485, 1980.
- <sup>130</sup>ORCEL, G.; PHALIPPOU, J.; HENCH, L.L. Structural-changes of silica xerogels during low-temperature dehydration. **J. Non-Cryst. Solids**, v.88, n.1, p.114-130, 1986.
- <sup>130</sup>WENDT, J.R.; VAWTER, G.A.; GOULEY, P.L.; BRENNAN, T.M.; HAMMONS, B.E. Nanofabrication of photonic lattice structures in gaas/algaas. **J. Vac. Sci. Technol. B**, v.11, n.6, p.2637-2640, 1993.
- <sup>130</sup>MAILHOT, A.M.; ELYAMANI, A.; RIMAN, R.E. Reactive atmosphere synthesis of sol-gel heavy-metal fluoride glasses. **J. Mater. Res.**, v.7, n.6, p.1534-1540, 1992.
- <sup>130</sup>CHIANG, K.S.J. Construction of refractive-index profiles of planar dielectric wave-guides from the distribution of effective indexes. **Lightwave Technol.**, v.3, n.2, p.385-391, 1985.

---

# **CAPÍTULO 8**

**-CONCLUSÕES GERAIS**

---

## 8.1- CONCLUSÕES GERAIS

Resultados de Raman e EXAFS levam-nos a sugestão de uma estrutura heterogênea para os vidros no sistema  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$ . Uma cadeia de metagermanato semelhante à encontrada no  $\text{PbGeO}_3$  monoclinico é sugerida ser a estrutura básica. Dados de RMN- $^{19}\text{F}$  propõem que as distâncias entre os núcleos de F-F são semelhantes às encontradas em fluoretos cristalinos, sugerindo a existência de regiões ricas em fluoreto, “clusters”, dispersas entre a cadeia de metagermanato. O parâmetro dinâmico denominado como fração de íons fluoreto totais móveis (f) também obtido por RMN indicou que estes materiais vítreos podem ser bons condutores iônicos. Contudo, os resultados de condutividade, além de mostrarem que os materiais no sistema  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$  apresentam ótimos valores de condutividade em função da temperatura, foi uma ótima ferramenta para comprovar o modelo estrutural neste sistema. Os resultados de condutividade para a amostra T3 ( $60\text{PbGeO}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$ ) antes e depois do tratamento térmico, que promoveu a cristalização da amostra tornando-a uma vitrocerâmica possuindo cristais de  $\beta\text{-PbF}_2$ , indicaram que após a cristalização a condutividade diminuiu drasticamente. Este fenômeno ocorre, pois os “clusters” isolados de fluoreto de chumbo se cristalizam e a conexão entre eles fica prejudicada, pois os íons agora estão fazendo parte de uma rede cristalina bem definida, porém isoladas. Por outro lado, quando a amostra ainda não estava cristalizada os íons fluoretos dentro dos clusters ainda tinham uma certa “liberdade” para se moverem dentro do material amorfo e promoverem uma maior condutividade. O modelo estrutural proposto explica bem os altos valores de condutividade iônica encontrados aqui e também por outros pesquisadores estudando sistemas vítreos semelhantes. A alta mobilidade dos átomos de flúor encontra um caminho de difusão através das áreas ricas em fluoreto. Estas áreas também podem explicar a alta probabilidade termodinâmica para a formação de núcleos envolvendo os domínios nanocristalinos encontrados nas vitrocerâmicas transparentes.

A nucleação de cristais de  $\beta\text{-PbF}_2$  em vidros no sistema  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2$  pode ser facilitada pela introdução de íons terras-raras dentro da matriz. Este resultado é de suma importância para o processo de preparação de vitrocerâmicas transparentes contendo cristais de  $\beta\text{-PbF}_2$  dopados com íons terras-raras. Isto é comprovado pelo aparecimento de um pico exotérmico próximo a temperatura de transição vítrea nos vidros dopados. Sendo a

---

estrutura dos vidros dentro do sistema fluorogermanato formada por cadeias de tetraedros  $[\text{GeO}_4]$  e entre estas cadeias “clusters” de fluoretos, portanto, os íons terras-raras introduzidos na matriz se localizam próximos a esses “clusters” favorecendo com isso a formação do  $\beta\text{-PbF}_2$ . Constatou-se também que, com o aumento do raio iônico do íon terra-rara introduzido há uma diminuição do parâmetro de estabilidade térmica  $T_x\text{-}T_g$  e um aumento nos valores de entalpia, relacionada ao processo de cristalização do  $\beta\text{-PbF}_2$ . Comportamento semelhante foi observado quando a concentração de íons  $\text{Yb}^{3+}$  é aumentada dentro da matriz. Com esses resultados, se pode propor o controle da fração cristalizada dentro do material e com isso alterar as propriedades emissoras dos íons terras-raras, já que esses íons possuem potencial aplicabilidade na tecnologia de materiais fotônicos, isto é, amplificadores óticos e dispositivos lasers.

Devido ao possível processo de relaxação cruzada em amostras contendo altas concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$ , vidros contendo baixas concentrações de  $\text{Tm}^{3+}$  são necessárias para que ocorra a inversão de população entre os níveis  $^3\text{F}_4$  e  $^3\text{H}_4$ . A codopagem de íons  $\text{Ho}^{3+}$  mostrou-se eficiente no que tange o processo de transferência de energia entre o nível  $^3\text{F}_4$  do  $\text{Tm}^{3+}$  e do  $^5\text{I}_7$  do  $\text{Ho}^{3+}$  e conseqüentemente no processo de inversão de população, aumentando a eficiência da emissão em  $1,47\ \mu\text{m}$ . No entanto, conclui-se que há uma concentração ótima para que esse processo ocorra. No caso dos vidros estudados aqui a concentração é de  $0,2\text{Tm}^{3+}\text{-}0,5\text{Ho}^{3+}$  (em mol%).

Os cálculos teóricos mostraram que a eficiência quântica das emissões envolvendo o nível  $^3\text{H}_4$  é da ordem de 90%, semelhantes aos encontrados em vidros a base de  $\text{ZrF}_4$ , no entanto a eficiência das emissões envolvendo o nível  $^3\text{F}_4$  é maior ainda. Este resultado comprova a necessidade de se utilizar um íon, como o  $\text{Ho}^{3+}$ , com o objetivo de diminuir esta eficiência.

Os estudos envolvendo as vitrocerâmicas dopadas com diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$  mostraram primeiramente que o parâmetro de estabilidade  $T_x\text{-}T_g$  para os vidros de composição vítrea  $60\text{PbGeO}_3\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}20\text{CdF}_2$  independe da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ . Amostras vítreas tratadas termicamente em temperaturas  $15^\circ\text{C}$  menores que a temperatura de ceramização ( $T_c$ ) por um período de 60 horas mostraram-se transparentes e, de acordo com os resultados de difratometria de raios-X, apresentaram a formação do composto

---

cristalino  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Pela análise mais detalhada dos difratogramas de raios-X foi possível avaliar o tamanho médio dos cristalitos formados e a fração cristalizada da amostra. Foi observado que não há grandes variações com relação ao processo de cristalização do composto  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> e conseqüentemente, nos tamanhos dos cristalitos e nas frações cristalizadas com o aumento da concentração de íons Eu<sup>3+</sup>. Contudo, o tempo de tratamento térmico é essencial para se controlar o tamanho dos cristalitos e a fração cristalizada, pois com o aumento do tempo de tratamento de 2 para 60 horas observou-se o aumento de ambos. O estudo dos espectros de absorção mostrou a existência de um espalhamento relacionado à presença de nanocristais de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> nas vitrocerâmicas. No entanto os níveis de espalhamento são praticamente os mesmos, o que explica a semelhança na transparência das vitrocerâmicas com os vidros. A análise dos espectros de emissão do Eu<sup>3+</sup> mostrou que estes íons estão fazendo parte da estrutura cristalina do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Esta suposição é respaldada pela relação das áreas das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  que aumenta com a formação das vitrocerâmicas dependendo da concentração de íons Eu<sup>3+</sup> adicionados na matriz. Os valores dos tempos de vida e, conseqüentemente, das eficiências quânticas também mostram este comportamento, pois para a vitrocerâmica foram observados dois tempos de vida para o nível  $^5D_0$ , um semelhante ao do vidro e outro bem superior (relacionado ao Eu<sup>3+</sup> dentro do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>). Os resultados dos espectros de excitação realizados a baixa temperatura sugeriu que nos vidros e vitrocerâmicas contendo íons Eu<sup>3+</sup> estes íons estão fazendo ligações do tipo Eu-F-Pb, Eu-F-Ge e Eu-O-Ge. Por outro lado, os espectros de excitação dos íons Eu<sup>3+</sup> dentro de uma matriz vítrea de PbGeO<sub>3</sub> mostrou apenas a formação de ligações do tipo Eu-O-Ge e Eu-O-Pb. Com estes resultados foi proposto aqui que a ligação Ge-F apresenta modos vibracionais localizados em 780 cm<sup>-1</sup>, diferentemente do que foi apresentado na literatura. Vitrocerâmicas transparentes dopadas com os íons Nd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> Er<sup>3+</sup> foram preparadas. Resultados de raios-X indicaram que a fase cristalina formada é o  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> com tamanhos variando de 15 a 35 nm e com frações cristalizadas de 5 a 25% dependendo dos íons terra-rara e do tempo de tratamento térmico. Os resultados de absorção também mostraram um comportamento semelhante entre o vidro e a vitrocerâmica, indicando uma pequena variação na transparência devido aos espalhamentos provocados pela presença de cristais de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> dentro da vitrocerâmica. As variações nas intensidades e desdobramentos observados nas linhas das transições eletrônicas de emissão das vitrocerâmicas em comparação com os

---

espectros dos vidros indicam que os íons terras-raras estão dentro da fase cristalina. As micrografias de MET mostraram que os nanocristais de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> estão homogeneamente distribuídos numa matriz amorfa sem a formação de “clusters”. Os estudos realizados com vidro e vitrocerâmicas dopados com Er<sup>3+</sup> indicaram uma maior seção de choque de emissão e dos tempos de vida dos níveis excitados nas vitrocerâmicas devido à presença dos íons Er<sup>3+</sup> na fase cristalina do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. De acordo com os resultados relacionados a intensidade das emissões no visível em função da potência do laser utilizado (980 nm) chegou a o conclusão de que o processo de conversão ascendente é regido por dois mecanismos possíveis: (a) absorção de 2 fótons e (b) transferência de energia assistida por fônons.

A preparação do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> dopado com íons Eu<sup>3+</sup> foi possível utilizando a metodologia sol-gel. A utilização do TFA e do HBF<sub>4</sub> mostraram-se eficientes como fontes de íons fluoreto. Além disso, materiais compósitos, vitrocerâmicas, também podem ser obtidos em sistemas oxifluoretos utilizando a metodologia sol-gel. Além disso, mostrou-se a possibilidade de aplicação dos filmes vitrocerâmicos obtidos no sistema SiO<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub> como guias de onda planares. A introdução de íons ativos, como Eu<sup>3+</sup>, mostrou a viabilidade destes materiais de serem empregados como dispositivos ópticos planares.

---

# **ANEXO-1**

**-CRISTAIS FOTÔNICOS**

---

## A.1- APRESENTAÇÃO

Quando foram realizados os primeiros ensaios de preparação de filmes finos do sistema  $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$  contendo íons terras-raras foram realizadas algumas medidas de perfilometria e constatou-se que a espessura destes materiais era da ordem de 50 nm, quando preparados por “spin-coating”. Este resultado nos forçou a encontrar uma rota experimental que pudesse aumentar a espessura destes filmes. Uma forma apresentada na literatura para o aumento da espessura de filmes em sistemas contendo  $\text{SiO}_2$  é a preparação de suspensões coloidais de esferas de  $\text{SiO}_2$  utilizando a metodologia de Stober<sup>130</sup> que será apresentada a seguir. No entanto, com a preparação de filmes utilizando esta suspensão notou-se a formação de um material iridescente que nos chamou a atenção. Deparamo-nos com os denominados cristais fotônicos que são estruturas organizadas que difratam a luz em diferentes comprimentos de onda. Com isso, foram realizados alguns experimentos com essas esferas de  $\text{SiO}_2$  incorporação de íons  $\text{Eu}^{3+}$  na superfície destes materiais e o preparo de filmes.

Este anexo apresenta primeiramente uma introdução de cristais fotônicos e alguns resultados obtidos com as esferas de  $\text{SiO}_2$ .

## A.2- CRISTAIS FOTÔNICOS

O estado da arte na área de guias de luz envolve a aplicação dos chamados cristais fotônicos. Como veremos a seguir os cristais fotônicos são estruturas obtidas a partir de processos de cristalização coloidal e que em teoria permitem o controle total da luz.

A compreensão cada vez mais detalhada das propriedades dos materiais tem propiciado ao longo dos séculos revoluções importantes na nossa qualidade de vida e aproveitamento de recursos naturais. Para nos limitarmos a alguns poucos exemplos basta citar o controle das propriedades elétricas dos materiais durante o século 20. Os avanços na física dos semicondutores propiciaram a revolução dos transistores na eletrônica. Com novas ligas e também cerâmicas chegou-se aos semicondutores.

Nos últimos anos do século 20 uma nova revolução foi iniciada com um objetivo similar: o controle das propriedades ópticas. A idéia básica é a fabricação de materiais que possam, por exemplo, proibir a propagação da luz. Ou ainda permitir a propagação somente em certas direções e de determinadas frequências. Ou ainda localizar a luz em áreas específicas. Cabos de fibras ópticas que simplesmente guiam a luz já revolucionaram a indústria de telecomunicações, porém ainda não “dominamos” completamente a luz. Lasers muito mais eficientes, computadores de altíssima velocidade e a espectroscopia em geral são alguns dos campos que se beneficiariam de um controle total da luz.

O controle total da propagação luminosa é possível com materiais apresentando “gap” fotônico ou simplesmente “Cristais Fotônicos”<sup>130, 130</sup>. Um cristal fotônico é um

---

material compósito formado por dois componentes dielétricos. É uma estrutura ordenada cuja constante dielétrica pode ser descrita por uma função periódica no espaço.

Num material deste tipo a luz apresenta um comportamento interessante. Para compreender este comportamento considere-se, por exemplo, a prática comum de joalheiros para o teste de autenticidade de um diamante. Ele mergulha a jóia num líquido de determinado índice de refração. Se o diamante for verdadeiro ele “desaparece” no líquido. Isto acontece porque o líquido tem exatamente o mesmo índice de refração do diamante. O que faz um objeto visível é a reflexão e refração da luz nas suas bordas. Se a luz não encontra diferença ao atravessar a superfície ela não será mais espalhada. No cristal fotônico o “centro espalhador” é a região onde a luz se propaga mais lentamente, ou seja, com maior constante dielétrica  $\epsilon$ . Se estes “centros espalhadores” estão arranjados regularmente em um determinado meio, a luz vai ser espalhada de maneira coerente. Neste caso a interferência dos diferentes feixes luminosos pode ter como consequência o fato que algumas frequências não poderão propagar, dando origem a bandas proibidas ou permitidas.

De uma maneira bastante interessante há um paralelismo entre o formalismo utilizado para explicar o comportamento de elétrons em cristais comuns e aquele utilizado para explicar o comportamento dos fótons num “cristal fotônico”.

Um cristal é um arranjo periódico de átomos ou moléculas. Há uma pequena unidade, a cela unitária, que se repete no espaço. Este cristal apresenta um potencial periódico para um elétron propagando em seu interior. A geometria do cristal vai, portanto comandar as propriedades de condução do cristal. O retículo cristalino vai criar vazios ou “gaps” na estrutura de bandas de energia do material de forma que os elétrons são proibidos de propagar com certas energias, em determinadas direções. Se o potencial da rede é forte o suficiente este “gap” pode se estender em todas as direções possíveis o que resulta então num “gap completo”. Por exemplo, um semicondutor apresenta um “gap completo” entre a banda de valência e de condução.

O análogo óptico desta situação é configurado pelos cristais fotônicos. O “potencial” periódico aqui é devido a uma rede de meios dielétricos macroscópicos ao invés de átomos. Se as constantes dielétricas dos materiais constituintes desta estrutura são suficientemente diferentes e a absorção de luz é mínima, o espalhamento resultante nas

---

interfaces pode produzir para fótons fenômenos análogos àqueles observados para os elétrons num potencial atômico.

Ou seja, um cristal fotônico pode influenciar a propagação de ondas eletromagnéticas de uma maneira similar que um semicondutor faz com elétrons. Há um “gap” que exclui a passagem de fótons de determinadas frequências e o mais importante aqui, sem nos atermos a formalismos que podem ser encontrados em livros texto<sup>130</sup>, é que este “gap fotônico” pode ser calculado e controlado.

São várias as aplicações possíveis para este novo tipo de material. Ele pode, por exemplo, ser uma ferramenta muito poderosa para o confinamento, controle e manipulação de fótons nas três dimensões do espaço. Eles podem: bloquear a propagação de fótons independentemente de sua polarização ou direção, localizar fótons numa área específica em frequências restritas, inibir emissão espontânea de um cromóforo no estado excitado, modular e controlar emissão induzida, servir como um meio de guia de luz direcionando a propagação de fótons numa direção específica, sem que haja perdas.

São inúmeros os dispositivos que podem ser imaginados, como diodos emissores de luz que apresentam propriedades de coerência, lasers de diodo com limiar (“threshold”) de emissão zero e inúmeros outros dispositivos ópticos, eletro-ópticos e quântico-eletrônicos que podem ter sua performance bastante melhorada<sup>4</sup>.

Os cristais fotônicos podem ser mono, bi ou tridimensionais. O grande desafio ainda se encontra na preparação destes materiais já que o controle da dimensionalidade e principalmente a ausência de defeitos são fundamentais para a observação das propriedades interessantes<sup>4</sup>.

Um cristal fotônico monodimensional pode ser construído, utilizando-se diversas técnicas bem conhecidas de preparação de filmes finos, pela deposição sucessiva de filmes de constantes dielétricas diferentes. Uma estrutura bidimensional pode ser formada por “pilares” fabricados por técnicas também bem estabelecidas de litografia<sup>130</sup>.

Para a construção de estruturas tridimensionais a técnica que tem sido utilizada na literatura é a preparação também por métodos litográficos de camada por camada do cristal<sup>130,130</sup>. Alternativamente a técnica de “self-assembly” ou “auto-organização” pode ser

---

utilizada, onde os blocos constituintes se organizam espontaneamente numa estrutura bem definida e estável através de forças fracas não covalentes. Algumas estruturas interessantes têm sido propostas na literatura para a fabricação de estruturas ordenadas com dimensões que vão desde moleculares, passando pela escala mesoscópica indo até a escala macroscópica. Tem se utilizado para tal de separação de fases de co-polímeros<sup>130</sup>, cristalização de esferas coloidais monodispersas<sup>130</sup> a técnica de modelagem<sup>130, 130, 130</sup>.

### **A.3- PREPARAÇÃO DE ESFERAS DE SÍLICA UTILIZANDO A METODOLOGIA SOL-GEL**

As esferas de sílica da ordem de 500nm foram obtidas pelo método de Stöber<sup>1</sup>. Primeiramente, 10 mL de isopropanol foram adicionados em um recipiente de vidro juntamente com 0,7 mL de NH<sub>4</sub>OH, 0,8 mL de H<sub>2</sub>O deionizada e 0,4 mL de TEOS. A solução resultante foi mantida em agitação por 1 hora a 40°C e após esse tempo foi promovido um choque térmico com o objetivo de finalizar a reação. A suspensão foi filtrada utilizando uma membrana milipore, em PVDF de 0,22 µm de poro, 25 mm de diâmetro e hidrofílica, e suspensa em 10mL de isopropanol permanecendo 1 hora em ultra-som a temperatura ambiente. A suspensão final foi então estocada em frascos de vidro.

Com o objetivo de recobrir as esferas de SiO<sub>2</sub> com Eu<sup>3+</sup> foi adicionado à suspensão anteriormente descrita uma solução de Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> em meio a isopropanol. A suspensão resultante permaneceu 1 hora em ultra-som a temperatura ambiente e posteriormente estocada em frasco de vidro.

As suspensões das esferas foram tratadas térmicamente a 100°C por 10 horas, 400 e 1000°C por 1 hora. As suspensões e os pós obtidos após os tratamentos térmicos foram caracterizados por Espectroscopia Eletrônica de Emissão e Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Os filmes foram preparados utilizando-se a técnica de “dip-coating”, com velocidade e tempo de deposição iguais a 99 mm/s e 5 s, respectivamente.

### **A.4- CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS DE SiO<sub>2</sub>**

---

Com o objetivo de se obter filmes de maior espessura foram preparadas esferas de SiO<sub>2</sub> de aproximadamente 500 nm utilizando a metodologia sol-gel. As esferas foram também recobertas por partículas de Eu<sup>3+</sup> a fim de se poder “observar” o ambiente químico deste íon através de seu espectro eletrônico de emissão.

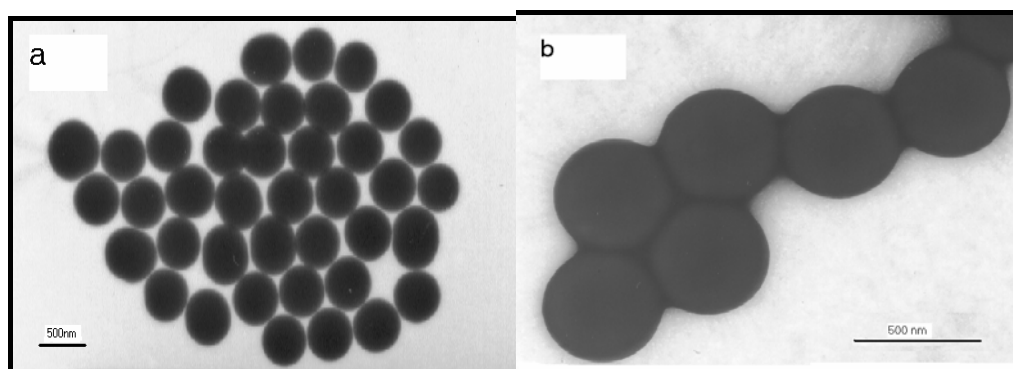
Com o objetivo de fotografar as esferas de SiO<sub>2</sub> dopadas com Eu<sup>3+</sup> e não dopadas foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

As medidas de MET foram realizadas utilizando-se um microscópio Phillips CM200. O porta amostra foi diretamente mergulhado na suspensão de esferas, secados e em seguida foram realizadas as medidas.

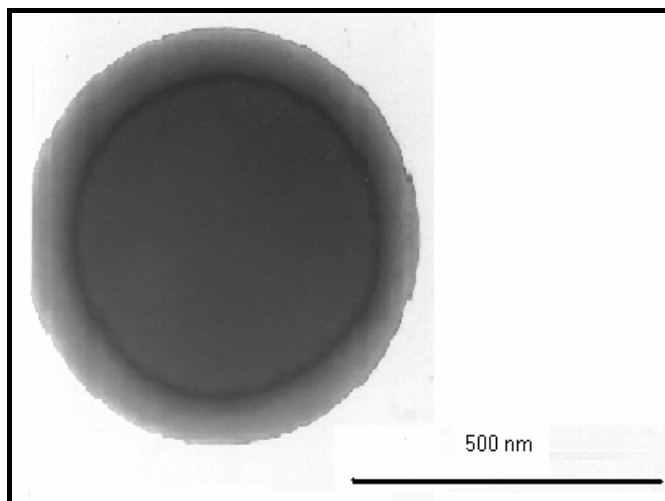
A Figura 1 (a) e (b) apresentam as fotos de MET para as esferas de SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> dopada com Eu<sup>3+</sup>, respectivamente, sem sofrer nenhum tratamento térmico.

É possível observar que após a introdução de uma solução alcoólica de Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> nas esferas de SiO<sub>2</sub> ocorre uma aglutinação das partículas e a formação de um halo da ordem de 50 nm. Este halo é melhor observado na Figura 2 onde foi tirada uma foto utilizando uma maior resolução.

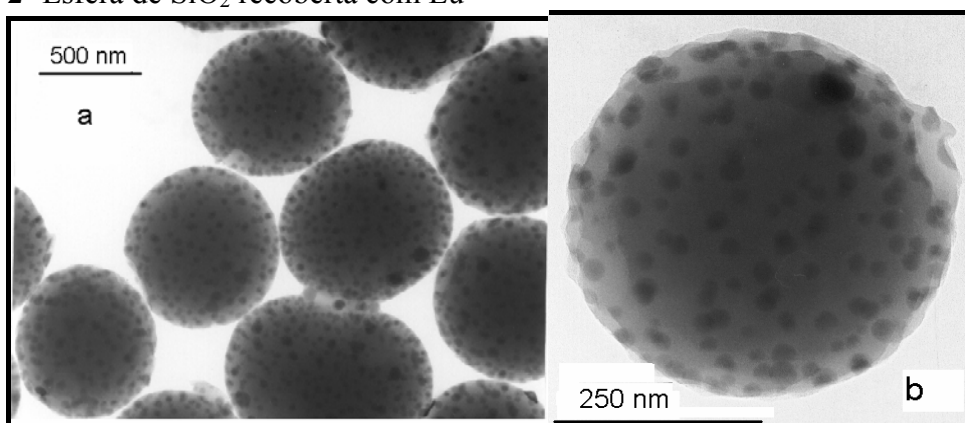
A Figuras 3 (a) e (b) apresentam as fotos de MET para as esferas de SiO<sub>2</sub> recobertas com Eu<sup>3+</sup> tratadas a 1000°C/1hora.



**Figura 1-** MET das esferas de SiO<sub>2</sub> (a) e esferas de SiO<sub>2</sub> recobertas com Eu<sup>3+</sup>, sem receber tratamento térmico.



**Figura 2-** Esfera de SiO<sub>2</sub> recoberta com Eu<sup>3+</sup>



**Figura 3-** Esferas de SiO<sub>2</sub> recobertas por Eu<sup>3+</sup> tratadas a 1000°C/1hora.

Observa-se que após o tratamento térmico das esferas de SiO<sub>2</sub> a 1000°C/1h o halo que havia antes do tratamento (Figura 2) desaparece, dando origem a pontos escuros sobre as esferas. Além disso, as esferas não permanecem mais aglutinadas como antes (Figura 1(b)) e sim mais separadas. A formação dos pontos escuros é um indício de que o composto de Eu<sup>3+</sup> que recobria as esferas, na forma de um halo, se decompôs.

Os resultados de espectroscopia eletrônica de emissão das amostras serão apresentados a seguir e auxiliarão a descobrir qual o composto que se forma após o tratamento térmico das esferas de SiO<sub>2</sub> recobertas com Eu<sup>3+</sup>.

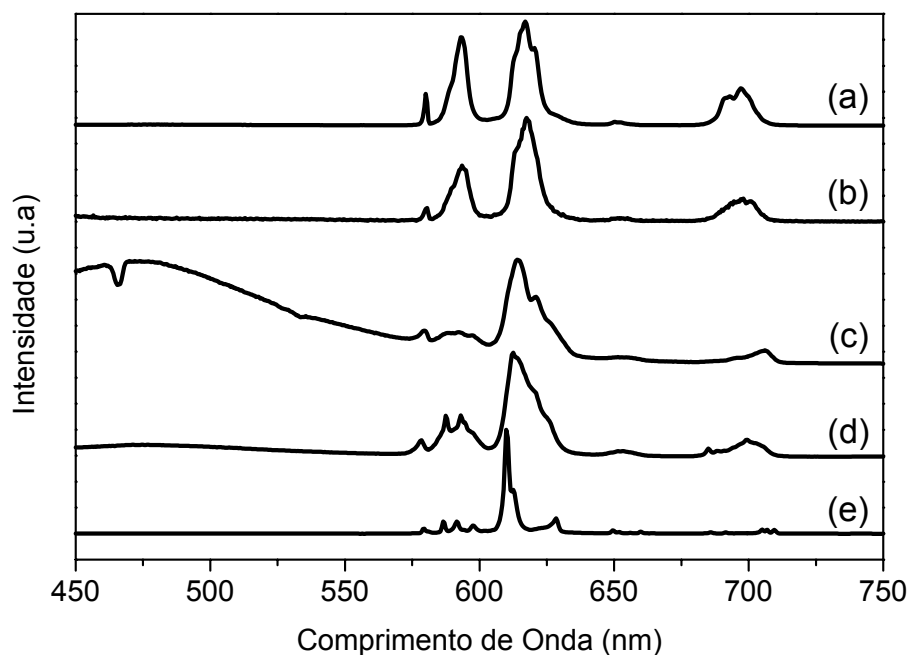
As medidas de espectroscopia eletrônica de emissão foram realizadas para a suspensão das esferas de SiO<sub>2</sub> recobertas por Eu<sup>3+</sup> e para as esferas tratadas termicamente a 100, 400 e 1000°C/1h.

---

A Figura 4 apresenta os espectros de emissão para as esferas de SiO<sub>2</sub> dopadas com íons Eu<sup>3+</sup>, sem tratamento térmico e tratadas a 100, 400 e 1000°C/1hora e também do Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Observa-se pela Figura 4 (a), espectro da suspensão em isopropanol das esferas de SiO<sub>2</sub> dopadas com Eu<sup>3+</sup>, que além das transições eletrônicas do Eu<sup>3+</sup>  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  (J=0, 1, 2, 3 e 4) localizadas em 580, 593, 617, 652 e 697 nm, respectivamente, há um pico em torno de 450 nm relacionado ao Raman do álcool. Com o aumento da temperatura observa-se que ocorre uma diminuição de intensidade das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}$  seguido de um alargamento dessas linhas. Na temperatura de 1000°C ocorre uma separação de linhas na transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  com máximos em 588 e 593 nm, semelhante às observadas no composto Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4(d)). A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , com o aumento da temperatura acima de 100°C, se alarga e seu máximo se desloca para menores comprimentos de onda (614 nm). Uma diminuição de intensidade e alargamento do pico, relacionado à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , observa-se quando há um aumento da temperatura de tratamento térmico.

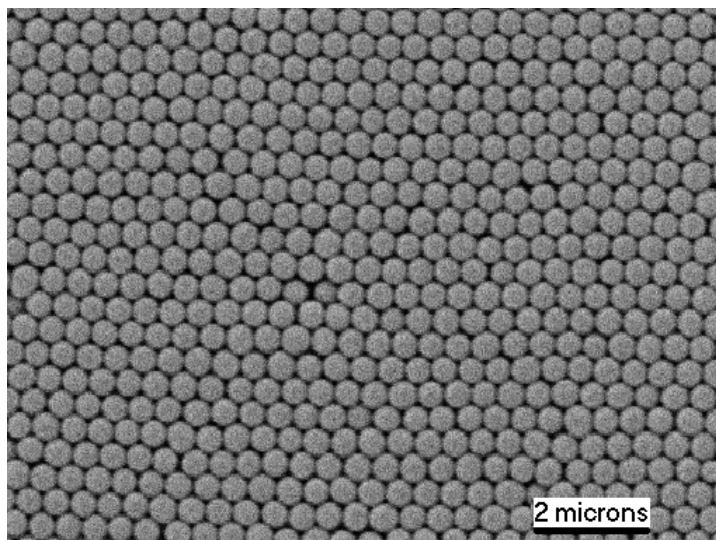
Um fenômeno curioso ocorre com as esferas de SiO<sub>2</sub> dopadas com Eu<sup>3+</sup> após tratamento térmico a 400°C/1h (Figura 4 (c)). Observa-se um pico de reabsorção localizado em 466 nm. Este pico só é possível quando há a formação de um recobrimento homogêneo ao redor das esferas. Já a banda larga observada está relacionada a forte emissão das esferas de SiO<sub>2</sub> quando se inicia sua sinterização. Esta banda larga existe na amostra tratada a 1000°C/1h, porém a emissão do Eu<sup>3+</sup> é maior e sua observação fica prejudicada.



**Figura 4-** Espectros de Emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  nas esferas de  $\text{SiO}_2$  (a) sem tratamento térmico e tratadas por 1 hora (b) 100, (c) 400 e (d)  $1000^\circ\text{C}$  e (e)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

De acordo com os resultados supõe-se que com o aumento da temperatura pode estar ocorrendo dois fenômenos, talvez intimamente dependentes, na superfície das esferas. Primeiramente, pelas observações de deslocamento da linha relacionada a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (~614 nm) para menores comprimentos de onda e o aparecimento de dois máximos sobre a linha da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (~590 nm) supõe-se que está havendo a formação do composto  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , de acordo com o reportado na literatura<sup>130</sup>. Por outro lado, o alargamento destas linhas indica que o  $\text{Eu}^{3+}$  pode estar migrando para o interior das esferas de  $\text{SiO}_2$ , pois os espectros se assemelham a vidros de sílica contendo íons  $\text{Eu}^{3+}$ <sup>130</sup>. Juntando estas duas suposições pode estar ocorrendo a migração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  amorfo para dentro das esferas.

A Figura 5 apresenta a foto de microscopia eletrônica de varredura de um filme obtido a partir da suspensão das esferas. Observa-se o tamanho homogêneo das esferas e o alto grau de organização no empacotamento das mesmas.



**Figura 5-** MET do filme de esferas de SiO<sub>2</sub> preparado por “dip-coating”

A cristalização coloidal é na verdade o ponto de partida para a fabricação de cristais fotônicos.

#### **A.5- CONCLUSÕES**

No sentido de se aumentar a espessura dos filmes foram preparadas amostras onde a sílica apresenta-se na forma de esferas monodispersas.

Os filmes preparados apresentaram o depósito das esferas num arranjo cristalino perfeito (cristalização coloidal). O aspecto iridescente das amostras, devido à difração de Bragg da luz visível sugeriu a exploração do trabalho no sentido da preparação de cristais fotônicos.

Como resultado preliminar na preparação de cristais fotônicos foram preparadas esferas de SiO<sub>2</sub>, da ordem de 500 nm, recobertas com Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando a metodologia sol-gel.

#### **A.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 
- <sup>130</sup>STOBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range. **J. Coll. Inter. Sci.**, v.26, n.1, p.62-65, 1968.
- <sup>130</sup>YABLONOVICH, E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. **Phys. Rev. Lett.**, v.58, n.20, p.2059-2062, 1987.
- <sup>130</sup>JOHN, S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. **Phys. Rev. Lett.**, v.58, n.23, p.2486-2489, 1987.
- <sup>130</sup>JOANNOPOULOS, J.D.; MEADE, R.D.; WINN, J.N. **Photonic crystal – molding the flow of light**. Princeton: University Press, 1995.
- <sup>130</sup>WENDT, J.R.; VAWTER, G.A.; GOULEY, P.L.; BRENNAN, T.M.; HAMMONS, B.E. Nanofabrication of photonic lattice structures in GaAs/AlGaAs. **J. Vac. Sci. Technol. B**, v.11, n.6, p.2637-2640, 1993.
- <sup>130</sup>CHAN, C.T.; HO, K.M.; SOUKOULIS, C.M. Photonic band-gaps in experimentally realizable periodic dielectric structures. **Europhys. Lett.**, v.16, n.6, p.563-568, 1991.
- <sup>130</sup>HO, K.M.; CHAN, C.T.; SOUKOULIS, C.M.; BISWAS, R.; SIGALAS, M. Photonic band-gaps in 3-dimensions - new layer-by-layer periodic structures. **Sol. State Commun.**, v.89, n.5, p.413-416, 1994.
- <sup>130</sup>FINK, Y.; URBAS, A.M.; BAWENDI, M.G.; JOANNOPOULOS, J.D.; THOMAS, E.L. J. Block copolymers as photonic bandgap materials. **Lightwave Tech.**, v.17, n.11, p.1963-1969, 1999.
- <sup>130</sup>DINSMORE, A.D.; CROCKER, J.C.; YODH, A.G. Self-assembly of colloidal crystals. **Corr. Opin. Colloid Interface Sci.**, v.3, n.1, p.5-11, 1998.
- <sup>130</sup>WIJNHOFEN, J.E.G.J.; VOS, W.L. Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania. **Science**, v.281, n.5378, p.802-804, 1998.
- <sup>130</sup>YOSHINO, K.; LEE, S.B.; TATSUHARA, S.; KAWAGISHI, Y.; OZAKI, M.; ZAKHIDOV, A.A. Observation of inhibited spontaneous emission and stimulated emission of rhodamine 6G in polymer replica of synthetic opal. **Appl. Phys. Lett.**, v.73, n.24, p.3506-3508, 1998.
- <sup>130</sup>SUBRAMANIA, G.; CONSTANT, K.; BISWAS, R.; SIGALAS, M.M.; HO, K.M. Optical photonic crystals fabricated from colloidal systems. **Appl. Phys. Lett.**, v.74, n.26, p.3933-3935, 1999.
- <sup>130</sup>RAMESH, S.; MINTI, H.; REISFELD, R.; GEDANKEN, A. Synthesis and optical properties of europium oxide nanoparticles immobilized on amorphous silica microspheres. **Opt. Mater.**, v.13, n.1, p.67-70, 1999.
- <sup>130</sup>REISFELD, R.; JORGENSEN, C.K. Excited state phenomena in vitreous materials. Ed. GSCHNEIDNER, K.A.; EYRING, L. (Ed.). **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. Amsterdam: North Holland, 1987. cap.58, p.1.