

Andressa Novatski

Vidro aluminosilicato 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

# Orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Co-orientador: Prof. Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade (Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul)

> Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Maringá - PR, 17 de Abril de 2009

Andressa Novatski

Vidro aluminosilicato 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

# Orientador: Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso

Co-orientador: Prof. Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade (Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul)

> Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Maringá - PR, 17 de Abril de 2009

Dedico a José Ligoski.

"O intelecto não é uma grandeza extensiva, mas intensiva: sendo assim, um único indivíduo pode tranqüilamente opor-se a dez mil, e uma assembléia de mil imbecis não faz um único homem inteligente."

(A. Schopenhauer)

## Agradecimentos

Agradeço a Deus pelas bênçãos recebidas ao longo não só durante este trabalho, mas em toda a minha vida.

Ao meu marido Gianfranco pelo encorajamento nos momentos de fraqueza e tolerância nos momentos de nervosismo. Por todos os momentos bons e ruins que passamos juntos nesses anos e ele sempre esteve ao meu lado, por dizer sim e não nas horas certas...

Ao Prof. Mauro Luciano Baesso, pela orientação.

Aos professores do LPCML, em especial aos prof. Yannick Guyot e Georges Boulon pelo interesse, disponibilidade, paciência, ajuda preciosa, trabalho rigoroso e pelas observações decisivas para este trabalho.

Aos Profs. Antonio Carlos Bento e Antonio Medina Neto pelo apoio e ajuda no laboratório e na análise de resultados.

Ao Professor Luis Humberto da C. Andrade pela co-orientação, pela contribuição efetiva durante o desenvolvimento deste trabalho, pelas medidas realizadas, dedicação e paciência na análise dos dados.

Ao Prof. Sandro Márcio Lima pelas medidas no decorrer do mesmo.

Aos colegas de pós-graduação, pela colaboração no decorrer de todo o curso, especialmente à Francielle e Manoel pela acolhida quando cheguei a Maringá e pelos bons momentos que passamos.

Aos colegas integrantes do Grupo de Estudo dos Fenômenos Fototérmicos, em especial, Ana, Aline ("15222"), Francine, Daniel (Carioca), Nilson, Marcio ("Merci", Rony, Otávio, Alcir e Evaristo por todo apoio, pelos esclarecimentos e pelas boas risadas.

Às minhas amigas zootecnistas Adriana, Naira, Andressa, Andrea por suportarem meu "stress" e me agüentarem no decorrer deste doutorado.

Aos meus amigos de Ponta Grossa: Vínicius, Thiago, Franceline, Moreno, Júnior, Fabiano, Ezequiel, Paulo e Herofen que faziam cada momento ser único nas idas e vindas de Ponta Grossa.

Aos meus amigos da França: Filipe, Keila, Augusto e Luciane por fazer minha estadia ainda melhor.

Aos meus amigos "Pudim" e "Quindim", companheiros inseparáveis durante esta tese, sem os quais este trabalho não seria o mesmo.

Aos funcionários administrativos, técnicos de laboratório e das Oficinas do Departamento de Física.

À Akiko pela dedicação junto à secretaria da pós-graduação.

Às agências financiadoras CNPq, Capes e Fundação Araucária-PR.

Ao Prof. Flávio Gandra pelas medidas de Ressonância Magnética.

Ao Prof. Maximo Siu Li do IFSC-USP (São Carlos – São Paulo – Brasil) por disponibilizar o laboratório para as medidas de tempo de vida em função da temperatura.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a execução deste trabalho.

# Sumário

<i>1</i> .	Introdução
2.	Considerações gerais16
2.1.	Materiais Vítreos
2.1.1.	Histórico dos Vidros16
2.1.2.	O termo vidro
2.1.3.	Princípios de formação dos vidros20
2.1.4.	O Sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 24
2.1.5.	Propriedades espectroscópicas do sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
2.2.	Sistemas dopados com Ti <sup>3+</sup> e Ti <sup>4+</sup>
2.2.1.	Monocristal Ti <sup>3+</sup> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2.2.2.	Monocristais Ti <sup>3+</sup> YAlO <sub>3</sub> , Ti:MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (spinel) e Ti:Li <sub>4</sub> Ge <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
2.2.3.	Titânio em vidros
2.3.	Sistemas dopados com Ce <sup>3+</sup>
2.4.	Geração de Luz Branca
2.4.1.	Receptores de Luz do olho humano
2.4.2.	Unidades fotométricas 45
2.4.3.	A função de sensibilidade do olho 47
2.4.4.	Colorimetria
2.4.5.	Temperatura da cor
2.4.6.	Índice de reprodução da cor (CRI)59
2.4.7.	Fontes de luz branca baseadas em conversores de comprimento de onda 59
3.	Materiais e Métodos
<i>3.1</i> .	Preparação das amostras

3.2.	Técnicas de Caracterização	66
3.2.1.	Absorção Óptica	66
3.2.2.	Excitação óptica	66
3.2.3.	Luminescência resolvida no Tempo	67
3.2.4.	Tempo de Vida	69
3.2.5.	Tempo de vida em função da temperatura	70
3.2.6.	Outras Técnicas	71
4. R	esultados e discussão	73
4.1. SiO2	Amostras do vidro aluminosilicato de cálcio em função da concentração de	76
4.1.1. oxigên	Relação entre banda de condução, basicidade óptica e quantidade de ios não ligados	76
4.1.2. NBO	Comportamento dos centros de cor como uma função da quantidade de	82
<i>4.1.3</i> .	Excitação e Luminescência	84
4.2.	Amostras LSCAS + TiO2	87
4.2.1.	Homogeneidade das amostras	87
4.2.2.	Caracterização espectroscópica dos vidros LSCAS + TiO <sub>2</sub>	87
4.2.3. Ti <sup>3+</sup> /Ti	Análise da basicidade óptica como ferramenta para estimar a razão	92
4.2.4.	Presença de íons Ti <sup>3+</sup> no vidro LSCAS por análise de RPE	93
4.2.5.	Relação entre Ti <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> e pares Ti <sup>3+</sup> - Ti <sup>4+</sup>	96
4.2.6.	Convertendo Ti <sup>3+</sup> em Ti <sup>4+</sup>	98
4.2.7. íons Ti	Comportamento temporal das emissões referentes ao centro de cor e dos 2 <sup>3+</sup> e Ti <sup>4+</sup>	00
4.2.8. íons Ti	Modelo Proposto para explicar o tempo de vida longo da luminescência dos i <sup>3+</sup> 106	

4.3. Amostras LSCAS com diferentes concentrações de CeO<sub>2</sub>......110

4.3.1.	Caracterização Espectroscópica	110
4.3.2.	Basicidade óptica	
4.3.3.	Luminescência em função da posição	
4.3.4.	Análise do comportamento temporal das emissões do íon Ce <sup>3+</sup>	
4.3.5.	Reprodução de cor das amostras LSCAS com CeO <sub>2</sub>	120
4.3.6.	Influência da iluminação artificial sobre o ritmo circadiano	123
4.3.7.	Proposição de um dispositivo	124
4.4. E	vidências da estrutura do vidro	124
5. (	Conclusões e perspectivas	127
6. K	Referências	128
Apêna	dices	138
A. 7	Teoria de campo ligante	138
B. No	ções de defeitos em vidros	

#### Resumo

O objetivo deste trabalho foi desenvolver vidro aluminosilicato de cálcio dopado com Ti<sup>3+</sup> com a perspectiva de se obter alta taxa de emissão luminescente no visível, e dopado com Ce3+ para geração de luz branca inteligente. Várias técnicas espectroscópicas foram empregadas para se avaliar como o processo de fusão, a composição do vidro base e a concentração dos dopantes influenciaram as propriedades luminescentes das amostras. As composições desenvolvidas foram (% em massa): 31,4-47,4 de CaO; 25,5 – 41,5 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7-39 de SiO<sub>2</sub> e 4.1 de MgO. Para obter amostras com Ti<sup>3+</sup> ou Ce<sup>3+</sup> a fusão foi realizada a vácuo e com diferentes concentrações dos óxidos TiO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>. Para as amostras dopadas com TiO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram uma intensa luminescência em 650 nm, que só ocorreu nas amostras com baixa concentração de sílica. Além disso, esta emissão apresentou um tempo de vida longo, de  $\sim 170 \mu s$  em temperatura ambiente e de  $\sim 2 m s$  em 77K. Este valor na temperatura ambiente é aproximadamente duas ordens de grandeza maior do que aqueles relatados na literatura para outros vidros dopados com Ti<sup>3+</sup> ou para os monocristais comerciais de Ti:safira. Os estudos espectroscópicos foram então realizados para se elucidar esse comportamento da luminescência das amostras com Ti<sup>3+</sup>. A partir dos resultados espectroscópicos foi possível propor um modelo para explicar os mecanismos envolvidos no processo de luminescência, o qual prevê que o tempo de vida longo pode ser associado ao aprisionamento dos elétrons excitados por defeitos estruturais do vidro, seguido por relaxação via recombinação de defeito. No caso das amostras dopadas com CeO2 observamos emissão em torno de 410nm para excitações entre 270 e 350nm e outra em torno de 550nm, para excitações em 405nm. Essas duas emissões foram atribuídas ao íon Ce<sup>3+</sup> em dois grupos de sítios distintos na estrutura do vidro. Essa emissão no amarelo ainda não tinha sido observada em vidros e mais uma vez, como ocorreu para o titânio, foi intensa somente nas amostras com baixa concentração de sílica. A partir das medidas de luminescência resolvida no tempo foi possível analisar as coordenadas de cromaticidade desta emissão na região de 550nm, que combinadas com as emissões de LEDs em 365 e/ou 405nm podem ser empregadas para geração de luz branca de cores e intensidades sintonizáveis, ou seja, para obtenção de fonte de luz branca inteligente. Em conclusão, demonstramos que somente o vidro com baixa concentração de sílica e fundido a vácuo apresenta intensa luminescência tanto dos íons  $Ti^{3+}$  como dos  $Ce^{3+}$ , o que provavelmente se deve à natureza da estrutura e do campo ligante desta composição. Estes sistemas poderão proporcionar novas aplicações para este sistema, como emissão laser sintonizável no visível e geração de luz branca inteligente.

### Abstract

In this work we developed calcium aluminosilicate glasses doped with Ti<sup>3+</sup> to obtain high fluorescence rate in the visible spectral range, and doped with Ce<sup>3+</sup> for smart white lightening. Several spectroscopic techniques were employed to evaluating the melting, the composition and the doping concentration influence over the samples luminescence characteristic. Samples containing (% wt): 31.4-47.4 of CaO; 25.5 - 41.5 of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7-39 of SiO<sub>2</sub> and 4.1 of MgO and doped with TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> were studied. To obtain Ti<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> oxidation states glasses were melted under vacuum atmosphere and as a function of the doping ions concentrations. The results showed a surprisingly intense luminescence around 630 nm that occurred only in the glasses with low silica concentration. In addition, this emission presented a very long life time of  $\sim 170 \ \mu s$  at room temperature and  $\sim 2$  ms at 77 K. This value at room temperature is about two orders of magnitude higher than those of Ti<sup>3+</sup> in other glasses or of Ti<sup>3+</sup> in the commercial Ti:sapphire single crystals. The spectroscopic studies were then performed to elucidate this Ti<sup>3+</sup> luminescence behaviour. From the results it was possible to propose a model to explain the mechanism involved in the luminescence processes. The mentioned model predicts that the long life time may be related to the trapping of the excited electrons by the glass structure defects, followed by relaxation via defect recombination. In the case of  $CeO_2$  doped samples, emissions were obtained around 410 and 550 nm, when the excitations were in the range 270-350 nm and around 410 nm, respectively. These two emissions were associated to the Ce<sup>3+</sup> ions in two different sites. The observed yellow emission has not been obtained before in glasses and once again, as occurred to the titanium doped samples, was intense only in the glass with low silica concentration. From the time resolved luminescence measurements we evaluated this emission chromaticity coordinates, what combined with emissions from LEDs at 365 and/or 405 nm, may be used to generate white light with tuneable color and intensity, i.e. to obtain smart white lightening. In conclusion, we demonstrate that only the low silica calcium aluminosilicate glass melted under vacuum atmosphere presented high luminescence intensity of both  $Ti^{3+}$  and  $Ce^{3+}$ , what may be related to the nature of this glass structure and ligant field. These findings may bring new applications for this system, like tuneable laser for the visible range and for smart white lightening.

## 1. Introdução

A transparência e a cor são fenômenos que elegem os vidros ópticos como os materiais especiais que tiveram participação decisiva na evolução da ciência contemporânea. Basta olhar ao nosso redor para percebermos a amplitude da utilização desses materiais, que na grande maioria das vezes desempenham funções únicas, para as quais é difícil encontrar substitutos. Não há como negar que a evolução tecnológica dos países desenvolvidos esteja diretamente ligada à sua capacidade de dominar e inovar os processos de obtenção de vidros, em especial, aqueles de interesse para a indústria eletro-eletrônica. É consenso que os avanços científicos nessa área dependem da habilidade de se desenvolver novas composições e/ou geometrias que proporcionem novas funcionalidades parta estes materiais.

Em particular, o desenvolvimento de vidros ópticos para utilização no visível e no infravermelho próximo e médio tem se destacado pelo grande interesse na área de óptica avançada de desenvolver instrumentos como lasers, moduladores, guias de onda, etc. Um dos maiores desafios para se obter novos vidros que possam ser utilizados em ambiente hostil, ou seja, um ambiente que é submetido a variações bruscas de temperatura, está relacionado com a escolha da composição que resulte em materiais que apresentem alta resistência contra choque térmico, deformação mecânica, degradação química, etc.

Entre os vidros mais resistentes atualmente estão aqueles da família dos aluminosilicatos. Estudos recentes demonstraram que o vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) apresenta altos valores para as taxas de condução e difusão de calor [1], alta resistência contra esforços mecânicos [2, 3] e transmissão óptica da ordem de 90% no intervalo entre 290 nm até 5,5 µm [4-6].

Esse vidro tem sido utilizado em nosso grupo de pesquisa para o desenvolvimento de amostras luminescentes a partir da introdução de elementos terrasraras. Em amostras dopadas com a maioria dos terras-raras [2, 3, 7-9], foram obtidas emissões intensas nas regiões do visível e do infravermelho próximo e médio. Os vidros têm sido preparados em fusão a vácuo, resultando em amostras sem a presença de moléculas da hidroxila OH<sup>-</sup>. Isso tem permitido obter altos valores da eficiência quântica de emissão dos íons dopantes.

Essas propriedades singulares do vidro LSCAS contribuíram para a motivação de se introduzir metais de transição em sua composição. É reconhecido que as

propriedades ópticas de materiais dopados com metais de transição na configuração eletrônica  $3d^1$  podem ser exploradas para aplicações em diversos ramos da ciência. Um exemplo é o laser de titânio safira (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ti<sup>3+</sup>) que é muito utilizado atualmente [10]. Outros íons de transição de configuração  $3d^1$ , que possuem características similares aos do Ti<sup>3+</sup> também têm sido estudados [11, 12].

Algumas características espectroscópicas que tornam alguns materiais dopados com estes íons metálicos de transição tão atrativos para este estudo são:

- ✓ Alto ganho óptico [13];
- ✓ Banda larga de emissão [14, 15], a qual torna possível a conhecida emissão laser sintonizável;
- ✓ Tempo de chaveamento óptico ultracurto [16];
- ✓ Ausência de absorção do estado excitado (ESA);
- ✓ Alta eficiência quântica de luminescência, como a observada no cristal BaSO<sub>4</sub>:Mn<sup>6+</sup> (~ 75%) [17].

Estas propriedades realçam algumas características dos íons de transição na configuração  $3d^1$ , como ocorre para o  $Ti^{3+}$ . Entretanto, a dopagem de vidros com íons  $Ti^{3+}$  é muito difícil devido à coexistência de outras valências indesejáveis como o íon  $Ti^{4+}$  [18, 19]. Os íons  $Ti^{4+}$  podem influenciar o comportamento das propriedades ópticas dos  $Ti^{3+}$  devido a possibilidade de gerar bandas de absorção na região do infravermelho próximo, induzindo absorção do estado excitado (AEE). Além disso, podem reduzir a concentração de  $Ti^{3+}$  durante a dopagem, diminuindo assim a eficiência quântica de luminescência. Por outro lado, existem poucos trabalhos na literatura que relatam as propriedades ópticas de materiais dopados com íons  $Ti^{4+}$  [20], possivelmente devido ao pouco entendimento sobre a atividade óptica oriunda da configuração eletrônica  $3d^0$  e a possibilidade de transferência de energia do íon  $Ti^{4+}$  para o  $Ti^{3+}$ .

Em estudo prévio [21, 22], demonstramos que o vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de SiO<sub>2</sub> e dopado com TiO<sub>2</sub> apresentam íons Ti<sup>3+</sup> com longo tempo de vida de luminescência (170 $\mu$ s em temperatura ambiente) e uma banda larga de emissão ocorrendo desde o visível até o IR próximo. Assim, para apresentar o sistema LSCAS dopado com TiO<sub>2</sub> em aplicações fotônicas se faz necessário um estudo dos processos de transferência de energia envolvidos durante a excitação óptica das amostras, ressaltando que as mesmas também contém a presença de íons Ti<sup>4+</sup>. Logo, estudar a dinâmica das interações entre esses íons e a matriz vítrea é um dos interesses desse trabalho, visando à obtenção dos subsídios necessários para se planejar os testes

dos vidros na cavidade ressonante, etapa final da investigação da viabilidade de uso destes materiais como meio ativo para lasers.

No decorrer das medidas espectroscópicas nas amostras LSCAS +  $TiO_2$ , observamos a formação de centros de cor quando as mesmas foram irradiadas com laser UV. A partir deste fato, realizamos estudos da formação desses centros em função da composição dos vidros não dopados, com especial atenção para a possibilidade de se obter uma melhor compreensão da interação entre o íon dopante e os defeitos (estruturais e induzidos) da matriz vítrea. Além disso, esperava-se correlacionar esses defeitos com o longo tempo de vida da emissão.

Ainda como parte do processo de se tentar explicar os resultados das amostras com titânio, optou-se por preparar novas amostras com a introdução de pequenas quantidades de CeO<sub>2</sub>. Caso houvesse a formação de Ce<sup>3+</sup> no vidro haveria a possibilidade de se aprofundar os estudos sobre a banda de condução das amostras e sua influência sobre as propriedades de emissão dos íons Ti<sup>3+</sup>. Isto porque prevê-se que os níveis de energia e conseqüentemente a transição para o Ce<sup>3+</sup> ocorrem na região da banda de condução. Em geral, a emissão entre os níveis <sup>2</sup>*F*(estado fundamental) e os dubletos <sup>2</sup>*F*<sub>5/2</sub> *e* <sup>2</sup>*F*<sub>7/2</sub> (relativos ao nível 5*d*) seria próximo do UV [23]. Entre as características do íon Ce<sup>3+</sup> estão o seu curto tempo de vida de emissão (em torno de 50ns), banda de emissão larga (centrada entre 350 e 550nm) e alta eficiência quântica de luminescência devido à transição eletrônica permitida, *4f-5d*. [24]

Portanto, o objetivo principal desta tese foi investigar as propriedades espectroscópicas do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com  $TiO_2$  e CeO<sub>2</sub>, utilizando-se diversas técnicas de espectroscopia óptica e a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

#### **Objetivos específicos:**

#### Para as amostras do vidro não dopado:

-investigar a relação entre oxigênios não ligados (NBO), as propriedades espectroscópicas, a basicidade óptica e a formação de centros de cor em função da concentração de SiO<sub>2</sub>. As técnicas empregadas foram a espectroscopia Raman e medidas das propriedades ópticas - absorção e emissão versus excitação.

- Obter o comportamento dos NBO em função da concentração de sílica por meio da estimativa da energia da banda de condução e dos valores de basicidade óptica.

-Estudar a indução de centros de cor por irradiação UV por meio de medidas de absorção óptica, excitação e luminescência.

#### Para as amostras dopadas com TiO<sub>2</sub>

- Obter amostras com boa homogeneidade, baixo nível de espalhamento e presença predominante de  $Ti^{3+}$ .

 Realizar a caracterização espectroscópica com as técnicas de absorção óptica, excitação e luminescência, luminescência resolvida no tempo e tempo de vida da emissão.

- Analisar a basicidade do vidro e dos resultados de RPE.

-Estudar os mecanismos envolvidos nas emissões das amostras.

#### Para as amostras dopadas com CeO<sub>2</sub>

- Estudar as propriedades luminescentes em função da concentração de  $CeO_2$  focando a transição eletrônica *4f-5d*. As técnicas de caracterização utilizadas foram: absorção óptica, excitação versus luminescência, luminescência resolvida no tempo.

- Compreender os mecanismos de emissão desse material.

- Combinar as emissões destas amostras com aquelas de LEDs em 365 e 410nm para geração de luz branca inteligente.

### 2. Considerações gerais

#### 2.1. Materiais Vítreos

A ciência e a tecnologia do vidro passaram por desenvolvimentos significativos nos anos 60, considerada a "época de ouro" da pesquisa sobre esses materiais. A utilização sistemática dos mais diversos métodos de análise vem resultando em melhor compreensão das relações entre a estrutura e as propriedades desses materiais. Entretanto, pode-se dizer que haja um paradoxo nesta área já que o vidro é um dos materiais mais antigos que vêm sendo sintetizados pela humanidade e ainda assim não conhecemos inúmeras de suas propriedades. Isso tem sido atribuído ao caráter não cristalino da estrutura vítrea, que ao contrário dos monocristais, não possui periodicidade espacial de longo alcance. Apesar dessas dificuldades, a ciência do vidro evoluiu significativamente nos últimos anos e esse material deixou de ser apenas de importância tecnológica para a construção, transportes, embalagens ou iluminação para ser empregado em aplicações mais complexas, desde condutor fotônico para telecomunicações até dispositivos ópticos sofisticados com lentes especiais, filtros e lasers [25].

#### 2.1.1. Histórico dos Vidros

No período pré-histórico as "obsidianas" (vidro formado quando a lava dos vulcões esfria rapidamente) eram usadas para a fabricação de objetos pontiagudos. Este vidro natural era proveniente da Europa (especificamente das ilhas gregas Melos e Tera). Achados arqueológicos revelam que objetos produzidos com vidro já eram uma realidade no Egito há cerca de 3000 a.C. Sabe-se que a maneira de se obter vidros foi descoberta antes, na Mesopotâmia por volta de 4500 a. C. Segundo Plínio [26], quando mercadores fenícios precisaram executar reparos em um navio em que viajavam, aportaram-no na praia de uma ilha do Mar Mediterrâneo. Ao cair da noite acenderam uma fogueira na areia da praia, e para proteger o fogo do vento e apoiar os potes para cozinhar os alimentos teriam usado blocos de natrão, fonte natural de carbonato de sódio, Na<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>. Na manhã seguinte, com a fogueira quase apagada, os mercadores haviam observado pedaços irregulares brilhantes e levemente opacos sobre a areia, junto à fogueira. Esses seriam os primeiros pedaços de vidro obtidos acidentalmente pelo homem. Em princípio, a lenda parece ter algum fundamento: o calor do fogo teria favorecido a mistura do natrão com a areia da praia, rica em SiO<sub>2</sub> e em óxido de

cálcio das conchas. Os óxidos de cálcio e de sódio teriam se misturado aos grãos de areia e formado os pedaços de vidro enquanto a fogueira se apagava [27].

A fabricação de utensílios com vidro data do reino de Touthmosis III (1500 a.C.), os quais foram obtidos a partir do aquecimento de um núcleo de areia revestido por potássio. Após o resfriamento, o núcleo era removido por raspagem, deixando um recipiente oco com uma superfície interna rugosa, translúcida e pouco simétrica. O ápice da indústria do vidro no Egito ocorreu até o ano de 1200 a.C. Em seguida, foi a vez da Síria e da Mesopotâmia (até 900 a.C.) se destacarem na produção do vidro, com os produtos fabricados distribuídos pelos fenícios. Posteriormente, apareceram centros "vidreiros" em Chipre e na ilha de Rhodes, assim como na península italiana (900 a.C.) ao redor de Veneza (500 a.C.). Nesse período as técnicas de obtenção dos vidros evoluíram. O método de moldagem de jarras e garrafas foi substituído por outros mais modernos melhorando a qualidade dos vidros. Aos poucos foi possível produzir vidros com transparência razoável, embora ainda apresentassem bolhas e outras falhas. Acredita-se que foi nessa época que surgiu a técnica do "millefiori", que consiste em juntar bastões de vidros coloridos, fundindo-os em várias etapas, um trabalho artesanal muito elaborado e realizado com impressionante detalhe e precisão. Cortados transversalmente estes vidros formam um belo e delicado mosaico.

Após as conquistas de Alexandre "o grande", a Mesopotâmia cai e as técnicas de fabricação de vidros são levadas para Alexandria, no Egito, a maioria importadas da Itália.

A técnica de sopragem [25], surgida provavelmente na Fenícia por volta de 50 a.C., foi um marco no desenvolvimento da arte de fazer objetos de vidro. Nessa técnica, um tubo de ferro de aproximadamente 100 a 150 cm de comprimento, com uma abertura de 1 cm de diâmetro, era introduzido em um forno contendo a massa de vidro fundida. Isto permitia ao vidreiro retirar certa quantidade de vidro que ao ser soprado pela extremidade contrária, dava origem a uma peça oca. Surge, nessa época também, a utilização de moldes de madeira para a produção das primeiras peças padronizadas de vidro, tornando possível a popularização de utensílios de vidro, como copos e garrafas. Foi também nessa época que surgiram os vidros incolores, a partir da adição de óxido de manganês nas composições, e de melhoramentos importantes nos fornos, como a produção de altas temperaturas e o controle da atmosfera de combustão. Esses fatos tiveram marcada influência sobre a qualidade dos vidros e permitiram uma fusão mais eficiente dos materiais constituintes. Assim, a arte dos vidreiros se espalhou pela Pérsia. No ocidente, o império Romano ajudou a estabelecer vários centros fabricantes de vidro. Os vidreiros sírios e alexandrinos trabalhavam em Roma, nas províncias do Saone e Reno, assim como na Espanha, nos Países Baixos, no País de Gales e na Bretanha.

17

Os vidros coloridos ganharam importância durante o período Romano, pois eram utilizados como imitação de pedras preciosas. O século XV foi a época de ouro para esses vidros coloridos (vitrais), encontrados em catedrais e em igrejas européias [27]. As técnicas de produção de vidros coloridos eram mantidas como segredo de família, guardados por gerações e gerações de artesãos. O método de produzir vidros vermelhos, pela inclusão de ouro no preparo, foi um dos segredos que se perderam no tempo, sendo redescoberto somente centenas de anos depois. A arte da fabricação de vidros foi resumida em 1612 por Neri, em uma famosa publicação denominada "L'arte Vetraria", [26] traduzida para várias línguas.

Os séculos XVIII, XIX e XX foram marcados por importantes desenvolvimentos tanto na fabricação quanto na aplicação dos vidros. Com o advento da era tecnológica surgiram novas oportunidades para as aplicações dos vidros. A evolução das práticas secretas de alquimistas, que procuravam pela pedra filosofal, deu origem a uma busca da mesma em que milhares de pesquisadores no mundo têm se dedicado à pesquisa de novos tipos e aplicações para este material vítreo. A Tabela 2-1 mostra um quadro dos principais estudos e desenvolvimentos sobre vidros dos últimos 300 anos.

Data	Estudos e Desenvolvimentos
1765	Início da produção do vidro denominado de "cristal" (Silicato de chumbo).
1787	Utilização de aparelhos de vidro para o estudo das propriedades físicas dos gases: Lei de Boyle e
	Charles.
1800	Revolução industrial abre nova era na fabricação de vidros. Matérias-primas sintéticas são usadas
	pela primeira vez. Vidros com propriedades controladas são produzidos
1840	Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para a produção de vidro em grande escala; produção
	de recipientes e vidro plano.
1863	Processo "Solvay" reduz dramaticamente o preço da principal matéria-prima para fabricação de
	vidros: obtenção do óxido de sódio.
	Vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss. A Universidade de
	Jena, na Alemanha, torna-se o maior centro de ciência e engenharia do vidro. A química do vidro
	está em sua infância.
1876	Bauch & Lomb Optical Company é fundada em Rochester, Nova York. Tem início a fabricação de
	lentes e outros componentes ópticos.
1881	Primeiros estudos sobre propriedade-composição de vidros para a construção de instrumentos
	ópticos, tais como o microscópio.
1886	Ashley desenvolve a primeira máquina para soprar vidro.
1915	A Universidade de Sheffield, na Inglaterra, funda o Departamento de Tecnologia do Vidro, hoje
	chamado Centro para a Pesquisa do Vidro.
1920	Griggith propõe a teoria que permite compreender a resistência dos bulbos de vidro, o que levou ao
	entendimento e aperfeiçoamento da resistência dos vidros.
1926	Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de bulbos e invólucros de
	vidro em grande escala (1000 peças/minuto).
1932	Zachariasen publica no Journal of American Chemical Society seu famoso trabalho sobre a
	hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros.
1950-1960	A companhia americana Ford Motor Co. funda o principal centro de pesquisa em vidro. A ciência
	do vidro torna-se sua maior área de pesquisa
1960	Turnbull e Cohen propõem modelo para a formação de vidros, baseado no controle da cristalização
	via taxa de resfriamento.

Tabela 2-1 Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos 300 anos [28].

1961	Snitzer observa a primeira emissão laser de um vidro dopado com $Nd^{3+}$ .
1970	A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição
	de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal da transmissão.
1984	Marcel e Michel Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros fluoretos em Rennes, na
	França.

#### 2.1.2. O termo vidro

A palavra "vidro" pode ter significados variados. Se no cotidiano esse termo pode ser empregado para definir um material frágil e transparente, na linguagem científica ele é muito difícil de ser definido. Os primeiros estudos sobre vidros foram realizados por Michael Faraday, em 1830 [28], o qual definiu vidros como materiais "mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si". Na tentativa de explicar a estrutura dos vidros, Lebedev propôs, em 1921, a Hipótese do Cristalito, a qual considerava os vidros como "um fundido comum constituído de cristais altamente dispersos". Tal hipótese levava em conta a inter-relação entre as propriedades e a estrutura interna dos vidros. Após o advento da difração de raios X esta hipótese do cristalito ficou apenas como uma curiosidade histórica.

Uma das definições mais completas encontradas na literatura é a proposta pelo comitê do U. S. National Research Council [29]:

"O vidro é, por difração de raios X, um material amorfo que exibe uma temperatura de transição vítrea. Esta é definida como o fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exibe, devido à mudança de temperatura, uma variação repentina na derivada das propriedades termodinâmicas, tais como calor específico e coeficiente de expansão, em relação as suas respectivas fases cristalina e líquida".

Podemos obter um número quase ilimitado de vidros inorgânicos. Há ainda vidros metálicos e os orgânicos. Os vidros podem ser formados por um grande número de processos: deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons e processo sol-gel, entre outros. O vidro silicato de sódio, por exemplo, pode ser obtido por evaporação de uma solução aquosa de silicato de sódio (conhecido como "vidro líquido") seguida de tratamento térmico para eliminação da água residual. O mais interessante desta situação é que o produto obtido por este processo é indistinguível do vidro silicato de sódio de mesma composição que é produzido pelo método clássico de fusão/resfriamento [28].

A Tabela 2-2 mostra alguns exemplos de definições sobre vidros.

Tabela 2-2: Definições de vidros publicados recentemente [28].			
Autor	Ano	Definição	
Elliott	1990	"Vidros são materiais amorfos que não apresentam ordem translacional de longo alcance	
		sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea."	
Zarzycki	1991	"Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea."	
Doremus	1994	"Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem à longa	
		distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares,	
		em escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos". Não é feita distinção	
		entre as palavras vítreo e amorfo."	
Varshneya	1994	"Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido "não-cristalino"	
-		ou simplesmente un sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma	
		descrição da desordem atômica mostrada pela técnica de difração de raios-X."	
Shelby	1997	"Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem de longo alcance e de	
2		periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico,	
		orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição	
		vítrea é um vidro."	

Todas as definições acima parecem concordar que um vidro é um sólido nãocristalino com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exibe o fenômeno de transição vítrea (...), podendo ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico. No entanto, é preciso lembrar que não há ainda um modelo realista capaz de descrever a natureza das interações deste sistema [25].

## 2.1.3. Princípios de formação dos vidros

Entre as numerosas tentativas para explicar a formação ou não dos vidros, podemos dividi-las em duas classes: a que se baseia em considerações estruturais como geometria dos compostos, forças de ligação, etc. e a fundamentada nas considerações cinéticas.

Historicamente, as aproximações estruturais foram elaboradas antes e fornecem os "critérios de vitrificação".

#### 2.1.3.1. Teorias Estruturais

Devido à grande diversidade de substâncias formadoras de vidro, é difícil encontrar critérios que possam ser aplicados igualmente aos diferentes casos. Abordaremos apenas os vidros óxidos, que são de interesse deste trabalho.

a) **Critério de Goldschmidt** (1926)[25] – Ao procurar condições de vitrificação para óxidos simples com a fórmula estequiométrica  $R_nO_m$ , Goldschmidt acreditava que os vidros formavam-se mais facilmente quando a razão entre o raio iônico do cátion, R, e o do íon oxigênio se encontra na faixa entre 0,2 e 0,4. As razões, nessa faixa, tendem a produzir cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, em uma configuração tetraédrica – característica

comum a todos os vidros conhecidos àquela época. Isso fez com que Goldschmidt acreditasse que apenas vidros com esta configuração pudessem ser formados [27].

b) **Regras de Zachariasen** (1932) [30] – um exemplo mais completo dos diferentes casos de óxidos que ocasionam vitrificação mostra que o critério de Goldschmidt era limitado: o óxido BeO, por exemplo, que satisfaz o critério de Goldschmidt, não pode ser vitrificado. Zachariasen explicou esse problema e, por meio de raciocínio empírico, estabeleceu um conjunto de regras que teve uma importância considerável na pesquisa dos vidros. Sua análise é fundamentada nas considerações seguintes:

-Os átomos nos vidros são mantidos juntos pelas mesmas forças como em um cristal, oscilando em torno de posições de equilíbrio que, como nos cristais, se estendem numa estrutura de rede tridimensional, porém com ausência de periodicidade e simetria. A Figura 2-1 ilustra a representação esquemática de Zachariasen para um cristal óxido do tipo "A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" e sua representação na forma vítrea.



Figura 2-1 - Representação esquemática bidimensional da estrutura de: (a) um composto cristalino "A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" ; (b) a forma vítrea do mesmo composto [30].

- Depois de considerar que a formação dos vidros óxidos simples dependia de uma rede aleatória, Zachariasen estabeleceu os arranjos estruturais que poderiam produzir tal rede, os quais estão descritos abaixo [30]:

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

Zachariesen, ainda nesse trabalho, generalizou suas regras para vidros óxidos em geral, acrescentando que um vidro óxido (complexo) pode ser formado se:

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

Isso significa que os vidros óxidos devem conter uma quantidade apreciável de cátions susceptíveis a formar óxidos que vitrificam por eles mesmos, os outros cátions podem substituí-los de maneira isomorfa.

Aos cátions  $B^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $P^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ , convém adicionar o cátion  $Al^{3+}$ , susceptível de substituir Si<sup>4+</sup> de maneira isomorfa, lembrando que o óxido  $Al_2O_3$  não forma vidro. Esses cátions foram denominados por Zachariasen de cátions formadores de vidro, e quando associados aos oxigênios, eles formam a rede vítrea do vidro.

O uso desses termos consagrou os óxidos formadores de rede como àqueles que fazem parte da rede vítrea e os óxidos modificadores de rede para os que não fazem parte dela diretamente. Este último termo é justificado pelo comportamento dos óxidos na estrutura do vidro que iremos examinar a seguir.

Adicionando-se um óxido não formador de rede (por exemplo, o Na<sub>2</sub>O) na sílica (SiO<sub>2</sub>), os oxigênios sobressalentes introduzidos participarão da rede, provocando a ruptura de um dado número de ligações. Para cada molécula de Na<sub>2</sub>O introduzida na matriz, uma ligação Si–O–Si é quebrada e o oxigênio suplementar formará um par –Si–O<sup>-</sup>. As duas cargas negativas de oxigênios serão compensadas pela presença de um par de cátions vizinhos de Na<sup>+</sup>, assegurando assim a neutralidade eletrostática do conjunto. Isso ocorre porque durante a fusão, que leva à formação do vidro, a rede primitiva SiO<sub>2</sub> fica quebrada – despolimerizada.

Esse mecanismo de ruptura das ligações Si–O leva a uma estrutura de rede com dois tipos de oxigênios: aqueles ligados a dois íons de Si são chamados de oxigênios ligados, enquanto que os outros, conectados em apenas um íon de Si, são denominados de oxigênios não ligados (non-bridging oxygen - NBO).

O mesmo acontece se adicionarmos, por exemplo, um cátion divalente como o  $Ca^{2+}$  que compensará as duas cargas negativas dos oxigênios não ligados. Vários tipos de óxidos podem coexistir na estrutura. Os óxidos que possuem esse tipo de comportamento são chamados de modificadores de rede.

Certos óxidos podem assumir o papel de formadores ou de modificadores de rede, dependendo da estrutura do vidro. Estes óxidos são denominados intermediários. A

Tabela 2-3 apresenta a classificação dos principais óxidos descritos por Zachariasen.

Formadores	Modificadores	Intermediários		
SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	$B_2O_3$		
$GeO_2$	$Na_2O$	PbO		
$B_2O_3$	K <sub>2</sub> O	ZnO		
$P_2O_5$	CaO	CdO		
$As_2O_3$	BaO	$TiO_2$		
$As_2O_5$				
$V_2O_5$				

Tabela 2-3 Classificação dos óxidos, segundo Zachariasen.

Finalmente, Zachariasen observa que as condições acima citadas não são suficientes para que um vidro possa se formar. É necessário que o fundido seja resfriado de maneira adequada, ou seja, ele já antecipava as teorias de formação vítrea baseadas na cinética do processo.

c) Necessidade de ligações mistas [31] – Smekal propôs que a presença de ligações mistas era indispensável para se obter um arranjo desordenado. Uma ligação puramente covalente, como a C=C do diamante implica em direções fixas muito rígidas, o que seria tão inconveniente quanto às ligações meramente iônicas. Dessa forma, para que ocorra a formação de um vidro precisamos de óxidos como SiO<sub>2</sub> e de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para os quais as ligações são parcialmente iônicas e parcialmente covalentes.

d) **Critério de eletronegatividade** [32] – Stanworth sugeriu uma correlação quantitativa entre o grau de covalência de ligação e a aptidão de um óxido para formar vidro. A diferença de eletronegatividade entre os dois elementos permitiria estimar a porcentagem de ionicidade da ligação. Quanto menor essa diferença, mais covalente seria o caráter da ligação. Como a eletronegatividade do oxigênio é 3,5, os cátions podem ser agrupados como:

- eletronegatividade entre 1,8 e 2,1, são formadores de rede; (Si=1,8)
- eletronegatividade entre 1,5 e 1,8, são intermediários; (Al=1,5)
- eletronegatividade menor que 1,5, são modificadores de rede; (Mg=1,2 e Ca=1,0)

#### 2.1.3.2. Teorias Cinéticas

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. Logo, a formação de vidro pode ser considerada uma competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento. Formalmente, o termo cristalização refere-se à combinação de dois processos: nucleação e crescimento. A etapa de nucleação ocorre quando o sistema começa a se ordenar em alguns pontos, chamados núcleos. Na verdade, as duas etapas podem ocorrer simultaneamente, mas são distintas com relação à lei de velocidades que obedecem [27]. A etapa de nucleação é muito importante, pois se não houver núcleos presentes, a cristalização jamais ocorrerá. Por sua vez, o impedimento do crescimento pode resultar na existência de núcleos com tamanhos muito reduzidos, a ponto de não serem detectados, mas o material, em termos práticos, ainda poderá ser considerado um vidro. Nesse contexto, as velocidades de nucleação e crescimento, juntamente com a taxa de resfriamento, determinam se um vidro será ou não formado. Essa abordagem permite considerar os fatores que determinam a velocidade crítica de resfriamento, e de que forma se correlacionam com as teorias estruturais, tratadas anteriormente.

#### 2.1.4. O Sistema CaO- $Al_2O_3$ -SiO<sub>2</sub>

Apresentaremos nesta seção uma revisão sobre as teorias estruturais aplicadas ao sistema vítreo CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Os primeiros passos na obtenção de vidros no sistema CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram dados no início do século XX e ainda hoje essa família de vidros desperta interesse quanto à natureza da sua estrutura [33]. A descoberta de formação de vidro no sistema térnário MgO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi feita por Sheperd e colaboradores em 1909 [34]. A adição de pequenas quantidades de SiO<sub>2</sub> na formulação permitiu obter maior estabilidade do vidro e maior intervalo de vitrificação, o que só ocorreu na década de 50 [32, 35]. Um exemplo de composição citada nos trabalhos das ref. 32 e 35 foi o sistema: 48,6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 44,8 CaO; 6,6 SiO<sub>2</sub> (% em massa);

De acordo com Rawson [36], o intervalo de formação de vidro no sistema CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está entre 38 e 65% (em massa) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, coincidindo com a região em que a temperatura *liquidus* é relativamente mais baixa, ~1380 °C, enquanto o ponto de fusão dos óxidos puros é de ~ 2600 °C para o CaO e ~2010 °C para o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em outros sistemas binários do aluminato as temperaturas do eutético são bem mais altas: BeO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  1835 °C; MgO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  2105 °C [37]; SrO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  1505°C[38]; BaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  1620 °C [39]. Essas temperaturas mais altas explicam porque a formação de vidro no sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaO é tão restrita. Uma temperatura *liquidus* mais baixa favorece uma viscosidade mais alta, que é a condição fundamental para a formação de vidro. Na Figura 2-2, é mostrado o diagrama de fase do sistema binário CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A região de formação de vidro é indicada por setas.



Figura 2-2 Região de vitrificação do sistema binário CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [36].

O vidro aluminato de cálcio é interessante do ponto de vista estrutural tendo em vista que tanto o CaO quanto o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não são formadores de vidro, ao contrário do que ocorre, por exemplo, com o SiO<sub>2</sub> e o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os óxidos CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são classificados como intermediários, pois sob certas condições tendem a se juntar e formar a rede do vidro. A hipótese mais provável descrita na literatura é que a formação de vidro neste sistema deve-se ao efeito de contrapolarização do íon Ca sobre o complexo AlO<sub>6</sub>, promovendo uma transformação do grupo AlO<sub>4</sub>, que nesse caso desempenharia papel similar ao SiO<sub>4</sub>, ou seja, seria um formador de rede [40]. Aparentemente o efeito do óxido alcalino é insuficiente para tal transformação e por esta razão os vidros aluminato alcalinos não são obtidos nos processos convencionais de fusão. Essa mudança de coordenação sugerida é representada esquematicamente na Figura 2-3.



Figura 2-3 Representação esquemática da mudança de coordenação de um íon de Al<sup>3+</sup> sobre o efeito de contra polarização dos íons de Ca<sup>2+</sup>. As esferas representam os oxigênios[40].

Stanworth [41] sugeriu que embora o alumínio tenha uma coordenação octaédrica no óxido Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sua coordenação passa a ser tetraédrica no vidro. Isso foi analisado em estudos de Bussem e Eitel [42], que encontroram esse tipo de coordenação no composto 12CaO.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Portanto, a regra de Zachariasen poderia ser usada para explicar porque se pode obter vidro no sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por si só não permite.

Em 1958, Hafner e colaboradores [43] investigaram as propriedades de alguns vidros aluminato de cálcio com o objetivo de encontrar composições mais estáveis. Os estudos foram feitos usando-se 100g, 500g e 5,5Kg de matéria prima. As amostras foram preparadas em atmosfera de ar e em cadinhos de platina. Nesse trabalho só foram descritas as composições que puderam ser obtidas com 5,5 Kg de massa total. Os autores indicaram uma relação de óxidos que podem ser adicionados aos sistema binário CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sem que ocorra a cristalização:  $1\% \rightarrow ZrO_2$ ;  $2\% \rightarrow La_2O_3$ ,  $Ta_2O_5$  e TiO<sub>2</sub>;  $4\% \rightarrow Li_2O$ , MgO, K<sub>2</sub>O, ZnO, SrO, BaO, SnO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;  $8\% \rightarrow Na_2O$ ; 16% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e GeO<sub>2</sub> (porcentagens em moles). Outros óxidos não foram recomendados para ser adicionados à composição dos vidros aluminato de cálcio devido a vários fatores:

a) os que promovem devitrificação  $\rightarrow$  Cu<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O, CdO, PbO, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

b) os que envolvem duas fases de formação  $\rightarrow$  Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>;

c) os que atacam os cadinhos de platina  $\rightarrow$  Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>O;

De maneira geral essas investigações indicam que o sistema binário pode ser estabilizado via adição de até 15% de óxidos alcalinos e de até 8% de óxidos alcalinos terrosos (em mol).

G. Y. Onoda e S. D. Brown [44] investigaram a formação de vidro no sistema aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica. Cerca de 300 composições diferentes foram preparadas, nos sistemas binários, ternário e quaternário. A temperatura *liquidus* usada foi mantida abaixo de 1500  $^{0}$ C. Além da formação de vidros são descritas por eles as propriedades mecânicas e os valores da viscosidade. G. Y. Onoda e S. D. Brown [44] concluiram que o óxido de cálcio é necessário para a vitrificação. Uma condição necessária, embora insuficiente, para a formação de vidro é que a proporção de íons de oxigênio em relação aos cátions formadores (Al<sup>3+</sup> e Si<sup>4+</sup>) esteja entre 2,35 e 2,6. Em vista desse fato os autores demonstraram que todos os íons de Al<sup>3+</sup> na posição tetraedral têm número médio de oxigênios ligados/tetraedro compreendido entre 2,8 e 3,3. Conseqüentemente, como no caso dos vidros do sistema binário, os vidros multicomponentes são formados, quando há aproximadamente três ou quatro íons de oxigênios ligados a um tetraedro alumínio-oxigênio. A importância dos íons modificadores na formação de vidro nos sistemas aluminato é grande em virtude de que apenas os íons de Ca<sup>2+</sup> permitem que o Al<sup>3+</sup> seja um formador de rede no

sistema binário. Composições com 2MO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (onde M é um cátion divalente) não formam vidros quando  $M^{2+}$  é Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> ou Ba<sup>2+</sup>. A substiuição gradual de outros cátions formadores no vidro base, CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leva à instabilidade vítrea.

De particular interesse é a observação que podemos fazer no sistema ternário com pouca sílica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CaO:SiO<sub>2</sub>. Na Figura 2-4 observa-se que a região que permite a formação de vidro está restrita a uma área em torno do eutético ternário ( $30.4 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 8.2 \text{ SiO}_2 - 61.4$ CaO). Esta é a única região em que a temperatura *liquidus* está abaixo de 1400 <sup>0</sup>C em toda a parte do lado de baixa da concentração de sílica. Esses resultados são compatíveis com a observação geral de que o vidro é usualmente formado com materiais que possuem uma temperatura *liquidus* abaixo de 1500 °C. Em temperaturas mais altas tem-se maior energia disponível para ativar o processo de nucleação ou crescimento de cristais. Neste mesmo trabalho (G. Y. Onoda e S. D. Brown [44]), os autores fizeram também um estudo quantitativo sobre a nucleação e o crescimento de cristais. A temperatura *liquidus* do vidro foi de 1450 °C, determinada por um aquecedor de irídio. O líquido foi sub-resfriado até 1200 °C e mantido nessa temperatura por 30 minutos sem que ocorresse cristalização. Em 1200 ºC e abaixo, surgiram núcleos o suficiente para a formação de cristais individuais. Uma vez que os cristais nucleados cresceram rapidamente, a taxa de crescimento, em 1300 °C, foi estimada a partir da introdução de uma de suas sementes dentro do material sub-resfriado. A taxa de crescimento foi de 42 mm/h, essa é alta se comparada com as taxas máximas dos vidros silicatos que são menores que 1 mm/h.

McMillan e colaboradores[45-47] investigaram o vidro aluminato de cálcio via espectroscopia Raman. Estes trabalhos mostram espectros Raman de uma série de aluminatos de cálcio binários, contendo entre 19 e 81 (em mol%) de CaO. Estes vidros foram produzidos em quantidades pequenas e fundidos em um forno, cuja temperatura de operação era superior a 2000  $^{0}$ C. O resfriamento rápido,  $10^{6}$  K/s, foi feito usando-se uma prensa de aço, obtendo-se amostras muito finas. Como resultado, os autores propuseram que a estrutura dos vidros aluminato de cálcio na proporção 50/50 consiste de uma rede contínua de (AlO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, sem oxigênios não ligados (*NBO*) na estrutura. Essa estrutura é análoga à da sílica vítrea, com os íons de Ca<sup>2+</sup> na posição dos interstícios da rede e atuando como compensadores de carga para os tetraedros alumínio/oxigênios que são carregados negativamente. Conforme adicionou-se CaO à composição do vidro, observou-se a formação de NBO. Vidros com composições entre 60 e 70 em mol % de CaO apresentaram uma rede de tetraedros (AlO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> com um ou dois NBO por tetraedro.



Figura 2-4 Região de vitrificação no sistema CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> com baixa concentração de sílica, mostrada na área destacada [44].

Esses autores [47] sugeriram ainda que a adição de CaO na estrutura polimerizada dos tetraedros CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CA) resulta em uma despolimerização da rede do aluminato com a formação de unidades  $\equiv$  AlO (1 NBO). A adição de CaO pode resultar em uma rede expandida dos grupos aluminato tetraédrico despolimerizados, e as unidades aluminato distorcidas podem aceitar uma coordenação média um pouco maior o que permitiria acomodar o excesso de átomos de oxigênio. Em concentrações maiores de CaO, átomos de oxigênios estão suficientemente disponíveis para formar pequenas unidades altamente despolimerizadas tais como os anéis Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub> presentes no aluminato tricálcico.

Ainda em 1983, Morikawa e colaboradores[48] investigaram a estrutura de curto alcance do vidro  $12CaO-7Al_2O_3$  (63 mol % de CaO) usando a função distribuição radial. A conclusão foi de que todos os íons de alumínio no vidro estavam com coordenação tetraédrica. Os números de coordenação dos átomos de Al e Ca foram, segundo os referidos autores, 4.2 e 5.6, respectivamente. Baseados nos cálculos sobre os vários modelos cristalinos, eles concluíram que a estrutura contém camadas de tetraedros de alumínio/oxigênios, com os íons de CaO na posição dos interstícios. Embora não façam menção sobre NBO, a ilustração esquemática da estrutura do modelo cristalino, proposto no trabalho, indica haver NBO entre as suas camadas.

Engelhardt e colaboradores[49] estudaram um modelo estrutural para o sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> a partir de 50 composições diferentes realizado via ressonância magnética nuclear do <sup>27</sup>Al e do <sup>29</sup>Si. Esse tipo de técnica permite a distinção das espécies  $Q_n^m$ , com *m* (variando de 0 a 4) sendo o número total de oxigênios ligados aos tetraedros de SiO<sub>4</sub> e *n* o número de átomos de Al conectados por oxigênios da unidade SiO<sub>4</sub>, além de fornecer informações sobre o número de coordenação dos íons  $Al^{3+}$  no vidro. Os autores mostraram que vidros com CaO=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com ≤0,5% mol de SiO<sub>2</sub> formam uma rede totalmente polimerizada com unidades  $Q_n^4$ . À medida que a quantidade de CaO aumenta, os NBO também aumentam ocorrendo uma despolimerização da rede vítrea. Nas composições com CaO≥Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e com ≤0,5% mol de SiO<sub>2</sub>, todos os átomos de alumínio estão incorporados na rede vítrea como tetraedros AlO<sub>4</sub>. Porém, se a quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exceder a de CaO ocorrerá a formação de íons Al<sup>3+</sup> neutros "extrarede", ou seja, não ligados à rede vítrea do aluminosilicato, possibilitando a formação de  $Al^{3+}(AlO_2^-)$ . Esses íons de Al<sup>3+</sup> extra rede também foram detectados nas composições CaO≥Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com quantidades maiores do que 0,5% (mol) de SiO<sub>2</sub>.

Huang e Behrman [50] estudaram vidros da família do aluminosilicato de calcio preparados com diferentes intervalos de composição (0 - 39 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 13 - 65 mol% CaO, 10 - 75 mol% de SiO<sub>2</sub>), dando enfoque à razão Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO, com a concentração de SiO<sub>2</sub> mantida constante. Com base nos resultados de volume molar dos oxigênios, densidade, índice de refração e espectro de infravermelho, os autores explicaram a estrutura desses vidros. Considerando que a coordenação do alumínio é tetraédrica, e que os íons de Ca estão associados ao tetraedro (AlO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> para compensar o excesso de carga. Para os íons de Ca estarem associados ao tetraedo alumínio-oxigênio, durante o processo de formação do vidro, eles devem estar difusos nas proximidades dos íons de alumínio. Se a razão molar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO for menor que 1 é possível que alguns tetraedros alumínio-oxigênio não estejam associados aos íons de cálcio. O excesso de carga pode ser compensado pela formação de oxigênios triplamente ligados e/ou vacâncias de oxigênio. Se a razão Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO for baixa, haverá maior excesso de Ca no vidro quando se aumentar o teor de sílica. Se esta razão aumentar, consequentemente a quantidade de Ca diminuirá. A idéia fundamental é que o óxido de cálcio quebra a rede do vidro e fornece oxigênios "livres" para "intermediar" o óxido de alumínio, a fim de que o mesmo tenha coordenação tetraédrica.

As estruturas dos vidros CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> e MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> também foram investigada por Merzbacher e colaboradores [51]. Os resultados mostraram que a presença de modificadores de rede alcalinos terrosos favorece a formação de espécies com alta densidade de carga negativa. Em composições com baixa quantidade de Al, há mais espécies  $Q^2 e Q^4 (Q^m, m=número de oxigênios ligados aos tetraedros SiO_4) e à medida que a razão Al/Si aumenta a abundância de espécies <math>Q^3$  também aumenta.

A formação e propriedades térmicas do vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica, < 25 mol%, foram investigadas por Higby e colaboradores [6]. O

enfoque deste trabalho foi dado aos vidros cujas razões molares CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são mantidas constantes e variou-se a concentração de SiO<sub>2</sub>. No caso da temperatura de transição vítrea foi verificado que para uma dada concentração de silica e com a razão CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentada, notou-se diminuição na temperatura T<sub>g</sub>. Por outro lado, quando adicionou-se sílica ao sistema binário, ocorreu um máximo em T<sub>g</sub> em aproximadamente 15 mol% de SiO<sub>2</sub>. Com base no artigo de McMillan e Pirou, [47] conclui-se que, com o aumento da razão CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ocorre também um aumento da concentração de NBO, o que causa um decréscimo em T<sub>g</sub> e um aumento no índice de refração.

Dutt e colaboradores (1992) [5] desenvolveram um modelo para o vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica, o qual correlaciona a estrutura com a temperatura em que o máximo em  $T_g$  ocorre. Os testes foram realizados nas composições entre 5 e 15 mol% de SiO<sub>2</sub>. Os autores sugeriram que a adição de SiO<sub>2</sub> diminui o número de NBO por tetraedro (AlO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> [T], como segue:

$$\frac{[NBO]}{T} = \frac{2[Ca] - [Al]}{[Si] + [Al]}$$
 2.1

As quantidades em colchetes indicam o número de constituintes. Outro fato que os autores consideraram foi que a intensidade média das ligações aumentou, já que a ligação Si-O é mais forte do que a Al-O. Portanto,  $T_g$  inicialmente aumenta, em razão da maior intensidade média das ligações e da maior média da polimerização (número médio de oxigênios por tetraedro). Os autores assumiram que a adição de SiO<sub>2</sub> tende a reduzir o número de ligações peroxi ou íons peróxidos, e por esta razão os íons rejeitados podem inicialmente aparecer na forma de radicais superóxidos  $O_2^-$ . Levando isso em consideração, eles concluíram que a concentração de  $O_2^-$  pode ser um indicador da mudança estrutural que ocorre no vidro, cujo comportamento pode estar relacionado à  $T_g$ . Além disso, eles observaram que as condições de preparo das amostras influenciam na concentração de  $O_2^-$ , sendo menor para as amostras que foram sinterizadas antes da fusão.

McMillan e colaboradores [52] investigaram a estrutura do vidro aluminato de cálcio via ressonância magnética nuclear do <sup>27</sup>Al. As amostras foram preparadas em um forno solar com taxas de resfriamento de  $10^6 - 10^7$  °C/s, e 200 – 300 °C/s. Os vidros resfriados rapidamente e cuja razão CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 1, e com coordenação do Al tetraédrica, apresentaram também

átomos de Al coordenados por cinco e seis oxigênios. Os vidros com composição CaO-CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresentaram coordenação tetraedrica. Foi sugerido pelos autores que o deslocamento químico isotrópico médio destes vidros, que aumentou com a concentração de CaO, pode ocorrer devido ao estado de despolimerização das unidades aluminato. Foi observado ainda que os vidros resfriados rapidamente mostraram uma estrutura menos ordenada e mais distorcida.

Hannon e Parker [53] investigaram a estrutura dos vidros aluminato por meio de difração de nêutrons. Duas composições do sistema binário CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparadas com 30 e 38 %, em mol, respectivamente. Concluiu-se que o alumínio estava coordenado tretraedralmente pelo oxigênio. Não houve evidência da presença de átomos de Al em coordenações mais altas. Os átomos de cálcio apresentaram coordenação por quatro átomos de oxigênio em distâncias bem definidas, de 2.34 Å. Houve ainda coordenação adicional de longa distância e foi proposto que o Ca-O poderia ter número de coordenação seis.

A estrutura e as propriedades do vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de silica foram publicadas por Cormier e colaboradores [54]. Esse trabalho complementa o estudo feito por Hannon e Parker [53], uma vez que as técnicas de difração de raios-X e de nêutrons foram utilizadas nesse caso para estudar amostras com SiO<sub>2</sub>. Foi sugerido que a rede vítrea é baseada nos tetraedros SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub>, e que os átomos de Ca estariam em sítios octaedrais promovendo a compensação das cargas próximas do Al. Com a adição de sílica não há mudança estrutural abrupta para os vidros que possuem T<sub>g</sub> mais alto, o que indica que a variação nas propriedades desses vidros com a adição de sílica não é devida às mudanças do ambiente em torno dos átomos de Si. Encontrou-se coordenação 4.7 para os átomos de Ca com os átomos de oxigênio situados à uma distância de 2.35 Å.

Petkov e colaboradores [55] investigaram a conectividade da rede de vários vidros aluminosilicato de cálcio, com composição  $Ca_{x/2}Al_xSi_{1-x}O_2$  (x = 0, 0.25, 0.5, 0.67). Os autores relataram que a conectividade do tetraedro da rede, Si/Al-O, diminui com o aumento de x devido aos NBO localizados no tetraedro Si-O. Os átomos de cálcio mantêm a coordenação esférica para todos os valores de x, e de certa forma desempenham papel determinante na estrutura do vidro. Os resultados da análise do número de coordenação média do Si-O e Al-O, indicam que, tanto os átomos de Si quanto os de Al possuem quatro oxigênios na sua vizinhança, o que ocorre se a razão Al/Ca é baixa (x = 0, 0.25). Para x = 0.5, a rede começa a "quebrar" quando ocorre uma leve diminuição no número de coordenação médio do Si. Esse resultado reforça a idéia de que NBO podem estar presentes no vidro aluminosilicato, mesmo quando não exigidos pela estequiometria. Quando mais da metade dos íons de Si são substituídos pelo Al (x = 0.67), o número de NBOs na primeira esfera de coordenação do Si

aumenta ainda mais, fazendo com que a coordenação média do Si-O seja menor que 3.2. O tetraedro Al-O, entretanto, permanece livre de NBOs. Os resultados sugerem que a desintegração dos tetraedros da rede ocorre principalmente pela criação de ligações Si-O-Ca e não de ligações Al-O-Ca. Além disso, os autores afirmam que os resultados não implicam que os tetraedros Si-O sejam deficientes de oxigênios, mesmo em altas concentrações de cálcio.

Em 2006, Neuville e colaboradores [56] descreveram os efeitos da composição sobre a coordenação do íon  $Al^{3+}$  no sistema CaO: $Al_2O_3$ :SiO<sub>2</sub>, o que foi realizado via experimentos com a espectroscopia Raman e a ressonância magnética nuclear do <sup>27</sup>Al. Os resultados obtidos permitiram distinguir diferentes domínios para os íons  $Al^{3+}$  e Si<sup>4+</sup>, a saber:

- Para vidros com SiO<sub>2</sub> > 45% mol: o Al encontra-se em espécies Q<sup>4</sup> com 7-8% em coordenação <sup>V</sup>Al. Essa proporção varia com a quantidade de SiO<sub>2</sub> e é maior para vidros com 30-50% em mol de SiO<sub>2</sub>. Esse resultado também é válido na situação CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1 (R=1) em que os átomos de Al permanecem em espécies Q<sup>4</sup>.

- 20% mol< SiO<sub>2</sub><45 % mol e 1,57< R<3: os átomos de Al e de Si estão distribuídos entre  $Q^2$  e  $Q^3$ , e a quantidade de <sup>V</sup>Al diminui com a redução de sílica e alumina.

- x< 20% mol de SiO<sub>2</sub> e quantidade de CaO alta: como decréscimo da quantidade de sílica e alumina, os átomos de Al entram progressivamente nas espécies  $Q^2$  e  $Q^3$  e a proporção de <sup>V</sup>Al diminui, e somente tetraedros AlO<sub>4</sub> são detectados.

- para vidros com R<1: um aumento significativo na proporção de <sup>V</sup>Al é observado com um máximo em R=0,5. Pequenas quantidades de <sup>VI</sup>Al também são observadas e a proporção tende a aumentar para a composição  $SiO_2/CaO = 1$ .

Neste trabalho os autores comentaram que não era possível afirmar sobre o papel do <sup>V</sup>Al em termos de formador ou modificador de rede. Entretanto, a confirmação dessa espécie no vidro deve ser levada em consideração para os modelos estruturais, assim como nas explicações do comportamento das propriedades físicas e termodinâmicas desse vidro.

Em 2007, Neuville e Cormier [33] obtiveram a indicação de que o Al deve ocupar posições mais polimerizadas que o Si e que, para os vidros com baixa concentração de sílica não ocorre a formação de espécies <sup>V</sup>Al e <sup>VI</sup>Al (para vidros com R>1). Isso evidencia que o vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica possui uma rede mais despolimerizada, que pode ser associada com a quantidade de NBOs na rede vítrea.

Ao analisarmos os trabalhos publicados sobre o vidro aluminosilicato de cálcio com concentração de sílica em torno de 30mol%, verificamos que a grande maioria avalia o estudo de sua estrutura. Pouco foi encontrado na literatura sobre as propriedades ópticas ou sobre aplicação deste sistema na área de lasers. Além disso, a maioria dos trabalhos encontrados referem-se a amostras preparadas em ar, diferentemente das amostras estudadas neste trabalho, as quais foram preparadas a vácuo.

### 2.1.5. Propriedades espectroscópicas do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Quando Stanworth e Sun [32, 35] mostraram que a adição de SiO<sub>2</sub> aumentava o intervalo de vitrificação (já mencionado anteriormente), observaram também que a quantidade de SiO<sub>2</sub> influenciava no comportamento da transmitância na região do infravermelho. Como o vidro aluminato de cálcio (CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) possui transmitância até aproximadamente 5 $\mu$ m, a adição de grandes quantidades de sílica faz com que esse corte seja deslocado para comprimentos de onda mais curtos, podendo atingir 4  $\mu$ m e assim equiparando-se aos silicatos. Outro problema era a banda de absorção da hidroxila OH<sup>-</sup> (2,7 - 3,8 $\mu$ m) que impedia a observação de bandas de absorção de outros componentes do vidro.

Florence e colaboradores (1955) [57] investigaram várias composições do vidro aluminato de cálcio e dos germanatos obtidos a partir de formulações com óxidos anidros e hidratados. Estes autores concluíram que os vidros da família aluminato de cálcio podem ser produzidos em escala comercial sem a necessidade de adição de SiO<sub>2</sub>. A vantagem da eliminação da SiO<sub>2</sub> é o ganho na transmissão no infravermelho, como dissemos acima. Infelizmente, a banda de absorção da água ainda estava presente nas amostras, tornando difícil utilizar este vidro para aplicações na região do infravermelho médio.

Em 1978, Davy [4] desenvolveu vidros da família do aluminato de cálcio para uso na região do infravermelho até 5  $\mu$ m. Pela primeira vez, é obtida uma curva de transmitância óptica desse vidro semelhante à da safira. A transmissão aumentou com a remoção da água quando a fusão foi realizada a vácuo, como mostra a Figura 2-5.



Figura 2-5 Etapas de remoção de água de uma amostra de vidro aluminato de cálcio com 1 mm de espessura: 1)preparada em atmosfera com ar; 2) 3 min a vácuo; 3) 10 min a vácuo

Davy observou ainda que os teores máximos de  $SiO_2$  deveriam ser no máximo de 10% para que não houvesse corte na transmissão do infravermelho para antes de 5µm.

A substituição do óxido de alumínio pelo óxido de gálio em vidros aluminatos foi estudada por Shelby e Sliaty [58], em 1990. O teor de CaO foi fixado em 63 ou 67% em mol, enquanto a razão de  $Al_2O_3$ :Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi variada. Shelby observou que a temperatura de vitrificação destes vidros diminui à medida que o gálio substitui a alumina, enquanto a banda de corte no infravermelho se desloca para comprimentos de onda maiores.

Em 1993, Tanabe e colaboradores [59] determinaram a energia de fônon do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Obtiveram o valor de aproximadamente 800 cm<sup>-1</sup>, o qual é menor do que os valores para os vidros silicatos, que são da ordem de 1000cm<sup>-1</sup>. Outros trabalhos mostraram que o sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaO - SiO<sub>2</sub> – MgO possui alta estabilidade química, térmica e alta resistência mecânica quando comparado com outros vidros [1, 9, 60].

A hipótese de alta eficiência quântica destes vidros dopados com elementos terras-raras motivou os estudos das propriedades espectroscópicas desse sistema. Uhlmann e colaboradores [61], em 1994, usando o modelo de Judd-Ofelt, determinaram algumas dessas propriedades. Utilizando uma concentração máxima de 0,5% em mol de neodímio, os autores encontraram uma eficiência quântica de 0,8 e concluiram que o vidro aluminato de cálcio é candidato a ser uma nova matriz para meio ativo para laser de estado sólido. Todavia, nesse trabalho é ressaltado o efeito do teor de OH<sup>-</sup> sobre todas as propriedades do laser e a possibilidade de aumentar o tempo de vida da luminescência a partir da eliminação das freqüências de vibração da água, uma vez que, no estudo as amostras foram sintetizadas em atmosfera oxidante, em ar.

Em 1999, Sousa e colaboradores [7] observaram a emissão em 2,8  $\mu$ m no sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO dopado com os íons Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>. Esse fato abriu a possibilidade de aplicações médicas para este sistema, pois a água, principal componente do corpo humano, possui uma forte banda de absorção nessa região espectral.

A emissão em 2,8 µm foi atribuída a dois fatores:

- processo de preparação: as amostras foram fundidas a vácuo, o que elimina a banda de absorção da água (OH<sup>-</sup>), que ocorre em torno de 2,5 a 4 μm.

- A energia de fônons em torno de 800 cm<sup>-1</sup> é relativamente baixa se comparada aos outros vidros óxidos.

Em 2003, Sousa [62] reporta a emissão laser do vidro  $Al_2O_3$ -CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO dopado com 2% de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, operando em 1,077µm. O limiar de potência alcançado foi de 20mW e a inclinação da eficiência de 34%.

Além dessas características, os vidros da família aluminato de cálcio permitem a criação de defeitos quando submetidos à radiação UV. Isso pode ser uma desvantagem quando se trata de materiais para construção de lasers, devido à possibilidade de transferência de energia entre os pares íon-defeito, resultando em diminuição da luminescência e/ou criação de absorção de estado excitado [63, 64]. Esses centros de cor têm sido atribuídos a defeitos estruturais, elétrons aprisionados [65-68] (descritos no apêndice B sobre noções de defeitos de rede em vidros), formação de  $O_3^-$  [69, 70], centros com vacâncias de oxigênio [66, 68, 71] e vacâncias do tipo  $F^+$  [66].

Por outro lado, a interação entre esses defeitos e os dopantes pode proporcionar propriedades ópticas não usuais, como por exemplo, tempo de vida longo de luminescência para vidros dopados com  $Ti^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  [22, 72].

## 2.2. Sistemas dopados com $Ti^{3+} e Ti^{4+}$

Quando íons na configuração 3d são incorporados em materiais, as propriedades espectroscópicas (posições espectrais, larguras e intensidades de luminescência e bandas de absorção) apresentam variações se comparadas ao que ocorre com o previsto para o íon livre. Essas mudanças podem ser explicadas com base na *teoria de campo cristalino* [73-77], em que os ânions (ligantes) em torno do íon são tratados como cargas pontuais. Entretanto, quando a

teoria é usada para tratar da sobreposição dos orbitais dos elétrons do íon e dos ligantes, chamamos de *teoria do campo ligante*. Faremos uma breve descrição dessas teorias no Apêndice A. Nas próximas seções serão apresentados alguns resultados relevantes relatados na literatura para materiais dopados com Ti<sup>3+</sup> e Ti<sup>4+</sup>.

## 2.2.1. Monocristal Ti<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A safira dopada com titânio  $(Ti^{3+}:Al_2O_3)$  tem despertado grande interesse desde a primeira demonstração de ação laser com este material, realizado por Moulton em 1982 [10]. Os monocristais de Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibem uma banda de absorção larga na região entre o azul e o verde (pico em aproximadamente 490nm), que é associada à excitação do elétron *3d* do íon Ti<sup>3+</sup>. Moulton obteve a emissão laser bombeando o material nesta região.

Podemos dizer ainda que Ti:safira possui a faixa de sintonização mais larga entre todos os materiais usados para laser de estado sólido atuais, estendendo-se desde 670 até 1178nm [78], sendo o pico máximo em torno de 800nm. Apresenta, ainda, uma alta seção de choque de emissão com valor de  $3x10^{-19}$  cm<sup>2</sup> [14]. Devido à configuração  $3d^{1}$  do íon Ti<sup>3+</sup>, não é prevista absorção de estado excitado, possibilitando alta eficiência do laser.

O tempo de vida de luminescência (aproximadamente 3,2 $\mu$ s) é uma desvantagem para esse sistema, com relação à inversão de população, isso torna a emissão laser difícil quando ele é excitado com lâmpadas flash. Entretanto, no inicio dos anos 90, foi descoberto o laser de femtossegundos de Ti<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [79, 80]. Este possui as mesmas características do Ti<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CW (como banda de emissão larga, alto ganho de emissão, etc.). Com o auxílio de espelhos com compensação de varredura em freqüência, é possível obter pulsos com duração de 3-4fs desse laser.

A presença de íons Ti<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup> e pares Ti<sup>3+</sup>-Ti<sup>4+</sup> define as propriedades espectroscópicas do material, conseqüentemente, as características do laser obtido. Por exemplo, pares Ti<sup>3+</sup>-Ti<sup>4+</sup> podem gerar bandas de absorção no infravermelho, prejudicando a ação laser neste material [19, 81]. Logo, diferentes técnicas de preparação do Ti<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> têm sido utilizadas para se evitar a presença de Ti<sup>4+</sup> no material [81].

## 2.2.2. Monocristais Ti<sup>3+</sup>YAlO<sub>3</sub>, Ti:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (spinel) e Ti:Li<sub>4</sub>Ge<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

Os monocristais Ti<sup>3+</sup>:YAlO<sub>3</sub> têm sido estudados como potenciais materiais para laser de estado sólido para operação na região do laranja. Normalmente, apresentam bandas de absorção em 280nm (transição entre o nível  ${}^{2}T_{2g}$  do Ti<sup>3+</sup> e o orbital 4S) e em 495nm ( ${}^{2}T_{2g}$ - ${}^{2}E$ ) e emissão em 575nm (70nm de largura) com 11µs de tempo de vida a 300K [82]. Nenhuma emissão laser
foi obtida neste material, que segundo Wegner e Petermann [83], se deve à presença de pares  $Ti^{3+}-Ti^{4}$  que podem induzir reabsorção.

Danger e colaboradores [84] confirmaram a presença do íon Ti<sup>4+</sup> nesses monocristais por meio de medidas espectroscópicas. Os resultados obtidos foram:

- duas bandas de emissão via excitação em 155nm: uma no laranja (575nm - já esperada como sendo do Ti<sup>3+</sup>) e outra no azul, em aproximadamente 420nm.

- os espectros de excitação mostraram, além da banda em 155nm para as duas emissões, outras duas bandas, em 315nm para a emissão no laranja e em 215nm para a emissão no azul (esta atribuída ao íon  $Ti^{4+}$ ).

A banda de excitação em 315nm foi atribuída a uma transição de transferência de carga do íon  $\text{Ti}^{3+}$  para a matriz. Essa banda no azul atribuída ao  $\text{Ti}^{4+}$  tem sido objeto de estudo para lasers na região do azul, como é o caso dos estudos em monocristais do tipo Spinel, ou seja, com composição majoritariamente de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Monocristais de Ti:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [20] exibem uma forte emissão no azul (490nm) com tempo de vida da ordem de 6µs (sob excitação em 313nm). A eficiência quântica desta emissão é da ordem de 40%, essa foi obtida por esfera integradora. Nesse trabalho, os autores indicam que a simetria do íon Ti<sup>4+</sup> é to tipo D<sub>3d</sub>. Para os monocristais não dopados, os espectros de excitação mostram um pico em 350nm quando a emissão em 450nm é monitorada. Quando a emissão é em 720nm, um pico de excitação em 300nm é obtido. Esta última emissão é associada aos centros de cor do cristal.

Wong e colaboradores [85] também associaram a banda de emissão no azul (450nm) nos monocristais Ti:Li<sub>4</sub>Ge<sub>5</sub>O<sub>12</sub> à transferência de carga entre os íons Ti<sup>4+</sup> e a matriz. Nesse caso, os valores do tempo de vida foram 6,5 $\mu$ s e < 50 ns. A componente mais rápida foi atribuída à simetria tetraédrica do Ti<sup>4+</sup>, que em geral é octaédrica. Também foi observada absorção de estado excitado neste material.

## 2.2.3. Titânio em vidros

O titânio é um dos mais importantes elementos entre os metais de transição em termos de absorção em vidros. Do ponto de vista prático, podemos destacar dois pontos:

- teve participação fundamental no desenvolvimento das fibras ópticas por aumentar o índice de refração do vidro base quando está presente no estado  $Ti^{4+}[27]$ .
- sua mistura com outros metais de transição é muito investigada por provocar mudanças intensas nas ligações do vidro base, causando um rearranjo estrutural no meio
  [27].

Bates (1962) [86] observou que o íon  $Ti^{3+}$  em solução como  $(Ti(H_2O)_6)^{3+}$  apresentava uma banda de absorção em 462 nm e também um ombro em 574 nm, o que se deve provavelmente, a uma distorção tetragonal da simetria octaedral do íon  $Ti^{3+}$ . Esse autor ressaltou ainda que a absorção do  $Ti^{3+}$  em vidros borosilicato está em 572nm com um ombro em 700 nm, confirmando a possibilidade da distorção tetragonal mencionada.

Smith e Cohen (1963) [87] encontraram bandas fracas de absorção perto de 550 e 800nm em vidros  $Na_2O-3SiO_2$  fundidos em condições redutoras e contendo 2.2%TiO<sub>2</sub>.

Carson e Maurer (1973) [88] observaram uma translação da borda da banda de condução para 410 nm num vidro de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> em condições redutoras, a qual foi atribuída ao Ti<sup>3+</sup>. A presença do íon Ti<sup>3+</sup> neste vidro foi confirmada por Friebele (1974) [89] e Kurkjan e Peterson (1974) [90] a partir de experimentos com a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

Em 1988, Bausá e colaboradores [91] relataram uma banda larga de emissão no infravermelho (2020cm<sup>-1</sup>; de 700 a 1000 nm) induzida sob excitação em 632,8nm. Os autores atribuíram essa emissão à transição ( $E_g$ - $T_{2g}$ ) do íon Ti<sup>3+</sup> no vidro P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NA<sub>2</sub>O-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Bausá e colaboradores, em 1991 [92], estudaram um vidro fosfato com  $TiO_2$  (com concentrações variando de 0,05 a 5% em peso) e observaram três tipos diferentes de centros absorvedores. Esses sítios foram identificados por eles como  $Ti^{3+}$  em um arranjo octaédrico distorcido (550nm),  $Ti^{4+}$  em uma coordenação octaédrica com banda de transferência de carga na região do UV (200nm) e os pares  $Ti^{3+}$ - $Ti^{4+}$  que deram origem a uma banda em 450nm.

Em 1994, Morinaga e colaboradores [93] estudaram os espectros de absorção de vidros boratos, silicatos e fosfatos dopados com 0,5% mol de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A partir da análise da basicidade óptica desses vidros foi observado que:

- para vidros silicatos, o valor do coeficiente de absorção óptica (para o pico principal em 500nm), que expressa a transição  $T_{2g}$ - $E_g$ , diminui com o aumento da basicidade em função da variação da quantidade e do tipo de modificadores de rede;

- nos vidros boratos, a quantidade de íons Ti<sup>3+</sup> aumenta, ocorrendo um máximo que depois diminui à medida que os óxidos alcalinos são adicionados no vidro;

- nos vidros fosfatos a quantidade de íons  $Ti^{3+}$  é independente da composição e os resultados sugerem que os íons  $Ti^{3+}$  são incorporados nesse tipo de vidro por meio da quebra na ligação P=O.

Com estes resultados, os autores obtiveram uma relação entre a quantidade de íons Ti<sup>3+</sup> e a basicidade óptica para cada tipo de vidro e concluíram também que seletividade dos íons Ti relacionada à estrutura do vidro influencia a valência dos íons Ti. Também, por meio da análise da basicidade óptica, N. ABD EL-Shafi e M. M. Morsi [94] mostraram que a quantidade de íons  $Ti^{3+}$  tende a aumentar com a quantidade de  $TiO_2$  introduzida nos vidros  $3SiO_2$ -Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O. Esse acréscimo na quantidade de  $TiO_2$  provoca aumento da polarizabilidade dos tetraedros de  $SiO_4$ , induzindo um caráter mais ácido para o vidro, conseqüentemente aumentando a quantidade de íons  $Ti^{3+}$ .

Em 2000, Aristov [95] mostrou que vidros  $Al(PO_3)_3$ :  $Ti^{3+}$  apresentam uma banda larga de absorção com pico máximo em 595nm (meia largura de 8620cm<sup>-1</sup>). Esse aumento na largura, em comparação aos monocristais dopados com Ti<sup>3+</sup>, foi atribuído à desordem estrutural do vidro. Em termos de luminescência, este material apresenta uma banda de emissão larga (700-1000 nm) quando excitado em 632,8nm, com o pico máximo de emissão em 890nm. O tempo de vida para o pico máximo foi de 10µs. A partir do tratamento dos parâmetros espectroscópicos medidos, os autores encontraram um valor para a eficiência quântica de emissão próximo da unidade.

As propriedades espectroscópicas de vários vidros fosfatos e silicatos dopados com  $TiO_2$  são descritas por Batyaev e colaboradores [96]. Esses autores descreveram que os valores do tempo de vida da emissão dos íons  $Ti^{3+}$  variam entre 5 e 10µs, as bandas de absorção entre 450 e 750nm e as bandas de emissão entre 750 e 1000nm. Em todos os casos os íons  $Ti^{3+}$  estariam em simetria octaédrica nos vidros.

Em 2001, Singh e Singh [97] estudaram o comportamento espectroquímico das bandas de transferência de carga dos íons  $d^0$ ,  $d^5 e d^{10}$  em vidro silicato de sódio (30Na<sub>2</sub>O-70SiO<sub>2</sub>) e observaram que as bandas intensas em, 250nm e em 290nm, eram devidas ao Ti<sup>4+</sup>.

Song e colaboradores [98] estudaram vidros silicatos dopados com titânio obtidos via sol-gel. A maioria dos íons presentes nas amostras obtidas em ar foram os  $Ti^{4+}$ , todavia nas amostras obtidas em atmosfera redutora, grande quantidade de  $Ti^{3+}$  foi encontrada. Para essas amostras, uma banda de emissão larga é observada, com dois máximos em 460nm e 560nm sob excitação em 380nm. Todas as amostras produzidas em ar apresentaram somente uma emissão centrada em 440nm. A emissão em 560nm é atribuída aos íons  $Ti^{3+}$  e a de 460nm aos íons  $Ti^{4+}$ .

Raghavaiah e colaboradores [99] investigaram os vidros PbO–Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub> a partir das medidas de absorção óptica e de RPE. Duas bandas de absorção foram encontradas, uma em ~515nm e a outra em 680nm. Essas bandas foram atribuídas às transições  ${}^{2}B_{2g} \rightarrow {}^{2}B_{1g}$  e  ${}^{2}B_{2g} \rightarrow {}^{2}A_{1g}$  dos íons Ti<sup>3+</sup>, respectivamente. Os resultados de RPE mostraram uma linha em g=1,93, atribuída ao elétron 3d<sup>1</sup> do íon Ti<sup>3+</sup>.

Em 2007, Batyaev e Leonov [100] utilizaram alguns métodos de preparação de amostras para obter a reduçao de  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$  nos sistemas vítreos K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Eles mostraram que o método mais promissor para a obtenção de maior quantidade de íons  $Ti^{3+}$  seria aquele em atmosfera de hidrogênio. Os espectros de absorção dessas amostras indicam somente uma banda larga centrada em 590nm (característica de íons  $Ti^{3+}$ ) e a banda de emissão ocorreu em 890nm. Os valores do tempo de vida ocorreram no intervalo entre 11e 16µs.

# 2.3. Sistemas dopados com $Ce^{3+}$

Nesta seção será apresentada uma breve revisão sobre as propriedades espectroscópicas de alguns materiais dopados com  $Ce^{3+}$ . A teoria sobre os níveis de energia dos íons terras raras e as transições do tipo 4f-5d estão resumidamente apresentadas no apêndice A.

Em 1967, G. Blasse e A. Bril [23, 101] reportaram a emissão no amarelo para o material YAG:Ce<sup>3+</sup>. Eles investigaram também as propriedades do íon Ce<sup>3+</sup> em várias matrizes cristalinas e atribuíram as emissões obtidas devido à uma transição de um ou mais níveis 5*d* (freqüentemente do nível mais baixo) para o estado fundamental  ${}^{2}F$ . Como o estado fundamental do íon Ce<sup>3+</sup> é um dubleto ( ${}^{2}F_{5/2} e {}^{2}F_{7/2}$ ), com uma separação de aproximadamente 2000 cm<sup>-1</sup>, cada banda de emissão apresenta 2 picos. No caso de matrizes óxidas essa emissão normalmente seria perto do UV. Entretanto, podem ocorrer emissões para números de onda menores se: O menor nível 5*d* for excepcionalmente baixo ou se o deslocamento Stokes for excepcionalmente alto. Para o caso do YAG:Ce<sup>3+</sup> o menor nível 5*d* é muito baixo (22000 cm<sup>-1</sup>) devido à abertura da degenerescência do campo cristalino neste monocristal ser muito alta.

Os autores também comentam que a natureza dos ligantes do íon  $Ce^{3+}$  influencia nas posições das bandas de emissão. Para fluoretos, por exemplo, o centro do nível *5d* está em mais altas energias, resultando em emissões também em mais altas energias (em torno de 33000 cm<sup>-1</sup>). Outro fator interessante é que, segundo os autores, em muitos casos ocorre mais de uma banda de emissão. Essas bandas são separadas se a diferença de energia entre os dois níveis mais baixos *5d* aumenta. No caso do YAG:Ce<sup>3+</sup>, esses níveis estão em aproximadamente 22000 (~450nm) e 29400 cm<sup>-1</sup> (~340nm) resultando em bandas de emissão em 18000 (~550nm) e 27800 cm<sup>-1</sup> (~360nm), respectivamente. Também são mencionados que os valores do tempo de vida dessas emissões são menores que 1µs.

Kodama e colaboradores [102] mostraram que os monocristais  $Ca_2Al_2SiO_7$  e CaYAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub> dopados com Ce<sup>3+</sup> apresentavam picos de absorção em 228, 244, 278, 300 e 352nm, os quais

são correspondentes aos estados excitados dos níveis de energia 5*d* do íon Ce<sup>3+</sup>. Uma simetria anti-prisma retangular distorcida levaria a abertura dos orbitais do nível 5*d* em um orbital dubleto  $E_g$  e um orbital tripleto  $T_{2g}$ . Conseqüentemente, as bandas de absorção observadas seriam atribuídas às transições para os estados excitados  $T_{2g}$  (228, 244 e 278nm) e  $E_g$  (300 e 352nm). Sob excitação em 355nm, a emissão obtida era na região do azul (410nm) com um tempo de vida de aproximadamente 40ns.

Encontramos, na literatura, vários trabalhos com as propriedades espectroscópicas de materiais dopados com Ce<sup>3+</sup>, sejam eles cristalinos ou amorfos. Na maioria deles, percebe-se que a posição dos estados excitados dos níveis 5*d* é crucial para as propriedades luminescentes, pois esta depende fortemente do campo cristalino em torno do íon Ce<sup>3+</sup>, podendo variar na ordem de 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>, variando de acordo com o material. Na Figura 2-6, temos a abertura desses níveis para vários materiais. O tempo de vida de emissão do íon Ce<sup>3+</sup> está entre 10<sup>-7</sup> e 10<sup>-8</sup>, o mais curto observado em lantanídeos. Isso é devido ao fato de que a transição  $d \rightarrow f$  é permitida tanto em paridade quanto em *spin*, pois os estados 5*d*<sup>1</sup> e 4*f*<sup>1</sup>são dubletos por spin [101]. Em razão deste tempo curto, os monocristais  $Y_2SiO_5 : Ce^{3+}$  e YAlO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> são utilizados em guia de feixe no catodo de tubos de raios-x [101].

Tem sido dada atenção especial aos materiais dopados com o íon  $Ce^{3+}$ . Isso ocorre notadamente na construção de LEDs para luz branca na qual é utilizado um único LED no azul e uma cobertura de material fósforo. Os dispositivos comercialmente disponíveis no momento envolvem um LED InGaN azul coberto por uma camada de YAG:Ce<sup>3+</sup> [103]. A luz azul (~450nm) excita o material fósforo que gera uma banda larga de emissão no amarelo (~550nm). Essa emissão é intensa o suficiente para complementar a luz azul residual do LED que atravessa o material fósforo, produzindo-se assim luz branca. Outros monocristais que também apresentam emissão na região do amarelo sob excitação no UV/azul, são: Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Li<sup>+</sup> [104], Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> (TAG: Ce<sup>3+</sup>) [105]; Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> (LuAG: Ce<sup>3+</sup>) [106], Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> [107] e SrY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup> [23]. Vale lembrar que todos estes cristais (com exceção do Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Li<sup>+</sup>) possuem estrutura cristalina do tipo granada.



Figura 2-7 Energia dos níveis 5d do Ce<sup>3+</sup> em várias matrizes cristalinas [73].

### 2.4. Geração de Luz Branca

Nessa seção faremos uma breve revisão sobre os principais métodos utilizados para obtenção de luz branca, uma vez que avaliaremos o potencial do vidro LSCAS com Ce<sup>3+</sup> desenvolvido neste trabalho para geração de luz branca inteligente. Também será apresentado o método de avaliação estabelecido pelo CIE (Comission Internationale de l'eclairage) para reprodução de fontes emissoras de luz branca.

Para que possamos entender sobre a geração de luz branca, primeiramente precisamos compreender o receptor da luz emitida por uma fonte de luz branca, ou seja, o olho humano. Em seguida será necessário o embasamento na ciência da cor (colorimetria) para, então, podermos entender a geração de luz branca por meio de dispositivos que utilizam fósforos como o YAG:Ce<sup>3+</sup>.

## 2.4.1. Receptores de Luz do olho humano

A Figura 2-8(a) mostra o esquema do olho humano. A esclerótica é a camada externa que dá forma arredondada ao olho. É uma membrana branca, opaca e fibrosa. Na sua parte anterior ou frontal mostra-se transparente e mais convexa e recebe o nome de córnea: em sua parte posterior reveste o nervo óptico (nervo que leva os impulsos até o cérebro). Após ultrapassar a córnea, a luz atravessa a coróide por um orifício denominado pupila. Um anel muscular, a íris (a parte colorida dos olhos), envolve a pupila e como num diafragma regula a entrada de luz. Atrás da pupila encontra-se o cristalino, uma lente biconvexa que converge os raios luminosos para a camada interior, a retina. O cristalino é rodeado por músculos ciliares que aumentam a refração, alterando a convexidade do cristalino para focalizar as imagens.

Para o processo de visualização das cores, a membrana fotossensível que reveste a parede interna do globo ocular, a retina, tem grande importância. Compõe-se de várias camadas, entre elas, a inferior ou nervosa, formada por ramificações do nervo óptico. A camada nervosa é responsável pela visão: compõe-se de cerca de 130 milhões de células, das quais cerca de 100 milhões são os **bastonetes**, sensíveis à luz e as suas mudanças (responsáveis pela visão noturna), e cerca de 30 milhões, os cones, sensíveis às cores. Enquanto os bastonetes predominam na periferia da retina, os cones predominam no centro, na região da fóvea (ou mácula). No centro da fóvea retiniana, está o ponto cego de onde sai o nervo óptico e onde não há cones nem bastonetes. A visão foveal também é usada na distinção de detalhes. Outros meios de refração, o humor aquoso e humor vítreo, preenchem, respectivamente, a área entre a córnea e o cristalino e a cavidade central, atrás do cristalino. O primeiro é líquido e o segundo gelatinoso; ambos são transparentes. A Figura 2-8(b) mostra a estrutura celular da retina, incluindo os cones e bastonetes. Também são mostradas as células ganglionares e os nervos que transmitem a informação visual para o cérebro. Os bastonetes são mais abundantes e mais sensíveis à luz (são sensíveis sob todo o espectro visível) que os cones. Existem três tipos de cones, chamados de cones sensíveis no vermelho, verde e azul.



Figura 2-8 (a) Corte transversal do olho humano. (b) esquema da retina mostrando os receptores de luz - cones e bastonetes [108].

Há três regimes diferentes de visão, os quais estão representados na Figura 2-9 com os receptores relevantes para cada regime. A *visão fotópica* está relacionada à visão humana para ambientes com alto nível de luz (por exemplo, durante a luz do dia), sendo esta mediada pelos cones. O regime de visão fotópica se aplica para níveis de luminância >  $3 \text{ cd/m}^2$  (veja seção 2.4.2 para unidades fotométricas).

A visão escotópica está relacionada à visão humana em ambientes com baixo nível de luz (por exemplo, à noite) quando a visão é mediada pelos bastonetes. Os bastonetes são mais sensíveis à luz que os cones. Entretanto, a sensibilidade perante as cores está perdida no regime da visão escotópica. Para baixos níveis de luz, como por exemplo, para noites sem luar, os objetos aparentam perder as cores e possuírem somente diferentes níveis de cinza. O regime de visão escotópica aplica-se em níveis de luminância < 0,003 cd/m<sup>2</sup>.



Figura 2-9 Regiões aproximadas dos regimes de visão e dos regimes dos receptores.

A visão mesópica está relacionada aos níveis de luz entre os regimes fotópico e escotópico.  $(0,003 \text{ cd/m}^2 < \text{luminância mesópica} < 3 \text{ cd/m}^2)$ .

As funções aproximadas da sensibilidade espectral dos bastonetes e dos três tipos de cones são mostradas na Figura 2-10 [109]. Esta figura revela que a visão noturna (visão escotópica) é mais fraca na região vermelha do espectro e mais forte na região azul quando comparada com a visão diurna (visão fotópica).



Figura 2-10 Função sensibilidade para a visão no regime fotópico (mediado pelos cones) e escotópico (mediado principalmente pelos bastonetes). [108]

Os tópicos a seguir estarão relacionados com a visão fotópica.

### 2.4.2. Unidades fotométricas

As propriedades físicas da radiação eletromagnética são caracterizadas pelas unidades radiométricas, podemos caracterizar a luz em termos de quantidades físicas, por exemplo, número de fótons, energia de fótons e potência óptica (fluxo luminoso). Entretanto, as unidades radiométricas são irrelevantes quando se trata de percepção da luz pelos seres humanos. Por exemplo, a radiação IR não causa sensação luminosa no olho. Para caracterizar a luz e a sensação de cor pelo olho humano, diferentes tipos de unidades são necessários. Essas unidades são chamadas de *unidades fotométricas*.

A intensidade luminosa representa a intensidade da luz de uma fonte óptica detectada pelo olho humano. Essa é medida em unidades de candela (cd) no SI e pode ser definida como: uma fonte de luz monocromática emitindo uma potência óptica de (1/683) watt em 555nm num ângulo sólido de 1 esferorradiano (Sr) tem a intensidade luminosa de 1cd.

O fluxo luminoso, que também é uma quantidade fotométrica, representa a potência de luz de uma fonte detectada pelo olho humano. A unidade é o lúmen (lm) no SI e sua definição é: uma fonte de luz monocromática emitindo uma potência óptica de (1/683) watt em 555 nm tem um fluxo luminoso de 1 lúmen.

Comparando as definições para candela e lúmen temos que 1 candela é igual a 1 lúmen por esferorradiano ou cd = lm/sr. Então, uma fonte de luz isotrópica, emitindo intensidade luminosa de 1cd, tem um fluxo luminoso de  $4\pi lm = 12,57 lm$ .

A iluminância é o fluxo luminoso incidente por unidade de área. A iluminância é medida em lux ( $lux = lm/m^2$ ). Também é uma unidade do SI quando tratamos de condições de iluminação. A Tabela 2-4 fornece os valores típicos de iluminância em diferentes ambientes.

rubbla 2 Thanhandra tiplea para anoronicos amorentes				
Condição de iluminação	Iluminância			
Noite com lua cheia	1 lux			
Iluminação publica	10 lux			
Iluminação doméstica	30 a 300 lux			
Iluminação de mesa de escritório	100 a 1000 lux			
Iluminação de salas de cirurgia	10000 lux			
Luz do sol	100000 lux			

Tabela 2-4 Iluminância típica para diferentes ambientes

Na Tabela 2-5 temos a correspondência entre as unidades radiométricas e fotométricas.

Unidade fotométrica	Dimensão (SI)	Unidade Radiométrica	Dimensão (SI)
Fluxo Luminoso	Lm	Potência óptica	W
Intensidade Luminosa	lm/sr = cd	Intensidade óptica	W/sr
Iluminância	$lm/m^2 = lux$	Densidade de potência	$W/m^2$
Luminância	$lm/(srm^2) = cd/m^2$	Radiância	$W/(srm^2)$

Tabela 2-5 Unidades radiométricas correspondentes as unidades fotométricas

## 2.4.3. A função de sensibilidade do olho

Em 1924, o CIE (Comission Internationale de l'Éclairage) introduziu a função de sensibilidade fotópica do olho  $V(\lambda)$  para fontes luminosas pontuais, nas quais o ângulo de visão do observador é de 2° (CIE 1931). Essa função é chamada de função *CIE*1931 $V(\lambda)$ , e é o padrão fotométrico utilizado nos EUA e em vários outros países. A função *CIE*1931 $V(\lambda)$  é apresentada na Figura 2-10. Note-se que a sensibilidade fotópica do olho possui o máximo na região espectral do verde em 555 nm, onde  $V(\lambda)=1$  e diminui a sensibilidade para o azul ( $\lambda < 460nm$ ). Em 1978, Judd e Vos [110, 111] modificaram essa função inserindo os valores na região espectral abaixo de 460nm. Na Figura 2-10, também é apresentada a função da sensibilidade do olho no regime escotópico, padronizada pela CIE 1951[108].

A função  $V(\lambda)$  é determinada por meio de um método em que o estímulo é uma luz intermitente (freqüência de 15Hz) alternando entre a cor padrão e a cor a ser comparada. Se a freqüência das cores for menor que 15Hz, a cor é misturada e não ocorre distinção. Entretanto, se a freqüência das cores a serem padronizadas for maior que 15Hz, ocorrerá diferença no brilho (veja definição de brilho na seção 2.4.3.2) e, então, teremos o efeito flicker (efeito no qual a retina permanece estimulada depois de um relâmpago permitindo a fusão de imagens intermitentes). No caso da determinação da função  $V(\lambda)$ , teremos humanos com a tarefa de ajustar a cor alvo até que o efeito flicker seja mínimo, ou seja, até que seja possível diferenciar as cores.

Qualquer cromaticidade pode ser obtida com uma variedade infinita de distribuições de potências espectrais  $P(\lambda)$ . Uma dessas distribuições possui a maior eficácia luminosa possível (eficácia luminosa=fluxo luminoso/ unidade de potência óptica – lm/W). Esse limite pode ser obtido por meio da mistura de duas fontes monocromáticas com intensidades satisfatórias [112]. O máximo de eficácia luminosa da luz branca depende da temperatura da cor (2.4.5); sendo aproximadamente 420lm/W para uma temperatura de 6500K e podendo ultrapassar 500lm/W para temperaturas de cor mais baixas. O valor exato depende da localização exata da luz branca no diagrama de cromaticidade.



Figura 2-11. Relação entre a máxima eficácia luminosa e as coordenadas de cromaticidade [108].

#### 2.4.3.1. Cores de emissores de luz aproximadamente monocromáticos

Para comprimentos de onda entre 390 e 720nm, a função  $V(\lambda)$  possui valores maiores que 1x10<sup>-3</sup>. Embora o olho humano seja sensível aos comprimentos de onda < 390 e > 720nm, essa sensibilidade é considerada muito baixa. Aliás, a faixa entre 390 e 720nm são os comprimentos de onda na região espectral do visível. A relação entre a cor e o comprimento de onda do visível é dada na Tabela 2-6. Essa relação é válida tanto para fontes monocromáticas quanto para as aproximadamente monocromáticas (por exemplo, os LEDs). Note que a cor é uma quantidade subjetiva e que a transição entre elas é contínua.

Tabela 2-6 Relação entre percepção da cor e comprimento de onda do visível						
Cor	Comprimento de Onda (nm) Cor		Comprimento de Onda(nm)			
Ultravioleta	< 390	Amarelo	570-600			
Violeta	390-455	Âmbar	590-600			
Azul	455-490	Laranja	600-625			
Ciano Verde	490-515 515-570	Vermelho Infravermelho	625-720 > 720nm			

#### 2.4.3.2. Brilho para a visão humana

Embora o termo *brilho* seja freqüentemente utilizado, uma definição científica padronizada ainda está em falta. Este uso freqüente é devido à fácil relação que o público em geral faz com o termo ao contrário dos termos fotométricos, tais como luminância ou intensidade luminosa. O *brilho* é um atributo de percepção visual e é incorretamente usado como sinônimo para luminância e radiância.

Para quantificar o brilho de uma fonte luminosa devemos primeiramente diferenciar entre uma fonte pontual e uma fonte de superfície. Para fontes pontuais, o brilho (no regime de visão fotópica) pode ser relacionado à intensidade luminosa (medida em cd). Para fontes de superfície, o brilho pode ser atribuído à luminância (medida em cd/m<sup>2</sup>). Entretanto, devido à falta de padronização, esse termo é evitado em publicações científicas [108].

#### 2.4.3.3. Ritmo circadiano e sensibilidade circadiana

O ritmo despertar-dormir dos humanos tem um período de aproximadamente 24 horas e é denominado ritmo circadiano. Esse nome é derivado das palavras em latim *circa* e *dies* que significam *aproximadamente* e *dia*.

Sabe-se que a luz é utilizada para sincronizar o "relógio" do ritmo circadiano [113], por meio da composição da intensidade e da posição espectral. A luz solar é o relógio natural deste sistema. Durante o dia, a luz possui alta intensidade, alta temperatura da cor e alta quantidade de componente azul. Durante a noite, a intensidade, a temperatura da cor e a componente azul decrescem abruptamente. Os seres humanos se adaptaram a essas variações e o ritmo circadiano é sincronizado com base nesses três fatores: intensidade, temperatura da cor e quantidade da componente azul na luz.

A exposição à luz altamente intensa no fim da tarde/noite pode transtornar o ritmo circadiano regular e levar à insônia ou mesmo a sérias doenças, como por exemplo, câncer [114, 115].

Por um longo tempo, acreditou-se que os bastonetes e os três tipos de cones eram as únicas células opticamente sensíveis no olho humano. Entretanto, Brainard e colaboradores (2001) [115] postularam a existência de outro fotoreceptor no olho humano, o qual poderia controlar o ritmo circadiano. As evidências apresentadas por Berson e colaboradores (2002) [114] e Hattar e colaboradores [116] indicam que as células ganglionares da retina possuem sensibilidade óptica (veja Figura 2-8 (b)). A sensibilidade espectral das células ganglionares de mamíferos foi apresentada nesses trabalhos e a curva de resposta está apresentada na Figura 2-12. O pico de sensibilidade das células ganglionares é em 484 nm, na região espectral azul, demonstrando uma grande diferença com a sensibilidade da luz vermelha e azul na eficácia circadiana.



Figura 2-12 Curva da eficácia circadiana derivada das células ganglionares da retina por meio de medidas de foto - resposta. As células ganglionares utilizadas nas medidas foram efetuadas originalmente em mamíferos [108].

Berson e colaboradores (2002) [114] apresentaram evidências de que as células ganglionares fotossensíveis são essenciais no controle do ritmo circadiano. Devido a essa sensibilidade na região espectral do azul, pode-se assumir que o azul do céu que ocorre no meio do dia é um fator crucial na sincronização do ritmo circadiano. Por esse fator, essas células têm sido chamadas de receptores do azul - céu.

A eficácia da luz azul no sincronismo do ritmo circadiano pode ser até 3 ordens de magnitude maior que a luz vermelha. Esse papel singular da luz azul pode abrir caminhos na pesquisa para projetos de iluminação em ambientes industriais ou mesmo para uso doméstico. Especula-se ainda a instalação de luz azul em automóveis para evitar que os motoristas adormeçam enquanto dirigem [117].

## 2.4.4. Colorimetria

O termo cor possui diferentes significados para as mais variadas tecnologias. Para os fabricantes de lâmpada, a cor está relacionada com uma propriedade de fontes de luz. Para a engenharia de artes gráficas a cor é uma propriedade da superfície de um objeto (sob determinada iluminação). Em cada caso, a cor deve ser medida fisicamente para que possa ser

reproduzida. A percepção da cor é um fenômeno psicofísico e a medida da cor deve ser definida de tal forma que os resultados sejam correlacionados com precisão à que a sensação de cor significa para um observador humano normal.

#### 2.4.4.1. Funções de combinação de cor e diagramas de cromaticidade

Quando o olho humano focaliza um objeto colorido e, depois de alguns minutos focaliza outro de cor semelhante, não consegue diferenciar as cores, a menos que a diferença seja realmente significativa. Por isso ele não funciona como um instrumento para análise, pois a mesma sensação de cor pode ser produzida por meio de diferentes estímulos físicos. Assim, uma mistura de luz vermelha e verde com intensidades apropriadas pode parecer exatamente igual ao amarelo espectral, embora não contenha luz dos comprimentos de onda que corresponda ao amarelo. Devido a essas razões o CIE padronizou a medida de cores por meio das funções de combinação de cor (*color matching functions*) e do diagrama de cromaticidade.

As funções de combinação de cor são obtidas considerando duas fontes de luz uma ao lado da outra: sendo uma monocromática e a outra a mistura das três cores primárias com cores no vermelho, verde e azul. Um ser humano poderá fazer com que as luzes pareçam idênticas (combinem) por meio do ajuste das intensidades das luzes vermelha, verde e azul. As três funções de combinação de cor são obtidas de uma série destas combinações, nas quais as intensidades das três luzes primárias serão fixadas pelo experimentador.

Em seguida, o conjunto de funções de combinação de cor será transformado matematicamente de tal forma que a função de combinação da componente verde  $\overline{y}(\lambda)$  seja idêntica à função de sensibilidade do olho  $V(\lambda)$ , isto é:

$$\overline{y}(\lambda) = V(\lambda) \qquad 2.2$$

As funções de combinação de cor CIE 1931  $\overline{x}(\lambda), \overline{y}(\lambda), \overline{z}(\lambda)$  são mostradas na 2-13.

Figura 2-13.



Figura 2-13 Funções de combinação de cor no padrão CIE 1931. Note que a função  $\overline{y}(\lambda)$  é idêntica a função de sensibilidade do olho  $V(\lambda)$ 

As três funções de combinação de cor refletem o fato de que a visão humana possui tricromaticidade, isto é, a cor de qualquer fonte de luz pode ser descrita pelo ajuste de três variáveis. É importante ressaltar que  $\overline{x}(\lambda), \overline{y}(\lambda), \overline{z}(\lambda)$  são quantidades adimensionais e que nenhuma das funções é única. Na realidade, existem diferentes versões das funções de combinação de cor, bem como dos diagramas de cromaticidade.

Para uma dada densidade de potência espectral  $P(\lambda)$ , o grau de excitação necessário para combinar uma cor de  $P(\lambda)$  será dado por:

$$X = \int_{\lambda} \overline{x}(\lambda) P(\lambda) d\lambda$$
 2.3

$$Y = \int_{\lambda} \overline{y}(\lambda) P(\lambda) d\lambda$$
 2.4

$$Z = \int_{\lambda} \overline{z} (\lambda) P(\lambda) d\lambda \qquad 2.5$$

Nesse caso, X, Y e Z são os valores triestímulos que fornecem a potencia de cada uma das três cores primárias – vermelho, verde e azul – necessárias para combinar uma cor de  $P(\lambda)$ . Grandes valores de X, Y e Z indicam as cores vermelho, verde e azul do espectro  $P(\lambda)$ , respectivamente.

Por causa da similaridade entre as funções de sensibilidade dos cones da retina e das funções de combinação da cor (os dois grupos possuem três picos), podemos dizer que cada

valor triestímulo representa o grau de excitação de cada tipo de cone da retina quando estimulados por uma fonte de luz com espectro  $P(\lambda)$ .

As equações 2.3 a 2.5 sugerem que a unidade dos valores triestímulos é o *watt*. Entretanto, esses valores são adimensionais. Algumas vezes, um fator em *watt*<sup>-1</sup> na frente da integral pode ser incluído para que X, Y e Z permaneçam adimensionais. Se somente as razões dos valores triestímulos são utilizadas, como nas equações a seguir, os pré-fatores são irrelevantes.

As coordenadas de tricromaticidade x e y podem ser calculadas a partir dos valores triestímulos, tal que:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \tag{2.6}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \tag{2.7}$$

Logo, o valor da coordenada de tricromaticidade é a excitação de cada receptor primário (ou cada tipo de cone da retina) dividido pela excitação inteira (X + Y + Z). O valor da coordenada de tricromaticidade *z* analogamente será:

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} = 1 - x - y$$
 2.8

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.

Na Figura 2-14(a) temos o diagrama de cromaticidade (x,y). As cores avermelhadas e esverdeadas são encontradas para grandes valores de x,y, enquanto, para as cores azuladas, os valores de x,y são baixos. O diagrama de cromaticidade da Figura 2-14(b) mostra uma atribuição detalhada da localização das cores no diagrama de cromaticidade. Essa informação foi fornecida por Gage e colaboradores [118].

As cores comuns estão representadas no diagrama de cromaticidade da Figura 2-15(a), assim como o ponto de igual-energia localizado no centro do diagrama para (x, y) = (1/3, 1/3). O espectro óptico correspondente ao ponto de igual-energia tem uma distribuição espectral constante, isto é, energia óptica por intervalo de comprimento de onda  $d\lambda$  constante em todo espectro visível. Podemos observar, ainda, que todas as cores podem ser caracterizadas em termos da localização no diagrama de cromaticidade.



Figura 2-14 (a) Diagrama de cromaticidade (x, y) CIE 1931. As cores monocromáticas estão localizadas no perímetro e a luz branca no centro do diagrama. (b) Diagrama de cromaticidade CIE com as áreas atribuídas a diferentes cores [108].

Em 1943, MacAdam [119] analisou as diferenças entre os pontos próximos no diagrama de cromaticidade. O autor observou que dois pontos, nesse diagrama, devem conter uma distância geométrica mínima para ocorrer uma variação perceptível na cor. Cores com coordenadas muito próximas aparentam ser idênticas para a visão humana. MacAdam mostrou que essas áreas possuem a forma de elipses, conhecidas como *elipses de MacAdam*. A Figura 2-15(b) mostra essas elipses. Na figura, as elipses nas regiões verde e azul possuem tamanhos diferentes. Portanto, a distância geométrica entre dois pontos no diagrama de cromaticidade *x*, *y* não possuem uma escala linear com a diferença de cor.

O número total de cromaticidades diferenciáveis pode ser obtido dividindo a área do diagrama pela área média das elipses de MacAdam. Esse cálculo nos informa que o olho humano pode diferenciar aproximadamente 50000 cromaticidades distintas. Se possíveis variações na luminância são levadas em consideração esse valor passa a ser maior que 10<sup>6</sup> [108].



Figura 2-15 (a) Diagrama de cromaticidade (x,y) mostrando o ponto de energias iguais (luz branca). (b) as elipses de MacAdam no diagrama de cromaticidade (x,y) [119].

#### 2.4.4.2. Pureza da cor

Fontes monocromáticas  $(\Delta \lambda \rightarrow 0)$ são localizadas no perímetro do diagrama de cromaticidade. Entretanto, à medida que a largura espectral de uma fonte de luz se torna maior, a localização da cor no diagrama se move em torno do centro. Se a largura espectral se tornar comparável à região inteira do visível, a fonte de luz é dita *branca* e localizada próxima ao centro.

O *comprimento de onda dominante* de uma fonte de luz teste é definido como o comprimento de onda localizado no perímetro do diagrama que está mais próximo da fonte da luz teste. O comprimento de onda dominante é determinado por meio do traço de uma linha reta do ponto de igual energia até o ponto das coordenadas da fonte de luz teste, extrapolando essa reta até o perímetro do diagrama. O ponto de interseção será o comprimento de onda dominante da fonte de luz teste. Esse procedimento é mostrado na Figura 2-16.



Figura 2-16 Diagrama de cromaticidade mostrando a determinação do comprimento de onda dominante e da pureza da cor para uma fonte de luz teste (x,y) utilizando a localização do ponto de igual-energia (x=1/3, y=1/3). Também é mostrada a posição típica de LEDs no vermelho, verde e azul [108].

A pureza da cor ou saturação de uma fonte de luz é dada pela distância no diagrama de cromaticidade entre as coordenadas do ponto (x,y) da luz teste e do ponto de igual energia dividido pela distância entre o ponto de igual energia e o ponto do comprimento de onda dominante. Ou seja:

$$Pureza = \frac{a}{a+b} = \sqrt{\frac{(x-x_{ee})^2 + (y-y_{ee})^2}{(x_d - x_{ee})^2 + (y_d - y_{ee})^2}}$$
2.9

Sendo *a* e *b* os pontos mostrados na Figura 2-16, e  $(x, y), (x_{ee}, y_{ee})$  e  $(x_d, y_d)$  as coordenadas dos pontos da luz teste, do ponto de igual energia e do comprimento de onda dominante, respectivamente. Logo, podemos dizer que a pureza da cor é a distância relativa entre a luz teste e o centro do diagrama. Geralmente, a pureza da cor é 100% para fontes monocromáticas e próxima a 0% para fontes de luz branca.

Podemos mencionar, ainda, que a pureza da cor e o comprimento de onda dominante são um caminho alternativo para caracterizar a localização de um emissor no diagrama de cromaticidade. Sendo estas grandezas mais intuitivas que as próprias coordenadas (x, y).

#### 2.4.4.3. Relação entre cromaticidade e cor

Podemos certamente definir uma cor pela localização no diagrama de cromaticidade (isto é, pela sua cromaticidade). Entretanto, o CIE adotou uma definição mais geral em 1986 [108], essa definição inclui a cromaticidade e o brilho. Isto é, podemos manter a cromaticidade de uma fonte de luz e variar a intensidade luminosa (brilho), variando assim a cor da fonte de luz. Por outro lado, se restringirmos nossas considerações a um nível de brilho fixo, os termos cromaticidade e cor podem ser usados com sinônimos.

Conforme o que foi visto na seção anterior, a localização de um ponto de cromaticidade pode ser expressa pelo comprimento de onda dominante e a saturação (pureza da cor). Então, a definição da CIE para a cor da luz é dada pelo comprimento de onda dominante, a saturação e o brilho.

#### 2.4.5. Temperatura da cor

Podemos dizer que a luz branca possui uma cor única. Existe um grande número de espectros ópticos que podem ser usados para gerar a luz branca. Entre esses espectros, o da radiação de corpo negro de Planck forma um padrão muito útil e único, pois permite descrevêla o espectro com somente um parâmetro: a temperatura da cor.

#### 2.4.5.1. O espectro de corpo negro

O espectro da radiação de corpo negro caracterizado pela temperatura do corpo é um padrão que pode ser utilizado para luz branca. O espectro de corpo negro foi derivado pela primeira vez por *Planck* em 1900 [108] e pode ser escrito como:

$$I(\lambda) = \frac{2hc^2}{\lambda^5 \left[ \exp\left(\frac{hc}{\lambda kT} - 1\right) \right]}$$
 2.10

O espectro para diferentes temperaturas de corpo negro é apresentado na Figura 2-17.



Figura 2-17 Distribuição espectral da radiação de corpo negro em função do comprimento de onda para diferentes temperaturas. O máximo de intensidade se desloca para comprimentos de onda menores com o aumento da temperatura [108].

A intensidade máxima de radiação proveniente de um corpo negro para uma temperatura T ocorre num comprimento de onda específico dado pela *Lei de Wien*:

$$\lambda_{\max} = \frac{2880\mu mK}{T} \qquad C.10$$

Para temperaturas de corpo negro "baixas", por exemplo, 3000K a radiação ocorre na região do infravermelho. À medida que a temperatura aumenta o máximo de radiação se desloca para a região do visível.

A localização da radiação de corpo negro no diagrama de cromaticidade (x,y) é sistematizada na Figura 2-18. À medida que a temperatura de corpo negro aumenta, a localização da cromaticidade se desloca do vermelho passando pelo laranja, pelo o amarelo e chegando ao centro do diagrama, região de luz branca. As temperaturas típicas de corpo negro variam entre 2500 a 10000K. Também é mostrada, na figura, a localização de várias fontes de luz branca padronizadas pela CIE.

Se a cor de uma fonte de luz branca não está na linha de localização de Planck, utilizamos a temperatura de correlação de cor, sendo esta a temperatura típica de corpo negro cuja cor é a mais próxima da fonte de luz branca.



Figura 2-18 Diagrama de cromaticidade mostrando a localização de Planck para algumas fontes de luz branca padronizadas pela CIE [108].

# 2.4.6. Índice de reprodução da cor (CRI)

Outra importante característica de uma fonte de luz branca é a habilidade de mostrar (reproduzir) a verdadeira cor dos objetos. Essa habilidade é medida em termos do índice de reprodução da cor [111].

O CRI de uma fonte de luz teste é efetuado por meio da comparação com a habilidade de reprodução da cor de uma fonte padrão (referência). Normalmente esse padrão é dado pela CIE. Para o cálculo do CRI, a fonte de referência é escolhida de tal forma que:

- se o ponto de cromaticidade da fonte teste estiver na localização de Planck, a fonte de referência deve ter uma temperatura típica de corpo negro;

- se o ponto de cromaticidade da fonte teste está fora da localização de Planck, a fonte de referência deve ter a mesma temperatura de correlação da cor que a fonte teste;

- é possível ainda utilizar as fontes padronizadas pela CIE;

Para a determinação da CRI é necessário que a fonte de referência e a fonte teste tenham as mesmas coordenadas de cromaticidade e o mesmo fluxo luminoso para que se obtenha o maior valor de CRI possível [108]. Logo, se as coordenadas de cromaticidade de uma fonte teste estiverem próximas da localização de Planck, teremos um indicativo de alto CRI.

#### 2.4.7. Fontes de luz branca baseadas em conversores de comprimento de onda

A geração de luz branca por um LED, cuja luz é parcialmente ou totalmente usada para excitar opticamente um ou vários fósforos, é um método viável e comum. Existem várias aproximações para obter a luz branca baseadas em LED's e materiais fósforos, as quais são apresentadas na Figura 2-19. Elas podem ser classificadas em aproximações dicromáticas, tricromáticas e tetracromáticas. Essas aproximações utilizam tanto fontes de excitação no visível quanto no UV.



Figura 2-19 Fontes de luz branca utilizando fósforos opticamente excitados por LEDs [117].

Geralmente, a eficiência da fonte luminosa decresce com o aumento da multicromaticidade da fonte. Logo, fontes dicromáticas possuem a maior eficácia luminosa de radiação e também a maior eficiência na potência de fonte luminosa.

#### 2.4.7.1. Materiais conversores de comprimento de onda

Existem vários tipos de materiais conversores entre eles temos os fósforos, e semicondutores. Nesta seção vamos focar os materiais fósforos que interessam neste trabalho, em especial o YAG:Ce<sup>3+</sup>.

Os fósforos consistem de um material dopado com um elemento opticamente ativo. Normalmente os fósforos utilizados para geração de luz branca são materiais com estrutura "granada", que possuem a fórmula  $A_3B_5O_{12}$ . Nesta, A e B são elementos químicos e O o oxigênio. No grupo dos materiais granada destaca-se o YAG (yttrium aluminium garnet).

Segundo Nakamura e Fasol [120], as características ópticas dos fósforos YAG podem ser modificadas pela substituição parcial de Gd por Y e Ga por Al, seguindo a composição química:  $(Y_{1-x}Gd_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ . Os espectros de emissão para o fósforo  $(Y_{1-x}Gd_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$  dopado com Ce<sup>3+</sup> para diferentes composições estão ilustrados na Figura 2-20(a), (b) e (c). A figura revela que, com o aumento de Gd o espectro de emissão se desloca para comprimentos de onda maiores, enquanto a adição de Ga desloca o espectro de emissão para comprimentos de onda menores.



Figura 2-20 Pontos de cromaticidade do fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup> e em destaque temos a área acessível para emissão de luz branca por meio de um LED azul excitando o YAG:Ce<sup>3+</sup> [120].

Os pontos de cromaticidade dos fósforos estudados por esses autores está na Figura 2-20(d). A região em destaque revela as cromaticidades que podem ser obtidas com a mistura de um LED azul à luz do fósforo YAG:Ce<sup>3+</sup>. A figura também mostra que estes emissores de luz branca podem apresentar uma temperatura de cor elevada.

#### 2.4.7.2. O dispositivo

Em 1996 Bando e colaboradores [108] relataram a primeira lâmpada de luz branca a partir de um fósforo e um LED azul, posteriormente essa descoberta foi revisada por Nakamura e Fasol [120]. O LED usado para a excitação foi um GaIn/GaN e o fósforo foi um YAG:Ce<sup>3+</sup> com a composição  $(Y_{1-a}Gd_a)_3 (Al_{1-b}Ga_b)_5 O_{12}$ . A composição exata não foi divulgada pelos autores. Na Figura 2-21 temos o corte transversal da lâmpada de luz branca descrita.



Figura 2-21 (a) Estrutura de uma lâmpada de luz branca a partir de um LED azul e um fósforo. (b) luminescência no azul e fosforescência convertendo comprimento de onda do azul para o amarelo [120].

O fósforo YAG pode ser feito em forma de pó e ser suspenso por uma resina epóxi. Durante a fabricação, uma gota do fósforo YAG suspenso na resina é depositada sobre o encapsulamento do LED, de tal forma que a resina preencha a depressão em que o mesmo se encontra, conforme Figura 2-21(b). Notamos que uma fração de luz azul é absorvida pelo material fósforo enquanto a outra parte é transmitida.

O espectro de emissão de luz branca baseada no fósforo em questão consiste na emissão azul proveniente do LED e na fosforescência do YAG:Ce<sup>3+</sup>, conforme a Figura 2-22. A espessura do epóxi contendo o fósforo, bem como a concentração de Ce<sup>3+</sup>, determina a intensidade das duas bandas de emissão. Logo, as duas bandas podem ser ajustadas para otimizar a eficiência luminosa do dispositivo.



Figura 2-22 Espectro de emissão de um LED branco baseado no fósforo YAG:Ce, fabricado pela Nichia Corporation [108].

A localização no diagrama de cromaticidade do dispositivo mencionado na Figura 2-23 é apresentada na Figura 2-24. A localização sugere que a cor da emissão é branca com um tom azulado.



Figura 2-24 Diagrama de cromaticidade do LED branco comercial fabricado em 2001 pela Nichia Corporation (ponto *white led*). Também é mostrada a localização de Planck e associada com as temperaturas das cores [108].

# 3. Materiais e Métodos

### 3.1. Preparação das amostras

As amostras foram preparadas em um forno a vácuo que opera em alta temperatura, até aproximadamente 1600 °C [121]. A utilização desse forno deve-se à possibilidade de controlar as condições de atmosfera, pressão e temperatura. Com o uso desse forno, as amostras ficam livres da presença de radicais OH<sup>-</sup>, permitindo que os vidros sejam transparentes na região do infravermelho médio, em especial na região da absorção da água entre 2,8 e 3,5  $\mu$ m. A resistência deste forno é feita de grafite, assim como os cadinhos utilizados na preparação das amostras. A Figura 3-1 mostra a foto do equipamento utilizado.



Figura 3-1 À esquerda: foto do forno utilizado na preparação das amostras. À direita: desenho esquemático com detalhes do forno.

O forno é constituído por dois compartimentos, um inferior e outro superior, a tampa. No compartimento inferior ficam as resistências de grafite e a blindagem térmica, feita por dois cilindros concêntricos de grafite. Ambas as câmaras possuem paredes duplas de aço inox, com sistema de resfriamento por meio de circulação de água à alta pressão. As janelas de quartzo permitem a observação do cadinho e a medida da temperatura da amostra. A alimentação da resistência do forno é realizada por uma fonte elétrica (Faraday Equipamentos Elétricos Ltda.), de 30 KVA. As amostras de vidro aluminosilicato de cálcio foram planejadas de modo a se obter 6 gramas de vidro. Os reagentes utilizados foram de alta pureza, da ordem de cinco noves, a partir dos reagentes CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO e dos dopantes TiO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>. As composições preparadas estão listadas na Tabela 3-1 e no diagrama de fase da Figura 3-2.

Composição (% em massa)							
Amostra	CaO	$Al_2O_3$	SiO <sub>2</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub> (%mol)		
LSCAS	47,4	41,5	7	4,1	7,9		
AM25	35,9	34,3	25,7	4,1	28,4		
AM30	35,9	30	30	4,1	32,5		
AM31	31,9	34	30	4,1	33,2		
AM34	34	27,9	34	4,1	36,6		
AM39	31,4	25,5	39	4,1	41,6		

Tabela 3-1 Composições das amostras aluminosilicato de cálcio não dopadas para o estudo do centro de cor em função da concentração de SiO<sub>2</sub>



Figura 3-2 Diagrama de fase do sistema CaO $-Al_2O_3$ -SiO $_2$  – 4,1% em massa de MgO das amostras estudadas [122].

Para as amostras LSCAS dopadas com TiO<sub>2</sub>, foram preparados dois conjuntos: um com as composições em peso dos óxidos: 47,4% CaO, 41,5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7% SiO<sub>2</sub> e (4,1-X)MgO. O outro: 47,4% CaO, (41,5-Y)%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7% SiO<sub>2</sub> e 4,1%MgO. Sendo X e Y as diferentes concentrações de TiO<sub>2</sub>. As concentrações em massa dos dopantes foram: 0,25%, 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%, 2,5%, 3,0%, 3,5% e 4,0%.

O conjunto de amostras dopadas com CeO<sub>2</sub> também foi preparado com reagentes com alto grau de pureza, sendo a composição em massa dada por: 47,4% CaO, (41,5-X)%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7% SiO<sub>2</sub> e 4,1%MgO. Com X = 0,05%, 0,1%, 0,25%, 0,5%, 2,0%, 5,0% e 7,0% de CeO<sub>2</sub>. O corte e o polimento das amostras foram feitos conforme a técnica de medida utilizada.

### 3.2. Técnicas de Caracterização

Com exceção das medidas de ressonância paramagnética eletrônica, todas foram realizadas na França, no laboratório de físico-quimica dos materiais luminescentes da Universidade Claude Bernard –Lyon1. Durante o estágio de doutorado sanduíche no âmbito do projeto CAPES COFECUB, 565-07.

# 3.2.1. Absorção Óptica

Os experimentos foram realizados com os seguintes objetivos:

- determinar os espectros de absorção das amostras base no UV e, a partir destes, estimar o comportamento da banda de corte em função da concentração de SiO<sub>2</sub>.

- monitorar o comportamento da absorção óptica antes e após irradiar as amostras na região do UV para se avaliar a geração ou não de centros de cor.

- detectar as bandas de absorção relativas aos íons  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  e aos pares  $Ti^{3+}$  -  $Ti^{4+}$  nas amostras de LSCAS +  $TiO_2$ .

- determinar a posição e a intensidade das bandas de absorção do íon  $Ce^{3+}$  das amostras de LSCAS+CeO<sub>2</sub>.

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Perkin Elmer UV-VIS-NIR Lambda 900 com as medidas realizadas à temperatura ambiente. A espessura média das amostras era de 0.5mm.

## 3.2.2. Excitação óptica

Os experimentos de excitação óptica foram realizados em dois equipamentos diferentes, a saber:

#### 3.2.2.1. Excitação das amostras base

Foi utilizado um espectrofotômetro Hitachi F-2500 Fluorescence. Os comprimentos de onda utilizados para excitação foram de 220 à 400nm e de detecção entre 320 e 580 nm.

#### 3.2.2.2. Excitação das amostras LSCAS+TiO<sub>2</sub> e LSCAS + CeO<sub>2</sub>

Para o feixe de excitação, utilizamos uma lâmpada de Xe<sup>+</sup> e um monocromador H10D Jobin Yvon. O sinal de emissão foi coletado por meio de uma fibra óptica e analisado por um monocromador Triax 320 Jobin Yvon, com uma grade de difração de 600 linhas/mm (resolução de 0,05nm) e um detector tipo CCD refrigerado por Peltier. A Figura 3-3 mostra o esquema de montagem dessa técnica.

O primeiro passo foi determinar a dependência dos espectros de luminescência, variando o comprimento de onda de excitação de 200 até 450nm. Utilizando-se passos de 5nm, foi detectada a emissão óptica para cada excitação. Esse procedimento permitiu identificar a região espectral de emissão mais intensa para diferentes excitações. Conhecendo-se a região de emissão, o comprimento de onda do monocromador que analisa a emissão foi fixado e a emissão da amostra detectada variando-se o comprimento de onda de excitação, o que foi feito com o uso do monocromador acoplado à lâmpada de Xe<sup>+</sup>. Para esse procedimento era necessário trocar o detector CCD (Peltier cooled charge coupled device) por uma fotomulplicadora Hamamatsu R1477.

O espectro de excitação obtido foi normalizado pelo espectro de emissão da lâmpada.



Figura 3-3 Diagrama da montagem do experimento de excitação.

# 3.2.3. Luminescência resolvida no Tempo

A Luminescência Resolvida no Tempo (LRT) é uma técnica que permite obter informações espectrais e dinâmicas do material a ser estudado. Ela tem aplicação direta nos estudos de interações físicas e químicas que podem ocorrer entre íons com seus vizinhos durante o tempo em que estes permanecem no estado eletrônico excitado. Para as amostras LSCAS + TiO<sub>2</sub>, por exemplo, podemos considerar as interações  $Ti^{3+}$  -  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$  -  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$  -

matriz vítrea, Ti<sup>4+</sup> - matriz vítrea, etc. Todas essas interações podem influenciar o tempo de vida do estado excitado e conseqüentemente a razão entre a emissão de luz e a geração de calor via relaxação não radiativa.

A LRT permite a diferenciação temporal do espectro de luminescência de um sistema durante o tempo de vida ( $\tau$ ) do íon eletronicamente excitado. Há na literatura vários métodos para se obter espectros de luminescência resolvidos no tempo [123, 124]. Neste trabalho empregamos a excitação pulsada e o sinal de luminescência é mostrado dentro de um intervalo de tempo chamado "largura de janela", correspondente àquele em que a porta eletrônica de amostragem permanece aberta, atrasado em relação ao pulso de excitação pelo tempo chamado de "atraso", conforme mostra a Figura 3-4.



Figura 3-4 - Princípio da detecção resolvida no tempo. D=Atraso e P=largura da porta.

Nesse método, o pulso de excitação é geralmente utilizado como gatilho para sincronizar a excitação com a detecção do sinal. A resolução temporal está ligada à especificação do tempo de atraso com relação ao gatilho de referência (pulso de excitação) e da largura da janela. O sinal de saída do detector é proporcional ao sinal original integrado dentro do intervalo da largura de janela. O aparato experimental utilizado na LRT é mostrado na Figura 3-5.

Para excitação das amostras utilizamos o 3° e o 4° harmônicos de um Laser de Nd<sup>3+</sup>:YAG pulsado da Spectra Quanta-Ray GCR130, que gera pulsos de 10 Hz com 10ns de largura e resolução espectral de 0,1 cm<sup>-1</sup>. Nesse caso, tem-se uma resolução temporal máxima de 10ns para as medidas. Um gerador de atraso digital da Stanford modelo DG535 foi utilizado para a sincronização entre o pulso do laser e o detector. A emissão das amostras foi coletada por um monocromador Oriel f-125 com uma rede de difração de 400 linhas/mm acoplado a uma ICCD Instaspec V (câmera CCD acoplada a um intensificador de imagens). É válido ressaltar que esse tipo de detector é utilizado para aplicações com janela temporal da ordem de nano segundos.



Figura 3-5 Arranjo experimental da LRT

Devido aos comprimentos de onda das absorções das amostras LSCAS+CeO<sub>2</sub>, foram necessárias algumas adaptações para a realização das medidas de LRT. O laser de excitação foi um sistema OPO (Oscilador Paramétrico Óptico) bombeado por um laser Nd<sup>3+</sup> :YAG, fornecendo um comprimento de onda de excitação de 407nm.

# 3.2.4. Tempo de Vida

Para as medidas de tempo de vida da emissão em 650nm nas amostras LSCAS+TiO<sub>2</sub>, foi utilizado o 3º harmônico de um Laser Nd<sup>3+</sup>: YAG da Quantel YAG 581, com pulsos de 10Hz a 10ns. O comprimento de onda foi selecionado por um monocromador Chrmex 500IS. O sinal foi detectado por uma fotomultiplicadora R928P e processado por um osciloscópio digital da Tektronix DSA interfaceado com um computador. O diagrama desse experimento é mostrado na Figura 3-6.



Figura 3-6 – Arranjo experimental para as medidas de tempo de vida da emissão em 650nm. Amostras: LSCAS+ TiO<sub>2</sub>.

# 3.2.5. Tempo de vida em função da temperatura

Para as medidas do tempo de vida em função da temperatura utilizamos o laboratório do Prof. Maximo Siu Li do Instituto de Física de São Carlos. (IFSC-USP). A montagem deste experimento está representada na figura



Figura 3-7 Arranjo experimental para as medidas de tempo de vida em função da temperatura [21].

O laser de  $Kr^+$  *Coherent modelo Innova 200* e comprimento de onda 337,5 – 356,4 nm foi utilizado como feixe de bombeio. Este feixe incide transversalmente na amostra e o sinal de

luminescência é coletado pela lateral da mesma. Com o auxílio de lentes o sinal é focalizado na entrada do monocromador *Jarrell Ash* com rede de difração de 1200 linhas/ mm e blaze de 600nm. Na saída do monocromador a fotomultiplicadora *Hamamatsu R446* detecta o sinal e o mesmo é amplificado por um Lock-in da Stanford Research e então analisado por um microcomputador. Foi utilizado um modulador mecânico modelo 3501 da New Focus.

## 3.2.6. Outras Técnicas

#### 3.2.6.1. Difração de raios-X

Realizamos o experimento de difração de raios-X no *Centre de Diffractometrie* da Université Claude Bernard num difratômetro SIEMENS D500. A foto do difratômetro está mostrada na Figura 3-8.



Figura 3-8 Difratômetro Siemens D500 utilizado para as medidas de raios-X

Este experimento foi utilizado para investigar se as amostras LSCAS e LSCAS+ $TiO_2$  apresentavam indícios de cristalização.

#### 3.2.6.2. Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica foram realizados no Laboratório de Ressonância Magnética do *Grupo de Metais e Ligas* no Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP. As medidas foram realizadas na banda X, freqüência de microonda de 9,3GHz, em baixa temperatura (8K) e na temperatura ambiente (300K). Essa técnica foi empregada no estudo das amostras LSCAS + TiO<sub>2</sub>. Essas medidas foram realizadas pelo Prof. Dr. Antonio Medina Neto.

#### 3.2.6.3. Espectroscopia Raman

Para esta técnica utilizamos um espectrofotômetro LabRAM – ARAMIS (JOBIN-YVON Horiba), com uma grade de difração de 1800 linhas/mm e equipado com um microscópio (objetiva X50), associado com um filtro para rejeitar a linha Rayleigh. Para excitação, utilizamos um laser He-Ne em 632 nm. O sinal foi coletado por uma câmera CCD refrigerada ANDOR. O tempo de integração para a aquisição foi de 60s. Na Figura 3-9 tem-se uma fotografia desse espectrofotômetro.



Figura 3-9 Fotografia do espectrofotômetro LabRAM – ARAMIS (JOBIN-YVON Horiba) utilizado para as medidas de Raman.
### 4. Resultados e discussão

A primeira evidência da incorporação de íons Ti<sup>3+</sup> nas amostras dopadas com TiO<sub>2</sub> foi observar visualmente que o vidro apresentou cor marron, conforme mostra a Figura 4-1. Caso houvesse a presença de apenas íons Ti<sup>4+</sup> a amostra ficaria incolor e transparente. Esse resultado já revelava que o processo de fusão a vácuo foi eficiente para se obter Ti<sup>3+</sup>. Há relatos na literatura de que Ti<sup>3+</sup> só ocorre em vidros quando se utilizam processos de fusão com agentes redutores. A confirmação da presença desse íon 3+ foi realizada a partir da medida do espectro de absorção óptica na região espectral do UV-visível e medidas de ressonância paramagnética eletrônica. O espectro de absorção óptica para a amostras LSCAS dopado com 2% de TiO<sub>2</sub> mostrado na Figura 4-2. As curvas espectrais mostram que essa amostra apresenta uma banda de absorção larga, com seu centro em torno de 350 nm. Essa banda é associada à transição <sup>2</sup>E  $\rightarrow$  <sup>2</sup>T<sub>2</sub> do íon Ti<sup>3+</sup> em uma simetria octaedral [22]. Uma primeira observação é que esta banda está significativamente deslocada para o UV se comparada àquelas deste íon em outros vidros [125]. A mudança de tendência do espectro na região de 700 nm é uma indicação da possível presença de pares Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> no vidro.



Figura 4-1. Foto das amostras do vidro LSCAS não dopada (à esquerda) e dopada com 2% de TiO<sub>2</sub> (à direita)



Figura 4-2 Espectro de absorção óptica das amostras base e LSCAS + 2,0% de TiO<sub>2</sub> [22].

O próximo passo foi determinar se havia emissão luminescente quando esta amostra era excitada no centro da banda de absorção óptica dos íons  $Ti^{3+}$ , em 350 nm. Cientes do histórico de insucessos na literatura quando se trata de obter vidros com alta taxa de luminescência para este íon  $Ti^{3+}$  em vidros, tivemos uma grata surpresa ao observar que a amostra apresentou cor intensa e avermelhada, como mostrado na Figura 4-3.



Figura 4-3 Foto da amostra do vidro LSCAS + 2% de TiO<sub>2</sub> durante excitação em 350 nm. Nota-se uma intensa luminescência na região do vermelho [22].

Em seguida, foi realizada a medida do espectro de emissão, com o bombeio sintonizado em 350 nm. O espectro está exposto na Figura 4-4. Para efeito de comparação, incluímos na figura o espectro de emissão de um monocristal de Ti:safira [126]. Nota-se que o centro da banda de emissão do vidro está deslocado para o visível em relação ao do cristal em pelo menos 160 nm. A emissão do vidro base mostrada na curva c é proveniente de centro de cor induzido com a excitação em 350 nm, e será discutida mais adiante após análise dos resultados das medidas de tempo de vida.



Figura 4-4 Espectros de emissão: a) vidro LSCAS + 2,0% de TiO<sub>2</sub>, com excitação em 350 nm; b)monocristal Ti:safira, com excitação em 488 nm; c) vidro LSCAS base, com excitação em 350 nm [22].

A Figura 4-5 mostra os transientes das medidas das intensidades das emissões feitas na temperatura ambiente (300K) e em 77 K. A excitação foi em 350 nm e a detecção em 650 nm. Observa-se a ocorrência de tempo de vida longo, da ordem de 170 $\mu$ s para o transiente obtido na temperatura ambiente e da ordem de 2ms para 77K. Trata-se de um valor extremamente alto para o tempo de vida dos íons Ti<sup>3+</sup>, haja vista que, para o monocristal de Ti:safira, os valores descritos na literatura são menores do que 10 $\mu$ s [127]. No caso de vidros, o maior valor encontrado é da ordem de 15 $\mu$ s [125].



Figura 4-5 Decréscimo da intensidade de emissão luminescente após excitação em 350 nm, com a detecção realizada em 650 nm. As medidas foram feitas na temperatura ambiente e em 77 K. O ajuste com o método da integração forneceu um  $\tau \cong 170 \,\mu s$  na temperatura ambiente e de aproximadamente 2 ms para 77K [22].

A primeira hipótese para explicar esse comportamento do tempo de vida foi considerar que poderia haver no vidro a presença de defeitos estruturais que pudessem aprisionar os elétrons excitados e assim induzir a geração de tempo de vida longo. A curva c da Figura 4-4 mostra a emissão do vidro base, que indica a ocorrência de geração de centro de cor na amostra.

Como decorrência dos resultados anteriores, optamos por investigar de forma detalhada qual seria o papel da composição do vidro, da concentração do dopante e do processo de fusão sobre as propriedades de emissão das amostras. Portanto, nesta próxima seção serão abordadas as propriedades do vidro base, a que se chegou a partir da preparação de amostras com diferentes concentrações de SiO<sub>2</sub>.

## 4.1. Amostras do vidro aluminosilicato de cálcio em função da concentração de SiO<sub>2</sub>

Estudamos o comportamento da banda de corte, basicidade, resultados de espectroscopia Raman, excitação e luminescência da amostra base em função da concentração de SiO<sub>2</sub>. Separamos as análises em 3 etapas: na primeira, as amostras foram avaliadas antes de serem irradiadas com laser no UV; na segunda, a avaliação foi realizada após a irradiação, medindo-se as mudanças na absorção óptica. Na última etapa foram realizadas medidas de luminescência e de excitação.

## 4.1.1. Relação entre banda de condução, basicidade óptica e quantidade de oxigênios não ligados

#### 4.1.1.1. Espectros de Absorção óptica UV-VIS e estimativa da banda de corte

Conforme descrito na seção 3.2.2, as medidas foram realizadas de 200 à 1000nm. A Figura 4-6 mostra os espectros na região de 220 a 400nm para evidenciar o deslocamento da absorção para o UV à medida que a concentração de  $SiO_2$  foi aumentada.



Figura 4-6 Espectro de Absorção das amostras aluminos<br/>ilicato de cálcio em função da concentração de SiO $_2$ <br/>[128].

A partir desse resultado é possível estimar o valor da banda de condução no UV usando-se a expressão [129-131]:

$$\alpha(h\nu) \propto \left(h\nu - E_{g}\right)^{m} \tag{4.1}$$

Sendo que:  $\alpha \acute{e}$  coeficiente de absorção óptica, mostrado na Figura 4-6;  $h\nu \acute{e}$  a energia do fóton incidente e  $E_g \acute{e}$  a energia da banda de corte. O valor de *m* depende do tipo de transição que ocorre nas amostras. Se m = 1/2, significa transição permitida direta; m = 3/2 transição proibida e direta; m=2 para transição permitida indireta e m = 3 para transição proibida indireta. Os melhores ajustes foram obtidos para m = 1/2, como mostrado na Figura 4-7(a). Isso indica que o deslocamento para UV nos espectros da Figura 4-6 é devido às transições permitidas diretas.



Figura 4-7(a)  $(\alpha h v)^2$  em função da energia do fóton incidente para as amostras aluminosilicato de cálcio em função da concentração de SiO<sub>2</sub>. (b) Valores da banda de corte em função da quantidade de SiO<sub>2</sub> [128].

Os valores da energia da banda de corte foram obtidos via extrapolação dos ajustes na Figura 4-7, fazendo-se  $(\alpha h v)^{\frac{1}{m}} = 0$ . Esses resultados estão mostrados na Figura 4-7 (b). Nota-se que com o aumento da concentração de sílica, o valor da energia de corte cresce de 4,6 (para o vidro LSCAS) para 5,2 eV (para a amostra AM39). Esses resultados podem ser explicados considerando-se as diferenças estruturais em função da quantidade de SiO<sub>2</sub>. Sabese que o vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica possui uma rede extremamente despolimerizada devido ao alto número de oxigênios não-ligados (NBO) associados aos átomos de Al e de Si [33, 132]. Estudos anteriores mostraram que, com o aumento da quantidade de SiO<sub>2</sub>, o número de oxigênios ligados por tetraedro de alumínio/silício aumenta, sugerindo que os NBOs estão relacionados principalmente com átomos de Si [54, 133]. Portanto, o decréscimo no número de NBOs para quantidades maiores de SiO<sub>2</sub> deve resultar num aumento na energia da banda de corte, fazendo com que o vidro desloque a absorção da região do UV para o visível, como observado no resultado da Figura 4-7(b). O coeficiente de absorção óptica próximo da banda de absorção fundamental tem uma dependência exponencial dada pela regra de Urbach [134, 135]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_r) \tag{4.2}$$

Sendo que:  $\alpha_0$ é uma constante e  $E_r$ é a energia de Urbach. [135]  $E_r$  corresponde às transições ópticas entre os estados adjacentes à banda de valência e estendidos na banda de condução, ou seja,  $E_r$ é a largura da cauda de Urbach (largura dos estados localizados desta cauda) [136]. Os valores dos coeficientes de absorção óptica (em escala logarítmica) foram representados em função da energia dos fótons, procedimento que permitiu a obtenção de  $E_r$  a partir de ajuste linear. Os resultados estão na Tabela 4-1. O decréscimo no valor de  $E_r$ , em função do aumento da quantidade de SiO<sub>2</sub>, também pode ser associado à presença ou ausência de NBOs nos vidros. De acordo com o modelo de Mott e Davis [129], essa energia depende tanto do grau de desordem quanto da quantidade de defeitos na estrutura amorfa. Se o vidro possui uma rede mais polimerizada, correspondendo a um número menor de NBO, menor será a energia de Urbach.

Tabela 4-1 Valores da banda de corte (Eg), da energia de Urbach (Er) e do número de NBO/T

Amostra	Eg (eV)	Er(eV)	NBO/T
LSCAS	4,52 (±0.07)	0,500 (±0.001)	2,45
AM25	5,02 (±0.04)	0,291 (±0.001)	1,23
AM30	5,22 (±0.05)	0,273 (±0.005)	1,24
AM31	5,08 (±0.05)	0,289 (±0.003)	0,96
AM34	5,27 (±0.05)	0,270 (±0.001)	1,12
AM39	5,40 (±0.07)	0,298 (±0.001)	0,97

#### 4.1.1.2. Basicidade Óptica

O conceito de basicidade óptica foi estabelecido pela primeira vez por J. A. Duffy e M. D. Ingram [137], e está relacionado com a habilidade do oxigênio de doar carga negativa para a matriz. Se a basicidade óptica é alta, significa que os íons livres  $O^{2-}$  praticamente não são influenciados pelos cátions vizinhos. Entretanto, quando as ligações entre os íons  $O^{2-}$  e os cátions no vidro são covalentes, a habilidade dos íons  $O^{2-}$  em doar carga negativa diminui. Assim, a basicidade óptica total num vidro contendo tanto NBO quanto oxigênios ligados depende da proporção relativa entre esses dois tipos de ligação dos íons  $O^{2-}$ .

A basicidade óptica também depende do papel de cada óxido no vidro, no caso se são formadores ou modificadores de rede. Os formadores de rede são elementos que interagem

covalentemente com o oxigênio, enquanto a interação entre os modificadores de rede e os oxigênios é iônica. Portanto, a covalência do vidro é inversamente proporcional à basicidade óptica.

Seguindo essa linha de raciocínio pode-se mencionar que a basicidade óptica também fornece informações sobre a relação entre os cátions e os íons  $O^{2-}$ . Sabe-se que o grau de ionicidade aumenta com o aumento na diferença de eletronegatividade entre os átomos ligados num óxido. A escala de eletronegatividade óptica de Jorgensen [138] fornece a energia envolvida no processo de transferência de elétrons de um átomo (ou íon) para outro numa molécula ou em complexos de íons. E como as bandas de valência e condução, num material, são originadas essencialmente dos orbitais dos íons  $O^{-2}$  e dos cátions, respectivamente, a promoção de um elétron da banda de valência para a de condução por absorção de um fóton é análoga à transferência de elétrons entre íons. Conseqüentemente, a diferença de eletronegatividade entre os íons  $O^{2-}$  e os cátions está relacionada com a energia da banda de corte da matriz. Quanto maior a eletronegatividade óptica, menor a basicidade óptica e maior a dificuldade para promover elétrons da banda de valência para a de condução. Isso tem sido utilizado para atribuir à basicidade óptica como a propriedade que define o "poder de doar elétrons" de um material [137-139].

Quando óxidos interagem covalentemente e ionicamente, a basicidade óptica pode ser escrita como [137]:

$$\Lambda_{(glass)} = X_1 \Lambda_1 + X_2 \Lambda_2 + \dots$$
4.3

Em que  $X_1$  e  $X_2$  são as frações equivalentes dos óxidos que compõem o vidro, cada qual com sua basicidade óptica  $\Lambda_1$ ,  $\Lambda_2$ . Os valores de  $\Lambda_1$  e  $\Lambda_2$  usados neste trabalho foram obtidos do trabalho de J.A. Duff e estão na Tabela 4-2 [137].

Óxido	Λ
CaO	1
$Al_2O_3$	0,6
$SiO_2$	0,48
MgO	0,78
$TiO_2$	0,56
$CeO_2$	0,98

Tabela 4-2. Valores do parâmetro de basicidade retirados da ref. [137].

A Figura 4-8 mostra o comportamento da basicidade óptica em função da quantidade de SiO<sub>2</sub>, para as amostras base, em função da concentração de SiO<sub>2</sub>.



Figura 4-8 – Basicidade Óptica em função concentração de SiO<sub>2</sub> [128].

Os valores encontrados entre 0,7 e 0,8 caracterizam as amostras estudadas neste trabalho como básicas quando comparadas com vidros soda-lime ( $\Lambda \sim 0,6$ ) [138] e fosfatos ( $\Lambda \sim 0,5$ ). Podemos justificar esse comportamento no fato de que, com o aumento da quantidade de SiO<sub>2</sub>, ocorreu um decréscimo na polarizabilidade dos íons O<sup>2-</sup> no vidro. Em 1989, J. A. Duffy [140] concluiu que a polarizabilidade do íon O<sup>2-</sup> é diretamente proporcional à basicidade óptica. Isto significa que menores valores de basicidade ocorrem para maiores quantidades de SiO<sub>2</sub>. O decréscimo na polarizabilidade dos íons O<sup>2-</sup> é outro indicativo de que a concentração de NBO diminuiu [6], reduzindo o "poder de doar elétrons" dos íons O<sup>2-</sup>.

## 4.1.1.3. Estimativa do número de NBO por tetraedro de (AlO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> baseado na estequiometria das amostras

Como já foi mencionado na seção 2.1.4, D. A. Dutt [5] sugeriu que a adição de  $SiO_2$  no vidro reduz o número de NBO por tetraedro de  $(AlO_4)^-$  [T] e que esse número pode ser previsto pela composição do vidro via relação:

$$\frac{NBO}{T} = \frac{2[Ca] - [Al]}{[Si] + [Al]}$$

$$4.4$$

As quantidades em colchetes indicam o número de constituintes. Os valores de NBO/T para as amostras base foram mostrados na Tabela 4-1. Observamos que o comportamento da energia da banda de corte e os valores de basicidade óptica estão em boa

concordância com os calculados via equação 4.4. É importante ressaltar que os valores obtidos para NBO/T são somente uma estimativa para reforçar o presente estudo, uma vez que não é possível realizar um cálculo preciso porque neste tipo de vidro os átomos de Al podem ainda ser arranjados em coordenações 5 ou 6 [33].

#### 4.1.1.4. Espectroscopia Raman

Com o objetivo de caracterizar a basicidade óptica e a energia da banda de condução experimentalmente, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman. Essa técnica fornece informações sobre os oxigênios ligados por tetraedro no vidro, conseqüentemente, sobre a quantidade de NBO. A notação  $Q^n$ , sendo *n* o número de oxigênios ligados por tetraedro [141], foi usada para distinguir entre as diferentes espécies de tetraedros nos resultados Raman, os quais são apresentados na Figura 4-9 (a). De acordo com vários estudos de espalhamento Raman em vidros e em monocristais aluminosilicatos [46, 47, 51, 56, 142], o pico em torno de 550cm<sup>-1</sup> é associado às ligações Al-O-Al [46, 56]. O pico em 790 cm<sup>-1</sup> (mais evidente na amostra LSCAS) tem sido relacionado às vibrações Al-NBO de espécies Q<sup>2</sup> e Q<sup>3</sup> de tetraedros de [AlO4]<sup>-</sup> despolimerizados [47, 51, 56].



Figura 4-9 (a) Espectros Raman . (b) deslocamento no pico da banda na região de mais alta freqüência em função da quantidade de SiO<sub>2</sub>. O pico para a amostra LSCAS não é mostrado. Seu Baricentro está em 850 cm<sup>-1</sup> [128].

A região do espectro Raman entre 800 e 1100 cm<sup>-1</sup> é a que caracteriza as vibrações entre as espécies contendo NBO. Para amostras com altas concentrações de SiO<sub>2</sub>, a contribuição para o espectro é atribuída ao Si-O em grupos tetraédricos com diferentes números de NBO [47, 51, 56]. Os modos Raman em aproximadamente 1200, 1100, 950, 900 e 850 cm<sup>-1</sup> têm sido associados a espécies  $Q^4$ ,  $Q^3$ ,  $Q^2$ ,  $Q^1$  e  $Q^0$  de tetraedros de silício,

respectivamente [56, 143]. A Figura 4-9(b) mostra a posição de baricentro obtida de 900 a  $1000 \text{ cm}^{-1}$  em função da quantidade de SiO<sub>2</sub>. Estes valores foram obtidos com a relação:

$$Bar = \frac{\int_{800}^{1100} I(v)v dv}{\int_{800}^{1100} I(v)dv}$$
(4.5)

Sendo  $I(\nu)$  a intensidade do sinal Raman e  $\nu$  a freqüência referente ao número de onda. Observa-se que a introdução de tetraedros de silício na estrutura do vidro resulta em deslocamento do baricentro. Essa variação pode ser atribuída a vários fatores, entre eles: à variação na freqüência de vibração das ligações Si-O, ao aumento no número de Al vizinhos conectados aos tetraedros de SiO<sub>4</sub> [45, 56] e a uma superposição das bandas discretas devido às unidades de Si(OAl)<sub>x</sub>, em que *x* é o número de tetraedros de Al vizinhos aos tetraedros de Si. Finalmente, o deslocamento nas vibrações (Si,Al)-O para mais altas freqüências, devido à vibração (Si,Al)-O, é atribuído ao decréscimo da quantidade de NBO/tetraedro[56].

Os resultados Raman confirmaram as estimativas fornecidas pelas análises da banda de corte e da basicidade óptica. Portanto, se a concentração de  $SiO_2$  aumenta, o número de NBO diminui resultando numa rede vítrea mais polimerizada. Nesse caso, aumentando a banda de corte, torna-se mais difícil retirar elétrons do íon  $O^{2-}$ , como previsto pelos resultados de basicidade óptica.

## 4.1.2. Comportamento dos centros de cor como uma função da quantidade de NBO

Conforme mencionado anteriormente, vidros aluminosilicato de cálcio possuem alta sensibilidade à radiação UV. Resultados de absorção (antes e após irradiar a amostra com luz UV), excitação e luminescência serão utilizados para analisar o comportamento dessas propriedades em função da quantidade de NBO nos vidros estudados.

#### 4.1.2.1. Absorção óptica dos centros de cor induzidos

A Figura 4-10 (a) mostra os espectros de absorção da amostra AM25, antes e após ser irradiada. Para a irradiação em 355nm não se observou variações significativas, enquanto para 266nm, notou-se o surgimento de uma banda de absorção larga que se estende para todo o espectro visível. A Figura 4-10 (b) mostra a subtração dos espectros medidos para todas as amostras antes e após serem irradiadas em 266nm, durante 30min.



Figura 4-10 (a) Espectro de absorção da amostra AM25 antes e após ser irradiada em 355 e 266nm. (b) Variações na absorção após a amostra ser irradiada em 266nm, durante 30 min. As linhas pontilhadas mostram os ajustes gaussianos para as 3 bandas induzidas, centradas em 302, 438 e 640 nm [128].

A fim de explorar esses resultados, ajustes gaussianos foram realizados nas subtrações resultantes (mostrado pelas linhas pontilhadas para a amostra LSCAS na Figura 4-10 (b)), com a posição para as bandas em 302, 438 e 640nm. Essas três bandas foram identificadas tomando-se como base aquelas dos vidros silicatos [144], em aproximadamente 300, 400 e 640nm. A Figura 4-11 mostra o comportamento das áreas das gaussianas em função da quantidade de sílica.



Figura 4-11 Áreas das gaussianas para as bandas centradas em 302, 438 e 640nm [128].

As bandas em 302 e 438 nm podem ser atribuídas a defeitos Si-vacância (SHC), que são vacâncias no orbital  $\pi$  de um NBO ligado a um átomo de Si [145]. A banda em 640nm tem sido associada à formação de centro de cor do tipo F<sup>+</sup> que pode ser induzido por irradiação UV [72]. Nesse caso, o elétron é aprisionado por vacâncias próximas de cátions

Ca<sup>2+</sup>. Isso pode ocorrer quando o material é preparado em condições extremamente redutoras [66, 72].

A amostra LSCAS apresenta a maior área para as três bandas em questão. Observa-se que, com o aumento da concentração de  $SiO_2$ , torna-se mais difícil induzir centros de cor nas amostras. Assumindo que a origem dos defeitos é devida aos NBOs, e baseando-se nos resultados anteriores, fica evidente que o aumento da sílica diminui a quantidade de defeitos que podem ser induzidos pela radiação UV.

#### 4.1.3. Excitação e Luminescência

O passo seguinte foi caracterizar os centros de cor por experimentos de luminescência para diferentes comprimentos de onda de excitação. Os resultados estão apresentados nos mapas de contorno da Figura 4-12. Todas as amostras apresentaram uma banda larga de emissão centrada em 450nm. Com o aumento de sílica, aparece um leve deslocamento para a região do azul. Esse deslocamento se torna mais significativo na amostra AM39. É possível observar dois centros emissores: um com excitação em aproximadamente 240nm e o outro, com uma luminescência muito menos intensa, em aproximadamente 320nm. Segundo Bagratashvili e colaboradores, [146] o centro de excitação em 240nm para alguns vidros silicatos é atribuído às vacâncias de oxigênio, e o segundo centro é atribuído a defeitos induzidos por radiação UV. Esses centros de cor são os mesmos apresentados na seção anterior, a seção 4.1.2.1, e foram confirmados visualmente pelo aparecimento de coloração marrom na área irradiada. Infelizmente, não foi possível separar experimentalmente a excitação e a emissão para o segundo centro emissor devido à sua baixa intensidade.

Destacamos aqui o fato de que todos os resultados apresentados no decorrer desta parte do trabalho sugerem uma semelhança estrutural entre as amostras com maior concentração de SiO<sub>2</sub>. Ao contrário, a amostra LSCAS (com 6,9% SiO<sub>2</sub>) mostra comportamento singular. Observa-se um deslocamento na energia da banda de corte e até mesmo uma maior susceptibilidade à formação de centro de cor quando irradiada com UV. Isso ocorre devido à maior presença de defeitos estruturais para esta composição. Essas observações estão em concordância com o estudo realizado por Cormier e colaboradores [54] que usando técnicas de difração de nêutrons e raios-x, mostraram que a rede do vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de SiO<sub>2</sub> (menor que 20%) é formada por tetraedros de SiO<sub>4</sub> e de AlO<sub>4</sub>. Mostraram também que os átomos de Ca encontram-se em sítios octaédricos, tendo a função de compensadores de cargas, localizados próximos aos sítios de Al. Essa característica reforça a afirmação de que a sílica atua como um redutor da quantidade de NBO, aumentando a conectividade da rede vítrea, isto é, tornando-a mais polimerizada [71].



Figura 4-12 Mapas de Contorno da emissão versus excitação para as amostras base. As intensidades são mostradas como um padrão de cores, definido no lado direito da figura [128].

Os resultados dessa parte do trabalho mostraram que, ao se aumentar a quantidade de SiO<sub>2</sub> no vidro aluminosilicato de cálcio, o número de oxigênios não ligados por tetraedro de alumínio/silício diminui na matriz. Esse fato foi confirmado por basicidade óptica e espectroscopia Raman. Essas observações podem ser relacionadas com o caráter covalente do óxido de SiO<sub>2</sub>, que se observa pela maior dificuldade de promover elétrons da banda de valência para a de condução. Esse "poder de doar elétrons" ou basicidade óptica decresce com o aumento da quantidade de SiO<sub>2</sub>. Outra característica a ser mencionada é o caráter mais básico da amostra LSCAS quando comparada com outros vidros como silicatos e fosfatos. Após irradiação, as amostras apresentaram coloração marrom associada com centros Silíciovacâncias próximas de cátions Ca<sup>2+</sup>, semelhante a um centro de cor do tipo F<sup>+</sup>. Os resultados mostraram, ainda, que a amostra LSCAS possui a rede mais despolimerizada dentre as outras amostras estudadas, com maior quantidade de defeitos estruturais. O conhecimento da quantidade de NBO em função da composição do vidro é um passo importante para

compreender o comportamento da energia da banda de corte e da basicidade óptica, bem como a capacidade de formação de centros de cor. Veremos, mais adiante, como estes resultados serão úteis para o entendimento de propriedades ópticas singulares apresentadas pelo vidro LSCAS dopados com íons de titânio, como por exemplo, o tempo de vida longo para a emissão em 650nm, mostrado anteriormente.

#### 4.2. Amostras LSCAS + TiO2

#### 4.2.1. Homogeneidade das amostras

Os difratogramas apresentados na Figura 4-13 mostram que as amostras não apresentaram indícios de cristalização, comprovando a boa homogeneidade da estrutura vítrea obtida. Esse procedimento foi realizado para todas as amostras, para as quais os resultados também mostraram que não houve cristalização.



Figura 4-13 Difratograma de raio X das amostras LSCAS não dopada e dopada com 3,5% TiO<sub>2</sub>

#### 4.2.2. Caracterização espectroscópica dos vidros LSCAS + TiO<sub>2</sub>

A caracterização espectroscópica das amostras com diferentes concentrações de  $TiO_2$ foi realizada por técnicas de excitação e luminescência (conforme seções 3.2.1 e 3.2.2). Em seguida, a análise da basicidade do vidro e os resultados de RPE foram aplicados às amostras para uma melhor compreensão do processo de redução  $Ti^{4+}-Ti^{3+}$ . Posteriormente, foram realizadas medidas de luminescência resolvida no tempo e de tempo de vida.

A Figura 4-14 mostra os espectros de absorção para as amostras LSCAS dopadas com diferentes concentrações de TiO<sub>2</sub>, dopagem feita substituindo-se MgO por TiO<sub>2</sub> (Figura 4-14(a)) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por TiO<sub>2</sub> (Figura 4-14(b)). A absorção larga e intensa na região do UV pode ser atribuída à sobreposição das bandas dos íons Ti<sup>3+</sup> e Ti<sup>4+</sup> [147, 148]. Os espectros de

absorção para as amostras dopadas com  $TiO_2$  em substituição ao  $Al_2O_3$  apresentaram o mesmo comportamento. Por isso, serão apresentados somente os resultados do primeiro conjunto de amostras.



Figura 4-14 Espectros de Absorção óptica das amostras LSCAS não dopada e dopada com diferentes concentrações de TiO<sub>2</sub>.

A banda de absorção larga em aproximadamente 540nm, que se estende até o infravermelho próximo, pode ser causada por interações de pares Ti<sup>3+</sup>-Ti<sup>4+</sup> [92, 94, 147].

Conforme apresentado na seção 4.1, a utilização do espectrofluorímetro só permitiu detectar a presença de um centro emissor no vidro LSCAS, o qual foi atribuído aos defeitos estruturais da rede. Nessa parte do trabalho, refizemos estas medidas, porém, utilizando dois monocromadores com a detecção realizada por meio de uma câmera CCD e uma fotomultiplicadora, acopladas no monocromador de saída. Com esse procedimento pretendíamos diferenciar as excitações e conseqüente as emissões dos defeitos estruturais daqueles induzidos pela radiação UV.

A Figura 4-15 (a) mostra o mapa obtido para a amostra base LSCAS. As intensidades das emissões estão representadas no padrão de cores mostrado no seu lado direito. A luminescência observada em 430 nm para excitação em 249 nm é devida aos defeitos da rede, como já foi comentado na seção 4.1, atribuída ao centro de cor do tipo F.[18] Podemos verificar no mapa de contorno que os baricentros das bandas de emissão permaneceram constantes com a variação do comprimento de onda de excitação, o que sugere a existência de somente um tipo de centro de cor ocupando sítios diferentes. A Figura 4-15(b) mostra os espectros de emissão e excitação relativos à posição marcada no mapa, ilustrando a forma das bandas. O ajuste gaussiano do espectro de excitação é mostrado pela linha sólida e evidencia

sua forma simétrica reforçando, mais uma vez, a existência de somente um tipo de centro de cor. Ajustes similares foram realizados nos espectros de excitação para as emissões em 420 e 450 nm e todos resultaram em espectros que puderam ser ajustados com uma única gaussiana.



Figura 4-15(a) Mapa de contorno da emissão *versus* excitação para vários comprimentos de onda. A posição marcada no mapa indica a região de excitação e emissão mostrada na parte (b) da figura. (b) Espectros de excitação e emissão para a amostra LSCAS não dopada [149].

Na Figura 4-16, estão os resultados obtidos para a amostra base LSCAS irradiada, em que dois centros emissores são observados. O primeiro, em 425nm, corresponde à excitação em 240 nm e o outro, em 535nm, corresponde à excitação em 323nm. Essa nova banda de emissão é pouco intensa resultando em um espectro com alto índice de ruído, não permitindo estimar o valor do tempo de vida com precisão. Essa observação confirma a geração de um centro de cor adicional na rede, que pode ser atribuído a centros de cor do tipo  $F^+$  criados via ionização durante a irradiação da amostra. Essa observação vai ao encontro dos resultados obtidos previamente para as amostras com diferentes concentrações de sílica. Nesse caso, os elétrons de íons  $O^{2-}$  podem ser removidos pela radiação laser e aprisionados em vacâncias vizinhas. Resultados similares foram obtidos e associados a centros de cor em monocristais *spinel* (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [20] não dopados, cujas emissões foram observadas em 450 e 720 nm, quando as excitações foram realizadas em torno de 350 e 270 nm, respectivamente.



Figura 4-16(a) Mapa de contorno da emissão versus excitação para a amostra LSCAS não dopada após irradiação UV. (α) Bandas de excitação e emissão em 240 e 431nm, respectivamente. (β) Bandas de excitação e emissão em 323 e 535nm, respectivamente [149].

O mesmo procedimento foi adotado para as amostras dopadas com 1,5% e 3,5% de TiO<sub>2</sub>. Essas concentrações foram escolhidas para podermos avaliar a influência da concentração sobre as emissões dos íons Ti<sup>4+</sup> e Ti<sup>3+</sup> presentes na mesma amostra. A Figura 4-17 mostra o mapa de contorno e os espectros de emissão e excitação da amostra LSCAS +1.5% de TiO<sub>2</sub>. Observam-se duas bandas de emissão: uma centrada em 650nm, para excitação em 330nm, e outra em 490 nm, para excitação em 270nm. Esses picos de emissão apresentam intensidades muito maiores que as observadas para a amostra não dopada. Além disso, existe um pequeno deslocamento na posição central dos espectros, tanto de emissão quanto de excitação, em comparação com os picos atribuídos aos centros de cor na amostra não dopada. Nota-se que o espectro de excitação próximo de 270nm exibe um comportamento não gaussiano. Nesse caso, utilizamos a deconvolução de 2 gaussianas para ajustar esse espectro (o ajuste está mostrado na Figura 4-17.b). A primeira gaussiana (em vermelho) foi traçada usando-se os parâmetros obtidos no ajuste da excitação da amostra não dopada. Na segunda, em azul, os parâmetros foram deixados "livres" para um melhor ajuste. A segunda banda, centrada em 271 nm, pode ser atribuída à emissão do íon Ti<sup>4+</sup>. Essa banda de absorção é muito intensa e segundo Yamaga e colaboradores [19] que estudaram monocristais Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados com Ti tem sido associada aos processos de transferência de carga entre os íons Ti<sup>4+</sup> e O<sup>2-</sup> por conta de duas possíveis transições moleculares, a saber:  $t1u(\pi b) \rightarrow t2g(\pi^*)$  ou  $2u(\pi) \rightarrow t2g(\pi^*)$ .



Figura 4-17 (a): Mapa de contorno da emissão versus excitação para a amostra LSCAS + 1,5% TiO2. (b) (β) Excitação no UV e emissão no azul devido à transferência de carga para o Ti<sup>4+</sup>. Os ajustes gaussianos também estão evidenciados em vermelho (banda relativa ao centro de cor) e em azul (devido à transferência de carga do Ti<sup>4+</sup>). (a) Bandas de excitação e emissão para a região laranja/vermelho, atribuídas ao Ti<sup>3+</sup> [149].

O mapa de contorno e os espectros de excitação e emissão para a amostra LSCAS +3,5% de TiO2 estão mostrados na Figura 4 18. Os picos em torno de 340nm (excitação) e 650nm (emissão) são associados aos íons Ti3+, enquanto aqueles em 270nm (excitação) e 480 nm são atribuídos aos íons Ti4+, como mencionado para a amostra LSCAS + 1,5% TiO2. Destacamos, a intensidade para a banda na região do laranja/vermelho, sendo esta muito mais intensa que a da amostra LSCAS + 1,5% TiO2. Outra característica interessante nessa figura é a geração de luz branca na amostra após ser excitada em 300nm. Isso pode estar associado à grande largura da banda de emissão. De fato, observamos que este vidro apresenta banda de emissão da ordem de 4237 cm-1, que é bem mais larga que aquelas relatadas na literatura para a maioria dos materiais dopados com metais de transição na configuração eletrônica 3d1, tais como em monocristais de Ti3+:A12O3 [125] (meia largura da banda de emissão - FWHM - de 3200 cm-1), vidros Cr5+:SiO2 (FWHM de 4200 cm-1) [149], V4+:CaYAIO4 (FWHM de 3400 cm-1) [150] e Mn6+:BaSO4 (FWHM de 2309 cm-1) [151].



Figura 4-18 (a) Mapa de contorno da emissão versus excitação para a amostra LSCAS +3,5% TiO<sub>2</sub>. (b) (α) Bandas de excitação e emissão para a região laranja/vermelho, atribuídas ao Ti<sup>3+</sup>. (β) Excitação no UV e emissão no azul devido à transferência de carga para o Ti<sup>4+</sup>. Os ajustes gaussianos estão evidenciados em vermelho (banda relativa ao centro de cor) e em azul (devido à transferência de carga do Ti<sup>4+</sup>). Também indicamos o espectro de luz branca sob excitação em aproximadamente 300 nm [149].

## 4.2.3. Análise da basicidade óptica como ferramenta para estimar a razão Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup>

A basicidade óptica foi calculada conforme a equação 4.3 e os resultados estão mostrados na Tabela 4-1. Nota-se que, ao aumentar a concentração de  $TiO_2$ , a basicidade do vidro decresce, favorecendo o aumento da concentração de íons  $Ti^{3+}$  em relação à do  $Ti^{4+}$ . Em termos de reação podemos dizer que a concentração de  $Ti^{3+}$  é proporcional à dopagem com  $TiO_2$ . Logo:

$$[\mathrm{Ti}^{3+}] = \mathrm{C}[\mathrm{Ti}\mathrm{O}_2] \tag{4.6}$$

$$C \propto \Delta B$$
 4.7

$$\Delta B = B_0 - B \tag{4.8}$$

Aqui,  $B_0$  e B correspondem aos valores da basicidade das amostras não dopadas e dopadas, respectivamente. Os valores de  $\Delta B$  para cada amostra estão na Tabela 4-1. A partir

Óxidos		Basicidade	$\Delta B (10^{-3})$
MgO (% em massa)	TiO <sub>2</sub> (% em massa)		
4,1	0	0,8329	0
3,85	0,25	0,8325	0,003
3,6	0,5	0,8321	0,300
3,1	1,0	0,8314	1,088
2,6	1,5	0,8311	1,818
2,1	2,0	0,8299	2,555
1,6	2,5	0,8292	3,298
1,1	3,0	0,8285	4,047
0,6	3,5	0,8277	4,803

destes dados nota-se que  $\Delta B$  aumenta linearmente com a substituição de MgO por TiO<sub>2</sub>. (O mesmo comportamento ocorreu para a substituição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por TiO<sub>2</sub>).

A constante C é proporcional à variação na basicidade  $\Delta B$ . Como  $\Delta B$  aumenta linearmente com a substituição de MgO por TiO<sub>2</sub> e o aumento da concentração de TiO<sub>2</sub> também é linear, obtemos um comportamento não linear da concentração de Ti<sup>3+</sup> com a concentração de TiO<sub>2</sub>, conforme será mostrado mais adiante na Figura 4-21.

## 4.2.4. Presença de íons $Ti^{3+}$ no vidro LSCAS por análise de RPE

Para confirmar o comportamento previsto pela análise da basicidade, experimentos de ressonância paramagnética eletrônica foram realizados. A Figura 4-19 mostra os resultados para as amostras LSCAS+TiO<sub>2</sub>-MgO, determinados em 300K.

Todas as amostras apresentaram ressonância em torno de 3,4kG, exceto a não dopada (Figura 4-19 (a)). Para as amostras com 3,0 e 3,5% de  $TiO_2$  verificamos uma banda larga na região de baixo campo (em torno de 2,9kG). Esta banda pode ocorrer devido a efeitos ferromagnéticos ou formação de aglomerados. A Figura 4-19(b) mostra o detalhe da ressonância em torno de 3,3 KG.



Figura 4-19 Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica para as amostras LSCAS+  $TiO_2$  na temperatura ambiente (300K) (a) faixa de 0 e 5kG e (b) faixa de 3,2 a 3,6 kG (para evidenciar a ressonância atribuída ao  $Ti^{3+}$ )

A Figura 4-20 mostra o espectro RPE medido em 8K. Ao se diminuir a temperatura da amostra, não se observou o aparecimento de outras linhas, mas apenas um aumento na intensidade da ressonância. Isso sugere não haver a presença de diferentes sítios de Ti<sup>3+</sup> na amostra.



Figura 4-20 Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica para as amostras LSCAS+ 2,0 e 3,0% de TiO<sub>2</sub> em baixa temperatura (8K). No detalhe vemos a região entre 1 e 3kG

A linha de ressonância em torno de g=1,96 é relacionada aos íons  $Ti^{3+}$  em sítios octaédricos [19, 88, 99, 150, 151]. A assimetria nas curvas deve-se às distorções dos sítios octaédricos em torno do íon  $Ti^{3+}$ . A Figura 4-21 mostra a área integrada da absorção RPE em função da concentração de  $TiO_2$ , evidenciando que a razão  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  cresce com a dopagem. Esse resultado confirma o que já foi estimado na seção 4.2.3: aumentando-se a concentração de dopagem, ocorre um aumento não linear na concentração de íons  $Ti^{3+}$ .



Figura 4-21 Variação de  $\Delta B$  e da área integrada de absorção de RPE em função da concentração de TiO<sub>2</sub> [149].

## 4.2.5. Relação entre $Ti^{3+}$ , $Ti^{4+}$ e pares $Ti^{3+}$ - $Ti^{4+}$

Nesta seção mostraremos os ajustes que foram realizados nos espectros de absorção óptica das amostras dopadas, mostrados anteriormente. Utilizamos funções gaussianas com as posições no espectro e larguras obtidos nos experimentos de excitação. Uma outra gaussiana foi associada aos pares  $Ti^{3+}$ - $Ti^{4+}$ . Como não é possível detectar esses pares pelo experimento de excitação, já que essas transições não geram emissão, durante o ajuste mantivemos seus parâmetros livres. A Figura 4-22 mostra todos os ajustes realizados para as amostras LSCAS com 0,25%, 0,5%, 1,0%, 2,0%, 3,0% e 3,5% de  $TiO_2$ .

A Figura 4-23 mostra as áreas das gaussianas multiplicadas pelos respectivos comprimentos de onda do centro da banda para os íons  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$  e pares de  $Ti^{3+}$ - $Ti^{4+}$  em função da concentração de  $TiO_2$  introduzida no vidro. Nota-se um comportamento não linear para as áreas referentes aos íons  $Ti^{3+}$  e aos pares de  $Ti^{3+}$ - $Ti^{4+}$ , enquanto que para os íons  $Ti^{4+}$  a tendência é praticamente linear com o aumento da concentração de  $TiO_2$ .

Para analisar a concentração de  $Ti^{4+}$  e pares  $Ti^{3+}-Ti^{4+}$  que devem ser proporcionais à concentração de  $Ti^{3+}$  e  $Ti^{4+}$ , utilizamos o mesmo procedimento adotado por Bausá e colaboradores [92], quando estudaram vidros fosfatos dopados com titânio. Nesse procedimento, a concentração de  $Ti^{4+}$  pode ser estimada levando-se em consideração a concentração de  $Ti^{3+}$  descrita na equação 4.6. Então, para o  $Ti^{4+}$  teremos:

$$[\text{Ti}^{4+}] = (1-\text{C})[\text{TiO}_2]$$
 4.9

Além disso, o produto da concentração de [Ti<sup>3+</sup>][Ti<sup>4+</sup>] pode ser escrito como:

$$[\mathrm{Ti}^{3+}][\mathrm{Ti}^{4+}] = \mathrm{C}(1-\mathrm{C})[\mathrm{TiO}_2]^2.$$
 4.10

Sendo assim, a contribuição de pares  $Ti^{3+}-Ti^{4+}$  nos espectros de absorção deve ser nãolinear devido à dependência quadrática com a concentração de [TiO<sub>2</sub>], concordando com a equação 4.6 e com o resultado mostrado na Figura 4-23.





Figura 4-23 Área das gaussianas multiplicadas pelos respectivos comprimentos de onda do centro da banda para os íons Ti<sup>4+</sup>, Ti<sup>3+</sup> e aos pares de Ti<sup>3+</sup>-Ti<sup>4+</sup> em função da concentração de TiO<sub>2</sub> [149].

### 4.2.6. Convertendo $Ti^{3+}$ em $Ti^{4+}$

Foi realizado tratamento térmico na amostra dopada com 2,0% de TiO<sub>2</sub> com o intuito de confirmar a atribuição das bandas de emissão no azul (480nm) ao íon Ti<sup>4+</sup> e a banda de emissão no vermelho (650nm) ao íon Ti<sup>3+</sup>. Esse tratamento foi feito em 850°C, em atmosfera a ar, durante 24 horas. Esta temperatura é um pouco acima da região em que a transição vítrea desse vidro ocorre, o que, em princípio, poderia induzir mudanças na estrutura da amostra. Inicialmente, notamos que a cor marrom da amostra atribuída a pares Ti<sup>3+</sup>-Ti<sup>4+</sup> e ao íon Ti<sup>3+</sup> diminuiu significativamente.

A Figura 4-24 mostra as novas excitações e emissões dessa amostra. Observa-se que os espectros de emissão e excitação relacionados ao íon  $Ti^{3+}$  desapareceram por completo. Ao contrário, o centro emissor do íon  $Ti^{4+}$  manteve-se presente, confirmando a mudança de estado de oxidação dos íons de  $Ti^{3+}$  para  $Ti^{4+}$ . O espectro de excitação foi ajustado por duas funções gaussianas, utilizando-se o mesmo procedimento da seção 4.2.2. Observamos também um deslocamento do pico de emissão que era em 460 nm (para excitação em 240nm) para 520 nm (com excitação em 310 nm), resultado este causado pela superposição dos centros emissores, ou seja, do centro de cor  $F^+$  e da emissão atribuída ao íon  $Ti^{4+}$ . O espectro RPE antes e depois do tratamento térmico é mostrado na Figura 4-25. Por meio dele, nota-se o completo desaparecimento da linha de ressonância atribuída aos íons  $Ti^{3+}$ .



Figura 4-24(**a**) Mapa de contorno da emissão *versus* excitação para a amostra LSCAS + 2.0% TiO<sub>2</sub> após tratamento térmico em ar durante 24h e a uma temperatura de 850°C,; (**b**) (**a**) Bandas de excitação e emissão em 310nm e 520nm e (**β**) Bandas de excitação e emissão em 240 e 460nm, respectivamente [149].



Figura 4-25 Espectro RPE da amostra LSCAS + 2,0% TiO<sub>2</sub> antes e após o tratamento térmico [149].

A conversão observada dos íons  $Ti^{3+}$  para os íons  $Ti^{4+}$  via tratamento térmico pode ser explicada por duas hipóteses:

1°) o processo de tratamento térmico em ar promove a redução dos íons Ti<sup>3+</sup> para Ti<sup>4+</sup> pelas seguintes reações:

$$Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^{-}$$

e

$$O_2 + 4e^{-} + [O^{2-}]_{vacancia} \rightarrow 2O^{2-}$$

Esse processo significa que para cada molécula de oxigênio que entra na matriz vítrea durante o processo de tratamento térmico, a rede vítrea deve ter duas vacâncias de oxigênio ocupadas por  $O^{2-}$  e quatro Ti<sup>3+</sup> convertidos em quatro Ti<sup>4+</sup>.

Se somente esse processo está envolvido na reação, então neste caso, (levando-se em consideração os resultados de luminescência e RPE) dois íons Ti<sup>3+</sup> ligados numa simetria octaédrica devem estar na mesma vizinhança compartilhando a mesma vacância de oxigênio, com o processo de redução ocorrendo aos pares. Para esta situação, os íons Ti<sup>3+</sup> e Ti<sup>4+</sup> no material deveriam ocorrer aos pares. Entretanto, os resultados anteriores mostram que isso não ocorre, conforme a Figura 4-23.

A outra possibilidade para o processo de conversão  $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$  é que a molécula de oxigênio entra numa vacância de algum anion. Esse processo demanda quatro elétrons que são obtidos com a remição de um elétron do íon  $Ti^{3+}$ , convertendo-o em  $Ti^{4+}$  e quebrando as ligações dentro do vidro, como já observado em sílica dopada com  $TiO_2$ . [152] A Figura 4-26 mostra um esquema dessa transformação.



Figura 4-26 - Modelo proposto para a reação que promove a redução dos íons Ti<sup>3+</sup> e conseqüentemente aumenta a concentração de íons Ti<sup>4+</sup> via tratamento térmico. (a) Ti<sup>3+</sup> na vizinhança de uma vacância de oxigênio. (b) Tratamento térmico promove a molécula de oxigênio para a vacância. (c) o oxigênio retira o elétron do íon Ti<sup>3+</sup> e converte-o em Ti<sup>4+</sup> quebrando uma ligação.

# 4.2.7. Comportamento temporal das emissões referentes ao centro de cor e dos íons Ti<sup>3+</sup>e Ti<sup>4+</sup>

Experimentos de luminescência resolvida no tempo foram realizados nas amostras LSCAS não dopadas e dopadas com TiO<sub>2</sub>. Para estes experimentos, utilizamos dois comprimentos de onda de excitação em 266nm e em 355nm, obtidos do quarto e terceiro harmônicos do laser de Nd<sup>3+</sup>:YAG, respectivamente.

A Figura 4-27 mostra as curvas de luminescência resolvida no tempo para a amostra LSCAS não dopada. Nota-se que a emissão centrada em 430nm não se modifica para diferentes atrasos (Figura 4-27(a)) e que ocorre um comportamento não exponencial do tempo de vida desta emissão (Figura 4-27 (b)). Esta é mais uma evidência da presença de centros de cor tipo *F*, pois a desordem natural desses sítios pode se refletir nesse tipo de comportamento para o tempo de vida. Nessas condições, aplicamos o método da integral para determinar o valor do tempo de vida[153], obtendo-se o valor de 19 $\mu$ s.



Figura 4-27 Amostra Base LSCAS. (a) Luminescência resolvida no tempo com excitação em 266nm, com atraso inicial de 90ns e passo entre as aquisições de 3µs. :(b) Tempo de vida da amostra para a emissão em 430 nm para excitação em 266 nm.

A Figura 4-28 mostra as curvas de luminescência resolvida no tempo para as amostras dopadas com diferentes concentrações de TiO<sub>2</sub> sob excitação em 355nm. Observa-se uma banda larga de emissão centrada em 650nm apresentando a mesma forma e posição para diferentes atrasos na excitação. Esse resultado é característico de apenas um nível de energia excitado. O tempo de vida deste nível é da ordem de 170 $\mu$ s, um tempo de vida muito longo, que como mencionado anteriormente, provavelmente deve-se às interações do íon Ti<sup>3+</sup> com defeitos estruturais da matriz [22]. Essa interação com defeitos da matriz é similar ao que ocorre em materiais que apresentam efeitos de mecanoluminescência, tais como sistemas dopados com Ti<sup>4+</sup>[154], Eu<sup>2+</sup> [155] e Ce<sup>3+</sup>[156]. Devido a esse longo tempo de vida, outro experimento foi realizado para a determinação desses valores de forma mais precisa. Os resultados serão apresentados posteriormente.



Figura 4-28 Luminescência resolvida no tempo para as amostras dopadas com diferentes concentrações de TiO2. Os parâmetros utilizados para as medidas foram: Excitação: 355nm, Atraso: 100ns, Largura de janela: 30µs, Passo: 10µs

A Figura 4.29 mostra as curvas de emissão para a excitação em 266nm nas quais todas as amostras apresentaram emissão em torno de 480 nm. Da mesma forma que para o observado em 650nm, não ocorreram variações na forma desta banda de emissão em função do atraso na excitação. Essa banda foi associada como proveniente do íon Ti<sup>4+</sup>, conforme mencionado na seção anterior para os resultados de excitação



Figura 4-29 Luminescência resolvida no tempo para as amostras dopadas com diferentes concentrações de TiO2. Os parâmetros utilizados para as medidas foram: Excitação: 266nm, Atraso: 50ns, Largura de janela: 3µs, Passo: 1,5µs

O ajuste do tempo de vida foi efetuado por duas exponenciais, uma com decaimento rápido e outra lento. Os valores provenientes desse ajuste estão na Tabela 4-2. De acordo com Wong e colaboradores[147], essas duas componentes estão associadas com compensadores de carga localizados e não localizados no vidro.

Amostra	Tempo de vida para o ajuste com duas exponenciais		
TiO <sub>2</sub> (% em massa)	Componente longa (µs)	Componente rápida (µs)	
0,25	$7,2 \pm 0,5$	1,3 ± 0,2	
0,5	$8,3\pm0.9$	$1,4 \pm 0,2$	
1,0	$7,3\pm0.5$	$1,0 \pm 0,1$	
1,5	$9,5 \pm 1,8$	$1,8 \pm 0,5$	
2,0	$6,1\pm0.2$	$0,7\pm0,1$	
2,5	$7,4\pm0,6$	$0,9 \pm 0,1$	
3,0	$6,6\pm0,7$	$1,1 \pm 0,2$	
3,5	$5,03 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,1$	

Tabela 4-3 Valores do tempo de vida dos íons Ti<sup>4+</sup> para a emissão em 480 nm (excitação em 266nm) com ajuste realizado com duas exponenciais

A Figura 4-30 mostra os resultados de tempo de vida da emissão em 650nm, sob excitação em 355nm, em temperatura ambiente e em função da concentração do dopante. Observa-se que, para todas as amostras, o tempo de vida tem um comportamento não exponencial. Isso significa que as emissões devem ser tratadas como provenientes da ocorrência de um processo de transferência de energia durante a excitação. Portanto, utilizamos novamente o método da integral[153] para determinar os valores indicados em cada figura. Como mencionado anteriormente, esses valores de tempo de vida são aproximadamente duas ordens de grandeza maiores que os relatados na literatura para monocristais e vidros dopados com Ti<sup>3+</sup>, ou mesmo para materiais dopados com íons na configuração eletrônica  $3d^{1}$ . A Tabela 4-3 mostra os valores do tempo de vida de alguns dos íons  $3d^{1}$  em monocristais e em vidros, apresentados para evidenciar a diferença entre o LSCAS com Ti<sup>3+</sup> e outros materiais.

Material	Tempo de Vida (µs)	Referência
Ti <sup>3+</sup> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,85	[126]
V <sup>4+</sup> :CaYAlO <sub>4</sub>	1,09	[157]
Mn <sup>6+</sup> :BaSO <sub>4</sub>	0,56	[158]
Vidros Cr <sup>5+</sup> :SiO <sub>2</sub>	~2,00	[159]
Ti <sup>3+</sup> :vidros fosfatos	$\leq 10$	[93]
Ti <sup>3+</sup> :vidros aluminofosfatos	< 17	[125]
Ti <sup>3+</sup> / centros de cor: LSCAS	~170	[22]

Tabela 4-3 Comparação entre os valores de tempo de vida para alguns materiais dopados com íons na configuração eletrônica 3d<sup>1</sup> e o vidro LSCAS:Ti<sup>3+</sup>



Figura 4-30. Tempo de vida da emissão em 650 nm para as amostras LSCAS +  $TiO_2$  em temperatura ambiente, sob excitação em 355 nm

# 4.2.8. Modelo Proposto para explicar o tempo de vida longo da luminescência dos íons Ti<sup>3+</sup>

Como mencionado anteriormente, o tempo de vida longo para a emissão em 650nm pode estar relacionado com defeitos estruturais no vidro LSCAS. A hipótese proposta é que o laser no UV, em 3.5 eV, excite um elétron do estado fundamental ( ${}^{2}T_{2}$ ) do íon Ti $^{3+}$  para um estado excitado ( ${}^{2}E$ ), a partir do qual ele seria aprisionado por uma vacância próxima a banda de condução do vidro. Partindo dessa hipótese, dois mecanismos possíveis foram propostos para explicar o processo de liberação deste elétron via excitação do estado  ${}^{2}E$  do íon Ti $^{3+}$ . O primeiro seria por energia térmica na temperatura ambiente. Ele poderia promover o elétron para a banda de condução, de onde relaxaria para o (Ti $^{3+}$ )<sup>+</sup> formando [Ti $^{3+}$ ]<sup>\*</sup> (íon Ti $^{3+}$  excitado), que relaxaria emitindo um fóton em 650 nm (1,9 eV). O segundo mecanismo seria o elétron tunelar diretamente da vacância para o estado  ${}^{2}E$ , de onde a emissão ocorreria. O diagrama abaixo ilustra estes possíveis processos.

$$1^{\circ} \qquad \text{Ti}^{3+} + \text{hv} (350 \text{ nm}) \rightarrow (\text{Ti}^{3+})^{+} + \{\text{elétron num buraco}\} \\ \left\{ \begin{array}{l} \{\text{ elétron num buraco} \} + \text{kT} + (\text{Ti}^{3+})^{+} \rightarrow [\text{Ti}^{3+}]^{*} \\ & \text{ou} \\ \\ \{\text{ elétron num buraco} \} + \text{tunelamento} + (\text{Ti}^{3+})^{+} \rightarrow [\text{Ti}^{3+}]^{*} \\ 3^{\circ} \qquad [\text{Ti}^{3+}]^{*} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{hv} (\sim 650 \text{ nm}) \end{array} \right.$$

Esses processos estão exemplificados na Figura 4-31.

Para investigar esses processos efetuamos três experimentos. O primeiro foi de fotocondutividade, conforme referência [160], que poderia fornecer informações se o elétron passa pela banda de condução, neste caso o sinal de fotocondutividade seria obtido quando a amostra fosse excitada em 355nm. No entanto, nenhum sinal foi detectado para este comprimento de onda. Esse resultado sugere que, ao invés de passar pela banda de condução, provavelmente o elétron tunela diretamente da vacância (*shallow trap*) para o nível excitado <sup>2</sup>E, como ilustrado na Figura 4-32.



Figura 4-31 Modelo proposto para explicar o tempo de vida longo observado nas amostras LSCAS+TiO<sub>2</sub>, levando-se em consideração a interação entre os íons Ti<sup>3+</sup> e os elétrons aprisionados por vacâncias.



Figura 4-32 Diagrama esquemático dos níveis de energia, levando-se em consideração a interação entre o aprisionamento do elétron e o íon Ti<sup>3+</sup> no vidro LSCAS.

O segundo experimento objetivou investigar o tempo de vida da emissão em 650 nm em função da temperatura, pois, se o segundo processo está ocorrendo, o tunelamento seria facilmente obtido e detectável por uma redução no tempo de vida. Os resultados da Figura 4-33 reforçam esse segundo mecanismo proposto, pois observamos uma redução significativa do tempo de vida para ~90µs em temperaturas da ordem de 450 K. Ou seja, para baixas temperaturas o elétron permanece aprisionado por um intervalo de tempo maior, aumentando o valor do tempo de vida do estado excitado <sup>2</sup>E. Portanto, o tempo de vida longo observado é devido ao longo período de aprisionamento do elétron e não propriamente atribuído às transições internas do íon Ti<sup>3+</sup>. Essa observação é consistente com o fato de que o estado excitado <sup>2</sup>E do íon Ti<sup>3+</sup> em geral apresenta tempo de vida de poucos microssegundos, como observado para outros materiais dopados com Ti<sup>3+</sup> e semelhante aos dados em alta temperatura onde o efeito de aprisionamento do elétron foi minimizado.



Figura 4-33 Tempo de vida da emissão em 630 nm em função da temperatura para a amostra LSCAS+ 3.5%  $$\rm TiO_2$$ 

O terceiro experimento visou efetuar a luminescência resolvida no tempo da amostra CAS –AM25 dopada com 2% TiO<sub>2</sub>. Os resultados estão na Figura 4-34. Observa-se que o tempo de vida diminui uma ordem de grandeza de uma base para a outra dopada com TiO<sub>2</sub>. Este resultado além de reforçar o modelo proposto para o longo tempo de vida das amostras LSCAS+TiO<sub>2</sub>, está de acordo com os resultados obtidos na seção 4.1. Nela, foi observado que o aumento de sílica no vidro aluminosilicato, diminui a formação de centros de cor, nesse caso, defeitos. A quantidade de defeitos é menor no CAS, a banda de corte em comprimentos de onda menores, a probabilidade de o elétron permanecer aprisionado numa vacância (do tipo shallow trap - próxima da banda de condução) diminui, reduzindo o valor do tempo de vida. Trata-se de um resultado surpreendente porque as evidências indicam que só o vidro LSCAS tem a característica de apresentar tempo de vida longo para os íons de Ti<sup>3+</sup>.


Figura 4-34 (a) Luminescência resolvida no tempo para excitação em 355nm, largura de janela de 1µs e passo de 500ns. Tempo de vida para emissão em 585nm

Nessa parte do trabalho investigamos as propriedades espectroscópicas do vidro LSCAS dopado com titânio. Centros de cor foram formados durante a excitação com UV apresentando emissões em 425 e em 535 nm para excitações em 240 e 323nm, respectivamente. Os resultados espectroscópicos mostraram que o aumento da quantidade de TiO<sub>2</sub> favorece a formação de Ti<sup>3+</sup>. O tratamento térmico da amostra dopada com 2,0%TiO<sub>2</sub> em 850°C, durante 24h, mostrou que a banda de emissão em 650 nm e o sinal de RPE provenientes dos íons Ti<sup>3+</sup> praticamente desapareceram, confirmando as atribuições das bandas de emissão devidas aos íons Ti<sup>3+</sup> e Ti<sup>4+</sup>. Os resultados sugerem que a quantidade de íons de oxigênio ao redor do titânio são os responsáveis pela redução do Ti<sup>3+</sup> e o conseqüente aumento da concentração de Ti<sup>4+</sup> no vidro.

O resultado mais relevante do ponto de vista de possíveis aplicações futuras em sistemas ópticos foi o tempo de vida longo da emissão do  $Ti^{3+}$  no vidro (~2ms em 77K e 170µs em temperatura ambiente) e a alta taxa de luminescência, que foram associados com às possíveis interações entre os defeitos e os íons  $Ti^{3+}$ . O mecanismo dessa interação foi evidenciado por vários fatores, entre eles: formação de centro de cor na amostra, ausência de fotocondutividade e decréscimo no tempo de vida em função do aumento da temperatura. Outro fato a ser ressaltado é que a ausência de fotocondutividade e a presença de emissão no vermelho/laranja sob excitação em 355nm é uma indicação de que esse vidro pode apresentar absorção de estado excitado insignificante, reforçando-o como um candidato para aplicações na área de lasers. A largura da banda no laranja/vermelho também indica que este material pode ser utilizado no desenvolvimento de lasers sintonizáveis no visível.

## 4.3. Amostras LSCAS com diferentes concentrações de CeO<sub>2</sub>

Ainda como parte do processo de se tentar entender melhor os resultados das amostras do vidro LSCAS com titânio, optou-se por preparar novos vidros com a introdução de diferentes quantidades de CeO<sub>2</sub>. Caso houvesse a formação de Ce<sup>3+</sup> haveria a possibilidade de se aprofundar os estudos sobre a banda de condução das amostras e como conseqüência sua influência sobre as surpreendentes propriedades de emissão dos íons Ti<sup>3+</sup> no vidro LSCAS. Isto porque em matrizes oxidas, as emissões entre os níveis <sup>2</sup>*F* (estado fundamental) e os dubletos <sup>2</sup>*F*<sub>5/2</sub> *e* <sup>2</sup>*F*<sub>7/2</sub> (relativos ao nível 5*d*) do Ce<sup>3+</sup> normalmente seriam próximas do UV. [23] Entre as características do íon Ce<sup>3+</sup> estão: o tempo vida de emissão curto (em torno de 50ns), banda de emissão larga, centrada entre 350 e 550nm e alta eficiência quântica de luminescência devido à transição eletrônica permitida, *4f-5d*. [24] Assim, nas próximas seções apresentaremos a caracterização espectroscópica do vidro LSCAS dopado com CeO<sub>2</sub>.

## 4.3.1. Caracterização Espectroscópica

A Figura 4-35 (a) mostra os espectros de absorção das amostras LSCAS dopadas com diferentes concentrações de CeO<sub>2</sub>. Não foi possível medir o espectro para a amostra LSCAS com 7,0% de CeO<sub>2</sub> devido sua alta absorção, mesmo para espessuras da ordem de 100 $\mu$ m.





A banda de absorção em 340 nm é atribuída à transição  ${}^{4}f \rightarrow {}^{2}D_{3/2}$  [107, 161, 162] do íon Ce<sup>3+</sup> e a absorção abaixo de 250 nm é atribuída à transição  ${}^{4}f \rightarrow {}^{2}D_{5/2}$  a qual está sobreposta à banda de condução. Como vimos em seções anteriores, a banda de condução para o vidro LSCAS tem seu início em torno de 270 nm. Essas amostras apresentaram valores de seção de choque de absorção muito altos, mesmo para baixas concentrações, quando comparados com outros materiais dopados com íons  $Ce^{3+}$ , como, por exemplo, ao que ocorre com vidros aluminoboratos [161] e monocristais  $Ce^{3+}$ :LiLuF<sub>4</sub> [73]. Os valores aqui obtidos para uma dada concentração de Ce são aproximadamente 33 vezes maiores que os determinados para os monocristais de  $Ce^{3+}$ :Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Podemos observar ainda na Figura 4-35(b) o comportamento não linear do coeficiente de absorção com o aumento da concentração de  $CeO_2$ . Esse comportamento pode ser atribuído ao efeito da variação no equilíbrio entre os íons  $Ce^{3+}$  e  $Ce^{4+}$ . Neste caso aumentando se a razão  $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ :

$$\left[CeO_{2}\right] \propto \frac{\left[Ce^{4+}\right]}{\left[Ce^{3+}\right]} \tag{4.11}$$

Uma análise mais detalhada deste comportamento será feita nas próximas seções.

Os mapas de contorno para todas as amostras LSCAS com CeO<sub>2</sub> em diferentes comprimentos de onda de excitação estão mostrados na Figura 4-36. Observamos uma emissão em torno de 470 nm para excitações entre 270 e 350 nm. Para comprimentos de onda maiores do que 350 nm, ocorre deslocamento da emissão do verde para o amarelo (de 470 nm para 550 nm, aproximadamente). Essa emissão também se desloca em função da concentração, pois para a amostra com 7,0% de CeO<sub>2</sub> não foi possível detectar essa banda no azul, somente na região do amarelo. A emissão no amarelo para a amostra com 2,0% de CeO<sub>2</sub> é apresentada na foto da Figura 4-37.



Figura 4-36 Mapas de Contorno da emissão versus excitação para as amostras LSCAS + CeO<sub>2</sub> para diferentes concentrações de dopante.



Figura 4-37 Foto da amostra do vidro LSCAS + 2% de CeO<sub>2</sub> durante excitação em 412 nm. Nota-se uma intensa luminescência na região do amarelo.

Figura 4-38 mostra o espectro de excitação para as emissões em 410 e 550 nm. Para a amostra LSCAS com 7,0% CeO<sub>2</sub>, somente a excitação para a emissão em 550 nm é evidenciada, pois a mesma não apresenta emissão em 410 nm como mostrado na Figura 4-36.



Figura 4-38 Espectros de excitação para as emissões em 550 nm e 410 nm

Pode-se destacar nesse resultado o deslocamento da banda de excitação (relativa à emissão em 550 nm) para o vermelho com o aumento da concentração. Nota-se também um deslocamento para o vermelho em função da concentração, ocorrido para as emissões nos máximos de excitação. A Figura 4-39 mostra essas emissões para cada amostra, um alargamento da banda de emissão também é observado.



Figura 4-39 Emissões para os máximos de excitação para as amostras LSCAS com CeO2.

Conforme mencionado na seção 4.3, devemos considerar a coexistência dos íons  $Ce^{3+}$ e  $Ce^{4+}$  nas amostras e como o íon  $Ce^{4+}$  não apresenta luminescência[162], as emissões observadas podem ser atribuídas ao íon  $Ce^{3+}$ . Resultados semelhantes foram observados por J.L. Wu e colaboradores[107] para alguns monocristais com estrutura cristalina tipo "granada" e dopados com  $Ce^{3+}$ . Os referidos autores atribuíram esse deslocamento para o vermelho à mudanças no campo cristalino e ao número de oxigênios ligados da estrutura. Há também relatos desse comportamento em vidros óxidos[163] dopados com  $Ce^{3+}$  como o que ocorre para os fosfatos [164]. Em geral, esse deslocamento pode ser correlacionado à basicidade óptica dos vidros, conforme mencionado na seção 2.3, ou seja, o poder de doar elétrons dos íons O<sup>2-</sup> no vidro. Maiores detalhes sobre a basicidade óptica serão dados a seguir.

#### 4.3.2. Basicidade óptica

A Figura 4-40 mostra o comportamento da basicidade óptica calculada pela equação 4.3. Observamos que a basicidade óptica aumenta com a quantidade de  $CeO_2$  nas amostras estudadas. Esse aumento em sistemas vítreos é resultado do aumento de carga negativa total. [137] Um dos fatores que afeta a energia do processo é a força de atração que os elétrons 4*f* recebem do núcleo. A camada eletrônica interna faz com que ocorra blindagem da força de atração do núcleo com relação aos elétrons 4*f*. Se ocorrer aumento na carga negativa total do vidro (que corresponde a um aumento na basicidade óptica), a densidade de elétrons dos oxigênios doadores irá auxiliar na blindagem dos elétrons 4*f*, permitindo que os mesmos tenham maior probabilidade de serem encontrados nos níveis 5*d*. Esse efeito é conhecido

como "nefelauxético". Sob este ponto de vista, o deslocamento observado para o vermelho pode ser analisado como uma conseqüência do aumento na basicidade óptica do vidro em função da concentração de CeO<sub>2</sub>. [163, 164]



Figura 4-40 Valores da Basicidade óptica em função da concentração de CeO<sub>2</sub>.

A Figura 4-41 mostra a seção de choque de absorção para a amostra LSCAS com 2,0% CeO<sub>2</sub>. O parâmetro para o ajuste das curvas gaussianas foi obtido dos espectros de excitação. Podemos observar que a forma da curva de absorção não corresponde inteiramente à posição das bandas de excitação. O espectro de excitação no UV para a emissão em 480 nm é o responsável pela forte seção de choque de absorção, enquanto a excitação em 410 nm é responsável pela intensa emissão no amarelo em 550 nm. Essa banda de absorção tem um comportamento singular, pois o espectro de excitação tem uma posição de pico diferente da absorção. Segundo DasMohapatra[161], isso pode acontecer se as transições eletrônicas que dão origem à absorção óptica provém de estados com energias vibracionais mais altas, enquanto as transições eletrônicas responsáveis pela luminescência são de estados energéticos vibracionais criados a partir do acoplamento com a matriz vítrea. Além disso, comparando-se a Figura 4-36 observa-se que a emissão no amarelo é mais intensa que a azul e somente o pico de excitação no azul é correspondente ao espectro de absorção.



Figura 4-41 Deconvolução gaussiana dos espectros de absorção para a amostra do vidro LSCAS com 2% de CeO<sub>2</sub>.

# 4.3.3. Luminescência em função da posição



Figura 4-42 Espectros de excitação para a emissão no azul, emissão em função da posição para a amostra LSCAS + 2,0% CeO<sub>2</sub>. Excitação em 355nm.

A Figura 4-42 mostra os espectros de emissão para duas posições distintas de detecção ao longo da amostra conforme ilustrado na parte superior. Esse deslocamento do azul para o amarelo indica que pode existir o fenômeno de reabsorção ou o de transferência de energia. Isso pode ocorrer em razão da superposição das bandas de emissão no azul com a absorção responsável pela emissão no amarelo. Esse efeito está ilustrado na Figura 4-43. Enfatizamos nesta figura que a emissão no azul e no amarelo são proveniente do íon  $Ce^{3+}$  em dois sítios distintos. Conforme mostrado acima é possível afirmar que com o aumento da concentração de  $CeO_2$ , ocorre o favorecimento da formação do sitio responsável pela emissão no amarelo.



Figura 4-43 Esquema mostrando os possíveis processos envolvidos no deslocamento da luminescência em função da posição da amostra

# 4.3.4. Análise do comportamento temporal das emissões do íon Ce<sup>3+</sup>

Nas Figura 4-44 e Figura 4-45 têm-se os espectros de luminescência resolvida no tempo sob excitação em 355nm e em 412 nm, respectivamente, das amostras do vidro LSCAS com CeO<sub>2</sub>. Observa-se que não ocorre variação no perfil da emissão para diferentes atrasos e em todas as amostras. Determinamos os valores de tempo de vida com o uso do método da integral[153] realizado no máximo de emissão para cada excitação. Estes máximos foram obtidos dos resultados das medidas de luminescência resolvida no tempo. Os resultados estão mostrados nas Figura 4-46 e Figura 4-47. Os valores são típicos das emissões dos orbitais *5d* dos íons Ce<sup>3+</sup> em materiais óxidos [73]. O tempo de vida da emissão em 440 nm é menor do que o da emissão em 520 nm e tem a tendência a ser mais curto no início da curva em comparação com o regime de tempo longo. Esse comportamento indica que existe um efeito de transferência de energia entre os dois sítios do íon Ce<sup>3+</sup>. Entretanto, devido à pequena diferença entre esses valores do tempo de vida e a observação da variação do pico de emissão em função da posição da amostra, o efeito dominante que ocorre na variação temporal da emissão deve ser de reabsorção óptica.



Figura 4-44 Luminescência resolvida no tempo para as amostras LSCAS dopadas com 0,25%, 0,5 e 2,0% CeO<sub>2</sub>. Excitação: 355nm; Atraso: 20ns; Largura de janela: 10ns; Passo: 5ns



Figura 4-45 Luminescência resolvida no tempo para as amostras LSCAS dopadas com 2,0% e 5,0% de CeO<sub>2</sub>. Excitação: 412 nm; Atraso: 10ns; Largura de janela: 10ns; Passo: 10ns.



Figura 4-46. Tempo de vida da emissão em 440 nm para as amostras LSCAS com  $CeO_2$  na temperatura ambiente, sob excitação em 355 nm



Figura 4-47 Tempo de vida da emissão em 520 nm para as amostras LSCAS com  $CeO_2$  na temperatura ambiente, sob excitação em 412 nm

### 4.3.5. Reprodução de cor das amostras LSCAS com CeO<sub>2</sub>

A partir dos espectros de emissão para as amostras LSCAS com  $CeO_2$  é possível efetuar uma análise para identificar se ocorre a formação de luz branca a partir da percepção do olho humano, ou seja, se ao olhar para esta emissão seria possível detectar a luz branca. Na seção 2.4 é apresentada uma revisão sobre a obtenção de luz branca.

Na primeira etapa decompôs-se o espectro de emissão da amostra LSCAS com 2,0% CeO<sub>2</sub> (Figura 4-48 (d)) nas três funções de combinação de cor (Figura 4-48(a)). Para efeito de comparação também fizemos essa decomposição para as emissões dos monocristais YAG: Ce<sup>3+</sup> (Figura 4-48(b)) e Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup> (Figura 4-48(c)). O primeiro foi escolhido porque é comercialmente utilizado pela empresa Nichia Corporation para produzir LEDs para geração de luz branca [108], ou seja, é utilizado como fósforo. O segundo também apresenta emissão no amarelo e tem uma alta eficiência quântica de emissão[104]. O cristal YAG:Ce<sup>3+</sup> apresenta boa reprodução das cores vermelha e verde, mas sua emissão no azul é muito baixa. No cristal Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup>, ocorre boa reprodução do verde, mais intensa que para a vermelha, devido ao deslocamento da emissão para o azul quando os dois monocristais são comparados. Nota-se certa semelhança entre as emissões do Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup> e a da amostra do vidro LSCAS + 2,0% CeO<sub>2</sub>. Além disso, observa-se ainda que os três materiais com Ce<sup>3+</sup> geram baixa taxa de emissão no azul, o que implica a necessidade de adição de luz azul de outra fonte caso se pretenda utilizar estes materiais para geração de luz branca.



Figura 4-48. (a) as três funções de combinação de cor (Padrão CIE 1931 [108]). (b) decomposição da emissão do monocristal YAG: Ce<sup>3+</sup> na região do amarelo em termos das três funções de combinação de cor (espectro do YAG:Ce<sup>3+</sup> retirado da referência [165]). (c) decomposição da emissão do monocristal Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce<sup>3+</sup> na região do amarelo em termos das três funções de combinação de cor (espectro retirado da referência [104]). (d) decomposição da emissão da amostra LSCAS com 2,0% CeO<sub>2</sub> na região do amarelo em termos das três funções de combinação de cor.

Na próxima etapa foram calculadas as coordenadas de cromaticidade em função da excitação para cada uma das amostras de LSCAS com CeO<sub>2</sub>. Os resultados são apresentados na Figura 4-49. Para uma melhor análise representamos ainda a linha de localização de Planck. Nota-se, nesta figura, que as amostras de CeO<sub>2</sub> possuem uma correlação de cor próxima da localização de Planck. Observamos ainda que as amostras LSCAS com CeO<sub>2</sub> apresentam pontos de cromaticidade mais próximos da localização de Planck que os pontos referentes aos monocristais YAG:Ce<sup>3+[120, 165]</sup> e Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+[104]</sup>.

Conforme observado na Figura 4-48, nota-se a baixa reprodução no azul dos três materiais. Portanto, simulamos as posições de cromaticidade das mesmas para avaliarmos se estes sistemas podem ser empregados como fósforos em dispositivos para geração de luz branca. Isto foi feito levando-se em consideração as emissões das amostras, sob excitação em 405nm, e a emissão de um LED no mesmo comprimento de onda. A hipótese é de que uma fração da energia do LED seja utilizada para excitar a amostra que emitiria no amarelo e a outra fração seria o componente complementar para gerar luz branca. Um fato relevante é que estes LEDs estão disponíveis no mercado [165]. Os resultados desses testes estão no diagrama da Figura 4-50. Note-se que a emissão do LED em 405nm desloca as posições de cromaticidade das amostras para a região próxima à localização de Planck, e conseqüentemente, obtém-se a formação de luz branca.



Figura 4-49 Diagrama de cromaticidade mostrando a localização de Planck (pontos vermelhos); as coordenadas de cromaticidade da luz branca, das emissões dos monocristais YAG:Ce<sup>3+[120, 165]</sup> e Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+[104]</sup> e as emissões das amostras LSCAS+CeO<sub>2</sub> variando-se a excitação.



Figura 4-50. Diagrama de cromaticidade mostrando a localização de Planck (pontos vermelhos); as coordenadas de cromaticidade da Luz Branca; as emissões das amostras LSCAS com CeO<sub>2</sub> adicionadas à emissão de um LED comercial no azul (405nm).

A partir das Figura 4-49 e Figura 4-50, pode-se deduzir que, se um dispositivo for construído com o LSCAS com CeO<sub>2</sub> como um fósforo, é possível obter um índice de cor

(CRI) maior que os obtidos com os materiais YAG:Ce<sup>3+</sup> e Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>, por exemplo. Conforme dito na 2.4.3, quanto mais próximo da localização de Planck, maior o CRI. Ressaltando que o dispositivo comercialmente conhecido, o qual utiliza YAG:Ce<sup>3+</sup> com fósforo, apresenta um CRI entre 55-95[108]. Este CRI vai depender da intensidade da emissão do LED azul bem como da espessura do fósforo a ser usada sobre o referido LED.

#### 4.3.6. Influência da iluminação artificial sobre o ritmo circadiano

Conforme descrito na seção 2.4.3.3, o ritmo circadiano pode ser modificado a partir da exposição do indivíduo à luz azul, na região entre aproximadamente 460 e 480 nm. Portanto, comparamos os espectros de emissão na região azul da amostra LSCAS: $Ce^{3+}$  dos monocristais YAG: $Ce^{3+}$  e Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>: $Ce^{3+}$  e das lâmpadas incandescentes e fluorescentes com a resposta do olho humano nessa região espectral. Isto foi feito via convolução das emissões de cada fósforo com relação ao olho humano. Os resultados estão na Figura 4-51.



Figura 4-51 Convolução dos espectros de emissão da amostra LSCAS+2,0% CeO<sub>2</sub>, das emissões dos monocristais YAG:Ce<sup>3+</sup> e Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup> e das emissões das lâmpadas comerciais fluorescentes e incandescentes em relação à resposta do olho humano à luz visível. A curva preta mostra a resposta do olho humano, na qual o intervalo marcado, entre 460 e 480 nm, é conhecido como o de maior potência para induzir mudança no ritmo circadiano.

Observa-se que a amostra LSCAS: $Ce^{3+}$  é a que apresenta emissão com maior semelhança em relação a região em que se pode estimular as células ganglionares da retina, que são responsáveis pelo controle do ritmo circadiano. Isto ocorre devido à emissão intensa

em aproximadamente 480nm que sobrepõe perfeitamente à região espectral de maior estímulo dessas células, indicando que esse material pode ser utilizado para geração de luz "circadiana". Uma das aplicações relatadas na literatura, seria a iluminação artificial com o objetivo de melhor reproduzir a variação do espectro solar ao longo do dia. [117].

### 4.3.7. Proposição de um dispositivo.

Conforme foi mostrado pela caracterização espectroscópica, as amostras LSCAS: $Ce^{3+}$  apresentam emissões largas, que podem ser alteradas do azul para o amarelo, conforme a excitação. Essa possibilidade de obtenção de comprimentos de onda de emissão poderia ser explorada para geração de luz branca inteligente[117]. A proposta seria a construção de um dispositivo contendo dois LEDs para excitação numa montagem com o vidro LSCAS: $Ce^{3+}$ , conforme mostra a Figura 4-52. Com a escolha apropriada da espessura do fósforo LSCAS: $Ce^{3+}$ , concentração de  $CeO_2$  e intensidade e comprimento de onda do LED de excitação seria possível obter um dispositivo que apresentaria a emissão de luz branca sintonizável, com a possibilidade de se reproduzir as variações do espectro da luz do sol ao longo do dia.



Figura 4-52 Esquema de um dispositivo de luz inteligente utilizando o material LSCAS+CeO<sub>2</sub> como fósforo.

### 4.4. Evidências da estrutura do vidro

Com a emissão no amarelo das amostras LSCAS+  $CeO_2$ , fica ainda uma pergunta sobre a estrutura do vidro e sobre como o íon  $Ce^{3+}$  entra nessa estrutura. Conforme citado na

literatura, a emissão no amarelo para o íon  $Ce^{3+}$  em vidros, ainda não tinha sido observada. A emissão nessa faixa do espectro é encontrada somente em monocristais com a estrutura *granada*. Na Figura 4-53 temos uma representação deste tipo de estrutura.



Figura 4-53 Representação estrutura Granada. Nesta representação temos as estruturas cúbicas em que todos os oxigênios são idênticos e cada um está ligado a um tetraedro, um octaedro e a dois sítios dodecaedrais divalentes (círculos). O oxigênio permanece no ponto de simetria 1 e existem 96 por célula unitária. [166]

A partir dos resultados com a técnica Raman apresentados para os vidros LSCAS e CAS, foi possível fazer uma comparação com os espectros Raman reportados na literatura para vários materiais cristalinos mostrados na Figura 4-54. Os espectros Raman das amostras CAS, LSCAS e YAG foram obtidos conforme seção 3.2.6.3. Os espectros dos monocristais silicatos com estrutura granada:  $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$  (uvarovita),  $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$  (grossular)  $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$  (andradita) foram obtidos da referência [167], todos com simetria  $F_{2g}$ , enquanto os dos monocristais DAG (Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) e TAG (Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) da referência [168]. O espectro do monocristal YAP (YAlO<sub>3</sub>) foi obtido da referência [169] e do monocristal spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) da referência [170].



Figura 4-54 Espectros Raman dos vidros LSCAS e CAS em comparação com monocristais YAG, silicatos estrutura granada, DAG, TAG, YAIO<sub>3</sub> e Spinel. Temos em destaque as regiões em que aparecem os picos para a amostra LSCAS.

Conforme visto na seção 4.1.1.4, para os vidros LSCAS e CAS, os modos Raman em aproximadamente 1200, 1100, 950, 900 e 850 cm<sup>-1</sup> têm sido associados com espécies  $Q^4$ ,  $Q^3$ ,  $Q^2$ ,  $Q^1$  e  $Q^0$  de tetraedros de silício. O pico em torno de 550cm<sup>-1</sup> é associado a movimentos nas ligações Al-O-Al [46, 56]. O pico em 790 cm<sup>-1</sup> (mais evidente na amostra LSCAS) tem sido relacionado às vibrações Al-NBO de espécies  $Q^2$  e  $Q^3$  despolimerizadas de tetraedros de [AlO4]<sup>-</sup> [47, 51, 56].

Os picos na região entre 700 e 900 cm<sup>-1</sup> para o YAG, DAG e TAG estão relacionados com a vibração de tetraedros de AlO<sub>4</sub> distorcidos devido à presença dos cátions na vizinhança. Os picos abaixo de 450cm<sup>-1</sup> são relacionados com as vibrações rotacionais dos tetraedros de AlO<sub>4</sub>, apesar de, nesta região, ocorrer um forte acoplamento de vários poliedros presentes nas estruturas granada, tornando-se complicado a interpretação dos picos [171].

Para os monocristais silicatos com simetria granada ( $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ ,  $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ )  $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ ), os picos na região entre 500 e 600 cm<sup>-1</sup> têm sido atribuídos à rotações internas presentes nos tetraedros de SiO<sub>4</sub>, já os picos na região de 900 cm<sup>-1</sup> estão relacionados com a força de vibração dos mesmos [167].

# 5. Conclusões e perspectivas

Em conclusão, neste trabalho demonstramos que o processo de fusão a vácuo foi eficiente para induzir a formação de  $Ti^{3+}$  e  $Ce^{3+}$  nas amostras do vidro aluminosilicato de cálcio.

Os resultados mostraram que a amostra LSCAS possui a rede mais despolimerizada dentre as outras estudadas, apresentando um alto índice de defeitos estruturais. O conhecimento da quantidade de NBO em função da composição do vidro foi um passo importante para se compreender o comportamento da energia da banda de corte e da basicidade óptica, bem como a capacidade de formação de centros de cor. Estas observações contribuíram para um melhor entendimento das propriedades ópticas singulares apresentadas pelo vidro com baixa concentração de SiO<sub>2</sub>, como, por exemplo, o tempo de vida longo do íon Ti<sup>3+</sup> de 170 $\mu$ s na temperatura ambiente, o qual foi associado com uma possível interação entre os defeitos da matriz e o íon Ti<sup>3+</sup>. Outro fato a ser ressaltado é que a emissão no vermelho/laranja sob excitação em 355nm é uma indicação de que esse vidro apresenta baixa taxa de absorção de estado excitado, reforçando que o material LSCAS+TiO<sub>2</sub> é um forte candidato para o desenvolvimento de lasers sintonizáveis para a região do visível.

O vidro LSCAS+CeO2 apresentou valores de seção de choque de absorção extremamente altos quando comparados com outros materiais dopados com Ce<sup>3+</sup>. Como a emissão no amarelo (~550nm) do íon Ce<sup>3+</sup> em vidros ainda não tinha sido relatada na literatura e mais uma vez, como ocorreu para o titânio, foi intensa somente nas amostras com baixa concentração de sílica, realizamos comparação do espectro Raman do vidro LSCAS com aqueles de monocristais. Os resultados sugerem que este vidro pode ter uma estrutura singular, a qual favorece a formação de Ce<sup>3+</sup> num sítio semelhante ao encontrado nos materiais com estrutura granada. A partir das medidas de luminescência resolvida no tempo foi possível analisar as coordenadas de cromaticidade desta emissão na região de 550nm, que combinadas com as emissões de LEDs em 365 e/ou 405nm podem ser empregadas para geração de luz branca de cores e intensidades sintonizáveis, ou seja, para obtenção de fonte de luz branca inteligente. Em conclusão, demonstramos que somente o vidro com baixa concentração de sílica e fundido a vácuo apresenta intensa luminescência tanto dos íons Ti<sup>3+</sup> como dos Ce<sup>3+</sup>, o que provavelmente se deve à natureza da estrutura e do campo ligante desta composição. Estes achados poderão proporcionar novas aplicações para este sistema, como emissão laser sintonizável no visível e geração de luz branca inteligente.

# 6. Referências

- 1. M. L. Baesso, A. C. Bento, A. A. Andrade, J. A. Sampaio, E. Pecoraro, L. A. O.Nunes, T. Catunda, and S. Gama, *Absolute thermal lens method to determine fluorescence quantum efficiency and concentration quenching of solids.* Physical Review B, 1998. **57**(17): p. 10545-10549.
- 2. M.L. Baesso, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, D.F. de Souza, J.A. Sampaio, and L.A.O. Nunes, *Rare-earth doped low silica calcium aluminosilicate glasses for near and mid infrared applications*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **276**: p. 8-18.
- J.A. Sampaio, T. Catunda, A. A. Coelho, S. Gama, A.C. Bento, L.C.M. Miranda, and M.L. Baesso, *Thermo-mechanical and optical properties of calcium aluminosilicate* glasses doped with Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. 273(1-3): p. 239-245.
- 4. J. R. Davy, *Development of calcium aluminate glasses for use in the infrared spectrum to 5 mm.* Glass Technology, 1978. **19**: p. 32-36.
- 5. D. A. Dutt, P. L. Higby, and D.L. Griscom, *A structural model for low silica content calcium aluminosilicate glasses.* Physics and Chemistry of Glasses, 1992. **33**(2): p. 51-55.
- 6. P. L. Higby, *Glass-Formation and Thermal-Properties of Low-Silica Calcium Aluminosilicate Glasses.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1990. **126**(3): p. 209-215.
- D. F. De Sousa, L. F. C. Zonetti, M. J. V. Bell, J. A. Sampaio, L. A. O. Nunes, M. L. Baesso, A. C. Bento, and L.C.M. Miranda, On the observation of 2.8 μm emission from diode-pumped Er<sup>3+</sup>- and Yb<sup>3+</sup>-doped low silica calcium aluminate glasses. Applied Physics Letters, 1999. **74**(7): p. 908-910.
- 8. De Sousa, D.F., L.A.O. Nunes, J.H. Rohling, and M.L. Baesso, *Laser emission at 1077 nm in Nd3+-doped calcium aluminosilicate glass*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2003. **77**(1): p. 59-63.
- 9. J. A. Sampaio, T. Catunda, F. C. G. Gandra, S. Gama, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, and M.L. Baesso, *Structure and properties of water free Nd*<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *doped low silica calcium aluminate glasses.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **247**: p. 196-202.
- P. F. Moulton, *Ti-doped sapphire: A tunable solid-state laser*. Optics News, 1982.
   8(6): p. 89-90.
- 11. T. C. Brunold, M. F. Hazenkamp, and H.U. Gudel, *Luminescence of CrO\_4^{(3-)} and*  $MnO_4^{(2-)}$  in various hosts. Journal of Luminescence, 1997. **72-4**: p. 164-165.
- 12. M. F. Hazenkamp and H.U. Güdel, *Luminescence properties of chromium(V) doped into various host lattices*

Journal of Luminescence, 1996. 69(5-6): p. 9.

- 13. T. C. Brunold, H. U. Gudel, and A. A. Kaminskii, *Optical spectroscopy of*  $V^{4+}$  *doped crystals of*  $Mg_2SiO_4$  *and*  $Ca_2GeO_4$ . Chemical Physics Letters, 1997. **271**(4-6): p. 327-334.
- 14. P. F. Moulton, *Spectroscopic and Laser Characteristics of Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 1986. **3**(1): p. 125-133.
- P. Alberts, E. Stark, and G. Huber, *Continuous-wave laser operation and quantum efficiency of titanium-doped sapphire*. Journal of Optical Society American B, 1986. 3(1): p. 134-139.
- I. D. Jung, F. X. Kärtner, N. Matuschek, D. H. Sutter, F. Morier-Genoud, G. Zhang, U. Keller, V. Scheuer, M. Tilsch, and T. Tschudi, *Self-starting 6.5-fs pulses from a Ti:sapphire laser.* Optics Letters, 1997. 22(13): p. 1009-1011.

- 17. T. C. Brunold and H.U. Gudel, Absorption and luminescence spectroscopy of  $MnO_4^{2^2}$ doped crystals of BaSO<sub>4</sub>. Inorganic Chemistry, 1997. **36**(9): p. 1946-1954.
- S. A. Basun, T. Danger, A. A. Kaplyanskii, D. S. McClure, K. Petermann, and W. C. Wong, *Optical and photoelectrical studies of charge-transfer processes in YAlO<sub>3</sub>:Ti crystals.* Physical Review B, 1996. **54**(9): p. 6141-6149.
- 19. M. Yamaga, T. Yosida, S. Hara, N. Kodama, and B. Henderson, *Optical and Electron-Spin-Resonance Spectroscopy of*  $Ti^{3+}$  *and*  $Ti^{4+}$  *in*  $Al_2O_3$ . Journal of Applied Physics, 1994. **75**(2): p. 1111-1117.
- 20. T. Sato, M. Shira, K. Tanaka, Y. Kawabe, and E. Hanamura, *Strong blue emission from Ti-doped MgAl*<sub>2</sub>O<sub>4</sub> *crystals*. Journal of Luminescence, 2005. **114**: p. 155-161.
- 21. A. Novatski, *Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com TiO*<sub>2</sub>, in *Física*. 2006, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
- 22. L. H. C. Andrade, S. M. Lima, A. Novatski, P. T. Udo, N. G. C. Astrath, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, Y. Guyot, and G. Boulon, *Long fluorescence lifetime of Ti*<sup>3+</sup>-*doped low silica calcium aluminosilicate glass.* Physical Review Letters, 2008. **100**(2): p. 027402-1-4.
- 23. G. Blasse and A. Bril, *Investigation of Some Ce<sup>3+</sup>-Activated Phosphors*. The Journal of Chemical Physics, 1967. **47**(12): p. 5139-5145.
- 24. W. M. Yen, M. Raukas, S. A. Basun, W. van Schaik, and U. Happek, *Optical and photoconductive properties of cerium-doped crystalline solids* Journal of Luminescence, 1996. **69**(5-6): p. 287-294.
- 25. J. Zarzychi, Le Verre et L'état vitreaux. 1982, Paris: Masson Publishing
- 26. C. J. Phillips, *Glass: The Miracle Maker*. 1941, New York: Pitman Publishing Corporation.
- 27. J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*. 1997, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- 28. O. L. Alves, I. F. Gimenez, and I.O. Mazali, *Vidros*. Química Nova, 2001. Cadernos Temáticos(edição especial): p. 9-20.
- 29. J. Wong and C. A. Angell, *Glass Structure by Spectroscopy*. 1976, New York: Dekker.
- 30. W. H. Zachariasen, *The atomic arrangement in glass*. The American Chemistry Society, 1932. **54**: p. 3841-3851.
- A. G. Smekal, On the Structure of Glass. Journal of Society Glass Technology, 1951.
   35: p. 392-395.
- 32. J. E. Stanworth, *On the structure of glass*. Journal of Society of Glass Technology, 1948. **32**: p. 154-172.
- 33. D. R. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout, and D. Massiot, *Local Al site distribution in aluminosilicate glasses by* <sup>27</sup>Al MQMAS NMR. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007. **353**(2): p. 180-184.
- 34. E. S. Shepherd, G. A. Rankin, and F. E. Wright, *The binary systems of alumina with silica, lime and magnesia.* American Journal of Science, 1909. **28**(4th): p. 293-333.
- 35. K. H. Sun, Aluminate Glass. Glass Industry, 1949. 30(4): p. 199-232.
- 36. H. Rawson, *Inorganic Glass-Forming System*. 1967, London: Academic Press.
- A. M. Alper, R. N. McNally, P. G. Ribbe, and R. C. Doman, *Phase diagram for ceramists*, E. M. Levin, C. R. Robbins, and H.F. McMurdie, Editors. 1952, The American Ceramic Society: Westerville. p. Fig. 259.
- 38. F. Massazza, *In Phase diagram for ceramists*, E. M. Levin, R. C. Robbins, and H.F. McMurdie, Editors. 1952, The American Ceramic Society: Westerville. p. Fig. 294.
- 39. G. Purt, *In Phase diagram for ceramists*, E. M. Levin, R. C. Robbins, and H.F. McMurdie, Editors. 1952, The American Ceramic Society: Westerville. p. Fig. 206.

- 40. W. Vogel, in *Glass Chemistry*. 1994, Springer-Verlarg: Berlin. p. 257-258.
- 41. J. E. Stanworth, *Oxide Glass Formation from de melt*. Journal of American Ceramic Society, 1971. **45**(1): p. 61-63.
- 42. W. Bussem and A. Eitel, *Structure of pentacalcium trialuminate*. Zeitschrift fur Kristallograhie 1936. **95**(3-4): p. 175-188.
- 43. H. C. Hafner, N. J. Kreidl, and R. A. Weidel, *Optical properties of some calcium aluminate glasses.* Journal of American Ceramic Society, 1958. **41**(8): p. 315-323.
- 44. G. Y. Onoda Jr. and S. D. Brown, *Low-silica glasses based on calcium aluminates*. Journal of American Ceramic Society, 1970. **53**(6): p. 311-316.
- 45. P. McMillan, P. Piriou, and A. Navrotsky, *The Structure and Vibrational Spectra of Crystals and Glasses in the Silica-Alumina System*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1982. **53**: p. 279-298.
- 46. P. McMillan, P. Piriou, and A. Navrotsky, *A Raman Spectroscopic Study of Glasses Along the Joins Silica-Calcium Aluminate, Silica-Sodium Aluminate and Silica-Potassium Aluminate.* Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1982. **46**: p. 2021-2037.
- 47. P. McMillan and P. Piriou, *Raman Spectroscopy of Calcium Aluminate Glasses and Crystals*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1983. **55**: p. 221-242.
- 48. H. Morikawa, F. Marumo, T. Koyama, M. Yamane, and A. Oyobe, *Structural analysis* of *12CaO*.7*Al*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub> glass. Journal of Non-Crystalline Solids, 1983. **56**: p. 355-360.
- 49. G. Engelhardt, M. Nofz, K. Forkel, F.G. Wihsmann, M. Magi, A. Samoson, and E. Lippmaa, *Structural studies of calcium aluminosilicate glasses by high resolution solid state* <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance. Physics and Chemistry of Glasses, 1985. **26**(5): p. 157-165.
- 50. C. Huang and E.C. Behrman, *Structure and Properties of Calcium Aluminosilicate Glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991. **128**(3): p. 310-321.
- 51. C. I. Merzbacher and W.B. White, *The Structure of Alkaline-Earth Aluminosilicate Glasses as Determined by Vibrational Spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991. **130**(1): p. 18-34.
- 52. P. McMillan, B. Piriou, and A. Navrotsky, *A Structural Investigation of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses via <sup>27</sup>Al MAS-NMR*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **195**: p. 261-271.
- 53. A. C. Hannon and J.M. Parker, *The structure of aluminate glasses by neutron diffraction*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **174**: p. 102-109.
- 54. L. Cormier, D. R. Neuville, and G. Calas, *Structure and properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **274**(1-3): p. 110-114.
- 55. V. Petkov, S. J. L. Billinge, S. D. Shastri, and B. Himmel, *Polyhedral units and network connectivity in calcium aluminosilicate glasses from high-energy X-ray diffraction*. Physical Review Letters, 2000. **85**: p. 3436-3439.
- 56. D. R. Neuville, L. Cormier, and D. Massiot, *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, 2006. **229**(1-3): p. 173-185.
- 57. J. M. Florence, F. W. Glaze, and M. H. Black, *Infrared Transmittance of Some Calcium Aluminate and Germanate Glasses*. Journal of Research of the National Bureau of Standards,, 1955. **55**(4): p. 231-237.
- 58. J. E. Shelby and J.T. Kohli, *Rare-Earth Aluminosilicate Glasses*. Journal of American Ceramic Society, 1990. **73**(1): p. 39-42.
- 59. S. Tanabe, T. Ohyagi, T. Hanada, and N. Soga, *Upconversion and Local Structure of*  $Er^{3+}$  *Doped Aluminate Glasses.* Journal of Ceramic Society of Japan, 1993. **101**(1): p. 78-83.

- M. L. Baesso, A. C. Bento, A. R. Duarte, A. N. Medina, L. C. M. Miranda, J. A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama, and F.C.G. Gandra, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped low silica calcium aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties. Journal of Applied Physics, 1999. 85(12): p. 8112-8118.
- 61. E. V. Uhlmann, M. C. Weinberg, N. J. Kreidl, L. L. Burgner, R. Zanoni, and K.H. Church, *Spectroscopic properties of rare-earth-doped calcium-aluminate-based glasses* Journal of Non-Crystalline Solids, 1994. **178**(3): p. 15-22.
- 62. D. F. De Sousa, L. A. O. Nunes, J. H. Rohling, and M.L. Baesso, *Laser emission at 1077 nm in Nd<sup>3+</sup>-doped calcium aluminosilicate glass*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2003. **77**(1): p. 59-63.
- 63. T. Aitasalo, P.D., J. Hölsä, H. Jungner, J. -C. Krupa, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, J. Niittykoski, W. Strek, *Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions*. Journal of Solid State Chemistry, 2003. **171**(1-2): p. 114-122
- 64. E. Georgiou, J. F. Pinto, and C.R. Pollock, *Optical properties and formation of* oxygen-perturbed  $F_2^+$  color center in NaCl. Physical Review B, 1987. **7636**(14): p. 7636 7645
- 65. H. Hosono and Y. Abe, *Photosensitivity and Structural Defects in Dopant-Free Ultraviolet-Sensitive Calcium Aluminate Glasses.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1987. **95-6**: p. 717-724.
- 66. H. Hosono, N. Asada, and Y. Abe, *Properties and Mechanism of Photochromism in Reduced Calcium Aluminate Glasses*. Journal of Applied Physics, 1990. **67**(6): p. 2840-2847.
- 67. H. Hosono and Y. Abe, *Photochromism of Reduced Calcium Aluminate Glasses*. Materials Research Bulletin, 1988. **23**(2): p. 171-176.
- 68. M. Nofz, R. Stosser, and F.G. Wihsmann, *Paramagnetic Centres in Glasses of the System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>*. Physics and Chemistry of Glasses, 1990. **31**(2): p. 57-63.
- 69. H. Hosono, K. Yamazaki, and Y. Abe, *Photosensitive Mechanism of Dopant-Free*, *Ultraviolet-Sensitive Calcium Aluminate Glasses*. Journal of American Ceramic Society, 1987. **70**(12): p. 870-873.
- 70. Z. P. Arguello, S. A. Bilac, J. I. Cisneros, M. Tomyiama, P. Donoso, and L. C. M. Miranda, *On the Color Variation of a Calcium Aluminate Glass*. Glass Technology, 1981. **22**(4): p. 186-189.
- D. A. Dutt, P. L. Higby, C. I. Merzbacher, and D.L. Griscom, Compositional Dependence of Trapped Hole-Centers in Gamma-Irradiated Calcium Aluminosilicate Glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991. 135(2-3): p. 122-130.
- 72. H. Hosono, T. Kinoshita, H. Kawazoe, M. Yamazaki, Y. Yamamoto, and N. Sawanobori, *Long lasting phosphorescence properties of Tb*<sup>3+</sup>-activated reduced calcium aluminate glasses. Journal of Physics-Condensed Matter, 1998. **10**(42): p. 9541-9547.
- 73. W. M. Yen, S. Shionoya, and H. Yamamoto, *Fundamentals of phosphors*. 2007, London: CRC Press Taylor & Francis Group.
- 74. M. Gerloch and E.C. Constable, *Transition Metal Chemistry*. 1994, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- 75. B. Henderson and G.F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. 1989, Oxford: Clarendon Press.
- 76. I. S. Butler and J.F. Harrod, *Inorganic Chemistry Principles and Applications*. 1989, California: The Benjamim/Cummings Publishing Company.
- 77. J. McCleverty, *Chemistry of the First-Row Transition Metals*. Oxford Science Publication. 1999, Oxford: Oxford University Press.

- 78. L. G. DeShazer and K.W. Kangas, *Extended infrared operation of a titanium sapphire laser*, in *Conference on Lasers and Electro-Optics*. 1987, Optical Society of America Technical Digest Series: Washington DC.
- 79. D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett, 60-fsec pulse generation from a self-modelocked Ti:sapphire laser. Optics Letters, 1991. **16**(1): p. 42-44.
- N. Sarukura, Y. Ishida, and H. Nakano, *Generation of 50-fsec Pulses From a Pulse Compressed, Cw, Passively Mode-Locked Ti:Sapphire Laser.* Optics Letters, 1991. 16: p. 153-155.
- 81. R. L. Aggarwal, A. Sanchez, M. M. Stuppi, R. E. Fahey, A. J. Strauss, W. R. Rapoport, and C.P. Khattak, *Residual Infrared Absorption in As-Grow and Annealed Crystals of Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1988. **24**(6): p. 1003-1008.
- 82. V.I. Baryshnikov, J. Kvapil, N. Sarukura, and Y. Segawa, *Especialities of Ti*<sup>3+</sup> *excitation in YAlO<sub>3</sub> crystals*. Journal of Luminescence, 1997. **72-74**: p. 157-158.
- 83. T. Wegner and K. Petermann, *Excited State Absorption of Ti*<sup>3+</sup>: YAIO<sub>3</sub>. Applied Physics B, 1989. **49**: p. 275.
- 84. T. Danger, K. Petermann, N. Schwentner, G. Sliwinski, and W.C. Wang, *UV*spectroscopy and band structure of *Ti:YAl0*<sub>3</sub>. Journal of Luminescence, 1997. **72-74**: p. 171-173.
- 85. W. C. Wong, T. Danger, G. Huber, and K. Petermann, *Spectroscopy and excited-state absorption of Ti*<sup>4+</sup> :  $Li_4Ge_5O_{12}$  Journal of Luminescence, 1997. **72-74**: p. 208-210.
- 86. T. Bates, *Modern Aspects of Vitreous State*. 1961, London: Butterworths.
- 87. H. L. Smith and A.J. Cohen, *Absorption spectra of cations in alkali-silicate glasses od high ultraviolet transmission*. Physics and Chemistry of Glasses, 1963. **4**: p. 173-187.
- 88. D. S. Carson and R.D. Maurer, *Optical Attenuation in Titania-silica glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1973. **11**(4): p. 368-380.
- 89. E. J. Friebele, R. J. Ginther, and G.H. Sigel, *Radiation protection of fiber optic materials: Effects of oxidation and reduction*. Applied Physics Letters, 1974. **24**(9): p. 412-414.
- 90. C. R. Kurkjian and G.E. Peterson, An EPR study of  $Ti^{3+}-Ti^{4+}$  in  $TiO_2$ -SiO<sub>2</sub> glasses. Physics and Chemistry of Glasses, 1974. **15**: p. 12-16.
- 91. L. E. Bausa, F. Jaque, and J.G. Sole, *Photoluminescence of*  $Ti^{3+}$  *in*  $P_2O_5$ - $Na_2O$ - $AI_2O_3$  glass. Journal of Materials Science, 1988. **23**: p. 1921-1922.
- L. E. Bausa, J. G. Sole, A. Duran, and J.M. Fernandeznavarro, *Characterization of Titanium Induced Optical-Absorption Bands in Phosphate-Glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991. 127(3): p. 267-272.
- 93. K. Morinaga, H. Yoshida, and H. Takebe, *Compositional Dependence of Absorption Spectra of Ti<sup>3+</sup> in Silicate, Borate, and Phosphate Glasses* Journal of American Ceramic Society, 1994. **77**(12): p. 3113-3118.
- 94. N. ABD EL-SHAFI and M.M. MORSI, Optical absorption and infrared studies of some silicate glasses containing titanium Journal of Materials Science, 1997. 32(19): p. 5185-5189.
- 95. A. V. Aristov, D. A. Kozlovski, I. M. Batyaev, and Y.G. Kobezhikov *Laser and spectrochemical properties of new titanium-containing inorganic glasses.* Journal of Optical Technology, 2000. **67**(3): p. 209-215.
- I. M. Batyaev, Synthesis and Physichochemical Properties of Inorganic Oxide Glassy Systems activated by Titanium (III). Russian Journal of General Chemistry, 2000. 72(1): p. 26-27.

- 97. R. S. Sing and S.P. Sing, Spectrochemical studies on charge transfer bands due to  $d^0$ ,  $d^5$  and  $d^{10}$  ions in a sodium silicate glass. Journal of Materials Science, 2001. **36**: p. 1555-1562.
- 98. C.F. Song, M. K. Lu, P. Yang, D. Xu, and D. R. Yuan, *Study on the Photoluminescence Properties of Sol-Gel Ti<sup>3+</sup> Doped Silica Glasses.* Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2002. **25**: p. 113-119.
- B.V. Raghavaiah, C. Laxmikanth, and N. Veeraiah, Spectroscopic studies of titanium ions in PbO–Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass system. Optics Communications, 2004. 235: p. 341-349.
- 100. I. M. Batyaev and A.V. Leonov, Specific Features of Methods for Obtaining Ti(III) and Its Concentration Effect on Optical Properties of Potassium-Aluminum Phosphate Glass. Russian Journal of Applied Chemistry, 2007. **80**(8): p. 1271-1274.
- 101. G. Blasse and A. Bril, A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television: yellow-emitting  $Y_3AL_5O_{12}$ :  $Ce^{3+}$ . Applied Physics Letters, 1967. **11**(2): p. 53-55.
- 102. N. Kodama, Y. Tanii, and M. Yamaga, *Optical Properties of long-lasting phosphorescent crystals*  $Ce^{3+}$ -doped  $Ca_2Al_2SiO_7$  and  $CaYAl_3O_7$ . Journal of Luminescence, 2000. **87-89**: p. 1076-1078.
- 103. P. Schlotter, J. Baur, Ch. Hielscher, M. Kunzer, H. Obloh, R. Schmidt, and J. Schneider, *Fabrication and characterization of GaN:InGaN:AlGaN double heterostructure LEDs and their application in luminescence conversion LEDs.* Materials Science and Engineering B, 1999. **59**: p. 390-394.
- H. S. Jang and D.Y. Jeon, Yellow-emitting Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Li<sup>+</sup> phosphor for white-light-emitting diodes and yellow-light-emitting diodes. Applied Physics Letters, 2007. 90(4): p. 041906-1-3.
- 105. M. Batentschuk, A. Osvet, G. Schierning, A. Kliera, J. Schneider, and A. Winnacker, *Simultaneous excitation of Ce^{3+} and Eu^{3+} ions in Tb\_3Al\_5O\_{12}*. Radiation Measurements, 2004. **38**: p. 539-543.
- 106. A.A. Setlur and A.M. Srivastava, On the relationship between emission color and  $Ce^{3+}$  concentration in garnet phosphors. Optical Materials, 2007. **29**: p. 1647-1652.
- 107. J. L. Wu, G. Gundiah, and A.K. Cheetham, *Structure-property correlations in Cedoped garnet phosphors for use in solid state lighting*. Chemical Physics Letters, 2007. **441**: p. 250-254.
- 108. E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*. Second Edition ed. 2006, Cambridge: Cambridge Press.
- 109. J. E. Downling, *The retina: An approachable Part of the Brain*. 1987, Massachusetts: Harvard University Press.
- 110. J. J. Vos, *Colorimetric and photometric properties of a 2° fundamental observer*. Color Research and Applications, 1978. **3**: p. 125-128.
- 111. G. Wyszecki and W.S. Stiles, *Color Science Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae.* 2nd ed. 1982, New York: John Wiley and Sons.
- 112. D. L. MacAdam, *Maximum atttainable luminous efficiency of various chromaticities*. Journal of Optical Society American 1950. **40**: p. 120.
- 113. C. S. Pittendrigh, *Temporal Organization: Reflections of a Darwinian Clock-Watcher*. Annual Review on Physiology, 1993. **55**: p. 17-54.
- 114. D. M. Berson, F. A. Dunn, and M. Takao, *Phototransduction by Retinal Ganglion Cells That Set the Circadian Clock.* Science, 2002. **295**: p. 1070-1073.
- 115. G. C. Brainard, J. P. Hanifin, J. M. Greeson, B. Byrne, G. Glickman, E. Gerner, and M. D. Rollag, Action Spectrum for Melatonin Regulation in Humans: Evidence for a Novel Circadian Photoreceptor Journal of Neuroscience, 2001. 21: p. 6405-6412.

- 116. S. Hattar, H. W. Liao, M. Takao, D. M. Berson, and K. W. Yau, *Melanopsin-Containing Retinal Ganglion Cells: Architecture, Projections, and Intrinsic Photosensitivity.* Science, 2001. **295**: p. 1065-1070.
- 117. E. F. Schubert and J.K. Kim, *Solid-State Light Sources Getting Smart.* Science, 2005. **308**: p. 1274-1278.
- 118. S. Gage, D. Evans, M. W. Hodapp, and H. Sorensen, *Optoelectronics Application Manual*. 1st ed. 1977, New York: McGraw Hill.
- 119. D. L. MacAdam, *Specification of small chromaticity differences* Journal of Optical Society American, 1943. **33**: p. 18-26.
- 120. S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*. 1997, Berlin: Springer.
- 121. J. A. Sampaio, Preparação e caracterização de vidros aluminato de calcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in Instituto de Física de São Carlos. 2001, USP: São Carlos.
- 122. A. Steimacher, N.G.C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A.C. Bento, M.L. Baesso, and A.N. Medina, *Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(32-35): p. 3613-3617.
- 123. J. N. Demas, Excited State Lifetime Measurements. 1983, New York: Academic Press.
- 124. J. B. M. Novo, Espectroscopia de Luminescência Resolvida no Tempo: Implementaçéao da Técnica e Aplicações, in Instituto de Quimica. 1992, Unicamp: Campinas.
- 125. I. M. Batyaev and Y.G. Kobezhikov, *Physicotechnical and Spectroscopic Characteristics of Titanium in Aluminaphosphate Phosphors*. Optics Quantum Electronics, 2003. **73**(7): p. 93-96.
- M. Grinberg, A. Mandelis, K. Fjeldsted, and A. Othonos, Spectroscopy and Analysis of Radiative and Nonradiative Processes in Ti<sup>3+</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Crystals. Physical Review B, 1993. 48(9): p. 5922-5934.
- 127. M. Grinberg, A. Mandelis, and K. Fjeldsted, *Theory of Interconfigurational* Nonradiative-Transitions in Transition-Metal Ions in Solids and Application to the  $Ti^{3+}Al_2O_3$  System. Physical Review B, 1993. **48**(9): p. 5935-5944.
- 128. A. Novatski, A. Steimacher, A. N. Medina, A. C. Bento, M. L. Baesso, L. H. C. Andrade, S. M. Lima, Y. Guyot, and G. Boulon, *Relations among nonbridging oxygen, optical properties, optical basicity, and color center formation in CaO–MgO aluminosilicate glasses.* Journal of Applied Physics, 2008. **104**(9): p. 094910-1-7
- 129. N. F. Mott and E.A. Davis, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*. 1979, Oxford: Clarendon Press.
- 130. J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium* Physica Status Solidi (b), 1966. **15**(2): p. 627-637.
- 131. Abu EL-Fadl, G. A. Mohamad, A.B. Abd El-Moiz, and M. Rashad, *Optical constants* of  $Zn_{1-x}Li_xO$  films prepared by chemical bath deposition technique. Physica B: Condensed Matter, 2005. **366**: p. 44-54.
- L. Cormier, D. R. Neuville, and G. Calas, *Relationship between structure and glass transition temperature in low-silica calcium aluminosilicate glasses: The origin of the anomaly at low silica content.* Journal of the American Ceramic Society, 2005. 88(8): p. 2292-2299.
- 133. D. R. Neuville, L. Cormier, A. M. Flank, V. Briois, and D. Massiot, *Al speciation and Ca environment in calcium aluminosilicate glasses and crystals by Al and Ca K-edge X-ray absorption spectroscopy*. Chemical Geology, 2004. **213**(1-3): p. 153-163.
- 134. T. H. Keil, *Theory of Urbach Rule*. Physical Review, 1966. 144(2): p. 582.

- 135. F. Urbach, *The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids.* Physical Review, 1953. **92**(5): p. 1324.
- 136. S. Sindhu, S. Sanghi, A. Agarwal, Sonam, V.P. Seth, and N. Kishore, *The role of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the modification of structural, optical and electrical properties of vanadium barium borate glasses.* Physica B: Condensed Matter, 2005. **365**(1-4): p. 65-75.
- 137. J. A. Duffy and M.D. Ingram, *An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept* Journal of Non-Crystalline Solids, 1976. **21**(3): p. 373-410.
- 138. J. A. Duffy, *Chemical bonding in the oxides of the elements: A new appraisal* Journal of Solid State Chemistry, 1986. **62**(2): p. 145-157.
- 139. J. A. Duffy and M.D. Ingram, *Establishment of an Optical Scale for Lewis Basicity in Inorganic Oxyacids, Molten Salts and Glasses.* Journal of the American Chemical Society, 1971. **93**: p. 6448-6454.
- 140. J. A. Duffy, *Electronic polarisability and related properties of the oxide ion*. Physics and Chemistry of Glasses, 1989. **30**: p. 1-4.
- 141. L. Cormier, D. Ghaleb, D. R. Neuville, J. M. Delaye, and G. Calas, *Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses: a computer simulation study* Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **332**(1-3): p. 255-270.
- 142. L. G. Hwa, *Infrared and Raman spectra of calcium alumino-silicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **238**: p. 193-197.
- 143. L. Robinet, C. Coupry, K. Eremin, and C. Hall, *The Use of Raman Spectrometry to Predict the Stability of Historic Glasses.* Journal of Raman spectroscopy, 2006. **37**: p. 789-797.
- 144. A. Bishay, *Radiation Induced Colors in Multicomponent Glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1970. **3**: p. 54-114.
- 145. L. Skuja, *Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **239**(1-3): p. 16-48.
- 146. V. N. Bagratashvili, S. I. Tsypina, V. A. Radtsig, A. O. Rybaltovskii, P. V. Chernov, S. S. Alimpiev, and Y.O. Simanovskii, *Inhomogeneous Nature of UV Absorption-Bands of Bulk and Surface Oxygen-Deficient Centers in Silica Glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. 180(2-3): p. 221-229.
- 147. W. C. Wong, D. S.Mcclure, S. A. Basun, and M.R. Kokta, Charge-Exchange Processes in Titanium-Doped Sapphire Crystals .2. Charge-Transfer Transition-States, Carrier Trapping, and Detrapping. Physical Review B, 1995. 51(9): p. 5693-5698.
- 148. P. Yang, M. Lu, D. Xu, D. Yuan, C. Song, and G. Zhou, *Photoluminescence characteristics of ZnS nanocrystallites doped with Ti*<sup>3+</sup> and Ti<sup>4+</sup>. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2002. **74**(4): p. 525-528.
- 149. L. H. C. Andrade, S. M. Lima, A. Novatski, A. M. Neto, A. C. Bento, M. L. Baesso, F. C. G. Gandra, Y. Guyot, and G. Boulon, Spectroscopic assignments of Ti<sup>3+</sup> and Ti<sup>4+</sup> in titanium-doped OH<sup>-</sup> free low-silica calcium aluminosilicate glass and role of structural defects on the observed long lifetime and high fluorescence of Ti<sup>3+</sup> ions. Physical Review B, 2008. **78**: p. 224202-1-11.
- 150. G. Wang, H. G. Gallagher, T. P. J. Han, B. Henderson, M. Yamaga, and T. Yosida, *Optical and electron spin resonance spectroscopy of Ti*<sup>3+</sup>-doped yttrium and gadolinium aluminoborates. Journal of Physics: Condensed Metter, 1997. **9**: p. 1649-1660.
- 151. J. Dziesiaty, M.U. Lehr, P. Peka, A. Klimakow, S. Muller, and H.J. Schulz, *Optical and paramagnetic properties of titanium centres in ZnS*. The European Physical Journal B, 1998. **4**: p. 269-277.

- C.F. Song, M. K. Lu, P. Yang, D. Xu, and D. R. Yuan, Structure and photoluminescence properties of sol-gel TiO<sub>2</sub> -SiO<sub>2</sub> films. Thin Solids Films, 2002. 413: p. 155-159.
- 153. R. Reisfeld, A. Kisilev, A. Buch, and M. Ish-Shalom, *Transparent glass-ceramics* doped by chromium(III): Spectroscopic properties and characterization of crystalline phases. Journal of Non-Crystalline Solids, 1987. **91**(3): p. 333-350.
- 154. M. Akiyama, C. Xu, and K. Nonaka, *Intense visible light emission from stress*activated ZrO<sub>2</sub>:Ti. Applied Physics Letters, 2002. **81**(3): p. 457-459.
- 155. M. Akiyama, C. Xu, K. Nonaka, and T. Watanabe, *Intense visible light emission from Sr*<sub>3</sub>*Al*<sub>2</sub>*O*<sub>6</sub>:*Eu*,*Dy*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(21): p. 3046-3048.
- 156. M. Akiyama, C. Xu, K. Nonaka, and T. Watanabe, *Recovery phenomenon of mechanoluminescence from Ca*<sub>2</sub>*Al*<sub>2</sub>*SiO*<sub>7</sub>:*Ce by irradiation with ultraviolet light.* Applied Physics Letters, 1999. **75**(17): p. 2548-2550.
- 157. M. Yamaga, B. Henderson, T. Yosida, N. Kodama, and Y. Inoue, *Inhomogeneous Broadening of Electron-Paramagnetic-Resonance and Optical-Spectra of*  $V^{4+}$  *in CaYAlO*<sub>4</sub>. Physical Review B, 1995. **51**(6): p. 3438-3448.
- 158. D. Ehrentraut, M. Pollnau, and S. Kuck, *Epitaxial growth and spectroscopic investigation of BaSO*<sub>4</sub>:  $Mn^{6+}$  layers. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2002. **75**(1): p. 59-62.
- 159. M. Herren, H. Nishiuchi, and M. Morita,  $Cr^{5+}$  Luminescence from Chromium-Doped SiO<sub>2</sub> Glass. Journal of Chemical Physics, 1994. **101**(5): p. 4461-4462.
- 160. M. F. Joubert, S.A. Kazanskii, Y. Guyot, J. C. Gâcon, J.Y. Rivoire, and C. Pédrini, *A new microwave resonant technique for studying rare earth photoionization thresholds in dielectric crystals under laser irradiation.* Optical Materials, 2003. **24**: p. 137-141.
- 161. G. K. DasMohapatra, A spectroscopic study of cerium in lithium–alumino–borate glass Materials Letters, 1998. **35**(1-2): p. 120-125.
- 162. M. Raukas, S. A. Basun, W. van Schaik, W. M. Yen, and U. Happek, *Luminescence efficiency of cerium doped insulators: The role of electron transfer processes.* Journal of Applied Physics, 1996. **69**(22): p. 3300-3302.
- 163. J. Bei, G. Qian, X. Liang, S. Yuan, Y. Yang, and G. Chen, *Optical Properties of Ce<sup>3+</sup>doped oxide glasses and correlations with optical basicity.* Materials Research Bulletin, 2007. **42**: p. 1195-1200.
- 164. G. Chen, S. Baccaro, M. Nikl, A. Cecilia, Y. Y. Du, and E. Mihokova, *The Red-Shift of Ultraviolet Spectra and the Relation to Optical Basicity of Ce-Doped Alkali Rare-Earth Phosphate Glasses*. Journal of American Ceramic Society, 2004. 87(7): p. 1378-1380.
- 165. Y. Pan, M. Wu, and Q. Su, *Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. **65**: p. 845-850.
- 166. Joe Smyth. *Mineral Data Base*. [cited Mars 31, 2009]; Available from: <u>http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/garnet.html</u>.
- 167. B. A. Kolesov and C. A. Geiger, *Raman spectra of silicate garnets*. Physics and Chemistry of Minerals 1998. **25**: p. 142-151.
- 168. K. Papagelis, J. Arvanitidis, G. Kanellis, S. Ves, and G.A. Kourouklis, *Efect of high hydrostatic pressure on the phonon modes of Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystals. Physica B: Condensed Matter, 1999. 265: p. 277-281.*
- 169. Mª Elena CAÑIBANO CRESPO, Propriétés spectroscopiques de l'ion Yb<sup>3+</sup> dans les familles d'oxydes de molybdates  $K_5Bi(MO_4)_4$ , de grenats  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Gd_3Ga_5O_{12}$ ,  $Lu_3Al_5O_{12}$  et de perovskites YAlO<sub>3</sub>. Analyse de mécanismes d'extinction par concentration et évaluation de l'émission laser., in Laboratoire de Physico-Chimie

des Matériaux Luminescents. 2002, L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1: Lyon.

- 170. H. Cynn, S. K. Sharma, T. F. Cooney, and M. Nicol, *High-temperature Raman investigation of order-disorder behavior in the MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel.* Physical Review B, 1992. **45**(1): p. 500-502.
- 171. K. Papagelis and S. Ves, *Vibrational properties of the rare earth aluminium garnets*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(10): p. 6491-6498.
- 172. C. J. Ballhausen and H.B. Gray, *Molecular Orbital Theory*. 1965, New York: W. A. Benjamin, Inc.
- 173. G. W. Burdick and M.F. Reid,  $4f^{n-4}f^{n-1}5d$  transitions, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, K. A. Gschneidner Jr, J. C. G. Bünzli, and V.K. Pecharsky, Editors. 2007, Elsevier B. V.
- S. H. Liu, *Electronic structure of rare earth metals*, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, K. A. Gschneidner Jr and L. Eyring, Editors. 1979, Elsevier B. V.
- 175. P. Dorenbos, *The 5d level positions of trivalent lanthanides in inorganic compounds*. Journal of Luminescence, 2000. **91**: p. 155-176.
- 176. J. Andriessen, P. Dorenbos, and C.W.E.v. Eijk, *Ab initio calculation of the contribution from anion dipole polarization and dynamic correlation to 4f-5d excitations of Ce^{3+} in ionic compounds. Physical Review B, 2005. 72: p. 045129-1-12.*
- 177. P. Dorenbos, 5d-level energies of Ce<sup>3+</sup> and the crystalline environment.IV.Aluminates and "simple" oxides. Journal of Luminescence, 2002. **99**(3): p. 283–299.
- 178. P. Dorenbos, 5*d*-level energies of Ce<sup>3+</sup> and the crystalline environment.II.Chloride, bromide, and iodide compounds. Physical Review B, 2000. **62**(23): p. 15650 15659
- 179. A. Kats and J.M. Stevels, *The Effect of UV and X-Ray Radiation on Silicate Glasses, Fused Silica and Quartz Crystals.* Philips Research Reports, 1956. **11**(2): p. 115-156.
- 180. R. A. Weeks, *Paramagnetic Resonance of Lattice Defects in Irradiated Quartz.* Journal of Applied Physics, 1956. **27**(11): p. 1376-1381.

# **Apêndices**

# A. Teoria de campo ligante

Quando íons na configuração 3d são incorporados em materiais, as propriedades espectroscópicas (posições espectrais, larguras e intensidades de luminescência e bandas de absorção) apresentam variações, se comparadas ao que ocorre com o previsto para o íon livre. Essas mudanças podem ser explicadas em termos da *teoria de campo cristalino*, [73-77] em que os ânions (ligantes) em torno do íon são tratados como cargas pontuais. Entretanto, quando a teoria é estendida para tratar da sobreposição dos orbitais dos elétrons do íon e dos ligantes, chamamos de *teoria do campo ligante*. Faremos uma breve descrição dessas teorias para o caso de íons na configuração  $3d^1$  (caso do íon  $Ti^{3+}$ ) e também para o caso de íons onde ocorrem transições do tipo  $4f \rightarrow 5d$  (caso do íon  $Te^{3+}$ ). Apresentaremos ainda a *teoria do orbital molecular* utilizada para a compreensão da estrutura eletrônica de moléculas, que será empregada na abordagem das transições do íon  $Ti^{4+}$ . Esse íon apresenta configuração eletrônica  $3d^0$ . Desse modo, suas transições eletrônicas são do tipo *transferência de carga* entre o  $Ti^{4+}$  e o ligante (para o caso do vidro, o ligante seria o  $O^{2-}$ ).

Primeiramente, trataremos o caso de um íon com configuração eletrônica  $3d^1$ . A Tabela A-1 mostra as funções de onda para os cinco orbitais eletrônicos 3d e a Figura A-1 a distribuição eletrônica desses orbitais.

$$\begin{split} & \mathrm{T}_{\underline{a}\underline{b}\underline{c}\underline{l}\underline{a}} \mathrm{A-1} \ \mathrm{Func} \widetilde{c}\underline{c}\underline{s} \mathrm{d}\underline{c} \mathrm{ond}\underline{a} \mathrm{para} \mathrm{um} \mathrm{eletron} \ \underline{3}d \\ & \overline{\varphi}_{u} = \sqrt{5/16\pi} R_{3d} \left( r \right) \left( 1/r^{2} \right) \left( 3z^{2} - r^{2} \right) \\ & \overline{\varphi}_{v} = \sqrt{5/16\pi} R_{3d} \left( r \right) \left( 1/r^{2} \right) \left( x^{2} - y^{2} \right) \\ & \overline{\varphi}_{\xi} = \sqrt{15/4\pi} R_{3d} \left( r \right) \left( 1/r^{2} \right) yz \\ & \overline{\varphi}_{\eta} = \sqrt{15/4\pi} R_{3d} \left( r \right) \left( 1/r^{2} \right) xz \\ & \overline{\varphi}_{\xi} = \sqrt{15/4\pi} R_{3d} \left( r \right) \left( 1/r^{2} \right) xy \end{split}$$

Para um íon livre, as energias dos cinco orbitais são idênticas (degeneradas) e são determinadas pela energia cinética de um elétron num potencial central causado pela camada eletrônica interna.



Figura A-1. Forma dos orbitais d e a posição dos ligantes.  $\circ$ : ligantes para simetria octaedral e  $\bullet$  ligantes na simetria tetraedral.

Quando esse íon é incorporado num cristal, ocorre a interação com os ânions em torno do mesmo. Considere o caso no qual existem seis ânions (cargas negativas pontuais) a uma distância R de um núcleo central localizado em  $\pm x, \pm y, \pm z$  (mostrado pelos círculos abertos na Figura A.1). Esse arranjo dos ligantes é chamado de coordenação octaédrica. Esses ânions induzem um potencial eletrostático *V* num elétron *3d* do cátion central, expresso por:

$$V = \sum_{i=0}^{i=6} \frac{Ze^2}{\left|\vec{R}_i - \vec{r}\right|}$$

$$A.1$$

Em que:  $\vec{R}_i$  representa a posição do ânion *i*,  $\vec{r}$  a posição do elétron 3*d* (coordenadas x, y e z), *Z* a valência do ânion e *e* a carga do elétron.

Quando  $\left| \vec{R}_{i} \right| \gg \left| \vec{r} \right|$ , expandimos A.1, obtendo:

$$V = \frac{6Ze^2}{R} + \frac{35Ze^2}{4R^5} \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right)$$
A.2

O efeito do potencial V na energia do orbital do elétron 3d é expressa por:

$$\int \psi(3d) V \psi(3d) d\tau = \langle 3d | V | 3d \rangle$$

O primeiro termo da equação A.2 aumenta a energia de todos os cinco orbitais na mesma quantidade. Esse deve ser desconsiderado na espectroscopia óptica porque somente a

diferença na energia entre os estados eletrônicos é significante. Do segundo termo de A.2, obtêm-se as seguintes energias para os orbitais:

$$\langle \xi | V | \xi \rangle = \langle \eta | V | \eta \rangle = \langle \zeta | V | \varsigma \rangle = -4Dq$$
  
A.4

$$\left\langle u \left| V \right| u \right\rangle = \left\langle v \left| V \right| v \right\rangle = 6Dq$$

$$A.5$$

Sendo:

$$D = \frac{35Ze^2}{4R^5}$$
 A.6

$$q = \frac{2e}{105} \int \left| R_{3d} \left( r \right) \right|^2 r^4 dr$$
 A.7

Além disso, os cinco orbitais degenerados se desdobram em orbitais triplamente degenerados (orbitais  $t_2$ :  $\xi, \eta, \varsigma$ ) e duplamente degenerados (orbitais e: u, v). A diferença de energia entre os orbitais  $t_2$  e e é 10Dq. Essa abertura ocorre porque os orbitais u, v apontam para os ânions nas direções x, y e z, sendo submetidos a uma repulsão eletrostática maior que aquelas dos orbitais  $\xi, \eta, \varsigma$ , que apontam em direções nas quais os ânions estão ausentes.

Considerando o caso em que quatro ânions estão a uma distância R do cátion central, formando um tetraedro regular (coordenação tetraédrica), o potencial eletrostático causado por esses ânions para um elétron 3d do cátion,  $V_t$ , será dado por:

$$V_{t} = \frac{4Ze^{2}}{R} + eTxyz + eD_{t}\left(x^{4} + y^{4} + z^{4} - \frac{3}{5}r^{4}\right)$$
A.8

Em que:

$$T = \frac{10\sqrt{3}Ze}{3R^4}$$
 A.9

$$D_t = -\frac{4}{9}D$$
A.10

O sinal do segundo termo na equação A.8 varia com a inversão nas coordenadas do elétron;  $x \rightarrow -x$ ,  $y \rightarrow -y$ ,  $z \rightarrow -z$ , isto é, o termo tem paridade ímpar e a integral da equação

A.3 se torna nula. Sendo o terceiro termo da equação A.8 e o segundo termo da equação A.2 do mesmo formato, pode-se dizer que valores similares aos obtidos nas equações A.4 e A.5 podem ser alcançados para os elétrons *3d*. Entretanto, como mostrado na equação A.10, um orbital  $t_2$  tem energia maior do que um orbital *e*. Além disso a abertura entre eles é menor do que numa coordenação octaédrica; isto é devido aos orbitais  $t_2$  apontarem para os ânions e a um menor número de ligantes quando comparados ao caso octaédrico.

Na maioria dos cristais, cada íon metálico é cercado por quatro ou seis ligantes, em que o efeito eletrostático dos ligantes no cátion central pode ser aproximado pelas equações A.2 ou A.8, considerando-se que todos os ligantes estão numa simetria geométrica -  $O_h$  ou  $T_d$ , octaédrica ou tetraédrica – e a uma mesma distância do cátion central. Se o campo cristalino possuir uma simetria ligeiramente menor que  $O_h$  ou  $T_d$ , a separação dos níveis de energia será obtida aplicando-se o método de perturbação às equações A.2 ou A.8. Neste caso teremos uma maior separação dos níveis.

Pode-se utilizar ainda a teoria de grupo [76] baseada na simetria do arranjo geométrico do íon central com relação aos ligantes, pois o campo cristalino possui certa simetria e é invariante sob transformação de coordenadas. Essas transformações são operações de simetria elementar que pertencem a um grupo pontual associado com a simetria. Todos os termos além do campo cristalino para elétrons no Hamiltoniano também não variam em forma via simetria elementar. Além disso, as funções de onda podem ser usadas na base de uma matriz representativa para operações de simetria, os autovalores (energias) do hamiltoniano podem ser caracterizados por uma representação irredutível. Particularmente, quando o hamiltoniano inclui as interações inter - elétron e spin - órbita num sistema multieletrônico, a teoria de grupo é útil para obter a abertura dos níveis de energia e as funções de onda e prever ainda as regras de seleção para as transições entre os níveis. As funções de onda para os orbitais  $t_2$  e *e* formam a base para as representações irredutíveis  $T_{2g}$  e  $E_g$ , respectivamente no grupo  $O_h$ .

A Figura A-2 mostra a abertura dos níveis de energia sob a influência do campo cristalino.



 $O_h \qquad D_{4h}$ 

Figura A-2 Abertura do nível 3d causada pelo campo cristalino

# A.1. Os casos com mais de um elétron d

### A.1.1. Interação de campo forte

Quando existe mais de um elétron d, ocorre a interação eletrostática entre os mesmos por meio de um potencial  $\sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ , sendo  $r_{ij}$  a distância entre dois elétrons. [77] Se a contribuição do campo cristalino for grande o suficiente para que a interação eletrostática possa ser desprezada, as energias para os estados na configuração  $d^N$  são determinadas pelo número de elétrons que ocupam os orbitais  $t_2$  e e. Isto é, (N+1) níveis de energia das configurações  $e^N, t_2 e^{N-1}, ..., t_2^N$  são obtidos com a energia para o  $t_2^n e^{N-n}$  dada por:

$$E(n, N-n) = (-4n + 6(N-n))Dq$$
 A.11

A diferença de energia entre dois níveis vizinhos é 10Dq.

Quando a interação eletrostática é considerada como uma pequena perturbação, os níveis de mais baixa simetria derivam dessa configuração. Esses níveis são derivados dos conceitos de teoria de grupo e do princípio de Pauli. Neste caso, somente um elétron pode ocupar um orbital eletrônico, inclusive o estado *spin*. Por exemplo, para o caso  $d^2$ , teremos:

$$t_{2}^{2} \rightarrow {}^{3}T_{1}, {}^{1}A_{1}, {}^{1}E, {}^{1}T_{2}$$
  
$$t_{2}e \rightarrow {}^{3}T_{1}, {}^{3}T_{2}, {}^{1}T_{1}, {}^{1}T_{2}$$
  
$$e^{2} \rightarrow {}^{3}A_{2}, {}^{1}A_{1}, {}^{1}E$$

Aqui, cada nível de  ${}^{2S+1}\Gamma$ , que é  $2S+1(\Gamma)$  degenerado, é chamado de multipleto. *S* é o momento de spin dos elétrons. ( $\Gamma$ ) representa a degenerescência na representação irredutível (na teoria de grupo utilizamos as letras E, T, G e H). Neste caso,  $\Gamma=1$  para A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>,  $\Gamma=2$  para E e  $\Gamma=1$  para T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub>. A energia de um multipleto é obtida pela soma dada pela equação A.11 e o valor esperado de  $\frac{e^2}{r_{12}}$ , por exemplo, para o multipleto  $t_2^2 {}^3T_1$  o valor

esperado será  $\langle t_2^{2\,3}T_1 | e^2/r_{12} | t_2^{2\,3}T_1 \rangle$ . Usualmente, cada multipleto é expresso na forma:  ${}^{2S+1}\Gamma(t_2^n e^{N-n})$ .

### A.1.2. Interação de campo intermediário

Quando a força do campo cristalino decresce, não podemos desprezar a interação entre os níveis com mesma representação irredutível, mas com configuração eletrônica diferente,

por exemplo,  $\langle t_2^{2} {}^{3}T_1 | e^2 / r_{12} | t_2 e^3 T_1 \rangle$ . Essa interação é chamada de interação de configuração. Os níveis de energia são derivados de autovalores na solução de uma equação secular ou um determinante.

### A.1.3. Interação de campo fraco

Quando a energia do campo cristalino é muito pequena se comparada com a interação de configuração, os números quânticos angulares de L e S determinam a energia. No caso em que Dq=0, um nível é expresso por  ${}^{2S+1}L$ , com degenerescência de (2S+1)(2L+1). Os símbolos, *S*, *P*, *D*, *F*, *G*, *H*, correspondem a L=0,1,2,3,4,5,... Para a configuração  $d^2$ , por exemplo, existem <sup>1</sup>S, <sup>1</sup>G, <sup>3</sup>P e <sup>3</sup>F níveis. Quando ocorre uma pequena perturbação de campo cristalino, esses níveis se desdobram e recebem a notação  ${}^{2S+1}\Gamma({}^{2S+1}L)$ . A Figura A-3 mostra a correlação entre os estados fundamentais com os multipletos e suas respectivas configurações eletrônicas para íons  $d^n$  numa simetria octaédrica. Note que  $\Delta = 10Dq$ .

Nos três casos descritos acima, os valores para  $\frac{e^2}{r_{12}}$  podem ser representados como uma combinação linear de um conjunto de parâmetros: A, B e C, introduzidos por Racah. Para propósitos espectroscópicos, os níveis de energia são funções de Dq, B e C, em que a diferença de energia entre os níveis é a quantidade significativa.



Figura A-3 Correlação dos estados fundamentais com os multipletos e suas respectivas configurações eletrônicas para íons d<sup>x</sup> em simetria octaédrica [77]

## A.2. Diagrama Tanabe-Sugano

Cada campo cristalino e interação de configuração eletrônica influência os níveis de energia dos íons de metais de transição 3d em aproximadamente  $10^4$  cm<sup>-1</sup>. Tanabe e Sugano calcularam os determinantes das interações de configuração descritas anteriormente numa simetria octaédrica, apresentando as soluções nos chamados *Diagramas de Tanabe-Sugano*. Os níveis de energia (E) são traçados em função da energia de campo cristalino (*Dq*), ambos em unidades de B. Para C/B =  $\gamma$ , valores entre 4,2 e 4,9 são obtidos a partir dos espectros experimentais dos íons livres. Ressaltando que podemos tratar a interação de configuração para *n* elétrons ocupando 10*d* orbitais da mesma maneira que (10-n) buracos, ou seja, o diagrama para  $d^n$  é o mesmo que para  $d^{10-n}$  para Dq = 0. Ocorre inversão de sinal nos valores de *Dq* para buracos, sendo assim, o diagrama para  $d^{10-n}$  numa simetria octaédrica pode ser utilizado para  $d^n$  numa simetria tetraédrica.


Figura A-4. Diagrama dos níveis de energia para a configuração  $d^n$ . [73] Exemplificamos também como seria o diagrama para a configuração  $d^l$ .

## A.3. Teoria de grupos e simetria molecular

Iremos fornecer neste apêndice algumas noções de teoria de grupos e simetria molecular, com a finalidade de compreender melhor as notações utilizadas na teoria de campo cristalino, no que diz respeito à denominação dos orbitais atômicos e moleculares.

Dizemos que uma molécula possui simetria quando: pode ser rotacionada num certo número de graus em torno em de um eixo ou se alguns de seus átomos constituintes podem ser refletidos por meio de um plano refletor sem variar a aparência e orientação da mesma. O eixo sobre o qual a molécula é girada e o plano refletor são *elementos de simetria* e as transformações envolvidas referem-se à *operações de simetria*. As definições desses termos são:

- *elementos de simetria*: pode ser uma linha, um ponto ou um plano para os quais uma ou mais operações de simetria podem ser executadas.

*-operações de simetria:* o movimento de uma molécula relativo a alguns elementos de simetria, tal que todo átomo na molécula antes da operação coincide com um átomo equivalente (ou ele mesmo) depois da operação.

Uma importante operação de simetria é a rotação de próprio eixo, ela recebe a notação  $C_n$  e significa rotação da molécula em  $2\pi/n$  radianos em torno de um eixo. Moléculas que possuem vários tipos de rotação de próprio eixo são ditas de *alta simetria*. O eixo com rotação  $C_n$  que possui o maior valor de *n* é chamado de eixo de rotação principal e usualmente é colocado no eixo *z*.

A operação de simetria associada ao elemento de simetria chamado de *plano refletor* consiste em refletir por meio desse plano uma parte da molécula. Existem três tipos diferentes de plano espelho que são denominados conforme a localização na molécula:

-  $\sigma_h$  é o plano normal ao eixo principal de rotação, o índice h significa "horizontal";

 $-\sigma_v$  é o plano contendo o eixo principal de rotação e o índice v significa "vertical";

 $-\sigma_d$  é o plano que corta o ângulo diedral feito entre o eixo de rotação principal e dois eixos adjacentes  $C_2$  perpendiculares ao eixo principal. Esse é um caso especial de  $\sigma_v$ , em que *d* deriva da expressão "plano refletor diedral".

Existe ainda a operação de simetria associada,  $S_n^m$ , que envolve rotação e reflexão.

Temos também o centro de simetria ou centro de inversão i, que envolve a inversão do ponto central da molécula, em que cada átomo possui um semelhante com coordenadas cartesianas idênticas (x, y, z), porém com sinal oposto.

Finalmente, a identidade E na qual a operação resultante não resulta em efeito nenhum. Podemos fazer uma correspondência com a matemática em que multiplicamos um número por 1. Na Tabela A-2 temos os cinco tipos principais de operações de simetria molecular.

Tipo de elemento de simetria	Operação a ser executada
$C_n^m$ , rotação de próprio eixo	Rotação em torno do eixo em $\frac{2\pi m}{n}$ radianos
$\sigma$ , plano refletor	Reflexão através do plano de simetria
i, inversão	Inversão através do centro de simetria
$S_n^m$ , rotação de eixo imprópria	Rotação em torno do eixo em $\frac{2\pi m}{n}$ radianos seguida por
	uma reflexão no plano refletor perpendicular ao eixo de
E, identidade	nenhuma

Tabela A-2 Operações de simetria molecular

Toda molécula pode ser descrita em termos de um conjunto dos elementos de simetria da Tabela A-2. Por meio de um número limitado desses conjuntos (32) é possível formar uma rede periódica infinita, e a combinação desses conjuntos é chamada de *grupo pontual de simetria*.

Por exemplo, no caso da molécula SiH<sub>4</sub>, o grupo pontual é o  $T_d$  e o conjunto completo de 24 elementos de simetria envolvidos neste grupo são: *E*,  $8C_3$ ,  $3C_2$ ,  $6S_4$  e  $6\sigma_d$ . A Tabela A-3 apresenta algumas das tabelas de caracteres utilizadas para cada grupo pontual de simetria (os mais relevantes). Essas tabelas foram construídas assumindo-se o eixo *z* como o principal de rotação. Note que os elementos de simetria envolvidos em cada grupo pontual molecular são dados no topo de cada tabela de caracteres; o numero total deles refere-se a ordem do grupo pontual. Por exemplo,  $T_d$  e  $O_h$  possuem 24 e 48 elementos de simetria respectivamente, já para o grupo pontual  $C_1$ , teremos somente 1 elemento de simetria possível, neste caso a identidade *E*.

Os símbolos alfa numéricos ( $A_1$ ,  $B_2$ , E, etc.) são as representações irredutíveis. Os números no corpo principal das tabelas são os caracteres  $\chi$  associados com os diferentes tipos de elementos de simetria indicados diretamente acima deles:

- *A e B* são não degenerados; as representações irredutíveis são tais que  $\chi(E)=1$ e $\chi(C_n)=1$  (simétrica) ou  $\chi(C_n)=-1$ (anti - simétrica) com relação ao eixo de rotação próprio principal  $(C_n)$ .

- para os degenerados temos:  

$$\begin{array}{l}
E(\chi(E)=2) & \text{deg enerescência}=2\\
T=F(\chi(E)=3) & \text{deg enerescência}=3\\
G(\chi(E)=4) & \text{deg enerescência}=4\\
H(\chi(E)=5) & \text{deg enerescência}=5\end{array}$$

A subscrição *1* indica simetria com relação ao eixo  $C_2$  perpendicular ao eixo principal de rotação. ( $\chi(C_2)=1$ ) Se não houver eixo  $C_2$ , então é simétrico ao plano de reflexão vertical ( $\chi(\sigma_v)=1$ ). Subscrição 2 indica  $\chi(C_2)=-1$  ou  $\chi(\sigma_v)=-1$ 

As letras x, y e z referem-se a translações nas direções x, y e z.

 $R_x$ ,  $R_y e R_z$  significam a rotação no eixo cartesiano indicado. Se estiverem entre parênteses (como no caso do grupo  $T_d$ ) teremos todas as 3 rotações e 3 translações.

	Tabe	ela A-	3 – Ta	belas	dos g	rupos	pontua	ais ma	ais rele	evante	es para	a teor	ia de o	campo	crista	alino	
C,	E	σ <sub>h</sub>	i Alar	- 17						D	E	25,	С,	2C'2	2σ,		
A'	1	1	- x; y; R,		- 					A	2a -	1	1	1	1	-	- x <sup>2</sup> +x <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A"	1	-1	z; R <sub>x</sub> ; R	xz;	yz					4	1 1	1	1	-1	-1	R,	a 17.52
C	-	C	(m)	- (m)						E	B <sub>1</sub> 1	-1	1	1	-1	1	x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>
C <sub>2v</sub>	E ,	C2	0 <sub>v</sub> (xz)	0,02)	-	-	2			E	32 1	-1	1	-1	1	z	xy
Δ	1	1	1	1	R	x"; y"; i	z~			1	E 2	0	-2	0	0	(x;y); (R <sub>x</sub> ;R <sub>y</sub> )	(xz;yz)
B.	1	-1	-1	-1	x R	x7	_			C	E	2C.	30	10			
B <sub>2</sub>	1	-1	-1	1	v: R	VZ					Sv 1	1	1	-		-	
				-	- x	72				A	1 1	1	-1	R		х у,2	1
D <sub>3h</sub>	E	2C3	3C <sub>2</sub>	σ <sub>h</sub>	28 <sub>3</sub>	3σ <sub>v</sub>					E 2	-1	0	(x;y); (I	(R.)	(x <sup>2</sup> -v <sup>2</sup> :xv):(xz:vz	5
A'1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2$	; z <sup>2</sup>	112					A 2 ()		4
A'2	1	1	-1	1	1	-1	Rz			C	<sub>4v</sub> E	2C4	C <sub>2</sub>	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	-	-
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x;y)	(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>	;xy)	4	1 1	1	1	1	1	z	x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> ; z <sup>2</sup>
A 1	1	1		-1	-1	-1				A	1 <sub>2</sub> 1	1	1	-1	-1	Rz	
A 2	2	1	-1	-1	-1	1	(R·R)	6			s <sub>1</sub> 1	-1	1	1	-1		x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup>
E	-	-1	0	<u> </u>	1	0	(1 Zin A)	(12,)	(2)		2 1	-1	1	-1	1	(mar): (P. P.)	xy
					180.0200			-	_			0		0	0	(x'); (v <sup>x</sup> ,v <sup>2</sup> )	(xz;yz)
D <sub>4h</sub>	E	2C4	C <sub>2</sub>	2C'2	2C"2	i	28 <sub>4</sub>	$\sigma_{h}$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$							
A <sub>1g</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> ;	z <sup>2</sup>				
A <sub>2g</sub>	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R <sub>z</sub>		-				
B <sub>1g</sub>	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		x²-y²					
D <sub>2g</sub>	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1		(P - P )	xy	_				
L <sub>g</sub>	1	1	-2	1	1	- 1	-1	-2	1	0	(Axe Ay)	(xz;yz	,				
A.	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	7						
B.	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	2						
B <sub>2</sub>	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1						
E <sub>n</sub>	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x;y)						
T		°C	20	65	6-					1			190				
<sup>1</sup> d	E	1	1	1	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	linear fu	ncuons q	uadratic	nunctions								
A.	1	1	1	1	1			x*+y	-+z-								
E	2	-1	2	0	0		C	2-2-2-1	2. 2. 2.								
T,	3	0	-1	1	-1	(R,; R,	.; R.)		14-77								
T <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1	(x; y	; z)	(xy;x	z;yz)	1							
O <sub>h</sub>	E	8C3	3C2	6C4	6C'2	i	85 <sub>6</sub>	3σ <sub>h</sub>	68 <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>	_						
A <sub>1g</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			$x^{2}+y^{2}+z^{2}$				
A <sub>2g</sub>	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1							
Eg	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0		(2z <sup>2</sup> -	x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> ; x <sup>2</sup>	-y <sup>2</sup> )			
T <sub>1g</sub>	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	(R <sub>x</sub> ;R <sub>y</sub> ; F	2)					
T <sub>2g</sub>	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1		(	xy,xz,yz)				
A <sub>lu</sub>	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1							
A <sub>2u</sub>	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1							
Eu	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0							
T <sub>1u</sub>	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	(x;y;z)						
T <sub>2u</sub>	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1							



Figura A-5 Fluxograma para determinar o grupo pontual de simetria de uma molécula [76]

Para determinar o grupo pontual de simetria de uma dada molécula podemos utilizar o fluxograma da Figura A.5:

Os grupos pontuais ditos "especiais" são:

- $D_{\infty h}$ : moléculas lineares com um centro de simetria;
- $C_{_{\infty\nu}}$ : moléculas lineares sem centro de simetria;
- $T_d$ : moléculas com a mesma simetria de um tetraedro;
- $O_h$ : moléculas com a mesma simetria de um octaedro;
- $I_h$ : moléculas com a mesma simetria de um icosaedro;

O símbolo  $\infty$  em  $D_{\infty h}$  e  $C_{\infty v}$  indica a simetria infinita no eixo molecular destas espécies, portanto possuem eixo de rotação infinito( $C_{\infty}$ )

#### Aplicação da teoria de grupos na simetria dos orbitais d

Sabe-se que os 5 orbitais de um íon metal de transição não são degenerados quando o íon está numa simetria octaédrica. Neste caso, os orbitais *d* abrem-se em 2 subconjuntos degenerados  $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$  e  $e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ , sendo  $t_{2g}$  e  $e_g$  os símbolos da tabela de caracteres octaedral  $O_h$  (Tabela A-).

Portanto, a simetria dos orbitais d pode ser localizada na tabela de caracteres a partir das combinações binárias do lado direito da Tabela A-3. Na Tabela A-4, temos a relação entre os tipos de orbitais e o indicador na tabela de caracteres.

	Tabela A-4 Simetria dos orbitais
Tipo do orbital	Indicador na tabela de caracteres
S	Corresponde automaticamente a representação irredutível simétrica total
$p_x, p_y, p_z$	Translação nas direções x, y e z, respectivamente
$d_{z^2}$	Produto binário $z^2$ (também escrito como $2z^2 - x^2 - y^2$ )
$d_{x^2-y^2}$	Produto binário $x^2 - y^2$
$d_{_{xy}}$	Produto binário xy
$d_{_{xz}}$	Produto binário xz
$d_{yz}$	Produto binário yz

### A.4. Teoria do orbital molecular

Para avançar no entendimento das propriedades dos compostos com metais de transição iremos adicionar explicações para o desdobramento dos orbitais *3d* levando-se em consideração a habilidade e sobreposição dos orbitais do ligante e do cátion. Para isso é necessário introduzir alguns conceitos da teoria do orbital molecular. [77, 172]

#### A.4.1. Ligação $\sigma$ metal-ligante numa simetria octaédrica

Considere que o orbital 4s sobrepõe todos os seis orbitais doadores do ligante formando um par de orbitais moleculares ligantes e antiligantes, estes serão chamados  $a_{1g}$ . O orbital 4p do metal irá sobrepor pares particulares dos orbitais do ligante, formando um conjunto de orbitais triplamente degenerados, com um conjunto antiligante correspondente, chamado de  $t_{1u}$ . Dos orbitais 3d, o conjunto  $e_g$  irá interagir com seis e quatro orbitais do ligante, respectivamente, formando o conjunto dos orbitais moleculares  $e_g$ . A Figura ilustra as interações possíveis. O restante dos orbitais 3d, que apontam entre os ligantes, não podem sobrepor num modo  $\sigma$ , portanto, estão não-ligados numa simetria octaédrica.



Figura A-5 Combinações das ligações entre os orbitais do ligante e do metal.

Na Figura tem-se o diagrama dos orbitais moleculares para um octaédrico complexo no qual os ligantes e os metais interagem somente via ligação  $\sigma$ . Aqui se percebe a conexão entre a aproximação do orbital molecular e a teoria de campo cristalino. O conjunto de orbitais formado pelo orbital não ligado  $t_{2g}$  e o antiligante  $e_g^*$  corresponde aos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$ na quebra de degenerescência do campo cristalino para uma simetria octaédrica, sendo a energia de separação entre os níveis diretamente comparável.



Figura A-6 Diagrama dos níveis de energia para uma simetria octaédrica, mostrando somente as ligações  $\sigma$ .

## A.4.2. Efeito da ligação $\pi$ em complexos octaédricos

Podemos assumir que cada interação local metal-ligante irá incluir uma contribuição  $\pi$ . Dependendo da natureza do ligante este pode agir como doador  $\pi$  ou receptor  $\pi$ . Os orbitais  $\pi$  desses ligantes são geralmente derivados de orbitais p, embora o envolvimento de orbitais d com doadores *S e P* também seja possível. Num sistema octaédrico, existem dois orbitais p associados com cada ligante. Se o ligante está no eixo z, então os orbitais capazes de promover uma ligação  $\pi$  são  $p_x e p_y$ . Se o ligante estiver no eixo x, os orbitais serão  $p_z e p_y$ . (Figura A-7).



Figura A-7 Orbitais  $p\pi$ , mostrando somente um par no eixo *z* e outro no eixo *x*: todos os ligantes possuem estes orbitais. Os seis ligantes são capazes de fornecer até 18 orbitais para o potencial numa simetria octaédrica: seis orbitais  $\sigma$  e doze orbitais  $p\pi$ . Desses orbitais, somente os  $\sigma$  e seis  $p\pi$  são significativos na interação com os orbitais *d* do metal.

Analisando as formas dos orbitais d e as ligações  $\pi$  –orbitais p percebe-se que somente um conjunto de orbitais p é importante em termos de interações  $\pi$  com os orbitais 3d dos metais. O tipo de interação ligante e antiligante é apresentado na Figura , na qual observa-se três conjuntos de interações envolvendo os orbitais  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xy}$ .



(a) Combinação ligante (b) Combinação antiligante

Figura A-8 Interações  $\pi$  (a) ligante e (b) antiligante entre os orbitais  $3d_{xy}$  e  $p_x$ ,  $p_y$ 

Podemos agora construir o diagrama dos níveis de energia incluindo as potenciais ligações  $\pi$  provenientes dos ligantes. Levam-se em consideração nesse diagrama os orbitais  $\pi$ ligantes preenchidos e vazios bem como as contribuições do grupo de orbitais ligantes  $p(\pi)$ . Na Figura A-9 tem-se o diagrama dos níveis de energia moleculares para uma simetria octaédrica. Note que a abertura do campo cristalino 10Dq é a diferença de energia entre os antiligantes  $t_{2g}(\pi^*)e \ e_g(\sigma^*)$ . O efeito da ligação  $\pi$  é diminuir 10Dq quando comparado com a situação com somente ligações  $\sigma$ . Isso ocorre devido às ligações  $\pi$  aumentarem a energia do nível  $t_{2g}^*$ .



Figura A-9 Diagrama dos níveis de energia dos orbitais moleculares para simetria octaédrica.[172]

### A.4.3. Espectro eletrônico

Em geral, a excitação de uma molécula do estado fundamental para um estado eletrônico excitado gera bandas de absorção nas regiões do infravermelho (IR), visível (VIS) ou ultravioleta (UV). Em compostos com metais de transição as bandas no IR e VIS são geralmente fracas e associadas com transições localizadas no metal, isto é, transições do tipo d-d (aproximadamente 100 a 1000 vezes mais fracas do que em outros compostos). Por outro lado, as transições no UV são intensas e são associadas com transições eletrônicas entre átomos, isto é, metal – ligantes (metal para ligante ou ligante para metal) ou entre ligantes (transições  $n \rightarrow \pi^* ou \pi^* \rightarrow \pi^*$ ). Essas transições são chamadas bandas de transferência de carga.

Formalmente as transições *d-d* são proibidas, embora não totalmente. Existem duas regras de seleção que governam esse tipo de transição. A primeira delas, a regra de Laporte,

relaciona a simetria do orbital envolvido na transição eletrônica, bem como o tipo de composto. Para uma transição eletrônica ocorrer, o elétron deve se mover de um orbital que apresenta um centro de simetria para um que não possua, ou vice-versa. Numa simetria octaédrica, onde ocorre o centro de simetria, os orbitais possuem centro de simetria (por isso possuem o índice g), logo as transições são proibidas. Entretanto, uma simetria tetraédrica não possui um centro de simetria, logo, essa regra de seleção não se aplica e as transições d-d são permitidas.

A segunda regra é a de seleção de spin onde a transição pode ocorrer se a orientação do spin for conservada.

Entretanto, as moléculas sob investigação normalmente não são totalmente rígidas e, portanto, a simetria octaédrica ideal é destruída. Logo, a regra de seleção de Laporte não se aplica adequadamente. Podemos enfatizar alguns pontos sobre as transições dos metais de transição na configuração *3d*:

- o espectro da maioria dos íons em complexos octaédricos com a configuração  $3d^{1}$ ,  $3d^{4}$ ,  $3d^{6}$  e  $3d^{9}$  são caracterizados por uma única banda de absorção. Enquanto que para os outros complexos com configurações  $3d^{2}$ ,  $3d^{3}$ ,  $3d^{7}$  e  $3d^{8}$  são esperadas três bandas de absorção principais.

- o espectro para a configuração  $3d^5$  é mais fraco, porém contém um grande número de bandas de absorção.

- íons metálicos na configuração  $3d^0 e 3d^{10}$  não geram transições do tipo *d-d*. As absorções são do tipo transferência de carga.

### A.4.4. Transições do tipo transferência de carga

Temos três tipos de transição [77]:

*Transições intraligantes*: são associadas com transições  $n \to \pi^* ou \ \pi^* \to \pi^*$  entre os ligantes em torno do metal. Estas normalmente geram absorções no UV.

*Transferência de carga ligante para metal:* transição em que um ligante transfere um elétron para um orbital do metal. Essas transições são permitidas em termos da regra de Laporte e, conseqüentemente, originam bandas extremamente intensas. Ocorrem geralmente em sólidos mais "iônicos".

*Transferência de carga metal para ligante:* um elétron é transferido do metal para um ligante. Esse tipo de transição ocorre em compostos que contenham ligantes receptores  $\pi$ , como por exemplo, CO e CN<sup>-</sup>.

# A.5. A influência do campo cristalino sobre íons terras-raras

### A.5.1. Configuração eletrônica dos íons terras-raras

A configuração eletrônica dos íons terras-raras trivalentes no estado fundamental é apresentada na Tabela A-5. [73, 75] Os lantanídeos do  $Ce^{3+}$  ao  $Lu^{3+}$  possuem de 1 a 14 elétrons na camada interna, que é equivalente a configuração eletrônica do Xe. Os íons do  $Ce^{3+}$  ao Yb<sup>3+</sup>, que possuem os orbitais *4f* parcialmente preenchidos, apresentam níveis de energia característicos de cada íon e mostram uma variedade de propriedades luminescentes na região visível do espectro.

O número quântico azimutal (l) dos orbitais 4f é 3, com 7 orbitais (2l+1). No estado fundamental os elétrons são distribuídos de tal forma a fornecer o máximo momento angular de spin (S). Em seguida, a combinação do momento angular de spin (S) com o momento angular orbital total (L) fornece o momento angular total (J), tal que:

J = L - S, quando o número de elétrons 4*f* é menor que 7;

J = L + S, quando o número de elétrons 4*f* é maior que 7;

Aqui, os estados eletrônicos são indicados pela notação  ${}^{2S+1}L_j$ , onde *L* é representado por *S*, *P*, *D*, *F*, *G*, *H*, para *L*=0,1,2,3,4,5,....(como já mencionado anteriormente). Mais precisamente, um estado eletrônico é expresso como um estado intermediário acoplado, que pode ser descrito como a mistura de vários estados  ${}^{2S+1}L_j$  com a interação spin – órbita.

Numero Atômico	Íons	Elemento Correspondente		elétrons 4f						(	Configuração fundamental	estado fundamental <sup>2S+1</sup> LJ
21	Sc3-	Ar									$4f^0$	$^{1}S_{0}$
39	Y <sup>3+</sup>	Kr									4f1	2Fero
57	La <sup>3+</sup>		Ť								462	311.
58	Ce3+	Xe	1	1							41-	<sup>5</sup> H <sub>4</sub>
59	Pr <sup>3-</sup>	Xe		1	*						4f <sup>5</sup>	<sup>+1</sup> 9/2
60	Nd <sup>3+</sup>	Xe	1			^					4f <sup>4</sup>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>
61	Pm <sup>3+</sup>	Xe	T	T	T	T					$4f^{3}$	<sup>6</sup> H5/2
62	Sm <sup>3+</sup>	Xe	T	T	T	Т	T				4f <sup>6</sup>	$^{7}F_{0}$
63	Eu <sup>3+</sup>	Xe	T	T	Ť	T	T	T			4f <sup>7</sup>	<sup>8</sup> S7/2
64	Gd <sup>3+</sup>	Xe	Ť	Ť	Î	Ť	Ť	Ť	Ť		4f <sup>8</sup>	7 <sub>F6</sub>
65	Tb <sup>3+</sup>	Xe	T.	- T	Ť	Ť	Ť	Ť	Ť		4f <sup>9</sup>	6H15/2
66	Dy <sup>3+</sup>	Xe	Ť.	, ↑↓	Ť	Ť	Ť	Ť	Ť		4610	51.
67	Ho3+	Xe	Ϋ́,	, †↓	↑↓	Ŷ	Ť	Ŷ	Ŷ		41	41
68	Er <sup>3+</sup>	Xe	1.	. î↓	↑↓	î↓	Ť	Ť	Ť	1	4111	115/2
69	Tm <sup>3+</sup>	Xe	Ť.	, ↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	Ŷ	Ŷ		$4f^{12}$	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>
70	Yb <sup>3+</sup>	Xe	1,	, ↑↓	↑↓	î↓	↑↓	↑↓	Ŷ		4f <sup>13</sup>	$^{2}F_{7/2}$
71	Lu <sup>3+</sup>	Xe	<b>↑</b> .	, ↑↓	$\uparrow \downarrow$	↑↓	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$		4f <sup>14</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>

Tabela A-5 Configurações eletrônicas dos íons terras-raras trivalentes no estado fundamental.

## A.5.2. Os níveis de energia

Os níveis de energia dos íons terras - raras são característicos de cada íon[73, 173]. Estes níveis não são muito influenciados por campos elétricos externos devido à camada dos elétrons 4f ser blindada pelos elétrons  $5s \ e \ 5p$ . Estes níveis foram investigados por Diecke e colaboradores e foram determinados experimentalmente considerando-se os espectros ópticos dos íons individuais incorporados no cristais de LaCl<sub>3</sub>. Os resultados estão ilustrados na Figura A-10 e são conhecidos como diagramas de Diecke.

Cada nível designado pelo número *J* é subdividido em sub-níveis por efeito Stark devido ao campo cristalino. O número de sub-níveis é, no máximo, (2J+1) ou (2J+1/2) dependendo do campo cristalino ao redor do íon.



Figura A-10. Diagrama dos níveis de energia para os íons terras-raras trivalentes [73].

A Figura A-11 mostra que além dos níveis discretos *4f* existem outros níveis presentes. Estes são apresentados esquematicamente como bandas largas e os níveis de energia presentes nestas bandas dependem fortemente do campo cristalino.

Estas bandas podem ser divididas em 2 grupos: no primeiro, um elétron 4f é elevado ao nível superior 5d:  $4f \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$  sendo este nível fortemente influenciado pelo campo cristalino. No segundo grupo, um elétron dos ligantes ao redor é promovido para o orbital 4fdo íon central (estado de transferência de carga). Obviamente a posição dessa banda de energia irá depender da natureza dos íons ao redor.

O que determina se a banda com energia menor é devido a um estado  $4f^{n-1}5d^1$  ou transferência de carga está ligado à estabilidade da camada eletrônica (completamente cheia ou meio cheia). Por exemplo, se fizermos uma comparação entre os íons trivalente presentes na Figura A-11 teremos: os estados excitados do  $Gd^{3+}$  ( $4f^7$ , camada 4f meio cheia) permanecem em níveis mais altos de energia, já no caso do  $Tb^{3+}$  ( $4f^8$ , camada meio cheia mais um elétron) a camada 4f pode prontamente liberar um elétron e a transição  $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ acontecer em regime de baixa energia, enquanto que, no caso do  $Eu^{3+}$  ( $4f^6$ , camada meio cheia menos um elétron), ele recebe um elétron e então o estado de transferência de carga tem baixa energia.



Figura A-11. Diagrama dos níveis de energia de alguns íons terras-raras em materiais óxidos. As linhas horizontais indicam os níveis 4*f*. As linhas pontilhadas mostram os níveis que não são bem conhecidos na literatura. As bandas largas indicam transferência de carga (Eu<sup>3+</sup>) ou os estados 4*f*<sup>n-1</sup>5*d*<sup>1</sup> (Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>, Tb<sup>3+</sup>).
 Para o Gd<sup>3+</sup> esses estados não estão apresentados devido à alta energia. Os níveis com o símbolo ♥ são níveis para os quais a luminescência é observada[174]

## A.5.3. Diferença de energia 4f-5d dos terras-raras em materiais.

Como já mencionado anteriormente, as energias dos estados 5*d* dependem fortemente do campo cristalino ao redor. Essa influência é 50 vezes maior do que para os estados 4*f*. Devido à abertura de campo cristalino dos estados 5*d* e ao deslocamento (deslocamento centróide) da energia média da configuração 5*d*, o nível mais baixo dessa configuração diminui em energia, como ilustrado na Figura para o íon Ce<sup>3+</sup> no cristal LiLuF<sub>4</sub>. [73, 175] Esse decréscimo é conhecido como deslocamento para o vermelho ou DRPEessão,  $D(n,Q,A) \approx D(Q,A)$ em que *n*, *Q* e *A* são o número de elétrons 4*f*<sup>n</sup> no estado fundamental, a carga do íon terra-rara e o nome do composto, respectivamente. O deslocamento para o vermelho independe em primeira aproximação de *n*. Isso implica que a abertura do campo cristalino e o deslocamento do centro dos níveis 5*d* dependem do tipo de composto e são as mesmas para cada íon terra-rara.



Figura A-12 Interação do campo cristalino com os estados degenerados do íon livre do Ce<sup>3+</sup> no cristal LiLuF<sub>4</sub>. A combinação do deslocamento do centro com a abertura do campo cristalino diminui a energia do menor estado 5*d* com uma energia total *D*. Do lado direito é apresentado o deslocamento Stokes das emissões 5*d*-4*f*.

Neste caso, podemos escrever a equação:

$$E_{fd}(n,3+,A) = E_{fd}(n,3+,livre) - D(3+,A)$$
A.12

Em que  $E_{fd}(n,3+,livre)$  é a energia para a primeira transição  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$  no íon trivalente livre (3+).



Figura A-13 Deslocamento para o vermelho D(3+,A) para os íons terras-raras em diferentes compostos. O parâmetro ao longo do eixo horizontal depende do tipo de composto.[175]

Os valores do deslocamento para o vermelho são conhecidos para centenas de compostos. [175] A Figura A-13 resume esses resultados. Pode-se observar um aumento nos calcogenetos na seqüência O, S, Se e Te. Isso está diretamente relacionado com as propriedades dos ânions que influenciam o deslocamento do centro. A origem deste deslocamento está relacionada com a covalência e a polarizabilidade dos ânions no composto. [175-177] A abertura do campo cristalino é associada com a forma e o tamanho do ânion no poliedro de coordenação. [177, 178] Os ânions presentes em compostos óxidos e fluoretos são os que fornecem o maior valor de abertura de campo cristalino e essa é a principal razão pela ampla faixa de valores de deslocamentos para o vermelho apresentados.

A partir desses resultados, pode-se prever as transições 4f-5d para os 13 terras-raras trivalentes em uma grande variedade de compostos utilizando-se a equação A-12. Essa equação também pode ser aplicada para as emissões 5d-4f, pois o deslocamento Stokes entre a absorção e a emissão é, em primeira aproximação, independente do íon terra-rara.

# **B.** Noções de defeitos em vidros

Num meio desordenado a noção de defeito de rede dito extenso – por exemplo, uma deslocação não tem sentido num vidro[25]. Só pode ser mantido o conceito de um defeito pontual para o qual a consideração de ordem em curta distância é suficiente. Tomando como exemplo a rede da sílica vítrea ou um vidro mais complexo resultando da modificação deste último através de introdução de cátions alcalinos, podemos distinguir várias possibilidades *a priori*:

 - ausência de alguns átomos para posições normalmente previstas, isso significa alguns buracos; pouco provável no caso de um Si, eles são comuns para os oxigênios ligados e, especialmente para os não – ligados (NBO), os quais possuem uma ligação mais fraca;

-dos átomos adicionais para posições diferente dos normalmente esperados, os chamados *intersticiais* - considerando a estrutura "aberta" da rede, esta categoria é mais delicada para definir com rigor. Isto é, os NBO acompanhados de cátions alcalinos poderiam ser considerados intersticiais numa rede de pura sílica, o oxigênios estranhos para a rede são considerados *intersticiais*;

-dos átomos de natureza diferente para os normalmente presentes na rede ou *substitucionais*. Este caso é freqüente para a sílica, das impurezas  $Ge^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $P^{5+}$ , que ocupam os locais dos íons Si<sup>4+</sup> na rede. No caso dos vidros mais complexos com mais íons formadores, esta noção perde o sentido devido às impurezas estarem presentes em pouca quantidade. As imperfeições podem se combinar aprisionando os elétrons ou buracos (cargas positivas) assegurando a neutralidade eletrostática da rede.

A Figura B-1 mostra alguns exemplos tomando como ponto de partida a rede ideal da sílica. Stevels e Kats [179] propuseram uma nomenclatura detalhada para os defeitos em vidros óxidos.



Figura B-1 Exemplos de defeitos pontuais nos vidros. 1- Rede de referência; 2- Oxigênio não ligado; 3- Lacuna de oxigênio; 4- Impureza substitucional;

Os elétrons podem ser deslocados de seus orbitais normais para interagir com os defeitos de rede, assim como com as impurezas que agem como armadilhas ou centros de recombinação. Esses efeitos geram bandas de absorção na região do UV ou visível ou centro de cor e por outro lado podem induzir fenômenos paramagnéticos devido a elétrons desemparelhados.

No caso dos vidros óxidos, os defeitos mais comuns são os NBO na vizinhança de cátions alcalinos que geram uma lacuna de oxigênio ou das impurezas substitucionais na rede.

Tais locais que são modificados através de irradiação estão indicados na Figura B-2. O oxigênio é susceptível a perda de um elétron que corresponde a captura de um buraco. Essa ionização é mais provável no caso de um NBO. (Figura B-2 (a)).



Figura B-2 Modificação de um defeito de rede por irradiação.

Uma lacuna de oxigênio na rede constitui um espaço susceptível para aprisionar um elétron proveniente de outro lugar por ionização. Essa situação forma um centro paramagnético chamado de centro  $E_1^{'}$ , este foi observado pela primeira vez por Weeks [180] na sílica irradiada por nêutrons. O espectro de ressonância característico desse centro apresenta um g=2,009 (sendo esta linha larga  $\Delta H = 40G$ ) e outro g=2,0013 (com uma linha fina  $\Delta H = 1,78G$ ). Este centro também está associado com uma banda de absorção em 212nm. A presença de grupos OH na sílica inibe a formação desses centros devido à formação de unidades Si-OH, impedindo o aprisionamento de elétrons.

De uma maneira geral, um elétron aprisionado por uma lacuna de oxigênio que esta ligada a um cátion  $B^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  é um centro paramagnético muito comum em vidros.

Os efeitos de outros substitucionais podem ser mais complexos. Considere um sítio constituído por um átomo de Ge que substitui um átomo de si na rede (Figura B-2 (b)). Esses dois íons são eletrostaticamente equivalentes, ou seja, possuem a mesma carga (4+). Entretanto, a ligação Ge-O é mais fraca que a Si-O proporcionando uma lacuna de oxigênio na vizinhança do átomo Ge; se essa lacuna aprisionar um elétron teremos uma banda no UV em 296 - 260nm.

No caso de uma impureza substitucional com carga diferente do Si, por exemplo, Al<sup>3+</sup>, uma compensação local é necessária, normalmente fornecida pela presença de um íon alcalino (geralmente Li+, ou Na+). Nesta situação, a irradiação conduz a captura de um buraco na vizinhança do Al. Sendo este buraco caracterizado por um g=1,96, ele absorve no visível (próximo de 550nm). Esse mesmo defeito é encontrado no quartzo natural o qual apresenta duas bandas de absorção em 460 e 620nm, conhecido por quartzo fumé.