



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Pós-Graduação em Física

Guilherme Tavares Tel

Efeito do tratamento térmico em altas pressões nas propriedades luminescentes de vidros e cerâmicas de Silicato de Cálcio e Sódio dopados com terras raras.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Coorientador: Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz

Maringá, 28 de fevereiro de 2025



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Pós-Graduação em Física

Guilherme Tavares Tel

Efeito do tratamento térmico em altas pressões nas propriedades luminescentes de vidros e cerâmicas de Silicato de Cálcio e Sódio dopados com terras raras.

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Coorientador: Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz

Maringá, 28 de fevereiro de 2025

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

T267e

Tel, Guilherme Tavares

Efeito do tratamento térmico em altas pressões nas propriedades luminescentes de vidros e cerâmicas de silicato de cálcio e sódio dopados com terras raras / Guilherme Tavares Tel. -- Maringá, PR, 2023.

93 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto.

Coorientador: Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2023.

1. Vidros - Tratamentos térmicos - Alta pressão. 2. Terras raras. 3. Luminescência. I. Medina Neto, Antonio, orient. II. Muniz, Robson Ferrari, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 23.ed. 535.35

Marinalva Aparecida Spolon Almeida - 9/1094

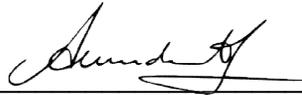
GUILHERME TAVARES TEL

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO EM ALTAS PRESSÕES NAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE VIDROS E CERÂMICAS DE SILICATO DE CÁLCIO E SÓDIO DOPADOS COM TERRAS RARAS

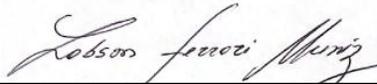
Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 31 de agosto de 2023.

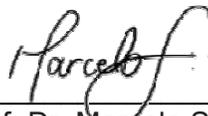
BANCA EXAMINADORA



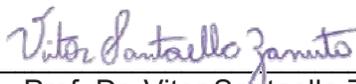
Prof. Dr. Antonio Medina Neto
Universidade Estadual de Maringá – UEM



Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz
Universidade Estadual de Maringá – UEM/Goioerê



Prof. Dr. Marcelo Sandrini
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Pato Branco



Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Introdução	1
1 Considerações gerais	4
1.1 Vidros	4
1.1.1 Vidros SCS	7
1.2 Vitrocerâmicas	8
1.2.1 Cristalização	9
1.2.2 Estruturas cristalinas	11
1.3 Íons terras raras	15
1.3.1 Európio	17
1.3.2 Itérbio	18
1.3.3 Neodímio	19
1.4 Teoria do campo cristalino	20
1.5 Processos de transferência de energia	23
1.5.1 Transferência de energia entre íons	25
1.5.2 Conversão ascendente de energia	26
1.5.3 Conversão descendente de energia	27
1.6 Pressão em vidros	28
2 Síntese e tratamento das amostras	30
2.1 Preparação das amostras	30
2.2 Tratamentos das amostras	32
2.2.1 Alta pressão	32
3 Técnicas de caracterização	34
3.1 Análise térmica diferencial	34

3.2	Difração de raios X	35
3.3	Espectroscopia Raman	37
3.4	Absorção óptica	39
3.5	Luminescência e Tempo de vida	40
4	Resultados e discussão	43
4.1	Caracterização térmica e estrutural	43
4.1.1	Análise térmica diferencial	43
4.1.2	Difração de raios X	45
4.1.3	Espectroscopia Raman	52
4.2	Caracterização espectroscópica	58
4.2.1	Absorção óptica	58
4.2.2	Luminescência	60
4.2.3	Tempo de vida	73
	Conclusões	77
	Referências Bibliográficas	79

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer os membros do DFI e do PFI, principalmente o meu orientador Prof. Dr. Antonio Medina Neto e meu coorientador Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz pelo conhecimento e ajuda, também destaco um agradecimento à professora Dr^a. Francielle Sato e ao professor Dr. Vitor Santaella Zanuto pelas oportunidades e ensinamentos. Agradeço também a Mônica pelo auxílio e disposição.

Agradeço minha namorada Milena pela paciência, amor e incentivo nessa etapa da minha vida. Assim como agradeço minha família pelos mesmos motivos.

Gostaria de agradecer os amigos Ariane, Farinha, Milena, Marcos, Ghizone, Vinícius, Iasmim, Henrique e Luiz pelas fofocas. E Eduardo, Addie e Mateus pelas noites de jogos. E claro meu amigo Henrique que me atura desde a graduação.

Agradeço meus colegas de laboratório que me ajudaram em diversos momentos e sem os quais não seria possível a realização do presente trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Financiadora de Estudos e Projetos (Finep) pelo apoio financeiro. À Universidade Estadual de Maringá (UEM) e o Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP). Além do Prof. Dr. Silvio Buchner da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela disponibilidade e demais alunos dos grupos de pesquisa que contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço também os os membros da banca examinadora, pela disponibilidade e pelas contribuições acerca deste trabalho.

Não poderia faltar um agradecimento para o meu cachorro Spike, que me acompanha nas noites de estudo.

Resumo

O presente trabalho visou estudar as alterações nas propriedades luminescentes de vidros e cerâmicas de silicato de cálcio e sódio (SCS) dopados com terras raras, quando submetidas a tratamentos térmicos sob pressão ambiente e sob uma pressão de $7,7\text{GPa}$. Foram preparadas amostras da matriz SCS sem dopante, dopada com európio, itérbio, neodímio e co-dopada com itérbio e neodímio. As amostras foram submetidas à tratamentos em 550°C e 665°C por uma hora, tanto nos procedimentos sob pressão ambiente, quanto sob alta pressão. Análises de DRX tornaram possível identificar a presença de uma fase romboédrica $R\bar{3}m$, solução sólida de $\text{Na}_{4+2x}\text{Ca}_{4-x}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ com $x \geq 0,5$, cujos parâmetros de rede se contraíram durante o tratamento sob pressão. Os dados obtidos por espectroscopia Raman revelam informações sobre as ligações presentes nas amostras, como as ligações Si-O-Si e as ligações formadas nos tetraedros de silício e oxigênio não ligados (NBO). Alterações observadas nas intensidades dos espectros Raman corroboram com as informações obtidas por DRX. O espectro de absorção óptica foi obtido a fim de identificar os níveis de energia dos dopantes, pela superposição observada entre o nível $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} e do nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} , pode-se concluir que um sistema co-dopado com esses é um excelente candidato a apresentar alta eficiência de transferência de energia. Os espectros de luminescência observados revelam os efeitos dos tratamentos nos campos cristalinos das matrizes, sendo possível notar alterações na simetria das amostras devido à alterações nas bandas de emissão dos dopantes. Uma análise do tempo de vida do neodímio revela que o tempo de vida desse diminui quando o itérbio está presente na matriz, indicando que há transferência de energia do neodímio para o itérbio. Por fim, ao calcular a eficiência de transferência de energia, observa-se que a eficiência aumenta quando a amostra passa por tratamento térmico e aumenta ainda mais quando submetida a tratamento térmico sob pressão.

Palavras chave: Vidro, Altas pressões, Terras raras, Luminescência

Abstract

The present work sought to study changes in the luminescent properties of glasses and ceramics of sodium and calcium silicate (SCS) doped with rare earth elements, when submitted to heat treatments under room pressure and under 7,7GPa of pressure. Samples were doped with europium, ytterbium, neodymium and co-doped with ytterbium, and neodymium, not doped samples were made too. The samples were submitted to treatments in 550°C and 665°C for an hour under room pressure as well as under high pressure. X-ray diffraction analysis made it possible to determine the presence of a rhombohedral phase $R\bar{3}m$, which is a solid solution of $Na_{4+2x}Ca_{4-x}[Si_6O_{18}]$ with $x \geq 0,5$, this phase's parameters contracted due to the high pressure during the treatment. The data collected by Raman spectroscopy reveals information about the bonds present in the samples, like the bonds $Si-O-Si$ and the bonds in silicon tetrahedra and non-bridging oxygen (NBO). Changes in these spectra corroborate the information obtained by XRD. The optical absorption spectrum was obtained in order to identify the energy levels of the dopants, by the superposition observed between ${}^4F_{3/2}$ of Nd^{3+} and the level ${}^2F_{5/2}$ of Yb^{3+} , it is safe to assume that a system co-doped with these elements would be an excellent candidate for high efficiency energy transfer. The observed luminescence spectra reveals the effects of the treatments on the crystalline field of the matrices, it is possible to notice changes in the symmetry of the samples by the breaking of degeneracies of the dopants emission levels. An analysis of neodymium's lifetime reveals that it decreases when ytterbium is present in the matrix, indicating energy transfer from neodymium to ytterbium. In conclusion, when calculating the energy transfer efficiency, it is evident that the efficiency increases when the sample undergoes heat treatment and increases even more when subjected to heat treatment under pressure.

Keywords: Glass, High pressure, Rare earth, Luminescence

Introdução

Materiais vítreos são alvos de pesquisas há décadas, isso se deve tanto pelas suas diversas propriedades, quanto por suas aplicações. Ao se tratar das aplicações do vidro, os vidros de uso doméstico devem ser os primeiros a serem lembrados, como os utilizados nas cozinhas e em construções por exemplo, porém, para a comunidade científica o vidro é um material de alta tecnologia usado na confecção de lasers de estado sólido [1] e fibras ópticas, além de ser essencial no melhoramento de espectros de emissão de LEDs [2] e da eficiência energética de painéis solares [3]. As pesquisas relativas aos vidros se propõem a investigar suas propriedades mecânicas, elétricas, químicas e é claro, suas propriedades ópticas. É de se esperar que essas propriedades sejam diferentes para cada composição vítrea, entretanto, alterar os componentes do material não é a única forma de alterar as propriedades de um vidro, por exemplo: uma mesma amostra pode apresentar qualidades ópticas diferentes antes e depois de ser submetida a um tratamento térmico. E não apenas a amostra vítrea pode ser modificada ao ser aquecida durante o tratamento térmico, mas a introdução de pressão durante esse tratamento também pode alterar a estrutura do material e suas qualidades.

O tratamento térmico pode alterar consideravelmente a estrutura do vidro, causando a sua cristalização parcial ou total, levando-o de um material com estrutura desordenada, para um com a estrutura ordenada, ou seja, cristalina. Sendo assim, esse processo é muitas vezes referido como devitrificação ou simplesmente, cristalização. Esse novo material formado, um sólido com pequenos grãos de cristais, imersos em uma matriz vítrea, chamado vitrocerâmica [4], podendo ser formada por uma ou mais fases. As vitrocerâmicas são alvo de pesquisa devido as suas características, como boas propriedades dielétricas, resistência mecânica, boa compatibilidade biológica, baixo coeficiente de expansão térmica [4], amplificação óptica, fotossensibilidade e luminescência. Assim como o material, o processo de cristalização também é de interesse de diversas pesquisas, pois entender melhor esse processo para diversos tipos de matrizes de vidros permite controlá-lo e com isso obter cristais específicos, com fases, morfologias e composições desejadas. Sendo um dos objetivos do trabalho apresentado, investigar como a introdução de pressão no processo de cristalização afeta a formação de diferentes fases na vitrocerâmica trabalhada e como isso afeta as suas propriedades ópticas, afinal a cristalização controlada permite a formação de um material transparente.

Na Universidade Estadual de Maringá o Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (GEFF) vem trabalhando com materiais vítreos há cerca de vinte anos, investigando diferentes combinações de materiais para desenvolver as propriedades desejadas. É importante mencionar que os vidros são divididos em várias categorias, sendo as seis principais famílias: Soda-silicato, soda-lime silicato, borossilicato, aluminossilicato, silicato de chumbo e alta sílica [5]. Entre essas, o aluminossilicato de cálcio tem sido foco de vários trabalhos no GEFF, por apresentar durabilidade química, transparência no infravermelho, alta resistência mecânica e condutividade térmica, pesquisas foram realizadas ao dopar a matriz com diferentes íon de elementos terra rara, como o neodímio [6, 7], európio [8, 9], érbio e itérbio [10, 11] ou metais de transição, como o titânio [8], permitindo controlar o espectro de emissão e absorção desses vidros.

Para além das investigações com diferentes dopantes, vale notar que a introdução de alguns aditivos na matriz vítrea também vem sendo estudada, em especial o fluoreto de cálcio (CaF_2). Tal componente é um bom agente nucleante, ou seja, no processo de cristalização, este induz a formação de nanocristais, os quais são distribuídos de forma homogênea no material, levando à formação de vitrocerâmicas com boas qualidades ópticas, como transparências e pouco espalhamento, de acordo com as análises [12, 13].

Como foi estabelecido anteriormente, uma das principais motivações que incentivam a pesquisa relacionada com vidros e a vitrocerâmica é o aprimoramento das propriedades ópticas do material em estudo. Porém, vale ressaltar que essas qualidades podem ser investigadas de diferentes formas, como por exemplo, Bouchouicha e colaboradores [14] investigaram como as diferentes fases que surgem no processo de cristalização, por tratamento térmico, podem influenciar a luminescência do seu dopante, európio. Enquanto Muniz et al. [15] analisou o fenômeno de devitrificação através do uso de temperatura e altas pressões simultaneamente, o que resultou em cristalização volumétrica uniforme na vitrocerâmica utilizada. Para além disso, uma área de destaque nos estudos relacionados a materiais vítreos é a investigação de fenômenos de transferência de energia, a qual se divide em *up-conversions* e *down-conversions*, ambos são mecanismos que buscam modificar os comprimentos de onda que interagem com o sistema. Tanto *up* quanto *down* ocorrem graças a absorção de uma banda de energia por um elemento, o qual ao ser excitado pode transferir sua energia para um segundo elemento, esse então irá emitir a energia por radiação, podendo a energia irradiada ser maior (*up-conversions*), ou menor (*down-conversions*) do que a energia responsável pela excitação do primeiro elemento. Entre as pesquisas desta área, pode-se mencionar os trabalhos focados na produção de lasers com comprimentos de onda específicos, como o de Borrero-González et al. [16] na produção de emissões de laser utilizando um aluminossilicato codopado com érbio e itérbio. A manipulação dos comprimentos de onda da luz, por meio do uso de vidros codopados, tem motivado também muitas pesquisas com a finalidade de melhorar a eficiência energética de painéis solares [17–20].

O presente trabalho visa investigar se a aplicação de pressão simultaneamente ao tratamento térmico, influencia a formação de diferentes fases cristalinas durante o processo de devitrificação da matriz utilizada, um vidro SCS (silicato de cálcio e sódio). Essa mesma matriz será dopada com európio e codopada com neodímio e itérbio, a fim de analisar como o procedimento de devitrificação pode afetar a luminescência do európio, assim como o processo de transferência de energia entre o neodímio e o itérbio.

No primeiro capítulo do presente trabalho se apresenta conceitos a respeito de vidros, cerâmicas e vitrocerâmicas, assim como os processos de formação dos materiais em questão, como a formação vítrea e a cristalização. São apresentadas também as teorias e definições que auxiliam na análise dos dados obtidos ao longo do trabalho.

O segundo capítulo, dispõe-se a apresentar o processo de confecção e preparação das amostras, bem como os equipamentos utilizados e os diferentes tratamentos aos quais as amostras foram submetidas.

O terceiro capítulo é dedicado a apresentar a teoria por trás dos diferentes métodos e técnicas de caracterização e análise realizadas no decorrer do trabalho, a espectroscopia Raman, a difração de raios X, análise térmica diferencial, luminescência, absorção e tempo de vida.

No quarto capítulo apresenta-se os resultados obtidos ao longo da pesquisa e em seguida, é realizada uma discussão com base nesses resultados e nas teorias empregadas. O que leva por fim, ao quinto capítulo, encarregado de expor a conclusão do trabalho.

Capítulo 1

Considerações gerais

1.1 Vidros

Apesar de ser um material que têm sido extensivamente utilizado ao longo da história, possibilitando até mesmo avanços científicos, como o estudo das órbitas dos planetas pelo uso do telescópio, o vidro é um material cuja definição é um tópico complexo. Uma definição bastante simples para vidros, é dizer que esses são materiais sólidos não-cristalinos, porém essa descrição não é precisa o suficiente e acaba agrupando o vidro com outros materiais não vítreos. Ao longo dessa seção serão apresentadas as definições de Shelby [5] e Gupta [21] para vidros, consideradas satisfatórias pela comunidade científica.

A sílica e o processo de fusão são frequentemente associados aos vidros, entretanto, Shelby argumenta em seu livro [5] que além de alguns vidros poderem ser feitos sem sílica, outros podem dispensar até mesmo o processo de fusão, sendo formados por mecanismos como, processamento sol-gel de soluções, deposição de vapor e pirólise. Os vidros mais comuns são materiais inorgânicos e não metálicos, mas até mesmo isso tem mudado com o avanço nas pesquisas possibilitando a produção de vidros orgânicos e até mesmo metálicos.

O que o autor propõe então é que, nem a composição e nem o modo de preparo são o suficiente para classificar um material como o vidro, ele busca portanto, categorizar o vidro por meio de duas características em comum apresentadas por essas diversas possíveis configurações vítreas.

A primeira dessas características é que todo vidro apresenta um fenômeno chamado transição vítrea. Já a segunda, é algo que nenhum vidro deve demonstrar, periodicidade atômica estrutural de longo alcance, ou seja, o material deve ser um sólido amorfo.

Shelby então define vidros por esses dois conceitos, o segundo é autoexplicativo, periodicidade atômica se refere a estrutura molecular do material, mas em relação ao primeiro, o que é a transição vítrea (t_g)? Esse fenômeno pode ser melhor compreendido ao analisar-se o comportamento da entalpia ou do volume específico de um material em relação à variação da sua temperatura. Caso a entalpia e o volume específico se comportem de

maneira semelhante à mudança de temperatura, a escolha do parâmetro utilizado é completamente arbitrária. O diagrama presente na Figura 1.1 demonstra a entalpia em função da temperatura.

Considerando que o material em questão está no estado líquido, muito acima da sua temperatura de fusão (T_f) suas moléculas estão completamente desordenadas, condição que pode mudar conforme o processo de resfriamento. Enquanto o material perde calor, suas moléculas começam a se organizar, variando a entalpia de forma linear, porém ao atingir a temperatura T_f podem ocorrer dois fenômenos distintos. O composto pode sofrer uma descontinuidade na variação de sua entalpia, o que ocorre quando ele se cristaliza. Entretanto, se o material passar por um choque térmico, uma grande redução na sua temperatura em um curto intervalo de tempo, suas moléculas não têm tempo de se organizar, com isso, passa pela temperatura de fusão sem sofrer uma descontinuidade na entalpia, formando um líquido superesfriado. Ao continuar resfriando o composto, a entalpia segue variando de forma linear, até atingir a T_g , quando material se torna sólido e mantém a estrutura molecular amorfa, semelhante ao líquido.

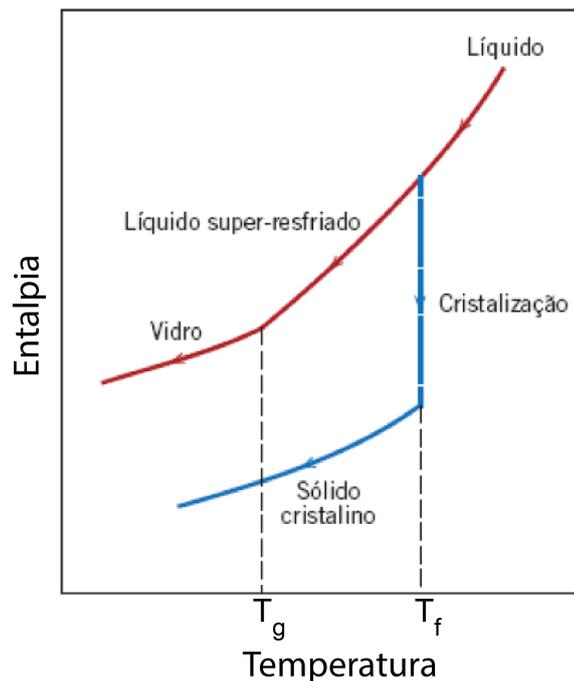


Figura 1.1: Formação de vidro ou cristal em relação a entalpia em função da temperatura, adaptado de [4].

A definição de Gupta [21] é similar a de Shelby, para este é preciso delimitar as diferenças entre vidro, sólido amorfo e sólido não cristalino, pois muitas vezes os termos são utilizados como equivalentes. Gupta propõe então que, todo material que não apresentar simetria e periodicidade translacional, deve ser um sólido não cristalino. De acordo com o autor, este tipo de sólido pode se dividir em duas classificações, os sólidos amorfos e os vidros. Na Figura 1.2, estão representadas as formas de organização estrutural de

diferentes sólidos de acordo com Gupta, sendo A uma estrutura cristalina, B um não cristalino ordenado e por fim, C um não cristalino desordenado. Assim como Shelby, Gupta determina que para ser vidro é preciso que o material passe por uma transição vítrea. Caso o sólido não cristalino não apresente essa transição, ele deve ser um sólido amorfo.

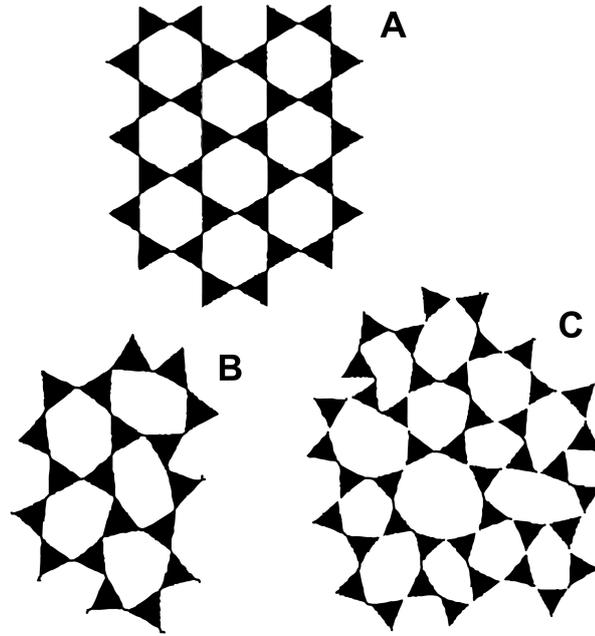


Figura 1.2: Organização das estruturas sólidas [21].

Pode-se concluir, então, que uma material vítreo não possui periodicidade atômica estrutural de longo alcance, mas isso não significa que ele não tenha nenhum tipo de ordenamento, muito pelo contrario, os vidros são formados por poliedros bem definidos, o que configura uma ordem de curto alcance. Uma estrutura característica dos vidros de sílica é justamente o tetraedro formado por SiO_4 , o qual está ilustrado na Figura 1.3

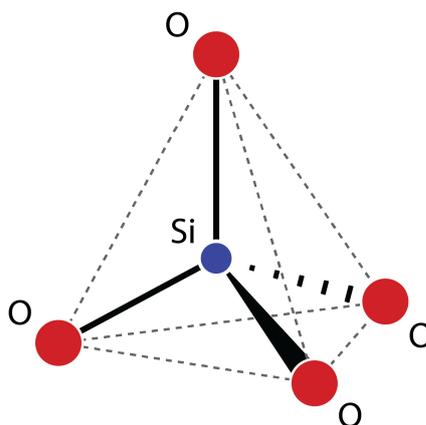


Figura 1.3: SiO_4 , adaptado de [4].

Durante o processo de produção de vidro é comum utilizar reagentes na forma de óxidos, como diferentes materiais exercem funções específicas na formação da estrutura do vidro, adota-se uma nomenclatura adequada para distinguir os óxidos em função da sua atuação na rede. Os óxidos formadores, entre eles o silício (SiO_2), são responsáveis pela formação da rede tridimensional do material. Já os óxidos intermediários, como a alumina (Al_2O_3), garantem que a rede formada seja estável, isso ocorre quando a alumina ocupa o lugar de um silício na rede. Por fim, têm-se os óxidos modificadores de rede, entre eles o óxido de cálcio (CaO) e o óxido de potássio (Na_2O), esses óxidos recebem esse nome pois ao invés de formar uma rede poliédrica própria, como o silício, eles são incorporados pela rede presente e a modificam. A adição de óxidos intermediários e modificadores pode reduzir o ponto de fusão do vidro, assim como reduzir a sua viscosidade, o que possibilita a produção do vidro em temperaturas mais baixas [4].

1.1.1 Vidros SCS

Os vidros são separados em famílias, essas agregam materiais com composições químicas similares, entre as principais famílias têm-se borossilicato, silicato de chumbo, aluminossilicato, alta sílica, teluretos, soda silicato e soda-lime silicato [22]. O soda lime (SL) vem sendo foco de pesquisas ao longo dos anos devido à suas propriedades, como fortes ligações atômicas, alta transmissão de luz, baixa constante dielétrica, alta resistividade específica, alta resistência mecânica e baixo custo de produção quando comparado a outros vidros como fosfatos, boratos e teluretos.

Os vidros SL são normalmente compostos pelos seguintes reagentes, SiO_2 , Na_2O e CaO , sendo o soda-lime um vidro que contém um alto teor de sílica, cerca de 70%. A adição de CaF_2 na composição pode otimizar as temperaturas de sinterização e fusão do vidro, além de melhorar a cristalização do material, auxiliando na nucleação e formando

uma vitrocerâmica mais uniforme [12]. Também é viável adicionar Al_2O_3 ao vidro para diminuir sua energia de cristalização [23], além de contribuir para a sua resistência mecânica. Diferentes composições de vidros SL têm sido investigadas, entre elas há uma matriz que conta com 50% de SiO_2 , essa composição é denominada silicato de cálcio e sódio (SCS) [12].

Como foram adicionados modificadores para a matriz, como o Al_2O_3 e o CaF_2 , é interessante abordar como esses interagem com o material. Caso o formador fosse um vidro feito de sílica pura, haveria apenas estruturas como a da Figura 1.3, onde SiO_4 pode ser denominado como um tetraedro TO_4 , nomenclatura adotada pois diferentes elementos podem formar poliedros similares, como o tetraedro formado por AlO_4 . Os oxigênios do SiO_4 podem ser ligantes ou não ligantes, do inglês, *bridging oxygen* (BO) e *non-bridging oxygen* (NBO) respectivamente. A função de um oxigênio ligante é justamente ligar os tetraedros, impulsionando a polimerização do sistema. Um dos efeitos da adição de modificadores na matriz vítrea é um aumento na quantidade de NBOs, causando a despolimerização. Os tetraedros são separados em espécies Q^n , as quais se referem ao seu número de oxigênios ligantes, dado por n , onde $n = 0, 1, 2, 3, 4$. Sendo então um vidro com alta presença de tetraedros da espécie Q^4 , um material bem polimerizado [5, 24].

Os tetraedros com o oxigênios ligantes se ligam até formarem círculos fechados, denominados anéis. Esses anéis determinam diversas características do vidro, como sua densidade, estrutura, resistência, viscosidade, estabilidade térmica e suas propriedades óticas. O tamanho dos anéis pode variar, assim como a quantidade de tetraedros que os formam [5, 25].

1.2 Vitrocerâmicas

Um dos primeiros registros da formação de uma vitrocerâmica ocorreu na década de 1930, quando um pesquisador francês acidentalmente deixou algumas garrafas de vidro no forno durante a noite e ao acordar no dia seguinte, se deparou com as garrafas completamente opacas [26]. Um caso similar ocorreu em 1956 com o cientista americano Donald Stookey, enquanto trabalhava na *Corning Glass Works*. Stookey decidiu submeter alguns vidros de sua pesquisa à um tratamento térmico durante a noite e assim como no caso anterior, encontrou amostras opacas na manhã seguinte. Diferente do primeiro caso, Donald usou vidros refinados que continham partículas de metais nobres dispersas no seu interior. Em ambos os casos ocorreu a cristalização, ou devitrificação do vidro, porém no primeiro caso ela foi descontrolada, iniciando-se em impurezas na superfície do vidro, enquanto a segunda foi controlada e a cristalização se deu no interior do vidro, no volume todo, de maneira mais uniforme. Donald Stookey nota que o novo material produzido apresenta um baixo coeficiente de expansão térmica e alta resistência mecânica, o que o

motivou a investigar o fenômeno e patentear as vitrocerâmicas [26].

A vitrocerâmica é produzida a partir de um vidro, esse processo é chamado de cristalização. Um tratamento térmico fornece energia para que as moléculas do vidro passem de seu estado não cristalino para um estado cristalino, o novo material formado, um policristalino com grãos finos, denominado vitrocerâmica. Essa alteração física do material pode ser entendida como uma transformação de fase, afinal uma fase é uma porção de um sistema que compartilha características químicas e físicas em comum [4]. Durante o processo de cristalização, a formação de grãos pode ser estimulada pela adição de agentes nucleantes, como por exemplo o fluoreto [5].

Entre os fatores que motivam as pesquisas relacionadas a vitrocerâmica estão as características presentes nesses materiais, como baixo coeficiente de expansão térmica, resistência mecânica relativamente elevada, boas propriedades dielétricas, boa compatibilidade biológica e propriedades para utilização em temperaturas relativamente elevadas [4]. Além disso, o material pode ficar completamente opaco ou apresentar transparência, o que depende tanto da matriz vítrea, quanto do tratamento realizado.

1.2.1 Cristalização

A cristalização é a transformação que leva um material de uma estrutura vítrea para uma estrutura cristalina. E a compreensão dos mecanismos que regem essa transformação é essencial nas pesquisas que envolvem materiais vitrocerâmicos, uma vez que o grau de cristalinidade pode influenciar na opacidade do material e por consequência, suas propriedades ópticas. Essa transformação cristalina pode ser entendida por dois processos, a nucleação e o crescimento de cristais.

Para entender a importância da nucleação é preciso lembrar que o vidro é um material que não possui simetria de longo alcance, ou seja, amorfo. Ao fornecer calor para esse material, suas moléculas sofrem agitações térmicas, as quais levam as moléculas a se aglomerar, formando pequenas regiões ordenadas. Esses aglomerados, também chamados de embriões, mudam de tamanho constantemente e são criados e destruídos conforme as moléculas se movem. Caso o embrião cresça até um tamanho crítico, esse passa a ser um núcleo, o qual caracteriza uma nova fase cristalina, esse processo é denominado nucleação. Se a formação de núcleos ocorre na superfície do vidro, tem-se uma nucleação superficial, caso essa formação ocorra ao longo do volume do material, a nucleação é volumétrica [4].

O desenvolvimento de núcleos na matriz vítrea pode ser homogêneo ou heterogêneo. Se todos os elementos de volume da fase inicial forem quimicamente, energeticamente e estruturalmente idênticos, a formação de núcleos não tem preferência por regiões específicas do material, logo, a nucleação acontece de forma aleatória e uniforme ao longo da matriz, em outras palavras, a nucleação é homogênea. Caso o material contenha imperfeições ou impurezas, esses podem influenciar na formação de núcleos em regiões específicas da

matriz, causando uma nucleação heterogênea.

Assim que os núcleos se tornam estáveis, ao passar do tamanho crítico, começa o processo de crescimento dos cristais. Mas isso não quer dizer que o crescimento só ocorre após a formação de todos os núcleos, enquanto ocorre o desenvolvimento dos cristais, ainda ocorre a formação de núcleos no material. Em uma região que o crescimento esteja ocorrendo, não vão surgir novos núcleos, assim como, a expansão de cristais cessará ao atingir uma região que tenha um núcleo em uma nova fase [4]. Ao decorrer do crescimento da cristalização, os núcleos se desenvolvem de maneira a dar continuidade a ordenação e o alinhamento de novos segmentos de cadeias moleculares [27].

Levando em conta a nucleação e crescimento de cristais, é possível manipular o material vítreo de maneira específica para induzir a nucleação interna e homogênea. Esse objetivo pode ser alcançado através do controle da taxa de nucleação e da taxa de crescimento de cristais do vidro, as quais estão dispostas na Figura 1.4. Sendo a taxa de nucleação (I) o número de núcleos formados em uma unidade de volume por unidade de tempo e a taxa de crescimento (u) o ritmo na qual essas partículas aumentam de tamanho.

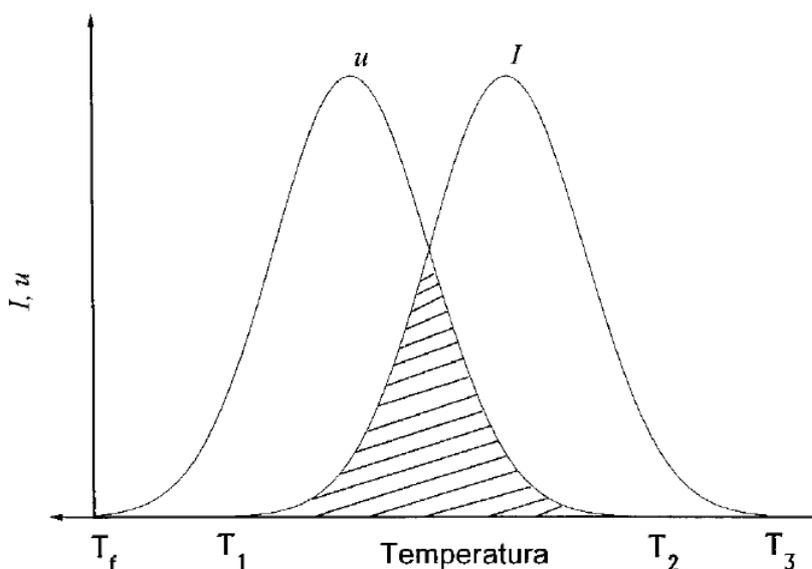


Figura 1.4: Variação das taxas de crescimento (u) e nucleação (I) em relação a temperatura [27].

A temperatura de fusão, T_f , é a temperatura mínima para que o líquido se mantenha em uma fase estável. Entre T_f e T_2 é possível que ocorra o crescimento de cristais durante o resfriamento do material, entretanto, os núcleos só se formam entre T_1 e T_3 , e como a existência dos núcleos é crucial para o crescimento dos cristais, só é possível que ocorra a cristalização na intersecção dessas faixas de temperatura, ou seja, entre T_1 e T_2 . Como a figura apresenta um caso idealizado, diferentes situações podem ocorrer, caso a intersecção entre as taxas seja pequena, pode ser que nenhuma cristalização ocorra, o contrario

também pode acontecer, as curvas podem ser grandes e ter uma sobreposição considerável, levando o material a cristalização completa. Há ainda as possíveis configurações desta sobreposição, se a taxa de nucleação, I , for maior que a taxa de crescimento, u , o material pode ser cristalino com grãos muito pequenos, caso contrario, u maior que I , o material será composto por um pequeno número de cristais no interior da fase amorfa [27]. A temperatura na qual o processo de cristalização se inicia é denominada temperatura de cristalização (T_X).

1.2.2 Estruturas cristalinas

Ao longo desse capítulo foi discutido a estrutura, a definição de vidros e como esses podem se tornar materiais cristalinos, a presente seção visa apresentar como se da a organização estrutural desses cristais. Um sólido cristalino é um material cujos átomos, ou moléculas, estão dispostos de uma forma periódica ao longo da estrutura, o que deriva da formação e crescimento dos núcleos, podendo configurar materiais mono ou policristalinos. Graças a organização estrutural surgem algumas propriedades interessantes como preservação da neutralidade elétrica, minimização das repulsões íon-íon e o material tem a menor energia livre por volume, afinal os seus componentes se organizam da maneira mais compacta possível e satisfazem o caráter direcional das ligações covalentes [4, 28].

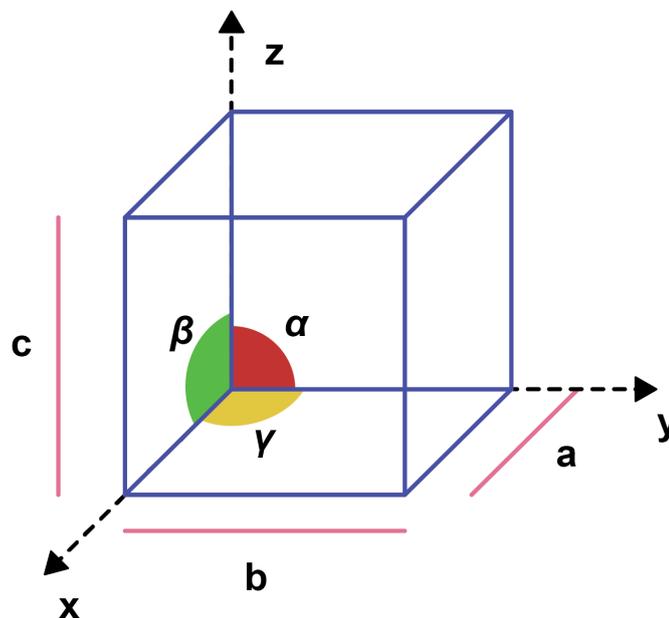


Figura 1.5: Célula unitária e seus parâmetros, adaptado de [4].

Os arranjos periódicos dos materiais cristalinos são denominados redes cristalinas, essa diferenciação se faz útil para melhor classificar as variadas formas de organização que podem ocorrer nas estruturas cristalinas. A rede pode ser entendida como um arranjo

infinito de pontos, para os quais todo ponto tem a mesma vizinhança, e é na rede onde se encontra a célula unitária. A célula unitária é constituída pelos parâmetros de rede, a , b e c , e os ângulos da estrutura, α , β e γ , como pode ser observado na Figura 1.5, estes parâmetros são utilizados para determinar as sete simetrias possíveis, denominadas simetrias de Bravais, descritas na Tabela 1.1 [28]. Além das simetrias, existem também as diferentes formas de se estruturar os pontos de uma rede, estas são catorze no total e são chamadas redes de Bravais, as quais podem ser visualizadas na Figura 1.6 [29].

Tabela 1.1: Redes de Bravais e seus respectivos parâmetros [30].

Sistema	Parâmetros de rede	Ângulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

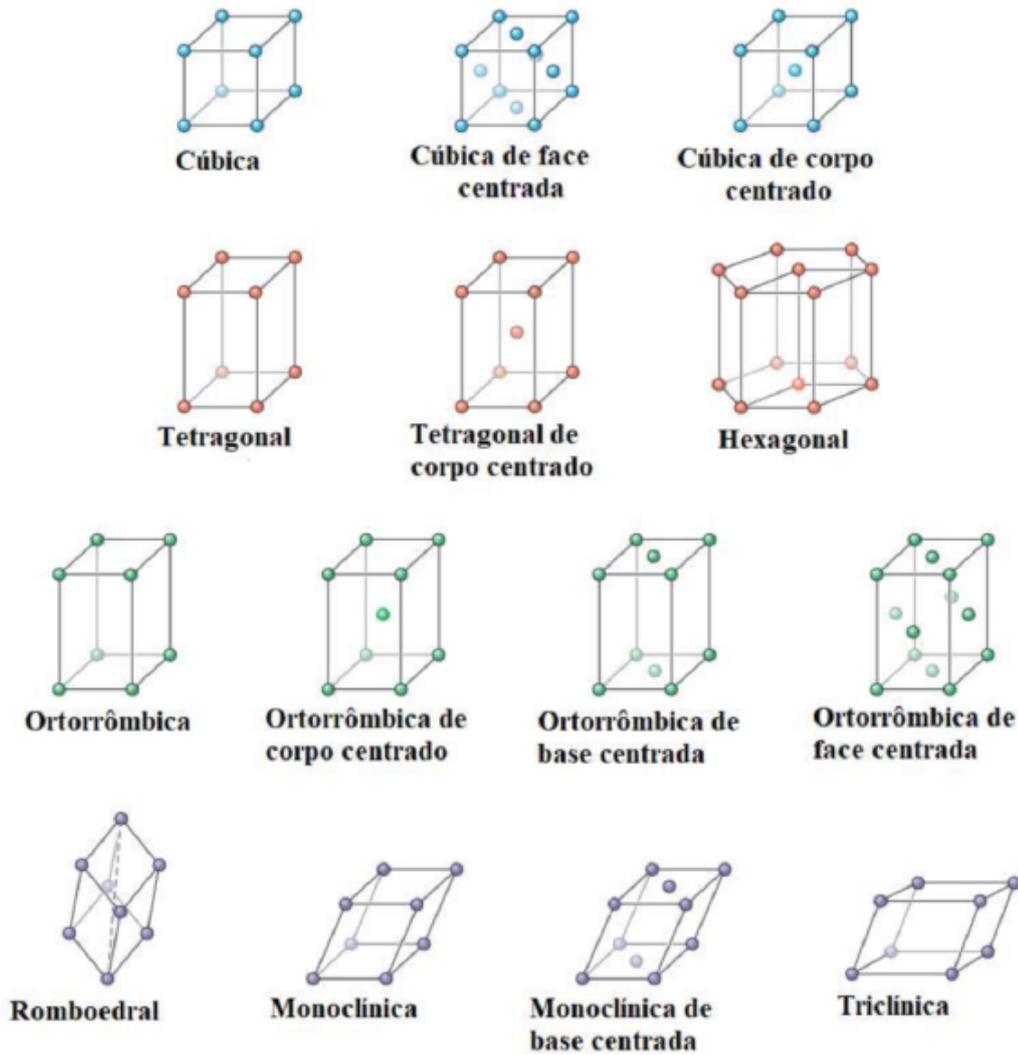


Figura 1.6: As redes de Bravais [31].

Em 1839, William Hallowes Miller (1801-1880) desenvolveu um sistema para categorizar planos e direções cristalográficas, uma ferramenta muito útil nos estudos de materiais cristalinos, este sistema faz uso dos índices de Miller, dados por (h, k, l) para referenciar essas direções e planos do material [29, 30].

Para a determinação da direção cristalográfica é necessário montar um sistema de coordenadas cartesianas, onde a origem representa um canto da célula unitária, então, pela origem é traçado um vetor, cujas projeções sobre os eixos são medidas em termos dos parâmetros de rede, a , b e c , da cela unitária, em seguida estas medidas são reduzidas à mínimos inteiros, por fim, os três índices são representados como $[uvw]$. A representação da projeção vetorial na célula unitária pode ser observada na Figura 1.7 e um modelo do processo de indexação está demonstrado na Tabela 1.2

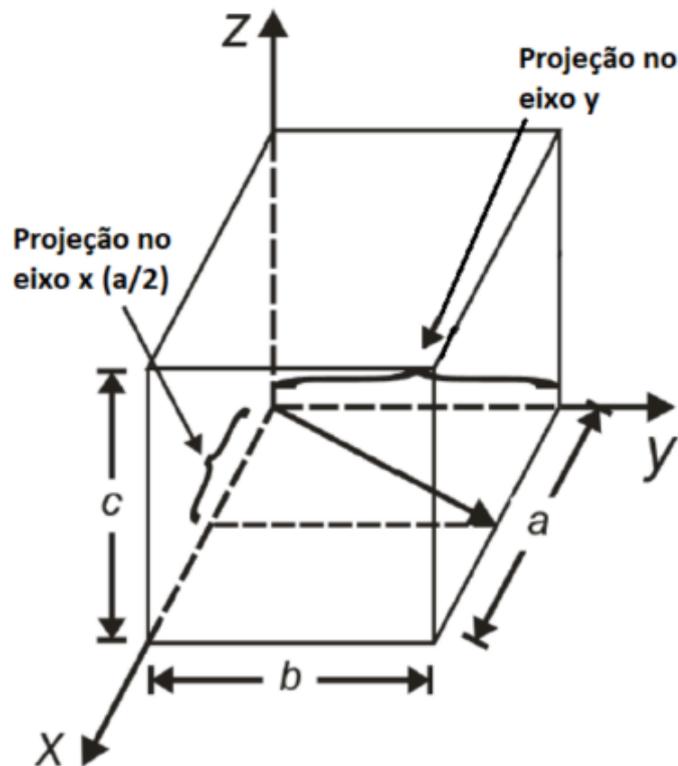


Figura 1.7: Representação da indexação de uma direção cristalográfica [29].

Tabela 1.2: Exemplo de indexação baseado na Figura 1.7

	x	y	z
Projeção	$a/2$	b	0
Projeção em termos dos parâmetros de rede	$1/2$	1	0
Redução a mínimos inteiros	1	2	0
Notação	[120]		

Já o plano cristalográfico, o qual faz uso dos índices de Miller, requer certificar-se de que o plano não passe pela origem do sistema, caso isso ocorra, deve-se construir um plano paralelo dentro da célula unitária, feito isso, é necessário então determinar as coordenadas para os pontos onde o plano intersecta com os eixos do plano cartesiano, o que deve ser feito em termos dos parâmetros de rede, em seguida, os valores obtidos para as coordenadas devem ser multiplicados por fatores comuns, de tal maneira que valores obtidos sejam inteiros, por fim, os valores dos eixos x , y e z representam respectivamente h , k e l , de tal forma que o índice de Miller pode ser escrito como (hkl) . A Figura 1.8 demonstra o plano cristalográfico em uma célula unitária, enquanto a Tabela 1.3 fornece uma demonstração da dedução do índice de Miller.

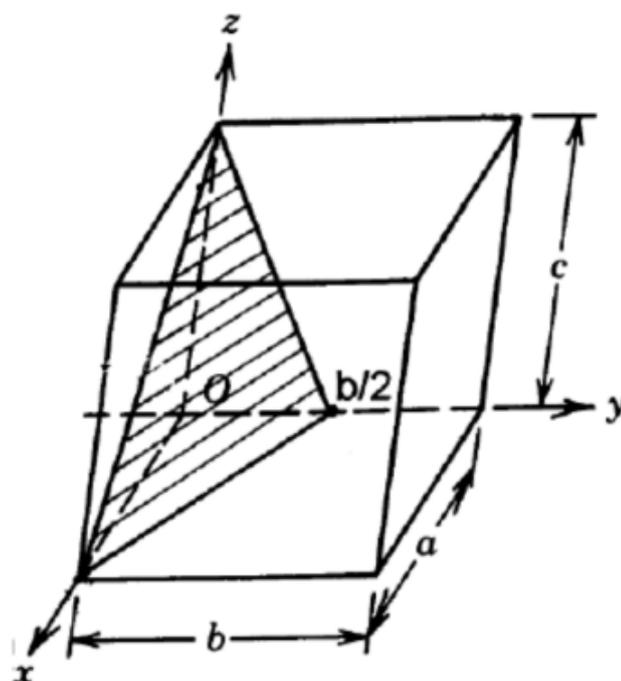


Figura 1.8: Modelo de um plano cristalográfico de índice de Miller (121) [29].

Tabela 1.3: Exemplo de um plano cristalográfico de índice de Miller (121) [29].

	x	y	z
Pontos de Interceptação	a	$b/2$	c
Pontos de Interceptação em termos de a , b e c	1	1/2	1
Inversos	1	2	1
Inversos Reduzidos	1	2	1
Notação	(121)		

1.3 Íons terras raras

A tabela periódica divide os elementos em diferentes grupos, como metais alcalinos, alcalinos terrosos, metais de transição, gases nobres e entre outros. O grupo dos lantanídeos contém a maioria dos elementos chamados terras raras, que recebem esse nome devido a dificuldade de se obter esses elementos isolados, graças a sua facilidade em reagir e formar ligações com outros elementos. Os terras raras são o lantânio, escândio, praseodímio, gadolínio, térbio, cério, túlio, ítrio, samário, hólmio, promécio, érbio, lutécio, disprósio, európio, neodímio e itérbio. O európio é conhecido pela sua sensibilidade à alterações estruturais na matriz [12], enquanto o itérbio e o neodímio podem ser empregados para alteração de espectros [3] e na confecção de lasers de itérbio [1].

Ao trabalhar com a distribuição eletrônica dos terras raras é bastante útil representar parte dessa configuração com um gás nobre, no caso dos lantanídeos, tem-se o xenônio. Logo, a distribuição do neodímio (Nd), $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^4$, pode ser simplificada para $[Xe]4f^4 6s^2$. Dito isso, os lantanídeos podem ter sua distribuição eletrônica generalizada como $[Xe]4f^n 6s^2$ ou $[Xe]4f^{n-1} 5d^1 6s^2$, onde $n = 1, 2, 3, \dots, 14$. Esses elementos, na sua maioria, são mais estáveis no estado de valência 3+, porém alguns, como o európio (Eu) e o itérbio (Yb), também são observados no estado de ionização divalente, 2+, outros elementos podem ser observados no estado 4+, como o cério (Ce).

Ainda sobre os lantanídeos, conforme se avança sobre a tabela periódica o número de elétrons na subcamada $4f$ aumentam, assim como a carga nuclear efetiva, resultando em uma atração mais forte entre o núcleo e a nuvem eletrônica. Com isso, o raio iônico de átomos com maior número atômico, é reduzido, o que faz com que os elétrons da subcamada $4f$ sejam blindados pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$. Graças a essa blindagem, os elétrons de $4f$ não interagem de maneira considerável com os campos ao redor do átomo, fazendo com que seus níveis de energia sofram apenas pequenas perturbações, esse fenômeno é denominado contração dos lantanídeos [32].

Transições internas dentro do nível $4f$ são proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico por não haver mudança de paridade, isso advém da regra de seleção de Laporte [33, 34]. Porém, na forma trivalente os elementos terras raras apresentam transições $4f - 4f$, resultando em um espectro óptico na região do visível e do infravermelho, devido a absorção e emissão. Tais transições podem ser explicadas pela teoria de Judd-Ofelt [35, 36], desenvolvida de maneira independente por B. R. Judd e G. S. Ofelt. Ambos pesquisadores consideraram que, para que essas transições fossem possíveis, é preciso que a interação dos estados vibracionais e/ou o campo da matriz hospedeira causem uma mistura dos estados $4f$ e $5d$, possibilitando as transições $4f - 4f$.

Sendo assim, a abertura do nível de energia $4f$, quebra de degenerescência, pode ser entendido pela hamiltoniana (H), ilustrada na equação 1.1, que descreve a interação do íon com a matriz hospedeira.

$$H = H_0 + H_{el} + H_{SO} + H_{CC} \quad (1.1)$$

Esta é composta pelas hamiltonianas que descrevem a interação entre o núcleo do íon e seus elétrons, a interação entre os elétrons, a interação entre os momentos do orbital e de spin e por fim, a interação entre o íon e o campo cristalino, ou ligante, essas hamiltonianas são denotadas por H_0 , H_{el} , H_{SO} e H_{CC} respectivamente. Essa quebra de degenerescência pode ser compreendida pela Figura 1.9.

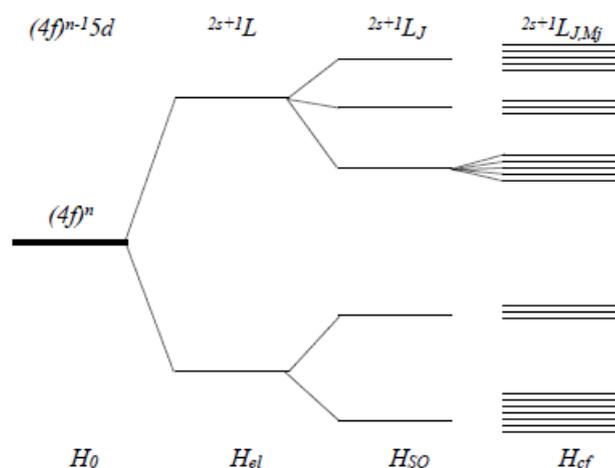


Figura 1.9: Quebra de degenerescência da hamiltoniana H [37].

As transições eletrônicas podem ser melhores compreendidas por meio da teoria de acoplamento de LS (Russell-Saunders), onde L é o momento angular orbital total, S é o momento angular de spin total e J é o momento angular total devido a todos os elétrons $4f$ do átomo, dado por $J = S + L$. A interação eletrostática, elétron-elétron, é responsável pelos termos $2S+1L$, os quais podem ser desdobrados pela interação spin-órbita, levando aos níveis $2S+1L_J$, onde há J níveis dados por $|L - S| \leq J \leq |L + S|$. Por fim, a última quebra de degenerescência se dá pela interação entre os elétrons e o campo cristalino, esse fenômeno abre cada nível J em $2J + 1$ subníveis, chamados componentes Stark, essa divisão do nível J depende da quantidade de elétrons presentes no sistema e da simetria local.

1.3.1 Európio

O európio é o elemento de número atômico 63, este pertence ao grupo dos lantanídeos e pode ser encontrado na forma neutra, divalente e trivalente, cujas configurações eletrônicas são dadas por $[Xe]4f^76s^2$, $[Xe]4f^7$ e $[Xe]4f^6$, respectivamente. Apesar de terem apenas um elétron de diferença, o Eu^{2+} e o Eu^{3+} possuem uma densidade eletrônica diferente, resultando em níveis de energia distintos.

O íon trivalente do európio livre possui transições semelhantes ao do íon inserido em uma matriz, isso ocorre pois, as camadas $5s^2$ e $5p^6$, quando preenchidas, blindam a camada $4f$, que por sua vez não consegue interagir com o campo ligante de maneira significativa. A quebra de degenerescência do nível $4f$ do Eu^{3+} está ilustrado na Figura 1.10.

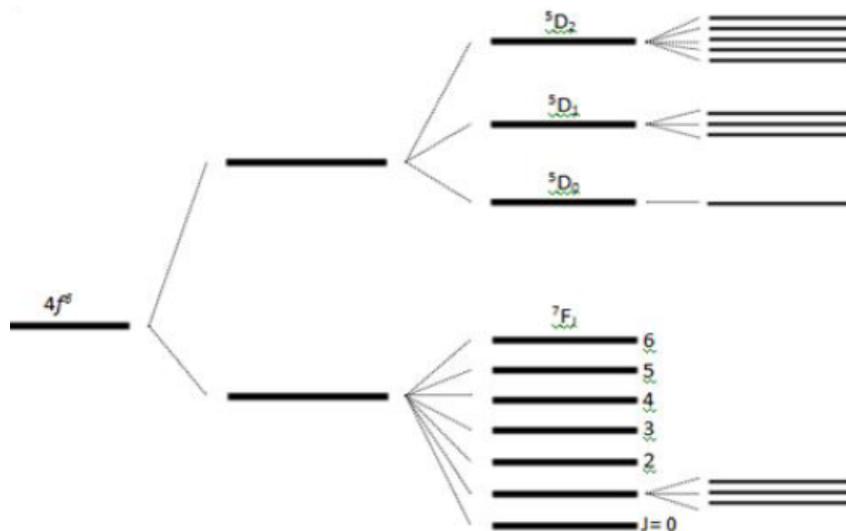


Figura 1.10: Quebra de degenerescência do nível $4f^6$ do íon trivalente do európio [38].

Diferente do Eu^{3+} , o íon divalente não possuem blindagem no nível $4f$ e por consequência, os elétrons podem transitar entre as camadas $4f^7$ e $4f^65d^1$. Devido a falta da blindagem, as transições entre essas camadas estão mais suscetíveis aos efeitos da matriz onde o íon está inserido, essa interação com o campo ligante faz com que o íon divalente apresente bandas de absorção e emissão mais largas que o Eu^{3+} , como pode ser observado na Figura 1.11.

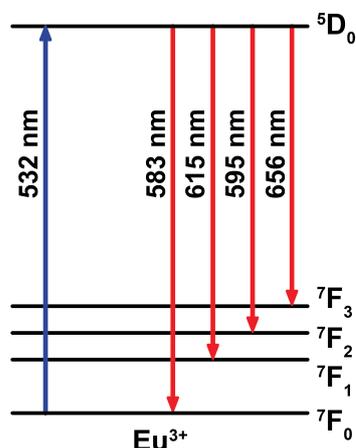


Figura 1.11: Níveis de energia dos íons do európio, adaptado de [9].

1.3.2 Itérbio

Outro elemento terra rara relevante para o presente trabalho é o itérbio, cujo número atômico é 70 e sua configuração eletrônica no estado neutro é dada por $[Xe]4f^{14}6s^2$. Assim como boa parte dos terras raras, ele se encontra estável na sua configuração trivalente, $[Xe]4f^{13}$, a qual apresenta dois níveis de degenerescência na camada $4f$, os quais estão

ilustrados na Figura 1.12.

O itérbio trivalente conta com uma alta eficiência quântica de luminescência, esse fenômeno pode ser explicado pela grande diferença de energia entre os seus níveis, afinal, isso faz com que decaimentos não radiativos sejam pouco prováveis de ocorrer no sistema, prevalecendo a luminescência.

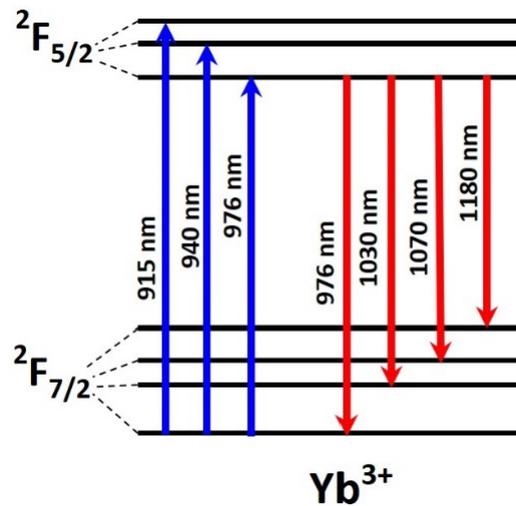


Figura 1.12: Níveis de energia do Yb^{3+} [1].

1.3.3 Neodímio

O neodímio é o elemento químico de número atômico 60, cuja configuração eletrônica no estado neutro é representada por $[Xe]4f^46s^2$, caso o átomo perca três elétrons, isto é, se torne um íon trivalente, sua configuração será $[Xe]4f^3$, sendo este um estado estável para o neodímio. Como os demais terras raras mencionados, ele apresenta blindagem eletrônica, pois suas camadas $5s^2$ e $5p^6$ estão completas, com isso, a degenerescência do seu nível $4f$ pode ser observado na Figura 1.13.

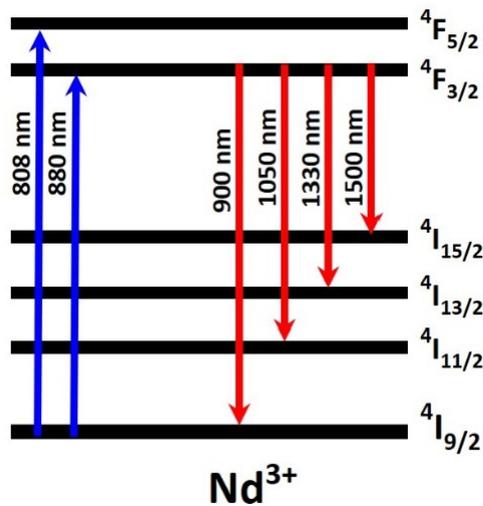


Figura 1.13: Níveis de energia do Nd^{3+} [1].

1.4 Teoria do campo cristalino

Em 1929 H. Bethe propôs a teoria do campo cristalino. Tal teoria foi formulada para explicar o motivo de íons emitirem espectros diferentes quando isolados ou incorporados em matrizes complexas. Quando um íon está livre, seus elétrons interagem com o núcleo e os demais elétrons desse átomo de maneira eletrostática, porém, caso o íon faça parte de uma matriz, seus elétrons sofrem ação de um campo elétrico gerado pelos átomos vizinhos. A diferença entre os espectros emitidos pode ser notada com mais facilidade ao se trabalhar com átomos que têm elétrons opticamente ativos em orbitais externos, tais como os íons dos elementos terras raras [39].

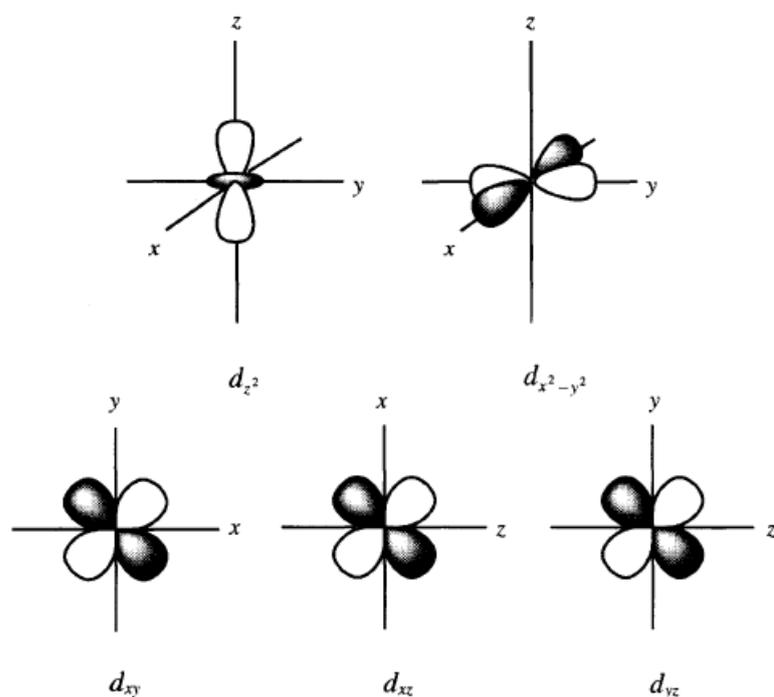


Figura 1.14: As formas dos cinco orbitais d [40].

Considerando o orbital d, demonstrado na Figura 1.14, pode-se notar a forma angular dos seus orbitais e suas respectivas representações. Para analisar a interação entre os elétrons de um íon e seus vizinhos é preciso considerar a distribuição dos ligantes em torno do íon, os quais são representados como cargas pontuais negativas. Na Figura 1.15 está ilustrada essa relação, onde tem-se uma geometria octaédrica e as cargas negativas pontuais estão dispostas no centro das faces de um cubo.

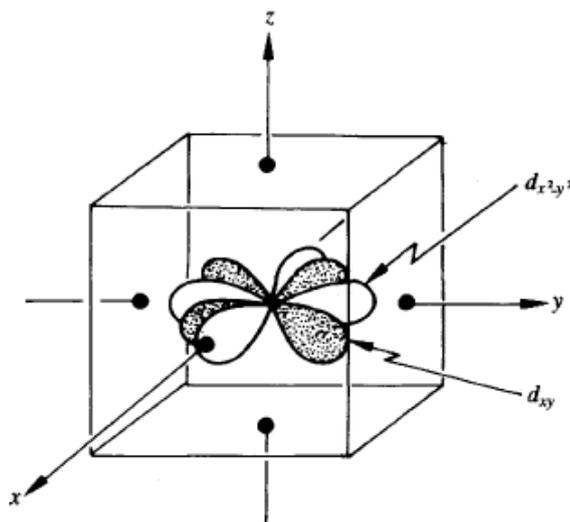


Figura 1.15: Orbitais d em relação aos ligantes, representados por pontos [40].

Caso não houvessem ligantes, ou seja, o íon fosse livre, todos os orbitais d teriam a mesma energia, o que significa dizer que eles seriam degenerados. Entretanto, considerando o caso da Figura 1.15 têm-se que os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} ficam dispostos de maneira simétrica em relação aos ligantes, logo, estes mantêm energias iguais. Porém, um elétron do orbital $d_{x^2-y^2}$, o qual tem distribuição em relação aos ligantes equivalente ao orbital d_{z^2} , sofre ação de um campo cristalino mais intenso do que um elétron no orbital d_{xy} , com isso há quebra da degenerescência, resultando em dois grupos com a mesma energia, relação que está representada na Figura 1.16, onde Δ_{oct} é a diferença de energia do campo cristalino da simetria octaédrica e e_g e t_{2g} são notações que provêm da teoria de grupos para os dois novos grupos não degenerados.

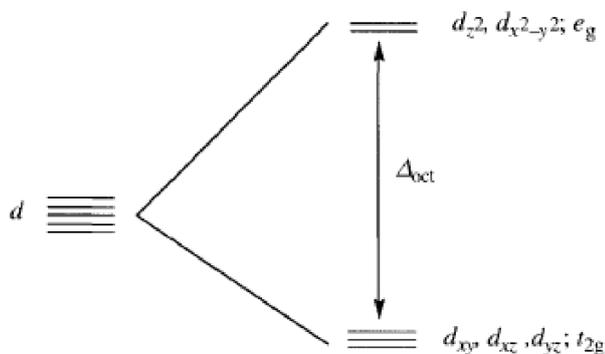


Figura 1.16: Efeito de quebra de degenerescência do orbital d devido ao campo cristalino [40].

Considerando um caso simples, um átomo com um elétron no orbital d, no estado fundamental e ocupando um orbital do grupo t_{2g} , é possível que esse elétron passe para o grupo e_g , caso absorva uma energia $E = \Delta_{oct}$. Sendo assim, o espectro de absorção seria dado por um valor bem definido, equivalente a energia necessária para o elétron ser promovido de t_{2g} para e_g . Entretanto, os átomos não estão estáticos na rede, oscilando constantemente em torno de posições de equilíbrio, fazendo com que a energia incidida no material se depare com moléculas em toda a parte do ciclo vibracional, fazendo que a luz absorvida não seja dada apenas por um valor, mas um intervalo de frequências, formando uma banda de absorção.

Vale apontar que os grupos que surgem devido a quebra de degenerescência, também podem se dividir em novos níveis energéticos, isso resulta da diminuição de simetria do sistema. A Figura 1.17 apresenta essas novas divisões que podem surgir.

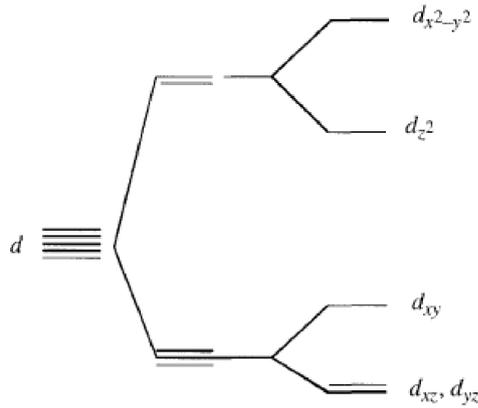


Figura 1.17: Quebra de degenerescência dos grupos e_g e t_{2g} [40].

Mesmo os vidros não possuindo estrutura ordenada, utiliza-se para esses a mesma denominação para representar a interação com os átomos da vizinhança em redes cristalinas. Devido a falta de ordenação estrutural nos vidros, os seus íons estão posicionados de maneiras diferentes e ao incidir-se um fóton, este irá interagir com cada íon e campo cristalino de uma maneira, levando à vários níveis de absorção, formando bandas alargadas. Caso o material se torne cristalino, os íons se alinham e a banda de absorção se torna mais estreita.

1.5 Processos de transferência de energia

Em uma seção anterior foi explorado o mecanismo por trás das diferenças de emissão de espectros entre um íon livre e um íon incorporado em uma matriz, já a presente seção visa investigar não apenas as mecânicas da emissão, mas outras formas de troca de energia. Começando pelo básico, o estado fundamental pode-se entender como a configuração eletrônica de energia mínima do átomo, pois seus elétrons estão ocupando as camadas que correspondem a menor energia possível. Esse átomo pode ter seus elétrons estimulados, fazendo com que estes deixem o estado fundamental e ocupem estados excitados. Na mecânica quântica a energia é dada por valores discretos e com isso a energia necessária para estimular elétrons para estados excitados é dada por valores específicos [41].

Considerando transições radiativas, têm-se a absorção e a emissão. A absorção pode ser observada caso um átomo esteja no estado fundamental, se for fornecido para esse um fóton, cuja energia corresponde à diferença de energia entre o estado fundamental e um estado excitado, o átomo será excitado para o estado correspondente. Porém, como sistemas tendem aos estados de menor energia, o elétron decai espontaneamente. Essa transição de energia do estado excitado para o fundamental pode se manifestar na forma de um fóton, cuja energia é a mesma do fóton inicial, esse é o fenômeno de emissão. Ambas as transições radiativas estão dispostas na Figura 1.18.

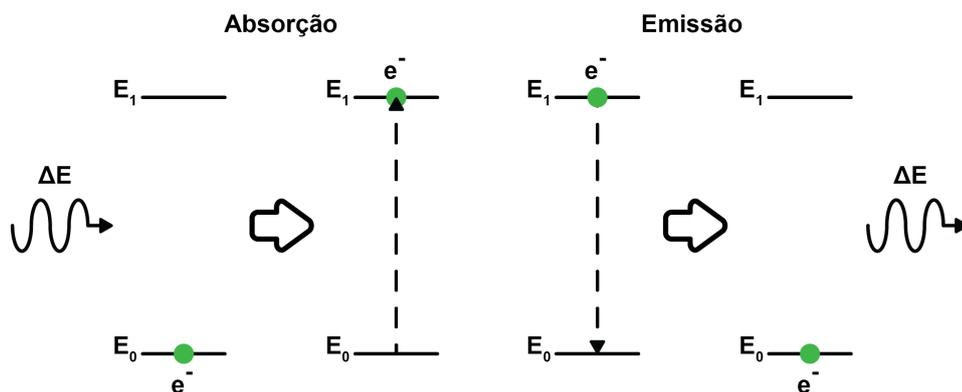


Figura 1.18: O processo de absorção e emissão, onde E_0 é o estado fundamental, E_1 é o primeiro estado excitado, e^- é o elétron e ΔE é a diferença de energia entre os níveis, na forma de um fóton.

Caso seja fornecida energia suficiente para que o elétron seja elevado para um segundo estado excitado e o íon esteja em uma matriz, pode ocorrer a transição assistida por fônons. Durante esse processo o elétron decai do segundo estado excitado para o primeiro, isso acontece por meio de decaimento por fônons, onde não há radiação. Em seguida, o elétron pode saltar do estado excitado para o fundamental, ao fazer isso ele emite um fóton cuja energia é igual a diferença entre o primeiro estado e o estado fundamental. Ou seja, com o auxílio dos fônons um íon pode ser excitado por um fóton de energia ΔE_2 , que o leva para o segundo estado, mas ao decair emite um fóton de energia diferente, ΔE_1 . O processo está ilustrado na Figura 1.19.

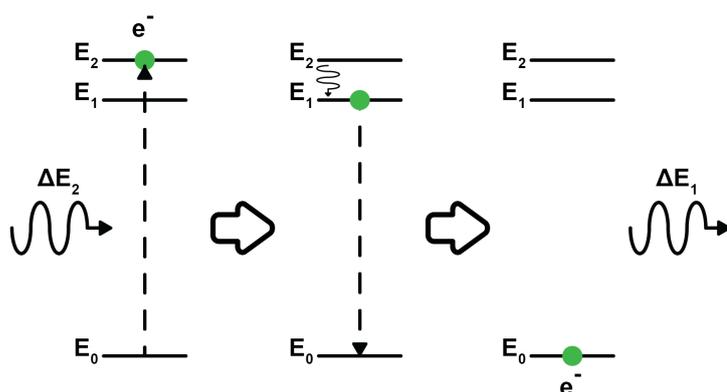


Figura 1.19: O processo de absorção e emissão, onde E_0 é o estado fundamental, E_1 é o primeiro estado excitado, e^- é o elétron e ΔE é a diferença de energia entre os níveis, na forma de um fóton.

1.5.1 Transferência de energia entre íons

Ao se trabalhar com sistemas que incluem dois ou mais componentes opticamente ativos é necessário compreender as possíveis formas de troca de energia que podem ocorrer entre esses íons. Como os íons dos elementos terras raras possuem diversos níveis de energia, estes são excelentes candidatos para sistemas co-dopados, pois podem realizar trocas de energia de maneira eficiente. Durante o processo de transferência de energia há o íon que cede energia, o doador (ou sensibilizador) e o íon que absorve a energia, denominado aceitador (ou ativador).

A troca de energia entre íons pode ocorrer por diferentes mecanismos: a) Transferência ressonante por meio de radiação eletromagnética; b) Transferência ressonante não-radiativa; c) Transferência não radiativa assistida por fônons; d) Relaxação cruzada. Esses processos estão representados na Figura 1.20.

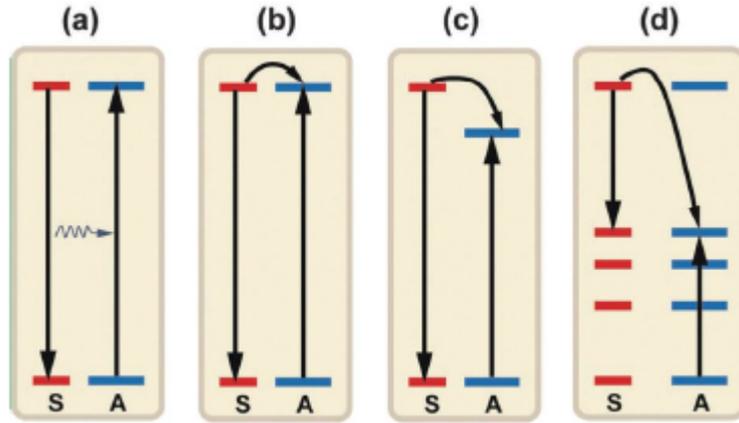


Figura 1.20: Processos de troca de energia entre íons, onde S é o sensibilizador e A é o Ativador [3].

No processo de transferência ressonante por meio de radiação eletromagnética, o íon doador emite energia na forma de um fóton, esse fóton é então absorvido pelo íon aceitador, o efeito é denominado ressonante pois a energia do fóton é igual a energia necessária para excitar o íon aceitador.

A transferência ressonante não-radiativa ocorre quando os íons estão próximos e a transferência de energia ocorre sem radiação, ela ocorre por meio da interação eletromagnética multipolar entre os níveis do doador e do aceitador.

Por meio do modelo de Dexter é possível encontrar a probabilidade de transição ressonante, Equação 1.2, onde H_{SA} é a hamiltoniana de interação, $\langle S, A^* |$ e $|S^*, A\rangle$ são os estados inicial e final, a integral simboliza a sobreposição espectral e E é a energia envolvida na troca [42].

$$P_{SA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle S, A^* | H_{SA} | S^*, A \rangle|^2 \int g_S(E) g_A(E) dE \quad (1.2)$$

Caso o íon doador e o aceitador não apresentem ressonância, pode ocorrer a transferência não radiativa assistida por fônons, nesse mecanismo a diferença de energia entre os íons é compensada pela absorção ou emissão de fônons. A Equação 1.3 descreve a probabilidade desse tipo de troca de energia, onde ΔE é a diferença de energia entre os níveis dos íons, β é um parâmetro que depende da energia e do número de fônons envolvidos no processo e $P(0)$ é a probabilidade da transição da Equação 1.2 quando os níveis inicial e final se sobrepõem. Esse modelo de probabilidade foi desenvolvido por Miyakawa e Dexter [43].

$$P(\Delta E) = P(0)e^{-\beta\Delta E} \quad (1.3)$$

Por fim, tem-se o processo de relaxação cruzada, esse fenômeno ocorre quando um íon excitado decai e transfere parte da sua energia para um íon aceitador, ao fazer isso o doador passa para um estado excitado de menor energia e o outro passa do estado fundamental para o excitado, ficando assim os dois íons excitados. Se os níveis de energia dos íons forem idênticos, ocorre um processo de difusão, caso contrário, ocorre o *self-quenching*, onde energia é perdida devido a mudança de energia dos fótons emitidos.

1.5.2 Conversão ascendente de energia

O processo de conversão ascendente de energia, chamado em inglês de *upconversion*, se diferem dos discutidos anteriormente pois consiste em combinar fótons, isso permite que os fótons emitidos no final da transição tenham mais energia do que os fótons iniciais. O *upconversion* pode ocorrer de diversas maneiras, estando estas ilustradas na Figura 1.21, entre elas, a absorção de estado excitado (AEE), a transferência de energia (TEU), a sensibilização cooperativa (SC), a luminescência cooperativa (LC) e a relaxação cruzada (RC).

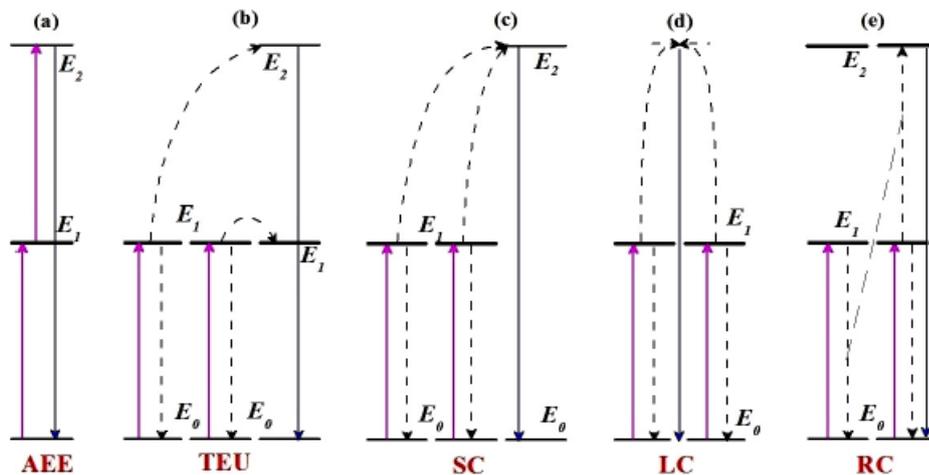


Figura 1.21: Diferentes mecanismos que possibilitam *upconversion* [44].

A absorção no estado excitado consistem em tomar um íon aceitador no estado fundamental, excitar este para um estado excitado intermediário, E_1 , e enquanto ele está nesse estado, emitir mais um fóton que pode então ser absorvido e levar íon para um estado excitado E_2 . Durante a transferência de energia, dois ou mais íons já excitados doam seus elétrons para o íon ativador, o qual será excitado gradualmente para um nível de energia maior do que o nível no qual os íons anteriores se encontravam. O processo de sensibilização cooperativa é similar ao anterior, porém nesse caso acontece uma doação simultânea de energia de dois íons em uma energia E_1 e quando essa energia é absorvida por um terceiro íon, este é excitado para um nível E_2 . A luminescência cooperativa acontece quando dois íons em estados excitados decaem, emitindo fótons dois anteriores. Por fim, o mecanismo de relaxação cruzada, já comentado anteriormente, transfere energia de um íon doador excitado para um íon aceitador, o qual está em um estado excitado intermediário, caso a energia doada seja o suficiente, o aceitador será então excitado para um estado de energia mais elevado, decaindo desse e emitindo um fóton mais energético do que o inicial.

1.5.3 Conversão descendente de energia

Assim como existem processos de *upconversion*, há também os mecanismos de *down-conversion*, que seriam utilizados para a conversão descendente de energia, transformando um fóton de alta energia em um ou mais fótons de menor energia. Os processos de *down-conversion* estão representados na Figura 1.22, onde têm-se a emissão em cascata (ECa), a transferência de energia cooperativa (TEC), a transferência de energia assistida por fônons (TEAF), Transferência de energia sequencial (TES) e a relaxação cruzada (RC).

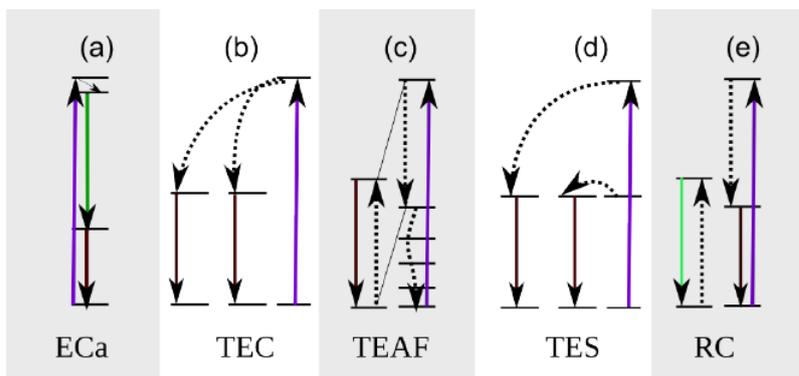


Figura 1.22: Diferentes mecanismos que possibilitam *downconversion* [45].

O processo de emissão em cascata envolve apenas um íon, o qual deve estar no seu segundo estado excitado e ao decair deve emitir um fóton para atingir o primeiro estado excitado e em seguida emitir outro fóton para chegar no seu estado fundamental. Durante a transferência de energia cooperativa um íon doador absorve um fóton de alta energia e transfere essa energia simultaneamente para dois ou mais íons que em seguida emitem

fótons com menor energia. O fenômeno de transferência de energia assistida por fônons se dá quando parte da energia do íon doador é transferida para o aceitador de maneira ressonante e a diferença de energia que continua no doador é dissipada por meio de fônons. A transferência de energia sequencial se dá quando o íon doador decai de um estado excitado para um menos excitado, sua energia é então absorvida por um íon aceitador, em seguida o doador decai para o estado fundamental e essa energia é absorvida por outro íon aceitador, por fim ambos os íons aceitadores emitem fótons de energia menor do que a do estado excitado onde o íon doador se encontrava.

Os mecanismos de conversão descendente de energia podem ser divididos em duas categorias, *down-shifting* e *quantum cutting*. A principal diferença entre essas categorias é a quantidade de fótons envolvidas nos processos, enquanto o *down-shifting* envolve apenas um fóton que é convertido em outro fóton de menor energia, durante o *quantum cutting*, um fóton de alta energia tem sua energia dividida entre outros fótons.

1.6 Pressão em vidros

Como discutido anteriormente, durante o processo de cristalização do vidro seus átomos são rearranjados formando núcleos. Esse fenômeno ocorre ao se fornecer energia para o sistema na forma de um tratamento térmico, aplicando ao vidro uma temperatura maior do que sua temperatura de transição vítrea. Porém pode-se introduzir outra variável ao processo de devitrificação, a pressão, aplicada simultaneamente ao tratamento térmico.

A pressão pode ser aplicada no material de diferentes maneiras, sendo possível aplicar pressão durante o processo de tratamento e em seguida retornar o material a pressão ambiente, é viável até mesmo manter o material sobre a pressão desejada, para isso a amostra é inserida em uma célula de bigorna de diamante, onde fica prensada entre dois diamantes, mantendo o material sob pressão constante, sendo possível até mesmo analisar o material sob essas condições.

Uma pesquisa realizada com o um vidro silicato soda-lime, o qual foi mantido sob diferentes pressões investigadas, sendo elas entre $3,3\text{GPa}$ e 19GPa , identificou mudanças na estrutura do vidro, como uma redução no ângulo formado entre os tetraedros formados, uma ligação $Si - O - Si$, e uma diminuição no estresse mecânico do material [25].

Um trabalho realizado com um vidro $Na_2O_2SiO_2$ dopado com Eu^{3+} , buscou submeter a amostra a diferentes pressões, entre 2 e 21GPa . Notou-se que o ângulo formado entre os tetraedros diminuiu significativamente para as pressões até 10GPa , mas que para pressões maiores, a mudança no ângulo se tornava menor. Foi observado também que número de oxigênios não ligantes é influenciado pela pressão aplicada, pois as amostras submetidas a 20GPa tiveram uma diminuição de 5% na sua quantidade de NBOs. Foi analisado também, através de simulação e medidas experimentais, um deslocamento *redshift* da

emissão da transição ${}^5D^0 \rightarrow {}^4F_0$ do Eu^{3+} na amostra sob $20GPa$ [46].

Uma pesquisa com vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Eu^{3+} visou estudar e comparar as diferenças entre tratar o vidro apenas com temperatura e com pressão e temperatura simultânea, o que se encontrou foi que a adição de pressão causa alterações estruturais no material, induzindo a uma maior cristalização homogênea, além de tornar o material mais denso e aumentar sua dureza. A adição de Eu^{3+} permitiu também notar que o tratamento sob pressão causa mudanças no espectro de emissão do terra rara, causando variações na emissão causada pela transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ [15].

Um estudo realizado em vidros soda-lime, $Na_2O - 2CaO - 3SiO_2$, investigou as mudanças estruturais que podem ocorrer ao submeter essa amostra à um tratamento de $750^\circ C$ em diferentes pressões, como a ambiente, $2,2GPa$, $4,0GPa$ e $7,6GPa$. Notou-se que com a aplicação de temperatura, os cristalitos formados durante o tratamento eram menores dos que o formados durante o tratamento sob pressão ambiente. Houve também indícios da formação de novas fases durante o tratamento sob altas pressões, como $\beta - CaSiO_3$ e Cristobalita-II [47].

Pode-se notar então que a aplicação de pressão no tratamento de um sistema vítreo pode resultar em efeitos diversos, como mudanças nos espectros de seus dopantes, sua organização estrutural, desde o ângulo de ligação entre seus tetraedros até a quantidade de oxigênios ligantes presentes nestes. Sendo assim, os efeitos resultantes da aplicação de pressão simultânea ao tratamento térmico devem ser investigados.

Capítulo 2

Síntese e tratamento das amostras

2.1 Preparação das amostras

As amostras preparadas no presente trabalho foram fundidas em um forno da marca Jung, modelo LF0916, com temperatura máxima de 1600°C e em seguida colocadas para tratamento térmico, com a finalidade de eliminar as tensões internas geradas devido ao choque térmico, em um outro forno convencional menos potente, da marca EDG, modelo F-3000, capaz de atingir 1200°C . Os fornos estão representados na Figura 2.1.



(a) Forno Jung, modelo LF0916



(b) Forno EDG, modelo F-3000

Figura 2.1: Fornos utilizados na preparação de amostras.

Para a preparação das amostras foram utilizados reagentes de alta pureza, igual ou maiores que 99,99%, os quais foram pesados em uma balança analítica, marca AND, modelo HR-202i, com precisão de $0,01\text{mg}$. Foram preparadas as matrizes dos vidros SCS, vidros SCS dopados com európio (SCS-Eu), com itérbio (SCS-Yb), com neodímio (SCS-Nd) e co-dopados com neodímio e itérbio (SCS-Nd/Yb), cujas composições estão

listadas na Tabela 2.1

Tabela 2.1: Composição % (em mol) das amostras vítreas.

Amostra	SiO_2	CaO	Na_2O	CaF_2	Al_2O_3	Nd_2O_3	Yb_2O_3	Eu_2O_3
SCS	50,00	15,00	26,5	7,50	1,00	—	—	—
SCS-Eu	50,00	14,95	26,45	7,50	1,00	—	—	0,10
SCS-Nd	50,00	14,90	26,40	7,50	1,00	0,20	—	—
SCS-Yb	50,00	14,75	26,25	7,50	1,00	—	0,50	—
SCS-Nd/Yb	50,00	14,65	26,15	7,50	1,00	0,20	0,50	—

Após pesagem e homogeneização dos precursores, esses são colocados em um cadinho de 90% platina/10% ródio (Pt-10Rh), apropriado para fusões de amostras de silicato. O processo de fusão foi o mesmo para todas as amostras utilizadas, usando o forno Jung foram realizadas três rampas de aquecimento, primeiramente o forno foi aquecido de $25^{\circ}C$ para $450^{\circ}C$, esta temperatura foi mantida por uma hora e logo em seguida foi elevada para $900^{\circ}C$, onde permaneceu por mais uma hora, feito isso, o forno foi aquecido novamente, dessa vez atingindo a temperatura de $1250^{\circ}C$, na qual a amostra ficou por duas horas. As primeiras rampas, em $450^{\circ}C$ e $900^{\circ}C$ são necessárias para que o CO_2 evapore do $CaCO_3$ e do Na_2CO_3 , deixando apenas CaO e Na_2O . A última rampa tem então a função de fundir os reagentes.

Enquanto o material permanece a $1250^{\circ}C$, o molde, de aço inoxidável (310), é aquecido no forno F-3000 até atingir $440^{\circ}C$. Quando a amostra está totalmente fundida e o molde atinge a temperatura desejada, o líquido é vertido no molde, com o resfriamento rápido ocorre o choque térmico que resulta na formação do vidro. Após esse processo, o mesmo é colocado no forno F-3000, onde fica por seis horas sob $440^{\circ}C$. Este último procedimento tem por objetivo eliminar as tensões internas do vidro devido ao choque térmico.

Após o preparo das amostras, as mesmas são cortadas e polidas para a realização dos demais procedimentos e medidas. Na Figura 2.2 estão mostradas as amostras cortadas em serra diamantada e polidas, na qual pode-se observar a boa qualidade óptica das mesmas, com boa transparência e sem a presença de cristalites visíveis a olho nú.

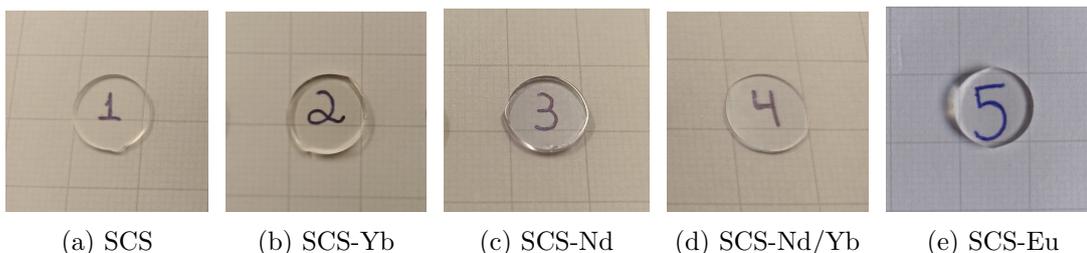


Figura 2.2: Foto das amostras dos vidros utilizados, após corte e polimento.

2.2 Tratamentos das amostras

Todas as amostras passaram pelos mesmos procedimentos de tratamento térmico (TT). Em pressão ambiente, as peças foram aquecidas, a partir da temperatura ambiente, com uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}C/min$, até atingir a temperatura desejada, na qual a amostra permaneceu por uma hora. Tais parâmetros foram utilizados pois podem ser reproduzidos no equipamentos que induz pressão simultânea ao tratamento térmico.

Esse procedimento foi realizado tanto para a temperatura de $550^{\circ}C$, quanto $665^{\circ}C$, estas temperaturas foram escolhidas com base nas análises térmicas, que serão discutidas posteriormente.

2.2.1 Alta pressão

Os tratamentos térmicos em alta pressão foram realizados no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em colaboração com o Prof. Dr. Silvio Buchner.

O tratamento térmico foi realizado utilizando uma prensa hidráulica de alta capacidade, na qual é usada uma câmara de alta pressão do tipo toroidal com capacidade de processamento de pressões de até 7,7 GPa e temperatura de até $2000^{\circ}C$.

Abaixo há uma descrição sucinta do equipamento utilizado, e maiores detalhes podem ser encontrados na referência [48]. Esse equipamento utiliza uma força mecânica, aplicada de maneira uniaxial, para aplicar pressão na amostra da maneira mais hidrostática possível, através do uso de um meio transmissor de pressão.

Para a realização do tratamento, a amostra é colocada dentro de uma célula de reação, que por sua vez é inserida dentro da gaxeta. A gaxeta é um material cerâmico composto de carbonato de cálcio ($CaCO_3$), alumina (Al_2O_3) e álcool polivinílico (PVA), tem função de garantir um selo mecânico ao sistema, assim como, fornecer a sustentação mecânica para ele [48].

A célula de reação é composta de diversas partes, sua camada mais externa é um cilindro de grafite fechado por duas tampas. O grafite permite que a amostra seja aquecida por meio do efeito Joule, que ocorre ao passar uma corrente elétrica pelo material. Além disso, a célula contém duas tampas de pirofilita, as quais auxiliam na sustentação mecânica e na transmissão da força aplicada pela prensa. Por fim, a célula possui uma cápsula de nitreto de boro hexagonal ($h-BN$), essa cápsula tem diversas funções, como transmitir a pressão para a amostra, que fica guardada em seu interior, isolar a amostra de reações químicas, pois o $h-BN$ é inerte, assim como isolar ela eletricamente, da corrente elétrica que passa pelo grafite. A célula de pressão e suas partes estão representadas na Figura 2.3 [48].

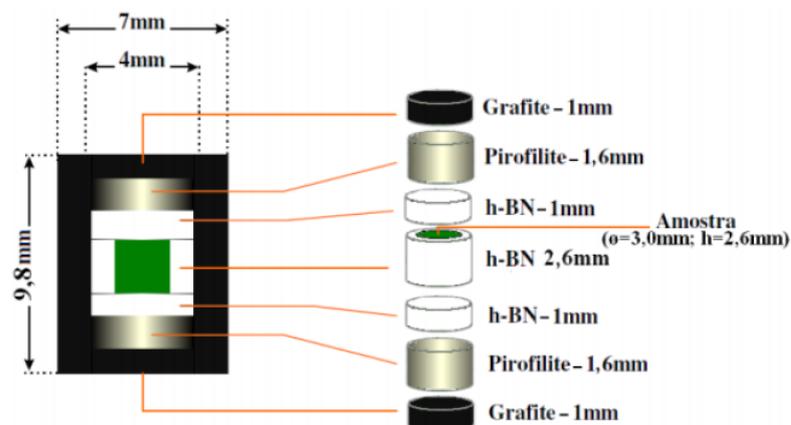


Figura 2.3: Célula de pressão, reprodução da referência [48].

Utilizando uma prensa hidráulica de 400Tonf foi possível aplicar uma pressão de 7,7 GPa nas amostras. Com auxílio de um variador de tensão, pode-se induzir o efeito Joule na célula de pressão e realizar tratamentos nas temperaturas de 550°C e 665°C , simultâneos à aplicação da pressão na amostra. A Figura 2.4 apresenta a célula de pressão, a gaxeta e as câmaras toroidais utilizadas.

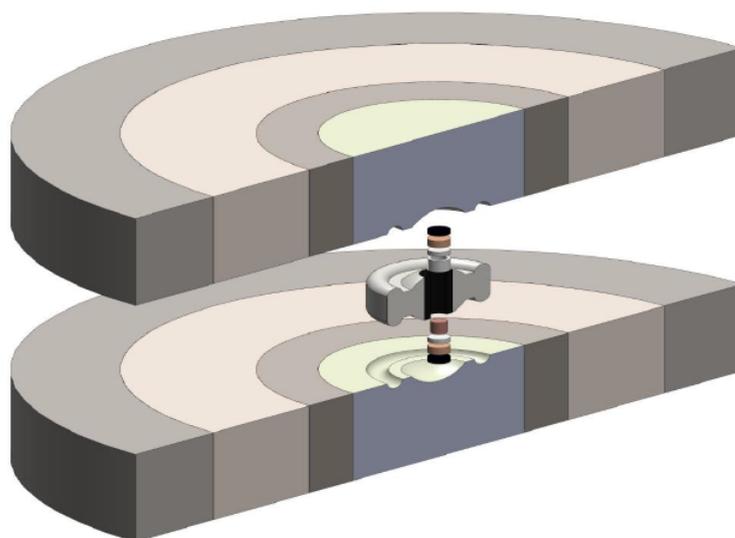


Figura 2.4: Corte transversal dos componentes usados para aplicar pressão na amostra, reprodução da referência [48].

Capítulo 3

Técnicas de caracterização

3.1 Análise térmica diferencial

A Análise térmica diferencial, DTA, é um método de investigação das mudanças que podem ocorrer nas propriedades físicas e químicas de um material ao ser submetido à uma variação de temperatura. O processo experimental consiste em submeter a amostra e um material de referência à uma variação de temperatura linear, sob uma atmosfera controlada. As medidas de DTA foram realizadas no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em colaboração com o Prof. Dr. Silvio Buchner, utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo DTA-50, com intervalo de temperatura entre ambiente e 1100° , em atmosfera de argônio com fluxo de $50\text{ml}/\text{min}$, com uma taxa de aquecimento de 10 graus por minuto, utilizando amostras com massas entre 25 e 35mg .

Ao decorrer do ensaio a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência (cadinho de referência) é monitorada por termopares, se não ocorrem variações nas propriedades da amostra, os sensores não captam diferenças entre os sinais, entretanto, caso ocorra uma reação exotérmica, onde a amostra libera calor, está apresentará uma temperatura maior do que material de referência e se a reação for endotérmica, o contrário acontece e a amostra registra uma temperatura menor que a referência. Em ambos os casos, o valor observado na amostra difere do valor da temperatura do material de referência, então, o equipamento de DTA registra as temperaturas nas quais ocorrem essas diferenças [49].

A identificação dessas reações por meio da análise de DTA é extremamente importante, afinal, torna possível conhecer as temperaturas pelas quais o material começa a passar por um mudança de fase, como fusão, transição vítrea, cristalização, etc.

Um gráfico ideal de uma medida DTA, Figura 3.1, cujos eixos são dados pela temperatura na abcissa e μV na ordenada (o sinal é dado em μV pois é detectado por meio de termopares), demonstra a detecção de uma reação exotérmica e uma endotérmica,

representadas pelos picos A e B, respectivamente.

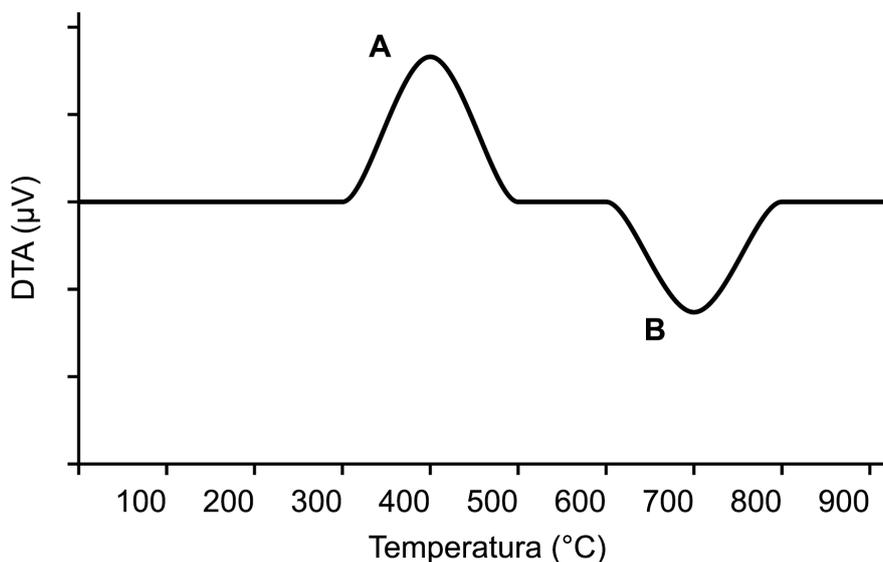


Figura 3.1: Idealização de um sinal de DTA.

3.2 Difração de raios X

A difratometria de raios X (DRX) permite acessar informações quanto ao ordenamento atômico da amostra estudada. Enquanto outras técnicas como a espectroscopia Raman, a ser discutida mais a frente, permite identificar grupos funcionais, as ligações e simetria local (primeiros vizinhos), a difração de raios X torna possível determinar se os átomos apresentam ordenamento de longo alcance, em fases cristalinas, ou se estão desordenadas, estado amorfo. Pode-se até estudar a formação de vitrocerâmicas, material amorfo que contém pequenas formações de fases cristalinas.

A difração de raios X pode ser compreendida com o auxílio do seguinte exemplo: Considerando uma rede cristalina, cujos planos estão separados por uma distância d , incide-se sobre essa, com um ângulo θ , um feixe de raios X de comprimento de onda λ , o qual é da mesma ordem de grandeza que a distância entre os átomos da rede cristalina. Como ilustrado na Figura 3.2, os raios 1 e 2 deste feixe, ao encontrar a rede, são dispersos pelos átomos P e Q, respectivamente, e logo passam a ser denominados 1' e 2'. Pode-se notar que o raio 2 percorre o caminho \overline{SQ} e após ser espalhado percorre \overline{QT} , portanto a diferença entre a trajetória dos raios é dada por estes caminhos. Se a diferença entre os comprimentos das trajetórias é um número inteiro de meio comprimento de onda, os raios tem suas amplitudes defasadas e interferem de maneira destrutiva, formando um feixe de amplitude nula. Porém, se essa diferença for um número inteiro de comprimento de onda, os raios estão em fase e interferem de maneira construtiva, aumentando a amplitude do

feixe propagado. Essa interferência construtiva entre raios de um feixe é uma forma da difração. Dito isso, para que ocorra difração no exemplo trabalhado, tem-se que:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}, \quad (3.1)$$

desenvolvendo a equação,

$$n\lambda = d \sin \theta + d \sin \theta, \quad (3.2)$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (3.3)$$

A equação assim obtida, 3.3, é denominada Lei de Bragg [4], a qual possibilita, de maneira prática, compreender e trabalhar as relações entre o comprimento de onda dos raios X (λ), o número de ordem da difração (n), o ângulo incidente que causa a difração (θ) e a distância interatômica da rede cristalina (d).

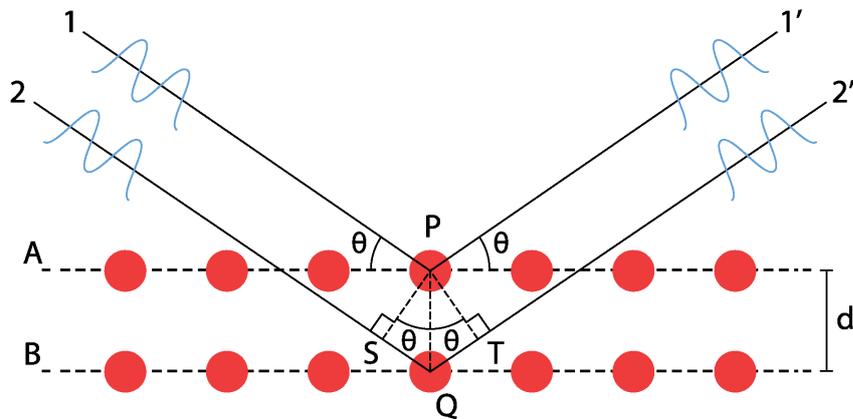


Figura 3.2: Difração de raios X em uma rede cristalina, adaptado de [4].

Para se realizar medidas de difração é bastante comum utilizar a amostra pulverizada, pois cada grão desse pó é um cristal e dada a grande quantidade de partículas orientadas aleatoriamente, pode-se garantir que alguns grãos estarão posicionados de maneira adequada para que a difração possa ocorrer.

A análise da amostra ocorre por meio de um equipamento chamado difratômetro, o qual está ilustrado no esquema da Figura 3.3. Para realizar uma medida, uma amostra é colocada na superfície plana S, a qual é mantida fixa, enquanto o tubo de raios X e o detector giram ao em torno do eixo O. A amostra é atingida por um feixe de raios X monocromáticos emitidos pela fonte T e em seguida um coletor C detecta a intensidade dos feixes difratados. O mecanismo está disposto de tal maneira que, uma rotação θ

do detector, seja seguida de uma rotação θ do coletor, isso ocorre para que os ângulos incidente e de reflexão continuem iguais.

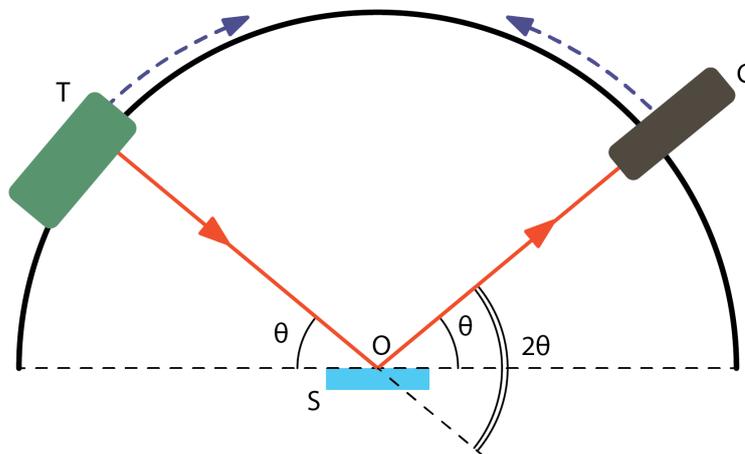


Figura 3.3: Diagrama de um difratômetro de raios X.

O presente trabalho fez uso de um difratômetro de raios X modelo XRD-7000, da fabricante Shimadzu, o qual está localizado no laboratório do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá, e foram utilizados como parâmetros de medida, tubo de Cu ($\lambda=1,5406\text{\AA}$), voltagem: $40kV$, corrente: $30mA$, varredura em 2θ : 10 a 80 graus, velocidade de varredura: $1\text{grau}/\text{min}$.

3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia, como um todo, se baseia na ideia de irradiar uma amostra e estudar como o feixe e a amostra interagem, podendo ocorrer fotoluminescência, reflexão, absorção, transmissão ou espalhamento. A espectroscopia Raman é um tipo de espectroscopia vibracional, o que significa dizer que, essa é uma técnica que permite conhecer, com o uso de um feixe de luz, as informações estruturais e químicas de um composto estudado, por meio da medição das variações da energia de vibração das moléculas do composto.

Em 1928 o físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman (1888 - 1970) observou experimentalmente um fenômeno inédito, ao irradiar um líquido e filtrar o espalhamento produzido, pôde isolar e estudar o espalhamento inelástico da luz, que viria a ser denominado espalhamento Raman, ou efeito Raman, em sua homenagem [50]. O que C. V. Raman notou durante seu experimento, é que, ao incidir-se uma luz monocromática sob uma amostra, esta sofre um espalhamento, o qual pode ser elástico ou inelástico, sendo o primeiro o mais comum, enquanto os fótons inelásticos representam menos de 1% dos fótons espalhados, além disso, esses têm comprimentos de onda diferentes da luz inicial, já os fótons espalhados elasticamente, possuem a mesma energia da inicial.

O efeito Raman pode ser melhor compreendido com o auxílio do esquema representado na Figura 3.4, nesse estão representados os possíveis espalhamentos que um feixe de luz monocromático (laser) pode sofrer ao interagir com uma molécula, há o espalhamento inelástico, chamado de Rayleigh, e os espalhamentos elásticos, denominados Stokes e anti-Stokes. Os fótons do laser transferem energia para a molécula, essa é então levada do estado fundamental, para um estado virtual, sendo esse um tipo de estado que existe entre o estado fundamental e o primeiro nível eletrônico excitado. O estado virtual é altamente instável, logo, a molécula excitada decai rapidamente, ao fazer isso ela pode voltar ao seu estado inicial, logo, emite um fóton com a mesma energia do laser (espalhamento Rayleigh), mas caso a molécula decaia para o primeiro nível vibracional excitado do estado fundamental, ela emitirá um fóton cuja energia será dada pela energia do laser menos a diferença de energia entre os primeiros níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental da molécula (Stokes). O contrário também pode acontecer, a molécula se encontra no primeiro nível vibracional excitado do estado fundamental eletrônico, é excitada para o estado virtual e decai para o fundamental, dessa vez a energia emitida é a soma da energia fornecida, laser, e a diferença de energia entre os níveis vibracionais do estado fundamental eletrônico (anti-Stokes). Vale notar que, tanto Stokes, quanto anti-Stokes, fornecem a mesma informação, a energia entre os níveis vibracionais fundamentais da molécula, desde que a energia do laser seja conhecida.

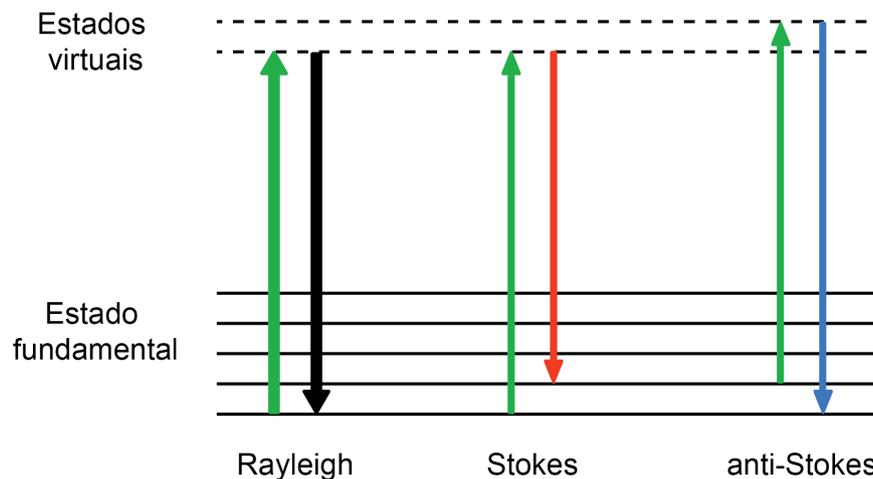


Figura 3.4: Ilustração dos processos de espalhamentos de luz utilizando os esquemas de níveis de energia.

O gráfico apresentado na Figura 3.5 é uma idealização simplificada de um espectro Raman, no qual a ordenada indica o número de onda, cm^{-1} , enquanto a intensidade, quantidade de fótons, está indicada na abcissa. Pode-se notar que o pico Rayleigh é muito maior que os demais, afinal, como já foi discutido, o espalhamento elástico é o mais provável, logo mais fótons passam por esse processo. Já o pico anti-Stokes, é o menor dos

três, isso ocorre pelo fato de que, além do espalhamento inelástico ser mais raro, é muito difícil que a molécula já esteja por si só no primeiro nível vibracional excitado do estado fundamental eletrônico. Portanto, como o espalhamento Rayleigh é muito intenso e o anti-Stokes possui uma intensidade baixa e em princípio as mesmas informações que o Stokes, na maioria dos casos esses acabam sendo filtrados durante o procedimento experimental, fornecendo um espectro apenas com os picos de Stokes.

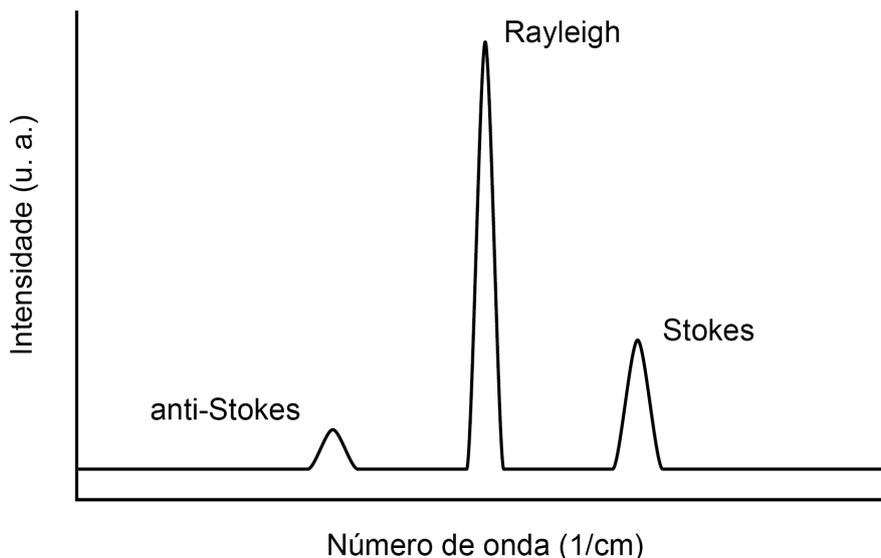


Figura 3.5: Idealização de um espectro Raman.

Ao logo do trabalho, foi utilizado um espectrômetro Raman acoplado ao um microscópio óptico (microRaman) da marca Bruker, modelo SENTERRA. Aparelho que conta com diversas lentes, para medidas de diferentes profundidades e detalhamentos, assim como três lasers diferentes, cujos comprimentos de onda são 532nm , 633nm e 785nm , ferramentas muito úteis para uma investigação detalhada das amostras.

3.4 Absorção óptica

Informações dos níveis de energia de íon terras raras pode ser obtido pelo seu espectro de absorção, onde cada banda revela uma possível transição de energia no material investigado, permitindo inferir quais íons fazem parte do material, qual seu estado de valência e quais as interações deste íon com a vizinhança química. Para obtenção de espectros de absorção óptica é necessário utilizar espectrofotômetros adequados para cada região desejada, como ultravioleta (UV), a região do espectro visível (VIS) e a região do infravermelho próximo (NIR).

Nos espectrofotômetros convencionais o espectro de absorção de um material é obtido pela medida da transmitância (T), na qual primeiramente mede-se a intensidade de emis-

são da fonte utilizada (I_0), em seguida se mede a intensidade da radiação da fonte que atravessa a amostra (I). Sendo a transmitância definida como a razão entre estas duas intensidades ($T = I/I_0$). Para um meio semi-transparente (pouco absorvedor), a relação entre o coeficiente de absorção (α) e a transmitância é obtida levando-se em conta a Lei de Beer [7]. Na qual, é considerada que a diminuição de intensidade da radiação (dI) ao passar por um material de espessura x , é proporcional a intensidade da luz (I) e a constante de proporcionalidade é o coeficiente de absorção óptica (α), ou seja:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I \quad (3.4)$$

Integrando a equação 3.4 ao longo da espessura x da amostra, obtém-se uma relação entre a intensidade de luz transmitida, I , e a luz incidente, I_0 :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.5)$$

Assim, encontra-se a relação entre a transmitância, T , e o coeficiente de absorção óptico:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha x} = T \quad (3.6)$$

Ao longo do trabalho os espectros de transmitância, pelos quais pode-se encontrar os coeficientes de absorção, foram obtidos em um espectrofotômetro Uv-vis-NIR da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 1050, com intervalo de comprimento de onda de 200 a 3300nm, e resolução espectral de 0,05nm. Para a realização das medidas, as amostras foram cortadas com espessuras da ordem de 2mm, lixadas e polidas opticamente.

3.5 Luminescência e Tempo de vida

A investigação de fenômenos de luminescência permite conhecer os níveis de energia de emissão radiativa do material em questão. No processo de fotoluminescência, a amostra primeiramente é submetida a uma fonte de luz, por exemplo um laser, o qual fornece energia para o material e excita seus elétrons para estados mais energéticos, quando esses elétrons decaem para o estado menos energético e retorna ao estrado fundamental, a energia é emitida em forma de fótons. Como a diferença entre níveis de energia é característico para cada material, o espectro formado permite conhecer quais elementos os emitem.

A luminescência do európio foi investigada utilizando-se o equipamento de microscopia Raman, nesse foi possível excitar os materiais dopados com Eu por meio de um laser de comprimento de onda de 532nm. As demais medidas realizadas neste trabalho foram realizadas usando o arranjo experimental ilustrado na Figura 3.6. Para a obtenção de

espectros de emissão foram utilizados dois lasers de diodo, com comprimento de onda de 808nm e 915nm . O feixe do laser é modulado por um modulador mecânico (*chopper*), em seguida a radiação incide na amostra, excitando os elétrons do material, os quais, depois de um tempo, podem decair emitindo fótons. Essa emissão de fótons, luminescência, é então focada em um monocromador, o qual é acoplado a um detector InGaS, conectado ao amplificador *lock-in*, que utiliza como referência de frequência o modulador mecânico. Por fim, o *lock-in* envia o sinal detectado para um computador que coleta os dados.

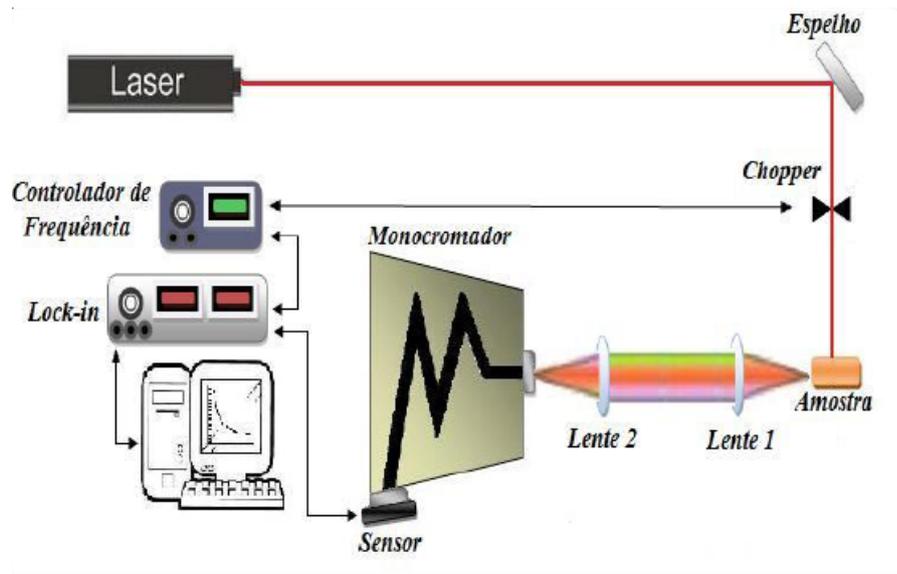


Figura 3.6: Diagrama da montagem experimental utilizada para se obter espectros de luminescência [9].

O tempo de vida está relacionado com a luminescência, pois se trata do período de tempo que um elétron excitado leva para decair, emitindo um fóton. O presente trabalho investigou o tempo de vida dos estados excitados correspondentes aos picos observados nos espectros de luminescência. As medidas de tempo de vida possuem uma configuração experimental muito parecida com a montagem usada para as medidas de luminescência, a diferença é que ao invés do amplificador *Lock-in*, utiliza-se um osciloscópio. Como o feixe é modulado pelo *chopper*, o osciloscópio detecta a intensidade da luminescência em função tempo, tornando possível observar o decaimento da intensidade.

O tempo de vida pode então ser obtido de diferentes maneiras, caso o decaimento possa ser ajustado por uma exponencial, pode-se identificar o tempo de vida analisando a curva de decaimento segundo a Equação 3.7, onde I é a intensidade do sinal de luminescência em função do tempo (t), C_1 e C_2 são constantes que dependem do arranjo experimental e por fim, τ é o tempo característico de decaimento (tempo de vida) [7, 51]:

$$I(t) = C_1 e^{-\frac{t}{\tau}} + C_2 \quad (3.7)$$

porém, caso a curva de decaimento seja multi-exponencial, deve-se recorrer ao método

da integral, que consiste em generalizar a Equação 3.7 para considerar mais de uma exponencial, Equação 3.8, de tal maneira que a integral da área da curva do decaimento corresponde ao tempo de vida médio, dado pela Equação 3.9 [51].

$$I(t) = \sum_{i=1}^n C_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (3.8)$$

$$\langle \tau \rangle = \sum_{i=1}^n \frac{C_i \tau_i^2}{C_i \tau_i} \quad (3.9)$$

O tempo de vida de um íon pode revelar processos de transferência de energia. A diminuição do tempo de vida indica que menos elétrons excitados estão emitindo energia de maneira radiativa no comprimento de onda observado, ou seja, tais elétrons estão transferindo energia para íons na vizinhança por diferentes mecanismos, tal como a transferência de energia assistida por fônons.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 Caracterização térmica e estrutural

A caracterização estrutural dos materiais vítreos e cerâmicos foi conduzida por meio de técnicas difração de raios X (DRX) e a espectroscopia Raman. Após a identificação das características amorfas presentes nos vidros iniciais, usou-se a análise a térmica diferencial (DTA) para determinar as temperaturas características do sistema vítreo e estabelecer os parâmetros adequados para o tratamento térmico necessário para a cristalização dos materiais com vistas à obtenção das cerâmicas desejadas.

4.1.1 Análise térmica diferencial

A Figuras 4.1 apresenta as curvas de DTA obtidas para as amostras SCS, SCS-Eu e SCS-Nd/Yb. É possível notar duas descontinuidades com o aumento da temperatura, em torno de 500° e próximo a 700° , indicando que os vidros passam por duas transições. A primeira, endotérmica, associada à transição vítrea e a segunda, exotérmica, correspondente a cristalização. Os picos formados durante essas reações permite determinar as temperaturas de transição vítrea e do início da cristalização (T_X) para cada amostra.

Vale notar que, dentro da incerteza das medidas $\pm 5^\circ C$, as T_g das três amostras são iguais. Portanto, apesar da inserção do terra rara não modificar de forma significativa a temperatura desta transição. Com relação a T_X , para a amostra SCS-Nd/Yb observa-se uma pequena tendência de queda quando comparada à SCS, porém dentro da incerteza do experimento. Assim como para a T_g , a T_X das amostras também são iguais quando se leva em conta a incerteza de $\pm 5^\circ C$.

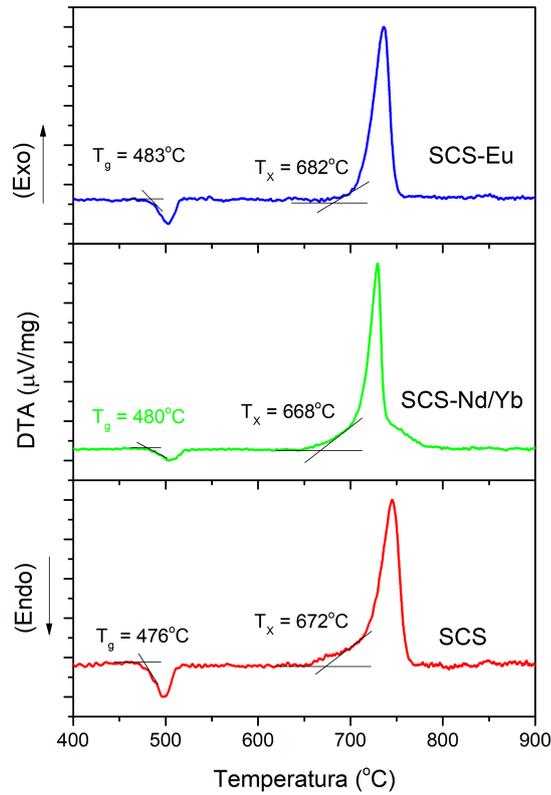


Figura 4.1: Análise Térmica Diferencial (DTA) para as amostras SCS, SCS-Nd/Yb e SCS-Eu. Destacando as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de início de cristalização (T_X).

Em trabalho anterior, Muniz e colaboradores [12], buscaram produzir vitrocerâmicas por meio da cristalização controlada de vidros SCS dopados com európio, com o objetivo de investigar a ação do CaF_2 na estrutura do material. Os autores mostraram que a composição influencia majoritariamente na cristalização das amostras, alterando significativamente a temperatura de cristalização e as fases cristalinas formadas. Por outro lado, a temperatura de transição vítrea é menos influenciada. Para a composição $(50SiO_2-26,5Na_2O-17,5CaO-1Al_2O_3-5CaF_2):+0,1Eu_2O_3$, obtiveram $T_g = 480^\circ$, em concordância com as obtidas no presente trabalho. Uma redução mais significativa em T_g foi observada apenas para a amostra com a composição: $(50SiO_2-19Na_2O-10CaO-1Al_2O_3-20CaF_2):+0,1Eu_2O_3$, ou seja para grande quantidade de CaF_2 .

Como mencionado anteriormente, uma linha de grande interesse atualmente é a de vitrocerâmicas, na qual procura-se associar as propriedades do vidro às das cerâmicas. Um processo muito utilizado para obter estas vitrocerâmicas é tratamento térmico controlado em uma temperatura intermediária entre T_g e T_X . É importante observar que nesta condição tem-se um material vítreo em temperatura acima de T_g , que pode apresentar propriedades distintas do vidro a temperatura ambiente.

Além disto, também é comum que os sistemas vítreos apresentem mais de uma fase

cristalina, a depender da temperatura na qual o mesmo é submetido para a cristalização. E na produção da vitrocerâmica, espera-se que a fase (ou fases) formada seja a presente no início da cristalização.

Como o principal objetivo deste trabalho é comparar o efeito da pressão nas propriedades luminescentes do sistema quando submetido a tratamento térmico e, ressaltando que na aplicação de pressão em temperatura acima de T_g espera-se obter um material vítreo densificado, foi optado por uma temperatura imediatamente acima do T_g , na qual espera-se poder analisar o efeito nas propriedades luminescentes na fase vítrea densificada.

Neste contexto, para a análise do efeito de pressão na fase cristalina, escolheu-se uma temperatura no início do processo de cristalização, de forma a obter um material de referência para no futuro estudarmos os efeitos da pressão nas propriedades luminescentes de vitrocerâmicas.

Desta forma foram escolhidas as temperaturas de 550° (região imediatamente acima de T_g) e de 665° , que corresponde à região onde o processo de cristalização se inicia.

4.1.2 Difração de raios X

As amostras SCS, SCS-Eu e SCS-Nd/Yb foram caracterizadas por difração de raios X, essa análise foi empregada nos materiais SCS que não foram submetidos à tratamentos, a fim de comprovar que se trata de amostras no estado vítreo. Já os SCS que passaram por tratamentos térmicos, com e sem pressão, foram medidos para verificar a ocorrência de formação de fases cristalinas na matriz, assim como, identificar tais fases.

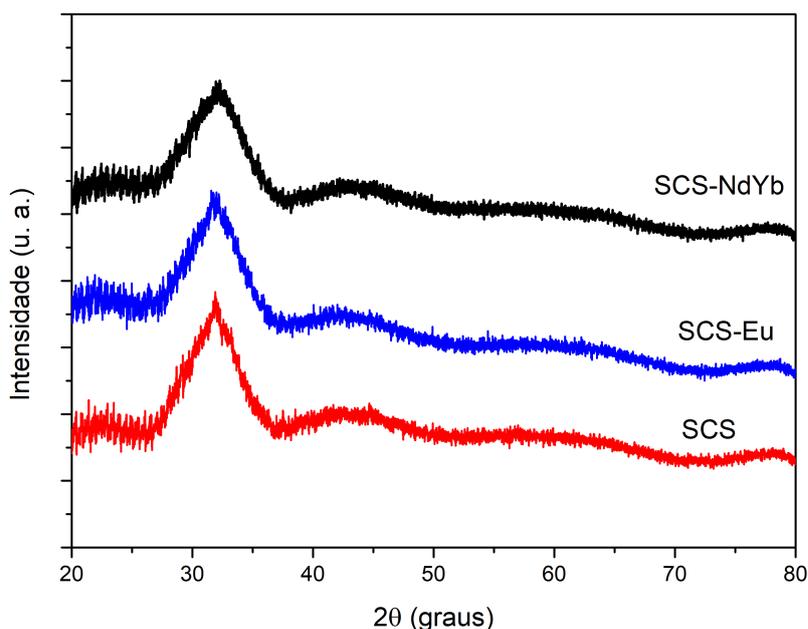


Figura 4.2: Difratogramas de raios X dos vidros SCS, SCS-Eu e SCS-Nd/Yb sem tratamentos.

A Figura 4.2 apresenta os difratogramas das amostras sem tratamentos, como não há formação de nenhum pico característico de fase cristalina, apenas um halo de difração, característico de materiais amorfos, pode-se concluir que as amostras em questão estão vítreas.

Na Figura 4.3, a qual contém os difratogramas das amostras tratadas em 665°C durante 1 hora, em pressão ambiente, ficam evidentes os picos característicos de uma amostra cristalizada. Os mesmos picos são observados para as três amostras, indicando a formação das mesmas fases.

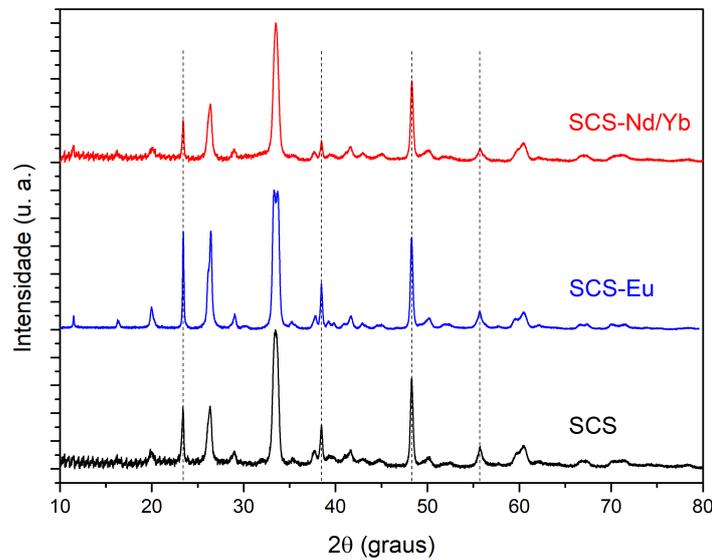


Figura 4.3: Difratogramas de raios X dos vidros SCS, SCS-Eu e SCS-Nd/Yb com TT de 665°C .

Na literatura pode-se encontrar que no sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ podem ocorrer três meta-silicatos, $\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, $\text{Na}_6\text{Ca}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ e $\text{Na}_8\text{Ca}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. Os dois primeiros apresentam estruturas semelhantes, a qual consiste de anéis formados por seis tetraedros de silicato empilhados em um arranjo cúbico e mantidos juntos pelos íons alcalinos e alcalinos terrosos. Por outro lado, $\text{Na}_8\text{Ca}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ apresenta uma estrutura formada por anéis compostos de 12 silicatos tetraédricos [52].

O composto $\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, apresenta uma transição de fase reversível em 748K (475°C), com uma estrutura tipo $R\bar{3}m$ em alta temperatura e uma estrutura $P3_121$ para temperaturas abaixo da transição. Neste material os sítios catiônicos são parcialmente ocupados, resultando em vacâncias que podem acomodar íons de Na adicionais pela substituição de um Ca por 2Na, possibilitando a formação de soluções sólidas, as quais podem ser representadas por: $\text{Na}_{4+2x}\text{Ca}_{4-x}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ para $0 \leq x \leq 1$. Observe que $x = 0$ corresponde ao composto $\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ e $x = 1$ ao $\text{Na}_6\text{Ca}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$.

A temperatura da transição de fase reduz com o aumento de x , e desaparece para valores de x maiores de 0,5, sendo apenas observado a fase $R\bar{3}m$.

Estas estruturas são muito semelhantes apresentando pequenos deslocamentos nas posições e pequenas deformações angulares nas ligações atômicas. Apesar de pequenas, estas diferenças provocam alterações nas propriedades de simetria, e no fator de estrutura da rede, como consequência resultam diferentes relações entre os índices de Miller (h, k, l) para as quais são observadas as difrações de raios X.

Em particular para a estrutura $R\bar{3}m$ a condição de difração é tal que $-h + k + l \neq 3n$ (com n um número inteiro), assim picos de difração com hkl iguais a 120 e 123, por exemplo, são observados na estrutura $P3_121$, mas não na $R\bar{3}m$. Apesar destas fases apresentam difratogramas de raios x muito semelhantes, esta regra de difração para os índices de Miller permite diferencia-las a partir dos resultados de DRX.

A fim de avaliar melhor nossos resultados de DRX e determinar as fases formadas durante o tratamento térmico, utilizamos como referência o trabalho realizado pelos pesquisadores do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul [47]. No qual foram investigados os efeitos das altas temperaturas e pressões aplicadas em uma estrutura composta por $Na_2O - 2CaO - 3SiO_2$, denominada como $N_1C_2S_3$, que corresponde a um equivalente estequiométrico do composto $Na_{4+2x}Ca_{4-x}[Si_6O_{18}]$, anteriormente estudado por Ohsato [52]. Para comparação preparamos uma amostra com as mesmas proporções estequiométricas, denominada aqui de SCS-123, e também submetida ao tratamento térmico a $665^\circ C$, assim como as demais amostras.

A Figura 4.4 apresenta os difratogramas para as amostras SCS-123 e SCS-Eu tratadas a $665^\circ C$, para comparação também são mostrados os picos esperados para as estruturas $P3_121$ (01-079-1088) e $R\bar{3}m$ (01-079-1085) encontradas no banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (ICSD), do inglês *Inorganic Crystal Structure Database*.

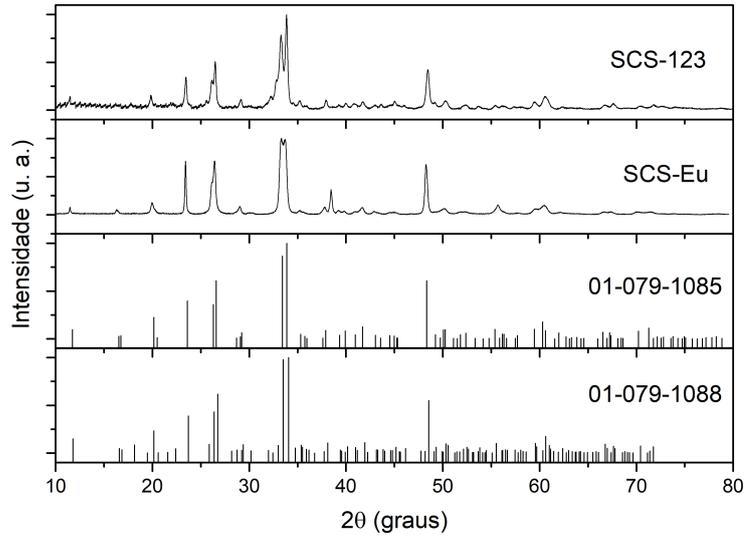


Figura 4.4: DRX de SCS-123 e SCS-Eu, tratadas a $665^{\circ}C$ e as fichas 01-079-1085 e 01-079-1088.

Nesta figura observar-se que os difratogramas para as amostras apresentam diferenças significativas, mostrando que ambas apresentam estruturas distintas. Para a amostra SCS-123 a comparação com a ficha 01-079-1088 análise permite concluir que a mesma apresenta uma fase com a estrutura hexagonal $P\bar{3}121$.

Por outro lado, os picos observados para SCS-Eu foram averiguados e como não foram identificados picos da fase hexagonal que violam a relação $-h + k + l \neq 3n$, pode-se dizer que a fase formada possui a estrutura romboédrica $R\bar{3}m$.

Considerando este resultado de DRX e a concentração dos óxidos precursores em nosso sistema, no qual temos uma quantidade maior de Na_2O comparada a amostras estequiométrica SCS-123, podemos concluir que a fase cristalina em nosso material é uma solução sólida $Na_{4+2x}Ca_{4-x}[Si_6O_{18}]$, com $x \geq 0,5$.

Como comentado anteriormente, na fase $Na_4Ca_4[Si_6O_{18}]$ existem vacâncias nos sítio catiônicos que podem acomodar íons de Na adicionais pela substituição de um Ca por $2Na$ na solução sólida, de modo que os anéis de tetraedros de silicato ficam mais fortemente unidos por meio das ligações dos oxigênios com os íons dos metais alcalinos.

Apesar dos sistemas vítreos não apresentarem ordenamento estrutural de longo alcance, esses possuem a vizinhança química semelhante à fase cristalina, logo, espera-se que o número de oxigênios não ligados seja menor no sistema formado do que para a amostra SCS-123.

Uma vez determinada a estrutura cristalina, podem-se calcular os parâmetros de rede da célula unitária para a amostra cristalizada. Para isso, basta utilizar a Lei de Bragg, Equação 3.3, tomando $n = 1$, pois $n > 1$ apresenta um sinal muito fraco, e desenvolvendo-a para evidenciar d , com isso, a posição 2θ de um pico e o comprimento de onda do raio

X, $\lambda=1,5406\text{\AA}$ para a fonte de cobre $K\alpha$, pode revelar a distância interatômica entre os componentes da rede,

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

$$\frac{\lambda}{2} = d \sin \frac{2\theta}{2} \quad (4.2)$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{2\theta}{2}}. \quad (4.3)$$

Em seguida, conhecendo o valor de d , emprega-se a equação dos parâmetros de rede do hexágono, dada pela Equação 4.4, onde h , k e l são os índices de Miller e a e c são os parâmetros de rede.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}. \quad (4.4)$$

Após selecionar alguns picos, identificar d para cada pico selecionado e computar esse e seus respectivos índices de Miller na Equação 4.4, pode-se encontrar os parâmetros de rede da amostra tratada sob pressão ambiente e em seguida o mesmo processo foi empregado para a amostra tratada sob $7,7\text{GPa}$. Os valores dos parâmetros da referência e das amostras estão dispostos na Tabela 4.1. Por esses dados é possível afirmar que os parâmetros de SCS-Eu-665 estão bem próximos da referência 01-079-1085. Além disso, nota-se que ocorre uma contração dos parâmetros a e b da célula unitária, enquanto o parâmetro de rede c aumenta ao se tratar a amostra sob uma pressão de $7,7\text{GPa}$.

Tabela 4.1: Parâmetros de rede da fase.

Amostra	$a(\text{\AA})=b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
01-079-1085	10,5740	13,2090	1279,03
SCS-Eu-665	10,5302	13,1937	1266,98
SCS-Eu-P-665	10,4735	13,2561	1259,30

Determinados a estrutura e os parâmetros de rede, utilizando as posições atômicas encontrados da referência [52], foi realizada a simulação do difratograma de raios X utilizando o software FullProf [53], cujo resultado pra a amostra SCS-665 é mostrado na Figura 4.5, na qual pode-se observar um bom acordo com os dados experimentais. Observa-se também a presença da fase NaF (01-086-2956), que se forma no tratamento térmico decorrente da presença do CaF_2 . Através do refinamento pode-se estimar a quantidade percentual em massa de cada fase, sendo então as amostras tratadas na temperatura de 665°C compostas por $93,89(\pm 0,15)\%$ da fase $Na_{4+2x}Ca_{4-x}[Si_6O_{18}]$ e $6,11(\pm 0,16)\%$ de NaF .

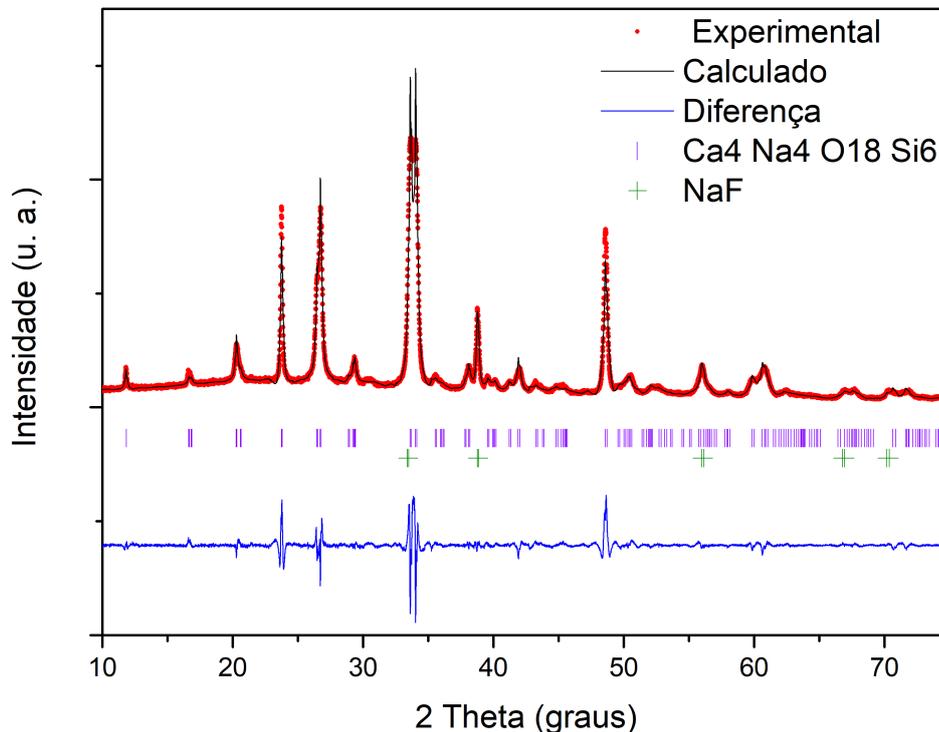


Figura 4.5: Simulação do difratograma de raios X para a amostra SCS tratada a temperatura de $665^{\circ}C$ por uma hora.

Em seguida foi realizada a análise das amostras tratadas sob pressão, para isso foi preciso comparar essas com as amostras equivalentes tratadas em pressão ambiente. Os difratogramas das amostras tratadas na temperatura de $550^{\circ}C$ em pressão ambiente e sob $7,7GPa$, apresentados na Figura 4.6, revelam que as amostras não passaram por processo de cristalização, devido a banda formada, semelhante a banda apresentada nas amostras sem tratamento térmico, indicando que as amostras com tratamento térmico a $550^{\circ}C$ permaneceram vítreas.

Na Figura 4.7 estão dispostas as difratometrias de raios X das amostras tratadas em $665^{\circ}C$, uma em pressão ambiente e a outra sob pressão de $7,7GPa$. Pode-se notar que o difratograma para a amostra tratada com pressão apresenta picos similares aos picos da amostra tratada em pressão ambiente, porém esses se encontram levemente deslocados e acompanhado de novos picos. O deslocamento dos picos é resultado da pressão atuando na amostra durante o processo de cristalização, modificando a estrutura formada e alterando os seus parâmetros de rede. Os novos picos podem ser associados à picos presentes apenas na fase hexagonal $P3_121$, como apresentado na Figura 4.8, indicando que a pressão induziu a formação de uma segunda fase no sistema. Porém, ambas as fases não são suficientes para indexar todos os picos apresentados pela amostra, a análise indica a possibilidade da formação de outra fase, $NaCa_2Si_4O_{10}F$ (00-041-1441), a qual

estaria em uma concentração baixa no material, uma vez que na amostra sem pressão a fase NaF apresenta $6,11(\pm 0,16)\%$ do material, indicando a presença de pouco flúor livre no sistema para formar $NaCa_2Si_4O_{10}F$.

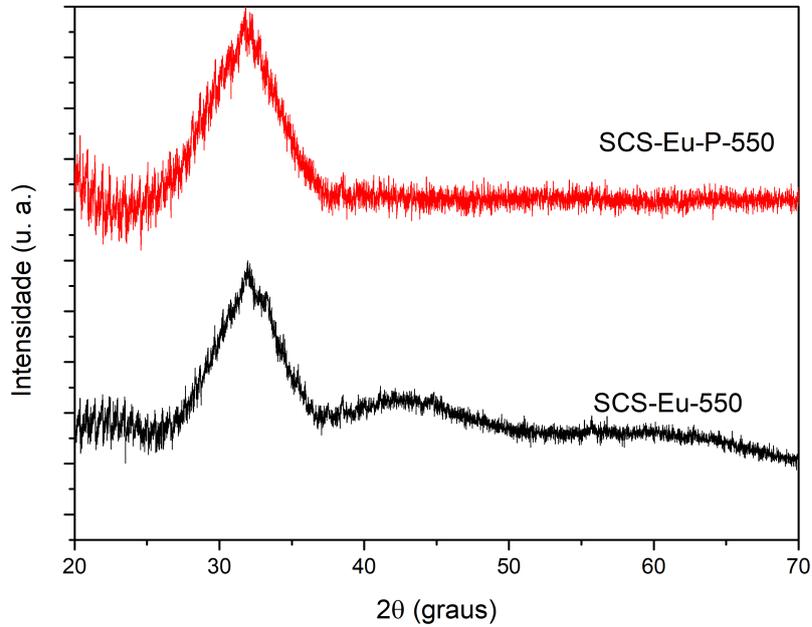


Figura 4.6: DRX da amostra SCS-Eu tratada a $550^{\circ}C$ em pressão ambiente e sob pressão de $7,7GPa$.

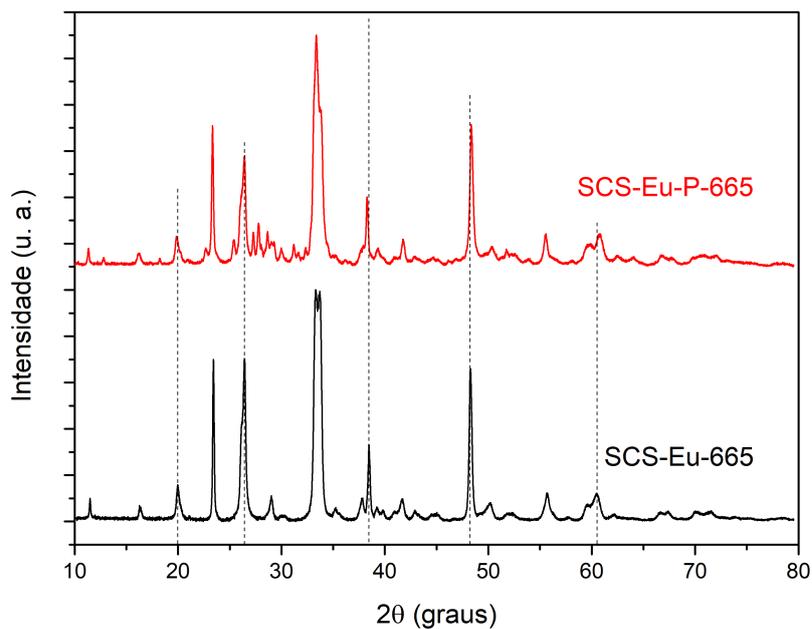


Figura 4.7: DRX da amostra SCS-Eu tratada a $665^{\circ}C$ em pressão ambiente e sob pressão de $7,7GPa$.

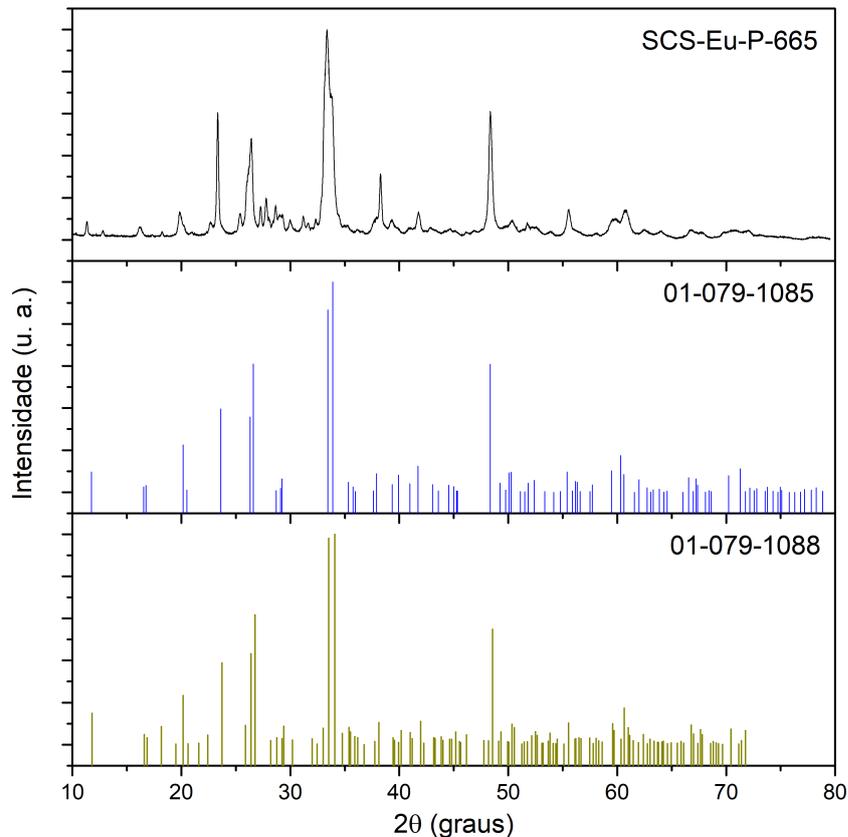


Figura 4.8: DRX da amostra SCS-Eu tratada a 665°C sob pressão de $7,7\text{GPa}$ e as fichas 01-079-1085 e 01-079-1088.

Para comparação, realizou-se o cálculo dos parâmetros de rede da amostra cristalizada sob pressão, analogamente ao realizado para a cristalizada em pressão ambiente. Os valores dos parâmetros encontrados estão dispostos na Tabela 4.1, na qual é notável que ocorre uma contração das dimensões da célula unitária quando a amostra é tratada sob uma pressão de $7,7\text{GPa}$. As variações estimadas para os parâmetros de rede e volume da célula unitária são $\Delta a = -0,54\%$, $\Delta c = 0,47\%$ e $\Delta V = -0,61\%$.

4.1.3 Espectroscopia Raman

Para as medidas de espectroscopia Raman foram utilizadas as mesmas amostras analisadas por DRX. Os espectros obtidos revelam informações da composição e da estrutura da amostra, sendo então a espectroscopia Raman uma ferramenta complementar à difratometria de raios X. O equipamento de microscopia Raman permite que as amostras sejam investigadas de maneira mais detalhada, podendo fornecer dados sobre pontos específicos das amostras, uma investigação de diversos pontos da superfície de uma amostra

é denominada mapeamento. Durante o mapeamento das amostras, após medir o espectro Raman para vários pontos, encontrou-se que as amostras possuem espectros uniformes para cada amostra, ou seja, a estrutura formada em cada amostra é uniforme.

As bandas observadas nos espectros podem estar relacionadas com os tipos de ligações e à quantidade de oxigênios ligados por tetraedros na matriz. Na Figura 4.9 estão representados os espectros dos vidros SCS e SCS-123 sem tratamentos térmicos. Nesses encontram-se três bandas, a primeira na região entre 250 e 450cm^{-1} está associada aos cátions modificadores de rede (vibrações acopladas de SiO_4 com $\text{Na}^+ - \text{O}$ e $\text{Ca}^{2+} - \text{O}$). A segunda que vai de 580 a 700cm^{-1} , é associada ao estiramento simétrico do oxigênio ligado a dois átomos de silício, Si-O-Si e a terceira na região de 820 a 1120cm^{-1} é atribuída à modos de vibrações simétricas e assimétricas decorrentes das ligações formadas nos tetraedros de silício e oxigênio não ligados (NBO) [12, 54, 55].

Nesta última banda, os modos de vibração podem ser determinados pela quantidade de NBOs presentes nas ligações, denominada por Q^n , sendo assim, a região próxima a 860cm^{-1} está associada à tetraedros Q^0 e Q^1 , com 4 e 3 NBO, respectivamente. A região de 970 a 980cm^{-1} está associada aos tetraedros Q^2 , com 2 NBO, enquanto a região de 1050cm^{-1} está relacionada aos de tetraedros Q^3 , ou seja, que contém apenas 1 NBO [12, 25, 47, 56].

Quando comparamos o vidro SCS ao SCS-123, observa-se um aumento no pico associado ao modo Q^3 em detrimento ao pico associado aos modos Q^0 e Q^1 , mostrando que este vidro apresenta um número menor de NBO, o que está em acordo com o esperado pelas análises de DRX discutidos anteriormente.

Esta variação no número de NBO, pode ser entendida considerando que a substituição do SiO_2 (formador de rede) pelos modificadores de rede (Na_2O , CaO e CaF_2) promove a quebra das ligações Si-O-Si , aumentando o número de NBO. A quantidade de NBOs por tetraedro pode ser calculada de acordo com a expressão [12]:

$$\frac{NBO}{T} = \frac{2(X_{\text{Na}_2\text{O}} + X_{\text{CaF}_2} + X_{\text{CaO}} - X_{\text{Al}_2\text{O}_3})}{X_{\text{SiO}_2} + 2X_{\text{Al}_2\text{O}_3}}. \quad (4.5)$$

Na qual X é a concentração molar de casa reagente.

Considerando as concentrações para ambas amostras, obtém-se os valores de 1,8762 e 2,0 para os vidros SCS e SCS-123, respectivamente, indicando que o SCS apresenta menos NBOs em acordo com o resultado obtido pela espectroscopia Raman.

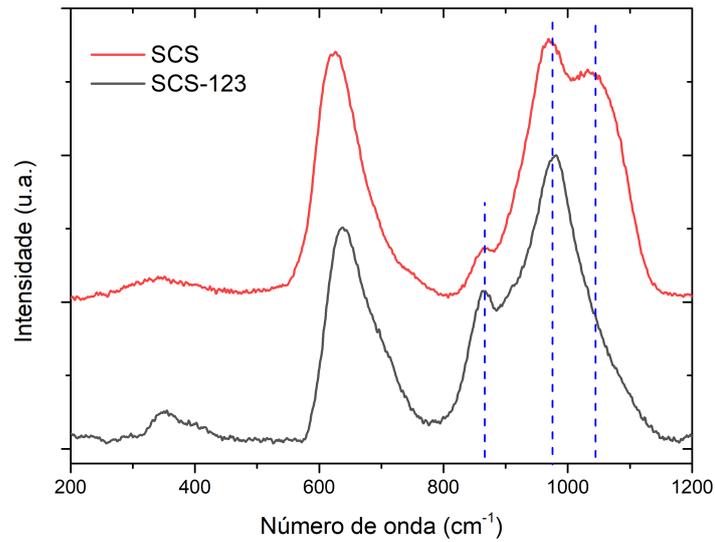


Figura 4.9: Espectros Raman para os vidros SCS e SCS-123, as linhas tracejadas indicam os modos vibracionais associados aos tetraedros de silicatos nas configuração Q^n .

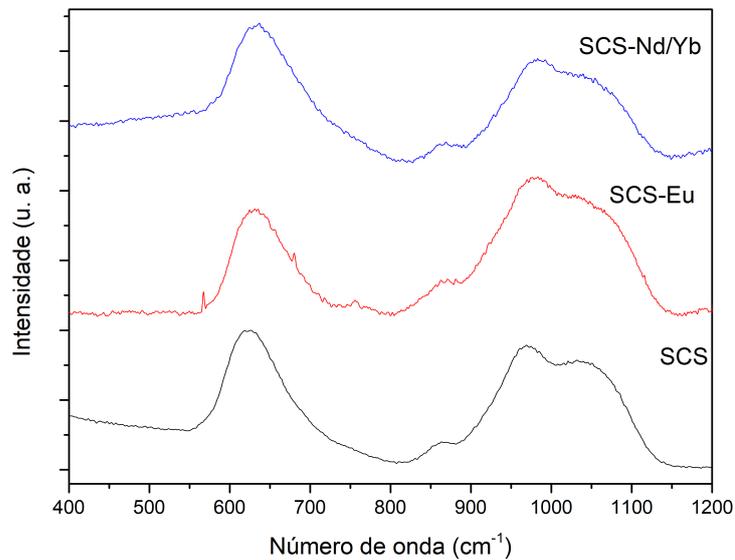


Figura 4.10: Comparação ente os espectros Raman do vidros SCS e dos vidros dopados com terras raras SCS-Eu e SCS-Nd/Yb.

A Figura 4.10 apresenta os espectros do vidro SCS e dos vidros dopados com terras raras (SCS-Eu e SCS-Nd/Yb), na qual pode-se observar que a inclusão do dopante não altera as características do espectro, em particular à banda associada aos modos Q^n , ou apresentam as mesmas quantidades de NBOs por tetraedros de Si.

Os espectros das amostras tratadas na temperatura de $665^\circ C$ estão representados na Figura 4.11. Os picos formados são muito mais intensos e estreitos do que as bandas apresentadas para as amostras vítreas, indicando a formação das fases cristalinas.

Na região de baixa frequência (entre 200 e 500cm^{-1}) observa-se uma estrutura de picos com baixa intensidade, característicos dos modos de vibração coletivos da rede cristalina (fônons) [57, 58]. Observa-se que os picos para as amostras SCS, SCS-Eu e SCS-NdYb são semelhantes entre si e diferem dos observados para o SCS-123, refletindo que fase formada para esta amostra apresenta estrutura cristalina diferente, em concordância com os resultados de DRX.

Para a região acima de 500cm^{-1} , observa-se os picos em 540 , 595 , 915 e 995cm^{-1} , sendo um único pico diferente, em 628cm^{-1} , formado na amostra SCS-123. O pico em 540 indica o modo de vibração de cátions de oxigênio [47], os picos 595 e 628 estão relacionados com a ligação $Si-O-Si$, mencionada anteriormente para as amostras sem tratamento. O pico em 910 está relacionado com o tetraedro Q^1 , o que pode indicar pequenos resíduos da estrutura vítrea [47]. Por fim, o pico 990 revela a existência de tetraedros Q^2 , os quais são associados com a formação de anéis de tetraedros [47].

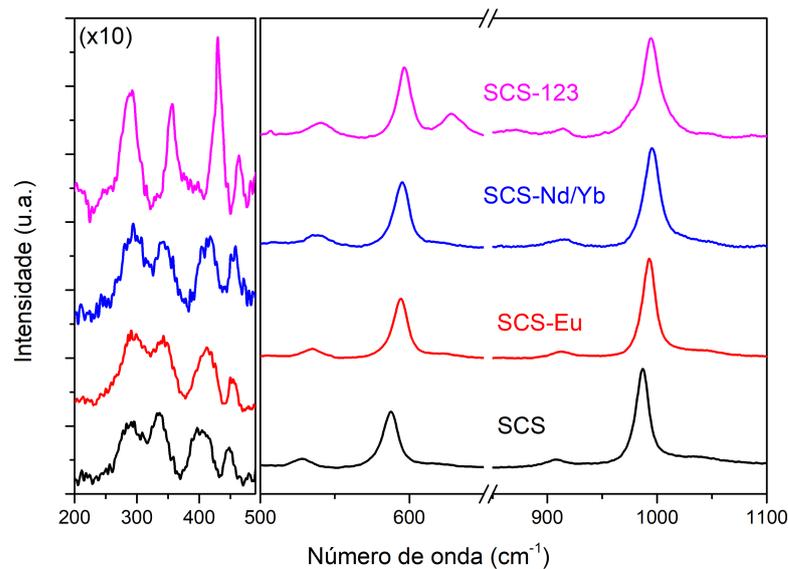


Figura 4.11: Espectros Raman das amostras SCS, SCS-Eu, SCS-Nd/Yb e SCS-123 com tratamento térmico de 665°C .

A seguir, foram analisadas as amostras tratadas sob pressão em relação as amostras equivalentes tratadas sob pressão ambiente. Na Figura 4.12 estão dispostos os espectros das amostras tratadas na temperatura de 550°C em pressão ambiente e sob $7,7\text{GPa}$. Esses espectros corroboram com o que foi observado nos dados de DRX, não há alterações significativas devido ao tratamento térmico de 550°C , as amostras continuam vítreas.

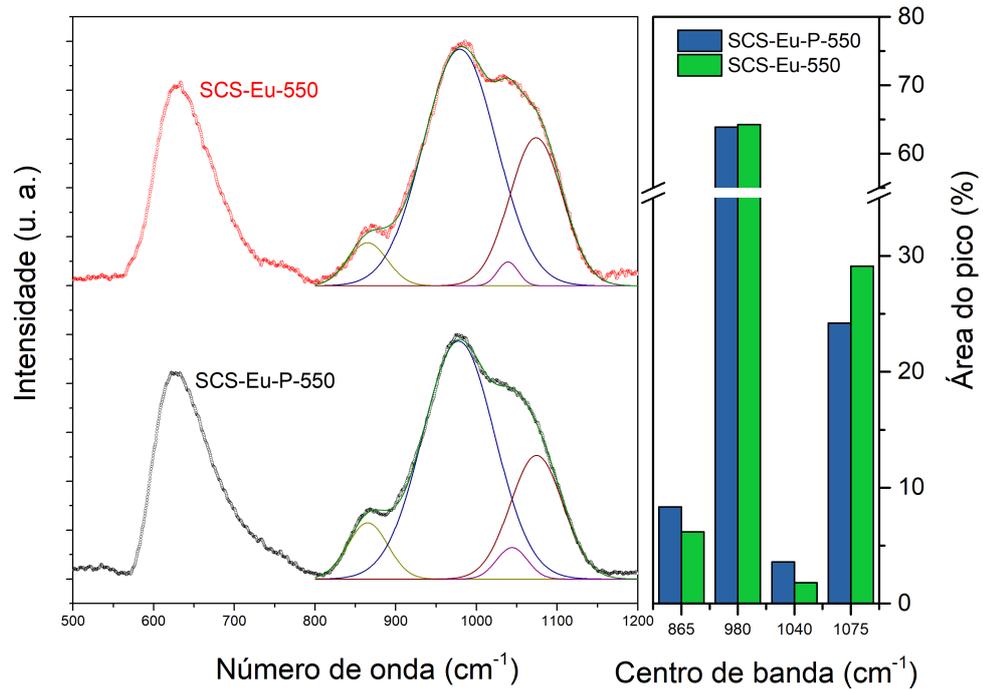


Figura 4.12: (a) Espectros Raman da amostra SCS-Eu tratada a $550^{\circ}C$ em pressão ambiente e sob pressão de $7,7GPa$. As linhas contínuas representam ajustes com funções Gaussianas, associadas aos módulos vibracionais Q^n . (b) Porcentagem da área de cada pico associado aos modos Q^n com relação a área total da banda entre 800 e $1150cm^{-1}$.

Na região associada aos modos Q^n , observamos uma leve diminuição no pico associado a Q^2 , o que pode ser observado comparando a porcentagem das áreas associadas a cada pico (Figura 4.12 (b)), na qual verifica-se o aumento da área do pico centrado em $980cm^{-1}$, em detrimento aos demais. Este efeito está associado à alteração nos ângulos entre os tetraedros de silicato com o aumento da pressão. Em pressão ambiente estes tetraedros tendem a ser ligados pelos vértices enquanto em altas pressões tendem a se ligar pelas arestas [25]. Este fato é resultante da densificação do vidro devido ao tratamento térmico sob pressão.

Os espectros das amostras tratadas em $665^{\circ}C$, uma com pressão ambiente e a outra com uma pressão de $7,7GPa$ estão ilustrados na Figura 4.13. Na região de baixas frequências, característica dos modos de de vibração internos (fônons), o espectro não apresenta variações significativas para além do surgimento de um pico na região de $250cm^{-1}$, indicando que a estrutura cristalina sofre uma pequena alteração com a pressão, o que corrobora com os resultados de DRX.

Para a região entre 500 a $1100cm^{-1}$, observa-se um deslocamento dos picos para maiores valores de energia, assim como foi observado por Muniz et al. [25], ao investigar o efeito de altas pressões em amostras vítreas. A aplicação de pressão causa um deslocamento nos picos da espectroscopia Raman, efeito que pode ser observado na Figura 4.13

ao se analisar os pico em torno de 600 e 1000cm^{-1} , como previsto devido ao efeito da pressão [12]. Este deslocamento é indicativo de alterações estruturais permanentes devido à aplicação da pressão. Essas mudanças são observadas no comprimento das ligações, nos ângulos intertetraédricos e nas distorções das ligações Si-O-Si. Em especial, no caso desse deslocamento para maiores energia, é um indicativo que os ângulos das ligações estão mais fechados, em concordância com os dados de DRX que indica uma compactação da rede a partir da redução das dimensões das células unitárias.

Observa-se para a amostras tratada sob pressão o aparecimento de um pico em 618cm^{-1} (marcado com (*) na Figura 4.13). Comparando este espectro com o da amostra SCS-123, (Figura 4.11) verificamos que nesta região apresentam picos muito semelhantes. Porém, tanto os resultados de DRX quanto os espectros Raman em baixas frequências, mostram que a aplicação de pressão durante o tratamento térmico não provoca mudança de fase cristalina, assim o aparecimento deste pico, em princípio, não pode associado a este efeito.

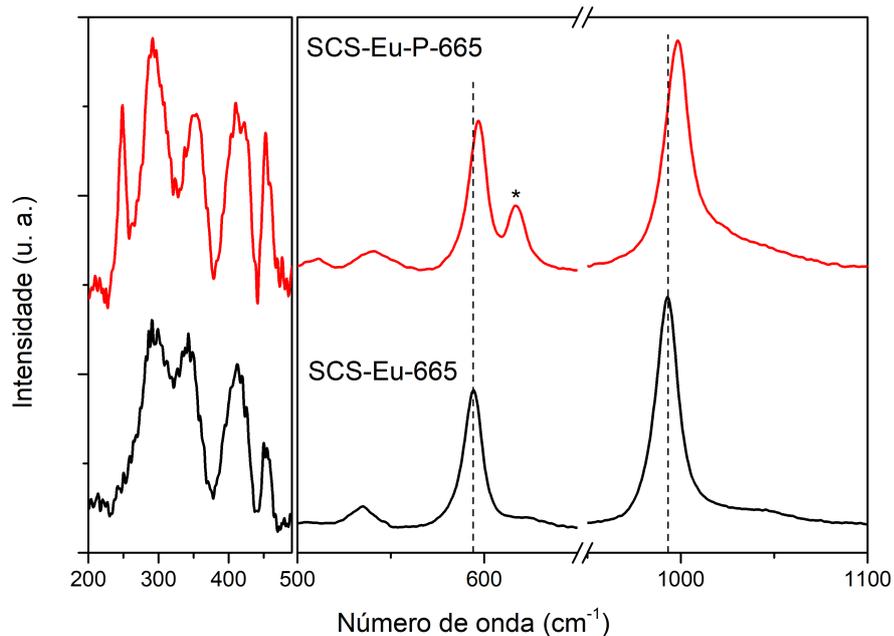


Figura 4.13: Espectros Raman da amostra SCS-Eu tratada a 665°C em pressão ambiente e sob pressão de $7,7\text{GPa}$.

Como comentado anteriormente, a fase formada na cristalização da amostra SCS-123 é a $\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, na qual ocorrem vacâncias nos sítios catiônicos, e este pico pode estar associado aos tetraedros de Si-O nas vizinhanças destas vacâncias. Na cristalização do SCS forma-se uma solução sólida do tipo $\text{Na}_{4+2x}\text{Ca}_{4-x}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, na qual as vacâncias são ocupadas na substituição de um íon Ca^{2+} por dois íons Na^+ . Assim o aparecimento deste pico na amostra tratada sob pressão, sugere a quebra de algumas ligações na estrutura $R\bar{3}m$, resultando em vacâncias nas vizinhanças dos tétrados de Si-O. No entanto,

esta hipótese só pode ser comprovada com os dados que temos até o momento e mais experimentos mais detalhados serão necessários.

4.2 Caracterização espectroscópica

Feita a caracterização estrutural das amostras, foram realizadas as análises dos espectros de absorção, emissão e tempo de vida dos materiais.

4.2.1 Absorção óptica

A Figura 4.14 apresenta os espectros de absorção óptica, na região do UV, visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR), das amostras sem tratamento térmico, revelando os os níveis de energia das amostras dopadas com Nd, Yb e co-dopadas com Nd e Yb. O espectro de absorção do neodímio é caracterizado pelos picos em 355, 430, 470, 520, 590, 680, 745, 808 e 880nm, os quais estão associados com as transições de energia do estado fundamental do neodímio trivalente, $^4I_{9/2}$, para os estados excitados indicados na figura [59–61]. A absorção do itérbio pode ser identificada por uma banda formada na região de 900 a 1000nm, caracterizada pelos picos em 905 e 975, essa banda se dá pela modificação na simetria das transições de energia permitidas entre estado fundamental do itérbio trivalente, $^2F_{7/2}$, e o estado excitado $^2F_{5/2}$ [59, 60]. Dito isso, pode-se notar como ambas as bandas de absorção se sobrepõem para formar o espectro de absorção da amostra co-dopada.

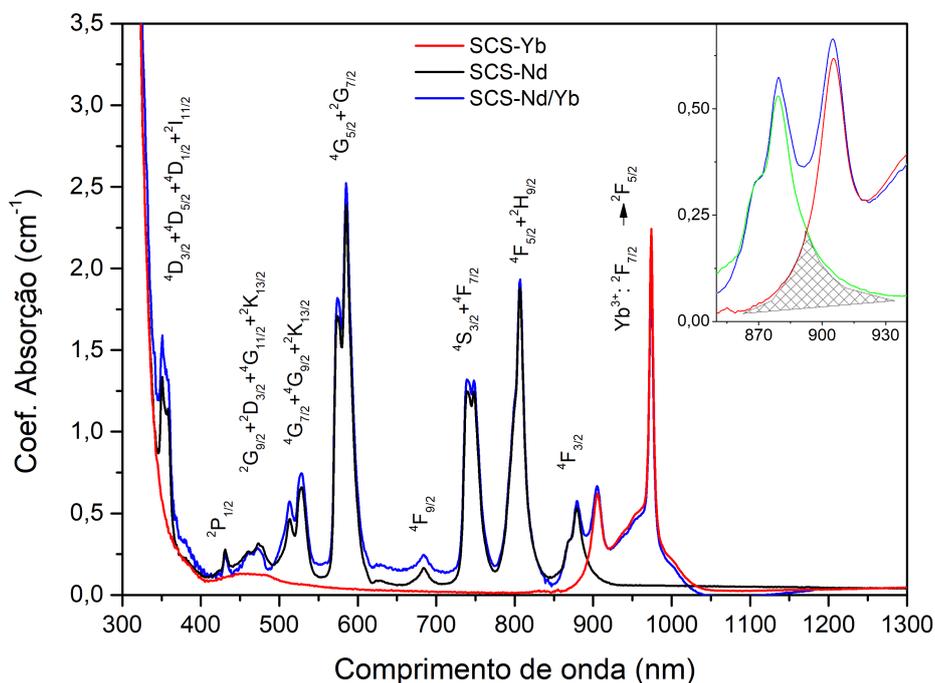


Figura 4.14: Coeficiente de absorção óptica das amostras SCS-Nd, SCS-Yb e SCS-Nd/Yb e seus níveis de energia [59–61]. No detalhe: região de sobreposição da absorção do Nd e do Yb.

Em particular, no detalhe da Figura 4.14, observa-se que na região entre 870 e 930nm há a superposição da bandas referentes à absorção associada ao nível ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} e a absorção do nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} . Este fato mostra que estes níveis tem energias semelhante tornando o sistema um excelente candidato a apresentar alta eficiência de transferência de energia.

A Figura 4.15 apresenta o espectro de absorção da amostra dopada com európio sem tratamento térmico, revelando os comprimentos de onda que podem ser absorvidos pela amostra.

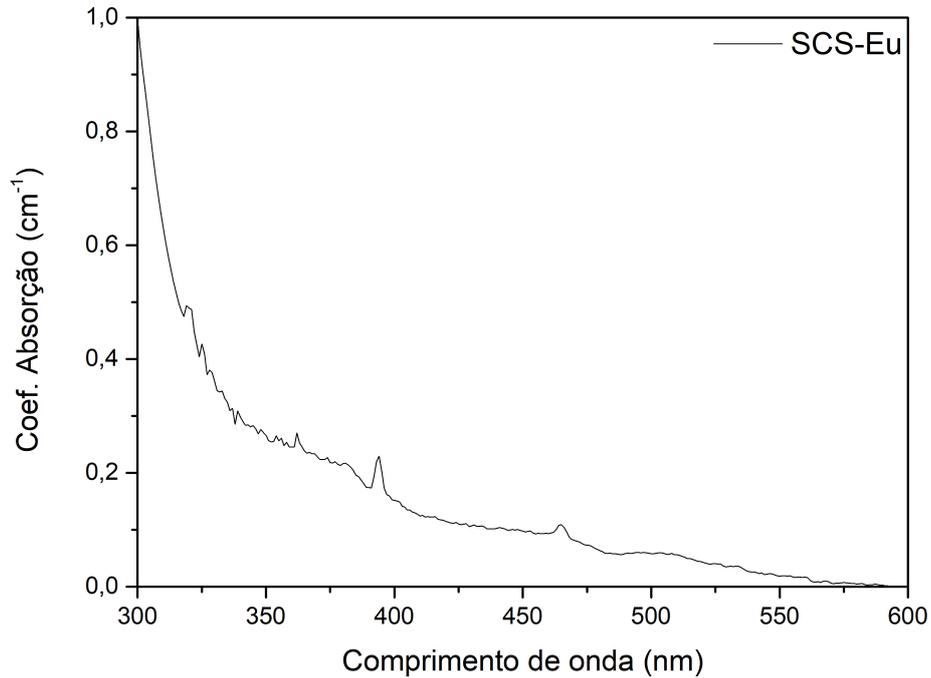


Figura 4.15: Coeficiente de absorção óptica das amostras SCS-Eu.

4.2.2 Luminescência

SCS dopado com Európio

Para as amostras dopadas com európio, as medidas de luminescência foram realizadas no mesmo equipamento utilizado para as medidas de espectroscopia Raman (Marca Bruker, modelo Senterra). Como este espectrômetro está acoplado a um microscópio óptico, podemos realizar as medidas de luminescência em uma região da ordem de $20\mu m$, por isto esta técnica é denominada de micro-luminescência. Esse equipamento possui um laser de comprimento de onda de $532nm$, que permite excitar o európio Eu^{3+} , permitindo obter informações sobre sua luminescência. O espectro de luminescência obtido para a amostra SCS-Eu, sem tratamento térmico, está apresentado na Figura 4.16, revelando picos de emissão, em $578nm$ e nas bandas de 593 , 610 e $655nm$, sendo esses associados às transições de energia do nível excitado 5D_0 para os níveis 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 e 7F_3 do Eu^{3+} , respectivamente [12, 62]. O que nos permite concluir que, para este sistema, o európio encontra-se no estado trivalente.

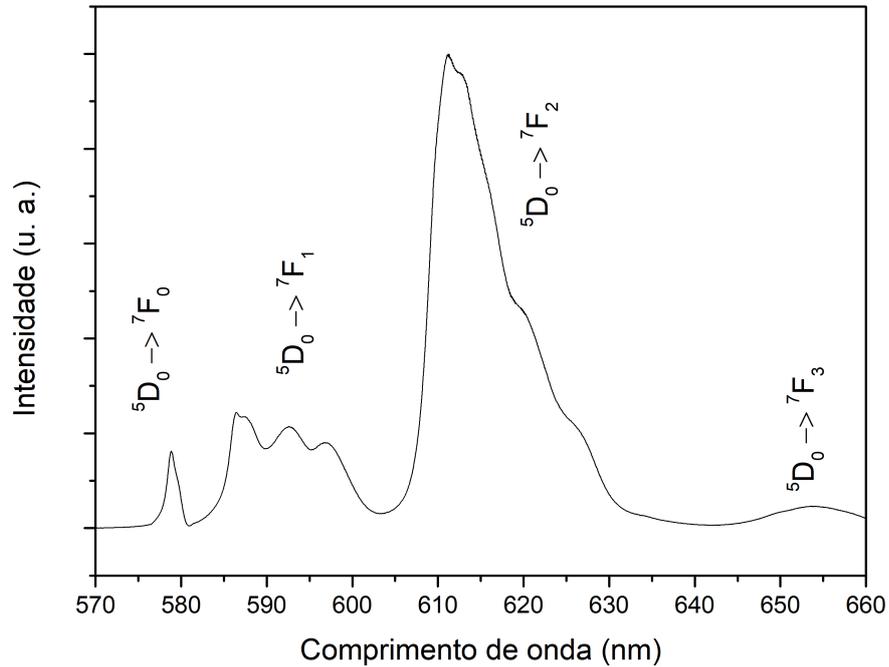


Figura 4.16: Espectro de emissão do SCS-Eu sem tratamento térmico, excitado em 532nm

A seguir, a Figura 4.17 apresenta os espectros de emissão da amostra SCS-Eu, sem tratamento e com os tratamentos em 550°C e 665°C , em pressão ambiente, nota-se que praticamente não há variação entre os espectros para as SCS-Eu sem tratamento e o SCS-Eu-550. No entanto, observa-se alterações significativas para o espectro da amostra SCS-Eu-665, no qual ocorrem deslocamentos dos picos 578 e 610nm , além de uma intensificação dos picos da banda 593 e uma modificação na simetria dos picos da banda 610nm [12], estes efeitos são consequência da cristalização da amostra.

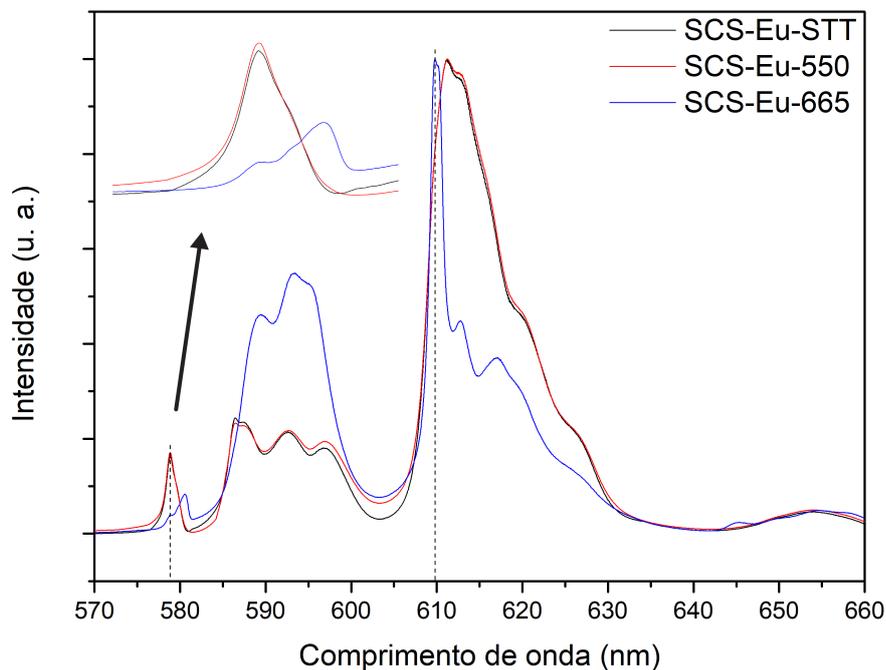


Figura 4.17: Espectro de emissão do SCS-Eu e seus respectivos tratamentos, excitado em 532nm . No detalhe: pico de emissão referente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

Os estados 5D_0 e 5F_0 do Eu^{3+} são conhecidos por serem não degenerados e, portanto, o número de picos relacionados a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ está diretamente relacionado ao número de centros luminescentes existente na fase cristalina. Como o estado excitado é um singlete, o perfil do espectro de fluorescência é determinado exclusivamente pela simetria local em torno do íon Eu^{3+} [12]. Assim, a existência de dois picos na região de 578nm , para a amostra 665, está associada a substituição dos íons de Ca^{2+} e Na^+ pelo Eu^{3+} nos diferentes sítios catiônicos da solução sólida $\text{Na}_{4+2x}\text{Ca}_{4-x}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ [52].

A razão de intensidades dos picos associados às transições 5D_0 e 5F_2 e 5D_0 e 5F_1 , denominada $R_{2/1}$, é proporcional a assimetria no sítio ocupado pelo Eu [12]. Para as amostras vítreas, tanto sem TT quanto a 550, esta razão é da ordem de 4,5 enquanto para a amostra 665 esta razão é $\sim 1,7$. Isto indica que, para as amostras vítreas o Eu ocupa sítios desordenados, característica de um sistema amorfo, enquanto para a amostra 665, os sítios ocupados pelo Eu são ordenado e com alta simetria, em concordância com o encontrado nas análise de DRX por Ohsato e colaboradores [30]. Indicando assim que o Eu é incorporado à fase $\text{Na}_{4+2x}\text{Ca}_{4-x}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ no processo de cristalização.

Após analisar os efeitos dos tratamentos térmicos, foram observados os espectros das amostras tratadas simultaneamente com aplicação de pressão, sendo os dois casos representados nas Figuras 4.18 e 4.19. Para o tratamento em 550°C , a aplicação de pressão, não resultou em alteração significativa no espectro, apenas a intensificação do pico em

586nm e um pequeno deslocamento do pico em 610nm.

Como mencionado acima, a razão $R_{2/1}$ é indicativo da assimetria local do sítio ocupado pelo Eu^{3+} , e comparado esta razão para as amostras SCS-Eu-550 e SCS-Eu-P7,7-550, os valores foram 4,4 e 3,4, respectivamente. Este resultado indica uma leve alteração na estrutura local da amostra.

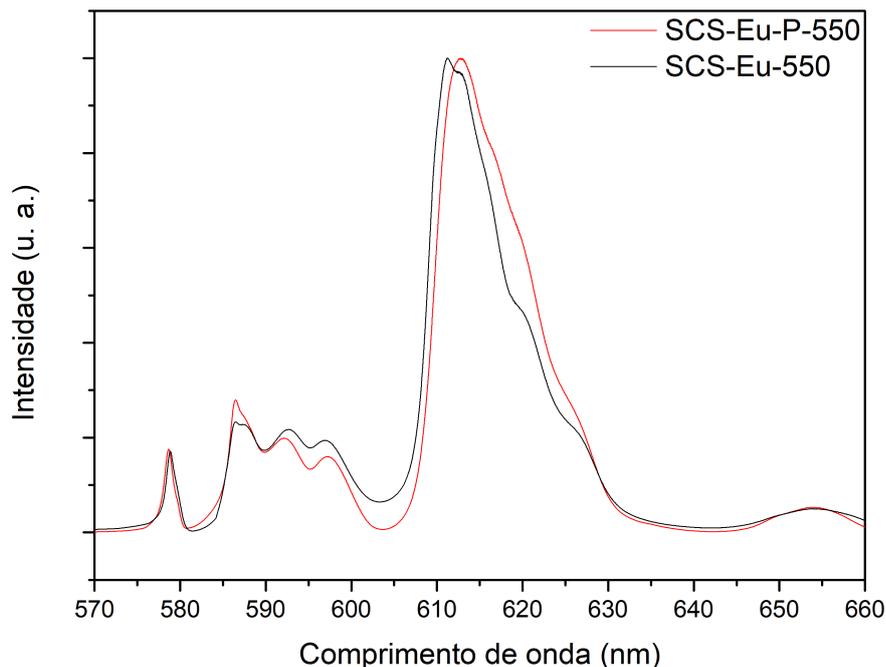


Figura 4.18: Comparação dos espectro de SCS-Eu-550 com e sem pressão, excitado em 532nm

Para a amostra tratada em 665°C sob pressão, o mapeamento realizado com a técnica de micro-luminescência apresentou pequenas diferenças nas formações de picos e intensidades relativas. Na Figura 4.19, são mostrados quatro medidas realizadas em pontos diferentes da amostra tratada sob pressão, que são comparados com a medida da amostra tratada em pressão ambiente.

Estas pequenas diferenças observada nos espectros aponta para uma inomogeneidade na amostra, o que pode ser resultado, por exemplo, por um gradiente de pressão na amostra durante o tratamento, algo observável apenas pela precisão da micro-luminescência.

Para além disso, a amostra tratada sob pressão apresenta uma maior modificação na simetria em relação à amostra sem pressão, isso pode ser observado pela separação dos picos decorrentes da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, a definição de dois picos, em 620 e 625nm, na banda associada a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e por fim, um novo pico em 652nm, na banda formada pelo decaimento do estado 5D_0 para o estado 7F_3 .

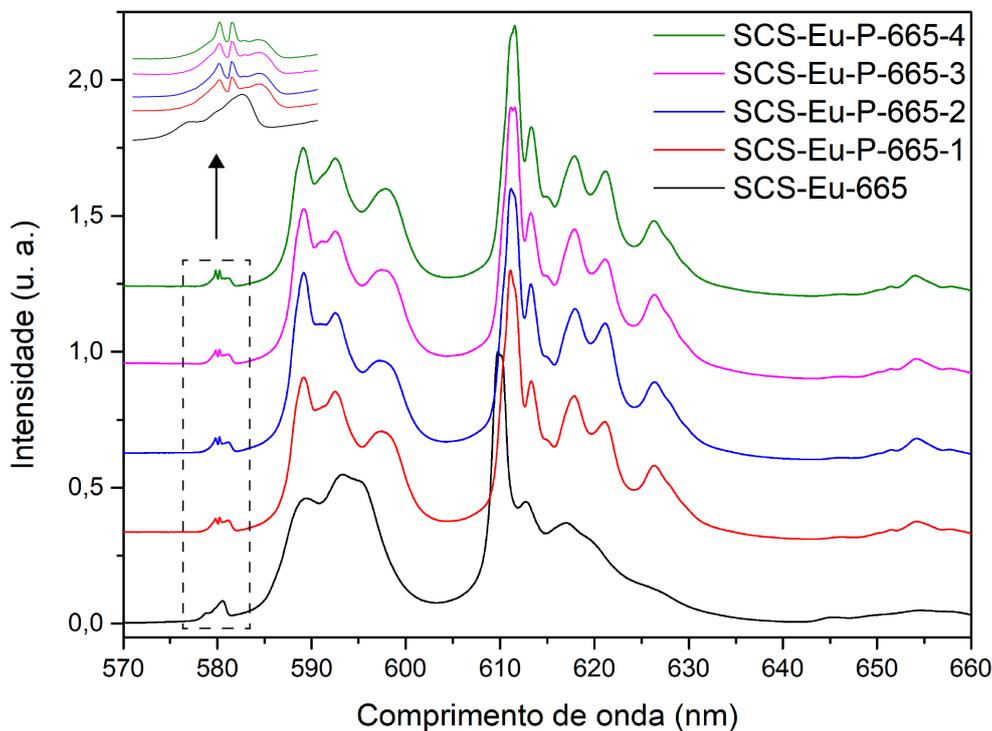


Figura 4.19: Comparação dos espectro de SCS-Eu-665 com e sem pressão, excitado em 532nm

Como mencionado anteriormente, a banda com pico em 580nm corresponde à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e é amplamente empregada para a investigação local do ambiente químico onde os íons de Eu^{3+} estão inseridos. A análise minuciosa dessa banda possibilita a identificação de novas fases, polimorfos, poli-amorfos ou até mesmo a formação de sítios diferentes na rede estrutural do material. Como a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ não apresenta degenerescência, portanto, não é esperada a presença de níveis Stark quando há apenas uma fase ou sítio, resultando em uma banda com apenas um pico simétrico, como no caso da amostra SCS-Eu-550.

No entanto, observa-se que na amostra SCS-Eu-665, houve o surgimento de um pico expressivo que sobrepõe essa simetria, resultando em uma banda formada por dois picos bem definidos e com um deslocamento significativo. Como os dados de DRX apontam que apenas uma fase é precipitada na amostra SCS-Eu-665, conclui-se que essa fase apresenta ao menos duas distribuições de sítios locais na estrutura.

Com a aplicação de pressão durante o tratamento térmico, observa-se que nesta região, como mostrado no detalhe da Figura 4.19, há a predominância do pico com maior comprimento de onda, com a redução na intensidade relativa do outro pico, sugerindo a ocupação preferencial de um dos sítios locais da estrutura pelo íon terra rara.

A presença dos diversos picos nitidamente observados na transição 7F_2 da amostra SCS-Eu-P-665, que não são evidentes na SCS-Eu-665, reforça a evidência de que a pressão

aplicada está criando um ambiente local significativamente diferente. Essa diferença pode não se restringir apenas a uma fase cristalina distinta, mas também abranger diferentes sítios polimorfos dentro do material. Esses sítios polimorfos podem ser resultado de rearranjos atômicos ou alterações na estrutura cristalina do material sob a influência da pressão aplicada.

SCS co-dopado com neodímio e itérbio

Após investigar os efeitos da temperatura e pressão na luminescência do európio, foi realizada a análise para compreender os efeitos dos tratamentos na luminescência do neodímio e do itérbio, assim como compreender alterações no processo de transferência de energia nas amostras co-dopadas. Foram obtidos os espectros de emissão dos vidros sem tratamento térmico, dopados apenas com neodímio e apenas com itérbio, apresentados nas Figuras 4.20 e 4.21, respectivamente.

Em seguida, foram identificados os picos de luminescência e as respectivas transições de energia a que estão associadas, sendo os picos em 890, 1057 e 1330nm obtidos ao excitar a amostra SCS-Nd com um laser de 808nm, tais picos estão relacionados a decaimentos do estado excitado ${}^4F_{3/2}$ para os níveis ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{13/2}$ do Nd^{3+} [60]. Para a amostra SCS-Yb, observou-se uma banda de 950 a 1100nm, resultante de transições entre o nível excitado ${}^2F_{5/2}$ e fundamental ${}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} [60].

Ao comparar as amostras sem tratamento com 550°C e 665°C, Figuras 4.22 e 4.23, é possível notar que assim como para o SCS-Eu, os espectros de luminescência não variam de maneira significativa ao se comparar a amostra sem tratamento e com tratamento em 550°C. Entretanto, mudanças importantes podem ser notadas na amostra com 665°C, no caso do SCS-Nd, há deslocamento dos picos 1057 e 1330nm, além de ocorrer modificação na simetria das bandas, intensificando o sinal para transições de energia específicas, além disso, há uma redução na intensidade da transição ${}^4I_{9/2}$ relativa a intensidade da transição ${}^4I_{11/2}$, indicando que na fase cristalina formada os níveis de energia ${}^4F_{3/2}$ e ${}^4I_{11/2}$ estão mais próximos, favorecendo essa transição. Para o SCS-Yb, nota-se que ocorre uma variação nas intensidades relativas dos picos da banda.

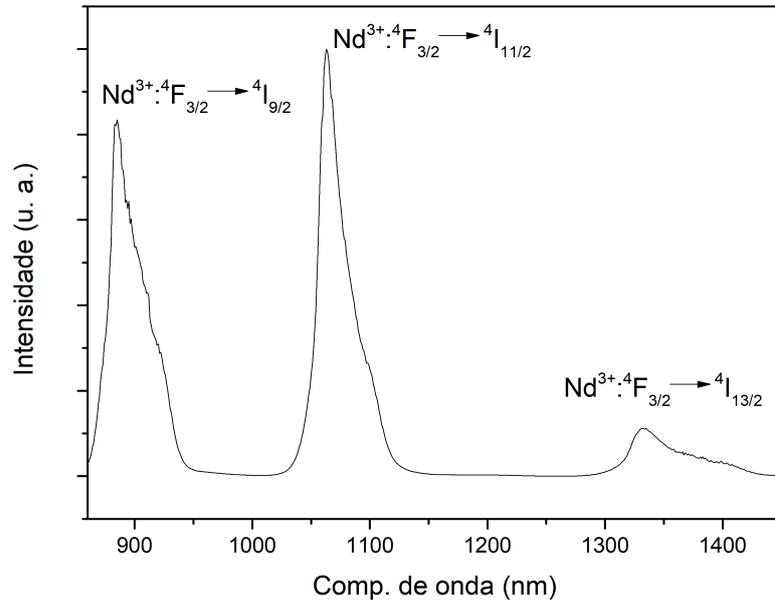


Figura 4.20: Espectro de emissão do SCS-Nd sem tratamento térmico, excitado em 808nm

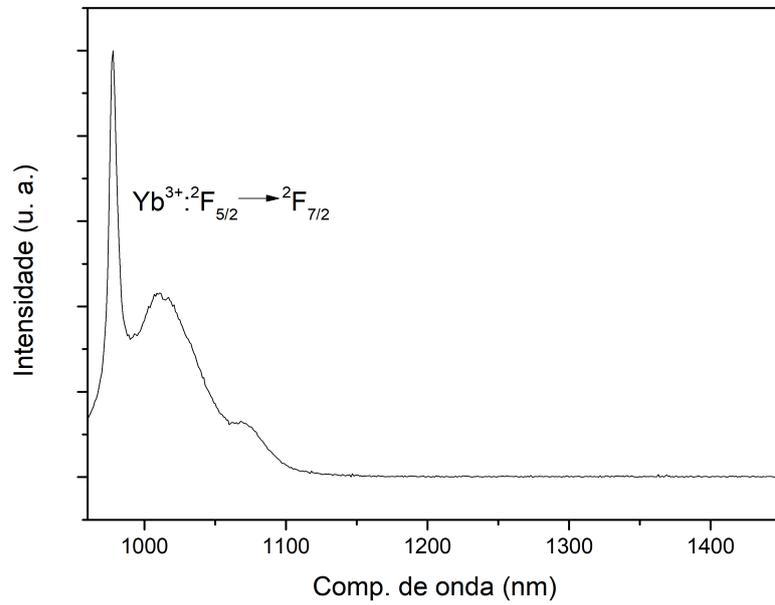


Figura 4.21: Espectro de emissão do SCS-Yb sem tratamento térmico, excitado em 915nm

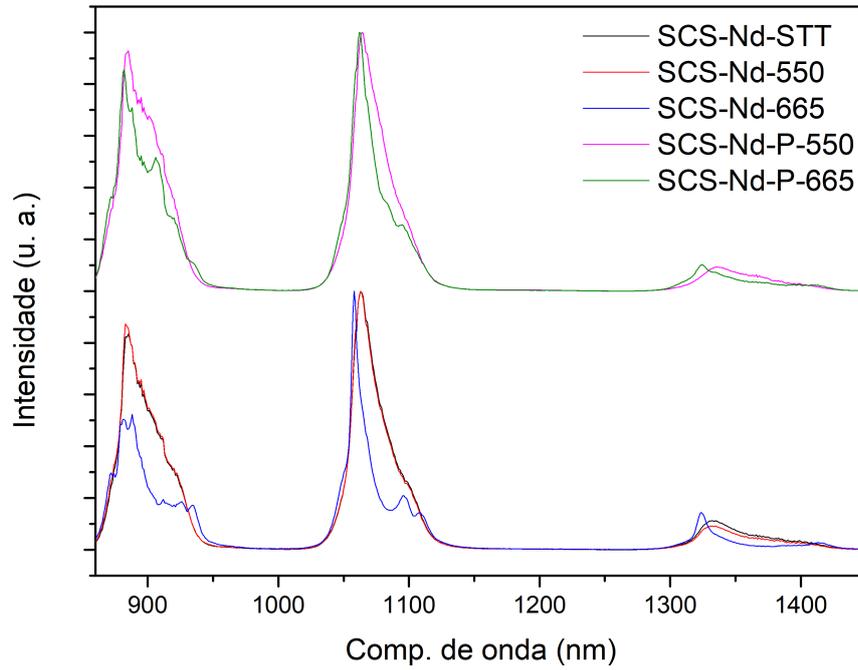


Figura 4.22: Espectros de emissão do SCS-Nd e seus respectivos tratamentos, excitado em 808nm

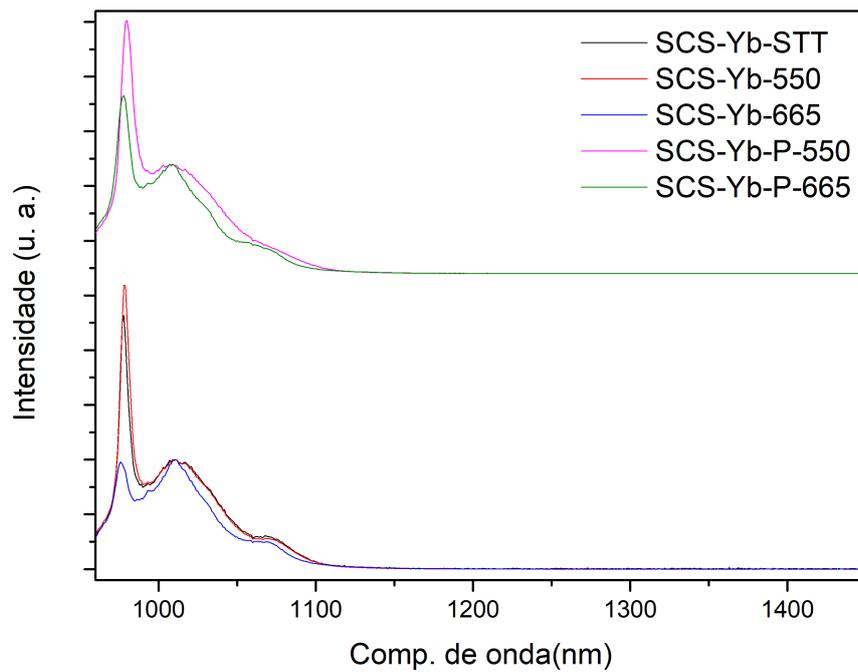


Figura 4.23: Espectros de emissão do SCS-Yb e seus respectivos tratamentos, excitado em 915nm

A seguir, foram comparados os espectros dos materiais dopados com Nd e com Yb, e o material co-dopado excitados com ambos os lasers, tais espectros estão mostrados na Figura 4.24.

Ao se analisar os espectros das amostras SCS-Yb e SCS-Nd/Yb excitados com o comprimento de onda $915nm$, é possível notar que os espectros são muito parecidos, enquanto os espectros de SCS-Nd e SCS-Nd/Yb excitados por $808nm$ possuem uma grande diferença, além de observar-se os picos associados ao neodímio, o espectro de SCS-Nd/Yb contém os picos de emissão do itérbio, mesmo com esse terra rara não apresentando banda de absorção para o comprimento de onda $808nm$. A presença dos picos do itérbio pode ser justificada pelo mecanismo de transferência de energia dos íons excitados Nd^{3+} para os íons de itérbio, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ [12].

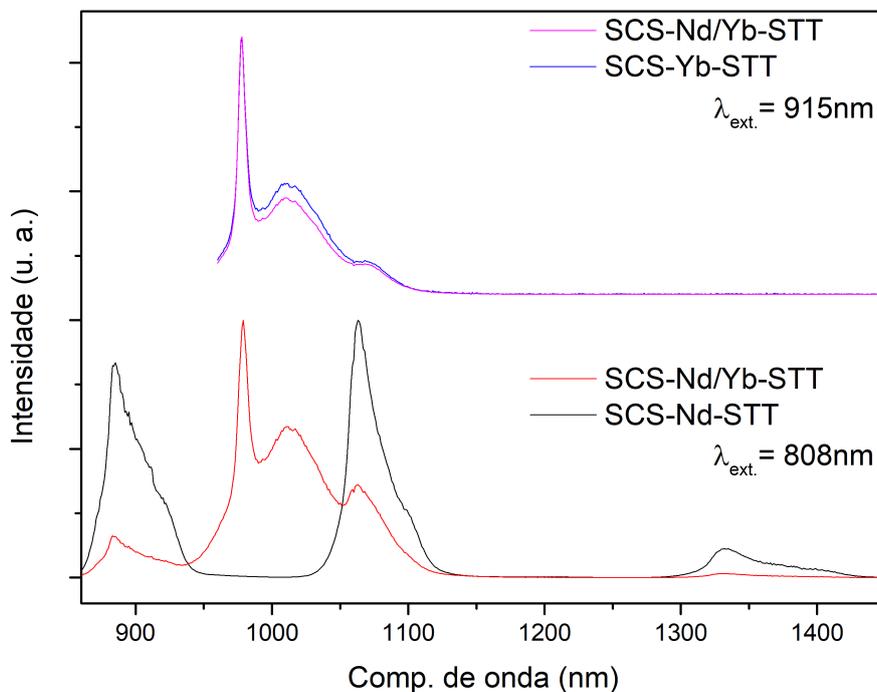


Figura 4.24: Espectros de emissão do SCS-Nd, SCS-Yb e SCS-Nd/Yb.

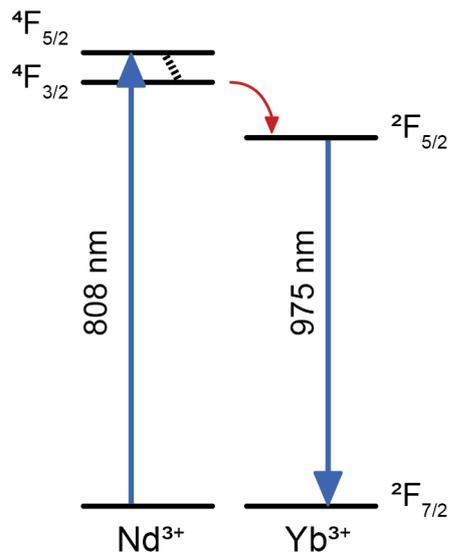


Figura 4.25: Diagrama de transferência de energia do Nd para o Yb

Ao examinar as amostras SCS-Nd/Yb em diferentes tratamentos e excitadas com o laser 915nm , Figura 4.26, pode-se notar que o espectro não altera ao se comparar o da amostra sem tratamento com o da 550°C . No entanto, a alteração significativa ocorre, com a diminuição da intensidade do pico 975nm , na amostra com 665°C , na qual também ocorre um leve aumento de intensidade no pico 1010nm , quando comparado com os demais espectros.

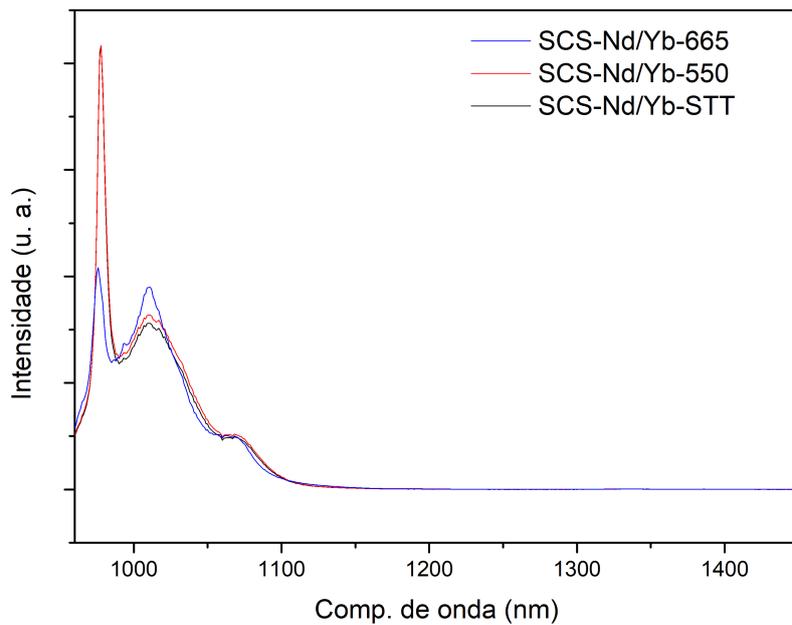


Figura 4.26: Espectros de emissão do SCS-Nd/Yb e seus tratamentos térmicos, excitado em 915nm .

Na Figura 4.27 estão apresentados os espectros para as amostras co-dopadas tratadas com e sem pressão a $550^{\circ}C$. Para além de uma leve alteração nas intensidades relativas, é notável que o ombro da banda, em $1070nm$, desaparece para a amostra tratada com pressão. Por fim, considerando as amostras com $665^{\circ}C$, pode-se notar que a pressão aplicada resulta apenas em uma variação na intensidade dos picos, tornando a emissão no comprimento de onda $979nm$ mais intenso (Figura 4.28).

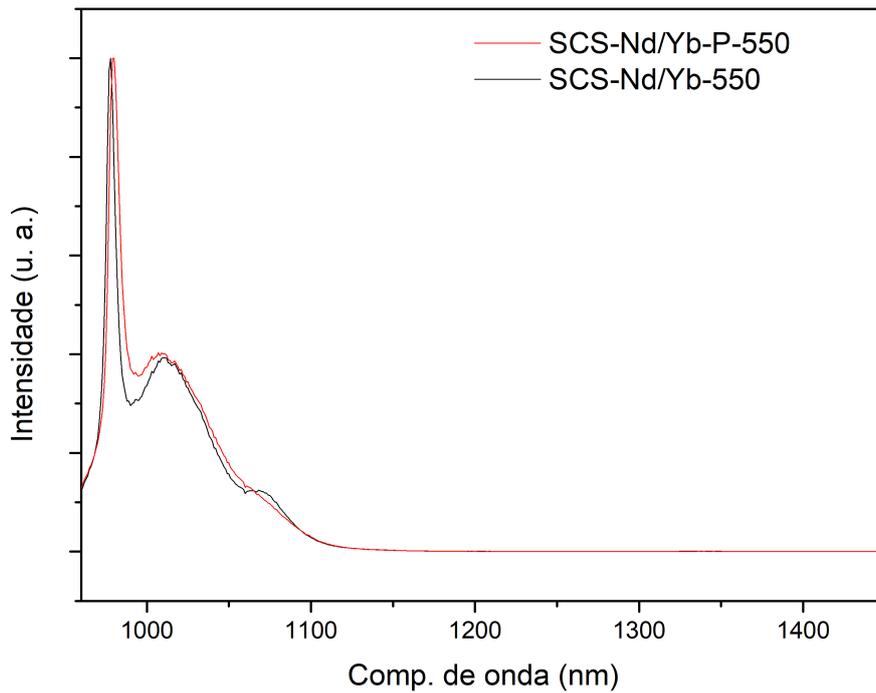


Figura 4.27: Comparação dos espectro de SCS-Nd/Yb-550 com e sem pressão, excitado em $915nm$.

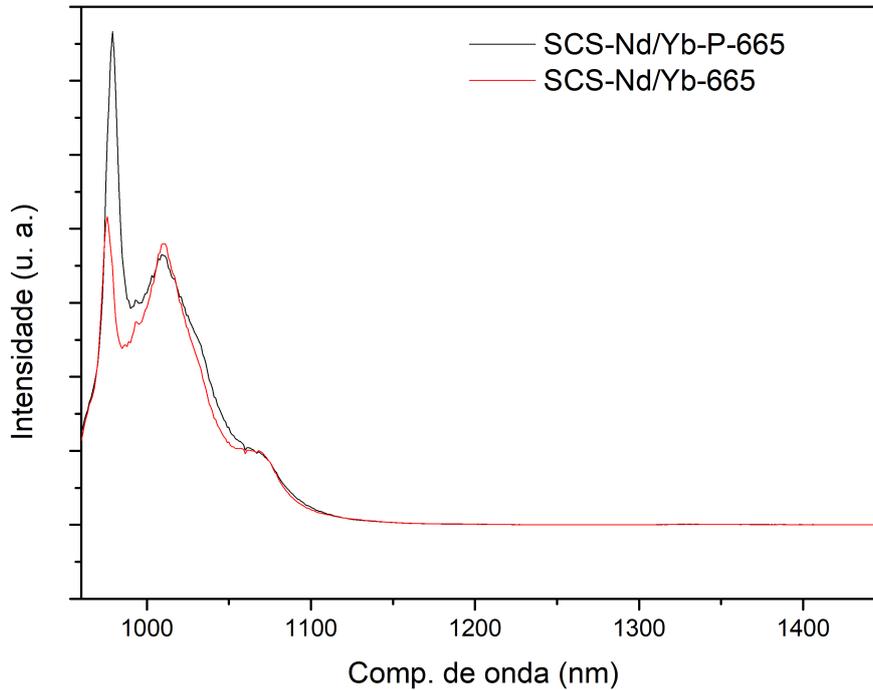


Figura 4.28: Comparação dos espectros de SCS-Nd/Yb-665 com e sem pressão, excitado em 915nm .

As amostras foram então examinadas ao serem excitadas por um laser 808nm , seus espectros estão ilustrados na Figura 4.29, estes revelam que a maior variação de intensidade ocorre nos picos que correspondem ao itérbio, considerando a amostra sem tratamento, nota-se que o pico 979nm se intensifica ao tratar a amostra em 550°C e ao aplicar um tratamento térmico em 665°C para a amostra SCS-Nd/Yb, os picos 979 e 1010nm se tornam menos intensos, além disso, surge um pequeno ombro no final da banda, em 1095nm e na banda da transição de energia ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ há a formação de um pico no comprimento de onda 1324nm . Entre as amostras tratadas em 550°C com e sem pressão, cujos espectros estão apresentados na Figura 4.30, não há alterações no espectro de emissão, apenas leves mudanças nas intensidades relativas. Analisando os espectros das amostras com 665°C , com e sem pressão, pode-se notar que a pressão surte dois efeitos no tratamento, aumenta a intensidade do pico 979nm e diminui o pico observado em 1324nm . Esse aumento de intensidade em um pico de emissão do itérbio pode significar que a pressão introduzida no tratamento térmico resulta em uma matriz que favorece o processo de transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} , fenômeno que deve ser investigado mais a fundo através da análise de tempo de vida.

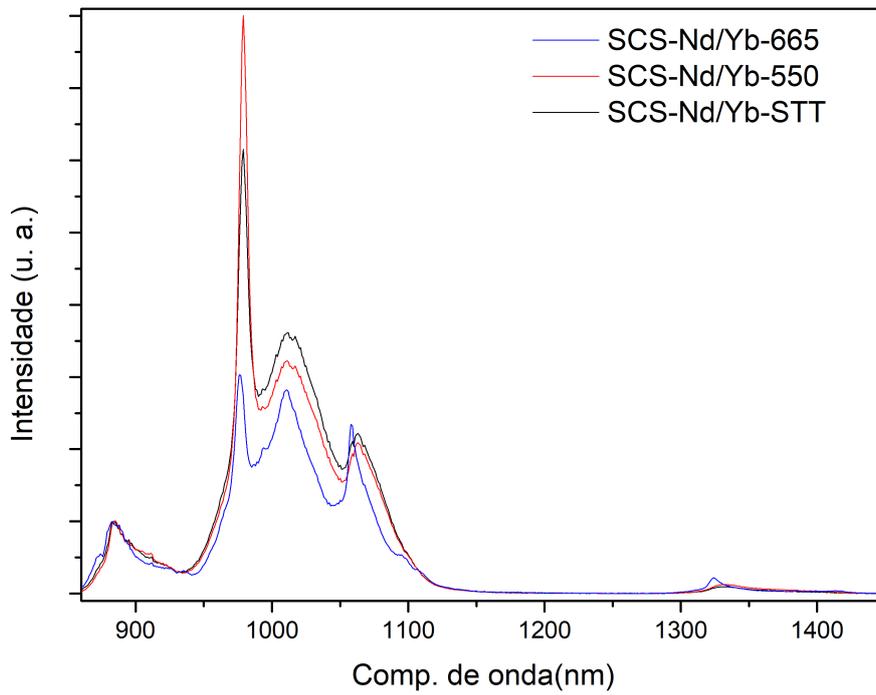


Figura 4.29: Espectros de emissão do SCS-Nd/Yb e seus tratamentos térmicos, excitado em 808nm.

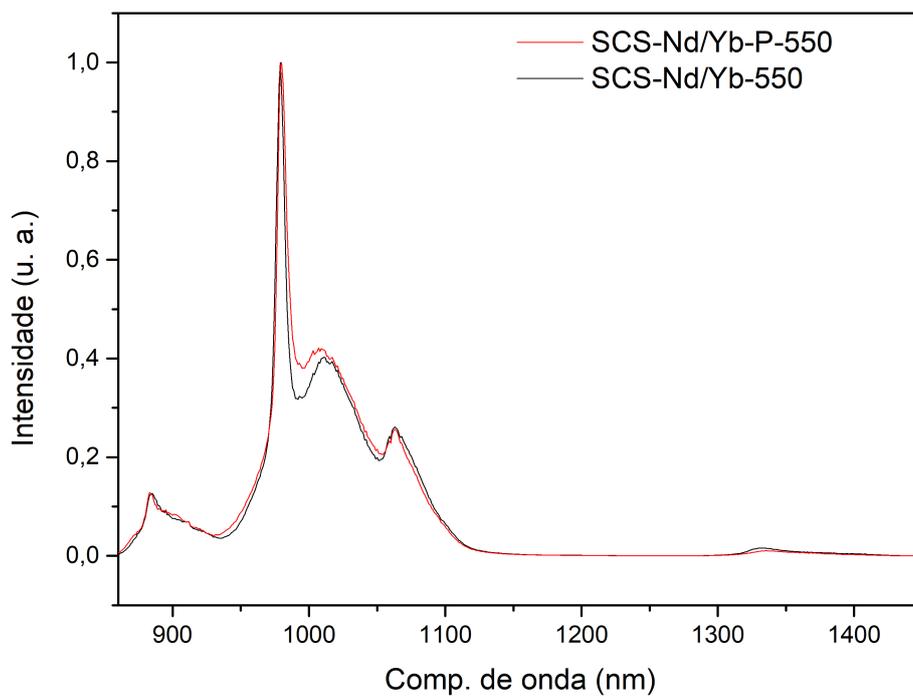


Figura 4.30: Comparação dos espectro de SCS-Nd/Yb-550 com e sem pressão, excitado em 808nm.

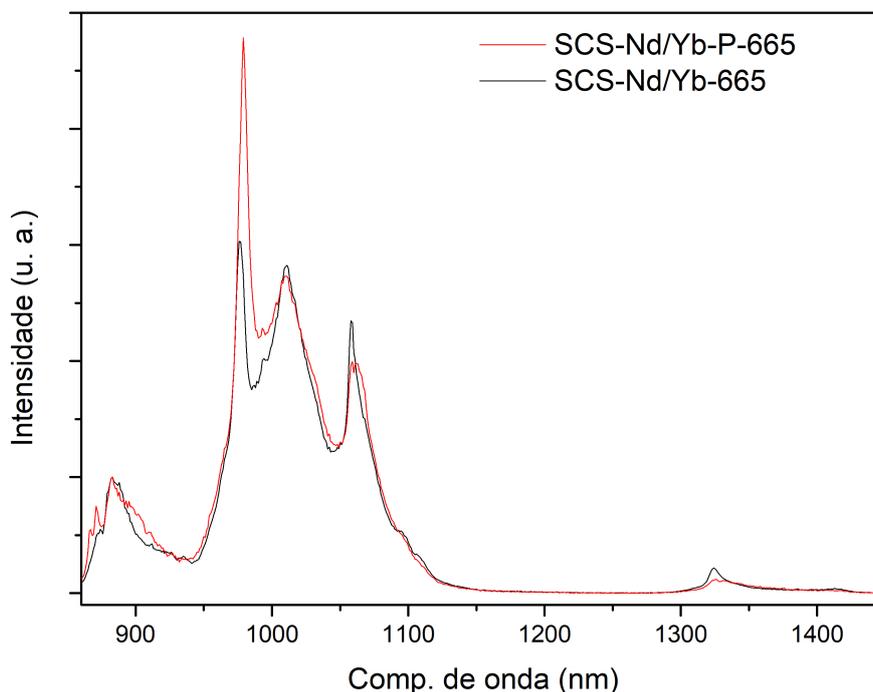


Figura 4.31: Comparação dos espectros de SCS-Nd/Yb-665 com e sem pressão, excitado em 808nm .

Adicionalmente, o aparente aumento na intensidade de emissão sugere que os íons foram incorporados à fase cristalina do material. Essa característica reduz os processos de emissão não radiativa por fônons, aumentando assim o componente radiativo da emissão, ou seja, a sua intensidade de emissão.

4.2.3 Tempo de vida

Devido às medidas de luminescência pode-se averiguar quais comprimentos de onda são emitidos por cada dopante, com isso foi possível identificar o decaimento das emissões do neodímio e do itérbio das diferentes amostras. Para observar a emissão do neodímio foi necessário excitar as amostras com um laser de 808nm e investigar o tempo necessário para a intensidade de emissão do comprimento de onda selecionado, 1325nm , decair de maneira exponencial. Para calcular o tempo de vida realizou-se a integral da curva de decaimento, afinal, a curva obtida para a amostra SCS-Nd/Yb cristalizada sob pressão apresenta mais de uma exponencial, o que pode indicar a formação de um gradiente de pressão, sendo assim, a fim de padronizar os cálculos, todos os tempos de vida foram obtidos pela integral [51]. A Figura 4.32 apresenta as curvas de decaimento para amostras com 808nm de excitação. Em seguida, a Tabela 4.2 apresenta os tempos de vidas obtidos para cada amostra, tais dados podem ser visualizados na Figura 4.33.

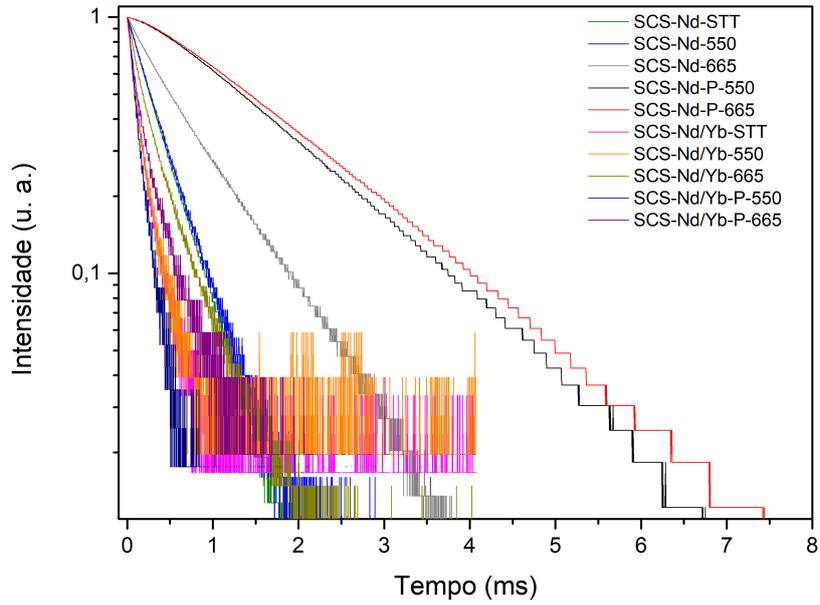


Figura 4.32: Curvas de decaimento das amostras excitadas por um laser de $808nm$

Tabela 4.2: Tempos de vida as amostras com $\lambda_{exc} = 808nm$ e $\lambda_{em} = 1325nm$.

Amostra	Tempo de vida médio (ms)
SCS-Nd-STT	$0,404 \pm 0,021$
SCS-Nd-550	$0,404 \pm 0,004$
SCS-Nd-665	$0,779 \pm 0,006$
SCS-Nd-P-550	$1,747 \pm 0,011$
SCS-Nd-P-665	$1,860 \pm 0,004$
SCS-Nd/Yb-STT	$0,219 \pm 0,011$
SCS-Nd/Yb-550	$0,226 \pm 0,016$
SCS-Nd/Yb-665	$0,335 \pm 0,003$
SCS-Nd/Yb-P-550	$0,132 \pm 0,015$
SCS-Nd/Yb-P-665	$0,240 \pm 0,009$

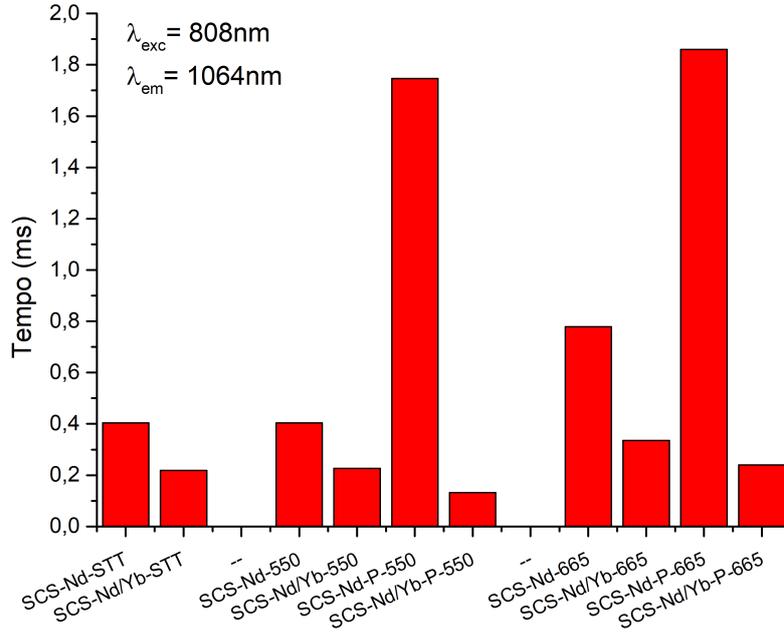


Figura 4.33: Tempos de vida as amostras com $\lambda_{exc} = 808nm$ e $\lambda_{em} = 1325nm$.

Analisando as curvas de decaimento é possível notar que as amostras cristalizadas tem maior tempo de vida que as demais, podendo indicar que a fase cristalina favorece a emissão. Ao se comparar a amostra SCS-Nd/Yb-665 com a SCS-Nd-665, pode-se observar que o decaimento da amostra co-dopada é $0,444\mu s$ mais rápido, afinal, a transferência de energia para o itérbio ocorre quando o nível de energia excitado do neodímio, $^4F_{3/2}$, transfere sua energia para o nível excitado $^2F_{5/2}$ do itérbio, fazendo com que ocorram menos emissões de energia por transições de nível do Nd^{3+} , um menor número de emissões leva a um decaimento mais rápido. As emissões de Nd das amostras co-dopadas com pressão decaem mais rápido do que suas equivalentes sem pressão, revelando que o tratamento com pressão modifica a estrutura das amostras de tal maneira que a emissão de energia por radiação é favorecida.

Com os tempos de vida encontrados, pode-se enfim calcular a eficiência de transferência de energia do neodímio para o itérbio, por meio da Equação 4.6:

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_{Nd/Yb}}{\tau_{Nd}} \quad (4.6)$$

Na qual $\tau_{Nd/Yb}$ e τ_{Nd} são os tempos de vida das amostras SCS-Nd/Yb e SCS-Nd, respectivamente [2, 44, 63]. A equação foi empregada para amostras que apresentam os mesmos tratamentos térmicos, com a finalidade de averiguar os efeitos dos tratamentos, da pressão e da presença do Yb^{3+} na eficiência quântica do neodímio.

Na Figura 4.34 podem ser observadas as eficiências de transferência de energia do Nd para o Yb para as respectivas amostras.

É notável o aumento da eficiência ao se aplicar o tratamento térmico na pressão, aumentando 46% ao tratar a amostra em 550° e ao tratar com 665°, a eficiência de transferência aumenta 41%, quando comparado com a amostra sem tratamentos. A pressão eleva a eficiência em 48% e 30% para os tratamentos de 550° e 665°, respectivamente. Indicando que as alterações de parâmetros das matrizes, devido a pressão, favorecem a transferência de energia do neodímio para o itérbio.

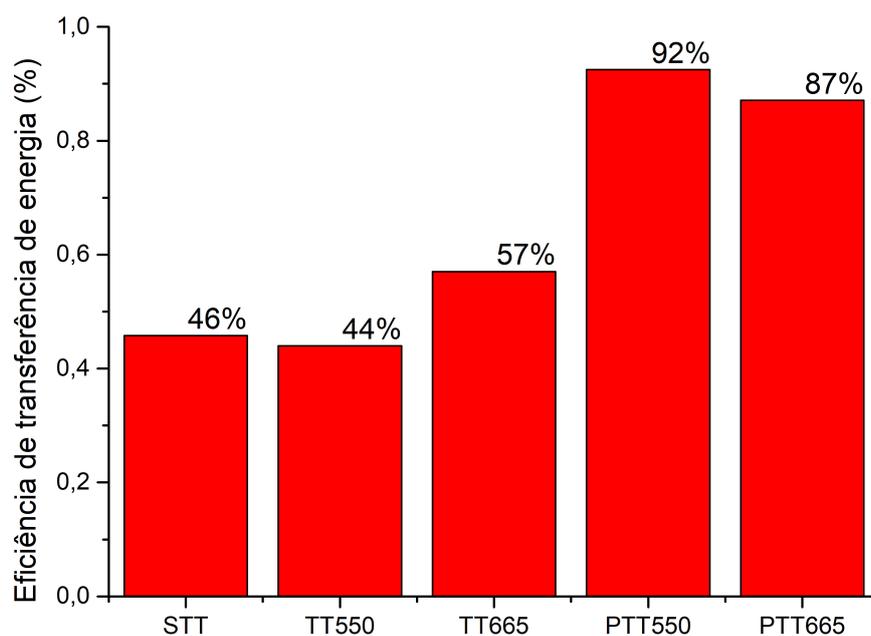


Figura 4.34: Eficiência de transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+}

Conclusões

O presente trabalho visou estudar as características estruturais, térmicas e espectroscópicas de vidros do tipo SCS, sem dopante, dopado com európio, neodímio, itérbio e co-dopado com Nd e Yb. Tais características foram observadas para a estrutura vítrea e cristalizada, com e sem pressão, a fim de entender os efeitos da pressão.

Para as amostras tratadas em $550^{\circ}C$, não foram observadas alterações estruturais significativas quando comparadas às sem tratamento, o que se encontrou foram sinais característicos de amostras vítreas nas medidas de difratometria de raios X, e pequenas alterações foram observadas nos modos vibracionais obtidos, por meio de microscopia Raman. Entretanto, as medidas de luminescência indicam pequenas variações de intensidade relativa ao se comparar as amostras vítreas com as tratadas em $550^{\circ}C$, indicando uma possível alteração estrutural no material, mas sem a formação de cristalitos. A diferença entre essas intensidades relativas é corroborada pela diminuição dos tempos de vidas dos SCS ao serem tratados em $550^{\circ}C$.

Para as amostras tratadas em $665^{\circ}C$, pode-se encontrar a formação de uma solução sólida cristalina do tipo $Na_{4+2x}Ca_{4-x}[Si_6O_{18}]$, com $x > 0,5$, com estrutura romboédrica ($R\bar{3}m$). Os espectros Raman também foram alterados de maneira significativa para estas amostras, identificando uma presença maior de tetraedros do tipo Q^2 , compatíveis com a formação de anéis de tetraedros, presentes nas estruturas cristalinas. A luminescência destas amostras cristalizadas mostra espectros significativamente diferentes dos obtidos para as amostras vítreas, havendo uma diferença entre os picos observados para os espectros, devido a quebra de degenerescência dos níveis de energia em decorrência das interações com o campo cristalino, e uma diferença entre as intensidades de emissões, indicando que a estrutura favorece determinadas transições. O tempo de vida observado para essas amostras também revela a diminuição de maneira significativa do tempo de vida do neodímio na presença do itérbio, apontando para uma transferência de energia do Nd^{3+} para o Yb^{3+} (*down-conversion*).

Os resultados obtidos foram então comparados com os tratamentos realizados sob pressão de $7,7GPa$ simultânea ao aquecimento térmico. As propriedades estruturais indicam o surgimento da fase hexagonal, do tipo $P3_121$, no sistema ao se aplicar pressão durante o tratamento térmico. O efeito da pressão na amostra foi observado nas propriedades luminescentes, principalmente na intensidade e tempo de vida de emissão dos íons das

amostras co-dopadas.

A luminescência das amostras co-dopadas mostra que a intensidade das emissões variam entre as amostras cristalizadas com e sem pressão, sendo notável que as amostras tratadas sob pressão decaem mais rápido do que as suas equivalentes sem pressão. Demonstrando assim que, o tratamento térmico sob pressão induz a matriz que favorece a transferência de energia do neodímio para o itérbio, tendo a estrutura cristalizada sob pressão uma eficiência de transferência de 92%.

Referências Bibliográficas

- [1] MATNIYAZ, T. **Power Scaling of Single-Mode Ytterbium and Erbium High-Power Fiber Lasers**. Tese (Doutorado em Física) - Clemson University. Clemson, p. 159. 2020.
- [2] CHEN, H.; WANG, Y. *Sr₂LiScB₄O₁₀:Ce³⁺/Tb³⁺*: A Green-Emitting Phosphor with High Energy Transfer Efficiency and Stability for LEDs and FEDs. **Inorganic Chemistry**, v. 58, p. 7440–7452, mai. 2019.
- [3] HUANG, X.; HAN, S.; HUANG, W.; LIU, X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. **Chemical Society Reviews**, v. 1, p. 173-201, out. 2013.
- [4] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.
- [5] SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. 2. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005.
- [6] STEIMACHER, A. **Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicatos de cálcio dopados com Nd³⁺**. Tese (Doutorado em Física) - Departamento De Física, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 135. 2008.
- [7] MUNIZ, R. F. **Estudo dos parâmetros e mecanismos de cristalização de vidros e vitrocerâmicas aluminosilicato de cálcio dopados com Nd³⁺**. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento De Física, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 78. 2012.
- [8] VIANA, J. R. M **Investigação do estado de oxidação dos íons európio e titânio incorporados na matriz vítrea aluminosilicato de cálcio**. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento De Física, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 78. 2010.
- [9] SANDRINI, M. **Síntese e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com európio com concentração de sílica entre 7 e 30%**. Dissertação

- (Mestrado em Física) - Departamento De Física, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 93. 2012.
- [10] FARIAS, A. M. **Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminosilicato de cálcio dopados com Er:Yb.** Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento De Física, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 78. 2010.
- [11] BARBOZA, M. J. **Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminosilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb.** Tese (Doutorado em Física) - Departamento De Física, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 84. 2010.
- [12] MUNIZ, R. F.; SOARES, V. O.; MONTAGNINI, G. H.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L. Thermal, optical and structural properties of relatively depolymerized sodium calcium silicate glass and glass-ceramic containing CaF_2 . **Ceramics International**, v. 47, n. 17, p. 24966-24972, set. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.224>>.
- [13] CHEN, D.; WANG, Y.; YU, Y.; HU, Z. Crystallization and fluorescence properties of Nd^{3+} -doped transparent oxyfluoride glass ceramics. **Materials Science and Engineering: B**, v. 123, n. 1, p. 1-6, nov. 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.06.008>>.
- [14] BOUCHOUICHA, H.; PANCZER, G.; LIGNY, D. de; GUYOT, Y.; TERNANE, R. Luminescent properties of Eu-doped calcium aluminosilicate glass-ceramics: A potential tunable luminophore. **Optical Materials**, v. 85, p. 41-47, nov. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.08.006>>.
- [15] MUNIZ, R. F.; LIGNY, D. de; LE FLOCH, S.; MARTINET, C.; ROHLING, J. H.; MEDINA, A. N.; SANDRINI, M.; ANDRADE, L. H. C.; LIMA S. M.; BAESSO, M. L.; GUYOT, Y. On the induction of homogeneous bulk crystallization in Eu-doped calcium aluminosilicate glass by applying simultaneous high pressure and temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 119, n. 24, jun. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4954287>>.
- [16] BORRERO-GONZÁLEZ, L. J.; TERRA, I. A. A.; NUNES, L. A. O.; FARIAS, A. M.; BARBOZA, M. J.; ROHLING, J. H.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L. The influence of SiO_2 content on spectroscopic properties and laser emission efficiency of Yb^{3+} - Er^{3+} co-doped calcium aluminosilicate glasses. **Applied Physics B**, v. 107, p. 415-420, mar. 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3653272>>.

- [17] TAI, Y.; WANG, H.; WANG, H.; BAI, J. Near-infrared down-conversion in $Er^{3+}-Yb^{3+}$ co-doped transparent nanostructured glass ceramics for crystalline silicon solar cells. **RSC Advances**, n. 5, p. 4085-4089, jan. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C5RA25800F>>.
- [18] RICHARDS, B. S. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 9, p. 1189-1207, mai. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.07.001>>.
- [19] XU, Y.; HUANG, F.; FAN, B.; LIN, C.; DAI, S.; CHEN, L.; NIE, Q.; MA, H.; ZHANG, X. Quantum cutting in $Pr^{3+}-Yb^{3+}$ codoped chalcogenide glasses for high-efficiency c-Si solar cells. **Optics Letters**, v. 39, n. 8, p. 2225-2228, abr. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1364/ol.39.002225>>.
- [20] VERMA, D.; SAETRE, T. O.; MIDTGARD, O. Review on up/down conversion materials for solar cell application. **IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, v. 38, p. 2608-2613, out. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/PVSC.2012.6318129>>.
- [21] GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, n. 1-2, p. 158-164, fev. 1996. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00502-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00502-1)>.
- [22] ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F. Vidros. Cadernos Temáticos – Química Nova na Escola, Edição especial, 2001.
- [23] MUNIZ, R. F.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L.; ROHLING, J. H. Thermal properties and crystallization mechanism of undoped and Nd^{3+} -doped $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO$ glasses. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 140, p. 275-282, set. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10973-019-08756-x>>.
- [24] MUNIZ, R. F. **Análise do ambiente químico local em rede amorfa e cristalina: O efeito de solicitações mecânicas e térmicas**. Tese (Doutorado em Física) - Departamento De Física, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 133. 2016.
- [25] MUNIZ, R. F.; BAESSO, M. L.; SATO, F.; BENTO, A. C.; ROHLING, J. H.; MEDINA, A. N. High pressure effect on the short- and intermediate-range structure of depolymerized soda lime silicate glass: Insights from micro-Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 110, set. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103113>>.

- [26] ZANOTTO, E. C. Vitrocerâmica. Encontro nacional de cerâmica avançada da associação brasileira de cerâmica, 1, 1986, São Carlos. Anais, São Carlos. p. 88 - 101.
- [27] ARAUJO, E. B. de. Estudando Vidros por Meio de Análise Térmica Diferencial. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, p. 359-362, 1998.
- [28] KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- [29] PADILHA, A. F., **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. Curitiba: Hemus editora S.A., 2000.
- [30] CULLITY, B. C. **Elements of X-Ray Diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [31] ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. **The Science and Engineering of Materials**. 6 ed. CL-Engineering, 2010.
- [32] WYBOURNE, B.G. **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. 1. ed. Illinois: Interscience Publishers, 1964.
- [33] SIDGWICK, N.V. **The Chemical Elements and Their Compounds**. Oxford: Clarendon Press, 1950.
- [34] PÁTEK, K. **Glass Lasers**. Cleveland: Butterworth Group, 1970.
- [35] JUDD, B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Physical Review**, v. 127, p. 750-761, 1962.
- [36] OFELT, G.S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, p. 511-520, 1962.
- [37] MARTIN, R.M. **Reciprocity between Emission and Absorption for Rare Earth Ions in Glass**. Tese (Doutorado em física) - Worcester Polytechnic Institute. Worcester, p. 178. 2006.
- [38] Coutinho, M. F. **Aplicação de espectroscopia de absorção de raios-X (XANES e EXAFS) no estudo do ambiente química do Eu e Ti em vidros aluminossilicato de cálcio com baixo teor de sílica**. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Rio de Janeiro-RJ, 2012.
- [39] BETHE, H. Splitting of Terms in Crystals. **Ann. Physik**, v. 3, p. 133-206, 1929.
- [40] GERLOCH, M.; CONSTABLE, E. C. **Transition Metal Chemistry**. Weinheim: VCH, 1994.

- [41] HECHT, E. **Optics**. 5. ed. New York: Pearson, 2017.
- [42] DEXTER, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 5, p. 836–850, mai. 1953.
- [43] MIYAKAWA, T.; DEXTER, D. L. Cooperative and stepwise excitation of luminescence: trivalent rare-earth ions in Yb^{3+} -sensitized crystals. **Physical Review B**, v. 1, n. 1, p. 70–80, 1970.
- [44] VIANA, J. R. M **Influência da composição e condições de preparo de vidros aluminossilicato de cálcio na formação de diferentes valências do európio e na transferência de energia entre érbio e itérbio**. Tese (Doutorado em Física) - Departamento De Física, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 101. 2015.
- [45] LIMA, B. C. **Estudo da conversão descendente de frequência com íons de Tb^{3+}/Yb^{3+} , Eu^{3+} e Er^{3+} para aplicações fotovoltaicas**. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento De Física, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p. 73. 2015.
- [46] MONTEIL, A.; BERNARD, C.; CHAUSSEMENT, S.; FERRARI, M.; BALU, N.; OBRIOT, J. Pressure effect on the structure and the luminescence of rare-earth ions doped glasses: an investigation by molecular dynamics simulation. **Journal of Luminescence**, v. 87-89, p. 691-693, mai. 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00360-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00360-9)>.
- [47] SILVEIRA, R. A. da; EVARISTO, L. de L.; FAITA, F. L.; BUCHNER, S. Effect of high pressure and high temperature on the $Na_2O-2CaO-3SiO_2$ glass-ceramic's structural properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 570, out. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121026>>.
- [48] EVARISTO, L. de L. **Efeito de altas pressões na estrutura e nas propriedades da vitrocerâmica dissilicato de bário**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 66. 2021.
- [49] IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. 1. ed. São Paulo: Giz Editorial, 2005.
- [50] TURRELL, G.; CORSET, J. **Raman Microscopy Developments and Applications**. 1. ed. Elsevier: Londres, 1996.

- [51] FARIAS, A. M. **Estudo das propriedades luminescentes dos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} incorporados em vidros aluminosilicatos de cálcio.** Tese (Doutorado em Física) - Departamento De Física, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 80. 2013.
- [52] OHSATO, H.; TAKÉUCHI, Y.; MAKI, I. Structural Study of the Phase Transition of $Na_4Ca_4[Si_6O_{18}]$ **Acta Crystallographica Section B**, v. B46, p. 125-131, set. 1989.
- [53] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. **Physica B.**, v. 192, n. 1–2, p. 55-69, out. 1993.
- [54] MUNIZ, R. F.; STEIMACHER, A.; PEDROCHI, F.; ZANUTO, V. S.; AZEVEDO, L. M.; ROHLING, J. H.; BAESSO, M. L.; MEDINA, A. N. $Eu^{2+} - Nd^{3+}$ co-doped glasses for solar spectrum modification via NUV/visible to NIR downconversion. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 888, dec. 2021 .Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161484>>.
- [55] DESCHAMPS, T.; MARTINET, C.; BRUNEEL, J. L.; CHAMPAGNON, B. Soda-lime silicate glass under hydrostatic pressure and indentation: a micro-Raman study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, jan. 2011.
- [56] LIN, C. C.; LEUNG, K. S.; SHEN, P.; CHEN, S. F. Elasticity and structure of the compounds in the wollastonite ($CaSiO_3$) Na_2SiO_3 system: from amorphous to crystalline state. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 26, jan. 2015.
- [57] TESAR, K.; GREGORA, I.; BERESOVA, P.; VANEK, P.; ONDREJKOVIC, P.; HLINKA, J. Raman scattering yields cubic crystal grain orientation. **Scientific Reports**, v. 9, jun. 2019.
- [58] LOUDON, R. The Raman effect in crystals. **Advances in Physics**, v. 13, p. 423-482, jun. 2006.
- [59] MUNIZ, R. F.; ZANUTO, V. S.; GIBIN, M. S.; GUNHA, J. V.; NOVATSKI, A.; ROHLING, J. H.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L. Down- and up-conversion processes in Nd^{3+}/Yb^{3+} co-doped sodium calcium silicate glasses with concomitant Yb^{2+} assessment. **Journal of Rare Earths**, v. 41, n. 3, p. 342-348, mar. 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.01.020>>.
- [60] DEVARAJULU, G.; KUMAR, B. K.; BABU, P. R.; DHANANJAYA, M.; BAK, N.; PASUPULETI, K. S.; RAJU, B. D. P.; KIM, M. Sensitization effect of Nd^{3+} ions on Yb^{3+}/Nd^{3+} co-doped oxyfluoride glasses and study of their optical, fluorescence, and upconversion abilities for visible laser and NIR amplifier applications. **Ceramics**

International, v. 48, n. 17, p. 24550-24559, set. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.098>>.

- [61] RAMOS-LARA, F.; LIRA, A.; RAMÍREZ, M. O.; FLORES, F.; ARROYO, R.; CALDIÑO, U. Optical spectroscopy of Nd^{3+} ions in poly(acrylic acid). **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, n. 34 ago. 2006.
- [62] XIE, M.; LI, Y.; LI, R. $Na_2CaSiO_4:Eu^{3+}$ -deep red-emitting phosphors with intense $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ transition. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 303-306, abr. 2013.
- [63] SANTOS, J. F. M.; MUNIZ, R. F.; SAVI, E.; JUNIOR, A. A. S.; SCHIAVON, G. J.; MEDINA, A. N.; ROHLING, J. H.; BAESSO, M. L.; LIMA, S. M.; ANDRADE, L. H. C.; CATUNDA, T.; NUNES, L. A. O. Broadband downconversion in $Eu^{2+,3+}/Yb^{3+}$ doped calcium aluminosilicate glasses for solar cells applications. **Journal of Applied Physics**, v. 133, jan. 2023.