



# **UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**

*PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA*

---

Marcelo Sandrini

## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO DOPADOS COM EURÓPIO, COM CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA ENTRE 7 E 30%.**

**Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto**

Dissertação de mestrado apresentada à  
Universidade Estadual de Maringá para a  
obtenção do título de mestre em Física.

Maringá, Agosto/2012

---



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ**

*PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA*

---

Marcelo Sandrini

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS  
ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO DOPADOS COM EURÓPIO,  
COM CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA ENTRE 7 E 30%.**

**Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto**

Maringá, Agosto/2012

---

*“... Unfortunately, no one can be told what the Matrix is. You have to see it for yourself.*

*This is your last chance. After this, there is no turning back.*

*You take the blue pill, the story ends, you wake up in your bed and believe whatever you want to believe.*

*You take the red pill, you stay in Wonderland and I show you how deep the rabbit hole goes...”*

*Morpheus – The Matrix*

*“... Infelizmente é impossível dizer o que é Matrix. Você tem de ver por si mesmo. Esta é a última chance. Depois não há como voltar.*

*Se tomar a pílula azul a história acaba e você acordará na sua cama acreditando no que quiser acreditar.*

*Se tomar a pílula vermelha ficará no País das Maravilhas e eu te mostrarei até onde vai a toca do coelho...”*

*Morpheus – The Matrix*

## *Agradecimentos.*

*Primeiramente, gostaria de agradecer imensamente à minha família por todo amor, carinho e apoio. Minha mãe (Dona Rose) minha maior incentivadora, meu exemplo de dedicação. Meu pai (Seu Antonio) meu maior exemplo de dignidade. Meu irmão (André), me tranquilizando sempre, apenas pelo fato de saber que posso sempre contar com ele e minha cunhada (Daize), a cunhada mais irmã que eu poderia ter.*

*À minha namorada Raquel, pela parceria, cumplicidade, por toda dedicação, amor e carinho sempre.*

*Aos meus grandes amigos Vitor Santaella Zanuto e Rafaela Takako, pela parceria nesses anos, por toda a ajuda e pelos grandes jantares.*

*Aos amigos: Flavia Regina Estrada, Débora Ferreira e Jefferson Neves Pereira pela parceria, carinho e amizade.*

*Aos “co-workers”: Aline Malan Farias, José Renato Marque Viana, Rogério Pezarini (Hering), Robson Ferrari Muniz, por toda ajuda, pelo companheirismo e momentos de descontração. Realmente trabalhar em equipe se torna fácil quando temos uma ótima equipe.*

*Aos amigos do grupo GEFF (em ordem alfabética): Aninha, Angela, Elton, Francine, Giselly, Gustavo, Guitierrez, Hilton, Junior, Leandro, Otávio, Pablo, Rafael, Vinicius Mariucci e Taina, por toda ajuda e inúmeras risadas.*

*Um agradecimento especial, ao Dr. Márcio José Barboza, pela generosidade, por todo conhecimento passado, pelo incentivo e por toda ajuda.*

*Aos grandes amigos que fiz em Maringá (em ordem alfabética): Allan, Angel, Joshua, Pedrão, Ricardo Bonini, Thalisson, Thomas, Tiago.*

*A todos os professores do grupo GEFF, em especial a professora Dr<sup>a</sup>. Francielle Sato pela ajuda e pelo incrível bom humor, e aos professores Dr. Jurandir H. Rohling e Dr. Nelson G. Astrath, pela ajuda e discussões para este trabalho, além da amizade.*

*À Akiko, por toda ajuda e dedicação.*

*Um agradecimento especial ao meu orientador Professor Dr. Antonio Medina Neto, pela generosidade, atenção, dedicação e sobre tudo pela paciência e amizade. Um exemplo de profissional, sempre mostrando a importância de se buscar e compartilhar o conhecimento.*

*À Capes, pelo apoio financeiro.*

# Sumário

RESUMO.....	XI
ABSTRACT. ....	XII
INTRODUÇÃO. ....	1
1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS. ....	5
1.1-VIDRO.....	5
1.2 - HABILIDADE DE FORMAÇÃO VÍTREA NO SISTEMA TERNÁRIO $Al_2O_3$ - $CaO$ - $SiO_2$ .....	9
1.3 – ÍONS DE EURÓPIO EM MATRIZES VÍTREAS. ....	12
1.3.1 – <i>Influência do campo cristalino nos níveis de energia.</i> .....	15
1.4 - ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL. ....	17
1.4.1 - <i>Espectroscopia de infravermelho.</i> .....	18
1.4.2 - <i>Espectroscopia Raman.</i> .....	21
1.5 - ANÁLISES TÉRMICAS.....	24
1.5.1 - <i>Análise Térmica Diferencial.</i> .....	25
1.5.2 <i>Calorimetria de Varredura Diferencial.</i> .....	26
1.6 - COLORIMETRIA. ....	27
1.6.1 - <i>Combinação de Cores e Diagrama de Cromaticidade.</i> .....	27
2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS. ....	31
2.1 - FORNO E PROCESSO DE FUSÃO. ....	31
2.2 - AMOSTRAS. ....	32
3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	37
3.1 - ESPECTROSCOPIA RAMAN. ....	37
3.2 - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA).....	38
3.3 – ABSORÇÃO ÓPTICA.....	39
3.4 - CALOR ESPECÍFICO ( $C_p$ ).....	39
3.5 - DENSIDADE DE MASSA VOLUMÉTRICA (P).....	41
3.6 - ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA.....	42
3.7 - ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	44
3.8 - COEFICIENTE TÉRMICO DO CAMINHO ÓPTICO ( $DS/DT$ ) <sub>INT</sub> .....	45
3.9 - DILATOMETRIA – COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA LINEAR .....	48
3.10 – LUMINESCÊNCIA .....	50
3.11 - ABSORÇÃO DE RAIOS-X PRÓXIMO À BORDA (XANES). ....	52
3.12 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE).....	53

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	56
4.1.1 – <i>Espectroscopia Raman</i> .....	56
4.1.2 - <i>Análise Térmica Diferencial (DTA)</i> .....	64
4.2 - CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, ÓPTICA E TERMO-ÓPTICA.....	66
4.2.1 - <i>Calor específico (<math>c_p</math>), Densidade (<math>\rho</math>) e condutividade térmica (<math>K</math>)</i> .....	66
4.2.2 - <i>Índice de refração (<math>n</math>) e Refratividade Molar (<math>A</math>)</i> .....	68
4.2.3 - <i>Coefficiente térmico do caminho óptico (<math>dS/dT</math>)<sub>Int</sub>, coeficiente de expansão térmica linear (<math>\alpha</math>) e coeficiente térmico do índice de refração (<math>dn/dT</math>)</i> .....	70
4.3 - DETERMINAÇÃO DA VALÊNCIA DOS ÍONS DE EURÓPIO PRESENTES NA MATRIZ.....	71
4.3.1 - <i>Absorção óptica e espectroscopia de luminescência</i> .....	72
4.3.2 - <i>Espectroscopia de Luminescência</i> .....	73
4.3.3 - <i>XANES</i> .....	75
4.3.4 - <i>Ressonância Paramagnética Eletrônica</i> .....	78
4.3.5 – <i>Colorimetria</i> .....	80
CONCLUSÃO.....	83
REFERÊNCIAS.....	85

# ÍNDICE DE TABELAS E FIGURAS

TABELA 1: RELAÇÃO DE ALGUNS DOS PRINCIPAIS TRABALHOS REALIZADOS PELO GRUPO GEFF EM ESTUDOS COM VIDROS ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO. ....	2
TABELA 1: RELAÇÃO DE ALGUNS DOS PRINCIPAIS TRABALHOS REALIZADOS PELO GRUPO GEFF EM ESTUDOS COM VIDROS ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO. ....	3
TABELA 2: RELAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS PELO MÉTODO "TRADICIONAL" UTILIZADO EM OUTROS TRABALHOS DO GRUPO GEFF. ....	33
TABELA 3: RELAÇÃO DAS QUANTIDADES DE CADA AMOSTRA PRECURSORA PARA A PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS COM CONCENTRAÇÃO CRÍTICA DE SÍLICA.....	35
TABELA 4: TABELA DOS VALORES DE $T_g$ , $T_x$ , $T_p$ E $T_x-T_g$ PARA CADA UMA DAS AMOSTRAS.....	66
FIGURA 1: DIAGRAMA DE ENTALPIA X TEMPERATURA ONDE É MOSTRADA A DIFERENÇA PARA A FORMAÇÃO DE UM VIDRO E UM CRISTAL <sup>[9]</sup> .....	6
FIGURA 2: REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS EM SÓLIDOS AMORFOS SEGUNDO A TOPOLOGIA. A) TOPOLOGIA ORDENADA; B) TOPOLOGIA DESORDENADA <sup>[12]</sup> .....	7
FIGURA 3: FIGURA ESQUEMÁTICA DA VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS MOLAR EM RESPEITO A TEMPERATURA PARA (A) UM SÓLIDO AMORFO E (B) PARA UM VIDRO, REPRESENTADA PELA CURVA PONTILHADA <sup>[12]</sup> .....	9
FIGURA 4: DIAGRAMA DE FASE NO SISTEMA TERNÁRIO CAO-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SIO <sub>2</sub> APRESENTADO POR SHELBY <sup>[20]</sup> . AS LINHAS ESCURAS INDICAM A REGIÃO ONDE A TEMPERATURA DE FUSÃO É DE 1600°C, ENQUANTO AS LINHAS CLARAS E RETAS, INDICAM AS SÉRIES ESTUDADAS. ....	11
FIGURA 5: DIAGRAMA DE FASE DO SISTEMA CAO-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4, 1 WT% MGO APRESENTADO POR A. STEIMACHER <sup>[8]</sup> .....	12
FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA QUEBRA DE DEGENERESCÊNCIA DOS NÍVEIS DE ENERGIA ASSOCIADOS À CONFIGURAÇÃO 4F <sup>6</sup> DO EU <sup>3+</sup> , ONDE ESTÃO APRESENTADAS AS REPULSÕES ELETRÔNICAS, O ACOPLAMENTO SPIN-ÓBITA E OS EFEITOS DO CAMPO CRISTALINO. FIGURA ADAPTADA DE <sup>[24]</sup> .....	14
FIGURA 9: REPRESENTAÇÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA DO EU <sup>2+</sup> E DO EU <sup>3+</sup> <sup>[1]</sup> .....	15
FIGURA 6: ESQUEMA REPRESENTATIVO DO POSICIONAMENTO DOS LIGANTES (PONTOS) EM UMA ESTRUTURA COM SIMETRIA OCTAÉDRICA <sup>[22]</sup> .....	15
FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO DA QUEBRA DE DEGENERESCÊNCIA DEVIDO A INTERAÇÃO DOS ORBITAIS D COM O CAMPO CRISTALINO <sup>[1]</sup> .....	16
FIGURA 10: ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO, EM DETALHE A REGIÃO DO INFRAVERMELHO. ....	18
FIGURA 11: REPRESENTAÇÃO DAS DIVISÕES DOS MODOS DE VIBRAÇÃO. STRETCHING (DEFORMAÇÕES AXIAIS) E. BENDINGS (DEFORMAÇÕES ANGULARES).....	20
FIGURA 12: ESPECTRO TÍPICO DE ANÁLISES RAMAN COM IDENTIFICAÇÃO DAS LINHAS RAYLEIGH, STOKES E ANTI-STOKES <sup>[26]</sup> .....	22
FIGURA 13: ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS NÍVEIS "VIRTUAIS" DE ENERGIA REFERENTES AO ESPALHAMENTO RAYLEIGH, STOKES E ANTI-STOKES.....	23
FIGURA 14: PRINCIPAIS TÉCNICAS TERMO-ANALÍTICAS.....	24
FIGURA 15: GRÁFICO IDEALIZADO GERADO POR PROCESSO DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) <sup>[27]</sup> .....	26
FIGURA 16: DIAGRAMA DE CROMATICIDADE DETERMINADO PELA CIE EM 1931 <sup>[28]</sup> .....	28
FIGURA 17: FUNÇÕES DE COMBINAÇÃO DE CORES EM TERMOS DE X( $\lambda$ ), Y( $\lambda$ ) E Z( $\lambda$ ) CIE1931.....	29
FIGURA 35: AO LADO ESQUERDO É APRESENTADA UMA FOTO DO FORNO UTILIZADO, COM UM DETALHE DA PARTE INTERNA DA CÂMARA DE FUSÃO COM A RESISTÊNCIA DE GRAFITE. AO LADO DIREITO UMA ILUSTRAÇÃO DOS COMPONENTES DO FORNO. ....	31
FIGURA 36: SÉRIE DE AMOSTRAS QUE SOFRERAM VITRIFICAÇÃO.....	35
FIGURA 37: AMOSTRA DE CONCENTRAÇÃO NOMINAL 25% DE SÍLICA (CAS.25) QUE NÃO SOFREU VITRIFICAÇÃO. AMOSTRA TOTALMENTE CRISTALIZADA. ....	36

FIGURA 18: IMAGEM DA AMOSTRA CAS.20 FEITA PELO MICROSCÓPIO ACOPLADO AO EQUIPAMENTO RAMAN, OS PONTOS VERMELHOS DELIMITAM A REGIÃO DE VARREDURA E INDICA A POSIÇÃO ONDE FOI REALIZADA CADA MEDIDA. AS SETAS INDICAM A DIREÇÃO SEGUIDA DURANTE A VARREDURA. ....	38
FIGURA 19: FIGURA REPRESENTATIVA DE UM GRÁFICO TÍPICO OBTIDO ATRAVÉS DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) INDICANDO OS PONTOS DE $T_G$ , $T_x$ E $T_p$ . EM DETALHE A DEFINIÇÃO DE "ONSET" PARA DETERMINAÇÃO DE $T_G$ . ....	38
FIGURA 20: LADO ESQUERDO APRESENTA ESQUEMA DE MONTAGEM PARA TÉRMICA DE CALORIMETRIA POR RELAXAÇÃO TÉRMICA. LADO DIREITO APRESENTA EM DETALHES OS COMPONENTES DO CALORÍMETRO.....	40
FIGURA 21: REPRESENTAÇÃO DO ESQUEMA DE MONTAGEM PARA TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA DE FEIXE DUPLO (MODO DESCASADO) <sup>[32]</sup> .....	42
FIGURA 22: REPRESENTAÇÃO DO EFEITO DE LENTE FORMADO NA AMOSTRA DEVIDO AO FEIXE DE EXCITAÇÃO. AS LINHAS TRACEJADAS REPRESENTAM A DIVERGÊNCIA OU A CONVERGÊNCIA DO FEIXE DE PROVA.....	43
FIGURA 23: MONTAGEM UTILIZADA PARA DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO A PARTIR DO ÂNGULO DE BREWSTER. ....	44
FIGURA 24: COMPORTAMENTO TÍPICO PARA INTENSIDADE DO FEIXE REFLETIDO EM FUNÇÃO DO ÂNGULO DE INCIDÊNCIA. ....	45
FIGURA 25: LADO ESQUERDO APRESENTA UMA REPRESENTAÇÃO DE UM INTERFERÔMETRO FABRI-PEROT. LADO DIREITO REPRESENTA A MONTAGEM PARA INTERFEROMETRIA DE MULTIPLAS REFLEXOES <sup>[32]</sup> .....	46
FIGURA 26: POSIÇÃO DOS MÁXIMOS E MÍNIMOS (M) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. EM DETALHE UM INTERFEROGRAMA OBTIDO PELA TÉCNICA DE INTERFEROMETRIA DE MÚLTIPLAS REFLEXÕES. ...	48
FIGURA 27: FOTO ILUSTRATIVA DO EQUIPAMENTO COMERCIAL UTILIZADO PARA TÉCNICAS DE DILATOMETRIA (NETZSCH DIL 402 PC - HORIZONTAL PUSHROD DILATOMETER) <sup>[37]</sup> .....	48
FIGURA 28: ILUSTRAÇÃO DA PARTE INTERNA DO EQUIPAMENTO (NETZSCH DIL 402 PC - HORIZONTAL PUSHROD DILATOMETER) <sup>[37]</sup> .....	49
FIGURA 29: (A) GRÁFICO OBTIDO ATRAVÉS DO SOFTWARE (NETZSCH PROTEUS) SEM CORREÇÃO DE LINHA DE BASE. (B) MESMO GRÁFICO AGORA CORRIGIDO PELA LINHA DE BASE <sup>[38]</sup> .....	50
FIGURA 30: ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA A OBTENÇÃO DE ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA. ....	51
FIGURA 31: ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X PARA O SELÊNIO, ONDE SÃO IDENTIFICADAS AS REGIÕES ABRANGIDAS POR CADA ANÁLISE <sup>[42]</sup> . ....	52
FIGURA 32: REPRESENTAÇÃO ILUSTRATIVA PARA A MONTAGEM EXPERIMENTAL UTILIZADA PARA A MEDIÇÃO DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X. $I_0$ É A INTENSIDADE INCIDENTE, $I_r$ A INTENSIDADE REFLETIDA E $I_t$ A INTENSIDADE TRANSMITIDA <sup>[1]</sup> .....	53
FIGURA 33: EFEITO ZEEMAN PARA UM ELÉTRON LIVRE SOB A INTERAÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO B. ....	54
FIGURA 34: ILUSTRAÇÃO DA MONTAGEM UTILIZADA PARA OBTENÇÃO DE ESPECTROS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE). ....	55
FIGURA 38: ESPECTROS RAMAN NORMALIZADOS EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE ONDA.....	57
FIGURA 39: COMPORTAMENTO DOS PICOS CARACTERÍSTICOS AS VIBRAÇÕES DAS LIGAÇÕES AL-O-AL, AL-O E SI-O, EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE SiO <sub>2</sub> . ....	58
FIGURA 40: FOTO DA AMOSTRA CAS. 10, OBTIDA ATRAVÉS DO MICROSCÓPIO RAMAN, ONDE É IDENTIFICADA A REGIÃO DE MAPEAMENTO. CADA PONTO INDICA A POSIÇÃO DE ONDE É EXTRAÍDO UM ESPECTRO RAMAN, COMEÇANDO NO PONTO INDICADO PELA SETA. A ESCALA DESTA FOTO É DE MICROMETROS. ....	59
FIGURA 41: GRÁFICO 3-D MONTADO ATRAVÉS DA ORDENAÇÃO CONSECUTIVA DOS ESPECTROS OBTIDOS PARA CADA PONTO DO MAPEAMENTO.....	59
FIGURA 42: GRÁFICOS 3-D MONTADOS A PARTIR DA ORDENAÇÃO DOS ESPECTROS OBTIDOS PARA CADA PONTO DA VARREDURA. (A) AMOSTRA CAS. 15; (B) AMOSTRA CAS.20. AS SETAS INDICAM A LOCALIZAÇÃO (NESTES GRÁFICOS) DOS PICOS REFERENTES AO CRISTALITO.....	60

FIGURA 43: AO LADO ESQUERDO É APRESENTADA A FOTO DA AMOSTRA CAS. 15 ONDE OS PONTOS VERMELHOS INDICAM A REGIÃO MAPEADA. DO LADO DIREITO É APRESENTADO O MAPEAMENTO EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DOS PICOS OBTIDOS.....	61
FIGURA 44: MAPEAMENTO SEGUNDO A INTENSIDADE DOS PICOS DOS ESPECTROS RAMAN DA AMOSTRA CAS. 15. EM DESTAQUE OS ESPECTROS REFERENTES A REGIÃO COM PRESENÇA DE CRISTALITO E A REGIÃO SEM CRISTALITO. ....	62
FIGURA 45: AO LADO ESQUERDO É APRESENTADA A FOTO DA AMOSTRA CAS.20 ONDE OS PONTOS VERMELHOS INDICAM A REGIÃO MAPEADA. DO LADO DIREITO É APRESENTADO O MAPEAMENTO EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DOS PICOS OBTIDOS.....	63
FIGURA 46: MAPEAMENTO SEGUNDO A INTENSIDADE DOS PICOS DOS ESPECTROS RAMAN DA AMOSTRA CAS.20. EM DESTAQUE OS ESPECTROS REFERENTES A REGIÃO COM PRESENÇA DE CRISTALITO E A REGIÃO SEM CRISTALITO. ....	63
FIGURA 47: CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL. ....	64
FIGURA 48: TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA ( $T_g$ ) EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE SÍLICA. EM DETALHE O COMPORTAMENTO DE $T_x$ E $T_p$ TAMBÉM EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE SÍLICA. ....	65
FIGURA 49: CALOR ESPECÍFICO EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE $SiO_2$ .....	66
FIGURA 50: VALORES DE DENSIDADE OBTIDOS A PARTIR DO MÉTODO DE ARQUIMEDES.....	67
FIGURA 51: VALORES CALCULADOS PARA A CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA, JUNTAMENTE COM OS RESULTADOS OBTIDOS POR J.R.M. VIANA REPRESENTADOS EM VERMELHO.....	68
FIGURA 52: (A) ÍNDICE DE REFRAÇÃO (B) REFRAATIVIDADE MOLAR, AMBOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA.....	69
FIGURA 53: (A) COEFICIENTE TÉRMICO DO CAMINHO ÓPTICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA DIFERENTES QUANTIDADES DE SÍLICA. (B) COMPORTAMENTO DE $dn/dT$ EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE SÍLICA EM TEMPERATURA AMBIENTE.....	70
FIGURA 54: (A) VALORES MÉDIOS OBTIDOS PARA O COEFICIENTE TÉRMICO LINEAR. (B) VALORES CALCULADOS PARA $dn/dT$ EM TEMPERATURA AMBIENTE. ....	71
FIGURA 55: (A) ESPECTROS DE ABSORÇÃO NORMALIZADOS PARA A SÉRIE DE AMOSTRAS DOPADAS COM $Eu_2O_3$ . (B) ESPECTROS DE ABSORÇÃO NORMALIZADOS DAS MATRIZES VÍTREAS BASE (LSCAS E CAS.34).....	72
FIGURA 56:(A) POSIÇÃO DOS PICOS DE ABSORÇÃO EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE $SiO_2$ . (B) COMPORTAMENTO DO INÍCIO DA BANDA DE ABSORÇÃO EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE $SiO_2$ ...	73
FIGURA 57: ESPECTROS DE LUMINESCÊNCIA. ESTES ESPECTROS FORAM CORRIGIDOS A PARTIR DE UMA CURVA DE CALIBRAÇÃO OBTIDA PELO ESPECTRO DE UMA LÂMPADA DE TUNGSTÊNIO. ....	74
FIGURA 58: ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X REALIZADOS NO LNLS.....	76
FIGURA 59: EXEMPLO DE AJUSTE DE PICOS PARA OS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X NORMALIZADOS.....	77
FIGURA 60: VARIAÇÃO DA RAZÃO $Eu^{2+}/Eu^{3+}$ EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO SÍLICA. EM PRETO OS RESULTADOS OBTIDOS PARA SÉRIE DE AMOSTRAS DESTA TRABALHO, EM VERMELHO RESULTADOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS COM CONCENTRAÇÕES DE SÍLICA MAIORES QUE 35 % EM MASSA.....	78
FIGURA 61: ESPECTROS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE) PARA AS AMOSTRAS CAS : EU (2,5% EM MASSA). ....	79
FIGURA 62: VARIAÇÃO DAS ÁREAS SOB AS CURVAS DE ABSORÇÃO OBTIDAS A PARTIR DOS RESULTADOS DE RPE. ....	80
FIGURA 63: FUNÇÕES DE COMBINAÇÃO DE CORES DE $x(\lambda)$ , $y(\lambda)$ E $z(\lambda)$ . (A) LSCAS; (B) CAS.10; (C) CAS.15; (D) CAS.20; (E) CAS.30; (F) CAS.35.....	81
FIGURA 64: IDENTIFICAÇÃO DAS COORDENADAS DE EMISSÃO NO DIAGRAMA DE CROMATICIDADE. AS AMOSTRAS COM CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA ACIMA DE 34% FORAM FORNECIDAS POR J.R.M VIANA.....	82

## Resumo.

Neste trabalho, foi revisitada a habilidade de formação de vidros aluminossilicato de cálcio (CAS) dopados com íons de európio com diferentes concentrações de  $\text{SiO}_2$ , em especial a formação de vidros com concentração entre 7 e 30% em massa, que até então não foram obtidas. A proposta deste trabalho foi à utilização de fritas de vidros como material precursor para as amostras dentro deste intervalo. Tais fritas são provenientes dos vidros LSCAS e CAS com 7% e 35% de sílica em massa, respectivamente, ambas dopadas com 2,5% de európio. A escolha destas composições se dá pelo fato de que ambas podem ser facilmente obtidas por fusão a vácuo e seus processos de produção já são bem dominados pelo grupo GEFF (*Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos*).

A partir deste procedimento foram produzidas amostras com concentrações de 7, 10, 15, 20, 25, 30 e 35% em massa de  $\text{SiO}_2$ , dopadas com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  sendo que, apenas para a amostra com 25% não ocorreu vitrificação. A análise e caracterização das fases formadas, bem como sua homogeneidade, foram realizadas através de espectroscopia Raman e Análise Térmica, os resultados mostraram que as amostras dentro do intervalo crítico de concentração de sílica apresentaram formação de uma única fase para cada amostra, sendo estas intermediárias as fases limites (7 e 30% de  $\text{SiO}_2$ ). Foram também investigadas suas propriedades térmicas, ópticas e termo-ópticas, as quais não mostraram alterações significativas quando comparadas a amostras com diferentes concentrações de sílica preparadas pelo método convencional. Por fim, com o objetivo de comparar e complementar o trabalho realizado por J.R.M. Viana<sup>[1]</sup> foram investigados os estados de valência dos íons de Európio nesta matriz vítrea e suas propriedades luminescentes em função da concentração de  $\text{SiO}_2$ .

Os resultados indicam que a utilização das fritas de vidros como precursores é uma alternativa eficaz para obtenção das amostras de aluminossilicato de cálcio preparadas a vácuo, no intervalo de composição no qual não foi obtido a vitrificação através do processo convencional.

## Abstract.

In this work, glass-forming ability of Europium-doped calcium aluminosilicate glasses (CAS) was investigated as a function of the SiO<sub>2</sub> content in particular glass formation at concentrations between 7 and 30% wt., which had not been obtained. The purpose of this study was the use of glass frit as a precursor material for the samples within this interval. Frits were produced from 2.5 wt% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped CAS glasses with 7 and 35 wt% of SiO<sub>2</sub>. These glasses were chosen for having a well established production procedure.

Following this procedure, samples with concentration of 7, 10, 15, 20, 25, 30 and 35 wt% of SiO<sub>2</sub> were prepared. With the exception of 25 wt% SiO<sub>2</sub>, all the samples vitrified.

The analysis and characterization of different phases, as well as the homogeneity of the samples were investigated by Raman Spectroscopy and Thermal Analysis. The results showed that the samples within the critical range of silica concentration showed formation of a single phase for each sample, and these phases are between the limits phases (7 and 30% wt.). In addition, thermal, optical and thermal-optical properties of the samples were studied. The results presented no significant difference when compared to the ones obtained for samples prepared using the standard procedure.

Finally, we investigate the valence states of Europium CAS glasses with different SiO<sub>2</sub> concentration and their luminescent properties, complementing previous work by J.R.M. Viana<sup>[1]</sup>. The results showed that the use of glass frits as precursors is a viable alternative for obtaining calcium aluminosilicate glasses, melted under vacuum conditions, with SiO<sub>2</sub> content within the critical range.

# Introdução.

Há décadas já se sabe da imensa aplicabilidade de materiais vítreos em diversas funções, abrangendo desde funções “mais básicas”, como decoração e utensílios domésticos, até aplicações em equipamentos de alta tecnologia, como por exemplo, fibras ópticas, amplificadores, lâmpadas fluorescente, meio ativo em laser de estado sólido, entre outras.

Dentre todas essas inúmeras possibilidades de aplicações, a utilização dos vidros como meio ativo em lasers é talvez uma das mais importantes, devido à ampla utilização desses lasers em áreas biomédica<sup>[2]</sup>, quando operando na região do infravermelho, além do que, a utilização de vidros com essa finalidade vem se mostrando uma promissora alternativa, pelo fato da redução no custo e do melhor e mais fácil controle de seu processo de produção quando comparado com a produção de cristais mais comumente utilizados nesse tipo de laser. E é visando essa linha, que o *Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (GEFF)* da Universidade Estadual de Maringá vem, há mais de dez anos, desenvolvendo trabalhos com o objetivo de aperfeiçoamento desses materiais vítreos buscando uma melhor combinação das propriedades (mecânicas, térmicas, ópticas e espectroscópicas) necessárias para esse tipo de aplicação. Mais especificamente trabalhos estudando vidros aluminosilicato de cálcio dopados com íons de terra-rara e/ou metais de transição, pois esses vidros apresentam propriedades como, alta resistência mecânica, durabilidade química, alta condutividade térmica e transparência no infravermelho, podendo alcançar até  $\sim 6\mu\text{m}$  quando preparados em vácuo, as quais são propriedades extremamente atraentes para a aplicação em lasers. A dopagem dessas matrizes com íons de elementos terra-rara e metais de transição se faz importante pelo fato de que, a escolha das quantidades, do tipo de dopante ou de combinações de elementos co-dopando essas matrizes, possibilita um melhor controle da eficiência e do comprimento de onda de emissão desses vidros.

Claro que todo trabalho de desenvolvimento dessas matrizes se torna extremamente árduo devido ao fato de que, ao se alterar o tipo ou a concentração de algum componente ou até mesmo alterar algum passo no processo de produção, buscando-se obter melhorias em algumas dessas propriedades citadas acima, corre-se

o risco de alterar outra característica de uma forma não desejada. Outro fator crucial é a habilidade de formação do vidro, em outras palavras, a facilidade de obtenção do vidro em termos de sua resistência à cristalização durante o processo de resfriamento. Esse fator depende fortemente do processo de produção, assim qualquer pequena alteração nesse processo pode acarretar na não vitrificação do material.

Um dos primeiros trabalhos realizados nessa linha de pesquisa em parceria com o grupo *GEFF* é o trabalho desenvolvido por J. Sampaio em sua tese de doutorado<sup>[3]</sup>, realizado no Instituto de Física de São Carlos-USP, onde ele preparou amostras de vidro aluminato de cálcio dopados com  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , e as caracterizou em termos das suas propriedades ópticas, mecânicas e termo-ópticas. Esse trabalho é de extrema importância para o *GEFF*, pois nele é apresentada uma minuciosa descrição do processo de produção e preparação dessa classe de vidros.

Porém, vidros aluminato de cálcio apresentam alta temperatura de fusão e tendência à devitrificação, contudo esses problemas podem ser superados adicionando pequenas quantidades de sílica a essa matriz<sup>[4]</sup>. Assim posteriormente ao trabalho do Dr. J. Sampaio, muitos outros foram desenvolvidos por integrantes do *GEFF* nesta linha de pesquisa com vidros aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS), os quais apresentaram resultados importantíssimos, como por exemplo, emissão em 1077nm quando dopados com  $\text{Nd}^{3+}$ <sup>[5]</sup>, ou emissão em 2,8 $\mu\text{m}$  quando codopadas com Er:Yb<sup>[2]</sup>, uma larga banda de emissão entre 500 a 800nm quando dopados com Ti<sup>[6]</sup>, e um novo resultado que tem motivado trabalhos recentes é a possibilidade de obtenção de luz branca quando dopados com cério<sup>[7]</sup>. Abaixo segue uma relação de alguns dos principais trabalhos realizados pelo grupo até o momento.

*Tabela 1: Relação de alguns dos principais trabalhos realizados pelo grupo GEFF em estudos com vidros Aluminossilicato de Cálcio.*

---

M. L. Besso;		
A. C. Bento;	<i>Neodymium concentration dependence of thermo—optical</i>	Journal of Non-
A.A. Andrade;	<i>properties in low silica calcium aluminate glasses.</i>	Crystalline Solids
T. Catunda;		(1996)
J.A. Sampaio e		
S.Gama		

---

Tabela 2: Relação de alguns dos principais trabalhos realizados pelo grupo GEFF em estudos com vidros Aluminossilicato de Cálcio.

J.A Sampaio	<i>Preparação e caracterização de vidros Aluminato de Cálcio com baixa concentração de sílica, dopados com Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</i>	USP-São Carlos – 2001
J.H. Rohling	<i>Preparação e caracterização do vidro Aluminossilicato de Cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio.</i>	UEM – 2004
A . Steimacher	<i>Desenvolvimento e caracterização de vidros Aluminossilicato de Cálcio dopados com Nd<sup>3+</sup></i>	UEM – 2008
A . Novatski	<i>Vidro Aluminossilicato de Cálcio dopado com Ti<sup>3+</sup> ou Ce<sup>3+</sup> para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente.</i>	UEM – 2009
A.M. Farias	<i>Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminossilicato de Cálcio dopados com Er e Yb.</i>	UEM – 2010
M.J. Barboza	<i>Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros Aluminossilicatos de Cálcio co-dopados com Er e Yb.</i>	UEM – 2010
J.R.M. Viana	<i>Investigação do estado de oxidação dos íons európio e titânio, incorporados na matriz vítrea Aluminossilicato de Cálcio.</i>	UEM – 2010

Por outro lado, os vidros LSCAS também apresentam algumas características indesejáveis para aplicação em lasers, como alto valor de  $dS/dT$  (coeficiente Térmico do Caminho Óptico) e alto espalhamento óptico. Isso motivou a realização de trabalhos com adição de maiores quantidades de sílica na matriz vítrea. Dos trabalhos relacionados acima, dois deles tem uma importância especial para esta dissertação, pois deles surge o principal objetivo deste trabalho, que é a produção de vidros Aluminossilicato de Cálcio (CAS) dopados com íons de terra-rara com concentrações críticas de SiO<sub>2</sub> (concentrações entre 7 e 30% em massa de SiO<sub>2</sub>).

O primeiro trabalho foi realizado em 2008 pelo Dr. A. Steimacher em sua tese de doutorado<sup>[8]</sup>, onde ele produziu e caracterizou os primeiros vidros CAS fundidos em vácuo dopados com Nd<sup>3+</sup> com concentrações de SiO<sub>2</sub>, em massa, acima de 7%

chegando até 40%. Ele obteve resultados importantes que descrevem a habilidade de formação vítrea dessa classe de vidros além de uma caracterização detalhada de suas propriedades físicas, porém foi reportado neste trabalho o problema de que as amostras com concentrações maiores que 7% e menores que 30% não vitrificaram. Este fato se tornou recorrente em outros trabalhos, onde foram produzidos vidros CAS variando-se a concentração de  $\text{SiO}_2$ , existindo sempre esse “gap” de concentração nas séries de amostras.

O segundo trabalho foi o realizado em 2010 por J. R. M. Viana em sua dissertação de Mestrado<sup>[1]</sup>, no qual foi investigada a influência da composição do vidro CAS na formação de diferentes estados de oxidação do európio e do titânio. Em seu trabalho ele produziu uma série de amostras variando a concentração de  $\text{SiO}_2$  (7- 65% em massa). Seus resultados possibilitam um ótimo entendimento da relação entre a valência dos íons dos dopantes e a concentração de sílica da matriz. Além disso, analisando o espectro de emissão das amostras dopadas com európio, observou-se que as amostras com 7% de sílica apresentam uma emissão mais concentrada na região do laranja e que, com o aumento de sílica ocorre um deslocamento dessa emissão para a região do azul, no diagrama de cromaticidade. Porém novamente não houve a produção de vidros dentro do intervalo de concentração entre 7 e 30% de sílica, impossibilitando conhecer o comportamento dessas amostras intermediárias no diagrama.

Com isso surge a motivação para a realização deste trabalho, que é a busca de uma solução, um método alternativo, para a produção de vidros CAS dopados com európio fundidos em vácuo dentro desse intervalo crítico de concentração de sílica (7 - 30% em massa).

# 1 - Considerações gerais.

## 1.1-Vidro.

Mesmo sendo um material extremamente utilizado pelo homem a definição de materiais ditos “vítreatos” é sem dúvida uma das questões que atravessam os séculos sem uma única resposta final.

Shelby em seu livro “Introduction to Glass Science and Technology”<sup>[9]</sup> – livro indicado para qualquer pesquisador que deseja iniciar um estudo sobre vidros - propõe questionamentos que apontam para a sociedade científica a necessidade de se adequar continuamente a definição de vidro.

- A sílica é um componente indispensável para a formação de vidros óxidos?
- Vidros só podem ser obtidos a partir de materiais inorgânicos?
- A fusão dos componentes é sempre necessária para a formação de um vidro?

Hoje já é possível afirmar que a resposta para cada uma dessas indagações é: não!

Já é conhecido e dominado o processo de produção de diversos vidros inorgânicos que não contém sílica, o processo de produção de vidros metálicos e orgânicos, além de processos de produção que não por meio de fusão, como por exemplo, por deposição de vapor, pirólise, processo sol-gel, entre outros<sup>[10,11]</sup>.

A definição de vidro adotada para este trabalho é a proposta por Shelby<sup>[9]</sup>: “*Vidro é todo sólido que não apresenta ordenação ou periodicidade atômica e estrutural de longo alcance e que apresenta o fenômeno de transição vítrea*”.

Nesta definição existe um termo que merece certa atenção. A transição vítrea é discutida tradicionalmente a partir de um diagrama do comportamento da entalpia ou do volume específico de um material em função da temperatura. Desde que a entalpia e o volume se comportam de forma similar, a escolha entre esses dois parâmetros para analisar tal transição é arbitrária. Na figura 1 é apresentado um diagrama de temperatura para a entalpia.

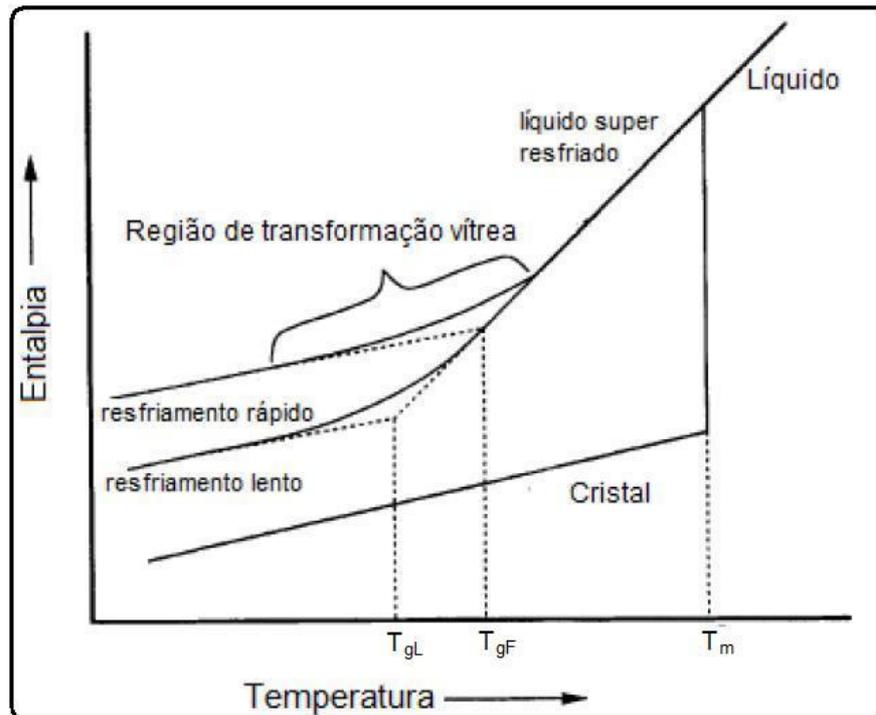


Figura 1: Diagrama de Entalpia x Temperatura onde é mostrada a diferença para a formação de um vidro e um cristal<sup>[9]</sup>.

Para entender esse diagrama de temperatura, podemos imaginar um material bem acima de sua temperatura de fusão (representada por  $T_m$ ) na figura, nesta fase o material apresenta uma desorganização estrutural como em um líquido. Conforme a temperatura deste fundido vai sendo reduzida lentamente, começa a ocorrer um ordenamento estrutural, variando a entalpia de forma linear até atingir a temperatura de fusão  $T_m$ . Ao atingir essa temperatura o material se cristaliza e ocorre uma descontinuidade na variação da entalpia, como é mostrado no diagrama. Por outro lado, se essa redução de temperatura é feita de uma forma mais abrupta – efeito conhecido como choque térmico – o material “não tem tempo” de se reorganizar estruturalmente e passa pela temperatura de fusão sem cristalizar e conseqüentemente sem apresentar a descontinuidade na variação da entalpia, o material entra assim em um estado comumente chamado de “líquido super-resfriado”. Assim a entalpia continua variando de forma linear até chegar a uma temperatura  $T_g$  onde o material se solidifica, mas mantém a desordem estrutural de um líquido, ocorrendo assim uma mudança na entalpia, porém desta vez a alteração é mais suave.

Assim, a habilidade para a formação de vidro, do ponto de vista cinético, pode ser entendida como uma medida da resistência do sistema para induzir cristalização durante o resfriamento do fundido.

Além disso, temperatura  $T_g$  depende da velocidade do resfriamento, é comum definir uma região de transformação vítrea considerando o ponto de “onset” (ponto de encontro das retas extrapoladas no gráfico antes e após a transição) para determinar essa região, onde  $T_g$  é determinado como a temperatura de transição vítrea.

Vale lembrar que, existem outras definições para a temperatura de transição vítrea, cabendo ao pesquisador escolher uma definição mais adequada ao seu trabalho.

Também deve ficar claro que, pela definição de vidro adotada neste trabalho, todo vidro é um sólido amorfo, porém nem todo sólido amorfo é um vidro. Com essa questão em mente, é válido considerar um conceito proposto por Gupta<sup>[12]</sup> para distinguir um vidro de um sólido amorfo. Segundo ele, sólidos amorfos ou não cristalinos – termo também muito utilizado na literatura – se dividem em duas classes topológicas. Uma topologicamente ordenada e outra topologicamente desordenada, na figura 2 são ilustradas em (a) e (b) essas classes, respectivamente.

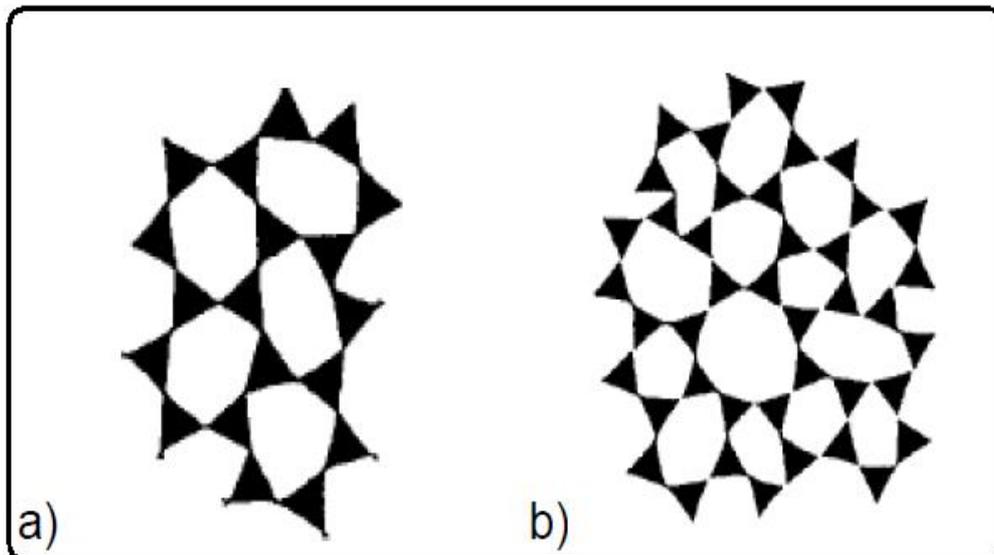


Figura 2: Representação das estruturas em sólidos amorfos segundo a topologia. a) Topologia Ordenada; b) Topologia desordenada<sup>[12]</sup>.

Materiais que são bons formadores de sólidos não cristalinos podem formar extensas redes topologicamente desordenadas. Esta consideração é devida ao fato que compostos topologicamente desordenados possuem uma resistência intrínseca à

cristalização, que requer mudança na topologia através de quebras nas ligações e reorganização dos átomos.

Com isso Gupta propõem algumas condições para a diferenciação de vidros e sólidos amorfos, essas são:

a) Um composto é um bom formador de sólido não cristalino se puder formar grandes redes tridimensionais topologicamente desordenadas.

b) A coordenação do sólido amorfo deve ser a mesma que na respectiva forma cristalina (poliedro coordenado).

Se uma destas condições forem violadas o composto é considerado um mau formador de sólido não cristalino.

E por fim, um sólido amorfo é considerado um vidro se satisfaz a condição:

c) A coordenação do composto na forma vítrea é igual à coordenação na fase fundida.

Compostos que satisfazem as condições a, b e c simultaneamente, são considerados ótimos formadores de vidros como, por exemplo,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Compostos que não satisfazem as condições a e b podem formar vidros, mas tendem a cristalizar facilmente.

Além disso, Gupta apresenta uma diferenciação entre sólido amorfo e vidro segundo suas características termodinâmicas, comparando a energia livre de Gibbs molar de cada caso. A figura 3 apresenta esquematicamente a variação da energia livre de um cristal (representado pela curva C), um líquido (representado pela curva L), um sólido amorfo (representado pela curva pontilhada na figura à esquerda) e um vidro (representado pela curva pontilhada na figura à direita).

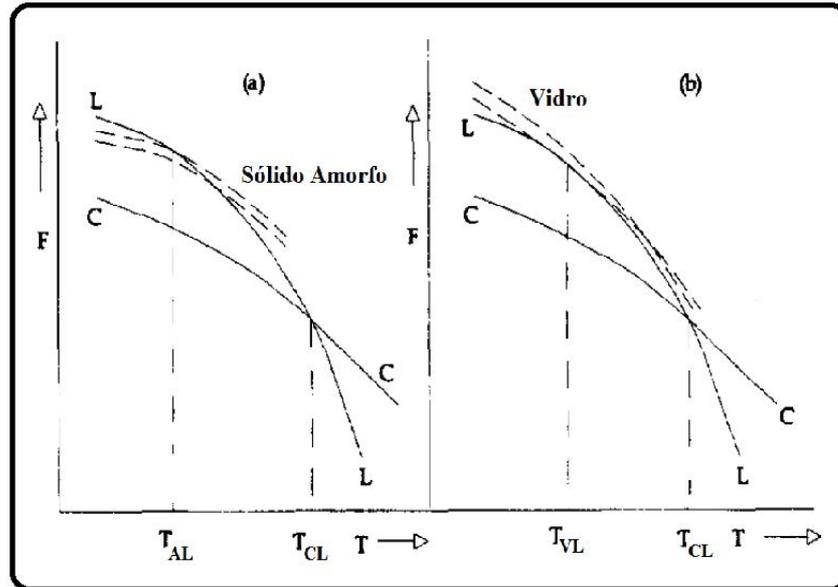


Figura 3: Figura esquemática da variação da energia livre de Gibbs molar em respeito a temperatura para (a) um sólido amorfo e (b) para um vidro, representada pela curva pontilhada<sup>[12]</sup>.

Percebe-se no esquema (b) que a curva para a variação da energia livre de Gibbs de um vidro, em função da temperatura, é tangencial à curva de variação de energia de um líquido à temperatura e pressão próxima a de transição vítrea ( $T_{VL}$ ). Para outras temperaturas a curva referente ao vidro é sempre maior que a do líquido. Conseqüentemente, não há descontinuidade na primeira derivada (entropia ou volume), porém, ocorre descontinuidade na segunda derivada (calor específico, coeficiente de expansão térmico).

Por outro lado, no esquema (a) temos que a curva de variação da energia livre de Gibbs, em função da temperatura, para um sólido amorfo se intercepta com a curva de variação de energia de um líquido, exibindo assim uma transição de primeira ordem<sup>[12]</sup>.

## 1.2 - Habilidade de formação vítrea no sistema ternário $Al_2O_3$ - $CaO$ - $SiO_2$ .

O avanço do conhecimento sobre vidros e sua habilidade de formação vem atravessando séculos até chegar às matrizes utilizadas na atualidade. E com certeza muito se falta para conhecer a respeito desses materiais.

Historicamente, inicia-se os estudos de formação de vidros no sistema  $CaO$ - $Al_2O_3$  com trabalhos realizados por Sheperd<sup>[13]</sup> em 1909. Porém apenas na década de 50 foi verificado que a adição de pequenas quantidades de  $SiO_2$  na formulação

possibilitava a formação de matrizes com maior estabilidade vítrea e maior intervalo de vitrificação<sup>[14,15]</sup>

Rawson<sup>[16]</sup> aponta em seu trabalho, que a formação de vidros no sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocorre no intervalo entre 38 a 65% (em massa) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pelo fato dessa região formar misturas eutéticas com temperatura de fusão em torno de 1380 °C. Porém em outros sistemas binários do aluminato as temperaturas de fusão das misturas são bem mais altas, dificultando a formação de vidros, pois uma temperatura de fusão mais baixa proporciona uma viscosidade mais baixa ao fundido, o que é uma condição fundamental para a formação de vidro<sup>[17]</sup>.

Em 1958 são realizados estudos<sup>[18]</sup> buscando a produção de matrizes vítreas com composições mais estáveis. Nestes estudos os autores fornecem uma lista de óxidos e suas respectivas proporções que podem ser adicionados ao sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sem que ocorra a cristalização. De modo geral eles indicam que o sistema binário pode ser estabilizado com até 51% em mol de óxidos alcalinos e com até 8% em mol de óxidos alcalinos terrosos.

No trabalho de Onoda e Brown<sup>[19]</sup>, foram investigadas as condições para a formação de vidros no sistema aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de sílica. Os autores concluem que a presença de óxido de cálcio é indispensável para a obtenção de vidros e que, embora não seja única, uma condição necessária para a vitrificação é que a proporção de oxigênios em relação aos formadores de rede (Al<sup>3+</sup> e Si<sup>4+</sup>) esteja entre 2,3 e 2,6. Assim, como no caso de vidros do sistema binário, vidros multicomponentes são formados quando há entre três e quatro oxigênios ligados a um tetraedro Al-O.

Sem dúvida um dos maiores avanços no estudo do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> se dá em 1985 pelo trabalho realizado por James E. Shelby<sup>[20]</sup>, quando ele investiga a formação vítrea no diagrama ternário e analisa propriedades apresentadas por diferentes composições. Neste trabalho ele apresenta como resultado um diagrama de fase no sistema ternário indicando as regiões de formação de vidros além de incluir a possível separação de fase em certas regiões do diagrama. Este diagrama está apresentado abaixo.

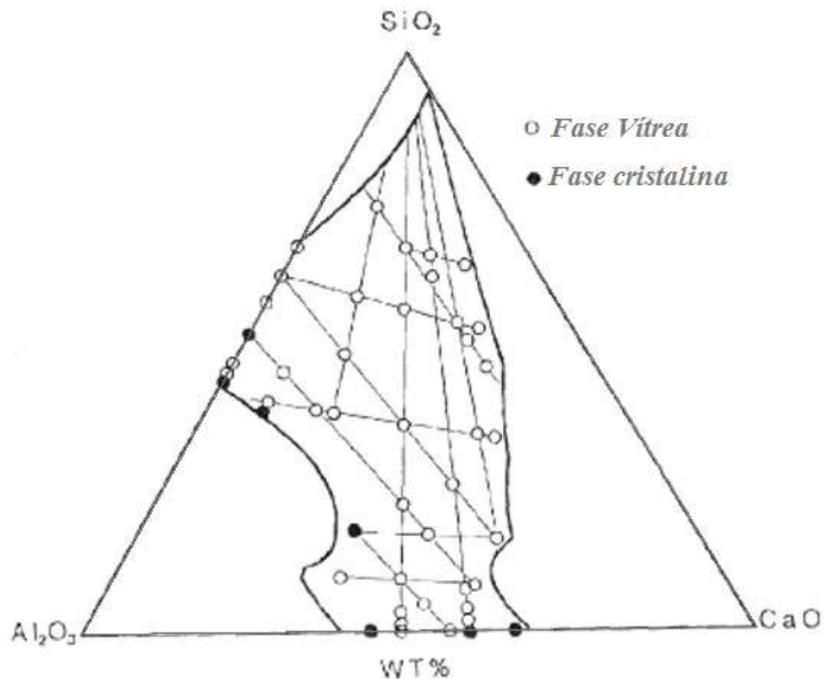


Figura 4: Diagrama de fase no sistema ternário  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  apresentado por Shelby<sup>[20]</sup>. As linhas escuras indicam a região onde a temperatura de fusão é de  $1600^\circ\text{C}$ , enquanto as linhas claras e retas, indicam as séries estudadas.

Outros trabalhos<sup>[14,15]</sup> mostraram que a adição de  $\text{SiO}_2$  influencia significativamente em algumas propriedades espectroscópicas do vidro, por exemplo, o vidro aluminato de cálcio ( $\text{CaO-AlO}_3$ ) possui transmitância característica em torno de  $5\ \mu\text{m}$  e com a adição de quantidades significativas de sílica desloca essa transmitância para comprimentos de onda mais curtos, chegando até  $4\ \mu\text{m}$  que é semelhante ao silicatos. Outro problema relatado é a presença da hidroxila  $\text{OH}^-$  que apresenta uma banda de absorção óptica muito intensa entre  $2,7$  e  $3,8\ \mu\text{m}$  o que impossibilita a observação de bandas de absorção referente aos outros componentes.

Por outro lado, como uma possível solução para o fato da hidroxila, vem o trabalho realizado por Davy<sup>[21]</sup> em 1978, no qual o autor reporta a produção de vidros aluminato de cálcio com uma transmitância próxima à da safira realizando o processo de fusão a vácuo, já que dessa forma era removida o  $\text{OH}^-$  do sistema.

Mais atualmente, seguindo este caminho, o grupo GEFf realizou e realiza trabalhos com vidros aluminossilicato de cálcio fundidos a vácuo. Mais especificamente, A. Steimacher<sup>[8]</sup> em 2008 realizou um trabalho no qual investigou a habilidade de formação e propriedades físicas de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com  $\text{Nd}^{3+}$  variando a concentração de sílica de 7 até 40% em massa. Assim como Shelby, ele apresenta um diagrama de fase ternário indicando regiões onde ocorre a formação de

fase vítrea e regiões onde ocorre a formação de fase cristalina. O diagrama gerado por A. Steimacher está apresentado na figura 5.

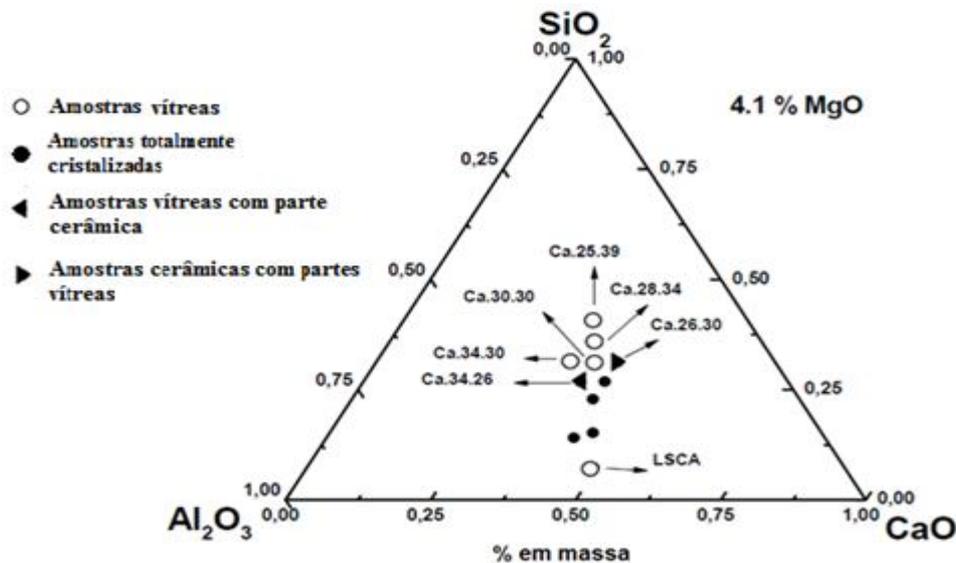


Figura 5: Diagrama de fase do sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-4,1 \text{ wt\% MgO}$  apresentado por A. Steimacher<sup>[8]</sup>.

Fica bem evidente a partir deste diagrama que, seguindo verticalmente para o aumento da quantidade de sílica, mantendo-se a razão  $\text{AlO}_2/\text{CaO}$  constante, existe uma região crítica de concentração de sílica na qual não ocorre vitrificação. Eis que agora, o objetivo deste trabalho é analisar e buscar uma alternativa para melhorar a habilidade de formação - quando fundidos a vácuo - de vidros aluminossilicato de cálcio nesta região.

### 1.3 – Íons de európio em matrizes vítreas.

Os Terras-raras são elementos do grupo dos lantanídeos, da tabela periódica, formado por Escândio (Sc), Ítrio (Y), Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lútécio (Lu). Estes elementos são, normalmente, mais estáveis no estado de valência 3+, no qual os elétrons removidos são preferencialmente dos orbitais 6s e 5p, o que faz com que esses íons trivalentes apresentem uma distribuição eletrônica similar a do Xenônio (Xe), diferenciados apenas por certa quantidade de elétrons no orbital 4f, ou seja, apresentam a seguinte distribuição:

$$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^N, 5s^2 \text{ e } 5p^6$$

onde  $N = 1, 2, 3, \dots, 14$

Os elétrons 4f são parcialmente blindados pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, o que resulta em transições ópticas  $4f^N \rightarrow 4f^N$  que normalmente não sofrem grande influência da matriz hospedeira.

Por outro lado, além das transições  $4f^N \rightarrow 4f^N$ , *também podem ocorrer em sistemas com terras-raras transições do tipo  $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$*  permitidas por paridade, que geram intensas absorções e emissões com bandas alargadas, da ordem de  $2000\text{cm}^{-1}$  [24].

Para a identificação das transições eletrônicas utiliza-se a teoria de acoplamento **LS** (acoplamento Russel- Saunders) onde **L** é o momento angular orbital total e **S** o momento de Spin total. Neste acoplamento **L** e **S** de todos os elétrons são somados vetorialmente para a determinação do momento angular total **J**. A notação para a identificação dos estados é  $^{2S+1}L_J$  com degenerescência **2S+1**.

Segundo o princípio de Exclusão de Pauli, os elétrons devem estar em estados quânticos diferentes, embora isso não impeça que diferentes estados apresentem o mesmo valor de energia, chamados estados degenerados. Porém, sob a aplicação de um campo externo, essa degenerescência pode ser removida gerando um desdobramento dos estados, dependendo da interação dos elétrons com o campo. Por exemplo, o desdobramento dos níveis de energia  $4f^N$  depende das interações entre elétron-elétron e também do acoplamento spin-órbita, onde a interação eletrostática elétron-elétron é responsável pelo desdobramento da configuração f nos termos caracterizados por  $^{2S+1}L$ , enquanto que a interação spin-órbita remove a degenerescência  $^{2S+1}L$  em  $^{2S+1}L_J$ .

Mais especificamente temos o caso do Európio, terra-rara abordado neste trabalho, que quando está no estado de valência 3+ têm seus níveis de energia desdobrados sob influência das repulsões eletrônicas, do acoplamento Spin-órbita e dos efeitos do campo cristalino que pode quebrar a degenerescência dos níveis em até **2J+1** subníveis se o número de elétrons f for par e em até **J+1/2** se o número de elétrons f for ímpar. A figura 8 apresenta o esquema de desdobramentos dos níveis de energia para o  $\text{Eu}^{3+}$ .

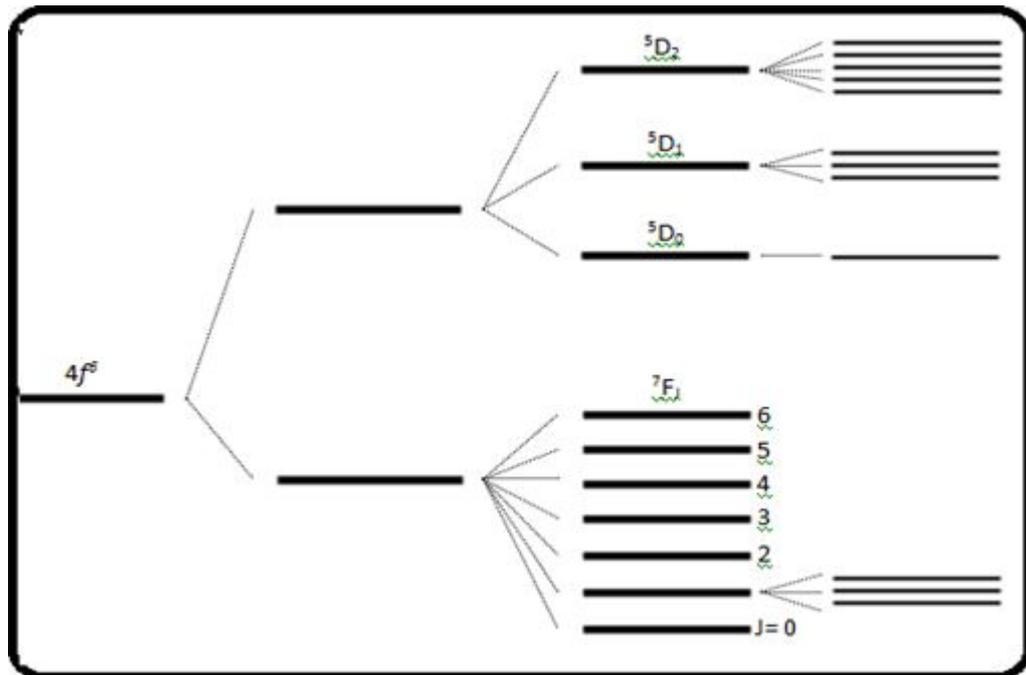


Figura 6: Representação esquemática da quebra de degenerescência dos níveis de energia associados à configuração  $4f^6$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , onde estão apresentadas as repulsões eletrônicas, o acoplamento spin-órbita e os efeitos do campo cristalino. Figura adaptada de <sup>[24]</sup>.

Quando o  $\text{Eu}^{3+}$  ocupa um único sítio cristalográfico, a transição que ocorre é a  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , e a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é usualmente dado como transição de referência, sendo permitida por mecanismos de dipolo magnético.

No entanto, quando o Európio perde apenas dois elétrons, permanecendo no estado de valência  $\text{Eu}^{2+}$ , este apresenta transições eletrônicas com nível fundamental  $4f^7$  e os níveis opticamente ativos  $4f^65d$ . Essas transições são permitidas por paridade e normalmente observadas para baixas energias. Estes níveis não possuem a blindagem dos níveis  $4f$ , o que faz com que as bandas de emissão sejam mais largas para o  $\text{Eu}^{2+}$  do que para o  $\text{Eu}^{3+}$ . A figura 9 apresenta a diferença entre os níveis de energia do  $\text{Eu}^{2+}$  e do  $\text{Eu}^{3+}$ .

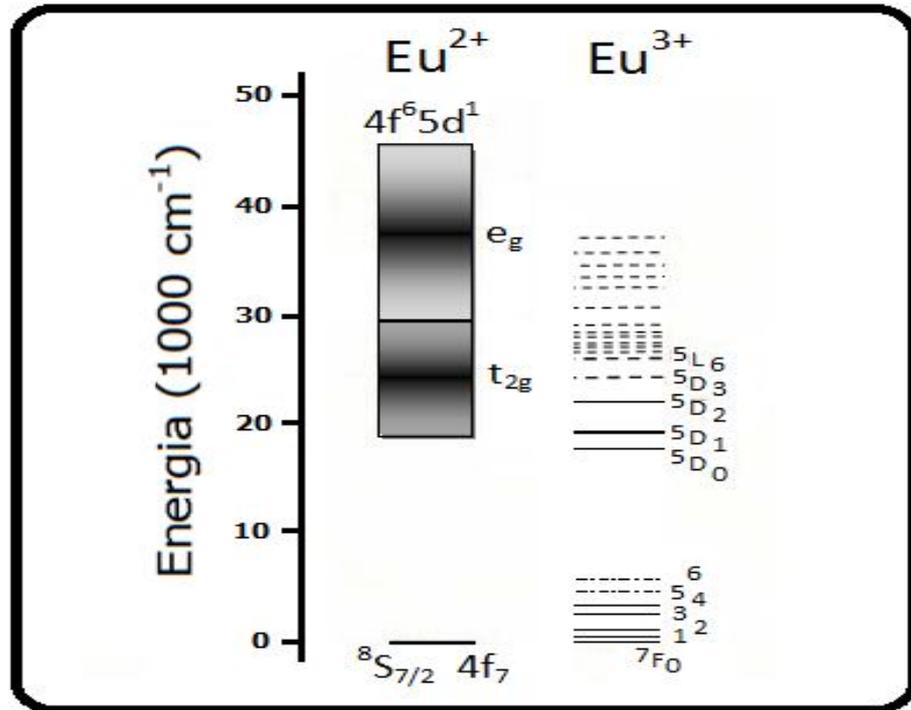


Figura 7: Representação dos níveis de energia do  $\text{Eu}^{2+}$  e do  $\text{Eu}^{3+}$  [1].

### 1.3.1 – Influencia do campo cristalino nos níveis de energia.

No modelo do campo cristalino, os ligantes podem ser representados por cargas pontuais negativas, que em uma geometria octaédrica, assumem a posição central das faces de um cubo<sup>[22]</sup>, (Figura 6).

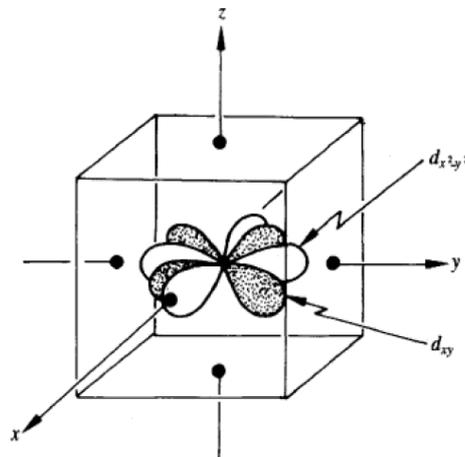


Figura 8: Esquema representativo do posicionamento dos ligantes (pontos) em uma estrutura com simetria octaédrica<sup>[22]</sup>

Metais de transição e alguns dos elementos terras raras comumente apresentam geometria tetraédrica ou octaédrica. A influência sobre os orbitais  $d$  desses elementos depende do número de coordenação do mesmo.

Devido ao posicionamento, um elétron no orbital  $d_{xy}$  será menos repelido pelo campo cristalino do que um elétron no orbital  $d_{x^2-y^2}$ . Pela simetria da geometria octaédrica, os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xz}$ , são energeticamente equivalentes, assim como os orbitais  $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$ . No íon livre, os cinco orbitais  $d$  são degenerados. A interação dos elétrons no orbital  $d$  com o campo cristalino, quebra a degenerescência do nível  $d$ , formando dois grupos com energias diferentes, grupo  $e_g$  ( $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$ ) e grupo  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ) (1). Esta notação provém da teoria de grupo e está relacionado com as propriedades de simetria, efeito mostrado na figura 7.

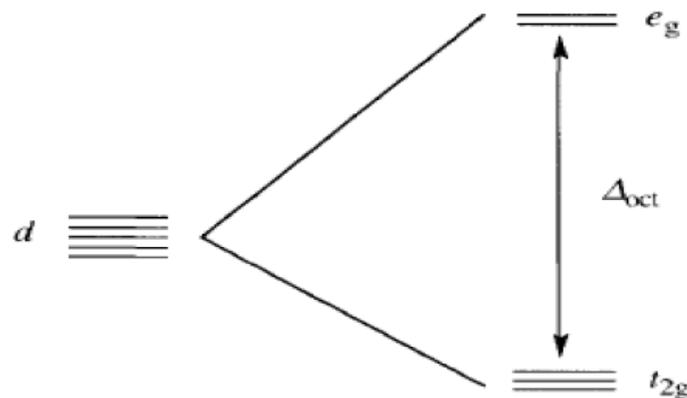


Figura 9: Representação da quebra de degenerescência devido a interação dos orbitais  $d$  com o campo cristalino<sup>[1]</sup>.

A diferença de energia entre o nível  $d$  de um elétron livre e o nível não degenerado de menor energia do grupo  $t_{2g}$  é de  $-4Dq$ , enquanto a diferença do nível  $d$  com o nível não degenerado mais energético do grupo  $e_g$  é  $6Dq$ , logo a separação energética entre os dois grupos é  $\Delta_{oct} = 10Dq$ , onde  $D$  é um parâmetro relacionado com a geometria do sistema e  $q$  é a carga do ligante

Considerando que em um átomo com apenas um elétron no orbital  $d$ , o qual ocupa o estado fundamental (estado de menor energia) com igual probabilidade de ocupação de cada um dos três orbitais do grupo  $t_{2g}$ , este elétron absorve uma quantidade de energia  $E = \Delta_{oct}$ , isso faz com que ocorra a promoção desse elétron para um nível do grupo  $e_g$ . Em um espectro de absorção seria apresentada uma linha estreita característica a essa absorção. Porém, em uma rede os átomos oscilam em torno de posições de equilíbrio, assim os fótons incididos em um determinado material

encontram moléculas em toda a parte do ciclo vibracional, podendo a luz ser absorvida em um largo intervalo de frequências. Este fato implica que, no espectro, ao invés da apresentação de uma linha estreita bem definida, ocorra a apresentação de uma banda larga de absorção.

Com o mesmo tipo de raciocínio é possível verificar os desdobramento dos níveis de energia para uma simetria tetraédrica.

Uma consequência da diminuição da simetria num complexo é a quebra de degenerescência dos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$ , resultando em um nova distribuição de níveis de energia.

Quando é considerada a interação elétron-elétron, os níveis de energia devido ao campo cristalino são desdobrados em novos níveis. Os grupos são representados por  ${}^3T_{1g}$ ,  ${}^3T_{2g}$  e  ${}^3A_{2g}$ , onde T indica que o grupo é triplamente degenerado e A não degenerado, 3 indica a multiplicidade e 1g e 2g estão relacionados à propriedades de simetria do grupo.

A aproximação de campo forte considera primeiramente a interação dos elétrons com o campo dos ligantes, e depois é considerado o efeito da interação eletrônica dentro do nível d, em contraste com a aproximação de campo fraco onde são consideradas primeiramente as interações entre os elétrons enquanto o campo cristalino é tratado como uma perturbação.

## 1.4 - Espectroscopia Vibracional.

Quando se irradia um material com uma determinada energia, alguns fenômenos são passíveis de ocorrer. Reflexão, transmissão, absorção, espalhamento ou então fotoluminescência. Junto com esses fenômenos pode ocorrer ou não uma variação entre a energia irradiada sobre o material e a energia detectada após a interação com o mesmo.

O termo “espectroscopia vibracional” é normalmente utilizado para denominar técnicas capazes de detectar essa variação de energia, quando proveniente de uma alteração na vibração das moléculas do material analisado. Mais especificamente técnicas como espectroscopia de infravermelho e espectroscopia Raman. Essas duas técnicas fornecem o mesmo tipo de informação molecular e podem ser usados como técnicas complementares<sup>[25]</sup>.

### 1.4.1 - Espectroscopia de infravermelho.

A região do espectro eletromagnético referente ao infravermelho pode ser dividida em três partes. Infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR) e infravermelho distante (FIR), como mostrado na figura 10. Segundo mencionado em literatura, a região mais interessante para fins analíticos está entre 2,5 e 25 $\mu\text{m}$  (região pertencente ao MIR)

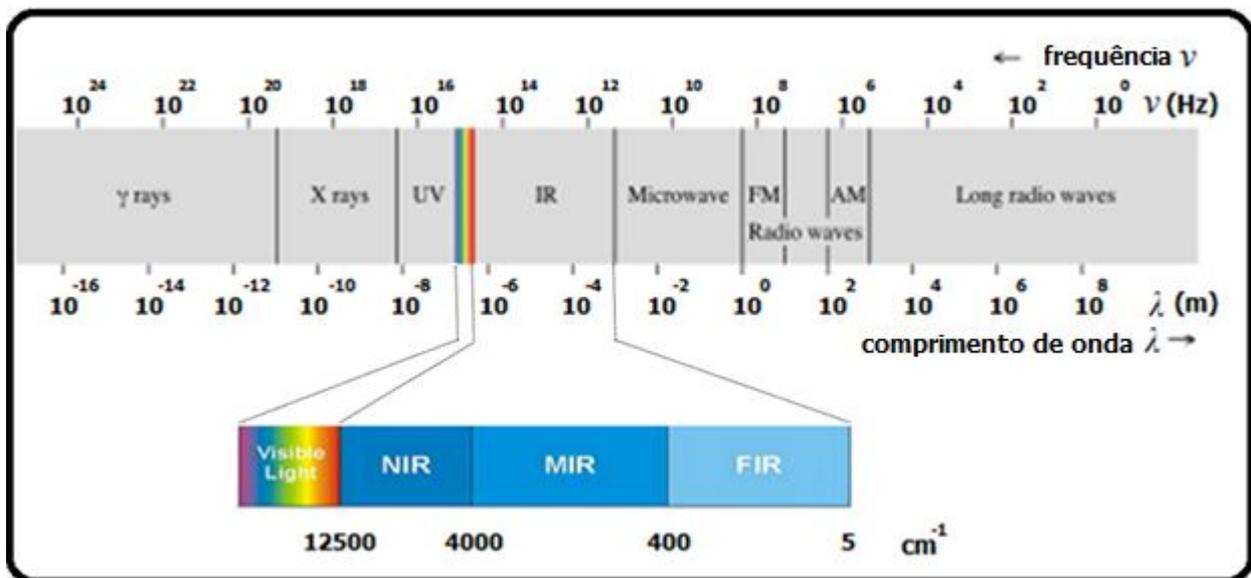


Figura 10: Espectro eletromagnético, em detalhe a região do infravermelho.

A espectroscopia de infravermelho é baseada na absorção no infravermelho pelo material analisado. Essa absorção se deve à variação dos modos de vibração e rotação das moléculas, o que dá origem aos espectros.

Pensando no caso de uma molécula diatômica simples, é possível calcular a frequência de vibração tratando essa molécula como um oscilador harmônico, a qual depende da constante de restauração do sistema e das massas dos átomos envolvidos na vibração, podendo também ser ligeiramente afetadas por outros átomos ligados aos átomos em questão. A frequência é dada por

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

na qual  $\nu$  é a frequência de vibração,  $k$  é a constante de restauração e  $\mu$  a massa reduzida do sistema<sup>[25]</sup>. É comum encontrar caracterizações das bandas de absorção em unidade do número de onda  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) ou em comprimento de onda  $\lambda$  (nm), sendo a relação entre os dois dada por

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2)$$

Assim temos que:

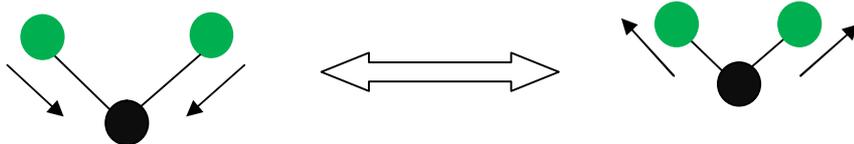
$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$

Mas não se deve esquecer que este é um cálculo simplificado, usado apenas como artifício didático. Existem métodos mais elaborados que levam em consideração os efeitos devido aos demais átomos da molécula, porém a apresentação destes cálculos não é o objetivo desta seção.

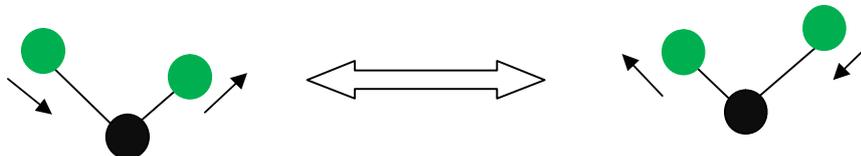
Os modos de vibrações podem ser divididos em dois grandes grupos distintos:

### Stretching - Deformações axiais.

- **Simétrico**

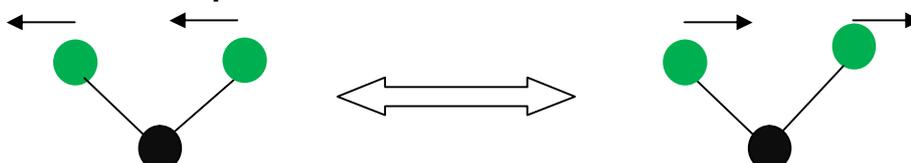


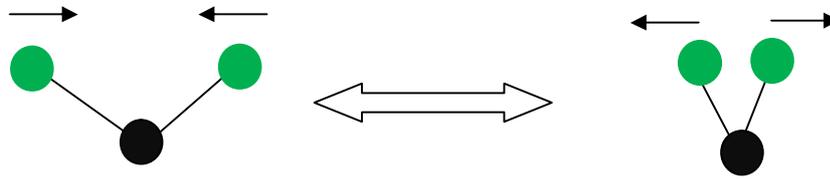
- **Assimétrico**



### Bendings – Deformações angulares.

- **No plano.**





- **Fora do plano.**

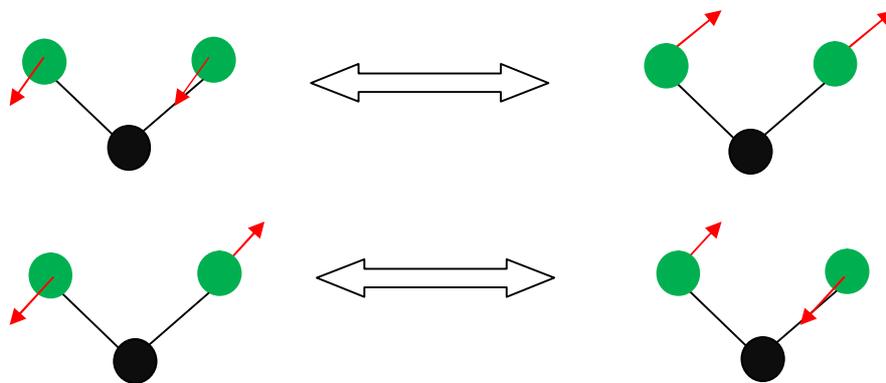


Figura 11: Representação das divisões dos modos de vibração. *Stretching* (deformações axiais) e *Bendings* (deformações angulares)

Para que um modo de vibração seja detectado pelo espectro infravermelho, é necessário que ocorra variação do momento de dipolo na molécula durante a vibração<sup>[25]</sup>. Estes modos de vibração são característicos dos grupos químicos e cada um apresenta bandas de absorção em números de ondas específicos, assim estes são úteis para na identificação dos compostos, principalmente no estabelecimento da estrutura de uma substância desconhecida. Fazendo uma analogia, podemos considerar que o espectro de infravermelho é a impressão digital de um determinado composto. Assim por comparação do espectro de um material desconhecido com espectros de grupos bem conhecidos (existentes em bases de dados na literatura), é possível obter informações sobre a composição e sobre a estrutura do material analisado, além da identificação de possíveis impurezas.

## 1.4.2 - Espectroscopia Raman.

O efeito Raman foi descoberto em 1928 pelo físico indiano C.V. Raman, na década seguinte as medidas de Raman foram mais utilizadas do que as medidas de infravermelho por que elas podiam ser registradas diretamente em placas fotográficas enquanto as de infravermelho tinham de ser registradas manualmente<sup>[25]</sup>.

Basicamente o efeito que Raman percebeu foi que ao se incidir um feixe de luz monocromática sobre um material essa radiação colide com as moléculas desse material e sofre um espalhamento. A maior parte dessa radiação espalhada elasticamente, ou seja, tem a mesma frequência do feixe incidente, porém uma pequena quantidade (menos que 1%) é espalhada de forma inelástica, com outra frequência, o que indica que parte da energia foi absorvida pelas moléculas. A diferença entre a nova frequência do feixe espalhado e a frequência original do feixe incidente tem o mesmo valor numérico de certas frequências vibracionais e rotacionais característica da molécula irradiada.

A radiação espalhada é composta de três tipos linhas: Linha Rayleigh, linhas Stokes e linhas anti-Stokes.

**Rayleigh:** Radiação espalhada de maior intensidade tem a mesma frequência da radiação incidida, ou seja, o mesmo comprimento de onda do laser usado para irradiar a amostra.

**Stokes:** A linhas de Stokes aparecem em comprimentos de onda maiores que o da linha Rayleigh.

**Anti-Stokes:** a linhas anti-Stokes aparecem em comprimentos menores que o da linha Rayleigh.

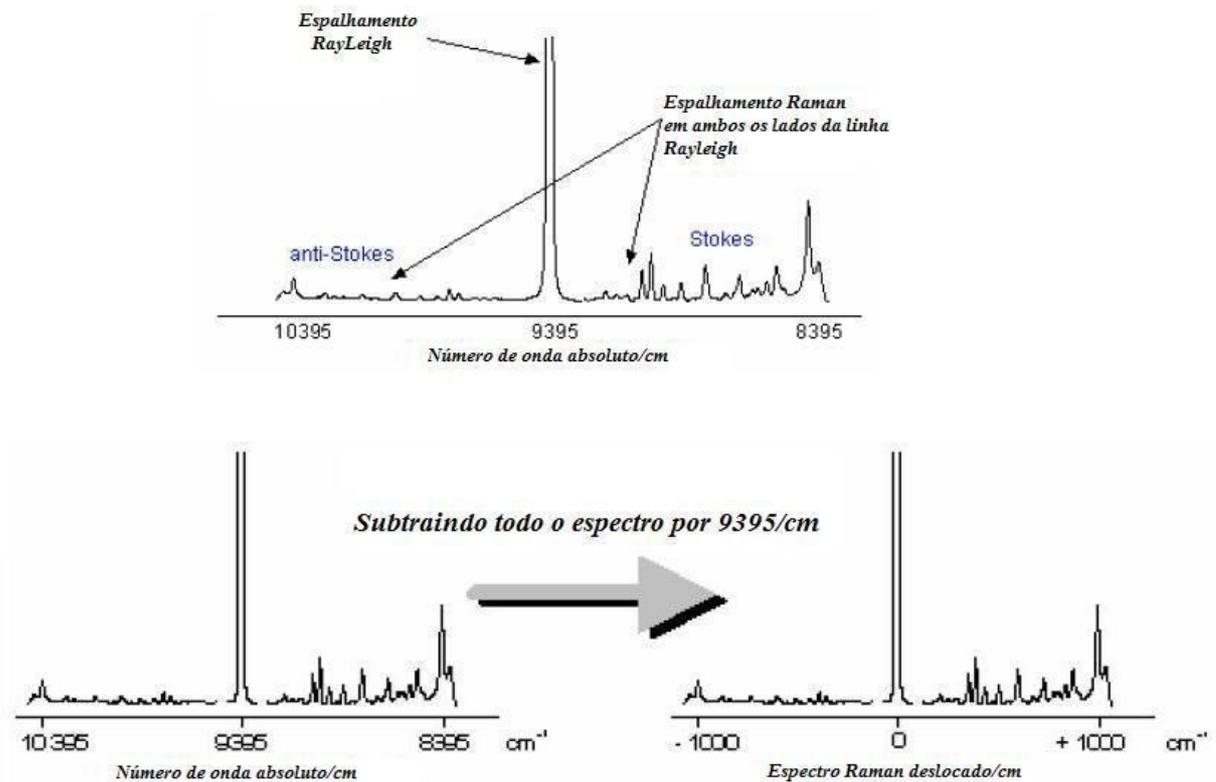


Figura 12: Espectro típico de análises Raman com identificação das linhas Rayleigh, Stokes e anti-Stokes<sup>[26]</sup>.

A figura 12 apresenta um típico espectro Raman (composto não identificado na referência)<sup>[26]</sup>.

Como mostrado na figura acima o eixo horizontal é mais frequentemente apresentado em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) e não em comprimento de onda.

Os picos de absorção sempre ocorrem em pares Stokes -- anti-Stokes, ou seja, a contribuição é a mesma em ambos os lados da linha Rayleigh, porém as linhas anti-Stokes são consideravelmente menos intensas que as linhas Stokes, por isso normalmente as análises de espectro Raman são feitas considerando apenas as linhas Stokes.

Para explicar a ocorrência das linhas Stokes e anti-Stokes, consideremos a figura 13 onde são apresentados os níveis de energia do espalhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.

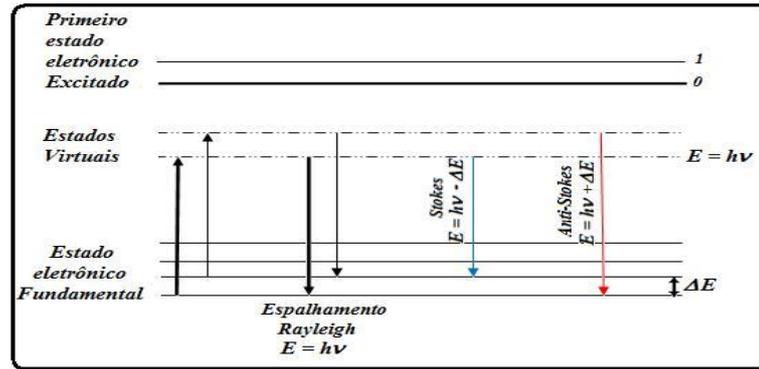


Figura 13: Esquema representativo dos níveis "virtuais" de energia referentes ao espalhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.

Considerando um efeito Raman quanto-mecânico, temos que a radiação é identificada como um feixe de fótons espalhados por colisões com as moléculas do material de interesse. Como mencionado, a maior parte dessas colisões são elásticas, não havendo transferência de energia e estas dão origem à linha Rayleigh. Porém, alguns destes fótons são espalhados por colisões inelásticas. Nessas colisões, a energia vibracional de uma ligação é adicionada (anti-Stokes) ou subtraída (Stokes) da energia do fóton incidente, alterando sua frequência de vibração. É importante observar que a molécula não é excitada até o primeiro nível eletrônico, mas sim até estados chamados estados "virtuais", podendo ocupar qualquer um desses infinitos estados existentes entre o estado fundamental e os estados eletrônicos excitados. Outro ponto importante é que para que ocorra o comportamento anti-Stokes a molécula deve estar, inicialmente, em um estado vibracional excitado, como mostrado na figura 13.

Para que um determinado modo vibracional seja detectado por espectroscopia Raman, é necessário que a polarizabilidade eletrônica da molécula mude durante a vibração. Lembrando que a polarizabilidade de uma molécula pode ser considerada como a capacidade dessa molécula se polarizar em função de um campo elétrico aplicado - luz, por exemplo - e é definida em termos do momento de dipolo e do campo elétrico na equação 4 onde a polarizabilidade é identificada por  $\alpha$ .

$$\mu = \alpha E \quad (4)$$

Por fim, temos que o deslocamento das linhas do espectro Raman ( $\bar{\nu}$ ) se relaciona com a constante de restauração e a massa dos átomos, da mesma forma que na espectroscopia de infravermelho, apresentada na equação 3. Porém se os espectros de infravermelho e de Raman de uma determinada molécula apresenta picos nos mesmos números de onda, necessariamente a molécula não pode ser

centrossimétrica. Ou seja, em moléculas que apresentam características centrossimétricas, as transições detectadas pelo infravermelho não podem ser detectadas pelo Raman e a recíproca é verdadeira. Assim, devido a essa regra de seleção, a espectroscopia de infravermelho e Raman são comumente utilizadas como técnicas complementares.

## 1.5 - Análises térmicas.

São denominadas análises térmicas as técnicas em que variações nas propriedades físicas ou químicas de um determinado material são detectadas em função do tempo ou de variações de temperatura. Essas técnicas são amplamente usadas por varias áreas científicas além de física e química, como pro exemplo, farmácia, biologia, ciências agrárias, em especial as técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria de varredura diferencial (DSC). Algumas das principais técnicas termo-analíticas estão resumidas na figura 14.

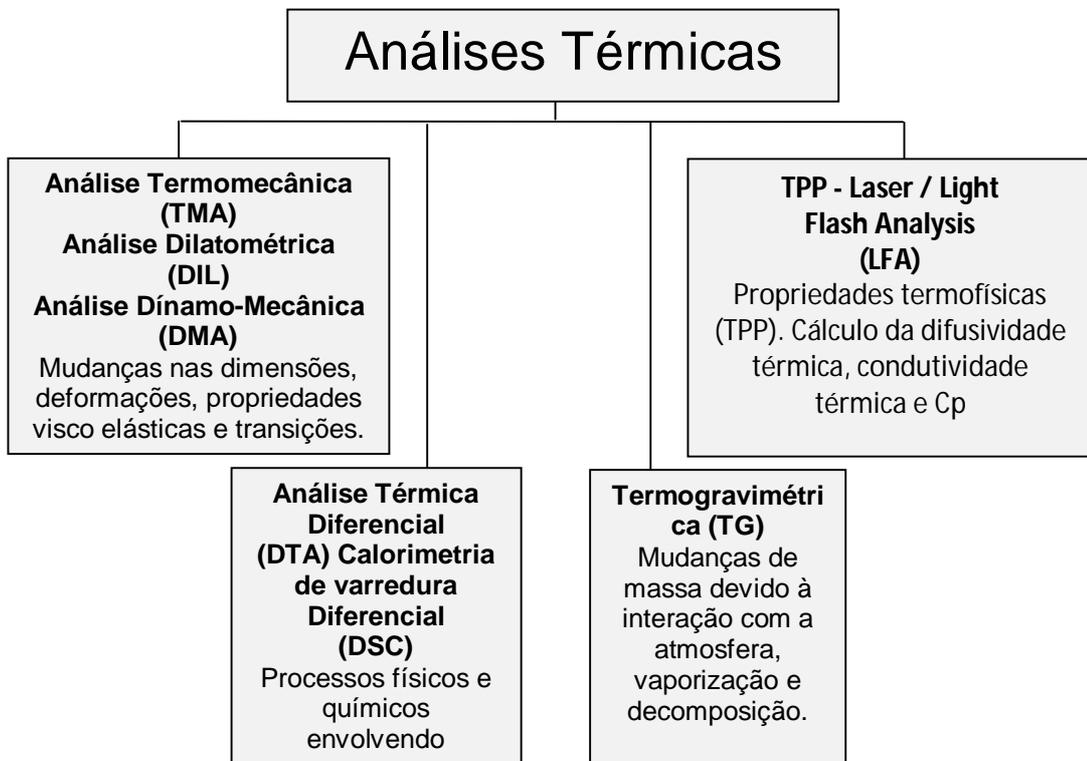


Figura 14: Principais técnicas termo-analíticas.

Ocasionalmente o uso de mais de uma técnica termo-analíticas é aconselhável a fim de se obter informações conclusivas a respeito de um problema específico. Entretanto, serão aqui apresentadas (de forma sucinta) apenas as características e principais diferenças entre as técnicas de DTA e DSC, já que a análise por DTA foi a utilizada neste trabalho.

### **1.5.1 - Análise Térmica Diferencial.**

Na DTA a amostra analisada e um material de referência são submetidos a um aumento de temperatura, ou a uma diminuição, segundo uma programação normalmente linear com o tempo até uma temperatura pré-determinada pelo experimentador. Durante esse processo, em quanto a amostra não sofre nenhuma variação em suas propriedades físicas, não ocorre variação de temperatura entre o material analisado e a da referência. Porém, se houver alguma alteração em suas propriedades, por exemplo, fusão, cristalização, etc., estas alterações são detectadas pela técnica por meio de uma variação entre a temperatura do material estudado e a da referência. Supondo, por exemplo, que ocorra uma mudança endotérmica, será detectado - durante um intervalo curto de tempo - uma temperatura menor para a amostra comparada com a referência. Por outro lado, se a reação for exotérmica, a amostra apresentará uma temperatura maior que a referência.

Com isso, a DTA se mostra uma ótima técnica para determinação da temperatura inicial de variações físicas ou químicas e caracterizá-las em exotérmica ou endotérmica. Estas informações tornam esse método uma valiosa ferramenta para determinação de diagramas de fase<sup>[27]</sup>.

Um gráfico idealizado resultado de um processo de DTA é apresentado na figura 15, nota-se a existência de picos (representados pelos pontos a, b e c da figura) referentes a possíveis transições de fase. É importante observar que um gráfico de DTA apresenta a temperatura ou o tempo na abscissa, e  $\mu\text{V}$  na ordenada. A diferença de temperatura é dada em  $\mu\text{V}$  devido ao uso de termopares em sua medição.

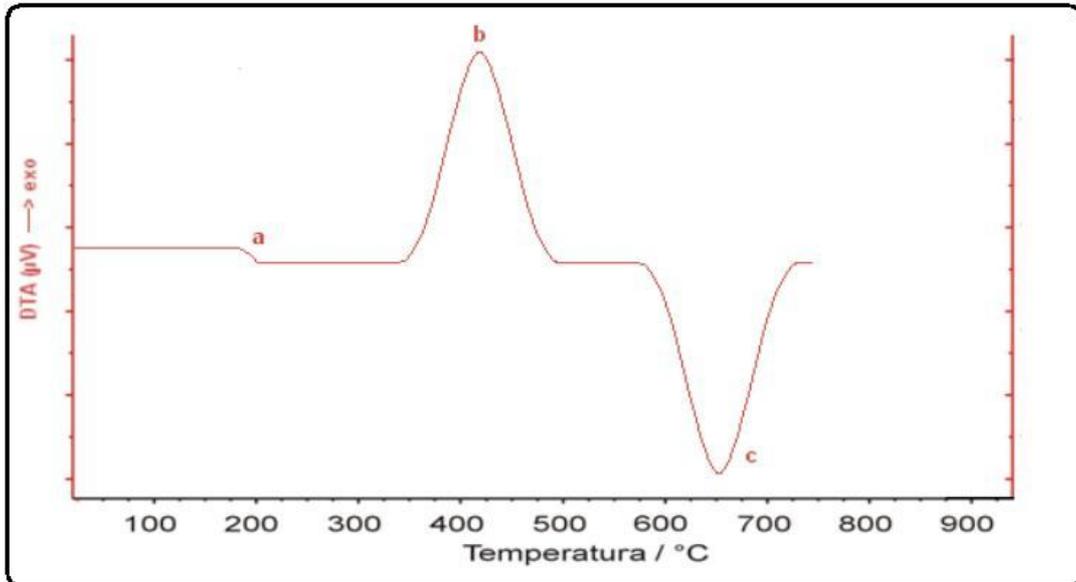


Figura 15: Gráfico idealizado gerado por processo de análise térmica diferencial (DTA)<sup>[27]</sup>.

### 1.5.2 Calorimetria de Varredura Diferencial.

Existem dois tipos de técnicas DSC. A primeira a ser mencionada é a DSC com compensação de energia.

Nesta técnica é mantido constante o calor fornecido e a grandeza medida é a quantidade de energia necessária para manter nula a diferença de temperatura entre um material analisado e um de referência em função do tempo ou da temperatura. Em outras palavras, quando ocorre uma transição endotérmica ou exotérmica, uma quantidade de energia é absorvida ou fornecida pela amostra, para compensar essa variação na quantidade de energia, a fim de manter nula a diferença de temperatura entre o material analisado e o de referência, o equipamento fornece uma quantidade de energia ao sistema. Já que essa energia fornecida é numericamente equivalente a variação de energia da reação, a técnica DSC com compensação de energia mede diretamente, por calorimetria, a energia da transição.

Já a segunda técnica é a de DSC com fluxo de calor.

Nesta técnica, cada vez que um material passa por uma transição, este sofre uma variação em sua temperatura, com isso inicia-se um fluxo de calor entre o material analisado e um de referência através de uma base, geralmente de platina. A partir de sensores de temperatura - posicionados sob cada um dos porta amostras - é mensurado o fluxo de calor, obtendo assim um sinal proporcional à mudança de entalpia<sup>[25]</sup>.

A principal diferença entre a técnica de DTA e DSC é a definição nos picos referentes às transições.

## **1.6 - Colorimetria.**

Nesta seção, serão apresentadas informações de relevante importância para o entendimento do estudo de emissão de cores, visto que um dos objetivos deste trabalho é a identificação da cor emitida por vidros aluminossilicato de cálcio dopados com európio.

É muito comum encontrarmos diferentes significados para o termo cor, dependendo da área científica ou tecnológica investigada. Por exemplo, para fabricantes de lâmpadas ou materiais luminescentes, o termo cor esta relacionada com uma propriedade característica da fonte de luz (exatamente o caso desse trabalho). Já para profissionais da área de artes gráficas ou decoração, este termo se refere a uma característica de determinada superfície exposta às diferentes condições de iluminação.

Porém é de consenso geral o fato de que a percepção das cores é baseada em um fenômeno psicofísico e que, a medida de cor deve ser definida de tal forma a gerar resultados que se correlacionem, com boa precisão, a sensação de cor percebida pelo olho humano.

### **1.6.1 - Combinação de Cores e Diagrama de Cromaticidade.**

O olho humano não pode ser usado como instrumento de análise de cores, devido à incapacidade de este diferenciar o estímulo de uma fonte luminosa monocromática - em determinado comprimento de onda - e uma fonte luminosa que combina dois comprimentos resultando em um estímulo semelhante ao da fonte monocromática<sup>[29,30]</sup>. Por exemplo, a combinação de luz vermelha com luz verde, em uma intensidade apropriada, pode ser bem parecida, para o olho humano, com um amarelo espectral, embora esta combinação não tenha comprimentos de onda no amarelo.

Por isso, surgiu a necessidade de uma padronização das medidas de cores por combinação de cor e do diagrama de cromaticidade. Então, após a década de vinte a *Comission Internationale de l'Éclairage* (CIE) introduz um diagrama de cromaticidade (figura 16), que passa a ser adotado internacionalmente após 1931<sup>[28]</sup>.

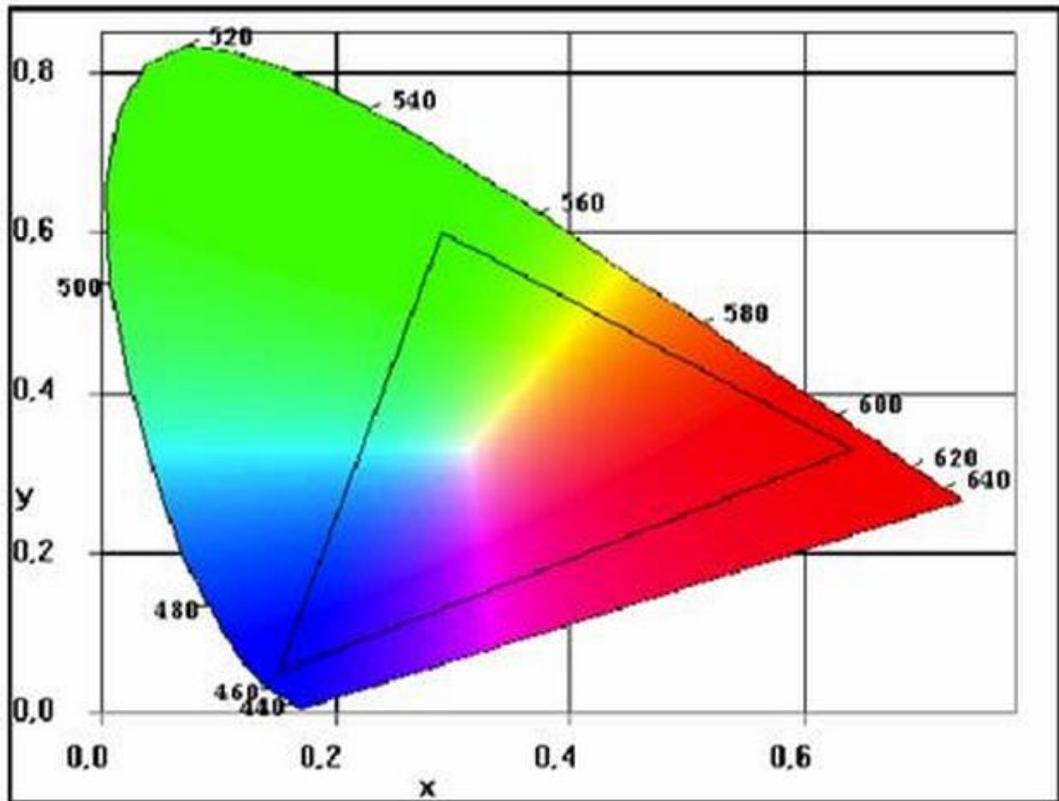


Figura 16: Diagrama de cromaticidade determinado pela CIE em 1931<sup>[28]</sup>.

O triângulo dentro do diagrama é denominado “Gamut” e seus vértices estão situados exatamente no ponto espectral das cores primárias, vermelho, verde, e azul.

Como mencionado anteriormente, se considerarmos duas fontes luminosas, uma monocromática e outra composta por mistura das três cores primárias, o olho humano fará com que essas fontes pareçam idênticas, por meio de ajustes das intensidades de vermelho, azul e verde. CIE1931 são funções matemáticas que representam a combinação de cores em termos de  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  e  $\bar{z}(\lambda)$ , essas funções são mostradas na figura 17.

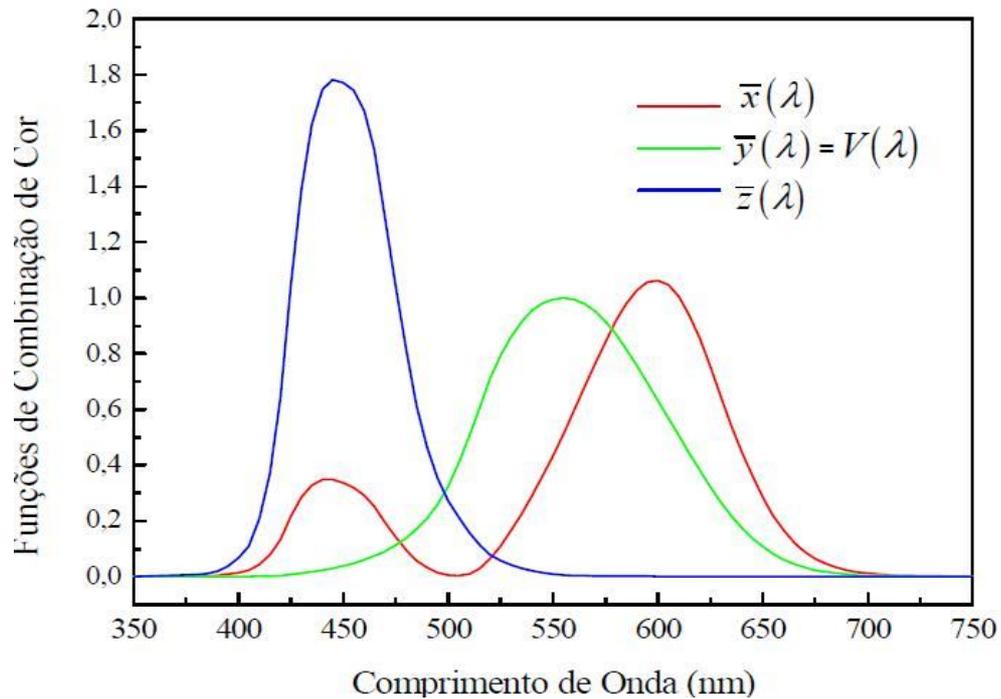


Figura 17: Funções de combinação de cores em termos de  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  e  $\bar{z}(\lambda)$  CIE1931

Para uma determinada densidade de potência espectral  $P(\lambda)$ , a quantidade de excitação necessária para combinar uma cor de  $P(\lambda)$  será dada por:

$$X = \int_{\lambda} \bar{x}(\lambda) P(\lambda) d\lambda \quad (5)$$

$$Y = \int_{\lambda} \bar{y}(\lambda) P(\lambda) d\lambda \quad (6)$$

$$Z = \int_{\lambda} \bar{z}(\lambda) P(\lambda) d\lambda \quad (7)$$

Onde  $X, Y$  e  $Z$  são os valores triestímulos de cada cor primária – vermelho, verde e azul, respectivamente - que fornecem a potência necessária para obter a combinação  $P(\lambda)$ .

Com esses valores triestímulos, podem ser encontradas as coordenadas de tricromaticidade em  $x$  e  $y$  a partir de :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (8)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (9)$$

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

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} = 1 - x - y \quad (10)$$

## 2 - Preparação das amostras.

### 2.1 - Forno e Processo de Fusão.

O processo de produção das amostras deste trabalho foi realizado em um forno de grafite, funcionando em atmosfera controlada, montado pelo grupo GEFf em parceria com o Prof. Dr. Juraci A. Sampaio.

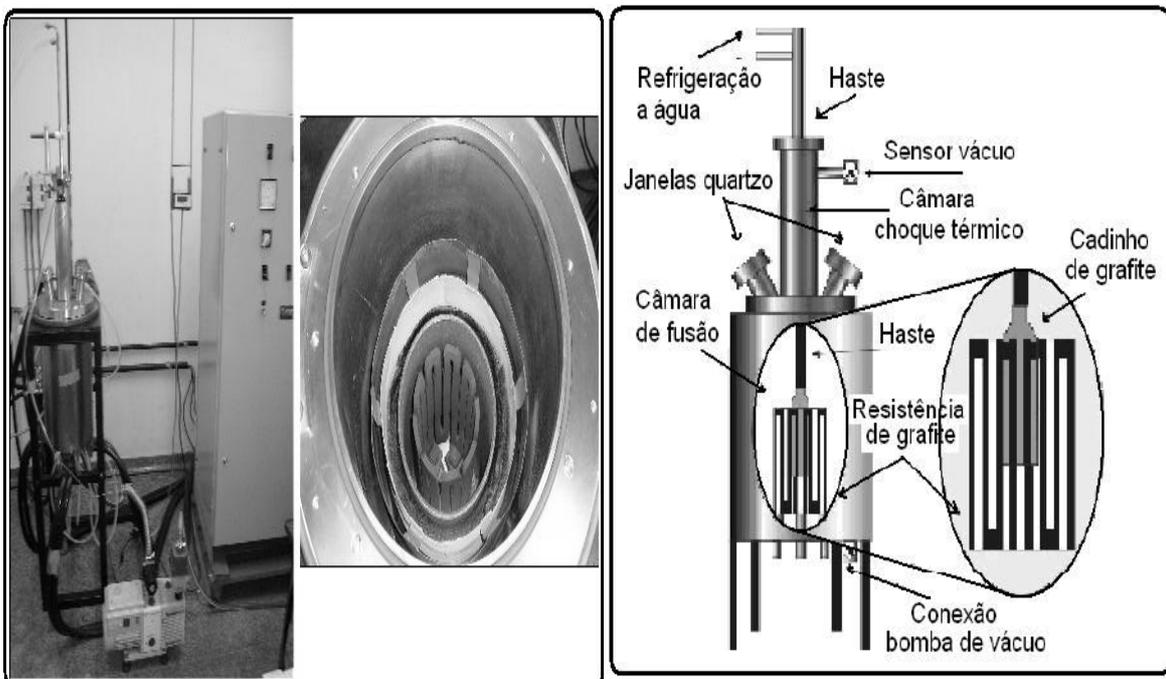


Figura 18: Ao lado esquerdo é apresentada uma foto do forno utilizado, com um detalhe da parte interna da câmara de fusão com a resistência de grafite. Ao lado direito uma ilustração dos componentes do forno.

Neste processo, a mistura de material precursor das amostras é acondicionada em um cadinho de grafite de alta densidade, este é suspenso por uma haste e posicionado dentro da câmara de fusão onde fica cercado por uma resistência cilíndrica, também de grafite de alta densidade. Esta câmara é completamente vedada e conectada a uma bomba de vácuo. O processo de obtenção de vácuo é executado muito lentamente evitando que a mistura seja expulsa do cadinho causando a perda da amostra. Depois de obtida condição de vácuo adequado ( $\sim 1 \times 10^{-2}$  Torr) inicia-se o processo de aumento da temperatura dentro da câmara através do aumento da corrente circulando pela resistência de grafite. A temperatura é elevada gradativamente

até a temperatura de fusão, na qual a amostra é mantida por 1h e 45 min. Em seguida a fonte é desligada e o cadinho é puxado rapidamente para cima, dentro da câmara de choque térmico que está próxima da temperatura ambiente, gerando o choque térmico responsável pelo processo de vitrificação do material. O cadinho fica nesta câmara por 7 minutos e então retorna a câmara de fusão, onde permanece em tratamento térmico até o resfriamento total do forno. Este tratamento é importante, pois reduz o stress mecânico gerado pelo choque térmico.

É importante ressaltar que, quando dois ou mais compostos são misturados e passam por algum tipo de tratamento, por exemplo tratamento térmico, existe a possibilidade da interação entre estes resultar na formação de eutéticos<sup>[43]</sup>. Compostos eutéticos são aqueles que possuem ponto de fusão inferior à substância de origem. Suas principais características incluem a diminuição da cristalinidade, vindo a beneficiar a solubilidade e conseqüentemente a velocidade de dissolução, diminuição do ponto de fusão<sup>[44]</sup>.

Então, a temperatura de fusão mencionada no processo de preparação é referente à temperatura de fusão do eutético (~1600°C), temperatura mais baixa que a de fusão dos reagentes isolados, visto que a temperatura de fusão do CaO é 2600°C e que o forno utilizado não opera nessa temperatura.

## **2.2 - Amostras.**

As amostras estudadas neste trabalho podem ser separadas em dois grupos, sendo o primeiro grupo formado por amostras de vidros CAS dopadas com európio que já haviam sido obtidas em outros trabalhos do grupo GEFF, ou seja, amostra com concentrações de sílica fora do intervalo entre 7 e 30% (em massa), e o segundo grupo formado pelas amostra com concentração críticas de sílica, ou seja, dentro deste intervalo.

No caso do primeiro grupo, foram produzidas amostras de seis gramas utilizando materiais precursores de alta pureza (igual ou superiores a 99,99%) que foram pesados utilizando uma balança analítica com precisão de 0,01mg.

As composições destas amostras estão apresentadas na tabela 2

Tabela 3: Relação das composições das amostras produzidas pelo método "tradicional" utilizado em outros trabalhos do grupo GEFF.

Amostras (NOMINAL)	Composição (% em massa)				
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
LSCAS	47,4	39	7	4,1	2,5
CAS.30	35,07	29,17	29,16	4,1	2,5
CAS.34	32,67	26,56	34,17	4,1	2,5

A adição de sílica foi feita tomando como referência a amostras LSCAS, subindo em linha reta no diagrama ternário apresentado por A. Steimacher<sup>[8]</sup>, conforme mostrado na figura 4, de modo que fosse mantido a proporção de CaO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~1,2).

Os precursores para este grupo de amostras foram acondicionados em um recipiente e colocados em um moinho para o processo de homogeneização que durava em torno de doze horas. Em seguida, essa mistura foi introduzida em um cadinho de grafite e este foi levado ao forno para o processo de fusão descrito anteriormente. Porém, como reportado por A. Steimacher<sup>[8]</sup>, este processo não é capaz de formar vidros CAS com concentrações de sílica ditas "críticas" (entre 7 e 30% em massa).

É possível supor dois motivos para a não vitrificação das amostras nesse intervalo, que são:

- A temperatura de fusão do eutético é maior do que a temperatura máxima alcançada dentro da câmara de fusão, ou seja, a mistura não fundiu completamente.
- O processo de choque térmico não está sendo eficiente para vitrificar a amostra, ou seja, o resfriamento não está sendo rápido o suficiente a ponto de superar a velocidade de reorganização estrutural da mistura, formando assim uma fase cristalina.

Com isso houve a necessidade de alterar alguma etapa do processo para contornarmos tal problema.

No processo industrial de produção de vidros em larga escala, é muito comum a adição de sucata de vidro à mistura de materiais precursores, isso é feito com o objetivo de facilitar a fusão da mistura por meio da diminuição da temperatura de fusão. Fato que se torna muito vantajoso para as empresas, pois além da economia de energia gasta no processo dos lotes de vidros, existe um reaproveitamento de cantos e lascas de vidros que sobram do corte para venda.

Com isso em mente, imaginou-se que a mistura de duas amostras de vidros aluminossilicato de cálcio - para as quais já se domina o processo de produção - pudesse facilitar a produção de amostras não obtidas por A. Steimacher em seu trabalho, ou seja, que essa mistura de dois vidros prontos pudesse de alguma forma, contornar os motivos (hipotéticos) responsáveis pela não formação de fase vítrea para as amostras “críticas”.

Seguindo essa expectativa, decidiu-se fazer uma nova mistura precursora, só que dessa vez, utilizando apenas quantidades adequadas de fritas de vidro de duas amostras aluminossilicato de cálcio, para as quais o processo “convencional” de produção é totalmente eficaz (o termo fritas se refere a amostras de vidro preparadas pelo método tradicional que em seguida são moídas a ponto de formar pó). Para essas duas amostras, a temperatura de fusão do eutético é com certeza alcançada dentro da câmara de fusão, além da certeza de que o processo de choque térmico é eficaz para a vitrificação das mesmas.

Assim, foram preparadas pelo mesmo método “convencional” duas amostras para serem usadas como novos precursores, uma LSCAS e uma CAS.34 dopadas com európio com as mesmas concentrações citadas na tabela 2, ambas apresentavam ótima qualidade óptica (sem presença de cristaltos visíveis). Então, estas amostras foram moídas em almofariz de ágata, processo pelo qual foram obtidas as fritas de vidro.

Devido a quantidade de massa de fritas obtidas (~ 6 gramas para cada amostra), além do fato de que para amostras com massa menor o processo de fusão é mais eficaz, decidiu-se produzir para o segundo grupo, amostras com três gramas.

Quantidades adequadas dessas fritas foram pesadas na balança analítica e misturadas no moinho por aproximadamente uma hora. As proporções utilizadas seguem a relação abaixo, levando em consideração a concentração de sílica de cada precursor.

$$X(LSCAS) + [1 - X](CAS.34) = C_f \quad (11)$$

Onde  $C_f$  é a concentração nominal da mistura final. A tabela (3) apresenta as concentrações nominais geradas.

Tabela 4: Relação das quantidades de cada amostra precursora para a produção das amostras com concentração crítica de sílica.

$C_f$ (Nominal)	LSCAS (X)	CAS.34 (1-X)
CAS.10	0,889	0,111
CAS.15	0,704	0,296
CAS.20	0,519	0,481
CAS.25	0,333	0,667

Em seguida, essas misturas foram colocadas no cadinho de grafite e levadas ao forno passando novamente por um processo de fusão similar ao descrito anteriormente, diferenciando apenas no fato de que estas misturas de fritas permaneceram aproximadamente 4 horas em temperatura de fusão. Por fim, os métodos utilizados para choque térmico e tratamento térmico são os mesmos utilizados para o primeiro grupo de amostras.

As imagens a seguir apresentam toda a série de amostras obtidas.



Figura 19: Série de amostras que sofreram vitrificação.



*Figura 20: Amostra de concentração nominal 25% de sílica (CAS.25) que não sofreu vitrificação. Amostra totalmente cristalizada.*

É possível observar que as amostras do primeiro grupo (LSCAS, CAS.30 e CAS.34) sofreram vitrificação, como já era esperado, e todas apresentaram ótima qualidade óptica. Para as amostras do segundo grupo apenas a CAS.25 não vitrificou, mesmo passando por algumas repetições do processo de fusão, verificou-se que na parte interior a amostra ainda estava na forma de pó, o que indica que a temperatura alcançada no forno não foi suficiente para fundir completamente a mistura de fritas. Por outro lado, as amostras CAS.10, CAS.15, CAS.20 sofreram vitrificação e apresentam qualidade óptica relativamente boa, apenas a CAS.20 apresentou pontos de cristalização visível a olho nu.

## 3 – Técnicas de caracterização.

### 3.1 - Espectroscopia Raman.

Para a realização de espectroscopia Raman foi utilizado um equipamento Micro Raman Confocal comercial (Bruker, mod. Senterra). Este é equipado com três lasers, possibilitando excitações em 532, 633 e 785nm, também é equipado com um microscópio com três objetivas (20X, 50X e 100X) e o sinal é coletado por uma câmera CCD refrigerada.

Para a obtenção dos espectros da série de amostras deste trabalho, foi utilizada a seguinte configuração. Excitação em 785nm com 100mW de potência, grade de difração de 1200 linhas/mm, lente objetiva de 20X e uma fenda de 50x1000µm. Para cada espectro foram realizadas 10 médias com tempo de integração automático.

Essa técnica foi utilizada em duas etapas. Na primeira, foram tirados espectros de apenas um ponto em cada amostra, esse ponto da amostra era escolhido analisando (via microscópio) uma região aparentemente sem estruturas cristalinas. O objetivo desta etapa foi a identificação das linhas de espectro Raman característicos dos vidros aluminossilicato de cálcio e compará-los sob a influência da quantidade de sílica.

Já para a segunda etapa - realizada com objetivo de verificar a homogeneidade da fase formada nas amostras – foi realizada uma varredura nas amostras com concentração crítica de sílica (CAS.10, CAS.15 e CAS.20), ou seja, foi selecionada uma área de aproximadamente 4 mm<sup>2</sup> dessas amostras e nessa área foi selecionado um ponto inicial, a partir desse ponto, o equipamento realiza automaticamente a obtenção de espectros Raman em uma sequência de vários outros pontos igualmente espaçados (aproximadamente de 70 pontos, andando cerca de 10 pontos na horizontal e em seguida volta para o início passando para a linha a cima, percorrendo novamente os pontos na horizontal). A figura18 facilita a compreensão da região de mapeamento.



Figura 21: Imagem da amostra CAS.20 feita pelo microscópio acoplado ao equipamento Raman, os pontos vermelhos delimitam a região de varredura e indica a posição onde foi realizada cada medida. As setas indicam a direção seguida durante a varredura.

Nesta etapa, o equipamento foi configurado da mesma forma que para a primeira.

### 3.2 - Análise Térmica Diferencial (DTA).

Para medidas de análise térmica diferencial foi utilizado um equipamento comercial da Netzsch (mod. STA 409 PC). As amostras foram medidas em cadinhos de alumina até 1200 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

Diversas formas de definição para temperaturas de transição vítrea  $T_g$  e temperatura de cristalização  $T_x$  podem ser encontrados na literatura.

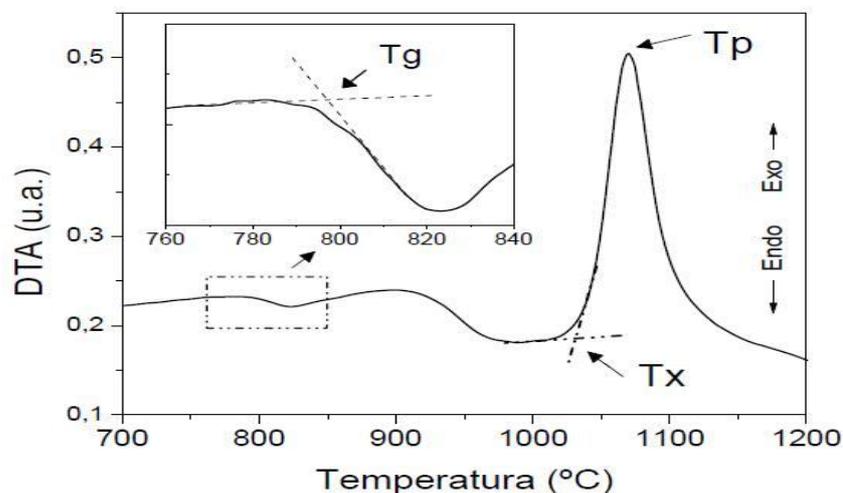


Figura 22: Figura representativa de um gráfico típico obtido através de análise térmica diferencial (DTA) indicando os pontos de  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_p$ . Em detalhe a definição de "Onset" para determinação de  $T_g$ .

Neste trabalho utilizaram-se as definições mostradas na figura 19, onde se obtém os valores dessas temperaturas a partir do ponto de encontro entre as retas extrapoladas paralelamente a curva antes da transição e após a transição, ponto de “Onset”.

### **3.3 – Absorção óptica.**

Os espectros de absorção óptica foram obtidos em um espectrofotômetro comercial (Lambda 1050, PerkinElmer). Este espectrofotômetro utiliza como fonte duas lâmpadas, uma de deutério e outra de tungstênio e também é equipado com três módulos de detecção. O primeiro módulo é equipado com três detectores (uma foto multiplicadora, um detector PbS e um detector InGaS), este módulo opera no modo de transmitância no intervalo do espectro eletromagnético entre 200 – 3300 nm , o segundo módulo é uma esfera integradora equipada com dois detectores (foto multiplicadora e um detector PbS) e opera tanto no modo transmitância quanto refletância e o intervalo do espectro é de 200 – 2500 nm, por fim, o terceiro módulo é o URA (*Universal Reflectance Accessory* – Acessório de Refletância Universal) que opera apenas no modo refletância, este módulo é equipado com uma foto multiplicadora e um sensor PbS, também cobrindo um intervalo de 200 – 2500 nm . Neste terceiro modulo é possível fazer uma variação do ângulo de detecção.

Para a obtenção dos espectros de absorção da série de amostra deste trabalho, foi utilizado o módulo com a esfera integradora no modo de refletância. O intervalo de interesse foi de 200 – 950 nm com um passo de 1 nm e com uma fenda de 2 nm. As amostras estavam na forma de pó para evitar a saturação do sinal de absorção devido ao európio.

A partir dos espectros de refletância o próprio software do equipamento (*PerkinElmer UV WinLab*) gera as curva de absorção.

### **3.4 - Calor específico ( $c_p$ ).**

Os valores de calor específico foram medidas em temperatura ambiente utilizando um calorímetro de relaxação térmica desenvolvido no grupo GEF, a figura

20 (lado esquerdo) apresenta o esquema de montagem para o experimento enquanto ao lado direito apresenta em detalhe os componentes do sistema.

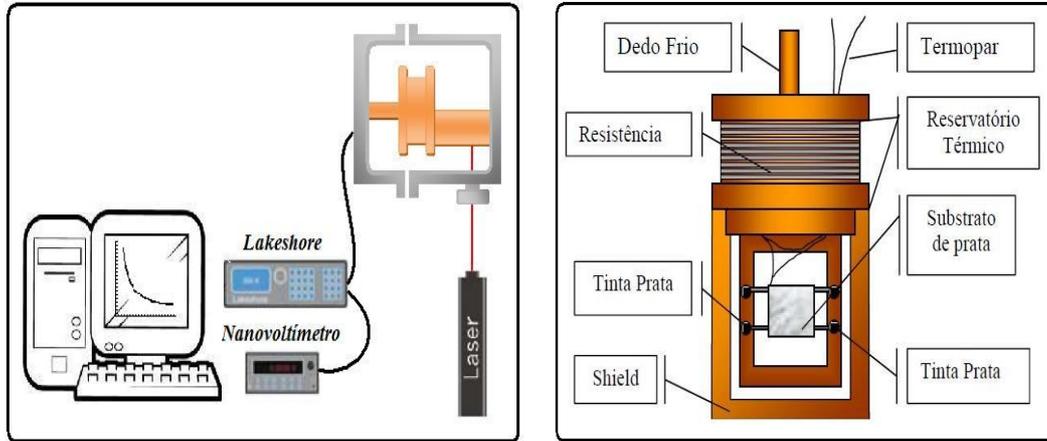


Figura 23: Lado esquerdo apresenta esquema de montagem para térmica de calorimetria por relaxação térmica. Lado direito apresenta em detalhes os componentes do calorímetro.

A amostra é posicionada sobre o substrato de prata e deve ter a face de contato bem polida para melhorar o contato térmico. A temperatura do reservatório térmico é controlada por um controlador de temperatura Lakeshore, mod. 340. Para gerar a diferença de temperatura entre o conjunto substrato+amostra e o reservatório térmico foi utilizado um laser de diodo e essa diferença é medida por um termopar diferencial conectado a um nanovoltímetro (Keithley, mod 2182).

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

$$P = C \left( \frac{d\Delta T}{dt} \right) + K \Delta T \quad (12)$$

Na qual  $C$ ,  $K$  e  $\Delta T$  são capacidade térmica do sistema, condutância efetiva do sistema e a diferença de temperatura entre o reservatório térmico e o substrato+amostra, respectivamente.

Após algum tempo, o sistema entra em um regime estacionário e a diferença de temperatura se mantém constante, assim:

$$P = K\Delta T \quad (13)$$

Neste instante, é cessada a incidência do laser, assim toda energia acumulada no sistema será dissipada. Então, resolvendo a equação (11) com  $P=0$  obtém-se o tempo de relaxação

$$\tau = \frac{C}{K} \quad (14)$$

utilizando as equações (12) e (13) podemos determinar:

$$C = \tau K = \frac{\tau P}{\Delta T_{\max}} \quad (15)$$

Para obter o calor específico da amostra calcula-se

$$C_{amostra} = \frac{C_{sub+amostra} - C_{sub}}{m_{amostra}} \quad (16)$$

Na qual  $C_{sub+amostra}$  é a capacidade térmica do sistema medida com o conjunto substrato+amostra e  $C_{sub}$  é a capacidade térmica medida sem amostra, apenas o substrato de prata.

Uma descrição mais detalhada sobre a montagem e teoria envolvida neste experimento está descrita na tese de doutorado do Dr. A. Steimacher<sup>[8]</sup>.

### 3.5 - Densidade de Massa Volumétrica ( $\rho$ ).

Para caracterização das amostras segundo a densidade de massa volumétrica ( $\rho$ ) foi utilizado princípio de Arquimedes<sup>[31]</sup>, que consiste em obter a densidade de um sólido em função da densidade do líquido utilizado para imersão e da razão entre o peso deste sólido em ar e a diferença entre esse mesmo peso e o peso aparente quando imerso no líquido utilizado, como mostrado na equação 16.

$$\rho_s = \frac{P_{ar}}{P_{ar} - P_{ap}} \rho_l \quad (17)$$

Na qual  $\rho_s$  e  $\rho_l$  são as densidade do sólido e do líquido de imersão, respectivamente. O peso em ar está representado por  $P_{ar}$  e o peso aparente, quando imerso, representado por  $P_{ap}$ .

Neste trabalho foi utilizada água ultra-pura (mili-Q) como líquido de imersão, para determinar sua densidade em função da temperatura foi utilizado um densímetro Anton Paar, DMA 5000, com precisão de  $1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$  e a temperatura foi medida através de um termômetro de mercúrio. Para as medições dos pesos, foi utilizada uma balança analítica (modelo GH-202, AND) com precisão de 0,01mg.

Repetiu-se o procedimento de pesagem quatro vezes para cada amostra, tanto em ar quanto imerso, e então tirado a média para o resultado da densidade, com uma incerteza estimada de  $0,01 \text{ g/cm}^3$ .

### 3.6 - Espectroscopia de Lente Térmica.

Para obtenção do parâmetro de difusividade térmica foi utilizada a técnica de espectroscopia de lente térmica de feixe duplo (modo descasado), apresentada na figura 21.

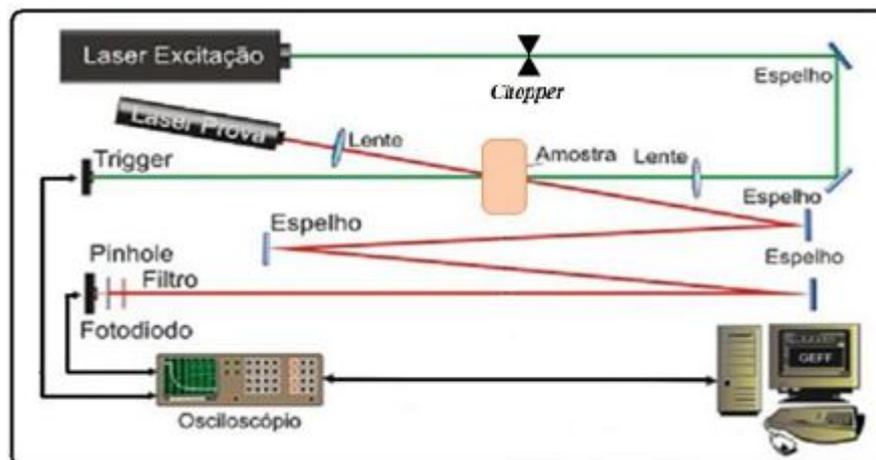


Figura 24: Representação do esquema de montagem para técnica de lente térmica de feixe duplo (modo descasado)<sup>[32]</sup>.

Nesta montagem, a amostra é posicionada na cintura de um laser de excitação de perfil gaussiano. Devido a essa excitação, ocorre a formação de um gradiente de temperatura que gera uma variação no índice de refração da amostra, causando efeito de lente para um segundo laser utilizado como feixe de prova, esse efeito de lente é detectado monitorando a intensidade do segundo laser. A figura 22 apresenta de forma

simplificada a formação de efeito de lente, onde as linhas pontilhadas representam a divergência ou a convergência do feixe de prova.

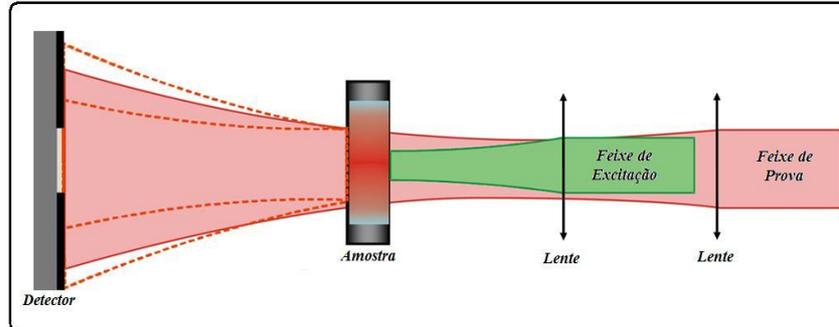


Figura 25: Representação do efeito de lente formado na amostra devido ao feixe de excitação. As linhas tracejadas representam a divergência ou a convergência do feixe de prova.

Inúmeros trabalhos realizados por membros do GEFf foram realizados visando desenvolver e testar modelos matemáticos para ajustar e extrair dados dessa técnica. Por isso, trabalhos utilizados aqui como referência devem ser verificados por quem busca um melhor detalhamento sobre a técnica e os modelos matemáticos referentes a esse tópico<sup>[33]</sup>.

No modelo de ajuste utilizado neste trabalho, a intensidade do feixe de prova no detector é descrito por:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2mV}{\left[ (1+2m)^2 + V^2 \right] \left( \frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (18)$$

na qual  $m$  e  $V$  são parâmetros geométricos da montagem e  $\theta$  e  $t_c$  são parâmetros obtidos a partir do ajuste<sup>[34,35]</sup>. O parâmetro  $t_c$  pode ser escrito como:

$$t_c = \frac{\varpi^2}{4D} \quad (19)$$

Assim, pode-se calcular a difusividade térmica  $D$  onde  $\varpi$  é o raio do feixe de excitação.

Utilizando os valores da densidade ( $\rho$ ) e do calor específico ( $c_p$ ), obtidos nas outras técnicas, é possível calcular o valor para condutividade térmica

$$K = D\rho c_p \quad (20)$$

Para esta técnica as amostras foram polidas opticamente com espessura final de aproximadamente 2mm. Um laser de argônio operando em 514nm foi utilizado como feixe de excitação e como feixe de prova um laser de He-Ne (632,8nm).

### 3.7 - Índice de Refração.

Para as medições de índice de refração foi utilizado o método de Brewster e sua montagem está representada na figura 23.

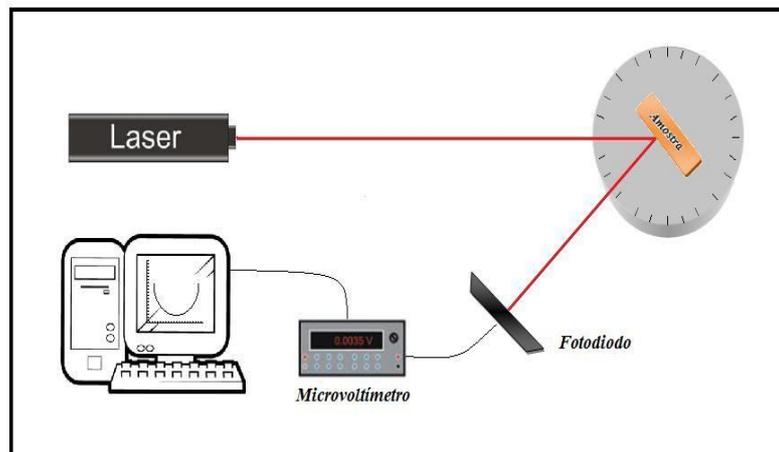


Figura 26: Montagem utilizada para determinação do índice de refração a partir do ângulo de Brewster.

A amostra é posicionada sobre uma plataforma de rotação com precisão de 0,1 grau, incidi-se sobre ela um laser (He-Ne,  $\lambda=632,8$  nm) polarizado perpendicularmente em relação ao plano de incidência e monitora-se a intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência, esse monitoramento foi feito utilizando-se um fotodiodo ligado a um microvôltemetro. Vale ressaltar a importância de um polimento adequado buscando uma melhor planicidade na superfície da amostra, para que não ocorra deslocamento no ponto de incidência do laser devido a curvaturas nessa superfície, minimizando assim possíveis erros nos resultados.

A figura 24 mostra um padrão de intensidade típico obtido pelo método de Brewster para amostra padrão de quartzo.

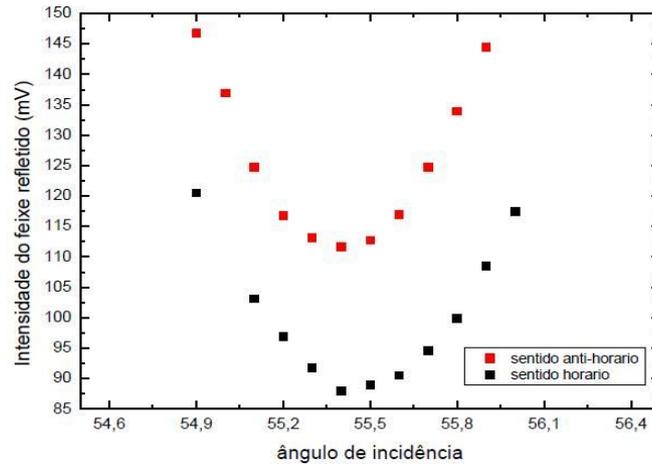


Figura 27: Comportamento típico para intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência.

Tomava-se o cuidado de sobrepôr as curvas e corrigir o ponto de mínimo de intensidade para que em ambos os sentidos de rotação o mínimo estivesse no mesmo ponto. Feito isso, calculava-se a derivada numérica de cada curva para encontrar o ângulo (ângulo de Brewster) no qual essa derivada se anula. Assim o índice de refração é calculado pela tangente deste ângulo, como mostrado na relação abaixo.

$$\tan(\theta_B) = n \quad (21)$$

### 3.8 - Coeficiente térmico do caminho óptico $(dS/dT)_{int}$ .

Para obter o coeficiente térmico do caminho óptico utilizamos a técnica de interferometria de múltiplas reflexões, onde a amostra analisada executa o papel de um interferômetro de Fabri-Perot mostrado na figura 25, isso exige que a amostra esteja polida opticamente com as faces paralelas.

Essa técnica vem sendo amplamente utilizada pelo GEF<sup>[32,36]</sup> e sua montagem é apresentada na figura 25. Vale a pena ressaltar que o  $dS/dT$  não é um parâmetro intrínseco do material analisado, ele depende da técnica pelo qual foi obtido (interferometria, lente térmica, etc), por isso utilizamos o sub índice *int*.

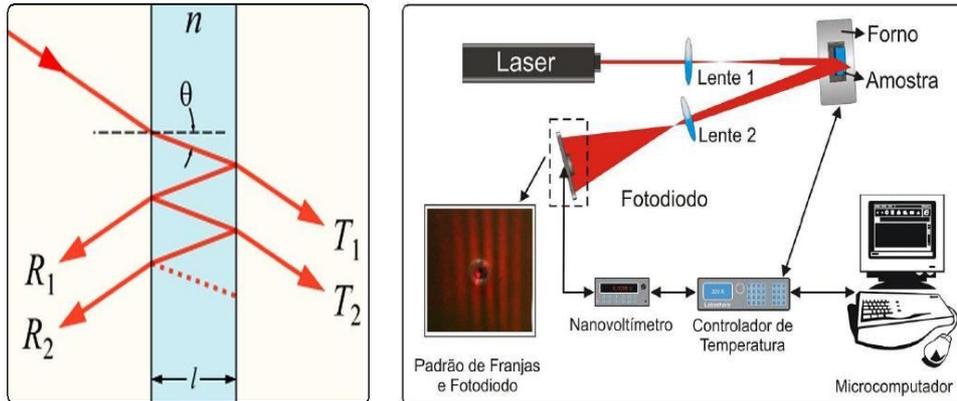


Figura 28: Lado esquerdo apresenta uma representação de um interferômetro Fabry-Perot. Lado direito representa a montagem para interferometria de múltiplas reflexões<sup>[32]</sup>.

Nessa técnica utilizamos um laser de He-Ne ( $\lambda=632,8$  nm e 3 mW de potência) como fonte de luz. O feixe do laser é expandido por uma lente convergente de foco 10 cm colocada a 15 cm do laser e 30 cm da amostra, a qual esta posicionada dentro de um forno resistivo. Alinha-se o laser para que o feixe incida com um ângulo de aproximadamente  $0,8^\circ$  com a reta normal à superfície, fazendo com que ocorra o fenômeno de interferência entre os feixes refletidos. Devido ao fato do fotodiodo, utilizado para detecção da intensidade luminosa do padrão de interferência, ter um diâmetro de aproximadamente 3 mm é necessário a utilização de uma segunda lente para expandir os feixes refletidos pela amostra, essa lente também é convergente e com foco curto ( $\sim 3$  cm), a qual é posicionada a aproximadamente 20 cm do fotodiodo. Com a expansão dos feixes refletidos, o padrão de interferência apresenta maiores espaçamentos entre as franjas fazendo com que a diferença entre os máximos e mínimos de intensidade sejam melhores definidos no fotodiodo.

O aquecimento do forno é controlado por um controlador de temperatura (Lakeshore mod-340) de modo a aumentar a temperatura em  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , entre a temperatura ambiente e  $180^\circ\text{C}$ , com o aquecimento da amostra ocorre, conseqüentemente, um deslocamento nas franjas de interferência que são detectadas pelo foto diodo e o sinal é captado por um microvoltímetro.

Para esta montagem, a diferença de caminho óptico entre os feixes é dada por

$$\Delta s = 2nL\cos(\theta') = m\lambda \quad (22)$$

na qual  $n$  é o índice de refração da amostra,  $L$  a espessura da amostra,  $\theta'$  o ângulo do feixe refratado com relação a reta normal a superfície e  $m$  o número de comprimento de onda equivalente a distancia  $\Delta s$ .

Como o ângulo de incidência é pequeno ( $\sim 0,8^\circ$ ), podemos considerar a aproximação:

$$\cos(\theta') \approx 1 \quad (23)$$

Assim temos

$$s = nL = \frac{\lambda}{2} m \quad (24)$$

com  $s = \Delta s / 2$ . Dividindo a equação (23) por  $L$  e derivando em função da temperatura, chegamos a:

$$\frac{ds}{dT} = n\alpha + \left( \frac{dn}{dT} \right) = \frac{\lambda}{2L} \left( \frac{dm}{dT} \right) \quad (25)$$

Na qual se considera as definições

$$\frac{ds}{dT} = \frac{1}{L} \left( \frac{ds}{dT} \right) \quad \alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{dL}{dT} \right) \quad (26)$$

sendo  $\alpha$  o coeficiente de expansão térmica linear.

A partir do interferograma obtido em um intervalo de temperatura ambiente até  $180^\circ\text{C}$ , pode-se determinar a posição dos máximos e mínimos de intensidade em função da temperatura, como mostrado na figura abaixo.

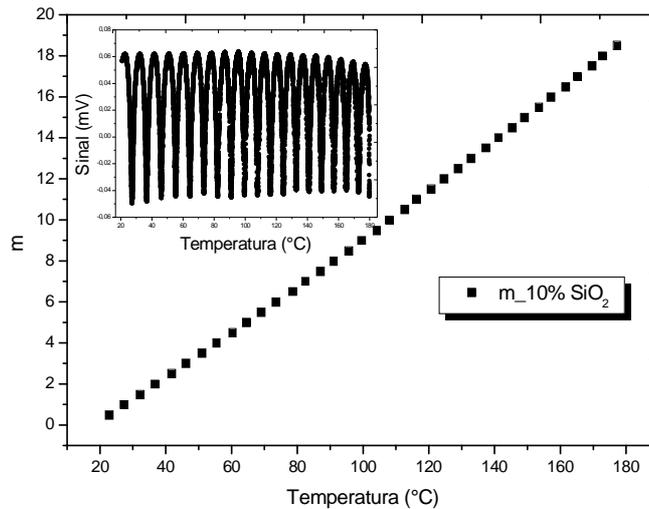


Figura 29: Posição dos máximos e mínimos ( $m$ ) em função da temperatura. Em detalhe um interferograma obtido pela técnica de interferometria de múltiplas reflexões.

Assim, conhecendo a posição ( $m$ ) dos máximos e mínimos obtêm-se  $dm/dT$  para a amostra e conseqüentemente chega-se aos valores de  $dS/dT$ . Tendo os valores de  $n$  e  $\alpha$  obtidos por outras técnicas pode-se calcular os valores do coeficiente térmico do índice de refração ( $dn/dT$ ).

### 3.9 - Dilatometria – Coeficiente de expansão térmica linear

Para obtenção do coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ), utilizou-se um equipamento comercial (NETZSCH DIL 402 PC - Horizontal pushrod dilatometer), apresentado na figura 27, no qual a amostra é posicionada dentro de um forno e é pressionada por uma haste (Pushrod), a figura 28 ilustra os componentes do equipamento.



Figura 30: Foto ilustrativa do equipamento comercial utilizado para técnicas de dilatometria (Netzsch Dil 402 PC - Horizontal pushrod dilatometer)<sup>[37]</sup>.

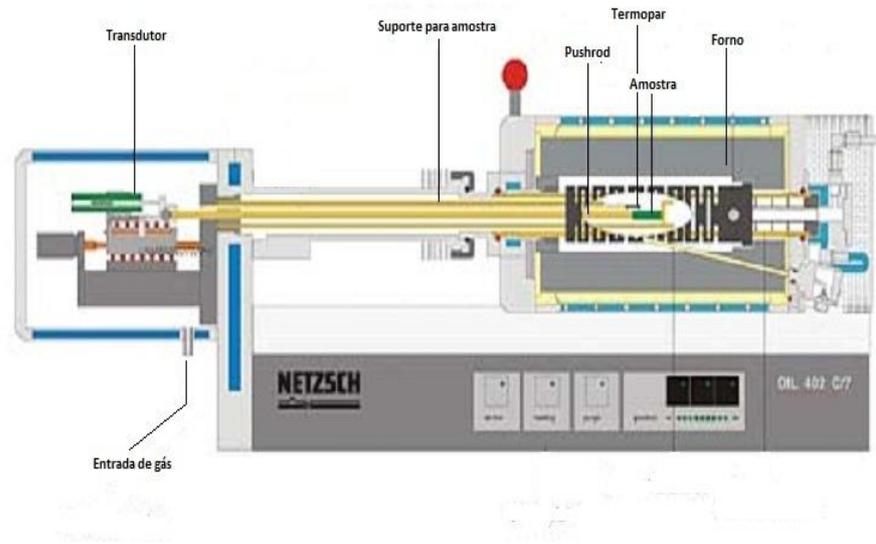


Figura 31: Ilustração da parte interna do equipamento (Netzsch Dil 402 PC - Horizontal Pushrod dilatometer)<sup>[37]</sup>.

Devido ao tamanho reduzido das amostras, cada uma foi cortada em formato de paralelepípedo com dimensões aproximadas de 6 mm x 3mm x 3mm. Através do software do fabricante (NETZSCH Dil 402 PC) foi programado um setup de aquecimento do forno, que vai da temperatura inicial (20°C) até a temperatura final (180°C) com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. Ao se aquecer o forno, por consequência também se aquece a amostra que expande empurrando a haste na direção contrária a força que esta exerce, e a temperatura da amostra é medida através de um termopar (tipo S). Um transdutor detecta essa variação de comprimento e envia um sinal para o microcomputador, onde o software do fabricante (*Netzsch Proteus – Thermal Analysis – Version 4.8.4*) fornece um gráfico da variação do comprimento em função da temperatura.

Foi feita uma linha de base utilizando sílica vítrea, pois este tem um coeficiente de expansão extremamente pequeno, comparado com a alumina, assim pode-se obter a variação de comprimento em função da temperatura, apenas do suporte de alumina. Com essa linha de base pode-se efetuar uma correção no gráfico da expansão medida com nossas amostras. A figura 29(a) apresenta um exemplo de gráfico fornecido pelo software do fabricante sem a correção da linha de base <sup>(2)</sup>, ou seja, variação do comprimento da amostra mais a variação do comprimento do suporte. Já a figura 29(b) apresenta o mesmo gráfico corrigido pela linha de base, no qual temos a variação do comprimento apenas da amostra.

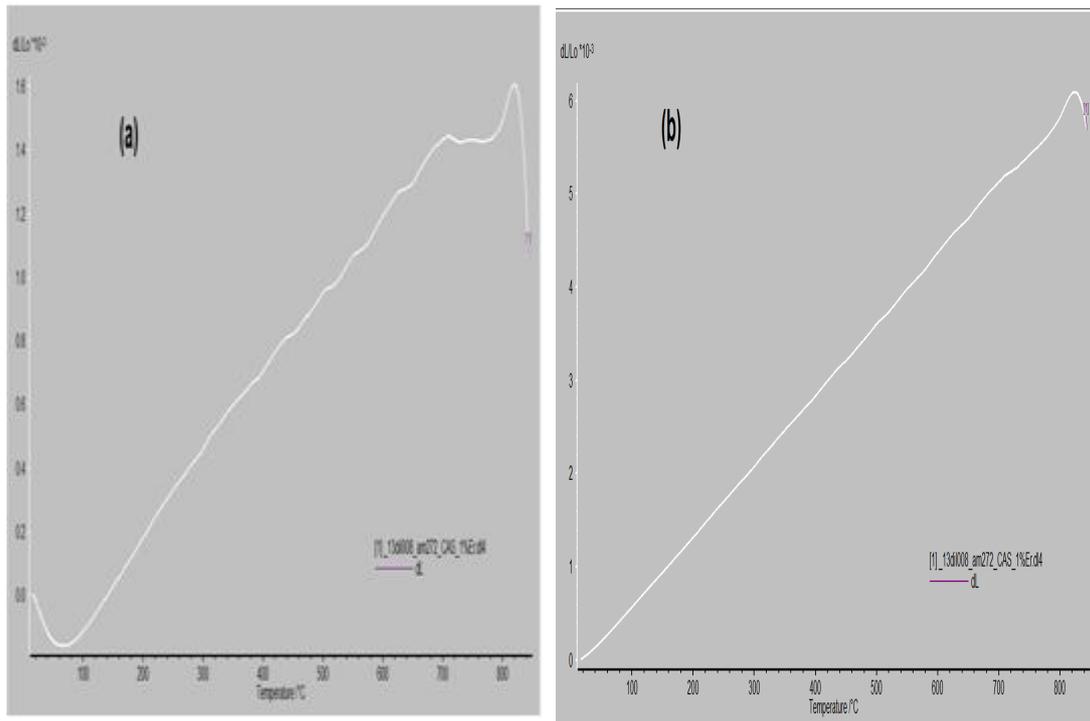


Figura 32: (a) Gráfico obtido através do software (Netzsch Proteus) sem correção de linha de base. (b) Mesmo gráfico agora corrigido pela linha de base<sup>[38]</sup>.

Por fim, o software do fabricante nos fornece, a partir da derivada do gráfico apresentado na figura 29(b), o valor do coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) das amostras analisadas.

### 3.10 – Luminescência

Neste experimento um laser é incidido sobre a amostra a qual absorve parte dessa energia incidente e reemite em forma de radiação. Isso ocorre devido ao fato de que, quando o material absorve certa quantidade de energia os elétrons de determinados átomos ou espécies são promovidos para níveis mais energéticos, após algum tempo esses elétrons decaem, direta ou indiretamente, para o estado inicial emitindo fótons. Devido à diferença entre os níveis de energia, temos a associação de um espectro de emissão característico à cada átomo ou espécie.

Os espectros de luminescência foram obtidos utilizando o arranjo experimental apresentado na figura 30.

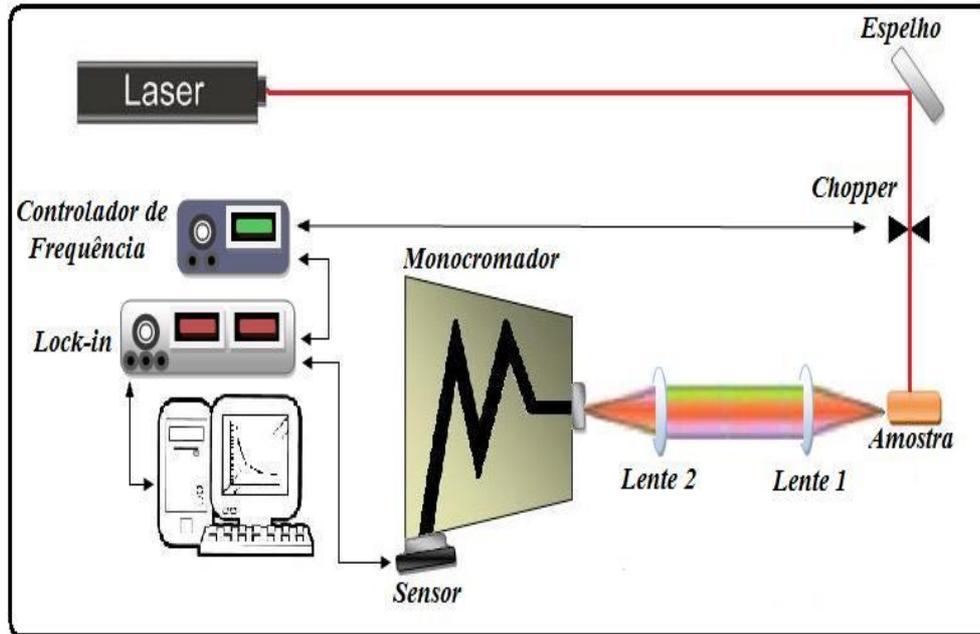


Figura 33: Arranjo experimental utilizado para a obtenção de espectros de luminescência.

As amostras foram cortadas e polidas igualmente de modo a terem aproximadamente 2 mm de espessura. Um laser de argônio operando em 350 nm a uma potência de 100 mW foi empregado como fonte de energia e para que este incidisse de forma pulsada sobre a amostra utilizou-se um chopper controlado por um controlador de frequência (freq = 19,4Hz). Essa incidência era feita sobre uma das faces da amostra e a detecção da radiação reemitida era feita lateralmente, como mostrado na figura 30. Vale ressaltar que, a fim de maximizar o sinal detectado utilizou-se um arranjo de lentes convergentes de foco ( $f_1 \sim 6 \text{ cm}$  e  $f_2 \sim 15 \text{ cm}$ ) responsável por colimar e focar o feixe dentro do monocromador.

Como detector, foi utilizado um sensor de silício conectado ao monocromador (Cornerstone 260, mod 74125) e a um amplificador de sinal. Por fim, tanto o amplificador quanto o controlador de frequência foram conectados a um amplificador "lock-in", responsável por sincronizar os dois sinais e enviá-los a um microcomputador de análise.

Foi executada a medição do espectro de emissão de uma lâmpada de tungstênio (Gooch & Housego – mod. 752-10 E, cujo o espectro emissão é fornecido pelo fabricante) a fim de obter uma curva de correção para essa montagem. Com isso todos os espectros das amostras analisadas foram corrigidos com essa curva.

### 3.11 - Absorção de raios-X próximo à borda (XANES).

Com a descoberta dos raios-X por Rontgen em 1895 inicia-se os experimentos de absorção de raios-X <sup>[39,40]</sup>, porém somente após a criação de laboratórios de radiação síncrotron possibilitou-se a utilização desses experimentos como técnica de caracterização. As principais características das fontes de radiação síncrotron são: Alta intensidade, radiação polarizada e largo espectro de energia<sup>[39,41]</sup>. Essas características são responsáveis pela obtenção de medidas de alta precisão comparadas com fontes de raios-X convencionais.

A técnica de absorção de raios-X pode ser dividida dependendo da região analisada do espectro, como mostrado na figura 31, onde está representado um espectro de absorção para o selênio.

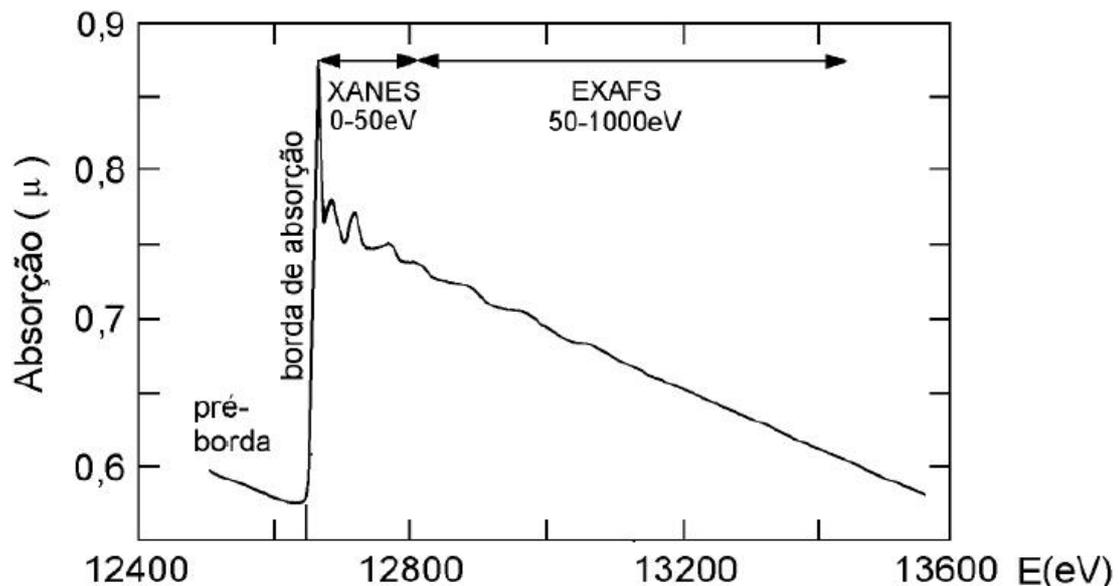


Figura 34: Espectro de absorção de raios-X para o selênio, onde são identificadas as regiões abrangidas por cada análise<sup>[42]</sup>.

Neste exemplo o espectro absorvido é dividido em três regiões. A primeira, denominada pré-borda, compreende um intervalo de energia abaixo da borda de absorção. A segunda é localizada no intervalo de energia de aproximadamente 50 eV a partir do fim da borda de absorção, esta é a região de absorção de raios-X próximo à borda (XANES - *X-Ray Absorption Near Edge Structure*). Por fim, a terceira região chamada região de EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure - Absorção de raios-X da Estrutura Fina Estendida*) abrange o intervalo de 800 eV (ou mais) além do fim da região de XANES.

Esses intervalos nos fornecem informações distintas. O Intervalo de XANES (que será utilizado nesse trabalho) fornece, por exemplo, a identificação de elementos químicos e seu estado eletrônico. A região de EXAFS fornece informações sobre a organização local em torno de um elemento, como por exemplo, estrutura e simetria local, a distância, a natureza e o número de vizinhos.

O sinal de absorção de raios-X pode ser coletado de dois modos principais: transmissão e fluorescência, no qual o primeiro é utilizado para medidas de amostras com concentrações maiores, enquanto o segundo para amostras diluídas ou extremamente finas. Uma ilustração simplificada da montagem experimental utilizado para os dois modos de medição está apresentada na figura 32.

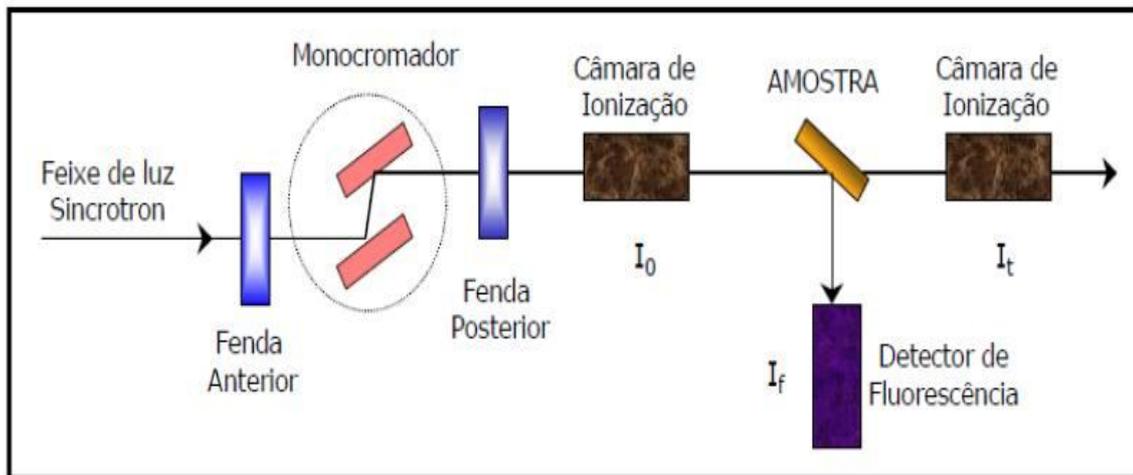


Figura 35: Representação ilustrativa para a montagem experimental utilizada para a medição de absorção de Raios-X.  $I_0$  é a intensidade incidente,  $I_f$  a intensidade refletida e  $I_t$  a intensidade transmitida<sup>[1]</sup>.

Neste trabalho as medidas de absorção de raios-X foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, localizado em Campinas-SP. As medidas analisadas neste trabalho foram realizadas em temperatura ambiente no modo de fluorescência enquanto as amostras referências e os padrões medidos no modo transmissão.

### 3.12 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

A técnica de RPE é referente a análise da interação entre radiação eletromagnética e momento magnético de elétrons. Pensando no exemplo de um elétron livre se tem que, quando aplicado um campo magnético externo  $B$ , a interação

deste com o momento magnético eletrônico (efeito Zeeman) gera um desdobramento no nível de energia do elétron, cuja separação depende da intensidade do campo aplicado.

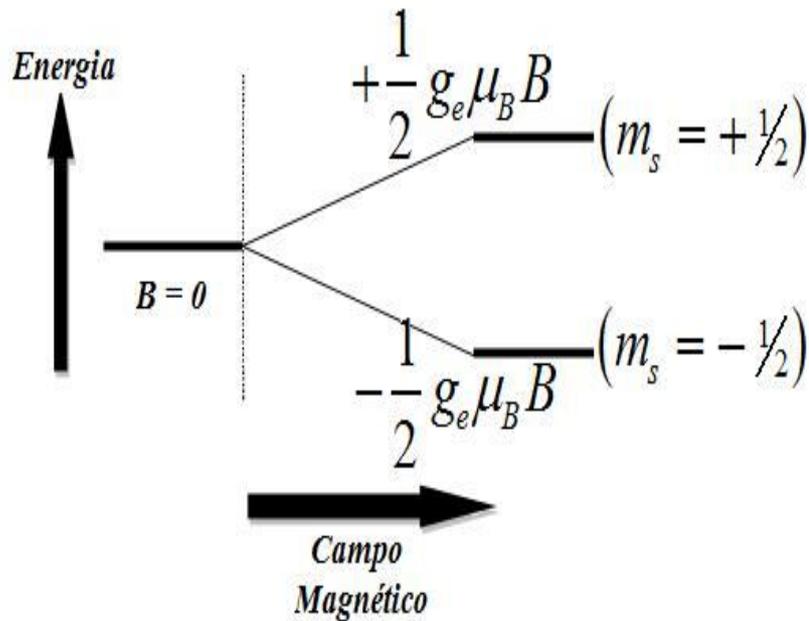


Figura 36: Efeito Zeeman para um elétron livre sob a interação de um campo magnético  $B$ .

Porém para casos que não o do elétron livre, outros tipos de interações também são responsáveis pelo surgimento desse desdobramento energético, como por exemplo, a interação entre elétron e campo cristalino (estrutura fina), interação entre elétron e o núcleo do átomo ao qual pertence (estrutura hiperfina) e a interação do elétron com os núcleos de átomos vizinhos (estrutura superhiperfina).

Assim, pode-se utilizar a técnica de RPE para investigação de propriedades estruturais da rede.

A figura 34 mostra um esquema simplificado de espectrômetro de RPE.

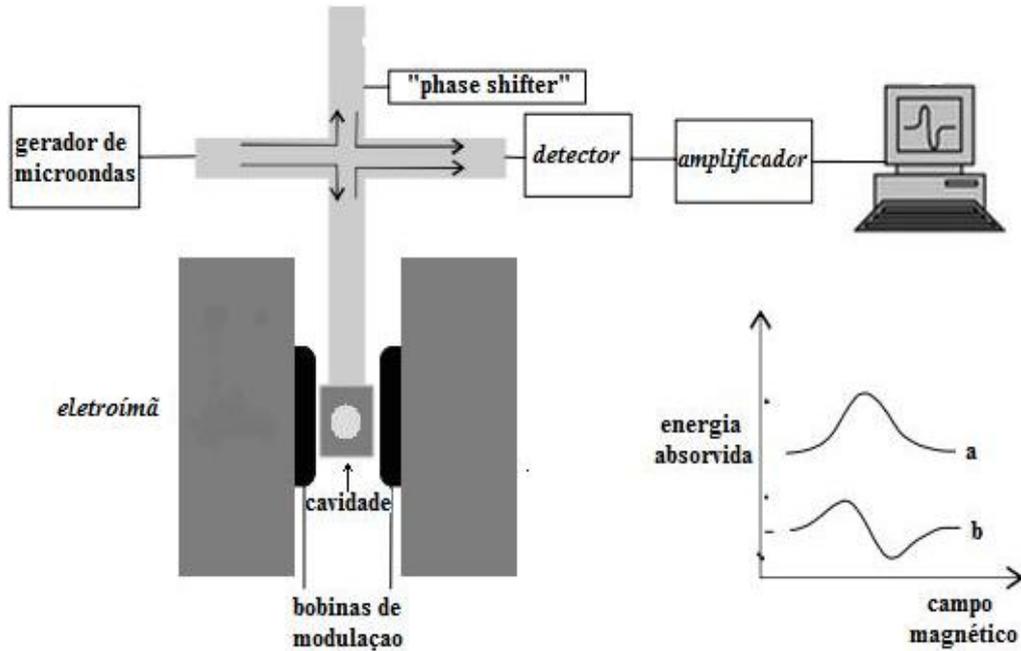


Figura 37: Ilustração da montagem utilizada para obtenção de espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Microondas são conduzidas por guias de onda até a cavidade ressonante, onde é posicionada a amostra. Parte dessas microondas é refletida e conduzida até um detector. Um eletroímã aplica um campo magnético externo e este é variado até atingir a condição de ressonância. Quando essa condição é obtida o sinal detectado diminui devido à absorção de parte das microondas pela amostra, gerando uma curva de absorção representada pela curva (a) em detalhe na figura 34. Acoplado às paredes da cavidade ressonante existe um conjunto de bobinas responsável por modular o campo externo aplicado. Este campo oscilante gera uma modulação na curva de absorção, este sinal é amplificado por um "lock-in" que fornece uma ddp proporcional à derivada da absorção, representado pela curva (b).

As medidas de RPE apresentadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética do *Grupo de Metais e Ligas* no Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP-SP, em um espectrômetro operando em banda-X (9,52 GHz) com potência de micro-onda de 5 mW, campo magnético modulado na frequência de 100 kHz e amplitude de modulação de 10 G. As amostras foram trituradas em almofariz de ágata, o pó foi introduzido em um tubo de sílica vítrea e este posicionado no centro da cavidade ressonante.

## 4 - Resultados e Discussão

### 4.1 - Caracterização Estrutural.

A primeira etapa de caracterização das amostras estudadas neste trabalho é verificar a fase formada nas amostras com concentração crítica de sílica que sofreram vitrificação (CAS.10, CAS.15 E CAS.20). Por isso nessa etapa foram realizadas análises de espectroscopia Raman e análises térmicas por DTA.

#### 4.1.1 – Espectroscopia Raman.

Optou-se pela espectroscopia Raman, pois, esta técnica possibilita obter informações de composição e estruturais da amostra analisada, essa técnica tem um papel análogo a utilização da difratometria de Raios-X para materiais cristalinos.

As bandas apresentadas nos espectro Raman dos vidros CAS podem ser associadas aos tipos de ligações e ao número de oxigênios ligados por tetraedro na matriz. Com, isso a notação  $Q^n$ , onde  $n$  é o número de oxigênios ligados por tetraedros, é comumente usada para distinguir as diferentes espécies de tetraedros existentes no material<sup>[45,17]</sup>.

Como mencionado na seção (2.1) esta técnica foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa foram obtidos espectros de um ponto nas amostras e analisou-se seu comportamento segundo a quantidade sílica, na segunda etapa foi realizado o mapeamento das amostras com concentrações de sílica na região “crítica” através de uma aquisição de espectros em diferentes pontos das amostras, verificando-se assim a homogeneidade da fase formada.

Os espectros obtidos durante a primeira etapa foram normalizados e estão apresentados na figura 38, onde se pode observar a formação de bandas alargadas, fato característico para estruturas vítreas, já que a linhas de espalhamento Raman para cristais são mais estreitas e bem definidas. Isso comprova a vitrificação das amostras.

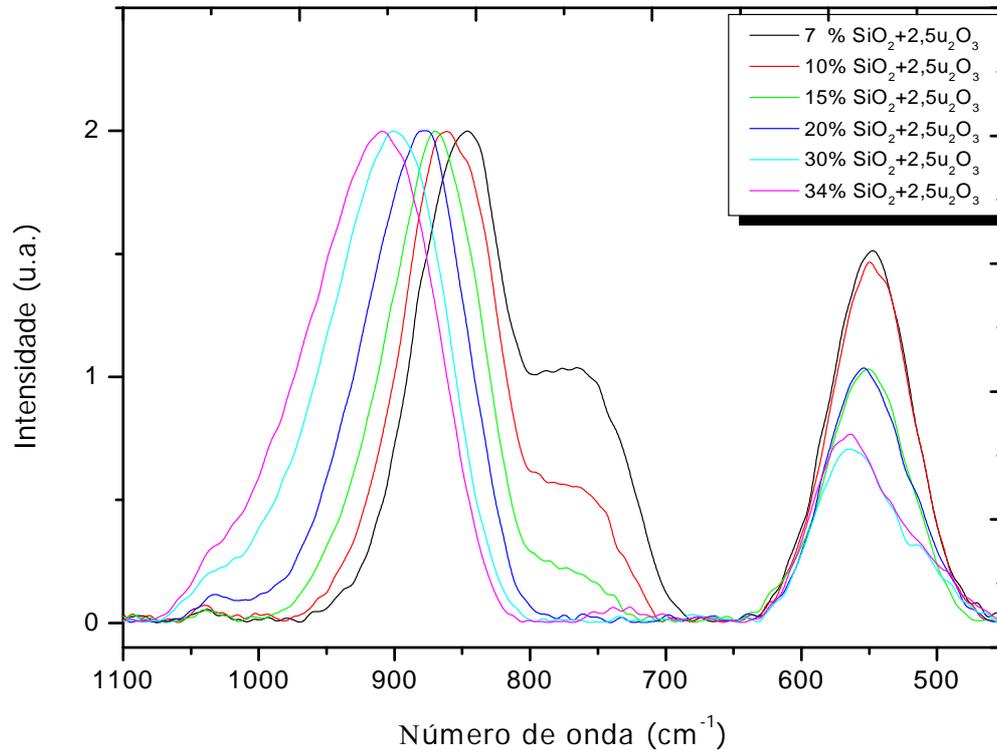


Figura 38: Espectros Raman normalizados em função do número de onda.

O pico em torno de  $550\text{ cm}^{-1}$  pode ser associado às ligações  $Al-O-Al$ <sup>[17,46,47]</sup>. Já picos na região do espectro de  $700$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$  são característicos das vibrações entre as espécies contendo oxigênios não ligados (NBO), mais especificamente, o pico em torno de  $770\text{ cm}^{-1}$  associado às vibrações  $Al-O$  nos tetraedros  $[AlO_4]$  de espécies  $Q^2$  e  $Q^3$ <sup>[17,48,49]</sup>, esse pico é mais evidente nas amostras com baixa concentração de sílica, o que está de acordo com os resultados apresentados pela Dra. A. Novatski em sua tese<sup>[17]</sup>. Também é comum encontrar em outros trabalhos a associação dos picos em torno de  $850$ ,  $900$ ,  $950$ ,  $1100$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  com as vibrações das ligações nos tetraedros de  $Si-O$  de espécies  $Q^0$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$  e  $Q^4$ , respectivamente<sup>[47]</sup>.

Nota-se que há um deslocamento para mais altas frequências, dos picos referentes às vibrações dos tetraedros  $Si-O$  e que os picos referentes à ligação  $Al-O$  não são verificados para amostras com mais alta concentração de sílica.

Na figura 39 é apresentado o comportamento dos picos, identificados nos espectro, em função da quantidade de sílica na matriz.

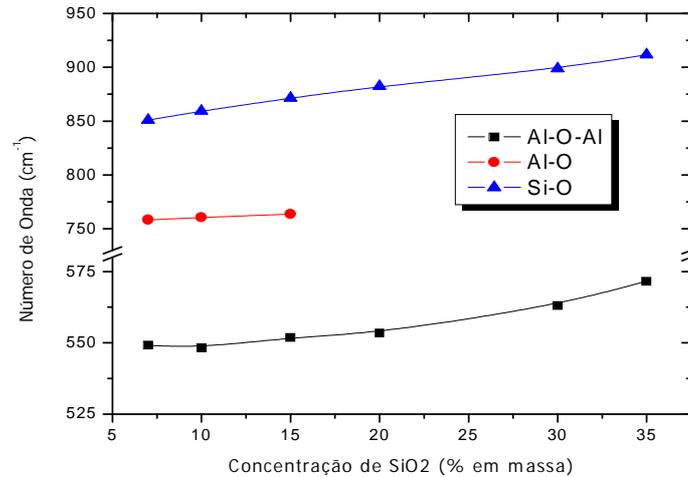


Figura 39: Comportamento dos picos característicos as vibrações das ligações Al-O-Al, Al-O e Si-O, em função da quantidade de SiO<sub>2</sub>.

Estes comportamentos, também estão de acordo com os resultados apresentados pela Dra. A. Novatski. Em seu trabalho ela atribui o deslocamento dos picos referentes às vibrações Si-O ao número de Al vizinhos conectados aos tetraedros de [SiO<sub>4</sub>] e a uma superposição de bandas discretas devido às unidade de Si[OAl]<sub>x</sub>, onde x é o numero de tetraedros de Al vizinhos aos tetraedros de Si. Isso devido ao decréscimo de NBO/Tetraedro o que resulta em uma rede vítrea mais polimerizada<sup>[17]</sup>.

Para este trabalho o resultado mais importante é que os espectros de espalhamento Raman das amostras com concentração nominal de 10, 15 e 20% de SiO<sub>2</sub> (em massa) apresentaram os picos característicos à cada tipo de ligação, intermediários aos picos dos espectros das amostras do primeiro grupo (sintetizados diretamente a partir dos óxidos), o que corrobora que a fase formada nestas amostras é uma fase intermediaria a fase das amostras do primeiro grupo e não uma mistura de duas fases referentes a amostra LSCAS e a CAS.34.

Porém, para podermos afirmar que ocorreu a formação de uma única fase, é necessária uma análise da uniformidade da fase formada em regiões consideravelmente grandes dessas amostras, para isso foi efetuada a segunda etapa na qual se realizou uma varredura em cada uma delas. Para a amostra CAS.10 realizamos o mapeamento – seguindo a descrição da seção (2.1) – na região demarcada pelos pontos vermelhos (figura 40).

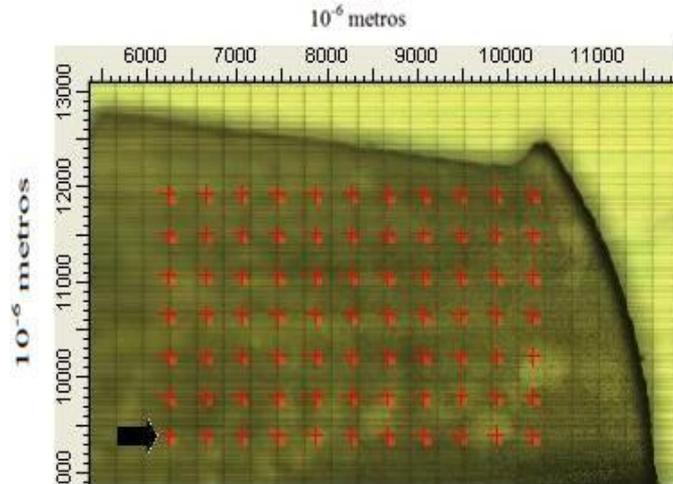


Figura 40: Foto da amostra CAS.10, obtida através do microscópio Raman, onde é identificada a região de mapeamento. Cada ponto indica a posição de onde é extraído um espectro Raman, começando no ponto indicado pela seta. A escala desta foto é de micrometros.

Foram realizados espectros em 77 pontos, tendo como ponto inicial o ponto indicado pela seta. Utilizando o software do equipamento (OPUS Spectroscopy Software - Bruker) foi gerado um gráfico 3D onde no plano da folha é apresentado o espectro do primeiro ponto e no eixo para dentro do plano são apresentados os espectros dos pontos consecutivos, todos normalizados, seguindo a ordem de captura descrita na seção (2.1). O gráfico gerado com os espectros obtidos para a amostra CAS.10 está apresentado na figura abaixo.

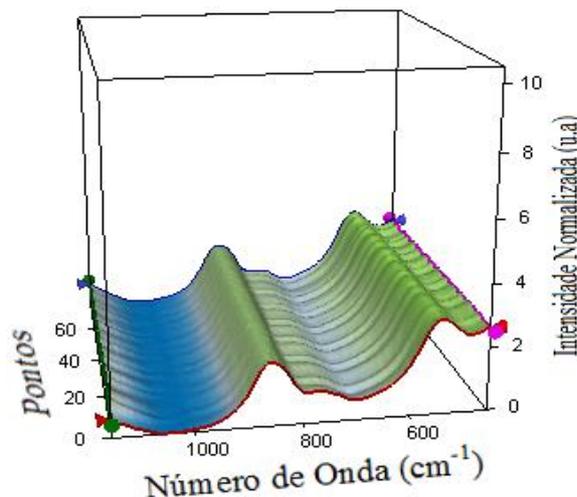


Figura 41: Gráfico 3-D montado através da ordenação consecutiva dos espectros obtidos para cada ponto do mapeamento.

Comparando a figura 41 com os espectros obtidos na primeira etapa, verificamos a existência dos mesmos picos característicos (primeiro pico por volta de 850cm<sup>-1</sup>, segundo pico próximo de 770cm<sup>-1</sup> e o terceiro em torno de 550cm<sup>-1</sup>). Com o

auxílio do gráfico 3-D é possível verificar que não ocorre o surgimento de picos em números de onda diferentes dos obtidos para essa amostra na primeira etapa. Observa-se também que as bandas características, apresentadas pelo espectro do primeiro ponto, não sofre deslocamento para outros números de onda nos demais pontos mensurados.

Tendo em vista que a região mapeada tem uma dimensão considerável, com o resultado apresentado no gráfico 3-D, podemos acreditar que a amostra CAS.10 tem boa homogeneidade na fase formada por toda sua dimensão.

Para as amostras CAS.15 e CAS.20 temos que, na montagem 3-D dos espectros em função dos respectivos pontos, também ocorre o surgimento de picos característicos nos mesmos números de onda comparados com os espectros obtidos na primeira etapa e que, estes não se deslocam para outros números de onda em diferentes pontos, análogo ao comportamento observado para a amostra CAS.10, novamente vale lembrar que os espectros estão normalizados.

Porém, nestas duas amostras, surgem picos característicos de cristalitos (picos estreitos, bem definidos e mais intensos) para alguns pontos da varredura, como se pode observar na figura 42, onde os gráficos (a) e (b) são das amostras CAS.15 e CAS.20, respectivamente, e as setas indicam os picos de cristalitos.

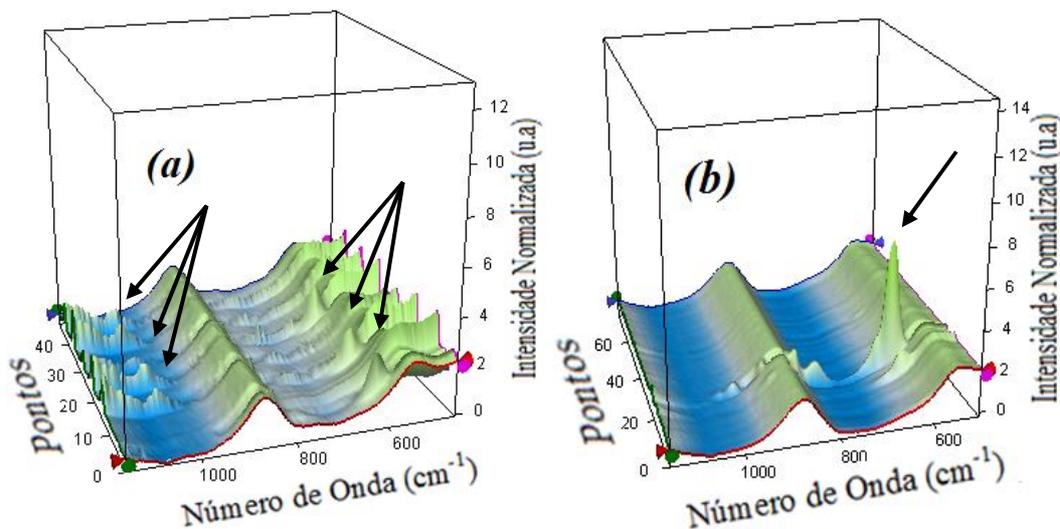


Figura 42: Gráficos 3-D montados a partir da ordenação dos espectros obtidos para cada ponto da varredura. (a) amostra CAS.15; (b) amostra CAS.20. As setas indicam a localização (nestes gráficos) dos picos referentes ao cristalito.

Deve ficar claro para o leitor que, este gráfico 3-D é montado simplesmente a partir de uma superfície formada pela ordenação sequencial dos pontos medidos. Para

proporcionar uma melhor percepção da quantidade e da localização destes cristalitos, foram montados mapas de nível levando em consideração a área dos picos dos cristalitos. Abaixo são apresentados os mapeamentos ao lado da foto da região mapeada das respectivas amostras.

**Amostra CAS.15:**

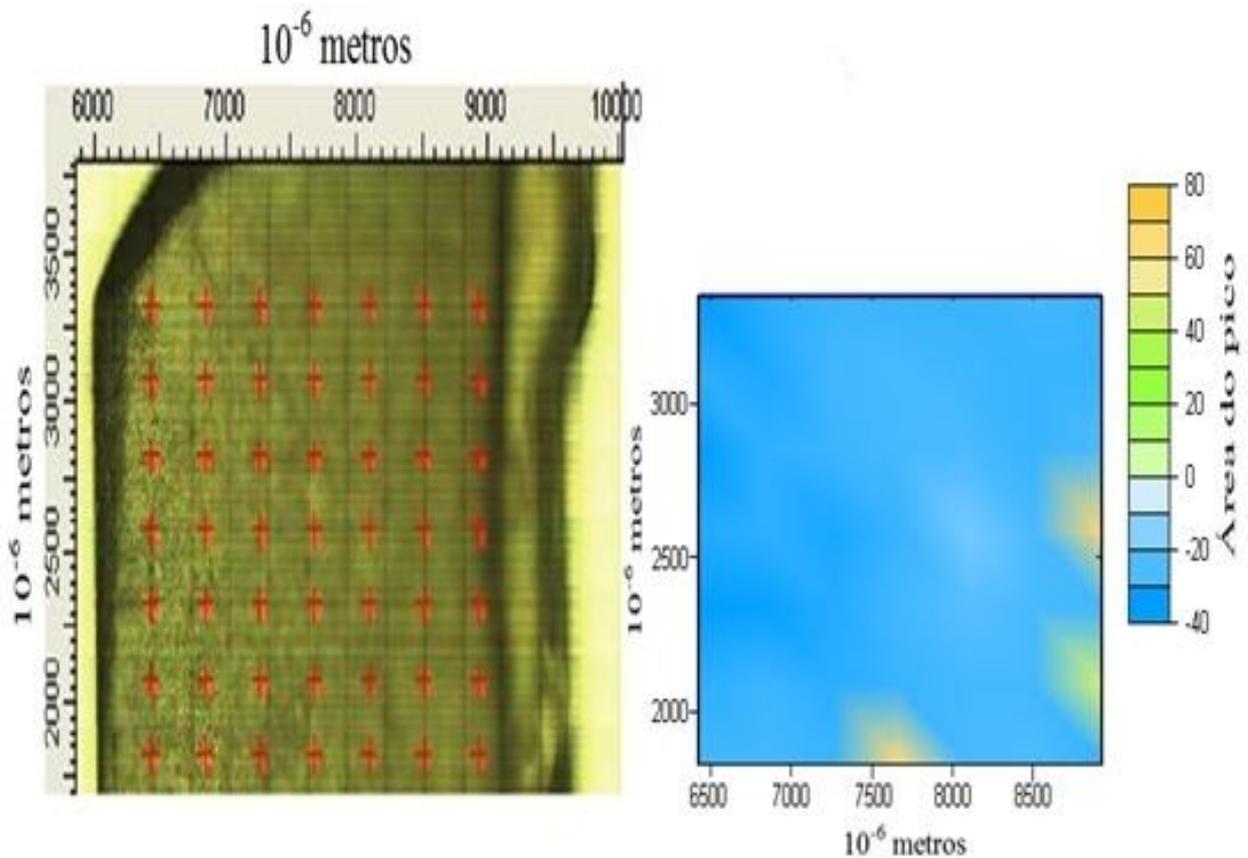


Figura 43: Ao lado esquerdo é apresentada a foto da amostra CAS.15 onde os pontos vermelhos indicam a região mapeada. Do lado direito é apresentado o mapeamento em função da intensidade dos picos obtidos.

Na imagem acima é apresentada do lado direito o mapeamento da área analisada e do lado esquerdo, os pontos vermelhos na imagem indicam a região mapeada. A escala de cor representa a diferença de intensidade dos picos nos espectros, indo da menor intensidade (azul mais escuro) para a maior (amarelo mais escuro).

A partir do mapeamento é possível a identificação dos pontos nos quais os espectros Raman apresentam picos de maior intensidade, caracterizando a existência de um cristalito nestes pontos. Depois de identificados, tiramos os espectros obtidos

em um ponto com cristalito e comparamos com o espectro de outro ponto qualquer (sem cristalito). Mostrado em detalhe na figura abaixo.

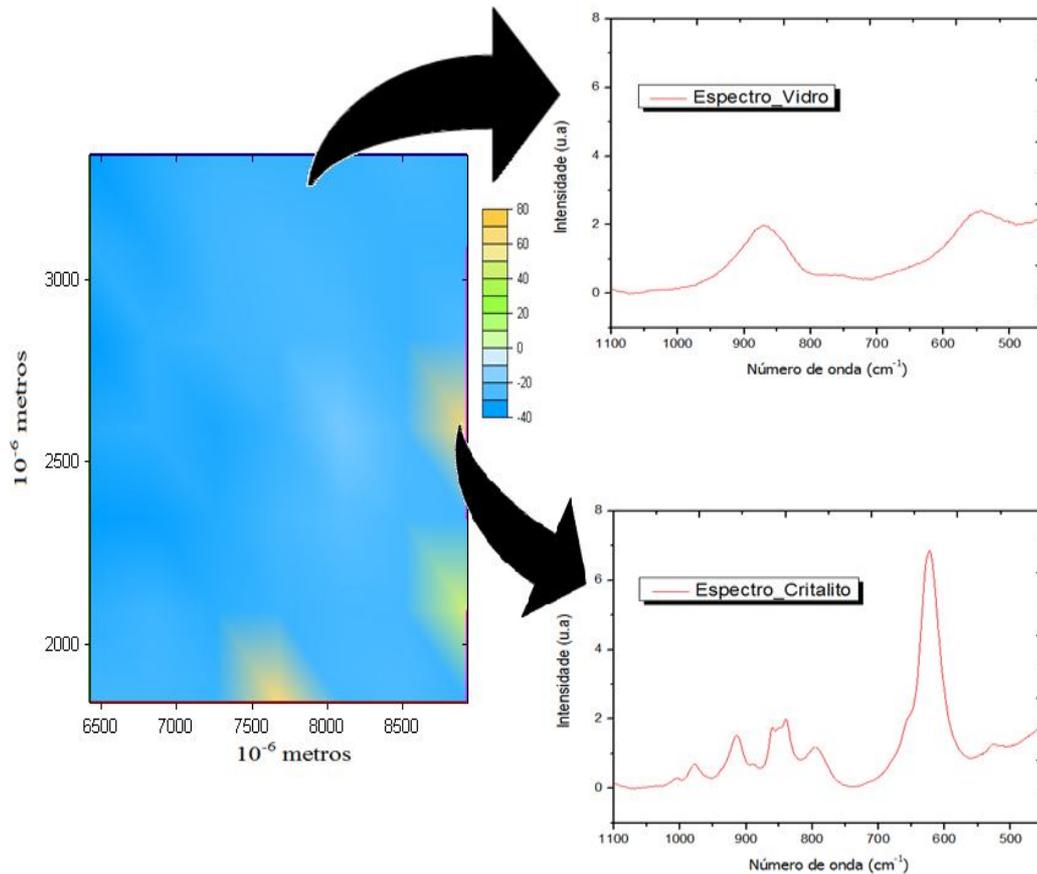


Figura 44: Mapeamento segundo a intensidade dos picos dos espectros Raman da amostra CAS.15. Em destaque os espectros referentes a região com presença de cristalito e a região sem cristalito.

Verifica-se que na região em azul do mapeamento, o espectro obtido é exatamente o espectro característico das nossas amostras, obtidos na primeira etapa. Já os espectros da região mais amarelada apresentam características de um cristalito (picos muito mais bem definidos).

O mesmo procedimento foi realizado para a amostra CAS.20. e seus resultados são apresentados a seguir

#### Amostra CAS.20:

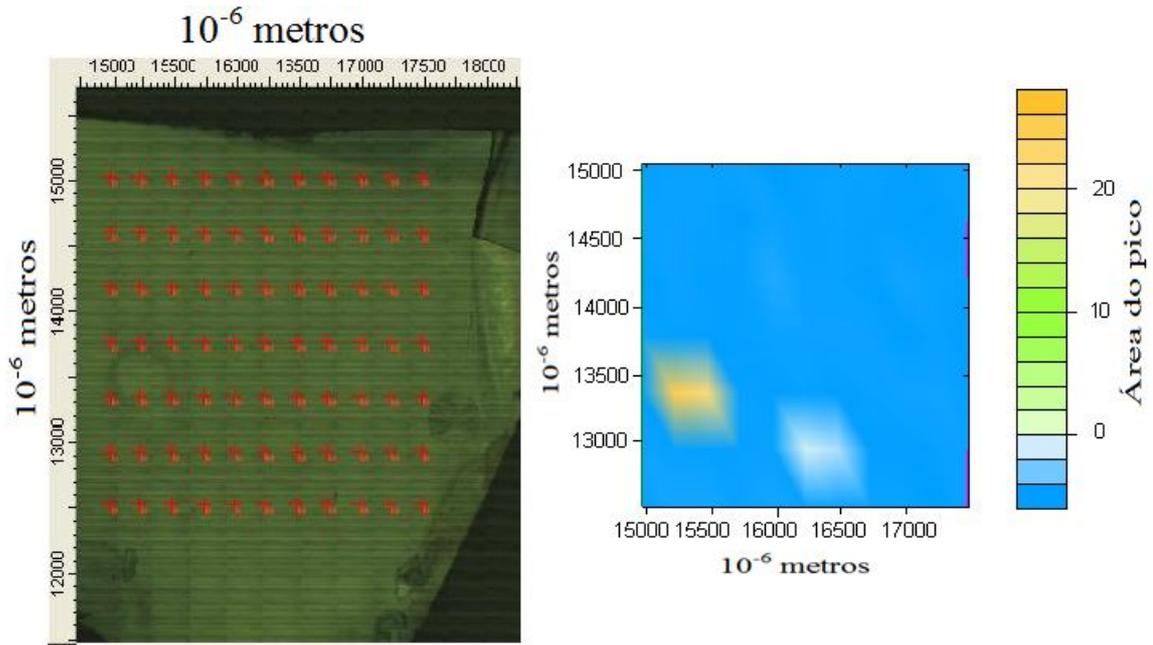


Figura 45: Ao lado esquerdo é apresentada a foto da amostra CAS.20 onde os pontos vermelhos indicam a região mapeada. Do lado direito é apresentado o mapeamento em função da intensidade dos picos obtidos.

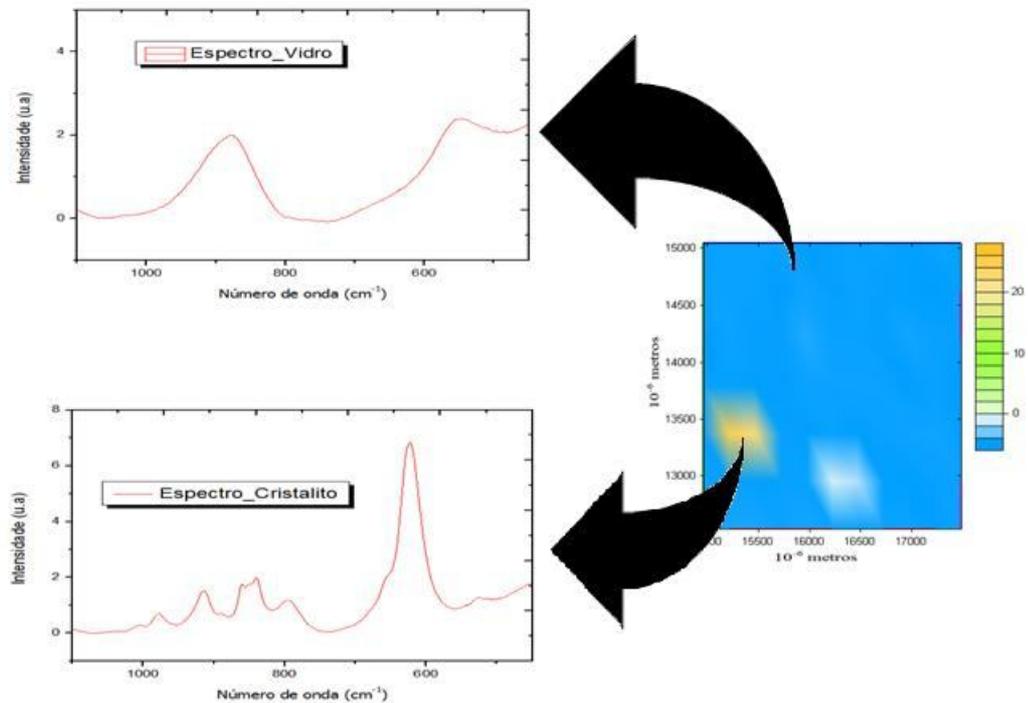


Figura 46: Mapeamento segundo a intensidade dos picos dos espectros Raman da amostra CAS.20. Em destaque os espectros referentes a região com presença de cristalito e a região sem cristalito.

Novamente verifica-se que, na região em azul do mapeamento (figura 46) o espectro é característico das nossas amostras que apresentam fase vítrea, enquanto

os da região mais amarelada são característicos de um cristalito (picos muito mais bem definidos).

Dessa forma fica claro que, na maior parte da região mapeada tanto na amostra CAS.15 quanto na CAS.20 há uma homogeneidade nas fases vítreas formadas. Assim, pode-se afirmar que nas amostras ditas “críticas” foram formadas apenas uma fase vítrea e intermediária as fases das amostras precursoras, LSCAS e da CAS.30.

#### 4.1.2 - Análise Térmica Diferencial (DTA)

Outra forma de identificar e certificar a fase formada nas amostras ditas “críticas” – por isso esta técnica está apresentada na seção de caracterização estrutural - é a análise térmica diferencial (DTA) através das temperaturas de transição vítrea  $T_g$  e a temperatura de cristalização  $T_x$ . A figura 47 apresenta as curvas de DTA obtidas para cada amostra.

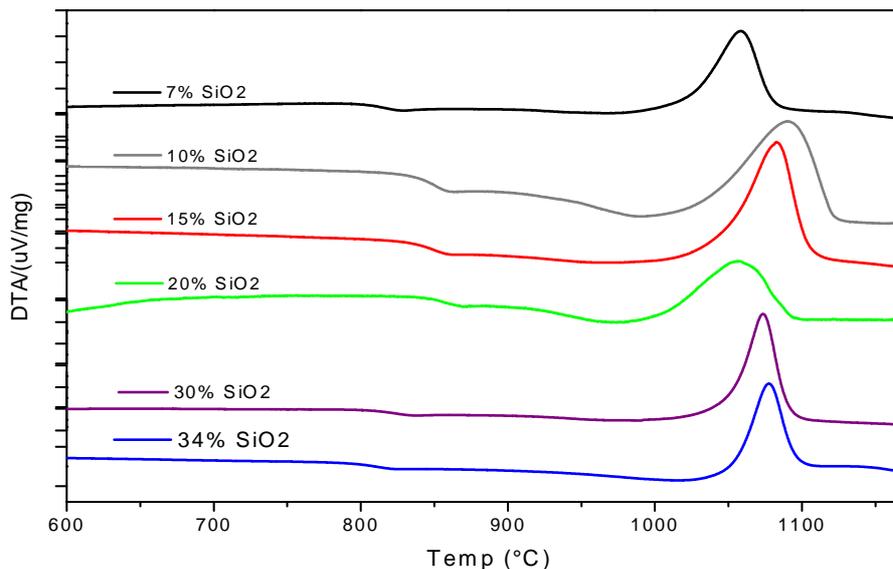


Figura 47: Curvas de análise térmica diferencial.

Pode-se perceber que há a formação de apenas um pico de cristalização, entre 1050 e 1100 °C, para cada uma das amostras, o que indica a formação de apenas uma fase estrutural, e que para as amostras com concentração de 10, 15 e 20% em massa de SiO<sub>2</sub>, a existência de um único pico de cristalização possibilita afirmar que não há mistura de duas fases (referentes a LSCAS e CAS.34) que provavelmente acarretaria na presença de dois picos de cristalização na curva de DTA.

Na figura 48 são apresentados os comportamentos do  $T_g$  em função da concentração de sílica e em detalhe o comportamento do  $T_x$  e do  $T_p$ . Pode-se reparar que o  $T_g$  apresenta um máximo para amostras com aproximadamente 20% de  $\text{SiO}_2$ , que é um comportamento já conhecido e reportado em outros trabalhos<sup>[8,50,51]</sup>.

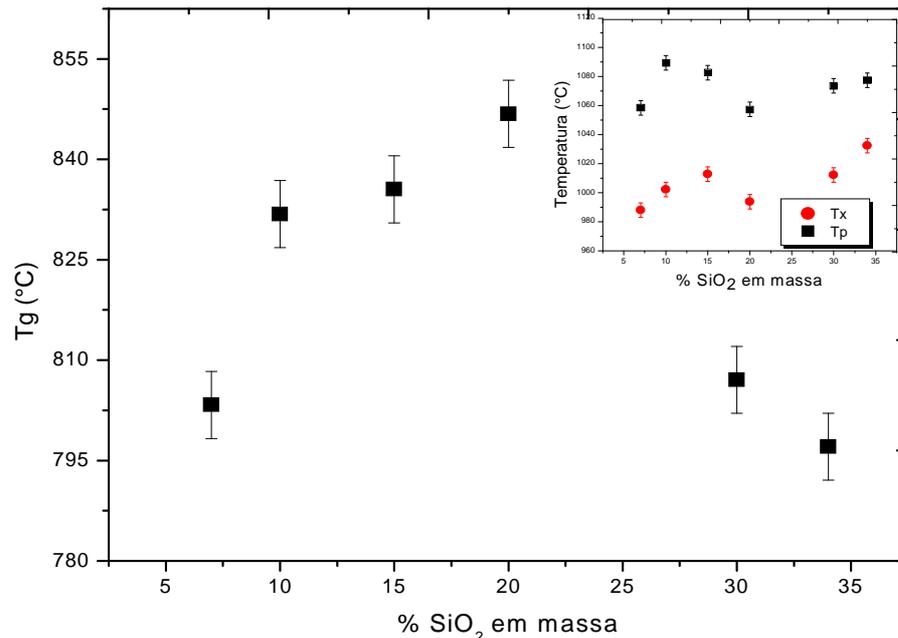


Figura 48: Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em função da quantidade de sílica. Em detalhe o comportamento de  $T_x$  e  $T_p$  também em função da quantidade de sílica.

Na tabela 4 estão apresentados todos os resultados obtidos pela análise térmica, onde podemos verificar que os valores obtidos para  $T_x - T_g$  estão entre 170 e 240°C, valores estes muito maiores do que o apresentado pela sílica vítrea ( $\sim 95^\circ\text{C}$ )<sup>[52]</sup>, o que representa uma melhor estabilidade vítrea obtida em nossas amostras.

Observa-se também que a amostra CAS\_20 apresenta o menor valor de  $T_x - T_g$ , refletindo a menor estabilidade vítrea para esta concentração de sílica, o que pode ser responsável pela presença dos cristaltos observados nas medidas de espalhamento Raman. Este fato indica que para melhorarmos a qualidade óptica desta amostra, provavelmente será necessário aumentar a taxa de resfriamento durante o processo de choque térmico.

Tabela 5: Tabela dos valores de  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_p$  e  $T_x-T_g$  para cada uma das amostras.

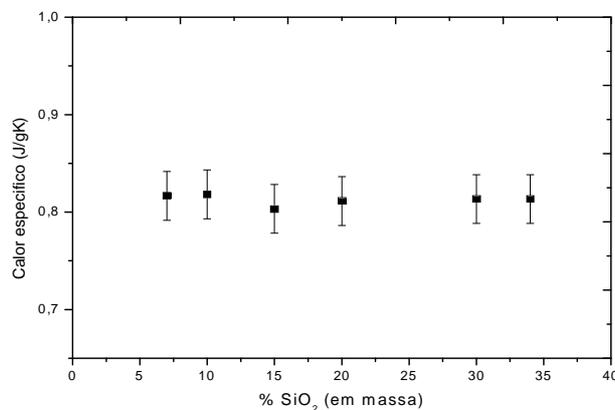
Amostras	$T_g(^{\circ}\text{C})$ ( $\pm 5$ )	$T_x(^{\circ}\text{C})$ ( $\pm 5$ )	$T_x-T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$ ( $\pm 5$ )
LSCAS	803	988	185	1058
CAS.10	832	1002	170	1089
CAS.15	836	1013	177	1083
CAS.20	847	994	147	1057
CAS.30	807	1012	205	1074
CAS.34	797	1032	235	1078

## 4.2 - Caracterização Térmica, Óptica e Termo-óptica.

Depois de verificado as fases formadas nas amostras ditas “críticas”, iniciou-se a etapa de caracterização das matrizes vítreas.

### 4.2.1 - Calor específico ( $c_p$ ), Densidade ( $\rho$ ) e condutividade térmica ( $K$ ).

Foi reportado, em outros trabalhos de integrantes do grupo GEF<sup>[32,36,38]</sup> que os valores de calor específico ( $c_p$ ) não apresentam variações significativas em relação ao aumento de sílica, quantidade ou tipo de dopantes presentes nestas matrizes. Este resultado também foi verificado nas amostras estudadas neste trabalho e são mostrados na figura 49.

Figura 49: Calor específico em função da quantidade de SiO<sub>2</sub>.

A partir da técnica de espectroscopia de lente térmica foram obtidos os valores de difusividade térmica ( $D$ ), os quais não mostraram variação significativa - dentro dos

erros experimentais – em relação ao aumento de sílica apresentando um valor médio por volta de  $4,5 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ .

Foram obtidos pelo método de Arquimedes os valores para densidade, estes estão apresentados na figura a seguir.

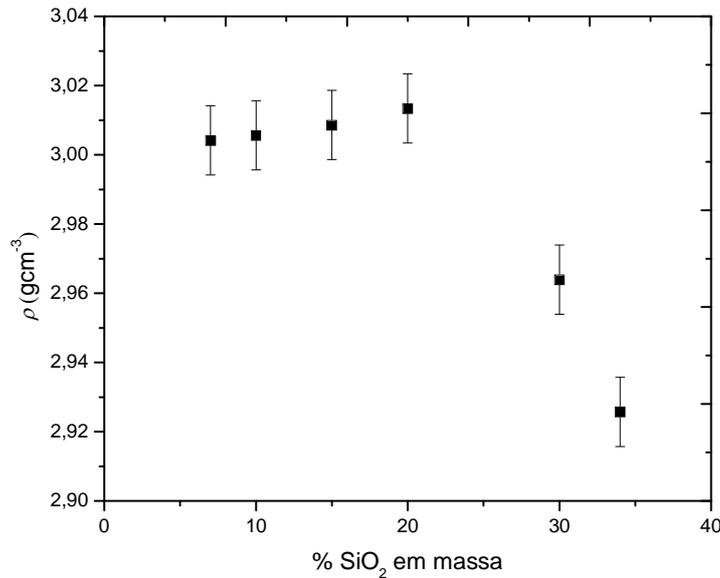


Figura 50: Valores de densidade obtidos a partir do método de Arquimedes.

Pode-se observar uma redução nos valores da densidade em função do aumento da concentração de sílica. Este comportamento era esperado, conforme reportado por A. M. Farias e J. R. M. Viana em suas respectivas dissertações<sup>[1,32]</sup>. Em seu trabalho, A. M. Farias associa este comportamento ao fato de que: como a adição de SiO<sub>2</sub> é feita de modo a manter a razão Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO constante no sistema ternário e que, como a substituição dos componentes é feita em porcentagem de massa, considerando a diferença na massa molar destes óxidos deve ocorrer um aumento no número de átomos, ocupando conseqüentemente um volume maior, causando assim a redução nos valores de densidade.

Porém, se este fator fosse o único responsável pela variação nos valores de densidade, seria esperado que essa variação apresenta-se um comportamento linear. Como o resultado obtido não apresenta tal comportamento pode-se supor que exista uma competição entre o fator devido à diferença de massa molar dos componentes e outro fator que pode ser associado ao aumento no número de vacâncias (“defeitos”) na rede. Esses defeitos estão relacionados ao número de oxigênio não ligado, o qual aumenta em amostras com mais baixa concentração de SiO<sub>2</sub><sup>[1,17,32,36]</sup>.

Tendo em mãos os valores de densidade ( $\rho$ ), calor específico ( $c_p$ ) e difusividade térmica ( $D$ ) é possível calcular os valores de condutividade térmica ( $K$ ) a partir da relação:

$$K = \rho c_p D \quad (27)$$

Os valores calculados estão apresentados na figura 51. Para uma melhor comparação, também estão apresentados (pontos em vermelho) os valores de condutividade obtidos por J. R. M. Viana para as amostras CAS com concentrações de sílica superiores a 35% também dopadas com 2,5% de európio. Os resultados indicam uma tendência de queda da condutividade com o aumento de  $\text{SiO}_2$ , porém com uma variação não maior que 10%, ou seja, nossas amostras apresentam valores de condutividade térmica superior aos valores apresentados por vidros fosfato e silicato comerciais, como por exemplo, Q-98 ( $K=5.10^{-3} \text{WK}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )<sup>[53]</sup>.

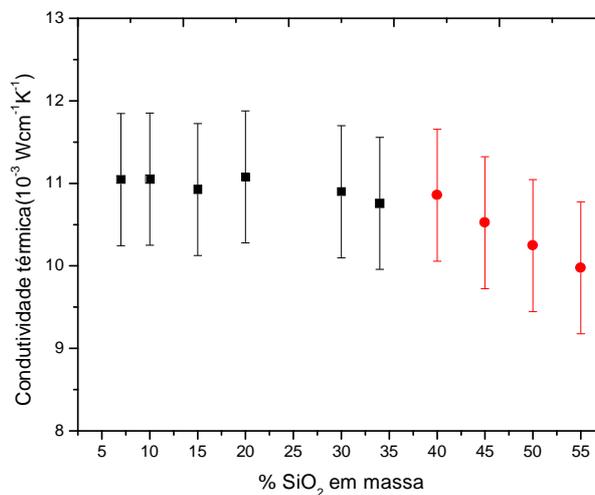


Figura 51: Valores calculados para a condutividade térmica em função da concentração de sílica, juntamente com os resultados obtidos por J.R.M. Viana representados em vermelho.

#### 4.2.2 - Índice de refração ( $n$ ) e Refratividade Molar ( $A$ ).

Utilizando-se do método de Brewster, foi possível caracterizar as amostras segundo os valores de índice de refração.

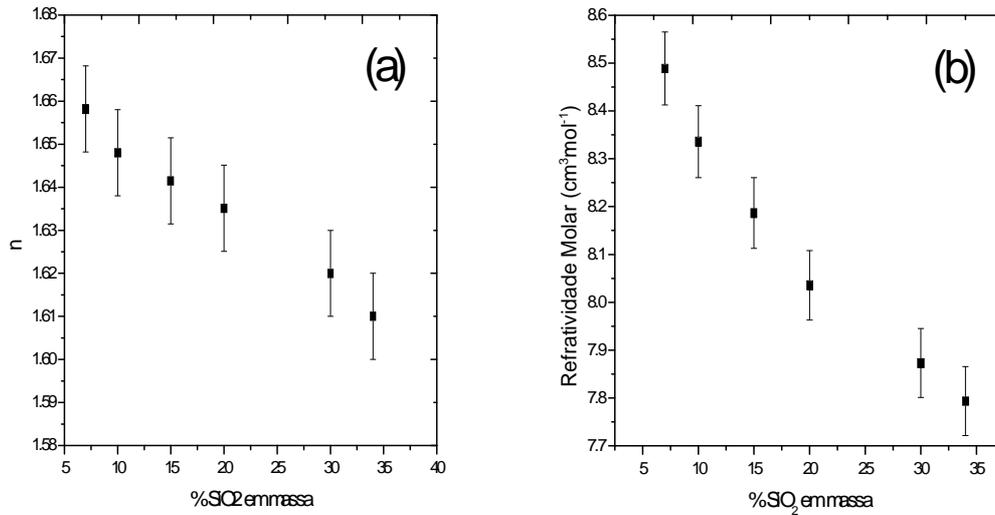


Figura 52: (a) Índice de refração (b) Refratividade molar, ambos em função da concentração de sílica.

$$A \frac{\rho}{M} = \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (28)$$

Na figura 52 (a) verifica-se uma diminuição do índice de refração com o aumento de SiO<sub>2</sub>. Segundo a equação de Lorentz-Lorenz - equação 28, onde  $M$  é a massa molar do composto e  $A$  a refratividade molar - é esperado um comportamento para o índice de refração similar ao comportamento da densidade. Entretanto é verificada uma discrepância entre os dois comportamentos, já que temos uma variação aproximadamente linear para o índice de refração enquanto que para a densidade não ocorre tal linearidade, isso indica uma possível variação na refratividade molar em relação à sílica, apresentada na figura 52 (b). Com isso percebe-se que a refratividade molar é o parâmetro que domina sobre o comportamento do índice de refração.

Esse comportamento é esperado, já que a refratividade molar está diretamente relacionada com a polarizabilidade eletrônica do material. Como já foi mencionado, com o aumento da quantidade de SiO<sub>2</sub> na matriz ocorre uma diminuição no número de oxigênios não ligados. Oxigênios não ligados são mais polarizáveis, por tanto, com a diminuição destes ocorre uma diminuição na polarizabilidade eletrônica do material, conseqüentemente uma diminuição também na refratividade molar, que acarreta no comportamento observado para o índice de refração<sup>[50,54]</sup>.

### 4.2.3 - Coeficiente térmico do caminho óptico $(dS/dT)_{Int}$ , coeficiente de expansão térmica linear $(\alpha)$ e coeficiente térmico do índice de refração $(dn/dT)$ .

Através da técnica de interferometria de múltiplas reflexões, foram medidos os valores para o  $(dS/dT)_{Int}$  em função da temperatura em um intervalo de ambiente até 180°C, figura 53. Este parâmetro apresenta um aumento linear com a temperatura, por outro lado, verificou-se que esta grandeza também apresenta uma redução conforme o aumento da concentração de sílica. No detalhe da figura 53 temos os valores de  $(dS/dT)_{Int}$  em função da quantidade de SiO<sub>2</sub> para temperatura próxima de ambiente.

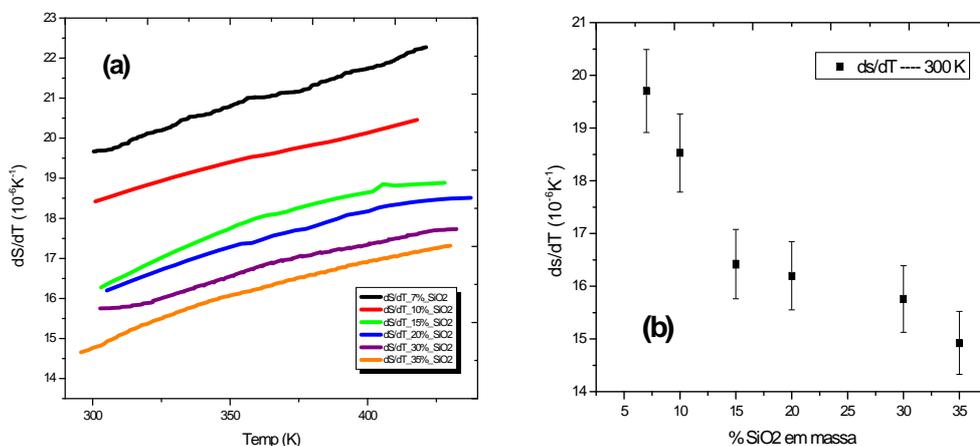


Figura 53: (a) Coeficiente térmico do caminho óptico em função da temperatura para diferentes quantidades de sílica. (b) Comportamento de  $dS/dT$  em função da quantidade de sílica em temperatura ambiente.

Também foi medido, neste mesmo range de temperatura e pelo método descrito na seção (2.9), o coeficiente de expansão térmica linear  $(\alpha)$  para cada uma das amostras. Este parâmetro não mostrou variação significativa com o aumento da temperatura, por outro lado, em relação a quantidade de sílica o  $\alpha$  apresenta um decréscimo de aproximadamente 50% como se pode verificar na figura 54(a). Segunda a equação (equação 24), conhecendo os valores de  $dS/dT$ , índice de refração e de  $\alpha$  é possível calcular os valor do coeficiente térmico do índice de refração  $(dn/dT)$ . Na figura figura 54 (b) estão apresentados os valores calculados para  $dn/dT$  em temperatura ambiente.

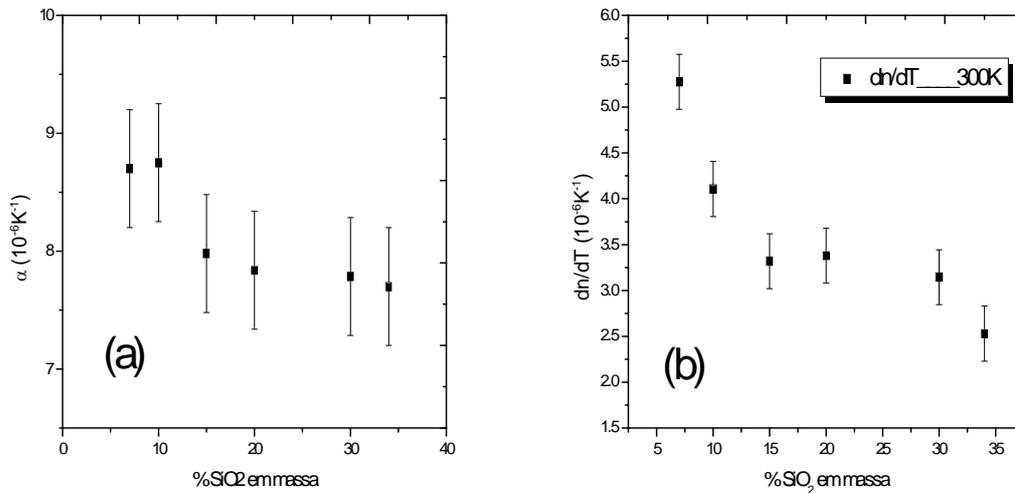


Figura 54: (a) Valores médios obtidos para o coeficiente térmico linear. (b) Valores calculados para  $dn/dT$  em temperatura ambiente.

Diferenciando a relação de Lorentz-Lorenz com relação à temperatura obtemos:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} (\varphi - 3\alpha) \quad (29)$$

Onde  $\varphi$  é o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica do material. E a este, foi associando o fato do  $dn/dT$  sofrer um decréscimo tão mais expressivo, entre a amostra LSCAS e a amostra CAS.34, quando comparado o  $\alpha$ <sup>[32,54,55]</sup>.

### 4.3 - Determinação da valência dos íons de európio presentes na matriz.

Como mencionado anteriormente, J. R. M. Viana realizou em seu trabalho<sup>[1]</sup> uma detalhada análise sobre o comportamento dos íons de európio nos vidros CAS. Seguindo então a mesma linha de análise, serão apresentados agora os resultados obtidos para nossa série de amostra, tentando sempre relacionar e comparar os resultados desta série com os reportados por ele e os reportados por Dr. J. A. Sampaio<sup>[56]</sup>.

### 4.3.1 - Absorção óptica e espectroscopia de luminescência.

Os espectros de absorção óptica foram realizados no espectrofotômetro Lambda1050 (PerkinElmer), percorrendo um range do espectro eletromagnético entre 850 e 200nm. Os resultados obtidos tanto para a série de amostras dopadas com európio, quanto para as bases LSCAS e CAS.34 foram normalizados e estão apresentados na figura abaixo.

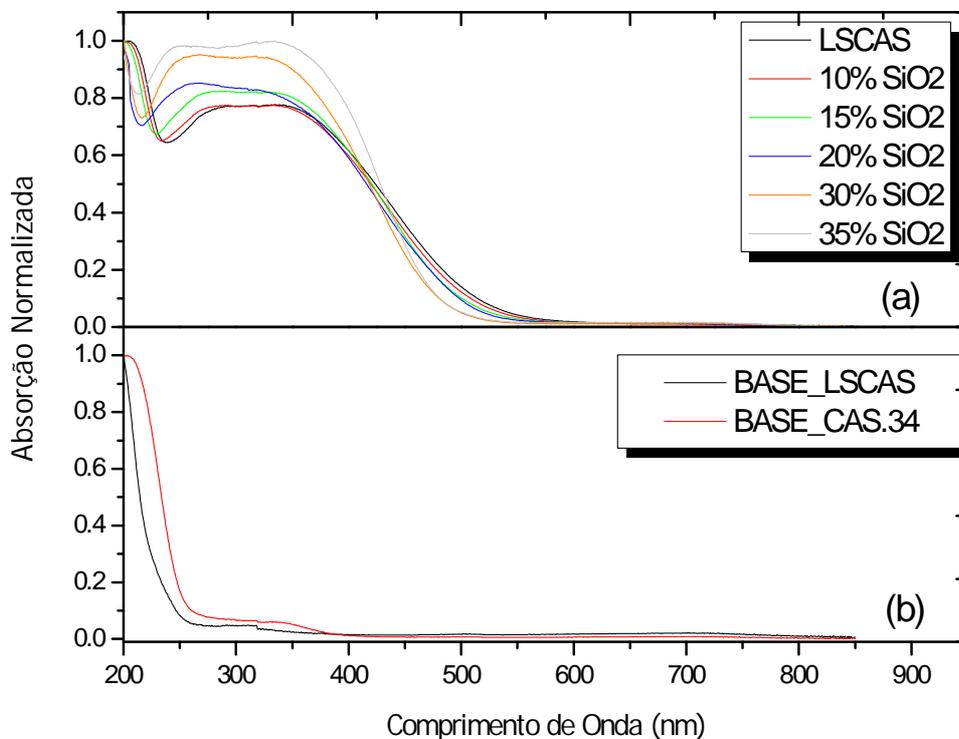


Figura 55: (a) Espectros de absorção normalizados para a série de amostras dopadas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . (b) Espectros de absorção normalizados das matrizes vítreas base (LSCAS e CAS.34)

Comparando os espectros das amostras dopadas com európio com os espectros de amostras bases, podemos identificar a presença de uma larga região de absorção do espectro, o que sugere uma forte interação dos íons de európio com o campo cristalino da matriz. Também é possível observar a existência de duas bandas características das transições do  $\text{Eu}^{2+}$ , como reportado por Sampaio e colaboradores<sup>[56]</sup>. Uma em torno de 250nm, associada à transição  $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6(4F_j)5d(T_{2g})$  e a outra próxima de 350nm associada à transição

$4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6(4F_j)5d(E_g)$ , sendo a componente de absorção abaixo de 220nm referente a absorção da matriz vítrea.

A partir de um ajuste com duas funções Gaussianas podemos verificar que, dentro do erro, o pico de absorção da transição  $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6(4F_j)5d(E_g)$  não se afasta muito de 250nm já o da transição  $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6(4F_j)5d(T_{2g})$  apresenta um deslocamento de aproximadamente 13% para comprimentos de onda menores, figura 56(a).

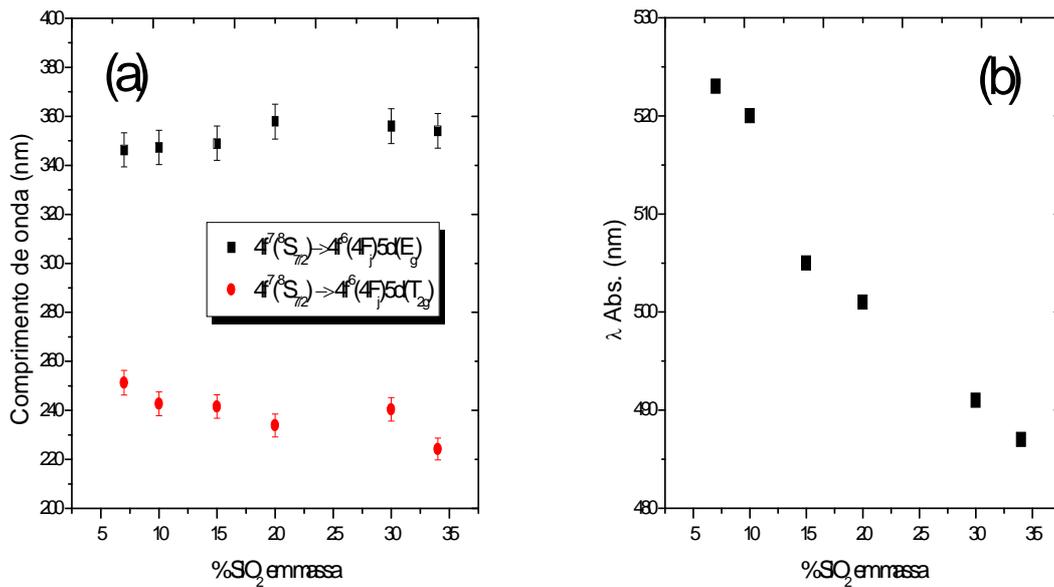


Figura 56:(a) Posição dos picos de absorção em função da quantidade de SiO<sub>2</sub>. (b) Comportamento do início da banda de absorção em função da quantidade de SiO<sub>2</sub>.

Assim como no trabalho de J. R. M. Viana, também foi feito uma análise dos inícios das bandas de absorção através ponto de “onset”, análogo à definição de ponto de “onset” da seção (2.2). Como podemos observar na figura figura 56 (b) ocorre um deslocamento do início das bandas para comprimentos de onda menores, comportamento também obtido em seu trabalho, o qual ele associa a forte interação do orbital d com o campo cristalino da matriz.

### 4.3.2 - Espectroscopia de Luminescência.

A espectroscopia de luminescência é uma técnica que pode ser usada como ferramenta de identificação às valências de íons presente em materiais luminescentes. Para nossas amostras com európio, os espectros de luminescência foram obtidos em temperatura ambiente pelo método descrito na seção (2.10). Vale lembrar que os

espectros (figura 57) foram corrigidos por uma curva de calibração obtida da emissão de uma lâmpada de tungstênio.

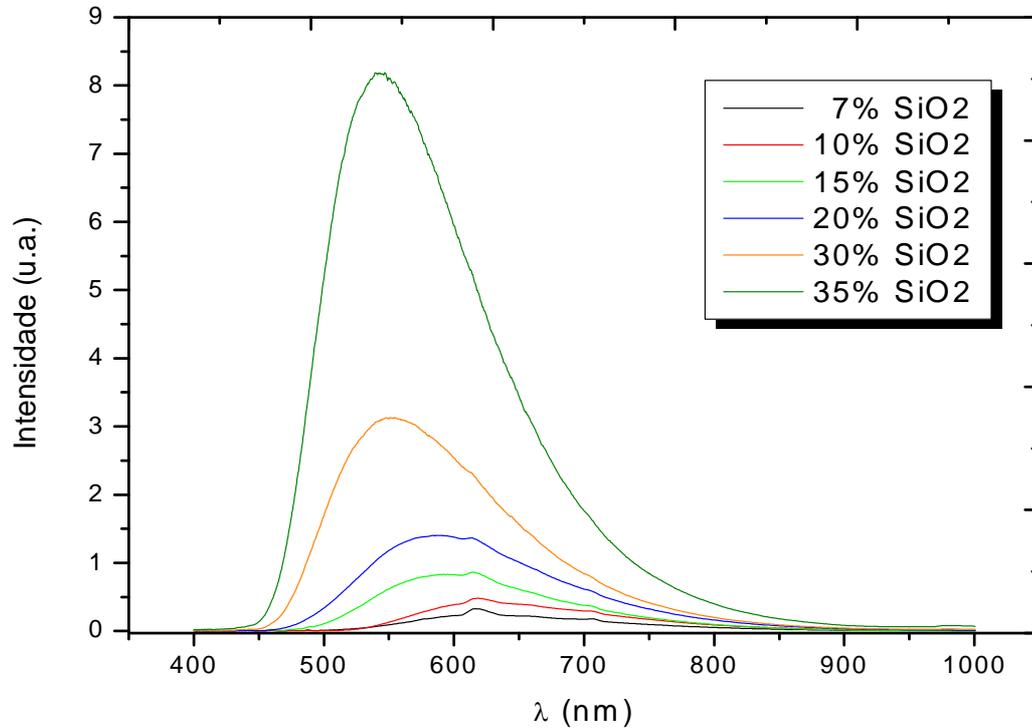


Figura 57: Espectros de luminescência. Estes espectros foram corrigidos a partir de uma curva de calibração obtida pelo espectro de uma lâmpada de tungstênio.

Pode-se notar que todos apresentam larga banda de emissão entre 400 - 800nm, que é uma característica do íon  $\text{Eu}^{2+}$  quando presente em materiais no estado sólido, essa banda é atribuída a transição  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  [1] [56-59]. A diferença nas intensidades pode indicar um aumento da quantidade desses íons com a concentração de sílica. Além disso, é possível notar a existência de picos mais estreitos entre 570 - 750nm, mais facilmente notados nas amostras com menos quantidade de sílica, estes picos são características de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  e correspondem a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  ( $j=0,1,2,3$  e  $4$ ) dentro do nível  $4f^{[1,59]}$ . A presença destes picos pode ser explicada pelo fato de que, com a coexistência de  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , o primeiro pode ser excitado para o nível  $4f^65d(E_g)$ , decaindo não radiativamente para o estado  $^8S_{7/2}$ , esta energia é então transferida para o estado  $^7F_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , que agora é excitada para o nível  $^5D_2$  deste estado e então, decai na forma de fluorescência do estado  $^5D_0$  para o estado  $^7F_0$  [56].

Com isso, é possível afirmar a presença das duas valências nas amostras analisadas, assim como reportado por J. R. M. Viana<sup>[1]</sup>.

Também é possível verificar a ocorrência de um deslocamento na banda de emissão do  $\text{Eu}^{2+}$  para menores comprimentos de onda com o aumento da concentração de sílica, comportamento também observado nos espectros de absorção. Este fato pode também ser associado à forte interação do orbital d com o campo cristalino da matriz, a separação entre os níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$  depende diretamente desta intensidade de interação, quanto maior a intensidade de interação maior a é separação.

Uma separação grande entre esses dois níveis implica na aproximação dos níveis menos energéticos do subnível 5d com estado fundamental, resultando em emissões menos energética, ou em outras palavras, emissões em comprimentos de onda maiores. Assim o deslocamento da banda de emissão para comprimentos de onda menores com o aumento quantidade de sílica sugere fortemente que esteja ocorrendo uma diminuição na interação do  $\text{Eu}^{2+}$  com o campo cristalino devido ao aumento de sílica.

### **4.3.3 - XANES.**

Inúmeros trabalhos mostraram que, materiais nos quais íons de európio fazem parte da sua composição podem apresentar um significativo deslocamento na borda de absorção  $L_{III}$  em função do estado de oxidação destes íons<sup>[60-63]</sup>. Com isso, uma técnica muito utilizada para a determinação da valência dos íons em diferentes materiais é a técnica de absorção de raios-X utilizando luz síncrotron<sup>[64]</sup>.

Como podemos verificar pela técnica de luminescência, geralmente o európio apresenta os íons no estado II e III de oxidação. Nos espectros de absorção de raios-X esses estados são identificados pela presença de dois picos associados a cada uma das valências.

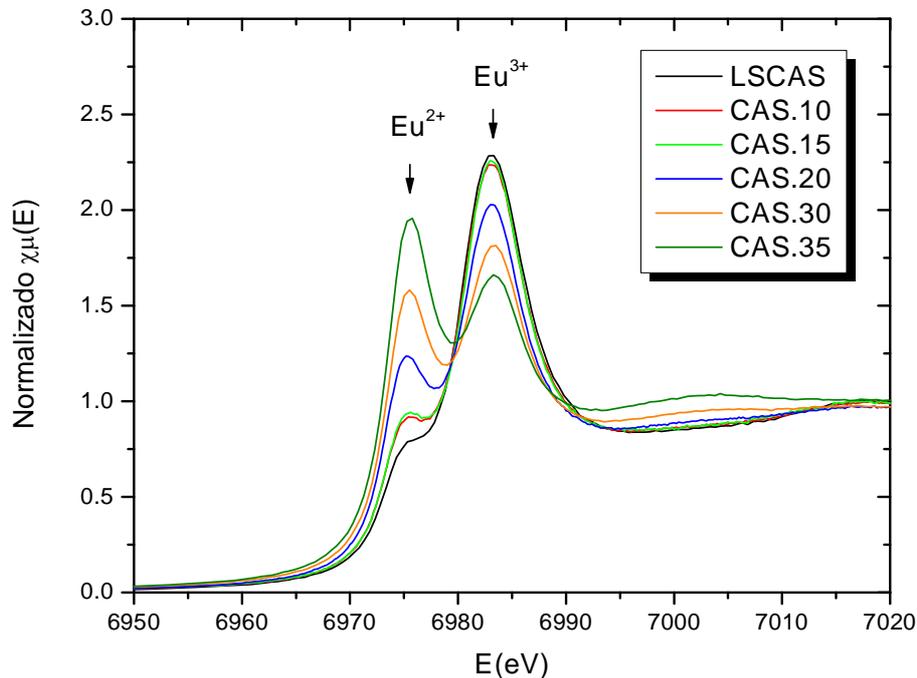


Figura 58: Espectros de absorção de Raios-X realizados no LNLS.

As medidas utilizadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP e estão apresentados na figura 58.

J. R. M. Viana realiza uma comparação entre o espectro de absorção de raios-X da amostra CAS.34 dopada com 2,5% de európio com os espectros dos compostos  $\text{EuGa}_4$  e  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , pois estes dois tem o estado de oxidação do európio bem conhecido. Com isso ele pode afirmar a coexistência dos dois estados de valência do európio em suas amostras, tanto  $\text{Eu}^{2+}$  quanto  $\text{Eu}^{3+}$ , e cada estado foi associado a um pico do espectro.

Pelo resultado obtido para as amostras analisadas neste trabalho, mostrado na figura 58, temos bem evidenciado a coexistência dos dois estados de oxidação, o  $\text{Eu}^{2+}$  associado ao pico em torno de 6975 eV enquanto o  $\text{Eu}^{3+}$  ao pico entorno de 6983 eV., e é possível verificar uma variação das intensidades dos picos característicos com o aumento da concentração de sílica, indicando uma variação nas valências do Eu.

Por fim, seguindo a mesma análise por ele realizada, estimamos a razão entre os íons de  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  utilizado o método de ajuste de pico, no qual foram ajustadas duas funções Gaussianas e duas funções arco tangente, em cada uma das amostras.

O ajuste foi realizado utilizando o software Athena, disponível no pacote de programas para análise XAS IFEFFIT. A figura 59 apresenta um exemplo desse ajuste.

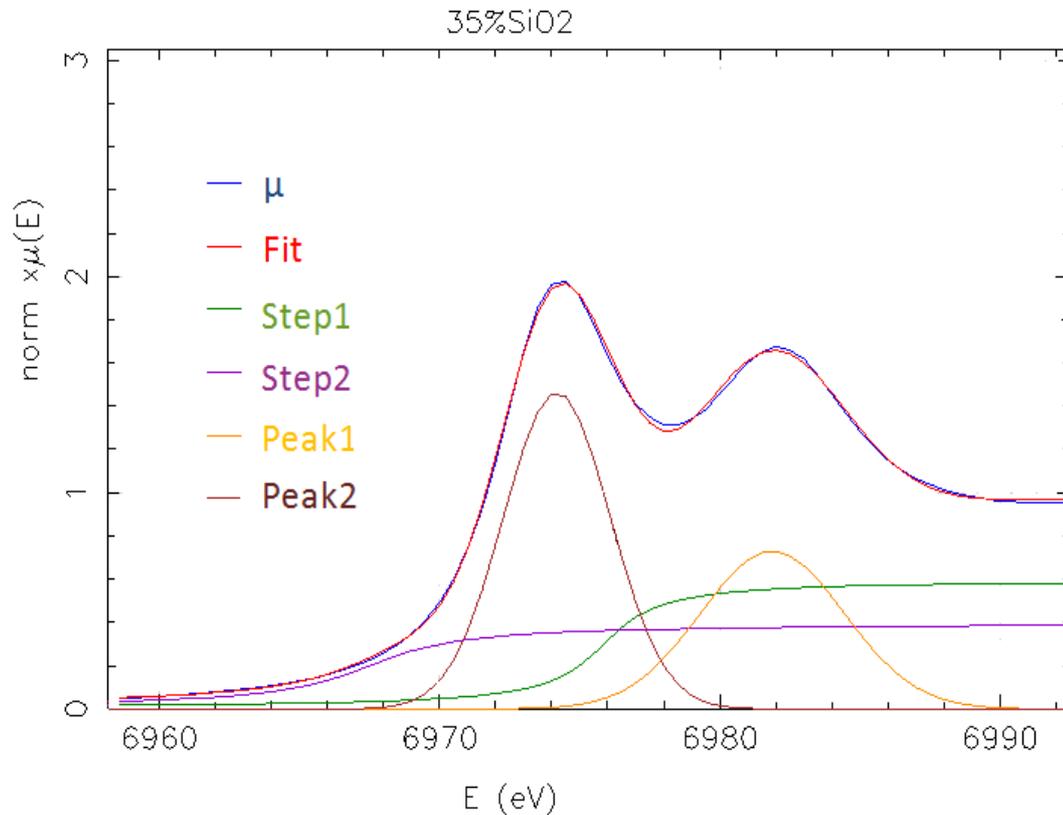


Figura 59: Exemplo de ajuste de picos para os espectros de absorção de raios-X normalizados.

O ajuste de duas funções arco tangente se justifica pela co-existência dos dois estados valências do Európio e que cada um apresenta degrau de energia referente à borda de absorção, já a escolha de funções Gaussianas para analisar os picos do espectro se justifica pelo fato de estarmos analisando materiais vítreos, os quais apresentam picos mais alargados e suaves para a maioria das análises por espectro.

Com esses ajustes podemos analisar o comportamento da razão  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  em função do aumento de sílica na matriz, na figura 60 são apresentados os resultados, obtido a partir dos ajustes, para a série de amostras deste trabalho mais as amostras de maiores concentrações de  $\text{SiO}_2$ , produzidas por J. R. M. Viana em seu trabalho (a linha contínua é uma mera guia para os olhos).

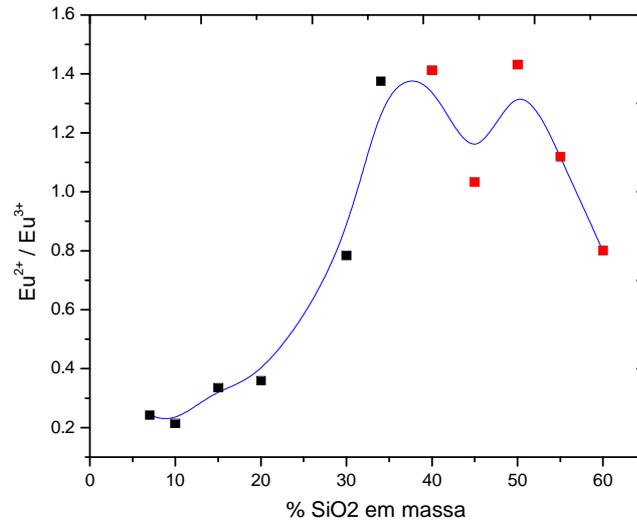


Figura 60: Variação da razão  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  em função do aumento da concentração sílica. Em preto os resultados obtidos para série de amostras deste trabalho, em vermelho resultados obtidos para as amostras com concentrações de sílica maiores que 35 % em massa.

Observa-se que ocorre um aumento nos valores para a razão entre os dois estados de oxidação em função do aumento de sílica. Vemos que as amostras CAS.10, CAS.15 e CAS.20 apresentam um comportamento coerente com as outras amostras produzidas diretamente a partir dos óxidos e que as amostras aqui analisadas apresentam resultados de acordo com os reportados por J. R. M. Viana em seu trabalho.

#### 4.3.4 - Ressonância Paramagnética Eletrônica.

Por fim, a análise de ressonância paramagnética eletrônica foi realizada para confirmar os resultados sobre o estado de oxidação dos íons de európio presentes na série de amostras deste trabalho. Porém, este experimento não é capaz de detectar a presença de  $\text{Eu}^{3+}$  já que este não apresenta características paramagnéticas ( $J=0$ ) e assim não contribui para o sinal RPE, ao contrário do  $\text{Eu}^{2+}$  que apresenta spin eletrônico  $S=7/2$  e é facilmente detectado por essa técnica.

As medidas de REP foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética do Grupo de Metais e Ligas no Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp-SP, e os resultados estão apresentados na figura 61.

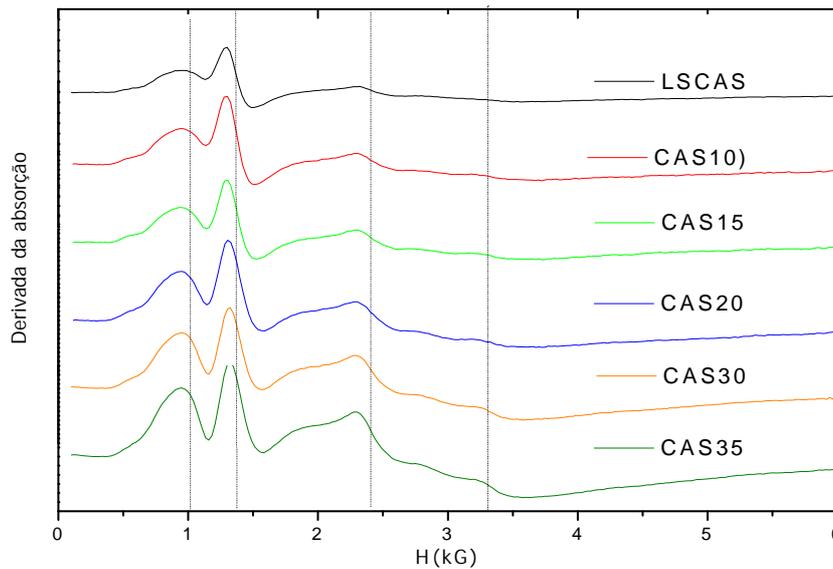


Figura 61: Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) para as amostras CAS : Eu (2,5% em massa).

Como indicado por J. R. M. Viana em seu trabalho, as linhas de ressonância em  $g=2$ ,  $2.7$  e  $6.4$  são linhas conhecidas na literatura como “espectro U”, e são similares às linhas presentes no espectro do  $Gd^{3+}$  em vários tipos de vidros<sup>[65]</sup>. Nicklin et. AL<sup>[66]</sup> apresentam o espectro de RPE do  $Gd^{3+}$  na sílica vítrea, em seus resultados ele reporta a existência de um linha de ressonância em  $g\sim 5$  com um parâmetro de simetria ( $\lambda'$ ) em torno do íon igual a  $0.36$  (sendo que  $0\leq\lambda'\leq 1$ , menores valores de  $\lambda'$  indicam um maior simetria). Iton e Turkevich<sup>[67]</sup> estudaram minerais de aluminossilicato dopados com európio, e eles associam essa linha de ressonância em  $g=5$  à sítos onde o  $Eu^{2+}$  é submetido a forte interação com o campo cristalino. Assim as linhas do “espectro U” indicam que a simetria em torno do íon é essencialmente baixa e desordenada, o que também é relatado por Brodbeck e Iton<sup>[68]</sup>.

Há também o fato de que nas amostras com mais baixa concentração de sílica vemos a predominância da ressonância em  $g = 4.7$ , que sugere uma maior quantidade de íons  $Eu^{2+}$  com forte interação com o campo cristalino e mais alta simetria. Porém, com o aumento da quantidade de sílica, verifica-se uma intensificação nas linhas do “espectro U”, além da presença da linha  $g=4,7$ . Isso indica que a adição de sílica além de induzir a redução dos íons de Eu, também é responsável pela formação de sítos com baixa simetria e interação moderada com o campo cristalino, o que condiz plenamente com os resultados obtidos pela técnica de luminescência.

Além dessa análise, pode-se também verificar o comportamento da área sob a curva de absorção normalizada dos espectros de ressonância. A figura 62 apresenta esse comportamento em função da quantidade de sílica da matriz.

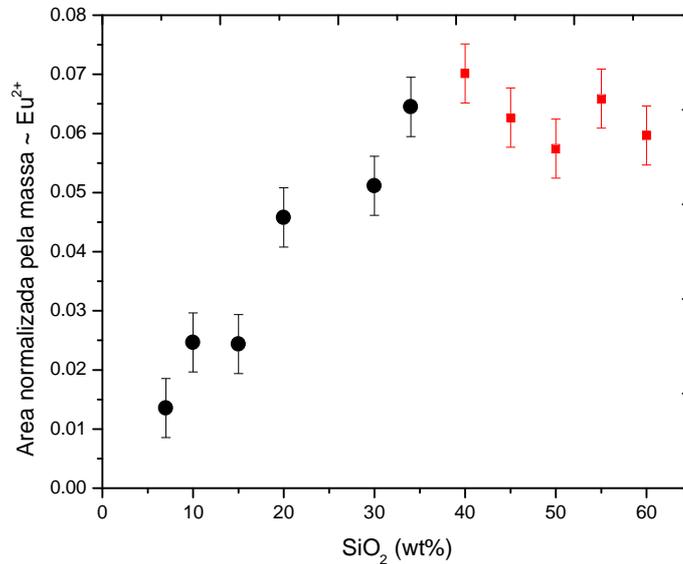


Figura 62: Variação das áreas sob as curvas de absorção obtidas a partir dos resultados de RPE.

Este resultado não representa diretamente o comportamento da razão  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ , porém, como a quantidade total de dopante é mantida constante em nossa série de amostras, fica possível supor um aumento nesta razão. Além disso, um comportamento similar foi observado para os resultados de absorção de raios-X, o que corrobora essa suposição.

### 4.3.5 – Colorimetria

Como um dos objetivos finais para este trabalho, foram analisados os espectros de cromaticidade os espectros de luminescência da série de amostra aqui estudadas. Seguindo a linha de raciocínio mencionada na seção (1.6), foram calculadas as funções de combinação de cores emitidas por cada amostra. Estas estão apresentadas na figura 63.

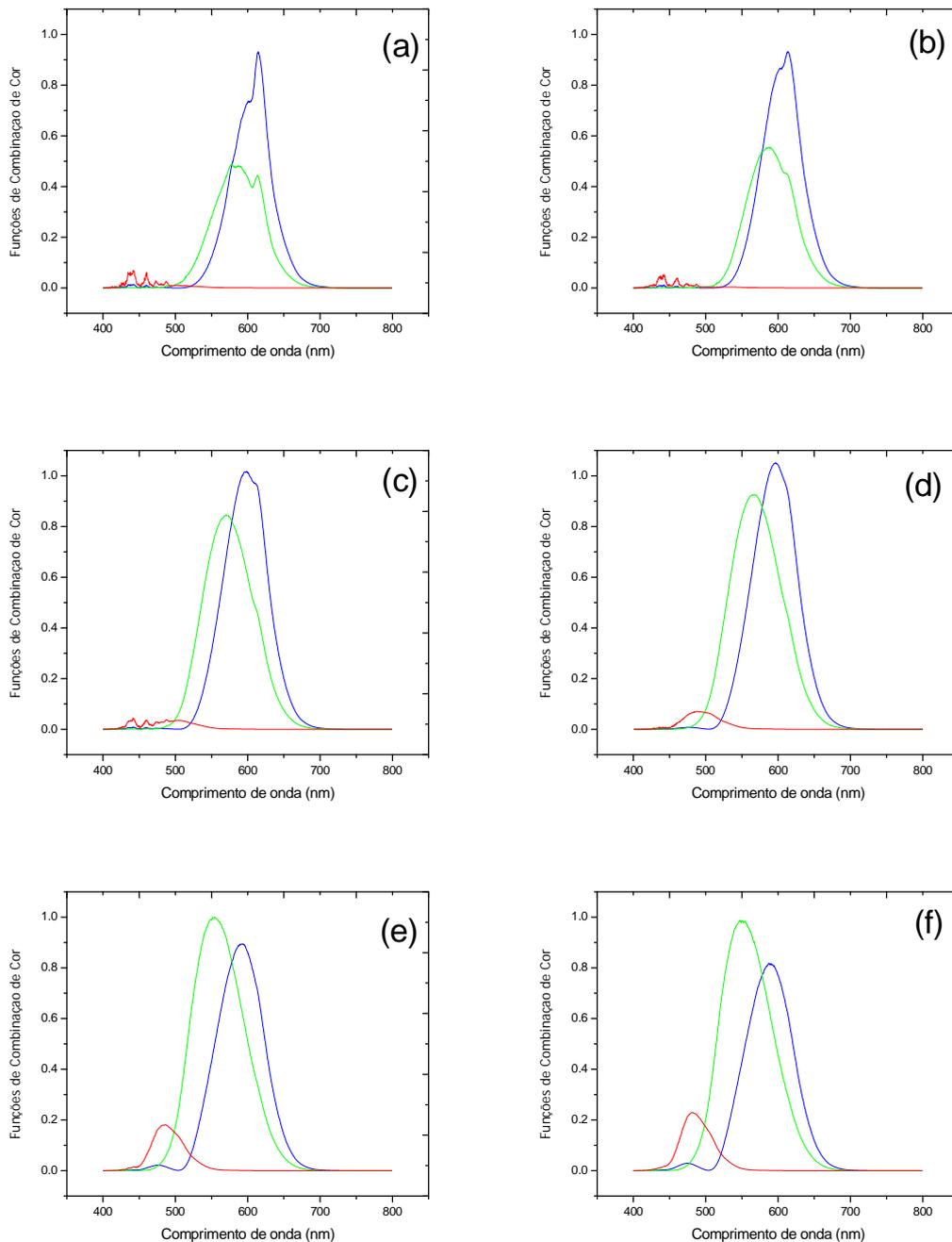


Figura 63: Funções de combinação de cores  $\bar{d}_e x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$ ,  $\bar{e} z(\lambda)$ . (a) LSCAS; (b) CAS.10; (c) CAS.15; (d) CAS.20; (e) CAS.30; (f) CAS.35.

Com essas funções, calcularam-se as coordenadas XYZ da emissão de todas as amostras e estas foram posicionadas no diagrama de cores para uma melhor ideia da cor emitida, figura 64. Novamente para uma melhor visualização do comportamento dos resultados, serão apresentados abaixo também os resultados obtidos para as amostras com concentrações maiores que 35% em massa, produzidas por J. R. M. Viana<sup>[1]</sup>.

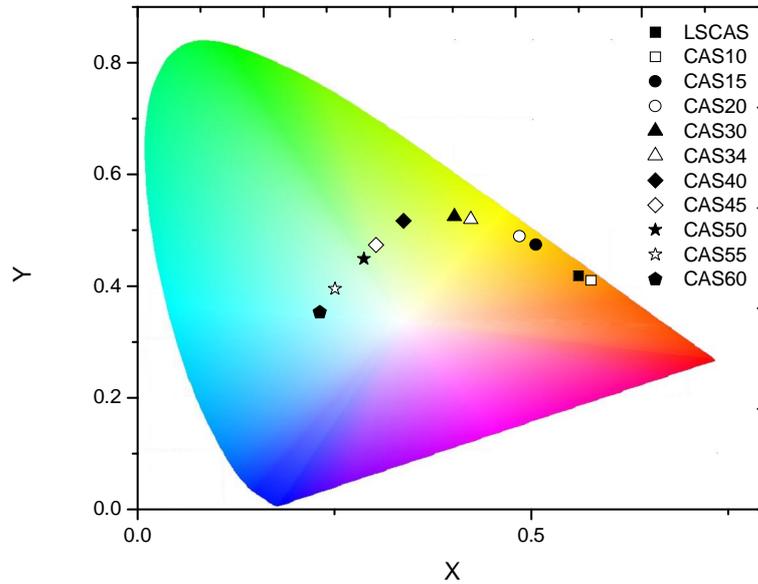


Figura 64: Identificação das coordenadas de emissão no diagrama de cromaticidade. As amostras com concentração de sílica acima de 34% foram fornecidas por J.R.M Viana.

Neste diagrama fica visível o deslocamento da cor emitida em função do aumento de  $\text{SiO}_2$  da matriz, partindo da região do laranja indo até a região do azul. O conhecimento da cor de emissão é de grande importância se vislumbrado a aplicação destes materiais para obtenção de luz branca. Para este trabalho, um resultado importantíssimo é o fato das amostras CAS.10, CAS.15 e CAS.20 apresentarem um comportamento coerente com das amostras produzidas pelo método “convencional”, o que demonstra a eficácia no processo de produção utilizado para estas três amostras.

## Conclusão.

Neste trabalho, foi revisto o problema de não vitrificação de amostras aluminosilicato de cálcio com concentração de sílica dentro do intervalo de 7 a 30% em massa quando fundidas em atmosfera de vácuo. Visando superar essa limitação no processo de produção foi adotada a utilização de fritas de vidros como precursores para essas amostras.

Com isso, foram produzidas duas séries de amostras aluminosilicato de cálcio dopadas com 2,5% em massa  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , sendo uma série (amostras LSCAS, CAS.30 e CAS.34), produzida utilizando diretamente óxidos como precursores e outra série de amostras ditas “críticas”, também dopadas com 2,5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (CAS.10, CAS.15, CAS.20, CAS.25), produzida a partir da mistura de fritas de vidros precursores. Dentro desta segunda séries, apenas na amostra CAS.25 não ocorreu vitrificação.

Os resultados mais importantes foram obtidos a partir de espectroscopia Raman e análise térmica diferencial (DTA), onde se verificou a formação de uma única fase nas amostras “críticas”, além da determinação de que, a fase formada nestas amostras é intermediária as fases das amostras LSCAS e CAS.30 e apresentam um comportamento coerente, tendo a amostra CAS.10 uma fase mais próxima a amostra LSCAS enquanto a amostra CAS.20 apresenta uma fase mais próxima a da amostra CAS.30.

Além disso, para compararmos esta série com as amostras produzidas em outros trabalhos do grupo GEFF, foram analisadas as propriedades térmicas, ópticas e termo-ópticas. Verificou-se que a adição de sílica influencia diretamente na quantidade de oxigênios não ligados (NBO) na rede, o que reflete diretamente nos comportamentos da densidade, índice de refração e coeficientes térmicos da polarizabilidade eletrônica. Também foi associada ao número de oxigênios não ligados a redução nos valores obtidos para o coeficiente de expansão térmica linear e a condutividade térmica, pois quanto mais NBO menor a conectividade da rede, como mostrado em outros trabalhos. Nessa comparação verifica-se que as amostras “críticas” apresentam propriedades bem coerentes com as propriedades apresentadas pela matriz aluminosilicato de cálcio.

A partir das técnicas de Absorção Óptica, Espectroscopia de Luminescência, XANES e EPR, comparou-se os resultados sobre os estados de oxidação dos íons de európio com os apresentados por J. R. M. Viana. Verificou-se a coexistência dos estados  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  em todas as amostras e que ocorre a redução de  $\text{Eu}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{2+}$  com o aumento da concentração de sílica, comportamento também apresentado por suas amostras.

Por fim, foi realizada uma análise de cromaticidade a partir do espectro de luminescência. Verificou-se que, com o aumento de  $\text{SiO}_2$  na composição da matriz ocorre um deslocamento da região de emissão, indo de uma região em torno do laranja para uma região mais próxima do azul. Mais uma vez os resultados obtidos mostraram que as amostras críticas apresentam um comportamento totalmente coerente com o das amostras convencionais.

Com isso, pode-se concluir que, as alterações realizadas no processo de produção, além de proporcionarem a obtenção de amostras com concentrações críticas de sílica, quando preparados a vácuo, não geraram alterações significativas nas propriedades físicas dos vidros resultantes. Estes fatos indicam que, estas alterações podem ser usadas como alternativa totalmente eficaz para obtenção de tais vidros.

## Referências

1. Viana, J. R. M. *Investigação do estado de oxidação dos íons európio e titânio, incorporados na matriz vítrea aluminosilicato de cálcio*. 78f. Dissertação (Mestrado em Física) – Depto. De Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. 2010.
2. Souza, D. F.; Zonetti, L. F. C.; Bell, M. J. V.; Sampaio, J. A.; Nunes, L. A. O.; Baesso, M. L.; Miranda, L. C. M. *On the observation of 2.8 $\mu$ m emission from diode-pumped Er<sup>3+</sup> - and Yb<sup>3+</sup> - doped low silica calcium aluminate glasses*. Applied Physics Letters, Vol. 74, No. 7, pp. 908-910, 1999.
3. Sampaio, J. A. *Preparação e caracterização de vidros aluminato de calico com baixa concentração de sílica dopados com Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. 174f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo – São Carlos, São Carlos –SP. 2001
4. Cormier, L.; Neuville, D. R.; Galas, G. *Structure and properties of low-silica calcium aluminosilicato glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 274, pp. 110-114, 2000.
5. Souza, D. F.; Nunes, L. A. O.; Rohling, J. H.; Baesso, M. L. *Laser emission at 1077nm in Nd<sup>3+</sup>-doped calcium aluminosilicato glass*. Applied Physics B-Lasers and Optics, Vol. 77, pp. 59-63, 2003.
6. Andrade, L. H. C.; Lima, S. M.; Novatski, A.; Udo, P. T.; Astahth, N. G. C.; Medina, A. N.; Bento, A. C.; Baesso, M. L.; Guyot, Y.; Boulon, G. *Long Fluorescence lifetime of Ti<sup>3+</sup>-doped low silica calcium aluminosilicate glass*. Physical Review Letters, Vol.100, pp.027402, 2008.
7. Andrade, L. H. C.; Lima, S. M.; Novatski, A.; Steimacher, A.; Astahth, N. G. C.; Medina, A. N.; Bento, A. C.; Baesso, M. L.; Guyot, Y.; Boulon, G. *A step forward towards smart white lighting: Combination of glass phosphor and blues LEDs*. Applied Physics Letters, Vol. 95, pp. 081104, 2009.
8. Steimacher, A. *Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Nd<sup>3+</sup> para a utilização como meio ativo para lasers de estado-sólido*. 135f. Tese (Doutorado em Física) – Depto. De Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. 2008.
9. Shelby, J. E. *Introduction to Glass Science and Technology*. Ed.2. Cambridge-UK: The Royal Society of Chemistry, 2005. ISBN:0-85404-639-9.

10. Alves, O. L.; Gimenez, I. F. *Vidros*. Cadernos Temáticos – Química Nova na Escola, Edição especial, 2001.
11. Castro, W. B.; Lucian, B. A. *Vidros Metálicos: uma nova classe de materiais*. Revista Eletrônica de Materiais e Processis, Vol. 4, PP.20-25, 2009.
12. Gupta, P. K. *Glasses and amorphous solids*. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 195, pp. 154-158, 1996.
13. Shepherd, E. S.; Rankin, G. A.; Wright, F. E. *The binary systems of alumina with silica, lime and magnesia*. American Journal of Science, Ed. 4, Vol. 28, pp. 293-333, 1909.
14. Stanworth, J. E. *On the structure of glass*. Journal Of Society of Glass Technology, Vol. 32, pp. 154-172. 1948
15. Sun, K. H. *Aluminate Glass*. Glass Industry, Ed. 4, Vol. 30, pp. 199-232, 1949.
16. Rawson, H. *Inorganic Glass-Forming System*. London-UK, New York-USA: Academic Press, 1967.
17. Novatski, A. *Vidro Aluminosilicato de cálcio dopado com  $Ti^{3+}$  ou  $Ce^{3+}$  para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente*. 163f. Tese (Doutorado em Física) – Depto. De Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. 2009.
18. Hafner, H. C.; Kreidl, N. J.; Weidel, R. A. *Optica properties of some calcium aluminate glasses*. Journal of America Ceramic Society. Vol. 41, pp. 315-323, 1958.
19. Onoda Jr., G. Y.; Brown, S. D. *Low-Silica glasses based on calcium aluminates*. Journal of Ceramic Society, Vol. 53, pp. 311-316, 1970.

- 20.** Shelby, J. E. *Formation and Properties of Calcium Aluminosicate Glasses*. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 68, pp. 155-158, 1985.
- 21.** Davy, J. R. *Development of calcium aluminate glasses for use in the infrared spectrum to 5 $\mu$ m*. Glass Technology, Vol.19, pp.32, 1978.
- 22.** Bethe, H. *Termufspaltung in Kristallen*. Annalen der Physik, Vol. 395, pp. 133-208, 1929.
- 23.** Gerloch, M.; Constable, E. C. *Transition Metal Chemistry*. New York: VCH Publishers, ISBN 1-56081-885-9, 1994.
- 24.** Coutinho, M. F. *Aplicação de espectroscopia de absorção de raios-X (XANES e EXAFS) no estudo do ambiente química do Eu e Ti em vidros aluminosilicato de cálcio com baixo teor de sílica*. Tese (Doutorado em Física). Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro-UENF. Rio de Janeiro-RJ, 2012.
- 25.** Mendham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M. J. K. *Vogel – Análise Química Quantitativa*. Ed. 6, Rio de Janeiro-RJ: LTC, ISBN 85-216-1311-3, 2002.
- 26.** Fatobene, T. J. *Raman. Apresentação PerkinElmer do Brasil*. <[http://www.metalmat.ufrj.br/seminarios/PerkinElmer\\_Raman\\_AGO2008.PDF](http://www.metalmat.ufrj.br/seminarios/PerkinElmer_Raman_AGO2008.PDF)> Disponível em 11/05/2012.
- 27.** Wendhausen, P.A.P, Rodrigues, G. V. Marchetto, O. *Análises Térmicas*. Depto. de Engenharia Mecânica, Florianópolis-SC, Universidade Federal de Santa Catarina <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>> disponível em: 10/05/2012.
- 28.** Souto, R. P. *Segmentação de imagem multiespectral utilizando-se o atributo de Matiz*. 171f. Dissertação (Pós Graduação em Sensoriamento Remoto), Instituto Nacional em Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, 2003.

29. Schubert, E. F. *Light-Emitting Diodes*, Ed. 2, Cambridge-UK: Cambridge Press, 2006.
30. MacAdam, D. L. *Specification of small chromaticity differences*. Journal of Optical Society American, Vol. 33, pp. 18-26, 1943.
31. Mazali, I. O. *Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes*. Laboratório de Química do Estado Sólido-LQS, Unicamp, Campinas-SP. <[http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia\\_lqes\\_meprotec\\_densidade\\_arquimedes.pdf](http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf)> , disponível em: 07/04/2012.
32. Farias, A. M. *Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Er:Yb*. 78f. Dissertação (Mestrado em Física) – Depto. De Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. 2010.
33. Rohling, J. H. *Preparação e caracterização de vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras-raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio*. 102f. Tese (Doutorado em Física) – Depto. De Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. 2001.
34. Andrade, A. A.; Catunda, T.; Bodnar, I.; Mura, J.; Baesso, M. L. *Thermal lens determination of the temperature coefficient of optical path length in optical materials*. Review of Scientific Instruments, Vol. 74, pp. 877-880, 2003.
35. Astrah, N. G. C.; Steimacher, A.; Rohling, J. H.; Medina, A. N.; Bento, A. C.; Baesso, M. L.; Jacinto, C.; Catunda, T.; Lima, S. M.; Karthikeyan, B. *Thermal lens and interferometric method for glass transition and thermo physical properties measurements in Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped sodium zincoborate glass*. Optics Express, Vol. 16, pp. 21248, 2008.
36. Barbosa, M. J. *Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Er e Yb*. 84f, Tese (Doutorado em Física) – Depto. De Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. 2010.

- 37.** Netzsch. *Catálogo de equipamentos para análises térmicas.* <  
<http://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/produtos/detail/pid,15.html>>,  
disponível em: 11/05/2012.
- 38.** Sandrini, M. *Estudo dos parâmetros termo-ópticos e análise térmica em vidros aluminossilicato de cálcio dopados com terras-raras.* 49f, *Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Física)* - Depto. De Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. 2010.
- 39.** Meneses, C. T. *Estudo de cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X.* 126f. Tese(Doutorado em Física) – Depto. de Física, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE, 2007.
- 40.** Groot, F. *X-ray Absorption of Transition Metals Oxides.* *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol.62, pp. 111-130. 1993
- 41.** Koningsberger, D. C. *X-Ray Absorption: "Principles, Application, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES"*. John Wiley & Sons. 1998.
- 42.** Mazali, I. O. *EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais: Fundamentos teóricos e aplicações.* 33f. Monografia, Instituto de Química- Unicamp, Campinas-SP, 1998.
- 43.** Seratoni, C. R. *Nucleação e crescimento do eutético austenita/VC em ligas metálicas do sistema Fe-V-C.* 207f. Tese(Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo-USP, São Paulo-SP, 2009.
- 44.** Costa, C. E.; Vargas, M.; Paruck, M. L. *Estudo das condições de tratamento térmico de ligas de alumínio e compósitos obtidos via metalurgia do pó.* *Jornadas SAM-CONAMET-AAS*, pp. 235-242, 2001.

45. Cormier, L.; Ghaleb, D.; Neuville, D. R.; Delaye, J.; Calas, G. *Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses: a computer simulation study*. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.332, pp. 255-270, 2003.
46. McMillan, P.; Piriou, P.; Navrotsky, A. *A Raman Spectroscopy Study of Glasses Along the Joins Silica-Calcium Aluminate, Silica-Sodium Aluminate and Silica-Potassium Aluminate*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, Vol. 46, pp. 2021-2037, 1982.
47. Neuville, D. R.; Cormier, L.; Massiot, D. *Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses. Effects of composition determined by <sup>27</sup>Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy*. Chemical Geology, Vol. 229, pp. 173-185, 2006.
48. McMillan, P.; Piriou. *Raman spectroscopy of Calcium Aluminate Glasses and Crystals*. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 55, pp. 221-242, 1983.
49. Merzbacher, C. I.; White, W. B. *The structure of Alkaline-Earth Aluminosilicate Glasses as determined by vibrational spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 130, pp. 18-34, 1991.
50. Higby, P. L.; Ginther, R. J.; Aggarwal, I. D.; Frieble, E. J. *Glass formation and thermal properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 126, pp.209-215, 1990.
51. Cormier, L.; Neuville, D. R.; Calas, G. *Relationship between structure and glass transition temperature in Low-silica Calcium Aluminosilicate glasses: the origin of the anomaly at low silica content*. Journal American Ceramic Society, Vol. 88, pp. 2292-2299, 2005.
52. Catálogo de materiais ópticos. <<http://www.vloc.com>>, disponível em:10/05/2012.

- 53.** Astrath, N. G. C.; Barboza, M. J.; Medina, A. N.; Bento, A. C.; Baesso, M. L.; Silva, W. F.; Jacinto, C.; Catunda, T. *Influence of temperature and excitation procedure on the thermal behavior of Nd<sup>3+</sup>-doped phosphate glass: Thermal lens, interferometric and calorimetric measurements.* Journal of Applied Physics, Vol. 106, pp. 073511, 2009.
- 54.** Steimacher, A.; Astrath, N. G. C.; Novatski, A.; Pedrochi, F.; Baesso, M. L.; Bento, A. C.; Medina, A. N. *Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicato glasses.* Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 352, pp.3613-3617, 2006.
- 55.** Silva, K. C.; Sakai, O.; Steimacher, A.; Pedrochi, F.; Baesso, M. L.; Bento, A. C.; Medina, A. N. *Temperature and wavelength dependence of thermo-optical properties of telurite and chalcogenide glasses.* Journal of Applied Physics, Vol. 102, pp. 073507, 2007.
- 56.** Sampaio, J. A.; Filadlpho, M. C.; Andrade, A. C.; Rohling, J. H; Medina, A. N.; Bento, A. C.; Silva, L. M.; Gandra, F. C. G.; Nunes, L. A. O.; Baesso, M. L. *Study on the observation of Eu<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> Valence states in low silica aluminosilicato glasses.* Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 22, pp. 1-5, 2010.
- 57.** Nogami, M.; Kawaguchi, T.; Yasumori, A. *Spectral hole burning of Eu<sup>3+</sup>-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass prepared by melt quenching.* Optics Commun, Vol. 193, pp. 237-244, 2001.
- 58.** Wang, C. et al. *Tuning the Eu luminescence in glass materials synthesized in air adjusting glass compositions.* Materials Letters, Vol. 61, pp. 3608-3611, 2007.
- 59.** Liu, S.; et al. *Reduction of Eu<sup>3+</sup> to Eu<sup>2+</sup> in aluminosilicato glasses prepared in air.* Journal of American Ceramic Society, Vol. 91, pp. 2740-2742, 2008.
- 60.** Tanaka, T.; Yoshida, S.; Baba, T.; Ono, Y. *XANES study of Eu species encapsuled in potassium Y-tipe zeolite.* Physica B, Vol 208 e 209, pp. 687-688, 1995.

- 61.** Antoni, M. R.; Soderholm, L. *Redox behavior of europium in the preyssler heteropolyanion  $[EuP_5W_{30}O_{110}]_{12}$* . Journal of Cluster Science, Vol. 7, pp. 585-590, 1996.
- 62.** Yoshida, T.; Tanaka, T.; Hikita, S.; Baba, T.; Hinode, T.; Ono, Y. *XAFS analysis of europium species supported on aluminium oxide surface*. Applied Surface Science, Vol. 156, pp. 65-75, 2000.
- 63.** Takahashi, Y.; Kolonin, G. R.; Shironosova, G. P.; Kupriyanova, I. I.; Urugia, T.; Shimizu, H. *Determination of the Eu(II)/Eu(III) ratios in mineral by X-ray absorption near-edge structure (XANES) and its application to hydrothermal deposits*. Mineralogical Magazine, Vol. 22, pp. 179-190, 2005.
- 64.** Cezar, J.C.; Vicentin, F.C.; Tolentino, H.C.N. *Aplicação de técnicas de absorção de raios-X no estudo de materiais magnéticos*. Revista Brasileira do Ensino de Física, Vol. 22, PP. 363-377, 2000.
- 65.** Malchukova, E.; Boizot, B. *Reduction of  $Eu^{3+}$  to  $Eu^{2+}$  in aluminosilicato glasses under ionizing radiation*. Materials Research Bulletin, Vol. 45, pp. 1299-1303, 2010.
- 66.** Nicklin, R.C.; Johnstone, J. K.; Barnes, R.G.; Wilder, D.R. *Electron Spin Resonance of  $Gd^{3+}$  in glasses of the soda-silica-yttria system*. The Journal Of Chemical Physics, Vol. 59, pp. 1652-1668, 1973.
- 67.** Iton, L. E.; Turkevich, J. *Electron paramagnetic resonance of rare earth ions in zeolites*. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 81, pp. 435-449, 1977.
- 68.** Brodbeck, C. M.; Iton, L.E. *The EPR spectra of  $Gd^{3+}$  and  $Eu^{2+}$  in aluminosilicato glasses under ionization radiation*. The Journal Chemical Physics, Vol. 83, pp. 4285-4299, 1985.

