



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

PATRICIA LIMA SANTOS

EFEITOS DE ALTAS PRESSÕES NAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E LUMINESCENTES DE VIDROS
SILICATOS DE CÁLCIO E SÓDIO DOPADOS E
CO-DOPADOS COM TERRAS RARAS

Orientador: Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz

Co-Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá, agosto de 2023

PATRICIA LIMA SANTOS

**EFEITOS DE ALTAS PRESSÕES NAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E LUMINESCENTES DE VIDROS
SILICATOS DE CÁLCIO E SÓDIO DOPADOS E
CO-DOPADOS COM TERRAS RARAS**

Dissertação apresentada ao Departamento
de Física da Universidade Estadual de
Maringá, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz

Co-Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá, agosto de 2023

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

S237e

Santos, Patricia Lima

Efeitos de altas pressões nas propriedades estruturais e luminescentes de vidros silicatos de cálcio e sódio dopados e co-dopados com terras raras / Patricia Lima Santos. -- Maringá, PR, 2023.

vii, 102 f.: il. color., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz.

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto.

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

1. Vidros . 2. Pressão. 3. Vidros - Propriedades estruturais e luminescentes. 4. Transferência de energia. 5. Íons de terras raras. I. Muniz, Robson Ferrari, orient. II. Medina Neto, Antonio, 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

Síntique Raquel Eleutério - CRB 9/1641

PATRICIA LIMA SANTOS

**EFEITOS DE ALTAS PRESSÕES NAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E LUMINESCENTES
DE VIDROS SILICATOS DE CÁLCIO E SÓDIO
DOPADOS E CO-DOPADOS COM TERRAS RARAS**

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

Aprovado em: Maringá, 30 de agosto de 2023.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof.^a Dr.^a Aline Milan Farias
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Guarapuava

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

Aos meus pais,

À minha irmã,

Pelo apoio com o qual me brindaram ao longo desta jornada,

Dedico este trabalho em profunda gratidão.

AGRADECIMENTOS

Concluir um mestrado a quilômetros de distância de casa, do outro lado do país, se mostrou desafiador. A cultura do Paraná é bastante distinta do Nordeste do Brasil, onde cresci. No entanto, o desafio mais significativo desta jornada foi estar separada de minha família. É com imensa gratidão, que me dirijo à eles em primeiro lugar. Sem o apoio inabalável dos meus pais, eu não conseguiria chegar a este ponto, então, do fundo do meu coração dedico este momento aos meus queridos pais e minha irmã mais nova. Eu sinto falta de vocês todos os dias, vocês tem um lugar especial no meu coração.

Ao meu respeitado orientador, Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz, expresso minha profunda gratidão, por sua generosidade em compartilhar seu inestimável conhecimento. Sou infinitamente grata por sua paciência, encorajamento constante e atenção dedicados a mim.

Ao meu estimado coorientador, Prof. Dr. Antonio Medina Neto, expresso minha profunda gratidão por sua preciosa ajuda durante a realização dos experimentos, e também, por compartilhar seu vasto onhecimento no que tange ao assunto abordado neste trabalho.

Meus agradecimentos à equipe da EMA, o Grupo de Pesquisa em Condições Extremas do LNLS, que foi responsável pela montagem das DACs e tornou possível a realização deste estudo. Não posso deixar de reconhecer o Centro Nacional de Pesquisa em Materiais, e em particular, o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, por proporcionar à EMA as condições necessárias para conduzir suas pesquisas.

Meus sinceros agradecimentos também se estendem aos meus colegas de laboratório do Grupo GEFF, que generosamente compartilharam sua valiosa experiência no manejo dos equipamentos de laboratório.

À Capes, CNPq e UEM, minha mais profunda gratidão pelo apoio financeiro fundamental que viabilizou esta jornada. Por fim, agradeço a todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para que este trabalho pudesse ser realizado.

Where should i go? - Alice

That depends on where you want to end up. - Cheshire Cat

Alice in Wonderland - Lewis Carroll

RESUMO

Os vidros desempenham um papel preponderante em múltiplos contextos do cotidiano. Aprofundar a compreensão dos efeitos da densificação, via compressão hidrostática, nas estruturas e propriedades dos vidros emerge como um fator crítico para discernir os impactos das solicitações mecânicas em uma escala atômica. Estes efeitos, por sua vez, podem tanto potencializar quanto restringir suas aplicações concretas. Com o intuito de produzir vidros cada vez mais adaptados para suas respectivas finalidades, torna-se imperativo investigar como esses sistemas reagem sob extremas condições de pressão. Adicionalmente, otimizar a eficácia de fontes de energia limpa, exemplificadas por painéis solares, pode ser alcançado mediante o aperfeiçoamento dos mecanismos de transferência de energia em matrizes vítreas que contenham íons de terras raras, como o par $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Neste estudo, preparamos e procedemos a análise de matrizes vítreas Silicatos de Cálcio e Sódio, as quais foram dopadas e co-dopadas com íons terras raras. Estes sistemas foram então submetidos a condições de pressão extremamente elevadas por meio de células de bigorna de diamante, empregadas como dispositivos geradores de pressão hidrostática. No primeiro caso, uma amostra dopada com Eu^{3+} foi investigada até uma pressão máxima de 30,28 GPa. O estudo das mudanças nas características estruturais e luminescentes, à medida que a pressão aumenta, foi empreendido *in situ* através de técnicas como espectroscopia Raman e de luminescência. Os resultados obtidos para esta amostra mostraram uma notável incompressibilidade do sistema, revelando transições amorfa-amorfa que denotam a conversão dos arranjos tetraédricos em estruturas poliédricas altamente coordenadas. Este processo culminou em uma fase metaestável suscetível a colapsos sob pressões mais elevadas. A amostra recuperada subsequente ao ciclo de compressão exibiu uma densificação permanente, *hysteresis*, acompanhada pela precipita-

ção de uma nova fase amorfa estável em condições de pressão ambiente. Na segunda amostra deste estudo, optamos pela co-dopagem de íons de Nd^{3+} e Yb^{3+} . Sob uma pressão máxima de 18,40 GPa, efetivamos uma investigação *in situ* das alterações em suas propriedades de emissão, utilizando a espectroscopia de luminescência. Adicionalmente, exploramos o impacto da compressão no mecanismo de transferência de energia entre os íons co-dopantes. Os resultados obtidos a partir dos espectros de emissão, conforme a pressão aumenta, indicaram um processo de aproximação dos níveis de energia excitados dos íons de neodímio e itérbio, fomentando uma transferência de energia por conversão descendente e, por conseguinte, intensificando a eficiência de emissão do itérbio. Ao término deste estudo, constatou-se que a amostra recuperada também manifestava densificação, consolidando assim os achados da presente pesquisa.

Palavras chave: Vidros. Pressão. Células de Bigorna de Diamante. Terras Raras. Propriedades Estruturais e Luminescentes. Transferência de Energia.

ABSTRACT

Glass materials are ubiquitous in daily life, finding prominent application in various areas. Unraveling the implications of densification on the structures and properties of glasses assumes significance in decoding the atomic-scale responses to high mechanical demands that can either enhance or impair their utility. For the pursuit of progressively fitting and robust glass formulations, an investigation into the behavior of these systems under extreme pressure conditions stands as imperative. Furthermore, the optimization of clean energy modalities such as solar cell panels hinges upon refining energy transfer processes within co-doped glassy matrices employing rare-earth ions, a paradigm represented by the $\text{Nd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ pair. This study delves into glass matrices of Calcium Sodium Silicates, doped and co-doped with rare-earth ions, subjected to of extreme pressure alongside ambient temperature. In situ experimentation is conducted, leveraging diamond anvil cells (DAC) to wield hydrostatic pressures. The maiden specimen under scrutiny, doped with Eu^{3+} , confronts a peak pressure of 30.28 GPa. Structural and luminescent alterations during pressure escalation are explored in situ via Raman and luminescence spectroscopy. Raman spectroscopy unveils the system's marked incompressibility and transitions, unveiling the metamorphic shift from tetrahedral to highly coordinated polyhedral configurations, culminating in a metastable phase yielding to greater pressures. The recovered sample attests to permanent densification, assuming a stable amorphous phase under ambient pressure and temperature. The second sample, Nd^{3+} and Yb^{3+} co-doping, confronts a peak pressure of 18.40 GPa. The shifts in luminescent characteristics under pressure are probed in situ via luminescence spectroscopy, further scrutinizing the impact of compression on energy transfer mechanisms amidst co-doped ions. Emission spectra during pressure increments divulge how compression aligns

excited energy levels of neodymium and ytterbium, facilitating energy transfer via downconversion, thereby augmenting ytterbium's emission efficiency. The retrieved sample also corroborates the phenomenon of densification, with permanent hysteresis.

Keywords: Glasses. Pressure. Diamond Anvil Cells. Rare Lands. Structural and Luminescent Properties. Energy Transfer.

SUMÁRIO

Agradecimentos	I
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Vidros	6
2.1.1 Propriedades Estruturais dos Vidros	9
2.2 Vidro Silicato de Cálcio e Sódio (SCS)	14
2.3 Poliamorfismo em Vidros	17
2.4 Íons de Terras Raras	21
2.4.1 Európio Trivalente (Eu^{3+})	24
2.4.2 O Itérbio Trivalente (Yb^{3+})	26
2.4.3 O Neodímio Trivalente (Nd^{3+})	28
2.5 Processo de Conversão Descendente Entre Íons de Terras Raras	29
2.6 O Papel da Pressão na Modificação de Propriedades Ópticas e estruturais de Vidros Dopados com Íons de Terras Raras: Uma Revisão Sistemática	31
2.7 Espectroscopia	37
2.7.1 Espectroscopia Raman	37
2.7.2 Espectroscopia de Luminescência	39
2.8 Célula de Bigorna de Diamante (DAC)	40
3 Metodologia Experimental	42
3.1 Sintetização das Amostras	42
3.2 Procedimentos Para Experimentos de Altas Pressões	44
3.2.1 Montagem da Célula de Pressão	45
3.3 Técnicas de Espectroscopia Utilizadas	48
3.3.1 Raman	49

3.3.2	Luminescência	51
4	Resultados e Discussões	53
4.1	Análise Estrutural Via Espectroscopia Raman	54
4.2	Análise dos Espectros de Emissão da Matriz SCS Dopada Com Eu^{3+} . . .	69
4.3	Análise dos Espectros de Emissão da Matriz SCS Dopada com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	79
5	Considerações Finais	86
A	Desenvolvimento Teórico acerca da Espectroscopia Raman	90
	Referências Bibliográficas	95

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

When the day becomes the night
And the sky becomes the sea
When the clock strikes heavy
And there's no time for tea

Alice through the looking glass -

Lewis Carroll

A presença de vidros no nosso cotidiano é algo muito comum. Raramente reparamos em sua existência. Entretanto, esses materiais são antigos e desempenharam papel fundamental durante a evolução da sociedade humana chegando a ser considerados materiais preciosos pelos egípcios. Na era da tecnologia, materiais vítreos desempenham papel fundamental em várias aplicações. A eletrônica moderna se tornou realidade com a invenção dos tubos de vidro a vácuo, que evoluíram para monitores de computadores e televisões. O desenvolvimento de fibras óticas revolucionou a indústria de telecomunicações, com as fibras substituindo fios de cobre e expandindo radicalmente nossa capacidade de transmitir dados sem falha para o mundo inteiro [1], [2].

Um dos maiores problemas envolvendo aplicações tecnológicas de vidros encontra-se na sua relativa baixa força mecânica e fragilidade, que pode levar a falhas críticas, levando a quebra e fazendo com que sua aplicação seja inviável. Afim de evitar preocupações em ultrapassar o ponto crítico em aplicações específicas de interesse comercial, o conhecimento acerca da localização da tensão crítica do material é uma informação de importância crucial. Então, a investigação do comportamento dos vidros sob altas pressões (da ordem de dezenas de GPa) é uma área de pesquisa importante [3].

Vidros dopados com íons de terras raras (TR) são utilizados em dispositivos de luz branca e em lasers de estado sólido. A emissão dos íons TR pode ser manipulada pela composição química do vidro. É esperado que o processo de densificação do vidro através da compressão por altas pressões tenha o mesmo efeito. O estudo das modificações estruturais dos vidros induzidas pela exposição a tensões mecânicas é essencial para auxiliar na compreensão da fragilidade e na resistência não apenas a nível macroscópico, mas também atômico [3], [4].

Compreender os mecanismos de densificação gradual ou abrupta envolvendo várias transições estruturais é, portanto, uma tarefa importante na ciência e engenharia dos vidros. Porém, esta, é uma tarefa complicada em função da desordem intrínseca em escala atômica nos vidros e pelas dificuldades experimentais em realizar experimentos de caracterização *in situ* ou sob altas pressões. Compreender o efeito da densificação na estrutura e nas propriedades dos vidros é importante para entender a mecânica de fratura dos vidros em nível atômico, uma vez que tensões no regime de GPa são facilmente alcançadas durante deformações por contato agudo, inviabilizando a aplicação dos vidros. Vidros que requerem essa resistência são atualmente aplicados em várias inovações tecnológicas, incluindo vidros quimicamente duráveis, resistentes a riscos para a indústria automobilística e eletrônica. Diante disso, a demanda por vidros mais fortes, mais resistentes e mais quimicamente duráveis levou a exploração de óxidos contendo múltiplos formadores de rede [4].

A aplicação de altas pressões hidrostáticas utilizando células de bigorna de diamantes (DAC) tem sido amplamente utilizada para estudar a densificação permanente em vidros comprimidos. Experimentos em sílica pura completamente polimerizada foram realizados exaustivamente, entretanto, poucos trabalhos abordam a questão da pressão em vidros estruturalmente modificados. A sílica vítrea e outros formadores de vidro mostraram estruturas amorfas distintas sob pressão, nas escalas de curto e média alcance. A maior parte deles experimentou o fenômeno de poliamorfismo após compressão, o que pode modificar completamente suas propriedades físicas, especialmente características mecânicas [3].

Nesse sentido, detalhes da interação entre íons de lantanídeo (Ln^{3+}) e as matrizes nas quais são inseridos são um alicerce da ciência moderna e no estudo da tecnologia na estrutura de vidros. Estrutura de ordem de curto e médio alcance, comprimentos de ligações inter-atômicas, ângulos de ligações, e as posições atômicas de um vidro a base de SiO_2 podem ser modificadas com a composição química. Alternativamente, técnicas de alta pressão hidrostática (HHP) podem levar a mudanças no campo cristalino, resultando na mudança de luminescência. Em particular, o Eu^{3+} é utilizado como íon de sonda na investigação das características estruturais e espectrais de seus hospedeiros. Incontáveis estudos a respeito do efeito da HHP em materiais mono e policristalinos dopados com Eu^{3+} tem sido reportado, nos quais as transições de fase induzidas por pressões são sempre o interesse principal. Entretanto, há pouco material com respeito aos efeitos da HHP em

materiais amorfos, especialmente vidros de silicato [5], [6].

Vidros de SCS são sistemas hospedeiros importantes devido a várias aplicações, incluindo geração de luz branca quente [7], células solares [8], termometria ótica [8], [9] e lasers [9]. O efeito HHP nesses vidros foi reportado baseado em espectroscopia Raman [3], [10], na qual a evolução dinâmica da estrutura e a densificação permanente são avaliadas. Estudar a evolução do Eu^{3+} sob pressão em um vidro é uma informação valiosa já que emissão de íons de elementos terras raras é usada para rastrear stress residual ou densificação local em vidros de silicatos [5], [6].

Fontes de energia limpa (sem carbono) e renováveis são alvo de muitas pesquisas no meio científico, pois podem reverter o cenário atual de mudanças climáticas e poluição do ar causadas por fontes de energia irregulares, ineficientes e poluentes. Isso nos leva a necessidade de produzir tecnologia renovável de baixo carbono. Uma das alternativas mais buscadas é a energia solar que é reconhecida como a segunda maior fonte de energia renovável depois do vento [11]. A energia solar apresenta muitos benefícios, mas sua conversão em energia elétrica depende de painéis de células fotovoltaicas, do inglês, *Photovoltaic Cells (PV)*. As células PV geralmente são feitas de silício. O silício é um material semicondutor com baixo gap de energia (1,1 eV), as células solares cristalinas de silício (*c-Silicon*) são bastante empregadas por seu baixo custo de produção e capacidade de produzir energia renovável. Entretanto, uma grande parte da energia é perdida devido ao efeito de termalização dos portadores de carga que tem energia maior que a banda de gap do silício, o que restringe a eficiência da célula de silício em cerca de 29% [11], [12].

Afim de reduzir o custo de construção desses painéis e aumentar sua eficiência e custo benefício é necessário superar as perdas de energia por termalização. Uma alternativa é utilizar o processo de conversão ascendente, do inglês *Down Conversion (DC)*, afim de converter o espectro de irradiação solar para uma distribuição de energia mais apropriada que combine com a resposta da célula fotovoltaica. Nesse contexto, muitos materiais fósforos foram relatados investigados com a finalidade de melhorar a eficiência de conversão de fótons do UV/VIS para fótons no NIR através de processos de transferência de energia. Redes hospedeiras amorfas (caso dos vidros) co-dopadas têm sido pouco investigadas. A estrutura amorfa dos vidros é quimicamente estável, permite que os dopantes sejam inseridos na rede de forma mais homogênea que em um material cristalino, além disso, a adição de íons de terras raras permite a emissão em comprimentos de onda específicos [11], [12], [13].

Os íons de lantanídeos são bons candidatos para o processo de DC pois possuem muitos níveis de energia que permitem uma conversão de espectro eficiente [12]. O par $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ são bons íons para co-dopantes em uma rede vítrea, pois o Yb^{3+} foi reconhecido como íon mais eficiente para converter fótons do NUV/VIS para o NIR, já o Nd^{3+} tem uma emissão onde a resposta das células solares de silício cristalino é máxima [[11], [12], [13]. A aplicação de pressão pode promover a redução de diferença de energia entre os estados

desses íons facilitando os processos de transferência de energia.

A eficiência de conversão ainda é um desafio para aplicação e desenvolvimento dos materiais de conversão de espectro, principalmente no que diz respeito a síntese, propriedades estruturais e de emissão desses materiais pois a conversão eficiente do espectro do VIS ou NIR-UC demanda um melhor conhecimento das propriedades de transferência de energia desses materiais e dos mecanismos envolvidos nesses processos. Não há estudos precedentes da variação da emissão em função da pressão aplicada a amostra ou de como o processo de compressão afeta a conversão de energia antes e depois da compressão, o que é um dado importante para discutir tanto as propriedades do material como o funcionamento desses mecanismos de transferência de energia sob pressão.

A amostra preparada e estudada consiste em um sistema de vidro de Silicato de Cálcio e Sódio (SCS) obtido através da troca entre $\text{SiO}_2/\text{CaF}_2$ sintetizado em uma matriz de vidro de referência Soda Lime (SL), que foi sintetizada e estudada em um trabalho anterior [14]. A amostra apresentou baixa energia de fônon e um alto *gap* de energia, mostrando ser uma excelente rede hospedeira para íons luminescentes. Além disso, essas propriedades também são importantes para evitar o processo de relaxação multi-fonon [11]. Neste trabalho, investigamos duas amostras SCS obtidas. Uma destas amostras foi dopada com Eu^{3+} , nomeada SCS:Eu. E uma outra amostra co-dopada com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nomeada SCS:NdYb. Para a amostra SCS:Eu, investigamos, por meio de espectroscopia Raman, as propriedades estruturais sob compressão de até 30,28 GPa, bem como as transições de fase amor-amorfa. Para esta amostra, também investigamos as propriedades luminescentes através de espectroscopia de luminescência no mesmo intervalo de pressão. Para a amostra SCS:NdYb, submetida a pressões de até 18,40 GPa, investigamos as propriedades luminescentes através de espectroscopia de luminescência a qual nos permitiu investigar os processos de transferência de energia presentes nesse sistema co-dopado.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Our heritage as humans would seem to provide a bias toward placing a high value on such objects. We are still fascinated by “bright, shiny objects.”

James E. Shelby

Neste capítulo, apresentamos uma introdução acerca dos conceitos relacionados as definições de vidros. Posteriormente, discutimos conceitos teóricos relacionados as propriedades estruturais dos vidros a curta e média distância, bem como uma breve descrição acerca dos vidros de Silicato de Cálcio e Sódio e o papel que cada componente desempenha na estrutura das amostras aqui estudadas. Em seguida, introduzimos alguns conceitos sobre os íons terras raras para então discutir especificamente as propriedades estruturais e luminescentes, bem como o papel desempenhado na matriz vítrea pelos íons Eu^{3+} , Nd^{3+} e Yb^{3+} . Introduzimos e discutimos os conceitos teóricos acerca das conversões de energia descendentes entre os íons de interesse. Doravante, fazemos uma revisão bibliográfica acerca dos trabalhos publicados relacionados a este. Encerramos esta revisão bibliográfica elucidando os conceitos teóricos por trás das técnicas de espectroscopia utilizadas: Raman e de Luminescência. Por fim, discorreremos acerca da teoria envolvida no funcionamento dos dispositivos de aplicação de pressão utilizados neste trabalho, as células de bigornas de diamante.

2.1 Vidros

O vidro é um dos materiais mais antigos conhecidos pela humanidade. Os primeiros exemplos de vidros utilizados pelo homem podem ser encontrados na natureza. Esses materiais formam bordas afiadas facilmente, permitindo a produção de facas, pontas de flechas e objetos cortantes e graças a isso, desempenharam papel fundamental ao longo da história da humanidade. A obsidiana, por exemplo, é um vidro natural, resultante do resfriamento de rocha ou lava fundida e contém uma grande variedade de componentes, como metais alcalinos, alcalinos terrosos e óxidos de metais de transição. Além da obsidiana, existem ainda, vários outros vidros naturais, em todos os casos, a sílica é o principal constituinte desses materiais. [1], [2].

Um dos motivos que levou os vidros a chamar tanta atenção da humanidade é a sua capacidade de transmitir luz, desde esculturas, vitrais, taças de vinho até lustres, existem muitos poucos materiais na natureza que são transparentes a luz visível, alguns outros sólidos naturalmente transparentes são: diamantes, esmeraldas, rubis e outras pedras semipreciosas. Todos esses sólidos citados tem um custo relativamente alto no mercado devido ao seu brilho e transparência [1].

A produção casual de vidros sintético é atribuída aos fenícios por Plínio, um renomado naturalista romano. Essa civilização utilizava blocos de salitre sobre areia, afim de criar um fogão primitivo, dali fluía uma substancia liquida brilhante que se solidificava rapidamente. Como resultado, os fenícios se empenharam a reproduzir e aprimorar tal fenômeno [2], [15]. Depois, os romanos começaram a fabricar vidros para utensílios de decoração. Os vidros egípcios datam de pelo menos 7000 A. C, eram considerados materiais preciosos, sendo encontrados em adornos nas tumbas e mascaras mortuárias de Faraós. No século XV, catedrais, igrejas e palácios eram decorados com grandes e exuberantes vitrais coloridos [1], [2], [15].

O advento da era da tecnologia criou muitas novas oportunidades para a aplicação de vidros. Os eletrônicos modernos se tornaram uma realidade graças a invenção dos tubos a vácuo de vidro que evoluíram para os monitores OLED que funcionam a partir de diodos emissores de luz, também fabricados a partir de vidros. O desenvolvimento da fibra ótica revolucionou a indústria de telecomunicação com fibras de vidro substituindo fios de cobre e expandindo radicalmente nossa capacidade de transmitir dados sem falhas em todo o mundo [1], [15].

Poucos vidros que não eram a base de sílica eram conhecidos antes de 1900, nos anos recentes, é reconhecida a existência de uma grande variedade de vidros não-silicatos. Sabe-se que polímeros e metais também podem formar vidros, assim como um grande número de não óxidos e compostos inorgânicos. Foi reconhecido que qualquer material

pode formar um vidro, desde que seja resfriado rápido, de modo que não haja tempo o suficiente para permitir a reorganização da estrutura em um arranjo periódico, formando um cristal. Apesar de essencial, o resfriamento também não é um fator determinante para a formação de um vidro já que também se pode forma-los por deposição por vapor¹, por sol-gel e por irradiação de nêutrons. A maioria dos vidros tradicionais são inorgânicos e não metálicos. Vidros orgânicos são largamente implementados na medicina [1].

Zachariasen discutiu a formação de um vidro, a partir de estudos realizados por Goldschmidt, que propôs que a capacidade de formar um vidro estava relacionada com o valor da razão R_A/R_O ² para óxidos A_mO_n . Goldschmidt encontrou que a razão dos raios para todos os óxidos capazes de formar vidro estavam entre 0,2-0,4, esse intervalo corresponde a um arranjo tetragonal de oxigênios em torno de um átomo A, o que tornaria a estruturas tetragonais necessárias para a formação de um vidro [1], [16].

Entretanto, nem todo oxido com essa relação de raio forma um vidro. O arranjo atômico dos vidros é composto por uma rede tridimensional que carece de simetria e periodicidade, Zachariasen conclui que as forças interatômicas agindo na rede tridimensional devem ser as mesmas que agem nos cristais. Na rede vítrea, dois átomos não podem ser estruturalmente equivalentes. Por essas razões, pode-se concluir que a energia de um vidro tenderá a ser maior que a do cristal correspondente, porém, essas energias são comparáveis. Dessa maneira, para que um óxido forme um vidro é necessário que um átomo de oxigênio esteja ligado a não mais do que dois átomos A; que o número de oxigênios em torno do átomo A seja pequeno³; e que os poliedros de oxigênios compartilhem cantos uns com os outros, não arestas ou faces. Se a rede for tridimensional, cada poliedro de oxigênio deve compartilhar ao menos 3 cantos. Baseado nisso, Zachariasen propõe que: um vidro de oxido pode ser formado se a amostra contiver alta porcentagem de cátions circundados por tetraedros ou triângulos de oxigênio e se esses polígonos compartilharem apenas cantos entre si e se alguns dos átomos de oxigênio estiverem ligados a apenas dois desses cátions e não formarem mais ligações com quaisquer outros cátions [16].

Gupta separa sólidos não cristalinos em vidros e sólidos amorfos atribuindo a cada um deles um conceito específico. Ele estende a condição de Zachariasen para formação de um sólido não cristalino argumentando que estes apresentariam uma rede tridimensional e aleatória, com ausência de simetria e periodicidade translacional. Um sólido não cristalino seria um vidro quando sua ordem de curto alcance fosse igual a ordem de curto alcance em seu estado líquido. Um sólido amorfo não exibe relaxação estrutural para o estado líquido super resfriado ao serem aquecidos abaixo de sua temperatura de fusão. No entanto, podem mostrar relaxação em direção a outro estado sólido de menor energia. Assim, vidros e sólidos amorfos são termodinamicamente distintos. Sólidos amorfos

¹Técnica conhecida como *Vapor Deposition*, no inglês.

²Raios atômicos para os átomos A e O.

³Devido força de repulsão entre átomos ionizados com mesma carga (para que a energia potencial seja pequena).

não mostram relaxação estrutural para o estado líquido e conseqüentemente não exibem transição vítrea. Em contrapartida, sob aquecimento, relaxam para o outro sólido amorfo ou passam por uma transição de primeira ordem para o estado líquido super-resfriado, ou cristalizam [17].

Todos os vidros compartilham duas características em comum. A primeira delas é a inexistência de uma organização estrutural periódica de longo alcance. A segunda e mais importante, é que todo vidro apresenta um comportamento de transformação vítrea dependente do tempo. Esse comportamento ocorre em uma faixa de temperatura conhecida como região de transição vítrea. Então, segundo Shelby, pode-se definir um vidro como: “um sólido amorfo completamente sem estrutura atômica periódica de longo alcance e exibindo uma região de comportamento de transformação vítrea.”. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, que exiba comportamento de transformação vítrea é um vidro [1].

Segundo Zanotto e colaboradores, as propriedades de um vidro são mais semelhantes às do líquido super resfriado que lhe deu origem do que as propriedades de um sólido, porém, em escala de tempo humana, exibem dureza, elasticidade e quebram como sólidos. Diferente de um sólido, um vidro exibe fluxo viscoso e relaxa continuamente em direção ao estado líquido super resfriado. Vidros tem propriedades únicas, que são características do estado vítreo, como o não equilíbrio e a natureza não ergódica⁴. As propriedades dessas matérias dependem de sua composição, temperatura e pressão experimentadas pelo vidro. Diferente de ambos os estados sólido e líquido, vidros são termodinamicamente instáveis. Zanotto associa vidros a “líquidos congelados”, assim, com base nisso e em todas as características citadas, o autor propõe duas definições de vidros, a primeira, mais intuitiva, é: “O vidro é um estado sólido de não equilíbrio e não cristalino da matéria que parece sólido em uma escala de tempo curta, mas relaxa continuamente em direção ao estado líquido.”. A segunda, define vidros como: “O vidro é um estado de não equilíbrio e não cristalino da matéria condensada que exibe transição vítrea. A estrutura dos vidros é semelhante ao líquido super resfriado (SCL) original e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado de um líquido super resfriado. Seu destino final, no limite do tempo infinito, é cristalizar.” [18].

⁴A ergodicidade é uma propriedade estatística em que o comportamento médio de um sistema ao longo do tempo é equivalente ao comportamento médio do sistema em diferentes pontos do espaço. Em um sistema ergódico, as médias temporais e espaciais são equivalentes.

2.1.1 Propriedades Estruturais dos Vidros

A estrutura dos vidros e o resfriamento do qual são formados é intrinsecamente desordenado, o que dificulta sua caracterização estrutural, ao contrário de um material cristalino, no qual a estrutura é facilmente determinada pela periodicidade da célula unitária. A ausência de simetria a longo alcance significa que a “célula unitária” tem uma extensão que tende ao infinito [19]. A figura 2.1 (a) e 2.1 (b) apresenta a estrutura de um cristal e a de um vidro.

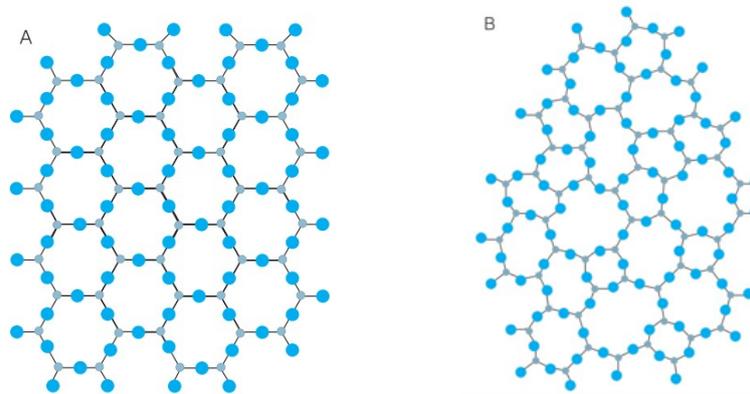


Figura 2.1: (a) Estrutura de um cristal. (b) Estrutura de um vidro. Adaptado de [2].

Contudo, apesar de estruturalmente desordenado, os arranjos do vidro em escala atômica e no derretimento não são estritamente aleatórios. Vidros exibem um alto grau de ordem em um curto alcance (SRO)⁵ na forma de poliedros bem definidos e distâncias entre ligações químicas. Muitas vezes essa organização é semelhante ao cristal que ele pode vir a formar (quando submetido a condições extremas de temperatura e pressão) [19].

A figura 2.2 ilustra um vidro de sílica pura (SiO_2). Para polimorfos cristalinos de sílica, cada átomo de silício é ligado a quatro oxigênios em unidades de tetraedros ligados ao próximo tetraedro por um átomo de oxigênio. Em um vidro a periodicidade é quebrada depois de alguns átomos. Mesmo assim, padrões de médio alcance (MRO)⁶ podem ocorrer depois da escala de comprimento do vizinho mais próximo em 5-20 Å ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$) [19], [20].

A curta distância, a unidade elementar dos tetraedros de SiO_4 é disposta como representado na figura 2.3:

A estrutura fundamental da sílica é composta por unidades elementares, que consistem em tetraedros de silício ligados por oxigênios, sendo esses tetraedros definidos por um comprimento de ligação $l_{(\text{Si}-\text{O})}$ e um ângulo de ligação $\Psi_{(\text{O}-\text{Si}-\text{O})}$, que é denominado

⁵Short Range Order (1-5) Å

⁶Medium Range Order (5-20) Å

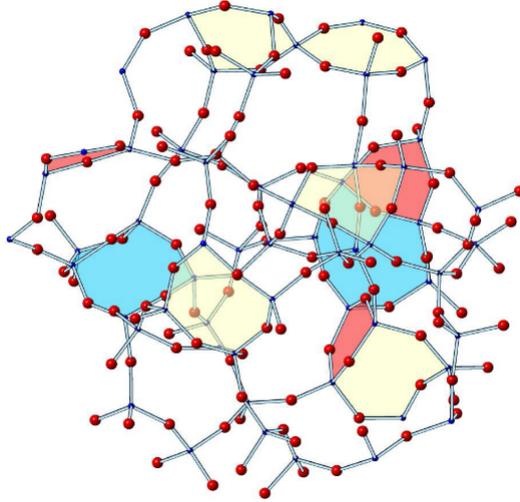


Figura 2.2: Modelo da Estrutura de Sílica Pura (SiO_2). Adaptado de [19].

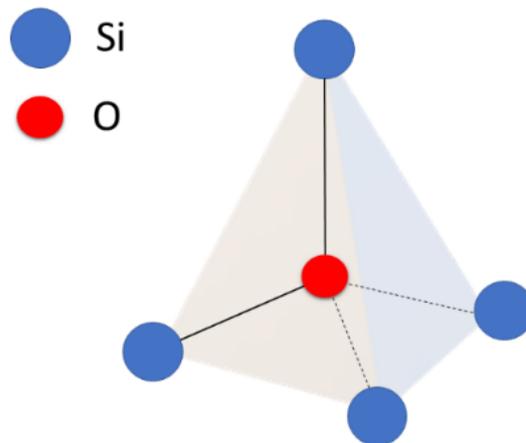


Figura 2.3: Tetraedro de SiO_4 . Adaptado de [21].

ângulo diedro. A disposição e conexões entre esses tetraedros são descritas em termos da ordem de médio alcance [16].

Na sílica pura, todos os tetraedros estão interligados, e cada átomo de oxigênio é ligado a dois tetraedros vizinhos. Essa configuração resulta em cada átomo de silício sendo tetra-coordenado (^4Si), caracterizando-o como um formador de rede. A natureza da ligação entre os tetraedros pode ser caracterizada pelo ângulo intertetraédrico θ [16], conforme representado na figura 2.4:

Essa organização tridimensional dos tetraedros e suas ligações é fundamental para as propriedades e estrutura geral da sílica, que é um dos materiais mais abundantes e importantes da natureza. O ângulo intertetraédrico θ influencia diretamente as propriedades físicas e químicas da sílica, tornando o estudo desses parâmetros essencial para entender

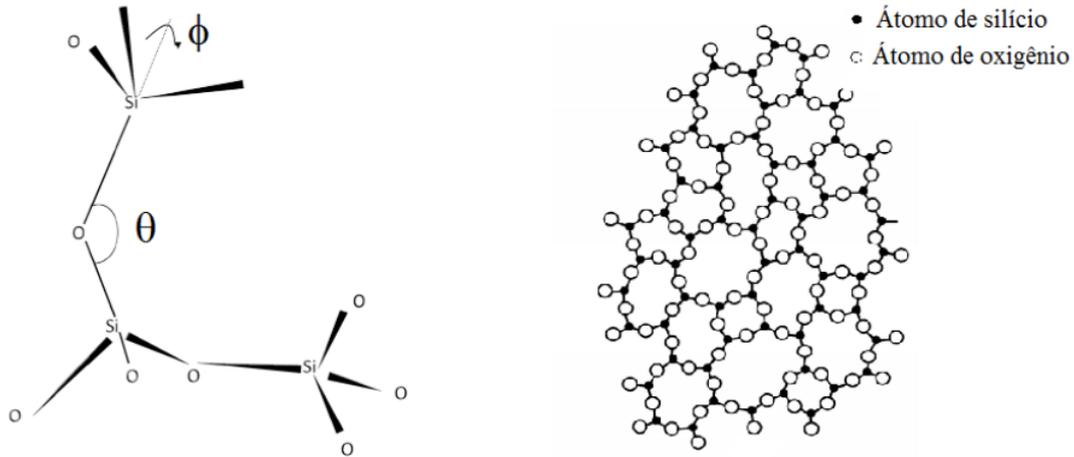


Figura 2.4: Conexão entre os tetraedros de SiO_4 à médias distancias. Adaptado de [16].

seu comportamento e aplicações em diversas áreas tecnológicas.

A ordem à média distância pode ser subdividida em duas regiões distintas: a média intermediária (5–8 Å) e a média longínqua (8–20 Å). A média intermediária está associada à distribuição dos anéis de rede (*membered rings*). Esses anéis ou ciclos são formados pela combinação dos tetraedros que participam da rede estrutural da sílica. Por outro lado, a média longínqua é descrita por vários modelos, sendo o mais adotado o modelo proposto por Zachariasen. Esse modelo é baseado na ideia de uma rede aleatória e continua de unidades elementares (tetraedros de SiO_4 no caso da sílica pura).

A distribuição média do ângulo intertetraédrico θ pode ser descrito em termos do modelo de força central. De acordo com esse modelo, o modo vibracional devido a uma ligação X-A-X pode ser relacionado com o ângulo θ . No caso da sílica pura, o modelo estabelece uma relação entre a banda principal (MB)⁷ do espectro Raman do vidro (Si-O-Si) com o ângulo θ por meio da equação 2.1 [22]:

$$\omega_{BP}^2 = \frac{\alpha_{Si-O}}{m_O} (1 + \cos\theta_{Si-O-Si}) \quad (2.1)$$

Onde ω_{MB} é a frequência da MB (em s^{-1}), α é a constante de força da ligação (N/m), m_O é a massa do átomo de oxigênio e θ o ângulo inter-tetraédrico. Para o vidro de sílica pura, θ varia entre 120° a 180° , com um valor médio de 144° . Esse ângulo pode variar com a inserção de novos componentes na matriz ou com a aplicação de estresses mecânicos e/ou térmicos [20], [22].

A força de ligação central pode variar quando outros componentes químicos são adicionados ao vidro de sílica pura. Na figura 2.5, temos tetraedros AX_4 formados pelos átomos A e X com massas M e m, respectivamente. Sendo α a força central entre os

⁷Do inglês *Main Band*.

átomos A e X. Podemos escrever a energia potencial do sistema como:

$$V = \frac{\alpha}{2} \sum_{i,j} [(u_i - u_j)r_{ij}]^2 \quad (2.2)$$

Sendo u_i e u_j os deslocamentos dos átomos individuais e r_{ij} a distancia entre eles.

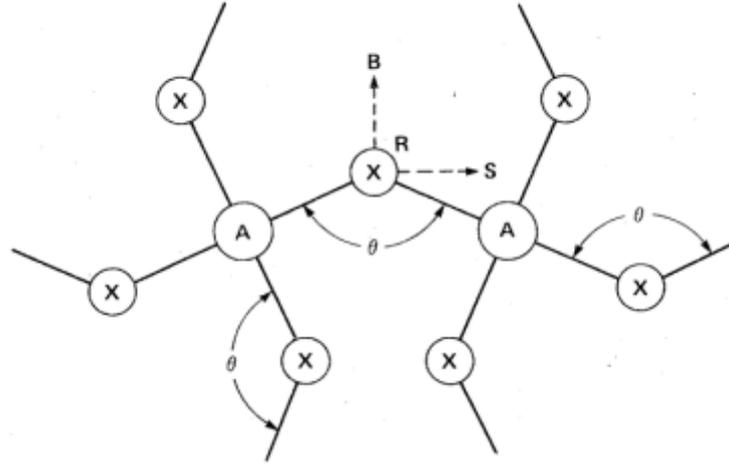


Figura 2.5: Diagrama da ordem local assumida por um vidro tetraédrico do tipo AX_2 . Adaptado de [22].

Considerando apenas uma ligação particular, podemos determinar a equação de movimento devido a força restauradora presente no sistema. Tomando como referencial o eixo BS, não há uma força associada a componente perpendicular. As equações de movimento serão:

$$(M\omega^2 - \alpha)u_1 = - \left(\left(\alpha \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \right) \hat{S} + \left(\alpha \operatorname{cos} \frac{\theta}{2} \right) \hat{B} \right) \quad (2.3)$$

$$\left(m\omega^2 - 2\alpha \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2} \right) \hat{S} = - \left(\left(\alpha \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \right) u_1 - \left(\alpha \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \right) u_2 \right) \quad (2.4)$$

$$\left(m\omega^2 - 2\alpha \operatorname{cos}^2 \frac{\theta}{2} \right) \hat{B} = - \left(\left(\alpha \operatorname{cos} \frac{\theta}{2} \right) u_1 + \left(\alpha \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \right) u_2 \right) \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned}
& \left[(M\omega^2 - \alpha) - \frac{(\alpha \sin(\frac{\theta}{2}))^2}{m\omega^2 - 2\alpha \sin^2(\frac{\theta}{2})} - \frac{(\alpha \cos(\frac{\theta}{2}))^2}{m\omega^2 - 2\alpha \sin^2(\frac{\theta}{2})} \right] u_1 \\
& = \left[\frac{(\alpha \cos(\frac{\theta}{2}))^2}{m\omega^2 - 2\alpha \sin^2(\frac{\theta}{2})} - \frac{(\alpha \sin(\frac{\theta}{2}))^2}{m\omega^2 - 2\alpha \sin^2(\frac{\theta}{2})} \right] u_2
\end{aligned} \tag{2.6}$$

Podemos definir uma constante de força efetiva α' que conecta u_1 e u_2 e um termo dinâmico α'_d para cada ligação AXA:

$$\alpha' = -\frac{m\omega^2\alpha^2\cos\theta}{(m\omega^2 - \alpha)^2 - \alpha^2\cos^2\theta} \tag{2.7}$$

$$\alpha'_d = \alpha + \frac{\omega^2(m\omega^2 - \alpha\sin^2\theta)}{(m\omega^2 - \alpha)^2 - \alpha^2\cos^2\theta} \tag{2.8}$$

Sen e Thorpe concluíram, com base no trabalho de Wearie e Alben, que os modos vibracionais do átomo de silício, em uma rede de tetraedros, considerando apenas forças centrais de primeiros vizinhos, são dados por [22], [23]:

$$M\omega^2 = \frac{4}{3}\alpha(1 - \epsilon) \tag{2.9}$$

Onde ϵ é um autovalor do problema da banda eletrônicas que está entre -1 e 1. Considerando as constantes, podemos escrever os modos vibracionais como:

$$M\omega^2 = \frac{4}{3}(\alpha_d - \alpha'\epsilon) \tag{2.10}$$

Substituindo as equações para α_d e α' , podemos escrever as frequências explicitamente como:

$$\omega^2 = \left(\frac{2\alpha}{3M} + \frac{\alpha}{m} \right) \pm \left[\left(\frac{2\alpha}{3M} \right)^2 \left(\frac{\alpha\cos\theta}{m} \right)^2 - \frac{2\alpha^2\epsilon\cos\theta}{3Mm} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{2.11}$$

Usando os limites dos autovalores ($-1 \leq \epsilon \leq 1$), definimos quatro limites de auto frequências:

$$\omega_1^2 = \frac{\alpha}{m}(1 + \cos\theta) \quad (2.12)$$

$$\omega_2^2 = \frac{\alpha}{m}(1 - \cos\theta) \quad (2.13)$$

$$\omega_3^2 = \frac{\alpha}{m}(1 + \cos\theta) + \frac{4\alpha}{3M} \quad (2.14)$$

$$\omega_4^2 = \frac{\alpha}{m}(1 - \cos\theta) + \frac{4\alpha}{3M} \quad (2.15)$$

As últimas 4 equações fornecem a relação de α e θ com as frequências dos modos de vibração ω_i , onde $i = 1, 2, 3$ e 4 , são valores experimentais obtidos nas regiões de baixa, média e alta frequência dos espectros Raman. A implementação do modelo de Sen e Thorpe consiste em aplicar os valores experimentais de ω_3 e ω_4 nas duas últimas equações para determinar α e θ . Depois pode-se calcular os valores teóricos de ω_1 e ω_2 e compara-los com os valores experimentais obtidos através de uma deconvolução gaussiana na região de baixa frequência do espectro Raman [20], [22]. Foram conduzidos estudos utilizando o presente modelo em vidros aluminossilicato ($\text{SiO}_2 - \text{NaAlO}_2$, $\text{SiO}_2 - \text{CaAl}_2\text{O}$, $\text{Si} - \text{MgAl}_2\text{O}$) e constatou-se que o modelo pode ser aplicado em sistemas de silicatos simples que possuem ligações tanto de Si-O-Si e M-O-M, onde M representa um cátion que pode ser, por exemplo Al ou Na [24], [25].

2.2 Vidro Silicato de Cálcio e Sódio (SCS)

O vidro Silicato de Cálcio e Sódio, do inglês *Sodium Calcium Silicate*, (SCS) é um vidro da classe dos silicatos (vidros que possuem sílica como formador de rede). Vidros de sílica pura são extremamente caros devido as altas temperaturas necessárias para sua fusão (>2000 °C) [2]. Para modificar as propriedades físicas e mecânicas dos vidros, (diminuir a temperatura de fusão, melhorar a qualidade ótica, etc.), é comum adicionar a rede da sílica pura reagentes aditivos (óxidos modificadores, e/ou intermediários)⁸. Quando

⁸Óxidos modificadores são adicionados ao vidro para alterar ou melhorar características como temperatura de fusão, viscosidade, resistência química e transparência. Óxidos intermediários são adicionados para facilitar a fusão e melhorar a formação da estrutura vítrea.

adicionados a sílica pura, os óxidos participam na formação da rede e provocam a ruptura das ligações Si-O-Si, formando pares Si – O⁻. As cargas negativas são compensadas por outros reagentes [14], [20].

Os SL são conhecidos como vidros de janela, são vidros comerciais de grande interesse graças, às suas fortes ligações atômicas e conectividade de rede, tornando difícil para outras substâncias afetarem sua estrutura. Este material tem alta força mecânica, fazendo com seja duro e altamente resistente a arranhões e é caracterizado por alta capacidade de transmitir luz. Além disso, apresenta alta resistividade específica e baixa constante dielétrica, o que o torna um ótimo isolante, a principal vantagem é que este é o vidro mais barato comercialmente e pode ser facilmente adaptado para produção em massa. São principalmente compostos de SiO₂ (cerca de 70 a 75%), Na₂O (cerca de 12 a 16%) e CaO (cerca de 5 a 12%), este último compensa as cargas negativas da matriz [13], [14], [10].

No que diz respeito aos materiais constituintes de um vidro, o Na₂O age como fundente, ou seja, quando adicionado a composição do vidro de sílica, promove uma diminuição na temperatura de fusão. Porém, sua presença em grandes quantidades, nas quantidades de óxidos alcalinos no geral, provoca serias degradações nas propriedades do vidro, como estabilidade química. A degradação é controlada por agentes modificadores, como óxidos de metais de transição e de terras raras e principalmente, alumina (Al₂O₃) [2].

A adição de Al₂O₃ confere mais estabilidade química e resistência térmica tornando este vidro ideal para aplicações em que são necessárias altas temperaturas e resistência a ambientes quimicamente agressivos. A alumina atua como formador de rede em vidros aluminatos, porém, em silicatos, atua como modificador de rede na matriz vítrea compensando cargas negativas juntamente com o óxido de cálcio [3], [14], [10].

A adição de CaF₂ atua como agente de refino, promovendo a remoção de bolhas geradas no vidro fundido [2]. Esse composto confere a matriz, além de estabilidade química e térmica, também maior estabilidade mecânica, podendo otimizar o resfriamento e a temperatura de sinterização⁹ além de agir como agente nucleante¹⁰ e maximizar a cristalização. O fluoreto de cálcio é um importante material ótico com alta solubilidade de íons terras raras, tanto sensibilizadores quanto ativadores. Também aumenta a luminescência efetiva ao reduzir as perdas por processos não radiativos em vidros dopados [14]. O presente trabalho lida com a caracterização de um modelo modificado de vidro SL, um vidro que contém pouco alumínio (1%) e maiores concentrações de sílica (SiO₂), cálcio (CaF₂) e sódio (Na₂O), por isso Silicato de Cálcio e Sódio (SCS), com 50% de SiO₂ e dopado com terras raras.

Os modificadores tem o efeito de provocar a despolimerização da rede, a taxa de depolimerização pode ser dada pela quantidade de oxigênios não ligados (NBO)¹¹. Por

⁹Temperatura em que um material começa a fundir e aderir, formando um corpo sólido coeso.

¹⁰Substância que promove ou acelera o processo de nucleação em um material. A nucleação em vidros é um processo onde há a formação inicial de pequenos cristais em uma matriz vítrea durante o resfriamento.

¹¹Do inglês: *Non-bridging oxygens*.

outro lado, os oxigênios ligados (BO's) são aqueles que conectam os tetraedros de SiO_4 ou de AlO_4 no caso de um vidro aluminossilicato de cálcio (CAS)¹². Os NBO's podem ser categorizados como espécies Q^n , onde n representa o número de oxigênios ligados a um determinado tetraedro TO_4 . A polimerização de uma rede pode ser classificada com base na concentração de espécies Q^n . Quanto maior a concentração de espécies Q^4 , mais polimerizada será a rede. A figura 2.6 (a) ilustra de forma esquemática as diversas espécies Q^n e a figura 2.6 (b) apresenta como essas unidades se conectam na rede vítrea [20].

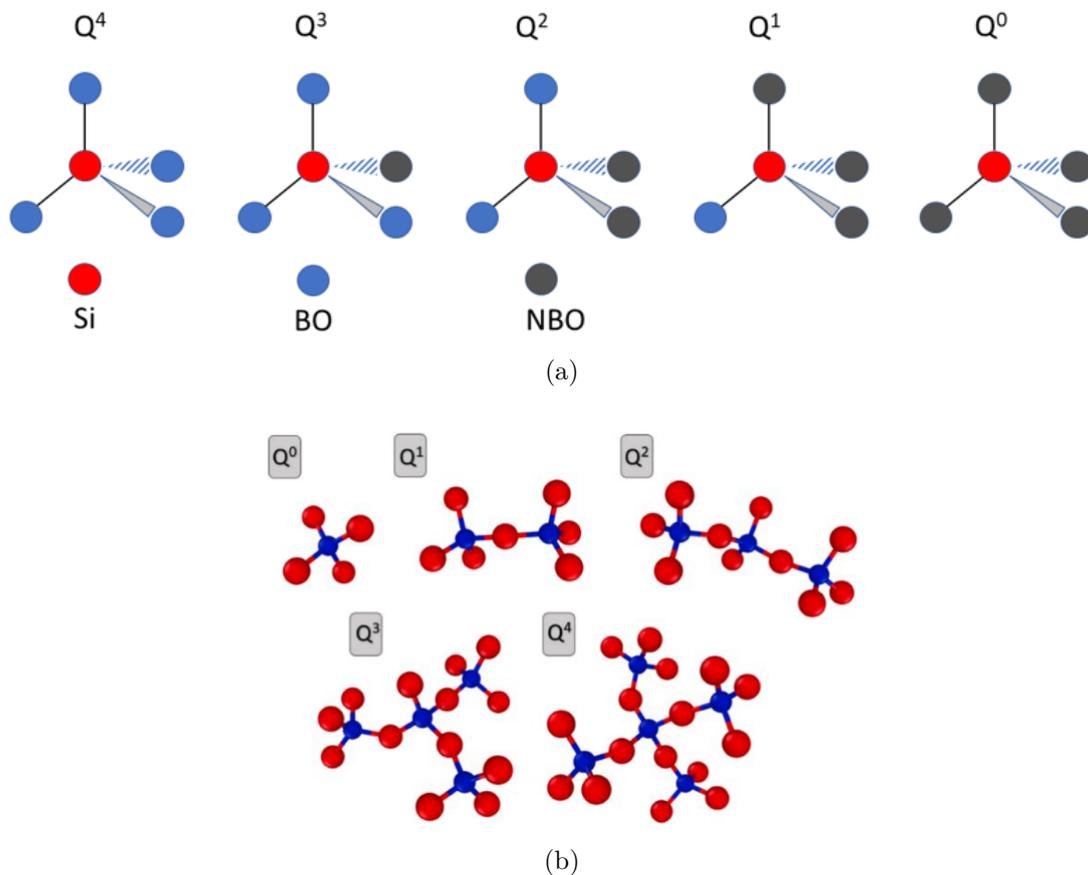


Figura 2.6: (a): Esquema da estrutura de um aluminossilicato de cálcio onde T corresponde a um átomo de Si ou Al representados pelas esferas pequenas no centro dos tetraedros, os oxigênios ligados são representados pelas esferas vermelhas e os oxigênios não ligados são representados pelas esferas amarelas, as esferas verdes representam cátions modificadores de redes denotados por M. Adaptado de [19].

Os átomos da rede de vidro formam anéis com número específico de membros¹³, que são arranjos onde os tetraedros se conectam formando círculos fechados dentro da estrutura do vidro (ver figura 2.7). Esses anéis desempenham papel importante nas propriedades dos vidros, pois afetam sua estrutura, densidade, resistência e outras características.

¹²Do inglês: *Calcium Aluminum Silicate*.

¹³Em inglês: *membered rings*.

A presença dos anéis ligados pode influenciar a capacidade do vidro de se fundir, sua resistência a deformação e até mesmo suas propriedades óticas.

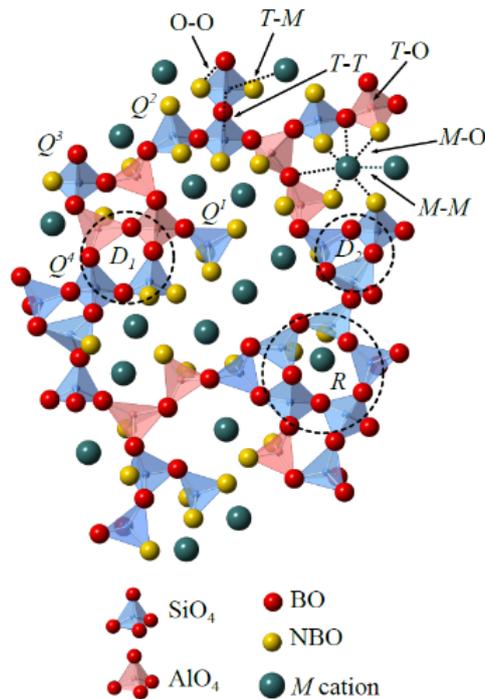


Figura 2.7: (a): Esquema da estrutura de um aluminossilicato de cálcio onde T corresponde a um átomo de Si ou Al representados pelas esferas pequenas no centro dos tetraedros, os oxigênios ligados são representados pelas esferas vermelhas e os oxigênios não ligados são representados pelas esferas amarelas, as esferas verdes representam cátions modificadores de redes denotados por M. Adaptado de [19].

A quantidade e o tamanho dos anéis ligados na matriz de vidro dependem de sua composição específica e das condições de resfriamento. O número de membros que compõem um anel depende do número de tetraedros que o formam. Esses tetraedros, no caso da matriz aqui estudada podem ser tetraedros de SiO_4 ou AlO_4 . Os anéis podem fornecer pontos de ligação adicionais dentro da rede tridimensional, aumentando a resistência mecânica do vidro. Também podem influenciar na estabilidade térmica, na viscosidade e na capacidade de difusão do vidro.

2.3 Poliamorfismo em Vidros

O estudo das propriedades estruturais e físicas de óxidos tetraédricos é fundamentalmente importante para as áreas da tecnologia e da geologia. Modelos estruturais baseados em redes tridimensionais de tetraedros com cantos compartilhados são utilizados para ex-

plicar muitas dessas propriedades interessantes e peculiares dos estados líquidos, e no caso do presente trabalho, amorfos, desses sistemas [26].

Os estados amorfos podem ser descritos em termos de mudanças nas propriedades eletrônicas e estruturais em ordens de curto e médio alcance. Essas propriedades incluem as ligações eletrônicas, o número de coordenação e a distribuição de anéis [27]. O poliamorfismo é definido como a possibilidade de um material amorfo existir com diferentes estruturas. O polimorfismo é uma propriedade de materiais cristalinos que podem assumir mais de uma estrutura cristalina no estado sólido. Apesar de ser um fenômeno reconhecido a muito tempo em cristais, no caso de materiais amorfos, foi demonstrado apenas em um conjunto limitado de sólidos. O poliamorfismo é um conceito novo, específico para a matéria amorfa [28]. Estados amorfos diferentes com diferentes ordens de curto e/ou médio alcance, assim como propriedades físicas contrastantes, podem ser alcançados seguindo caminhos termodinâmicos diferentes [29].

Esse campo é importante para a descrição de materiais sob condições extremas, como os encontrados, por exemplo, em ciências da terra. Também é uma forma de produzir novos materiais amorfos com a mesma composição dos amorfos convencionais, mas com propriedades óticas, mecânicas, elétricas ou biológicas diferentes. No entanto, é importante determinar se esse poliamorfismo existe em condições normais de temperatura e pressão, ou seja, se é possível preparar novos materiais amorfos por meio de alta pressão e/ou alta temperatura para uso prático. Muitos trabalhos experimentais descrevem uma fase amorfa de alta densidade (HDA) que existe em condições de alta pressão e/ou alta temperatura, mas que retorna a fase amorfa de baixa densidade (LDA) usual em condições de temperatura e pressão ambientes. No caso da sílica pura, a densificação permanente ocorre acima de 10 GPa e temperatura ambiente [28].

O principal efeito da pressão na estrutura dos vidros é a distorção do tetraedro SiO_4 , no caso dos vidros que tem como formador de rede a sílica, e a redução do ângulo intertetraédrico. A partir de uma certa pressão, a coordenação do Si aumenta e de quatro para seis e posteriormente para oito. Isso significa que os poliedros que constituem a rede vítrea mudam durante a compressão, de tetraedros, passamos a ter pentaedros e posteriormente octaedros, onde os oxigênios que compõem os cantos dos poliedros também aumentam o número de coordenação de II O para III O . Durante a descompressão, os octaedros voltam a ser tetraedros, porém, para vidros densificados, podem haver remanescentes de poliedros altamente coordenados [26].

A desestruturação da rede tetraédrica tem um profundo efeito nas propriedades físicas dos vidros. A destruição da rede tetraédrica pode ocorrer por adição de óxidos alcalinos ou alcalinos terrosos onde as ligações podem ser rompidas e substituídas por ligações menos direcionais resultando em aumento da entropia e redução da viscosidade do estado líquido. A desestabilização da rede intertetraédrica também pode ocorrer através de mudanças de coordenação de cátions de rede [26]. A modificação induzida por pressão da

estrutura de rede tetraédrica, seja por meio de modificação na ordem de médio alcance ou através de mudanças na coordenação é manifestada em anomalias físicas das próprias dos silicatos. Essas anomalias incluem o aumento da compressibilidade, expansividade térmica do vidro de sílica com a pressão, diminuição da viscosidade no estado líquido e densificação reversível [26].

Embora as mudanças de coordenação possam ser mecanismos de desestabilização induzidos por pressão em óxidos do tipo MO_2 , a verificação direta *in situ* das mudanças de coordenação são difíceis de confirmar tanto em líquidos quanto em vidros. Isso contrasta com as transformações bem caracterizadas de coordenação tetraédrica para octaédrica observadas nos análogos cristalinos desses materiais em altas pressões. Mudanças de coordenação também foram propostas como mecanismos subjacentes de amorfização de cristais com base tetraédrica submetidos a condições extremas de pressão. Estudos experimentais e teóricos mostraram que o α -quartzo, a forma mais estável da sílica em condições ambientes, sofre uma transição cristalina para amorfa sob alta pressão e temperatura ambiente [30], [31]. A amorfização acontece em 22 GPa, a transição de coordenação acontece depois de 21 GPa. Quanto maior a pressão acima da transição, maior a proporção de silícios com número de coordenação seis e oxigênios com número de coordenação três [30]. É plausível que mudanças de coordenação semelhantes ocorram em fases amorfas de óxidos do tipo MO_2 sob altas pressões [26].

Essas transições para poliedros altamente coordenados foram reconhecidas como transições de fase amorfa-amorfa (poliamorfismo) e tem sido estudada por difração de raios x, e técnicas espectroscópicas como Brillouin, infravermelho e Raman. Esses estudos pontuaram o interesse no mecanismo de compressão dos vidros SiO_2 e sua natureza polimórfica [32]. Estudos realizados por dinâmica molecular e cálculos de primeiros princípios mostraram que a densificação em vidros MO_2 , como a sílica vítrea ($v\text{-SiO}_2$), ocorre em dois mecanismos diferentes [33]. Vidros MO_2 exibem um regime de compressão reversível seguido de um regime de compressão irreversível a partir de um certo incremento de pressão, que conseqüentemente leva ao vidro recuperado permanentemente densificado. Nos vidros a base de sílica, o intervalo de compressão de 8-10 GPa é associado a mudanças na ordem de médio alcance, há uma redução de volume do espaço vazio associada a gradual diminuição do ângulo intertetraédrico. Acima dessa pressão, o mecanismo de compressão é dominado por um aumento na distorção dos tetraedros e são observadas mudanças na ordem de curto alcance em torno de um intervalo de pressão de 10-15 GPa e o número de coordenação médio do Si começa a mudar de quatro para cinco ou seis [28], [32]. De acordo com estudos realizados por difração de raios x *in situ*, a coordenação do Si chega a seis em um intervalo de 45-50 GPa e o vidro exhibe estrutura local semelhante à Stishovita, pelo menos até 100 GPa, enquanto que resultados de Raman e de RX concluem que a mudança de coordenação não termina em 74 GPa. a evolução detalhada da estrutura sob pressão não está completamente esclarecida [32].

Quando a pressão é aumentada até 82 GPa, uma série de aglomerados percolantes de longo alcance (infinitos), compostos por tetraedros, pentaedros e eventualmente, octaedros compartilhados por vértices ou arestas, emergem em pressões críticas e substituem a “fase” anterior de poliedros com menor coordenação e menor conectividade. Esse mecanismo fornece uma explicação natural para a conhecida anomalia mecânica da sílica em 3 GPa e para a irreversibilidade estrutural acima de 10 GPa, entre outras características. Algumas das estruturas amorfas descobertas imitam a dos cristais coesita IV e V, destacando o papel importante dos poliamorfos baseados em pentaedros de SiO_5 no processo de densificação da sílica vítrea [27].

A diferença entre o polimorfismo dos cristais e o poliamorfismo nos materiais amorfos é que, quando solido amorfo é pressurizado, assume-se que as transformações de baixa para alta densidade acontecem gradualmente, com a coexistência de poliedros pouco e altamente coordenados. Em cristais, as transições ocorrem de uma fase específica para a outra em uma pressão crítica. As mudanças de tetraedros para octaedros na sílica vítrea são acompanhadas por uma anomalia em 3 GPa, um processo de percolação em 7 GPa e uma transformação elástico-plástica de dois estágios, uma em torno de 10 GPa e uma segundo em torno de 20 GPa. A figura 2.8 ilustra as transformações da sílica vítrea.

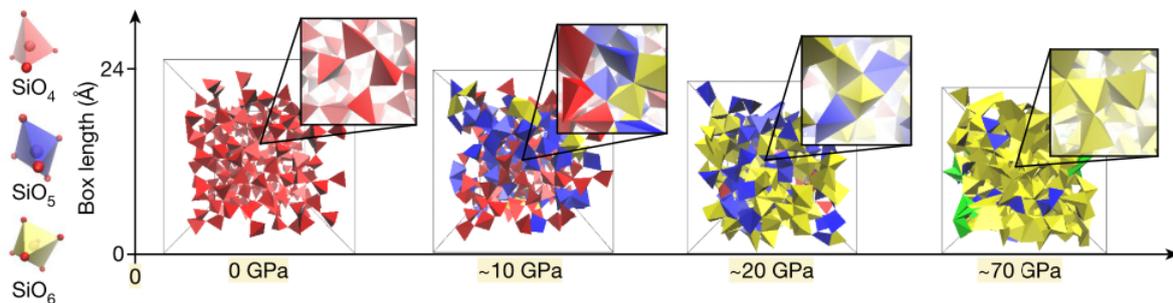


Figura 2.8: Caixas de simulação mostrando a evolução com a compressão dos poliedros de SiO_n para SiO_{n+1} e suas conectividades. Adaptado de [27].

Em condições de pressão (P) ambiente ou baixa ($0 < P < 3$ GPa), temos apenas tetraedros. Para pressões no intervalo $3 < P < 10$ GPa, a densificação do $v\text{-SiO}_2$ induz um aumento na ionicidade das ligações Si-O favorecendo a formação de poliedros altamente coordenados. Como consequência, acima de 10 GPa, a conectividade inter-poliédrica muda de apenas cantos compartilhados por tetraedros para uma rede mais complexa. Essa nova rede envolve cantos e arestas $\text{SiO}_5 - \text{SiO}_6$ e $\text{SiO}_6 - \text{SiO}_6$ compartilhados e um menor número de poliedros compartilhando faces. Para um intervalo de $13 < P < 20$ GPa, os vidros comprimidos contêm quantidades similares de SiO_4 , SiO_5 e SiO_6 . Para um intervalo de $20 < P < 45$ GPa a quantidade de octaedros SiO_6 aumenta muito, enquanto que a quantidade de tetraedros SiO_4 diminui para quase zero. Para o intervalo de $45 < P < 70$ a conectividade da rede é totalmente dominada por octaedros que compartilham cantos

ou arestas. Para $P > 70$, há o surgimento de poliedros SiO_7 .

2.4 Íons de Terras Raras

As terras raras (TR), segundo classificação da IUPAC¹⁴, compreendem os elementos contidos nos lantanídeos que são um grupo de elementos químicos pertencentes à família dos elementos de transição interna na tabela periódica. São chamados assim devido aos elementos lantânio (La), que é o primeiro elemento do grupo. Além destes, os lantanídeos compreendem: Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Er), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Diaprócio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb). O Escândio (Sc) e o Ítrio (Y) são frequentemente incluídos nesse grupo devido as suas propriedades químicas semelhantes.

Ao contrário do que o nome sugere, as terras raras não são elementos raros na crosta terrestre. São assim denominados devido à dificuldade de separá-los e purificá-los de outros elementos em sua forma natural. Geralmente encontram-se associados a minerais complexos, portanto, o processo de extração e purificação é complexo e custoso. As terras raras tem uma ampla gama de aplicações em tecnologia de ponta, eletrônicos, indústria de energia, dispositivos de comunicação, imãs de alta potência, lâmpadas fluorescentes, dentre outras. Esses elementos desempenham papel estratégico em várias indústrias e sua importância vem crescendo no cenário global. Questões relacionadas ao fornecimento e demanda desses elementos tem sido objeto de discussão.

Do diagrama de Linus Pauling sabemos que os elétrons se organizam em níveis de energia. Nos íons TR's trivalentes (TR^{3+}) as camadas $4f_n$ são “protegidas” pelas camadas exteriores $5s$ e $5p$, dessa forma, essas camadas ficam blindadas, fazendo com que os íons TR's inseridos em matrizes de vidros ou cristais sejam pouco influenciados pelo ambiente circundante. Porém, apesar de fraca, essa influência é responsável pela estrutura fina espectral dos íons TR's. A influência da matriz nas transições eletrônicas é muito importante na determinação das características espectroscópicas dos materiais contendo íons TR's, pois o íon sofre uma pequena perturbação por meio do campo eletrostático do ambiente químico no qual está inserido. Esse campo é chamado de campo cristalino [20].

A interação do campo cristalino com os elétrons da camada $4f$ é fraca, podendo ser tratada como uma pequena perturbação H_{CF} , acrescentada ao hamiltoniano do íon livre que pode ser escrita como:

¹⁴União Internacional de Química Pura e Aplicada; do inglês: *International Union of Pure and Applied Chemistry*

$$H = H_0 + H_{e-e} + H_{S-0} + H_0 \quad (2.16)$$

O primeiro termo é chamado de Hamiltoniana de configuração e se deve a energia cinética e potencial dos N elétrons da camada $4f$ a uma distância r_i do núcleo de carga Ze :

$$H_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad (2.17)$$

O termo de índice $e-e$ representa a interação colombiana, que é o efeito da repulsão eletrostática inter-eletrônica, entre dois elétrons, i e j , separados por uma distância r_{ij} ;

$$H_{e-e} = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.18)$$

H_{e-e} também está relacionado aos momentos angulares de spin individuais de cada elétron (s_i) interagem entre si formando o momento angular de spin total $S = \sum s_i$, e os momentos angulares orbitais (l_i) acoplando-se para formar o momento angular orbital total $L = \sum l_i$.

H_{S-0} é a hamiltoniana que descreve a interação spin-órbita, a qual pode ser escrita em função do parâmetro de acoplamento entre o operador spin s e o momento orbital $l(\varepsilon(r_i))$ da seguinte forma:

$$H_{S-0} = \sum_{i=1}^N \varepsilon(r_i) s_i l_i \quad (2.19)$$

Essa interação acopla o momento angular de spin S com o momento angular orbital L , formando o momento angular total J . O acoplamento leva a degenerescência dos níveis dos níveis ^{2S+1}L em um conjunto de múltiplos¹⁵ $^{2S+1}L_J$, onde $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ são representados pelas letras S, P, D, F, ..., respectivamente.

O último termo se deve as perturbações do ambiente para os N elétrons ou uma distribuição de carga ρ da camada $4f$. Esse termo pode ser escrito como:

¹⁵Múltiplos é um conjunto de estados quânticos com a mesma energia. São chamados de “múltiplos” porque existem várias maneiras diferentes de alcançar a mesma energia.

$$H_{CF} = \sum_{i=1}^N -e \int \frac{\rho(R)}{R - r_i} dR \quad (2.20)$$

O campo eletrostático da matriz atua como uma perturbação no elemento dopante, levando parcialmente a degenerescência dos níveis J em um múltiplo que chega a $g = 2J + 1$ subníveis *Stark*¹⁶. Quando um íon é inserido em um ambiente químico, de acordo com a simetria, que será imposta pelo meio em questão, os níveis $^{2S+1}L_J$ sofrerão uma quebra de degenerescência¹⁷.

O processo de compressão reduz as distâncias entre íons/átomos de um material, resultando em um volume menor da célula unitária em cristais e em encurtamento das ligações e dos ângulos intertetraédricos em matrizes vítreas. Mudanças na geometria do sistema cristalino podem levar a transições de fase nas estruturas densificadas. O tratamento de pressão pode ser feito em células de pressão de diamantes (DAC) até valores de pressão ultra altos, da ordem de centenas de giga pascal (GPa). As mudanças nos parâmetros estruturais são diferentes para diferentes materiais devido ao módulo de crescimento¹⁸ característico de cada material. Graças a transparência dos diamantes utilizados nas células de pressão é possível realizar medidas de difração de raios x, espectroscopia Raman e espectroscopia de luminescência em função da pressão [34].

Como o ambiente cristalino tem uma influência fraca nas propriedades dos elétrons f dos materiais, mudanças contínuas nas propriedades de luminescência dos íons Ln_{3+} (relacionadas às distâncias interiônicas) podem ser testadas diretamente sob condições de altas pressões. Os efeitos das altas pressões causam divisões nos níveis de energia dos íons Ln_{3+} e um aumento na força do campo cristalino. A compressão também causa deslocamentos para a região do vermelho das bandas de emissão graças ao aumento das interações entre os íons e diminuição das diferenças de energia entre os estados excitados e o estado fundamental. Alterações estruturais (deformações elásticas¹⁹ e plásticas²⁰) induzidas por pressão tem um grande impacto nas propriedades de luminescência de

¹⁶Subníveis *Stark* são estados quânticos que surgem quando um átomo ou molécula é submetido a um campo elétrico externo que perturba a estrutura eletrônica do sistema separando os níveis de energia eletrônicos (Separação *Stark*). Os subníveis *Stark* são os estados resultantes dessa separação. Cada subnível *Stark* tem uma energia específica. As distâncias típicas entre os subníveis *Stark* são de centenas de cm^{-1} enquanto que entre os múltiplos é da ordem de milhares de cm^{-1} .

¹⁷A degenerescência ocorre quando dois ou mais estados tem a mesma energia, ou seja, eles têm a mesma probabilidade de serem ocupados pelos elétrons. A simetria do ambiente químico no qual o íon é inserido pode impor restrições aos movimentos e arranjos dos elétrons, resultando em uma distribuição desigual de carga ao redor do íon criando assimetrias nas interações eletrostáticas. Essas assimetrias podem levar a desdobramentos dos níveis de energia do íon. A quebra de degenerescência resulta em separação das energias dos estados eletrônicos do íon, tornando alguns estados mais energéticos que outros.

¹⁸Do inglês: *Bulk Modulos*

¹⁹Quando um material é deformado sob ação de uma força externa, mas é capaz de recuperar sua forma original quando a força é removida.

²⁰Quando um material é deformado sob ação de uma força externa e não é capaz de recuperar completamente sua forma original após a remoção da força.

materiais dopados com Ln_{3+} , levando a redução da intensidade de luminescência (efeito de extinção²¹) devido a processos de relaxação cruzada aprimorada²² e relaxação multifonon²³ [34].

2.4.1 Európio Trivalente (Eu^{3+})

O Európio é classificado como um elemento pertencente ao grupo dos TR com número atômico 63. Na natureza, é encontrado na forma de um metal prateado brilhante. Sua principal aplicação está em dispositivos eletrônicos, como monitores de computador, televisores e lâmpadas fluorescentes, onde é usado para produzir cores vermelhas e azuis brilhantes. Em termos de valência, pode existir em diferentes estados de excitação, sendo a mais comum o estado trivalente, onde o átomo de európio precisa perder três elétrons para atingir uma configuração eletrônica estável. Este íon é estável e exibe propriedades características como fluorescência e fosforescência, o que o torna útil em aplicações de materiais luminescentes [[14]], [35], [19].

Afim de buscar um melhor entendimento entre estrutura e propriedades espectroscópicas de um material, é interessante controlar parâmetros como pressão e composição química. Em cristais, a ação da pressão hidrostática reduz as dimensões da rede e, portanto, as distâncias atômicas. Em um vidro, que é caracterizado por uma desordem estrutural, os efeitos induzidos por pressão são mais complexos, uma maneira de acompanhar a evolução de parâmetros como a simetria dos sítios, comprimento de ligações e distâncias entre ângulos é utilizar um íon dopante como sonda, e acompanhar as mudanças através de seu espectro de luminescência [36].

Nesse contexto, dentre os íons TR^{3+} o Eu^{3+} é usado como sonda devido a sua estrutura de níveis simples (figura 2.9). A fotoluminescência desse íon normalmente se origina das transições f-f intraconfiguracionais²⁴, que são quase independentes da força do campo ligante²⁵ e até mesmo o efeito da simetria local é restrito [37]. A luminescência do multiplo não degenerado das transições 5D_0 para 7F_j fornece informações acerca da simetria

²¹Do inglês: *quenching effect*.

²²Processo aprimorado no qual a energia é transferida de um íon excitado para outro íon em um material, resultando na extinção da luminescência do íon original.

²³Processo de relaxamento não radiativo no qual a energia é dissipada por meio da emissão de múltiplos fônons (quanta de vibração). Esse processo ocorre quando o íon excitado perde energia através de interações com as vibrações térmicas do material circundante. Também pode resultar em extinção de luminescência.

²⁴A luminescência do Eu^{3+} ocorre principalmente devido a transições entre os diferentes níveis de energia dos elétrons f dentro da configuração eletrônica do Eu^{3+} . Essas transições são chamadas de transições f-f intraconfiguracionais.

²⁵Efeito devido aos íons coordenados ao íon central por meio das ligações químicas.

de sítios ativos²⁶ e números de sítios disponíveis para tais íons [6].

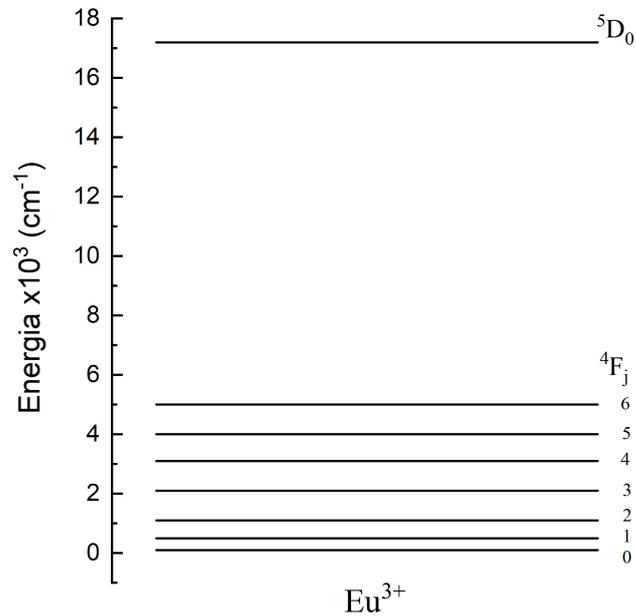


Figura 2.9: Diagrama de Níveis de Energia do Eu^{3+} . Adaptado de [38].

Nesse íon, a intensa fluorescência na faixa do vermelho se deve as transições do nível ${}^5\text{D}_0$, que está em uma energia muito maior do que a do próximo nível inferior. Portanto, as energias de fônon da matriz hospedeira não podem influenciar as eficiências da emissão vermelha. A maior energia de fônon também pode acelerar o processo de relaxamento, o que aumenta a eficiência das emissões de transições do nível ${}^5\text{D}_0$ [6].

Também é um íon muito utilizado em espectroscopia laser de alta resolução devido à grande divisão de quadrupolos e longos tempos de relaxação da rede de spin de seus estados de elétrons f. Esse é um íon ativador²⁷, podendo ser utilizado para estudar a simetria local e o efeito do campo cristalino. Nas transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ pode ser aplicada queima persistente de buraco espectral²⁸ à temperatura ambiente, o que mostra que esse íon tem potencial uso em armazenamento ótico de alta densidade. Também atraiu atenção em aplicações fotônicas por causa da emissão vermelha das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. A espectroscopia do íon Eu^{3+} se concentra em método não destrutivo de

²⁶Locais onde os íons dopantes estão incorporados ou substituíram os átomos na matriz.

²⁷Íon que absorve energia externa e transfere para um íon emissor, que por sua vez, emite luz visível ou ultravioleta após a excitação.

²⁸Do inglês: *persistent spectral hole burning*. Se refere a uma técnica em que um material é submetido a um processo de gravação de um “buraco espectral” persistente. Esse buraco espectral é uma região na resposta espectral do material onde a absorção de luz é significativamente reduzida em comparação com o restante da faixa espectral.

sondar a cristalização nas amostras de vidro bioativo. A luminescência de íons Eu^{3+} na região amarelo-vermelho é frequentemente explorada para displays policromáticos [6], [37], [39], [40].

2.4.2 O Itérbio Trivalente (Yb^{3+})

O Itérbio Trivalente Yb^{3+} pertence ao grupo das Terras Raras e tem número atômico igual a 70 unidades de massa atômica²⁹. É um íon amplamente estudado devido as suas interessantes propriedades óticas e eletrônicas. Este íon apresenta um conjunto de níveis de energia eletrônica que são adequados para absorver e emitir radiação eletromagnética em uma ampla faixa espectral, incluindo o infravermelho próximo.

É utilizado em aplicações como:

1. Amplificação Ótica: Yb^{3+} é utilizado como dopante em fibras óticas amplificadoras devido a sua capacidade de amplificar sinais de luz na faixa do infravermelho próximo. Essa aplicação é muito útil em tecnologias de comunicação ótica de alta velocidade e sistemas de transmissão de dados.
2. Lasers: Este é um dos íons mais utilizados em lasers do estado sólido, especialmente em lasers de alta potência e lasers de frequência dobrada. Pode fornecer emissão laser em várias faixas espectrais, incluindo o infravermelho próximo e médio.
3. Conversão de frequência: Pode ser usado como conversor de frequência para transformar a luz de uma frequência para outra. Útil em aplicações como detecção remota, metrologia ótica e geração de luz coerente.

Também é aplicado em tecnologias de armazenamento de energia e dispositivos optoeletrônicos. É muito utilizado em nanomateriais luminescentes de conversão ascendente³⁰, como materiais de coleta de energia solar, materiais de segurança, assim como sensores de pressão e temperatura.

O Yb^{3+} é estável e apresenta dois níveis de degenerescência na camada 4f, ilustrados na figura 2.10. É um íon dopante atrativo para obtenção de luminescência na faixa do infravermelho próximo a cerca de 1 10 μm . A configuração $4f^{13}$ do Yb^{3+} não mostra perdas

²⁹ $\frac{1}{12}$ da massa de um átomo de carbono⁻¹²

³⁰Do inglês: *Up Conversion*. É um fenômeno ótico não linear que geralmente ocorre em materiais codopados com íons Ln^{3+} (Yb^{3+}/Er^{3+} , Yb^{3+}/Ho^{3+} , Yb^{3+}/Tm^{3+} , Yb^{3+}/Nd^{3+}), quando um fóton de maior energia é emitido após a absorção de dois ou mais fótons de menor energia

por absorção do estado excitado e todas as perdas de energia relacionadas. Além disso, a configuração eletrônica do Yb^{3+} torna os elétrons 4f menos blindados do que outros íons lantanídeos, mostrando maior tendência a interagir com a rede e com outros íons vizinhos. Como resultado, as bandas de absorção do Yb^{3+} são mais largas do que dos outros íons RE^{3+} e, portanto, a absorção é mais efetiva [41].

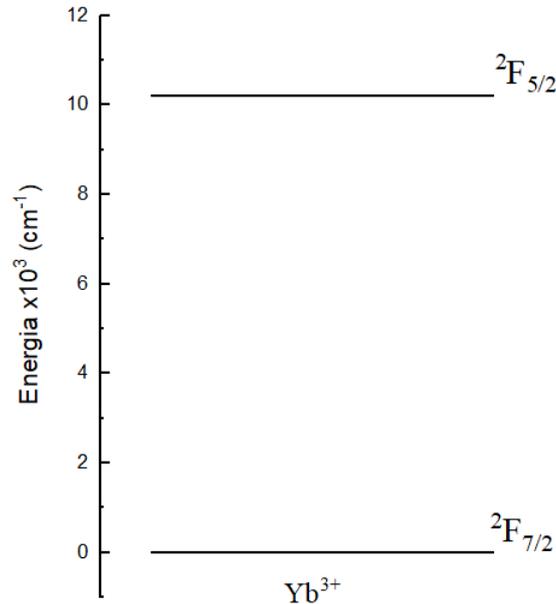


Figura 2.10: Diagrama de Níveis de Energia do Yb^{3+} . Adaptado de [42].

Em princípio, as transições entre o estado excitado e o estado fundamental do Yb^{3+} são do tipo dipolo elétrico e são proibidas por paridade, enquanto as transições de dipolo magnético, que são muito mais fracas, são permitidas. Porém, na prática, as transições de dipolo elétrico são dominantes, uma vez que mesmo uma pequena mistura com componentes de simetria ímpares na função de onda eletrônica de configuração 4f pode causar mudanças significativas nas probabilidades de transição e permitir as transições por dipolo elétrico [41].

A mistura de componentes pode mudar através da aplicação de pressão, que produz uma mudança contínua das distâncias inter-iônicas do material comprimido. A força do campo cristalino a qual o dopante está submetido é modificada com as mudanças subsequentes nas distâncias entre os estados 4f e 5d. Uma mudança na simetria da matriz hospedeira também pode acontecer, causando mudanças na paridade do potencial do campo cristalino. Se o material hospedeiro for um semicondutor, onde a banda de valência e de condução pode estar localizada a uma distância energética relativamente pequena dos níveis de energia do íon terra rara, as probabilidades de transição também podem ser afetadas [41].

2.4.3 O Neodímio Trivalente (Nd^{3+})

O Neodímio trivalente (Nd^{3+}) possui número atômico é 60 e configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^3$. Exibe propriedades óticas e magnéticas interessantes para aplicações em lasers de estado sólido, displays, iluminação, dispositivos de comunicação e ímãs. É frequentemente utilizado como ativador em materiais luminescentes como cristais e vidros, para produzir emissões de luz na faixa do visível e do infravermelho. Esse íon absorve eficientemente a luz solar devido as suas fortes bandas de absorção em aproximadamente 580 nm correspondendo as transições $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$, o que faz dele um íon interessante para aumentar a eficiência de células solares de silício cristalino [12], [43], [44], [45], [14], [11].

Se tornou uma das terras raras mais populares devido as suas emissões abundantes que variam desde o visível até o infravermelho próximo. A figura 2.11 mostra o diagrama de níveis do Nd^{3+} . As transições do infravermelho próximo $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ de matérias dopados com Nd^{3+} tem sido extensivamente estudadas nos campos de lasers de alta potência. Especial interesse é direcionado a terceira banda principal do infravermelho próximo devido a transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ [46].

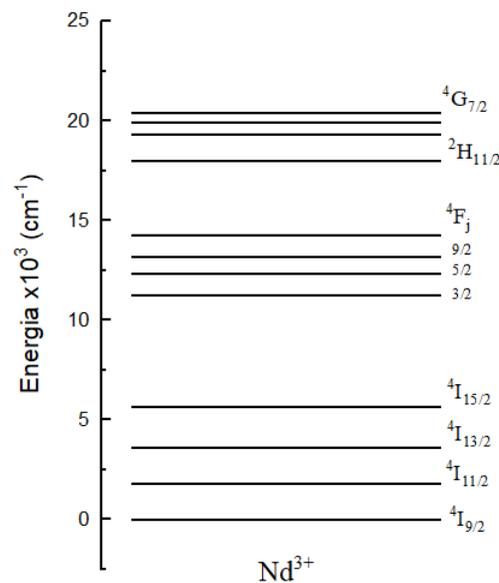


Figura 2.11: Diagrama de Níveis de Energia do Nd^{3+} . Adaptado de [11].

Os íons de Nd^{3+} tem uma banda de absorção forte e larga em torno de 806 nm e uma forte emissão próxima a 1064 nm, levando a um esquema de laser de quatro níveis³¹. Outra característica dos íons Nd^{3+} , é que o nível de emissão mais baixo, $^4\text{F}_{3/2}$, pode ser facilmente populado, gerando lasers de diodos de baixo custo. Além disso, esse íon tem

³¹São lasers que operam com base em um esquema de níveis de energia de quatro estágios para a emissão de luz coerente.

vários níveis de bombeamento intensos e eficientes emissões ascendentes [45].

Micro e nano materiais dopados com Nd^{3+} se mostraram sensores versáteis, capazes de leitura de pressão e temperatura implementados através das emissões no infravermelho próximo (NIR). Pode ser utilizado como sensor ótico em materiais dopados submetidos a altas pressões através da evolução dos espectros de emissão das transições ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$. A posição espectral da emissão da transição entre os níveis *Stark* mais altos dos estados ${}^4\text{F}_{3/2}$ e ${}^4\text{I}_{9/2}$ dos íons Nd^{3+} em alguns materiais pode ser mais sensível a pressão do que as linhas de emissão da transição ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ do rubi, que é o sensor de pressão clássico, o que é muito útil para determinação precisa da pressão. Os sensores de temperatura NIR de banda única mais estudados também são baseados nas transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, onde a temperatura pode ser bem determinada pela razão de intensidade de luminescência (LIR) entre duas transições com diferentes níveis *Stark* superiores [46], [45].

2.5 Processo de Conversão Descendente Entre Íons de Terras Raras

O estado fundamental de um átomo corresponde ao estado de mínima energia, onde todos os elétrons se encontram distribuídos nos níveis de mais baixa energia possível. Os elétrons podem ocupar níveis mais energéticos quando absorvem energia. Essa energia pode ser na forma de fótons, ou outras formas de radiação eletromagnética, por colisões com outras partículas carregadas, descargas elétricas, processos químicos, aquecimento, dentre outras formas. As formas de promover um elétron para um nível mais energéticos são muitas, porém, o elétron só ocupará o nível de energia mais energético se absorver uma quantidade específica de energia.

Nas transições radiativas, temos absorção e emissão. Na absorção (figura 2.12 (a)), quando um átomo absorve um fóton de energia igual a diferença de energia entre dois níveis de energéticos, por exemplo, o estado fundamenta e um estado excitado, esse átomo será promovido para o estado excitado. Porém, esse átomo tende a manter sua configuração de menor energia possível, então, ele decai novamente para o estado fundamental emitindo a energia extra, na forma de um fóton de mesma energia do fóton inicial, esse é o processo de emissão (figura 2.12 (b)).

Os íons TRs podem realizar trocas de energia entre si de maneira eficiente, sendo excelentes candidatos para sistemas co-dopados. Durante esse processo de transferência de energia, há o íon que atua como doador (ou sensibilizador) e o íon que absorve a

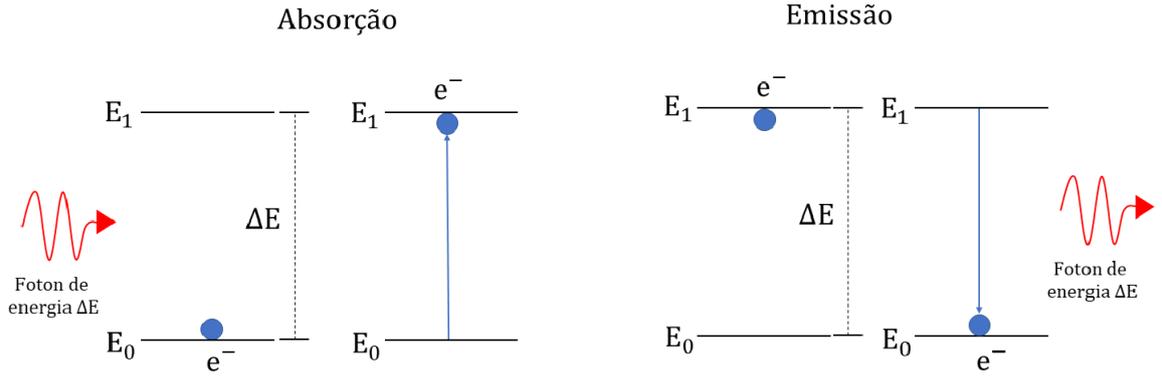


Figura 2.12: (a) Absorção. (b) Emissão.

energia do doador, nomeado de aceitador (ou ativador). A troca de energia entre íons pode ocorrer por diferentes mecanismos: transferência ressonante por meio de radiação eletromagnética; transferência ressonante não-radiativa; transferência não radiativa assistida por fônons; relaxação cruzada [33]. Como no presente trabalho não discutimos tais mecanismos, não é interessante detalhar cada um destes processos.

O processo de DC também é um processo de transferência de energia que pode acontecer em amostras co-dopadas com dois íons Ln^{3+} . Porém, diferente dos processos mencionados anteriormente, combina fótons, de maneira que os fótons emitidos no final da transição tenham menos energia que os iniciais.

O íon ativador, quando incorporado a uma rede hospedeira, dá origem a um centro³² que pode ser excitado e gerar luminescência. O íon sensibilizador quando incorporado a uma rede hospedeira é capaz de transferir energia para um ativador vizinho, induzindo luminescência. Um ativador com a emissão desejada pode não ter uma absorção significativa para a energia de excitação disponível. Nesse caso, pode-se utilizar um sensibilizador que absorve a energia de excitação e depois transfere essa energia para o ativador, que pode então emitir sua luminescência característica [47]. No caso do processo DC, um fóton de alta energia é absorvido pelo sensibilizador que transfere a energia para o íon ativador que emite um ou mais fótons de menor energia. A compressão afeta o processo de conversão descente ao encurtar as distâncias entre níveis de energia dos íons ativadores e sensibilizadores facilitando as transferências de energia [34].

Os mecanismos pelos quais se dão os processos de conversão DC são: emissão em cascata (Eca); transferência de energia cooperativa (TEC); transferência de energia assistida por fônons (TEAF); transferência de energia sequencial (TES) e relaxação cruzada (RC) [48].

Os íons Ln^{3+} são interessantes devido a sua capacidade de converter fótons de maior

³²Estrutura específica formada pelo íon ativador quando incorporado a uma rede hospedeira. Pode ser considerado como um conjunto de átomos ou íons que se organizam de forma particular devido a presença do ativador.

energia em pelo menos outros dois fótons de menor energia. Esses fótons emitidos com menor energia correspondem a conversão descendente, já que sua energia é menor que a do fóton original absorvido [12].

Os íons Yb^{3+} são muito interessantes para aplicações que fazem uso do processo de conversão descendente pois apresentam apenas dois níveis de energia, o estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ e o estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ que são separados por aproximadamente 10000 cm^{-1} (ver figura 2.10), permitindo a aceitação exclusiva de energia de 10000 cm^{-1} de outros íons de lantanídeos e emite fótons em torno de 1000 nm que podem ser eficientemente absorvidos por células solares de silício, aumentando a eficiência de painéis solares. Graças a isso, os sistemas co-dopados $\text{RE} - \text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$) tem atraído muita atenção [12].

Poucos trabalhos abordam o problema envolvendo o par $\text{Nd}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$, menos ainda para matrizes vítreas [11]. O Nd^{3+} é um interessante íon ativador devido a seus níveis de energia. Especificamente, a emissão na faixa do infravermelho próximo em 1064 nm resultado da transição $^7\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, combina muito bem com a resposta espectral de células solares de silício. Além disso, esse íon possui linhas específicas de absorção na faixa do NUV/VIS [13].

2.6 O Papel da Pressão na Modificação de Propriedades Ópticas e estruturais de Vidros Dopados com Íons de Terras Raras: Uma Revisão Sistemática

Com o objetivo de mensurar os esforços e a atenção direcionada ao tema abordado nesta dissertação, foi realizada uma pesquisa no banco de dados da Scopus em 31/05/2023. Inicialmente, foi analisada a globalização das publicações referentes ao termo "*high AND pressure AND glass*", restritas aos títulos dos artigos, resultando em um total de 710 trabalhos publicados desde 1950, conforme ilustrado no gráfico extraído e adaptado do Scopus. Além disso, observou-se uma participação limitada do Brasil nessa área, com apenas 28 trabalhos publicados, como indicado no segundo gráfico da figura 2.13.

A investigação dos efeitos da pressão em vidros assume um papel de extrema importância científica, o que se evidencia pela escassez de pesquisas nessa área quando comparada à predominância de estudos em materiais cristalinos. A compreensão dos efeitos da pressão sobre a estrutura dos vidros detém o potencial de fornecer contribuições valiosas para uma ampla gama de aplicações, desde o aprimoramento da resistência dos vidros existentes até o desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas desejáveis. Nesse

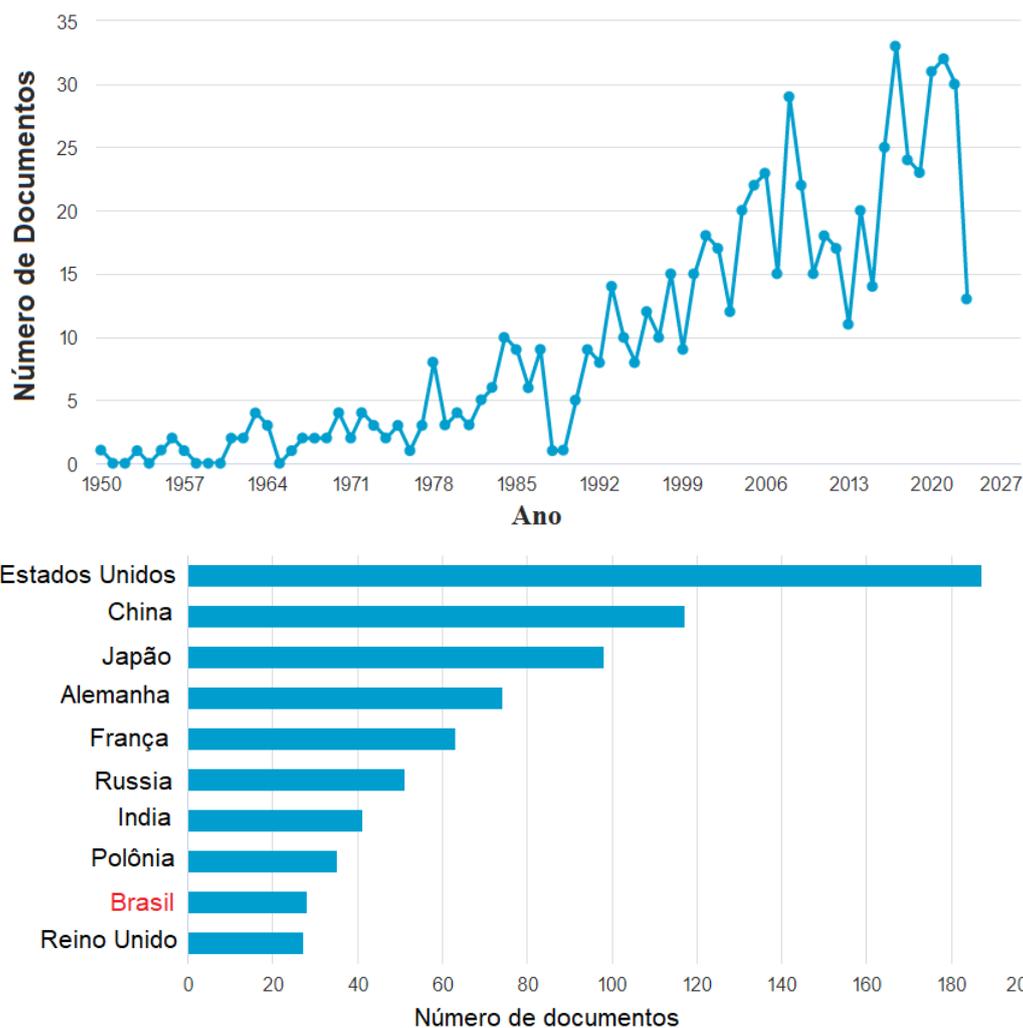


Figura 2.13: (a) Trabalhos publicados entre 1950 e 2023 acerca do papel da pressão na modificação de propriedades ópticas e estruturais de vidros dopados com íons de terras raras. (b) Publicações sobre o tema em diferentes países.

contexto, a fim de embasar e enriquecer a presente discussão, apresentaremos a seguir uma seleção de trabalhos científicos publicados que abordam essa temática, enfocando os resultados e discussões mais relevantes obtidos.

Monteil e colaboradores estudaram o vidro $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$ dopado com Eu^{3+} por simulação de dinâmica molecular para observar os efeitos da pressão hidrostática em suas propriedades espectroscópicas. Os autores constataram uma grande redução no valor médio do ângulo entre as ligações Si-O-Si acontece nos primeiros 10 GPa de pressão, para pressões maiores, as mudanças eram mais sutis, o que o levou a concluir que haviam dois regimes de pressão. Os autores também observaram que a quantidade de NBOs diminuía de 40% para 35% a 20 GPa. Para esta mesma pressão, o número de coordenação³³ do Eu^{3+} aumentou para 8. As distancias das ligações Eu-O variaram levemente, assim como o campo cristalino. A variação principal na espectroscopia das terras raras é o

³³Número de ligações que esse átomo consegue fazer.

tempo de vida e o deslocamento para a região do vermelho da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ o que é um indicativo de um aumento na covalência das ligações Eu-O [36].

Basavapoonima e colaboradores estudaram o efeito da aplicação de pressão hidrostática com DAC's e da concentração de íons em amostras de vidros $P_2O_5 - K_2O - BaO - Al_2O_3 - KF$ dopados com Eu^{3+} até 44,8 GPa a temperatura ambiente. As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-3}$ exibiram um deslocamento para o vermelho induzido pela pressão com diferentes magnitudes, atribuído às variações das interações de acoplamento de Coulomb e spin-órbita. A relação de intensidade de luminescência ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, dos íons de Eu^{3+} diminui com a compressão. A relação de intensidade da área das bandas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, dos íons Eu^{3+} diminui com o aumento da pressão indicando um aumento na simetria local em torno dos íons de Eu^{3+} e na covalência das ligações Eu-O. Os níveis 7F_1 e 7F_2 apresentaram um aumento contínuo de divisões com a compressão devido a variação da força e simetria do campo cristalino em torno dos íons de Eu^{3+} . A força do campo cristalino aumenta devido a transferência de carga para os ligantes e à criação de sítios de campo forte sob pressão [6].

Zhang estudaram *in situ* trióxido de Ítrio dopado com Eu^{3+} sob altas pressões até 47,3 GPa a temperatura ambiente e também observou o deslocamento para a região do vermelho (devido a expansões dos orbitais f, que causa uma diminuição na eletronegatividade e um aumento na covalência das ligações Eu-O) que nos espectros de luminescência do Eu^{3+} além de uma variação dependente da pressão da razão de intensidade das emissões. Os autores atribuíram tais acontecimentos a mudanças no campo cristalino devido a transições de fase induzidas por pressão [49].

Ruivo e colaboradores estudaram vidros de silicato soda-lime dopados com Eu^{3+} por meio de espectroscopia de luminescência, dentre outras técnicas e concluíram que a adição de CaO na matriz induz efeitos de desagregação [40].

Babu (2005) e colaboradores estudaram vidro de fosfato dopado com Eu^{3+} sob pressão de até 38,3 GPa à temperatura ambiente. Os autores observaram que a relação de intensidade das emissões ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ diminui com o aumento da pressão indicando uma diminuição da assimetria em torno dos íons de Eu^{3+} sob pressão. O deslocamento para o vermelho é observado em todas as bandas de emissões e aumenta com o aumento da pressão, esse deslocamento é atribuído a variações dos parâmetros eletrostáticos e de spin-órbita. O aumento contínuo na magnitude das divisões observadas nos níveis 7F_1 e 7F_2 acontece devido a variações na força e simetria do campo cristalino em torno do íon Eu^{3+} [50].

Muniz estudou vidros CAS e LSCAS sob altas pressões e concluiu que para pressões acima de 8 GPa houve uma rotação do ângulo intertetraédrico. Para vidros ricos em Al houve uma forte diminuição na intensidade da banda em baixa frequência que foi atribuída ao aumento no número de coordenação do Al com a compressão. Vidros ricos em Si não apresentaram grandes mudanças na conectividade da rede. A mudança na coordenação do

Al permaneceu no vidro densificado. Para pequenas concentrações de Al, a densificação ocorreu principalmente por uma mudança nos anéis de ligação. Para altas concentrações de Al, a densificação foi associada a uma intensa diminuição na intensidade da banda de baixa frequência, sugerindo que o Al retornou parcialmente ao seu número de coordenação original. Em todos os casos, a banda de alta frequência não mostrou grandes mudanças mostrando que o Al pode influenciar na emissão de amostras dopadas com íons de terras raras [10].

Muniz e colaboradores analisaram as mudanças estruturais de um vidro SLS depolimerizado submetido a alta pressão. Os autores concluíram que a pressão reduz o ângulo intertetraédrico e as unidades de oxigênios não ligados Q^3 ao custo de unidades Q^2 , porém, as unidades Q^3 foram quase que completamente recuperadas após a recuperação do vidro. A quebra de ligações Si-O-Si foi desprezível. Todos esses dados levaram a conclusão de que a adição de CaF_2 em vidros SLS aumenta a incompressibilidade da rede. Os efeitos do stress mecânico foram substancialmente reduzidos [3].

Zhang e colaboradores investigaram o sistema $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ por espectroscopia Raman e concluíram que os íons Al^{3+} podem existir na forma de tetraedros AlO_4 com 2, 3 e 4 oxigênios ligados, além das formas AlO_5 e AlO_6 . Também concluíram que o CaO poderia exercer uma capacidade maior de depolimerizar os tetraedros AlO_4 ao invés dos tetraedros de SiO_4 . O aumento de oxigênios não ligados por tetraedro promove a transformação de AlO_6 para unidades de AlO_4 e AlO_5 [51].

Deschamps e colaboradores estudaram as mudanças decorrentes do tratamento de pressões até 4,3 GPa (domínio elástico) em vidros de sílica pura por microscopia Raman a temperatura ambiente. Os autores concluíram que entre 0 e 2 GPa, rearranjos estruturais reversíveis levam a um material mais flexível. Acima de 2 GPa, a rápida compressão aliada a flexibilidade induz uma rápida diminuição do ângulo intertetraédrico e do comprimento das ligações Si-O-Si, levando a um material mais homogêneo [52].

Wang e colaboradores estudaram vidros Silicatos Soda Lime dopados com óxidos de terras raras e concluíram que a adição desses elementos deslocava o espectro dos vidros SLS, as bandas em alta e média frequência eram deslocadas para frequências mais baixas e as bandas de baixa frequência eram deslocadas para frequências mais altas, exceto para a amostra dopada com trióxido de ítrio que tinha todo o seu espectro deslocado para frequências mais altas. Os efeitos dos íons de lantanídeos e não lantanídeos são diferentes nas espécies Q^n . A dopagem de vidros SLS com terras raras aumenta a quantidade de oxigênios não ligados, o número médio de oxigênios não ligados por tetraedro e diminui o número médio de cantos ligados por tetraedro [53].

Muniz e colaboradores estudaram as propriedades térmicas, óticas e estruturais de vidros de sódio cálcio silício (SCS) que continham CaF_2 como agente nucleante. O CaF_2 foi introduzido na matriz ao custo CaO e Na_2O na composição de um vidro SLS típico o que reduziu a energia de fônon e aumentou o gap de energia através da variação de

polimerização pela criação de fluoretos não ligados [10].

Tai e colaboradores investigaram o processo de DC em vitro-cerâmicas de YAG transparente co-dopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} para aplicações em células fotovoltaicas e observou que dois fótons (980nm) no NIR eram emitidos para um fóton absorvido no UV sob excitação de uma fonte de 355 nm por um processo de transferência de energia de duas etapas do Nd^{3+} para o Yb^{3+} [12].

Muniz e colaboradores estudaram o vidro $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ co-dopado com $\text{Eu}^{2+} - \text{Nd}^{3+}$ e observaram que o espectro de emissão dessa amostra é amplamente intenso e se sobrepõe perfeitamente ao espectro solar na região do ultravioleta próximo (NUV), além disso, os autores concluíram que a região NUV/VIS é eficientemente convertida em NIR, através da transferência de energia $\text{Eu}^{2+} - \text{Nd}^{3+}$, exatamente onde a resposta das células de silício cristalino é máxima [13].

Muniz e colaboradores estudaram vidros SCS co-dopados com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sob excitação de 880 nm. Os autores confirmaram a transferência de energia através da emissão na faixa do infravermelho próximo (NIR) por DC. O mecanismo evolvido foi descrito como: um fóton sendo absorvido no espectro do visível (VIS) para cada fóton emitido na região do NIR por transferência de energia direta entre o nível $^4\text{F}_2$ do Nd^{3+} e o nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} compensada por assistência de fônons devido ao gap de energia entre esses níveis [11].

González e colaboradores estudaram corte quântico na faixa do infravermelho próximo por DC em vidros Low Silica Soda Lime Aluminum Silicate (LSCAS) co-dopados com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Os autores concluíram que apenas um fóton no NIR é emitido pelo Yb^{3+} por processo de transferência de energia de uma etapa após excitação por um fóton no visível absorvido pelo íon de Nd^{3+} . Por outro lado, quando excitado por um fóton no UV, dois fótons no NIR são emitidos pelo Yb^{3+} [43].

Kaminska e colaboradores estudaram cristais GGG (Gadolíneo Gálio Garnet) dopados com Nd^{3+} e observaram, a partir da fotoluminescência, uma diminuição com a pressão (8-11 GPa) da separação e eventual fusão dos subníveis $^4\text{F}_{3/2}$ e atribuíram tal comportamento ao alargamento não homogêneo das transições ópticas. Os autores concluíram que tal comportamento foi acidental e está associado à estrutura particular dos Garnets, uma vez que este intervalo de pressão não induz aumento de simetria [54].

Kaminska e colaboradores realizaram um estudo em sistemas dielétricos e semicondutores dopados com Yb^{3+} exibindo diferentes simetrias, números de coordenação e valores de gaps de energia. Os sistemas foram submetidos a pressão hidrostática nas transições radiativas entre os níveis f. Os autores concluíram que o uso de cristais hospedeiros com energias de intervalo de banda mais ampla e maior simetria local para íons dopantes é a combinação mais adequada para potenciais aplicações em lasers de estado-sólido baseados em Yb^{3+} [55].

Zhao e colaboradores estudaram nano cerâmicas YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) dopadas com Yb^{3+}

obtidas a partir de um processo de síntese de baixa temperatura e alta pressão. Os autores observaram que os tempos de vida de luminescência diminuíram para nano cerâmicas fabricadas sob pressões maiores. Os autores confirmaram através dos espectros de emissão a presença de pares $\text{Yb}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ nas amostras de nano cerâmicas de YAG dopadas com 5% de Yb^{3+} [56].

Hernández-Rodriguez e colaboradores estudaram nano peroviskitas (YAlO_3) dopadas com Nd^{3+} sob pressão até 10 GPa e observaram as mudanças de energia induzidas por pressão das emissões anti-Stokes. Os autores concluíram que as emissões entre os multipletos e o estado fundamental ${}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$ e ${}^4\text{I}_{9/2}$ eram de transições termicamente induzidas. Os autores observaram desvios para as faixas do azul e do vermelho do espectro atrelados à variação de coeficientes lineares de pressão o que indica que estes sistemas podem ser utilizados como sensores óticos em experimentos de alta pressão no intervalo de 600 a 760 nm [45].

Errandonea e colaboradores estudaram os cristais de SrWO_4 dopados com Nd^{3+} submetidos a pressões até 13 GPa utilizando uma célula de pressão de diamante. Os autores acompanharam a evolução do espectro de luminescência da transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ e concluíram que em torno de 10 GPa as mudanças observadas no espectro de emissão correspondem a uma mudança de fase [57].

Os trabalhos e pesquisas mencionadas reforçam a importância para o estudo de materiais dopados com íons de terras raras em condições de alta pressão. Elas proporcionam *insights* valiosos sobre as mudanças estruturais e espectroscópicas que ocorrem nessas amostras sob diferentes níveis de pressão, contribuindo significativamente para o avanço do conhecimento científico nessa área. Uma das principais lacunas abordadas por esses estudos está relacionada à compreensão dos efeitos da pressão hidrostática na estrutura e nas propriedades óticas dos materiais dopados com íons de terras raras. Essas pesquisas revelam que a pressão pode alterar o arranjo dos átomos na rede, resultando em modificações nas propriedades espectroscópicas e na covalência das ligações Eu-O. Esses achados são de grande relevância para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, onde o conhecimento dessas propriedades é fundamental para o desenvolvimento de materiais com desempenho aprimorado. Ao preencher essas lacunas e aprofundar nosso entendimento sobre as respostas dos materiais dopados com íons de terras raras à pressão, essas pesquisas abrem caminho para o design e a otimização de materiais com propriedades óticas e estruturais personalizadas. Essas descobertas têm o potencial de impulsionar o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos mais eficientes, como lasers, LEDs, células solares e dispositivos de armazenamento de energia, além de contribuir para avanços em áreas como fotônica, telecomunicações e ciência dos materiais.

2.7 Espectroscopia

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Um dos seus principais objetivos é a determinação dos níveis de energia atômicos ou de moléculas. No caso das moléculas, as observações de diferenças de energia entre níveis dependem do tipo de nível envolvido: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Cada tipo de espectroscopia tem uma tecnologia própria. Desconsiderando os movimentos translacionais a energia total de uma molécula será a soma da energia eletrônica, vibracional e rotacional, esta última, apenas em caso de moléculas gasosas. Sendo que a eletrônica é muito maior que a vibracional e esta é muito maior que a rotacional. Isso permite que estes níveis possam ser estudados separadamente [58].

2.7.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva que permite a análise da estrutura molecular dos materiais por meio de seus modos vibracionais fornecendo informações valiosas como a simetria da molécula, distância e ângulos entre as ligações e os tipos de átomos que compõem a molécula. Essa técnica é muito utilizada no meio científico e pode ser facilmente aliada ao estudo de altas pressões [15], [20].

Quando a radiação monocromática (luz) interage com a nuvem eletrônica do átomo, as orbitas dos elétrons da molécula são perturbadas periodicamente com a mesma frequência. Essas oscilações induzem uma polarização de cargas formando um momento de dipolo induzido, porém, essa configuração tem curta duração e é chamada de estado virtual [20].

De forma geral, a radiação que interage com o átomo pode ser absorvida, transmitida ou espalhada. Da parte da radiação que é espalhada, a maior parte é espalhada elasticamente, ou seja, a radiação espalhada tem a mesma energia que a radiação incidida. Esse tipo de espalhamento é chamado de espalhamento Rayleigh. Por outro lado, uma pequena fração da radiação é espalhada inelasticamente, ou seja, com energia diferente da incidida, esse é o espalhamento Raman [58], [59].

Em temperatura ambiente, a maioria das moléculas estão no estado de menor energia de vibração (m), se essas moléculas ganharem energia térmica podem ser promovidas para um estado excitado (n). O espalhamento Raman a partir do estado fundamental m provoca a absorção de energia pela molécula, e, a partir do estado virtual, ela é levada a um estado n ou seja, a energia da radiação espalhada é menor que a energia da radiação incidente. No entanto, se a molécula já se encontra no estado excitado (n), devido a energia

térmica, e decai para um estado de menor energia, a radiação espalhada terá energia maior que a da radiação incidente, esse espalhamento é chamado de anti-stokes [20], [60]. A figura 2.14 mostra um diagrama de processos dos espalhamentos Raman e Rayleigh.

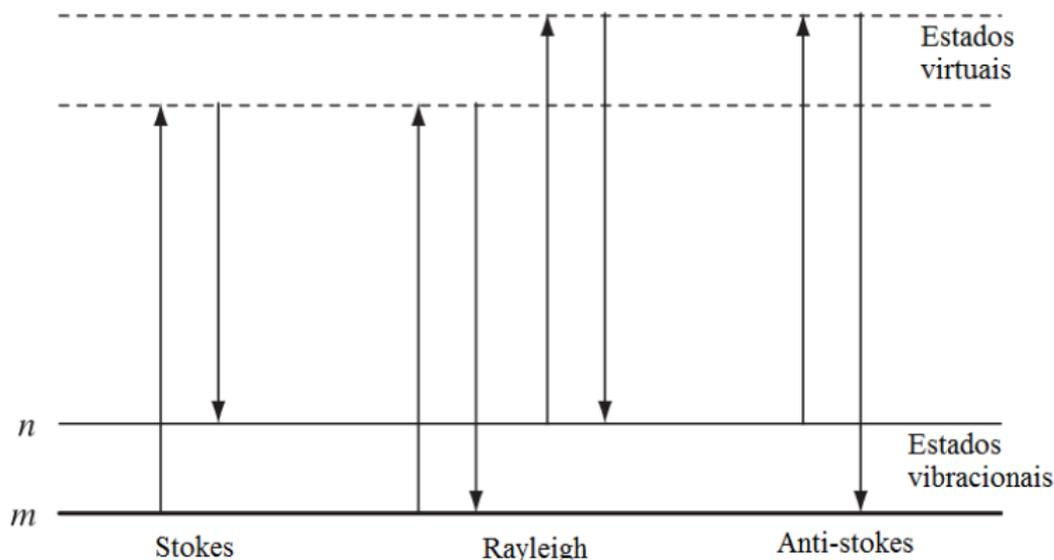


Figura 2.14: Diagrama de processos dos espalhamentos Raman e Rayleigh. Adaptado de [61]

O espalhamento inelástico é conhecido como efeito Raman ou espalhamento Raman, em homenagem ao físico Chandrasekhara Venkata Raman, nascido no sul da Índia, que observou que quando um feixe de luz monocromática incide sobre um material, a luz espalhada era composta por radiação com a mesma frequência, e ainda, por uma série de outras linhas menos intensas [62].

A ligeira diferença de energia do espalhamento inelástico corresponde a uma mudança na frequência característica do material analisado e independente da frequência da radiação monocromática (luz) incidente. O efeito Raman é proveniente da variação da energia de estados vibracionais e rotacionais da molécula. Possui frequências $\nu_0 \pm \nu_m$, onde ν_0 é a frequência do feixe incidente e ν_m é a frequência vibracional da molécula. As bandas com $\nu_0 - \nu_m$ são chamadas de Stokes, e as bandas com valor $\nu_0 + \nu_m$ são chamadas de anti-stokes. A origem desta nomenclatura advém da lei de Stokes, a qual enuncia que a frequência da luz fluorescente é sempre menor ou igual à frequência do feixe incidente, as bandas anti-stokes são opostas à tal lei [59]. Assim, na espectroscopia Raman, a frequência de vibração (ν_m) é medida como uma diferença do feixe incidente (ν).

2.7.2 Espectroscopia de Luminescência

A luminescência fornece informações sobre a eficiência de emissão de um íon quando excitado por uma fonte externa de radiação, a partir disso, é possível determinar quais comprimentos de onda emitirão radiativamente. Íons emitem energia na forma de fótons a partir de transições eletrônicas entre níveis e subníveis atômicos de maior energia para os de menor energia, desde que tais transições sejam permitidas [63].

A energia do fóton emitido é igual a:

$$\nabla E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hck \quad (2.21)$$

Sendo $\nabla E = E_i - E_f$, a diferença de energia entre dois estados, h é a constante de Planck, ν a frequência do fóton, c a velocidade da luz, k o número de onda, E_f a energia do nível final e E_i a energia do nível inicial.

Existem diferentes tipos de luminescência como a fluorescência, fosforescência e quimioluminescência. A fluorescência acontece quando o material absorve luz de alta energia (na faixa do ultravioleta) e em seguida emite luz de menor energia (na faixa do visível) quase que imediatamente após a absorção. A fosforescência é semelhante, porém, após a absorção de energia, a emissão de luz ocorre com um atraso significativo, podendo ser observada por um período prolongado após a excitação, relacionado com a propriedade Tempo de Vida do íon. A quimioluminescência ocorre como resultado de uma reação química, em que a energia liberada é convertida em luz [63].

A espectroscopia de luminescência analisa a luz emitida pelo material em termos de intensidade, comprimento de onda (espectro) e tempo de vida. Essas informações podem ser utilizadas para identificar substâncias, investigar processos químicos, determinar a pureza de amostras e obter informações sobre a estrutura e propriedades dos materiais [64], [65].

Através dos espectros de emissão pode-se investigar as transições eletrônicas através das bandas vibracionais que estão relacionadas aos modos vibracionais das moléculas. O espaçamento entre os níveis de energia corresponde às transições entre os níveis vibracionais do estado eletrônico excitado. As transições vibracionais fornecem informações sobre a geometria molecular, se essas vibrações forem conhecidas, é possível verificar se ocorre ou não distorção molecular quando as moléculas são excitadas. Se os valores forem semelhantes, significa que não ocorreu distorção molecular por excitação eletrônica, ou seja, a geometria (comprimentos e ângulos das ligações) continua a mesma. Se os valores das energias vibracionais forem muito diferentes, ocorre distorção da geometria [64], [63], [65].

Uma análise desse espectro pode ser feita considerando os máximos das bandas vi-

bracionais. Para isto, toma-se o valor do comprimento de onda da banda de absorção em nm³⁴, e se faz a conversão para número de onda. A diferença entre os números de onda de cada uma das bandas é proporcional às diferenças de energia entre dois estados vibracionais correspondentes.

Uma vez que uma molécula, ou íon, é promovida para um estado excitado, existem vários mecanismos de desativação até que a mesma retorne ao estado eletrônico fundamental. Podem haver transições que resultam em emissão de radiação (radiativas) permitida por multiplicidade de spin; transições radiativas proibidas por multiplicidade de spin e transições não radiativas, aquelas em que a desativação se dá através de processos de liberação de calor para o ambiente; processos de absorção de radiação eletrônica produzindo estados eletrônicos e vibracionais excitados; processos de desativação molecular de estados eletrônicos e vibracionais excitados através de processos radiativos e não radiativos; e processos de relaxação vibracional onde a dissipação de energia ocorre por meio da liberação de calor através dos modos normais de vibração. A fluorescência e a fosforescência são processos radiativos de emissão [64], [63], [65].

2.8 Célula de Bigorna de Diamante (DAC)

As células de bigorna de diamante (DAC³⁵) são dispositivos utilizados na geração de altas pressões e revolucionaram os estudos nesta área, tanto em termos de estudos de altas pressões aliadas a baixas e altas temperaturas, quanto na variedade de técnicas que podem ser empregadas para estudar o comportamento da matéria a altas pressões [66]. O princípio básico da DAC é relativamente simples como mostra a figura 2.15, o *gasket*, que é uma fina folha de metal, é comprimido entre as duas pontas dos diamantes, chamadas de *culets*, como indica a figura. Os diamantes estão inseridos numa configuração de bigorna, onde as bases dos diamantes ficam opostas uma à outra. No *gasket* há uma indentação, causada pela compressão entre os diamantes, e no meio desta indentação há um pequeno orifício, onde são depositadas as amostras e uma pequena esfera de rubi, e é também neste orifício que é inserido o meio de pressão. A luminescência do rubi, serve como manômetro da pressão aplicada a amostra.

Pressão (P) é igual ao quociente entre a força (F) aplicada e a área pressionada (A), em termos matemáticos:

³⁴1nm = 10⁻⁹cm⁻¹

³⁵Do inglês: *Diamond Anvil Cell's*

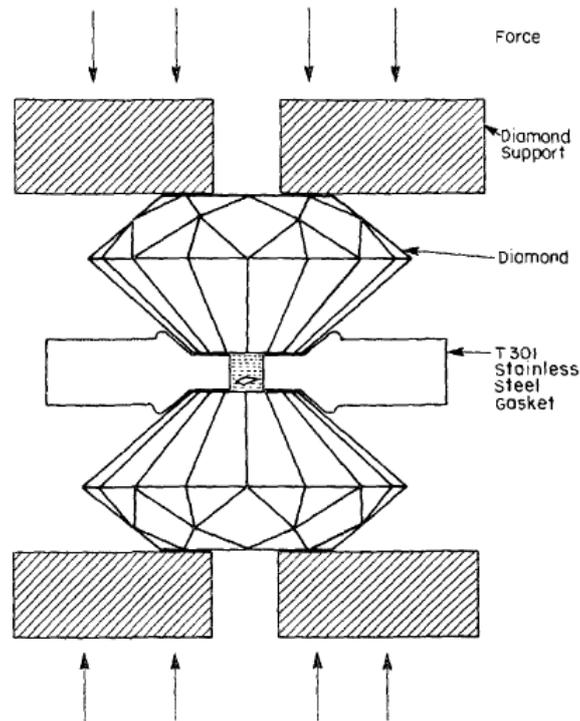


Figura 2.15: Esquema de uma DAC. Adaptado de [67]

$$P = \frac{F}{A} \quad (2.22)$$

A área da base dos diamantes que é responsável por pressionar a endentação na qual está o furo é da ordem de micrômetros, isso faz com que a pressão aplicada seja de, no mínimo, da ordem de milhões de pascais, a área do furo é menor ainda, variando esses parâmetros, é possível chegar a pressões da ordem de Gigapascal (GPa) com a célula de pressão de diamantes.

Nos suportes que prendem os diamantes há parafusos, que ao serem apertados aplicam força para que os diamantes comprimam o *gasket*, gerando pressão no orifício que está carregado com um meio de pressão, que pode ser um óleo, gás ou até mesmo água, dependendo da amostra e do que se deseja medir [66], [67].

Resumidamente os parafusos são apertados, fazendo com que os diamantes sejam empurrados um contra o outro comprimam o *gasket* que está entre os dois, no meio da endentação causada pela compressão dos diamantes há um orifício carregado com um meio de pressão no qual a está inserida a amostra. Então, os diamantes apertam o *gasket* com o furo e conseqüentemente o meio de pressão, que aperta a amostra. Desta maneira a amostra é submetida a uma pressão hidrostática.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

I have no special talents. I am only
passionately curious.

Albert Einstein

Este capítulo dedica-se à exposição detalhada dos procedimentos experimentais empregados na preparação das amostras, bem como à descrição dos equipamentos empregados no decorrer desse processo. Em seguida, abordamos de forma abrangente a metodologia aplicada na condução de experimentos de alta pressão, bem como o processo adotado para aferição da pressão à que a amostra estava submetida. Discorreremos acerca dos procedimentos utilizados durante o processo de aferição das medidas utilizando as técnicas de espectroscopia Raman e de Luminescência. Adicionalmente, oferecemos uma breve análise do funcionamento dos instrumentos utilizados ao longo das investigações.

3.1 Sintetização das Amostras

A síntese dos vidros foi realizada por meio da técnica de *melting-quenching*¹, utilizando reagentes químicos de alto grau de pureza (4 e 5N), composição conforme Tabela 3.1.

¹Fusão-resfriamento. Consiste em fundir os reagentes precursores do vidro desejado a altas temperaturas e resfriá-la rapidamente para evitar a cristalização.

Amostra	SiO_2	CaO	Na_2O	CaF_2	Al_2O_3	Eu_2O_3	Nd_2O_3	Yb_2O_3
SCS-Eu	50,00	12,45	28,95	7,50	1,00	0,10	0,00	0,00
SCS-Nd/Yb	50,00	14,40	25,90	7,50	1,00	0,00	0,20	1,00

Tabela 3.1: Composição das amostras sinterizadas em % de mol.

O processo de síntese foi realizado em um forno de alta temperatura da marca JUNG modelo LF0061401 (figura 3.1), que pode atingir até 1400 °C.



Figura 3.1: Forno do tipo mufla da marca JUNG.

Os reagentes foram fundidos em temperaturas da ordem de 1200 °C por 1 hora em cadinho de platina e ródio (90/10%). O material fundido foi vertido em um molde de aço previamente aquecido à temperatura de tratamento térmico de aproximadamente 440 °C. O resfriamento rápido, ou choque térmico, ocorreu no momento do verter do material fundido, seguido de tratamento térmico no mesmo modelo de forno, por um intervalo de 6 horas na temperatura de 400 °C. Após o tratamento térmico, a amostra foi mantida no forno até atingir a temperatura ambiente por inércia térmica. Esse processo é exemplificado no diagrama da figura 3.2.

As rampas em 450 °C e 900 °C são necessárias para que o CO_2 evapore do $CaCO_3$ e do Na_2CO_3 deixando apenas CaO e Na_2O .

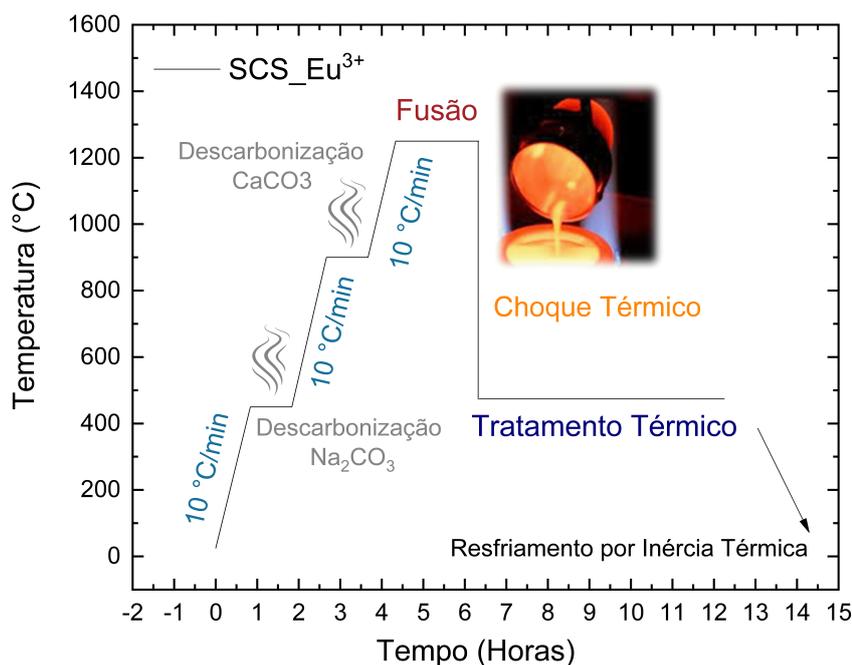


Figura 3.2: Diagrama de tratamento térmico evidenciando as temperaturas e processos associados.

3.2 Procedimentos Para Experimentos de Altas Pressões

Nesta subseção, serão detalhados os equipamentos e procedimentos empregados nas aplicações de altas pressões. Inicialmente, as amostras foram submetidas à trituração utilizando um moinho de ágata, resultando na obtenção de micropartículas. Essas micropartículas foram então acondicionadas em *microtubos Eppendorf*, a fim de garantir sua preservação e manuseio adequado.

Para o carregamento das amostras na célula de experimentação, contamos com o suporte e expertise do grupo de pesquisa em Condições Extremas (EMA), pertencente ao renomado Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), instituição integrante do Centro Nacional de Pesquisa em Materiais (CNPEM). A colaboração com esse grupo foi fundamental para garantir a precisão e confiabilidade dos procedimentos, dada a especialização do EMA em experimentos de alta pressão. Ao utilizar o conhecimento e as instalações disponíveis no LNLS, pudemos assegurar que o carregamento das amostras nas células de pressão fosse realizado de forma cuidadosa e controlada, considerando as demandas específicas dos experimentos em questão. Essa colaboração técnica contribuiu

para a realização bem-sucedida das aplicações de alta pressão e para a obtenção de resultados consistentes e de qualidade científica.

3.2.1 Montagem da Célula de Pressão

Primeiramente, os diamantes passam por um processo de higienização utilizando acetona. Em seguida, suas bases são cuidadosamente limpas com acetona e hastes flexíveis com algodão. Posteriormente, são fixados em bases cilíndricas de metais conhecidas como *rocks* e *sities*, que são fixadas ao cilindro e ao pistão, respectivamente. A fixação dos diamantes às bases é realizada utilizando uma cola de grafite. Para garantir a limpeza adequada dos diamantes, são utilizadas hastes de algodão e isopropanol. Esse procedimento é de extrema importância para evitar direções de estilhaçamento preferenciais tanto para o gasket quanto para os próprios diamantes, sendo um aspecto relevante a ser considerado.

Em seguida, procede-se ao alinhamento dos diamantes utilizando um microscópio e parafusos chamados *stoppers*. Os *stoppers* são rosqueados no pistão a fim de evitar o contato direto entre o cilindro e o pistão, bem como entre os próprios diamantes (ver figura 3.3 (a)). O processo de ajuste consiste em afrouxar gradual e cuidadosamente esses parafusos, enquanto os *coulets* do *gasket*² são aproximados. Além disso, os parafusos radiais do cilindro são ajustados, permitindo o alinhamento dos *coulets* dos diamantes. Todo esse procedimento é realizado até que seja obtido um paralelismo entre as duas bases do diamante, conforme ilustrado na figura 3.3 (b).



Figura 3.3: (a): DAC com *stoppers*. (b) Alinhamento dos *coulets*.

Após a etapa de alinhamento dos diamantes, procede-se com a higienização dos mes-

²Também chamados de gaxetas.

mos, dando início ao processo de fabricação das gaxetas. No caso da amostra dopada com Eu^{3+} , a gaxeta utilizada para aplicar a pressão consiste em uma liga de aço inoxidável. Já para a amostra co-dopada com Nd^{3+} e Yb^{3+} , emprega-se um *gasket* composto de liga de rênio, devido as pressões maiores que 20 GPa alcançadas no experimento. A gaxeta é composta por uma fita metálica circular apresentando uma espessura de 270 micrômetros.

Os *gaskets* devem ser adequadamente indentados utilizando uma célula de pressão, onde ocorre a deformação do metal por meio dos diamantes. A indentação realizada deve ter uma espessura equivalente a $1/6$ do diâmetro do coulet do diamante. Para a célula de pressão em questão, os diamantes utilizados possuem coulets com 150 micrômetros de diâmetro. Idealmente, a espessura dos *gaskets* deveria ser de 25 micrômetros, porém, essa espessura é muito reduzida, permitindo que os diamantes perfurem o *gasket* e se fragmentem. Devido a essa limitação, a média de indentação dos *gasket* utilizados foi de aproximadamente 60 micrômetros. Antes da indentação, marcas foram feitas nos *gaskets* para indicar a posição correta em que devem ser inseridos na célula de pressão.

A DAC utilizada possui aberturas laterais que permitem a inserção do *gasket*. Para garantir uma fixação adequada do *gasket*, é utilizado um material de modelagem, como massa de modelar, nas referidas aberturas (figura 3.4 (a)). Os diamantes são higienizados, o *gasket* é introduzido na DAC, fixado na massa de modelar, a DAC é então fechada (figura 3.4 (b)), com parafusos de alinhamento radiais até que os diamantes encostem no *gasket*. A espessura total da DAC é então medida com um micrometro e a espessura do *gasket* deve ser subtraída desta. Os parafusos externos são apertados dois a dois até que se obtenha a cratera no *gasket* com a espessura desejada. Os parafusos externos são apertados em pares, seguindo um padrão de rotação de $1/4$ de volta, de maneira simétrica, a fim de evitar a aplicação de forças desiguais e, conseqüentemente, prevenir deformações na indentação do *gasket*. Esse procedimento é realizado até que seja obtida a marca desejada no *gasket*, com a espessura desejada.



Figura 3.4: (a): *gasket* fixado com massa de modelar. (b) DAC fechada.

Após a conclusão do processo de indentação, é iniciada a etapa de perfuração do *gasket*, a qual requer centralização precisa no ponto indentado. Esse processo é realizado por meio da técnica de eletroerosão. A eletroerosão emprega descargas elétricas controladas para criar um furo no material, com um diâmetro recomendado entre um terço e metade do diâmetro do *coulet* do diamante.

Inicialmente, o *gasket* é fixado firmemente em uma placa de metal utilizando parafusos. A placa de metal apresenta um orifício centralizado, alinhado com o centro da indentação do *gasket*. Em seguida, o *gasket* é posicionado sob uma agulha, que é cuidadosamente alinhada ao centro da indentação utilizando um microscópio acoplado ao equipamento de eletroerosão. Durante esse processo, a área circundante é preenchida com um óleo dielétrico, proporcionando um ambiente adequado para a realização das descargas elétricas.

Antes de prosseguir, a ponta da agulha é lixada para fins de higienização. Em seguida, o equipamento é configurado para realizar a homogeneização da ponta da agulha, removendo normalmente entre 50 e 100 micrômetros por meio do processo de eletroerosão reversa. Essa etapa visa obter uma superfície uniforme e preparada para o próximo estágio.

Posteriormente, o equipamento é ajustado para o processo de perfuração do *gasket*. Recomenda-se que a profundidade do furo seja o dobro da espessura da área indentada, visando evitar perfurações parciais ou não uniformes. A agulha utilizada para a perfuração apresenta uma espessura de 150 micrômetros, permitindo a criação do furo com a precisão desejada.

Em seguida, o furo perfurado no *gasket* deve ser alinhado com o *coulet* do diamante, garantindo que o centro do furo coincida com o centro do diamante. Esse alinhamento é realizado com o auxílio de um microscópio. Uma vez que o furo esteja alinhado com o *coulet* do diamante, a amostra a ser estudada é cuidadosamente inserida no furo, juntamente com um rubi. Após a inserção da amostra, a DAC é fechada, garantindo um selamento adequado. Para criar um meio hidrostático, gás neônio é introduzido na célula de pressão por meio de um equipamento de *gas loading* (carregamento de gás). Esse processo permite a aplicação controlada de pressão sobre a amostra dentro da DAC, criando um ambiente de alta pressão para a realização dos experimentos desejados.

As amostras inseridas na DAC possuíam dimensões da ordem de micrômetros. Para aferir a pressão no interior da célula, utilizou-se uma *Ruby Ball* ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$), uma pequena esfera de rubi com dimensões da ordem de nanômetros, posicionada juntamente com a amostra no volume experimental (sombra esférica na parte superior esquerda, 150° sentido anti-horário, da figura 3.5). Para determinar a pressão, foi adotada como referência a evolução de um dos picos de luminescência do rubi. Foram obtidos diversos espectros do rubi, os quais foram utilizados na análise para determinar a pressão no interior da DAC. A figura 3.6 ilustra a evolução de alguns desses espectros, que foram utilizados para estimar a pressão durante os experimentos realizados.

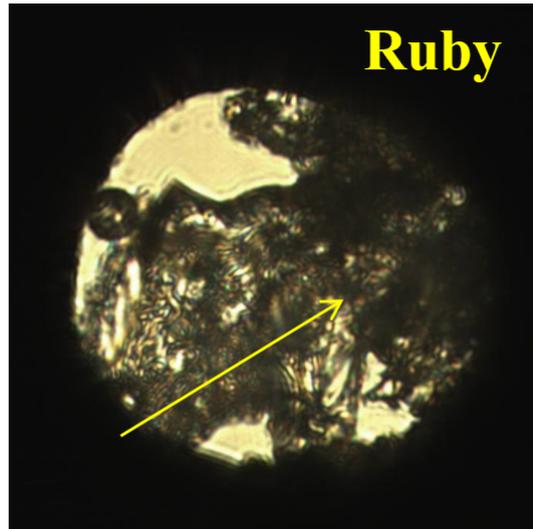


Figura 3.5: Visão do gasket de uma das amostras estudadas observado a partir do microscópio.

O espectro de luminescência de Cr^{3+} apresenta duas linhas muito intensas, denominadas R_1 e R_2 , cuja emissão se desloca com a pressão. A relação empírica entre o comprimento de onda da emissão (em nm) e a pressão P (em GPa) é dado por [68]:

$$P = \left(\frac{A}{B}\right) \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^B - 1 \right] \quad (3.1)$$

As pressões indicadas na figura 3.6 foram estimadas de acordo com a equação acima. Os espectros de luminescência do rubi eram registrados antes e depois de cada medida Raman e de Luminescência. Esse procedimento foi adotado para garantir que qualquer variação da pressão durante a aquisição dos dados fosse detectada e assim, nos fornece o erro da medida de pressão.

3.3 Técnicas de Espectroscopia Utilizadas

Nesta subseção, são detalhados os procedimentos experimentais empregados nas técnicas experimentais utilizadas neste estudo afim de investigar as propriedades estruturais das amostras analisadas no presente trabalho.

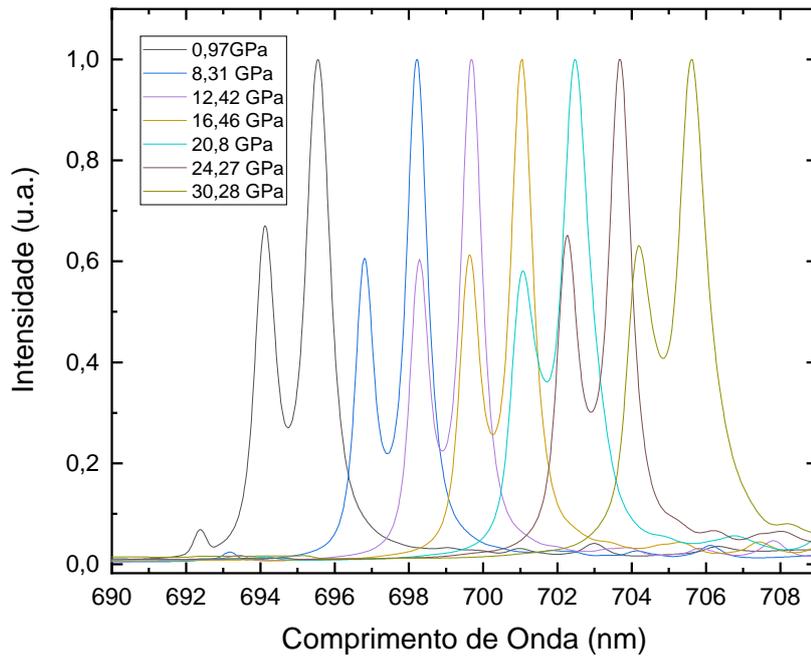


Figura 3.6: Evolução do espectro do Rubi com a compressão.

3.3.1 Raman

A microscopia Raman combina um microscópio confocal com um espectrofotômetro Raman para detectar apenas a radiação dispersada pela região focalizada da amostra. Isso proporciona uma resolução espacial alta e permite obter informações sobre a composição molecular e distribuição espacial das espécies estruturais presentes.

Para os experimentos de microscopia Raman *in situ* utilizou-se um espectrômetro Micro-Raman modelo Senterra do fabricante *Bruker 1optics GMBH* (figura 3.8). O esquema do experimento pode ser observado na figura 3.7. Uma fonte de laser bombeia a amostra com fótons que são espalhados, o efeito Raman consiste na mudança de energia desses fótons (mudança no comprimento de onda). A radiação eletromagnética espalhada passa pelo filtro que reflete a radiação Rayleigh a qual não sofreu mudança no comprimento de onda. Assim, resta apenas o sinal Raman, o qual precisamos saber os comprimentos de onda exatos. A grade de difração guia os fótons em direções diferentes de acordo com seu comprimento de onda (como se fosse um prisma). Os fótons Raman espalhados atingem diferentes posições do detector CCD (*Charge-Coupled Device*). Em seguida, os dados são convertidos em um espectro no computador por meio do programa OPUS.

Foram utilizadas fontes de laser com comprimentos de onda de 532 nm, 633 nm e

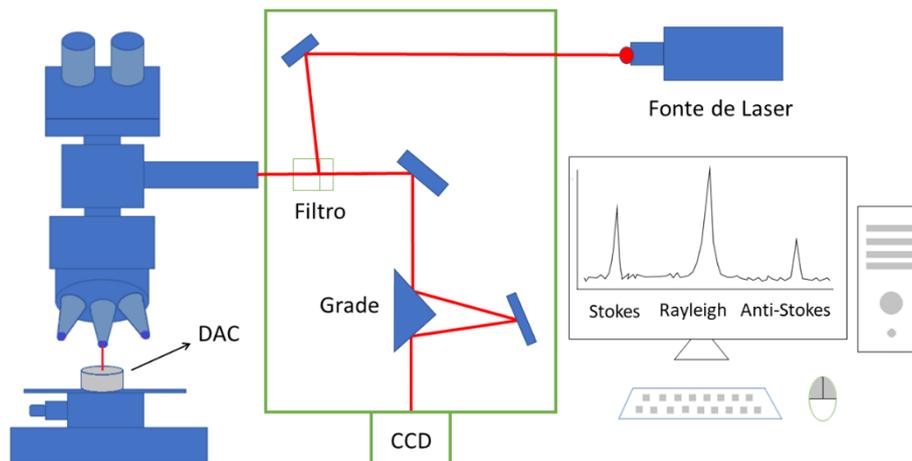


Figura 3.7: Esquema do experimento Raman. Adaptado de [59].

785 nm. O laser de 633 nm foi empregado para obter os espectros de emissão do rubi, enquanto o laser de 785 nm foi utilizado para obter o sinal Raman da amostra dopada com Eu^{3+} . Essas medidas foram realizadas *in situ*, visando acompanhar a evolução do material sob tratamento de pressão. A figura 3.8 mostra o microscópio Raman utilizado nos experimentos.

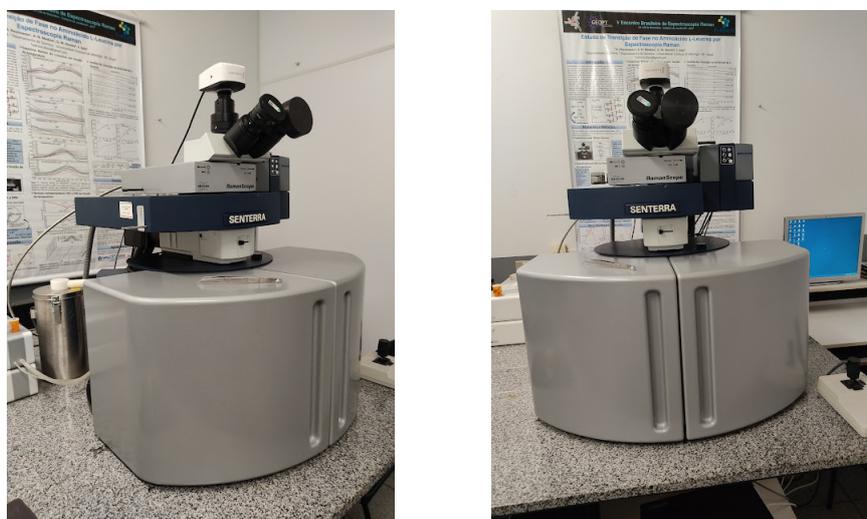


Figura 3.8: Microscópio Raman.

Devido às reduzidas dimensões das amostras, a intensidade da luz espalhada é relativamente baixa, o que resultava em um sinal comprometido pelo ruído. Conseqüentemente, à medida que a pressão era aumentada, tornou-se necessário prolongar o tempo de integração e aumentar o número de medidas realizadas. Como exemplo, nas medidas realizadas entre 1 e 8 GPa, a duração média era de aproximadamente 20 minutos. No entanto, à medida que a pressão ultrapassava os 9 GPa, foi necessário estender a duração das medidas para cerca de 1 hora cada. Ao alcançar os 15 GPa, as medidas passaram a durar em média

2 horas, e a partir de 25 GPa, o tempo de medição aumentou para aproximadamente 3 horas.

Ademais, a cada incremento de pressão, foi necessário aguardar cerca de 30 minutos em média para que a pressão se estabilizasse, uma vez que a membrana utilizada não se deformava instantaneamente. Esse tempo de estabilização garantia a confiabilidade e consistência das medidas subsequentes. A necessidade de prolongar o tempo de integração e aumentar o número de medidas foi uma estratégia adotada para melhorar a relação sinal-ruído e obter resultados mais precisos. A duração média das medidas foi escalonada de acordo com os incrementos de pressão, indicando a importância de um tempo adequado para a aquisição de dados confiáveis. A figura 3.9 mostra a DAC dentro do microscópio Raman, antes de uma medida ser realizada.



Figura 3.9: DAC dentro do microscópio Raman.

3.3.2 Luminescência

A caracterização da luminescência foi realizada no mesmo sistema de instrumentação utilizado para as medidas Raman, ou seja, no espectrômetro micro-Raman modelo Sen-

terra do fabricante Bruker. Para excitar a amostra dopada com Eu^{3+} , foi empregado o laser de 532 nm como fonte de excitação. Já a amostra co-dopada com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foi excitada com um laser de 785 nm.

A aquisição dos dados de luminescência, denominada largura de janela, corresponde ao intervalo de tempo em que a amostra é submetida à excitação. O tempo médio de aquisição para cada medida foi extremamente curto, totalizando apenas alguns segundos.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Não há paraíso para você escapar.

Berserk - Kentaro Miura

O capítulo dos resultados é composto por três subseções, cada uma dedicada a análise específica empregada para investigar as propriedades dos vidros SCS sob diferentes condições e composições. O principal objetivo dessas análises foi compreender a evolução estrutural e os processos de conversão de energia na rede amorfa dos vidros, em especial quando solicitações de pressão são aplicadas. Na primeira subseção, apresentam-se os resultados na qual a técnica de micro-espectroscopia Raman *in situ* foi utilizada para examinar a evolução estrutural dos vidros sob alta pressão e temperatura ambiente. Por meio da análise dos espectros Raman, foi investigado as mudanças nas ligações atômicas e nas configurações cristalinas, buscando correlacionar as alterações estruturais com as propriedades intrínsecas dos materiais, como regimes elásticos e plásticos. Na segunda subseção, concentrou-se os esforços na análise dos espectros de emissão do vidro SCS, o qual foi dopado com Eu^{3+} . Esses espectros são de grande interesse, uma vez que podem ser utilizados como sonda estrutural para estudar a evolução dos sítios presentes na rede vítrea. Por meio de um estudo minucioso das emissões, pode-se obter informações valiosas sobre os estados eletrônicos dos íons de európio e sua interação com a matriz vítrea, no caso o SCS. Por fim, na terceira subseção, investigou-se o espectro de emissão de uma segunda amostra de vidro SCS, co-dopada com Yb^{3+} e Nd^{3+} . Nesse caso, o objetivo foi compreender os processos de conversão de energia entre esses íons e, principalmente, as alterações nesses processos devido à pressão.

4.1 Análise Estrutural Via Espectroscopia Raman

A figura 4.1 apresenta a progressão dos espectros Raman *in situ* da amostra SCS:Eu com a variação da pressão aplicada, até um máximo de 30,28 GPa, enquanto a temperatura ambiente foi mantida constante. Esse gráfico mostra como as características do espectro Raman evoluem à medida que a pressão aumenta, permitindo uma análise detalhada das mudanças estruturais e vibracionais no material sob diferentes condições de pressão. Os espectros foram obtidos com incrementos de cerca de 1 GPa. No entanto, ao apresentá-los, decidiu-se utilizar intervalos de aproximadamente 5 GPa, até alcançar a pressão máxima registrada. Essa seleção foi feita para garantir uma imagem visualmente clara e compreensível. Os espectros são analisados em três faixas de frequência (energia), baixa ($< 450\text{cm}^{-1}$), média ($450 - 850\text{cm}^{-1}$) e alta ($850 - 1200\text{cm}^{-1}$) [69].

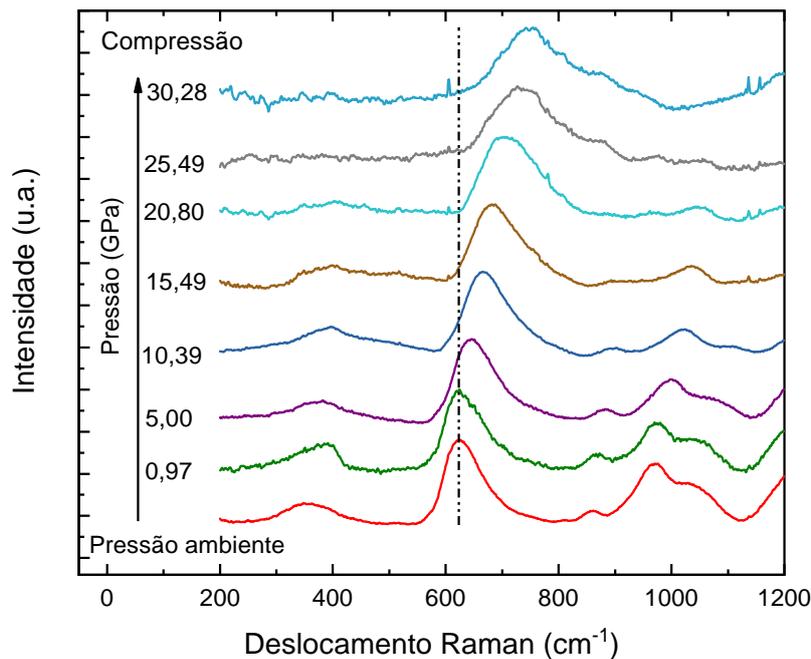


Figura 4.1: Evolução dos espectros Raman da amostra SCS:Eu sob compressão em incrementos aproximados de 5 GPa. A linha de excitação utilizada foi 785 nm.

A banda de baixa frequência apresenta pico máximo localizado em 348cm^{-1} . Já a banda de frequência intermediária é mais intensa e seu pico máximo ocorre em 626cm^{-1} . No caso da região de alta frequência a banda é dominante em 960cm^{-1} com um ombro importante próximo a 1050cm^{-1} . Observa-se, ainda, uma banda menos intensa no final da região situada em 813cm^{-1} . As bandas de baixas frequências estão associadas a cáti-

ons modificadores de rede, tais como Na^+ e Ca^+ [14], [70]. Em particular, a banda em 348cm^{-1} é atribuída a vibrações acopladas das ligações de $\text{Ca}/\text{Na}-\text{O}$ e do tetraedro de SiO_4 [3]. A banda localizada em 626cm^{-1} se deve aos movimentos de oxigênios ligados (BO) nas ligações $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, conhecidas como vibrações de alongamento simétrico [3]. No caso de vidros SL, a banda localizada em 800cm^{-1} é resultado do movimento dos átomos de Si dentro do tetraedro de oxigênio [3]. As bandas em alta frequência estão associadas as ligações $\text{Si}-\text{NBO}$. Mais precisamente, essa banda é atribuída a ligações simétricas de $\text{Si}-\text{BO}$ e ligações assimétricas de $\text{Si}-\text{NBO}$ das unidades de tetraedro de silício com quatro, três, dois, um e zero oxigênios não ligados, representados por Q^0, Q^1, Q^2, Q^3, Q^4 , respectivamente. A banda em 960 pode ser associada as vibrações de alongamento da ligação $\text{Si}-\text{O}$ em tetraedros com dois NBO (Q^2) e a banda em 1050cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de alongamento em tetraedros com um NBO por tetraedro (Q^3). Em 857cm^{-1} tem-se a banda associada a espécies Q^0 e Q^1 [3].

As bandas em baixas frequências também podem ser atribuídas em termos de espécies Q^n s [10], assim como estabelecido no parágrafo anterior para as bandas em alta frequência. A descrição do estado de polimerização em vidros de silicato é frequentemente baseada na distribuição de espécies Q^n , que se referem à conectividade dos tetraedros de SiO_4 , com n variando de 0 a 4 oxigênios ligados a dois átomos de Si formando pontes entre os tetraedros [71].

Em vidros do tipo $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, com pelo menos 75 mol% de SiO_2 , a banda em baixas frequências em torno de $530 - 540\text{cm}^{-1}$ podem ser atribuída a vibrações de estiramento do oxigênio ao longo das pontes $\text{T}-\text{O}-\text{T}$ envolvendo unidades Q^3 . Em vidros do tipo soda lime silicate (SLS) as bandas na região de 450 e 560cm^{-1} , atribuídas aos modos de estiramento simétrico das ligações $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, são associadas às espécies Q^4 e Q^3 . Além disso, a banda em torno de 600cm^{-1} é atribuída a espécies Q^2 nas ligações $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, essa banda também corresponde a um modo de respiração de anéis de três membros de silício [10]. Por fim, a banda em 813cm^{-1} pode ser associada a espécies Q^0 e Q^1 .

A aplicação de pressão exerce um efeito preponderante em um deslocamento das bandas para frequências mais altas. Este deslocamento é indicativo de alterações estruturais no comprimento das ligações, ângulos intertetraédricos e distorções nas ligações $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ que é a base de formação para a rede do vidro estudado [3]. Concomitantemente, nota-se uma redução na intensidade das bandas de baixa e alta frequência, com uma transição particularmente evidente a partir de 10 GPa. Essas mudanças estão de acordo com o limite de pressão para o qual há a transformação de poliedros conectados por cantos para poliedros altamente coordenados conectados por cantos e arestas [26], [27]. Essas bandas se tornam praticamente negligenciáveis com o aumento progressivo da pressão. Este comportamento sugere uma provável mudança no número de ligações do alumínio, mas principalmente do silício, transitando de coordenação tetraédrica (4 ligações) para pentaédrica ou hexaédrica (5 ou 6 ligações) [3], [27], [29]. Tal transição (no caso do alumínio)

também foi documentada em vidros de silicato de alumínio e cálcio (CAS), em que a banda de baixa frequência torna-se praticamente insignificante para pressões acima de 11 GPa [4], [3]. De maneira similar, para os vidros SLS, foi observado que a banda de baixa frequência apresenta uma brusca redução em intensidade a partir de 9 GPa [3].

A presença de íons com diferentes coordenações em uma estrutura vítrea pode resultar no alargamento da banda em baixa frequência, e reduzir sua intensidade. A perda de intensidade pode ser atribuída a uma diminuição na polarizabilidade dos íons dentro da estrutura poliédrica devido as mudanças no número de ligações. Uma diminuição rápida na intensidade da banda de baixa frequência está relacionada a uma mudança na simetria local dos oxigênios, a partir de estudos de dinâmica molecular, foi comprovado que o número de coordenação do oxigênio aumenta para pressões maiores que 10 GPa, uma vez que a estrutura passa a ter poliedros altamente coordenados que compartilham cantos e arestas e passamos a ter espécies ^{II}O e ^{III}O [26], [27]. Esse comportamento também pode indicar um aumento no número de ligações do alumínio ou destruição parcial da rede [10]. Além disso, a banda de baixa frequência sofre alargamento com a compressão antes de desaparecer, e seus deslocamentos são significativamente menores em comparação com a banda de média frequência. Os pequenos deslocamentos da banda de baixa frequência com a compressão pode estar associados à alta rigidez de pequenos anéis presentes na estrutura vítrea [10].

A banda localizada em 813cm^{-1} parece ser sobreposta pela banda em 626cm^{-1} , com o deslocamento desta última para maiores frequências devido ao aumento da pressão. No entanto, antes de desaparecer em torno de 10,39 GPa, a banda apresenta um alargamento. Esse comportamento pode ser atribuído a um estreitamento da distribuição de ângulos antes de seu alargamento possivelmente causado, também, pelas mudanças de coordenação [10].

Nos vidros SL convencionais, a banda 600cm^{-1} é atribuída a unidades Q^2 de oxigênios não ligados nas ligações Si-O-Si. Essa banda também foi reconhecida como um modo vibracional de respiração¹ de anéis de três membros de Si [53], [25]. A maior amplitude dessa banda no espectro da amostra SCS-Eu³⁺ indica que as unidades Q^2 são dominantes. Com o aumento de pressão essa banda também perde intensidade e sofre alargamento, esse comportamento é consistente com uma distorção dos tetraedros.

A população de oxigênios não ligados por tetraedros (NBO/T) pode ser estimada por [3]:

$$\frac{NBO}{T} = \frac{X_{Na_2O} + X_{CaF_2} + X_{CaO} - X_{Al_2O_3}}{X_{SiO_2} + 2X_{Al_2O_3}} \quad (4.1)$$

¹Do inglês: *Breathing Mode* – é um tipo de modo vibracional que envolve a expansão e contração do volume molecular. Durante essa expansão e contração, o volume da molécula muda, como se estivesse respirando.

Sendo X a fração molar de cada óxido ou reagente de flúor [3]. A população teórica de NBO/T foi estimada em 1,84 para a amostra em estudo. Para vidros SL comerciais, esse valor é de 0,65. Esses resultados indicam que a amostra em questão tem uma estrutura mais depolimerizada, e tem, em média, uma quantidade maior de 2 oxigênios não ligados por tetraedro, levando em consideração apenas as bandas em baixa e média frequência [3]. Para vidros SCS com 5 e 20% de CaF_2 , a população de NBOs corresponde a 1,65 e 0,65, respectivamente, isso pode significar que há um aumento de unidades Q^2 ao custo de unidades Q^3 , o que pode estar relacionado a formação de ligações Si-F, que pode resultar na presença de bandas de baixa frequência devido às vibrações Si-NBO [13]. Em relação a vidros com baixo teor de sílica (LSCAS) e vidros CAS com 34% e 65% de SiO_2 , a população teórica de NBO's por tetraedro foi estimada em 1,33, 1,16, e 0,44, respectivamente. Entre essas amostras, a que mostrou maior grau de depolimerização foi a amostra LSCAS, composta principalmente por unidades Q^3 . Estudos demonstraram que, quando CaO , Al_2O_3 e MgO são substituídos por SiO_2 , a população de NBO's diminui e a proporção de unidades Q^4 aumenta em detrimento de unidades Q^3 , devido ao aumento na polimerização da rede [10].

Comparando com o vidro SL comercial que contém uma quantidade maior de SiO_2 , na matriz SLS há uma quantidade maior de Na_2O , que é um modificador de rede enquanto que a sílica é um formador de rede. Essa troca de SiO_2 por Na_2O gera uma quebra nas ligações de Si-O-Si aumentando o número de NBO's e tornando a estrutura mais depolimerizada. Nessas matrizes, a banda em 600cm^{-1} prevalece, ao contrário do vidro de janela, onde a banda mais intensa está localizada em torno de 560cm^{-1} . A banda em 600cm^{-1} é atribuída a espécies Q^2 . A prevalência dessa banda na matriz SLS indica uma dominância dessas unidades. Em altas frequência, na matriz SLS referida, há a prevalência do segundo máximo da banda de alta frequência atribuído a unidades Q^3 , bem como no vidro de janela [3], [72].

A figura 4.2 apresenta a evolução do centroide, posição do pico e a largura a meia altura (FWHM) calculadas a partir de integração da área da banda principal em média frequência (626cm^{-1}). De forma geral, as bandas demonstraram um deslocamento para frequências mais altas conforme a pressão aumentava, o que está em consonância com o já reportado [3]. Além disso, os espectros mostraram um alargamento progressivo das bandas, também em concordância com estudos anteriores. No entanto, é importante ressaltar algumas pequenas discontinuidades, que podem ser atribuídas a limitações experimentais. Por outro lado, foram observadas discontinuidades mais significativas, em torno de 21-22 GPa, sugerindo possíveis alterações na rede da matriz vítrea nessa faixa de pressão. Essas mudanças na rede podem estar relacionadas a rearranjos estruturais ou a transições de fase (amorfa-amorfa) que afetam as propriedades vibracionais do material.

Formadores de vidro puro como o a – SiO_2 e a – GeO_2 são caracterizados por uma anomalia estrutural devido à pressão que ocorre nos módulos elásticos G e M até 3 GPa [52].

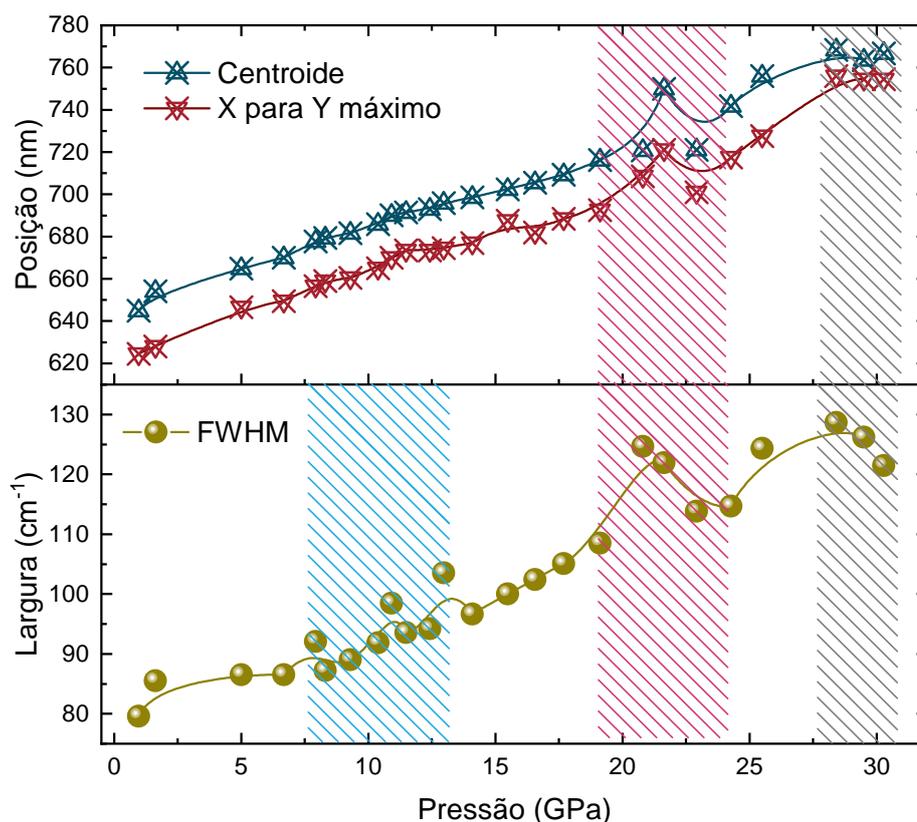


Figura 4.2: Centroide, posição do pico e FWHM em função da pressão da banda em 626cm^{-1} .

Essa anomalia foi inicialmente interpretada em termos de uma mudança na conformação de anéis de SiO_4 de seis membros [73], também observada para vidros silicatos levemente depolimerizados [72]. Essas irregularidades podem ter um impacto direto no efeito da pressão na estrutura dos vidros e podem ser o agente das descontinuidades observadas nessa faixa de pressão.

Estudos realizados em aluminossilicatos de sódio por Sonnevile e colaboradores [72] mostraram que o nível de depolimerização do vidro pode diminuir ou até mesmo suprimir a anomalia elástica do vidro de sílica pura, dependendo da concentração de Na_2O e Al_2O_3 adicionados à rede. A razão para tal anomalia ainda não é clara, mas pode estar relacionada à banda observada em torno de 800cm^{-1} presente no vidro SL, segundo estudos realizados neste vidro [3].

O surgimento de assimetrias no lado direito da banda principal da figura 4.1 é notável, sendo a mudança mais evidente a formação de um ombro na banda centrada em 626cm^{-1} . Essas assimetrias podem ser relacionadas a banda em 800cm^{-1} [3]. Através de estudos realizados por dinâmica molecular, entende-se que as anomalias podem ser relacionadas a percolação de aglomerados que favorecem a transformação de tetraedros para poliedros

altamente coordenados, de maior conectividade ao aumentar a ionicidade das ligações Si-O [27].

O limite elástico do vidro SL foi determinado por Deschamps e colaboradores, aproximadamente 7 GPa [72]. Para vidros SLS com 72 mol% de SiO₂, 15 mol% de Na₂O e 8 mol% de CaO, acima do limite elástico de 7 GPa, há um aumento de unidades Q² ao custo de unidades Q³. Sob pressão hidrostática, o limite elástico de um vidro composto por SiO₂ (80%), CaO (6%) e Na₂O (5%) mostra limite elástico de 8 GPa. Para o vidro Mg₃Al₂Si₃O₁₂, o limite elástico foi de 6 GPa. Para pressões superiores, a coordenação do alumínio aumenta enquanto que o silício altamente coordenado é insignificante (para amostras com maior porcentagem de Al₂O₃). Para vidros de metassilicato de chumbo, o limite elástico é bem menor, sendo determinado em 4 GPa [71]. Acima dessa pressão, para vidros SLS depolimerizados, a variação dos deslocamentos das bandas para frequências maiores com a compressão diminui, o que indica que o mecanismo de compactação é diferente nos dois intervalos e também pode ser atribuído ao domínio elástico-plástico (>7GPa) [3].

No caso da amostra estudada neste trabalho, a variação dos deslocamentos com a pressão não é significativamente afetada após ultrapassar limite elástico (> 7 GPa) [74]. Acima de 9 GPa, a sílica pura recuperada mostra mínima densificação permanente. Essa densificação varia gradualmente com a pressão máxima aplicada até 21% em 25 GPa. A sílica densificada recupera suas características estruturais a curto alcance (coordenação quatro e distribuição de ângulo intertetraédrico). Entretanto, a médio alcance, a distribuição de ângulo Si-O-Si diminui, reduzindo as distâncias Si-Si diminuindo o espaço vazio. Estima-se que o espaço vazio na sílica vítrea é de cerca de 31,9%. A sílica pura apresenta uma estrutura completamente polimerizada. Em multicomponentes MO-Silicate glasses, as mudanças estruturais permanentes foram associadas à formação de cátions M e/ou Si altamente coordenados, e à polimerização das espécies Qⁿ [71].

A mudança para frequências mais altas, conforme observada, é um comportamento esperado e tem sido observado para uma ampla variedade de matrizes de vidro, mesmo em casos em que a sílica não é um formador de rede [10], [32], [75]. Em uma primeira análise, é possível inferir que essas mudanças estão diretamente relacionadas à variação dos ângulos intertetraédricos dos ligantes da rede. Portanto, o cálculo desses ângulos é de extrema importância para o entendimento da evolução da rede vítrea com a pressão. A distribuição de ângulos intertetraédricos foi estimada utilizando o modelo de força central de Sen e Thorpe [22]. A relação entre a constante de força de alongamento α e o ângulo inter tetraédrico no espectro Raman estão relacionados por:

$$\omega_{L(-),I(+)} = \sqrt{\frac{\alpha}{M_x}(1 \mp \cos\theta)} \quad (4.2)$$

em que M é a massa do átomo de oxigênio. $L(-)$ e $I(+)$ correspondem a componente em baixa e média frequência da banda principal para vidros SLS. Hehlen e colaboradores obtiveram uma equação correspondente para os ângulos em função das frequências baseado no modelo da força central através de simulações. O modelo foi aplicado a sílicas densificadas tomando que a constante de restauração da ligação Si-O tem uma influência menor. Os autores determinaram que a relação entre frequência e ângulo pode ser dada por [76]:

$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{\cos\left(\frac{\theta_0}{2}\right)}{\omega_0} \omega \quad (4.3)$$

A figura 4.3 mostra a variação do ângulo intertetraédrico em função da pressão.

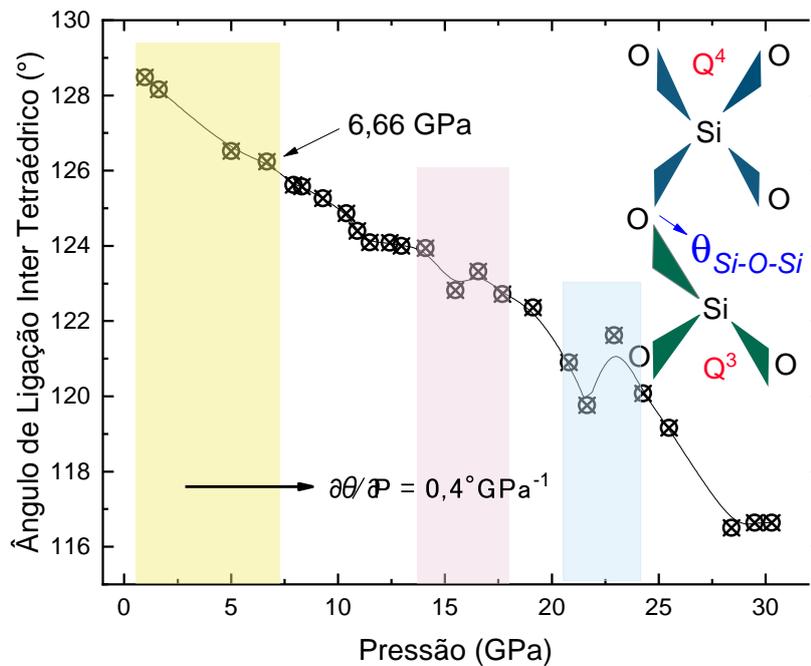


Figura 4.3: Variação do ângulo intertetraédrico em função da pressão.

Para a amostra investigada neste estudo, o ângulo intertetraédrico a pressão ambiente foi estimada em $128,5^\circ$. Em contraste, para vidros de sílica pura (SiO_2), que são completamente polimerizados, o ângulo Si-O-Si corresponde a 144° [3]. O que mostra que a inserção de modificadores de rede, por si só, já resulta no fechamento dos ângulos dessas ligações.

Para a sílica pura, o limite elástico corresponde a 10 GPa. Para pressões menores, há uma forte diminuição do ângulo, para pressões maiores, a variação é muito menor.

Esse comportamento indica dois regimes de pressão [36]. Para vidros com média (34% de SiO₂) e alta polimerização (64% de SiO₂), foram encontrados ângulos intertetraédricos iniciais de 133° e 140°, respectivamente [10]. Para vidros SLS depolimerizados, esse ângulo intertetraédrico é 129°. Uma explicação plausível para a diminuição inicial desse ângulo é a redução da força total de ligação devido à presença de ligações Si-F-Si, que possuem uma constante de força menor. Isso pode levar ao encurtamento do ângulo intertetraédrico inicial [12].

A variação do ângulo intertetraédrico com a pressão ($\partial\theta/\partial P$) para amostras com alta e média polimerização mencionadas anteriormente foi de 0,7 e 0,3 GPa⁻¹, respectivamente, no domínio elástico. No domínio plástico ($P > 8$ GPa) para vidros aluminossilicato de cálcio a variação foi mais acentuada, correspondendo a 1,5 e 0,6° GPa⁻¹ para as amostras com alta e média polimerização. Para a amostra de vidro SLS depolimerizada, a variação foi a mesma nos domínios plástico e elástico correspondendo a 0,3 °GPa⁻¹. Entretanto, no intervalo onde ocorre a descontinuidade atribuída a anomalia da sílica (3,0-4,0 e 7,5GPa), a variação do ângulo muda, correspondendo a $\partial\theta/\partial P = 0,5\check{r}\text{GPa}^{-1}$ [3]. Nesse estudo, os autores concluíram que a adição de cátions Na⁺ favorecia a quebra de ligações Si-O diminuindo a conectividade da rede. A ocupação de íons Na⁺ na estrutura da rede a torna mais compacta. Essa compactação torna o vidro mais resistente a modificações estruturais, especialmente de ângulos [3]. Para a amostra analisada neste trabalho, verificou-se que a variação do ângulo foi consistente nos dois domínios. Embora tenha havido uma descontinuidade entre 1,62 e 6,66 GPa, a variação do ângulo permaneceu constante. Isso difere do comportamento observado na amostra depolimerizada estudada anteriormente [3].

Com base nos gráficos 4.2 e 4.3 podemos observar uma descontinuidade significativa em 15 e 21 GPa, que é claramente evidente nos gráficos de centroide, da posição do X para o Y máximo, na FWHM, mas principalmente no gráfico da distribuição dos ângulos intertetraédricos em relação ao aumento da pressão. A presença dessa descontinuidade indica uma mudança drástica no comportamento do material nesse ponto específico de pressão, o que pode ter implicações importantes para as propriedades e características da amostra. Em estudos realizados com quartzo sob compressão utilizando células DAC, uma fase metaestável de quartzo II com uma estrutura cristalina desconhecida a 21 GPa foi verificada. A formação dessa fase foi confirmada em pressões similares, e que para pressões maiores (25-26 GPa) ela não é observada. Otzen e colaboradores concluíram que há a formação de um polimorfo metaestável da sílica a altas pressões (>15 GPa). Como esta fase é metaestável, acaba colapsando no estado amorfo durante a descompressão [31].

O polimorfismo é definido como a possibilidade de um material amorfo existir em diferentes estruturas. Embora o polimorfismo seja reconhecido há muito tempo em materiais cristalinos, em materiais amorfos foi demonstrado apenas em uma quantidade limitada de materiais. Recentemente, por meio de dinâmica molecular, foi observado que ao elevar a pressão das condições ambientes, o c – SiO₂ passa por modificações estruturais, indo

de uma estrutura local tetraédrica para uma octaédrica. Essas alterações incluem a transição de α -quartzo para coesita I ($Z = 4$) a 3 GPa e, posteriormente, de coesita I para stishovite (com estrutura rutilo, $Z = 6$) a 9 GPa, apresentando uma maior contribuição de ligação iônica. Para pressões entre 13 e 20 GPa, os vidros comprimidos exibem proporções similares de SiO_4 , SiO_5 e SiO_6 . Essa configuração lembra o polimorfo cristalino recém-descoberto, conhecido como coesita IV [27].

Simulações de dinâmica molecular também mostraram que a amorfização ocorre em condições não hidrostáticas de pressão em 22 GPa com 87% de silício com coordenação quatro e cinco, para o silício cristalino. Com a descompressão, a amostra volta ao estado original com 75% de silício com coordenação quatro. A compressão da sílica amorfa até 17 GPa leva a uma fase amorfa altamente densificada [28]. Huang e colaboradores, utilizando simulações de dinâmica molecular, investigaram a cristobalita sob altas pressões. A cristobalita² exibiu uma fase de alta pressão ainda não identificada em 20 GPa que desempenha papel fundamental em sua densificação e transição de cristobalita para stichovita. Os autores determinaram, através de simulações, que esta fase corresponde estrutura da hp-cristobalita³, essa transição induz uma pequena mudança da densificação [77]. Badro e colaboradores estudaram α -quartzo sob condições extremas de pressão hidrostática e não hidrostática através de simulações de dinâmica molecular na sílica [30].

O quartzo é o polimorfo cristalino da sílica mais estável na natureza. O α -quartzo é uma forma estável da sílica sob condições padrão e exibe uma transição cristalina para amorfa em alta pressão e temperatura ambiente. Da literatura, é sabido que é criado um estado amorfo a pressão hidrostática de 22 GPa, quanto mais acima dessa pressão, maior a quantidade de silício de coordenação seis e oxigênio de coordenação três. O material amorfo descomprimido apresenta maior quantidade de silício com quatro ligações e oxigênios com duas ligações. A transição do quartzo cristalino para o amorfo pode ser afetada de acordo com o eixo em que a pressão é aplicada [30].

É crucial enfatizar que as considerações anteriores são aplicáveis a redes cristalinas altamente organizadas e bem conhecidas, como o quartzo e materiais similares. No entanto, o foco deste trabalho reside no estudo de um vidro, i.e. essencialmente amorfo. Apesar dessa diferença, ambos compartilham o mesmo formador de rede, nesse caso os tetraedros SiO_4 . Portanto, uma análise detalhada das propriedades do material cristalino semelhante pode auxiliar na compreensão da descontinuidade observada em 21 GPa. Essa descontinuidade, aparentemente presente tanto em longas quanto em curtas distâncias de periodicidade da rede do material, é um ponto relevante a ser investigado.

Transformações do tipo amorfa-amorfa sob pressão são geralmente explicadas por meio de alterações na estrutura local dos poliedros do formador de rede, devido mudanças do

²É um polimorfo mineral de sílica que se forma em temperaturas muito altas. Possui a mesma fórmula química do quartzo, SiO_2 , mas uma estrutura cristalina distinta.

³Esse nome se dá exatamente pelo fato de ser uma fase em alta pressão (hp – high pressure).

c – SiO ₂		v – SiO ₂	
Pressão (GPa)	Poliamorfo	Pressão (GPa)	Poliamorfo
0-25	α -quartzo	0-3	SiO ₄
—	—	8-10	SiO ₄ e SiO ₅
—	—	10-13	SiO ₄ , SiO ₅ e SiO ₆
30-49	Coesita IV	12-23	v-Coesita IV
45-70	Coesita IV	23-40	v-Coesita IV
10-73	Stishovita	40-80	v-Stishovita

Tabela 4.1: A comparação entre a pressão e os polimorfos de c – SiO₂ (cristalinos) e os estados polimorfos de v – SiO₂ (amorfos). Adaptado de [27].

grau de coordenações. Contudo, até o momento, não há na literatura estudos experimentais suficientes para a investigação acerca da invariância de escala nos pontos críticos, tornando incerto se essas transformações se assemelham às verdadeiras transições de fase encontradas em cristais e líquidos relacionados. Recentemente, Hasmy e colaboradores [27] conduziram um estudo sobre as transformações amorfas-amorfas em vidros de sílica sob altas pressões. Utilizando cálculos teóricos *ab initio*, eles observaram que as mudanças estruturais de baixa para alta densidade ocorrem por meio de transições de percolação. Ao aumentar a pressão até pouco mais de 80 GPa (simulação molecular), identificaram a formação de aglomerados percolantes compostos por tetraedros, pentágonos e octaedros, substituindo a fase anterior de menor coordenação e conectividade. Esses resultados proporcionaram uma explicação para a anomalia mecânica em torno de 3 GPa e a irreversibilidade estrutural em 10 GPa [29], destacando a importância dos poliamorfos baseados em pentágonos SiO₅ no processo de densificação da sílica vítrea.

No geral, é observado que em regiões altas pressões, as faixas de densidade dos poliamorfos seguem aquelas de seus equivalentes cristalinos (4.1). Em contrário, para regiões de baixa pressão em que se observa, por exemplo, que apenas 3 GPa de pressão são suficientes para compactar a estrutura aberta da sílica vítrea até uma densidade muito próxima à do α -quartzo.

A Figura 4.4, adaptada de [27], apresenta as distribuições de ângulos de ligação Si-O-Si e O-Si-O calculados por simulações de dinâmica molecular. Observa-se uma rápida redução dos ângulos até a primeira transformação plástica em torno de 10 GPa, com surgimento de aglomerados percolantes de SiO₅ e SiO₆. Acima de 10 GPa, novos picos aparecem para a variação dos ângulos. Os comprimentos de ligação Si-O e Si-Si apresentaram anomalias em torno de 10 GPa e 20-25 GPa, enquanto o comprimento de ligação O-O atinge um máximo em cerca de 3 GPa.

É notável que esses resultados teóricos estão em excelente concordância com os obtidos a partir do cálculo dos ângulos no espectro Raman, obtidos nesse trabalho.

A figura 4.5 ilustra a evolução da banda de alta frequência com o aumento da pressão apresentando espectros com incrementos aproximados de 5 GPa. O *inset* mostra os

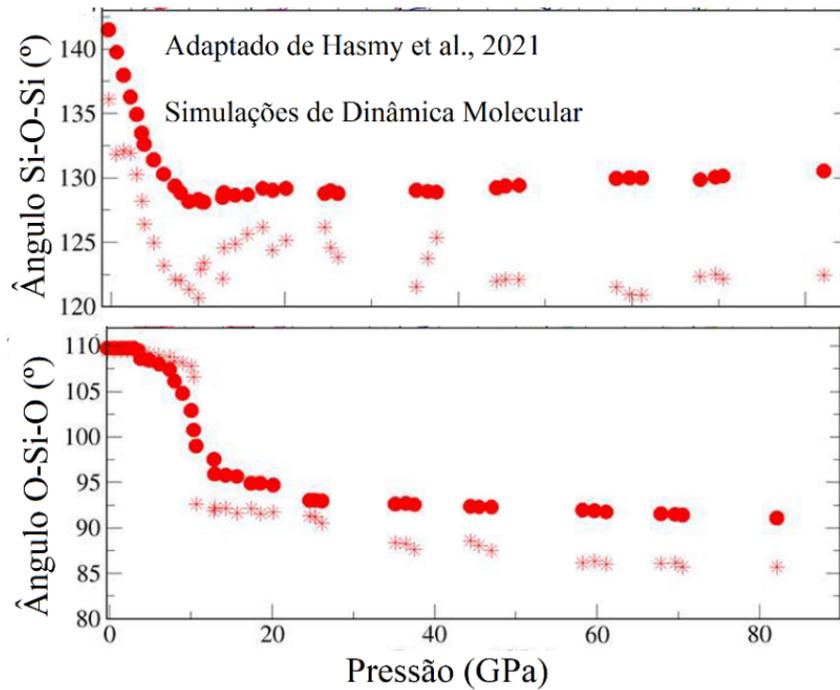


Figura 4.4: Distribuição de ângulos Si-O-Si e O-Si-O. Adaptado de [27].

espectros *in situ* correspondentes as três últimas pressões. Ele foi adicionado devido à dificuldade de visualizar esses três últimos espectros em relação a intensidade dos três primeiros que são notavelmente mais intensos.

Estudos anteriores realizados em vidros SLS depolimerizados [3] mostraram que a banda em alta frequência apresenta seu primeiro máximo em 955 cm^{-1} , e seu segundo máximo em 1072 cm^{-1} . No vidro SL, as bandas em alta frequência estão localizadas em 950 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} [72]. Em contrapartida, para a matriz estudada neste trabalho, há uma prevalência do primeiro máximo da banda de alta frequência, indicando que as unidades Q_2 são dominantes nesta amostra ao custo de unidades Q_3 . Isto está de acordo com trabalhos anteriores onde amostras SCS com 5 e 20 mol% de CaF_2 , em que a amostra com 5 mol% exibiu maior intensidade para o máximo em menor frequência e a amostra com 20 mol% mostrou maior intensidade para o máximo localizado em maiores frequências [14].

A partir do gráfico, podemos notar diminuição na intensidade da banda de alta frequência a partir de 10 GPa, o que pode indicar, como confirmado por Hasmy utilizando cálculos *ab initio* e dinâmica molecular, que ocorrem progressivas mudanças estruturais. Isso mostra que essas bandas associadas as unidades Q_2 e Q_3 podem diminuir em função das transições de percolação dos tetraedros para pentaedros e eventualmente octaedros, mostrando que são sensíveis a mudança de fase de poliedros de coordenação inferior e de baixa conectividade para poliedros de coordenação superior e de maior conectividade. A mudança estrutural de coordenação de tetraédrica para octaédrica para a sílica vítrea é acompanhada de uma anomalia em 3 GPa, um fenômeno de percolação em 7 GPa e uma

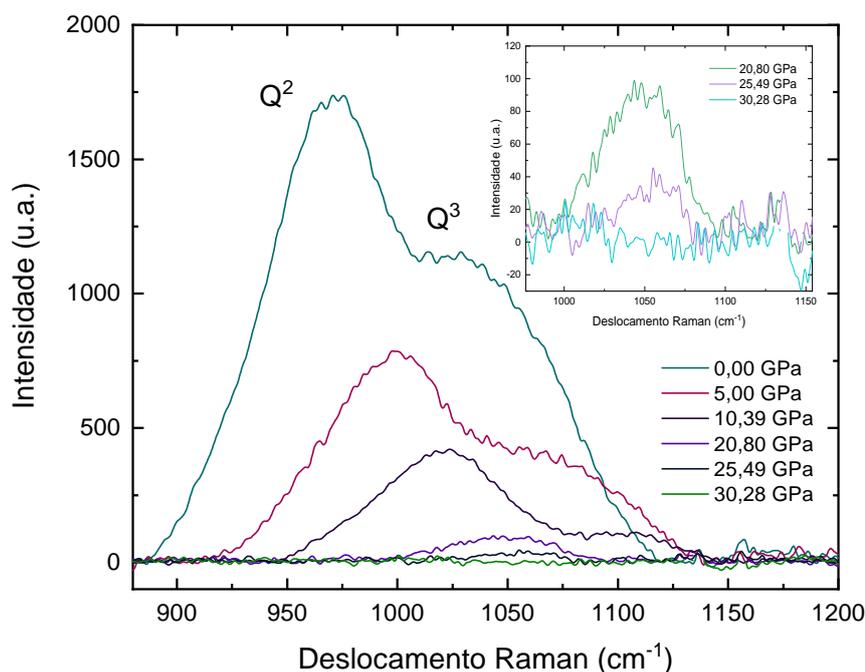


Figura 4.5: Evolução, com a pressão, dos espectros Raman detalhando a banda em alta frequência.

transformação elástica para plástica de duas etapas, uma em 10 GPa e uma segunda em 20 GPa [27]. Pode-se notar, a partir do gráfico que em torno de 20 GPa, que há uma grande diminuição na intensidade da banda de alta frequência, com o segundo máximo atribuído as unidades Q^2 sendo praticamente extinto. O primeiro máximo, atribuído as unidades Q^3 persiste, porém, com uma intensidade muito baixa. Em 30,28 GPa já não é mais possível visualizar essa banda, talvez por limitações experimentais, porém, é fato que sua intensidade é consideravelmente reduzida para estes regimes de pressão.

Com o propósito de compreender o papel do processo de compactação na alteração permanente do vidro SCS:Eu, isto é, se ele manifesta alguma forma de histerese após a descompressão, a figura 4.6 ilustra os espectros Raman da amostra pré e pós ciclo de compressão, ou seja, antes e após o procedimento de densificação. Devido a sua estrutura amorfa, a sílica tem a habilidade de densificar consideravelmente e permanentemente sob alta pressão. Materiais amorfos, de forma geral, podem apresentar densificação permanente, mesmo após a liberação de pressão [72]. As mudanças estruturais responsáveis pela densificação incluem a modificação da distribuição dos anéis e o fechamento dos ângulos intertetraédricos [72]. No caso da sílica pura, a densificação total é alcançada em torno de 20 GPa [13]. Altas pressões induzem reorganização permanente na rede vítrea, e a intensidade relativa das bandas de baixa frequência é sensível ao processo de densificação [10], [72]. Para vidros silicatos, quanto mais depolimerizada for a rede, menor é a

densificação residual, esse efeito pode estar atrelado a redução do volume livre [72].

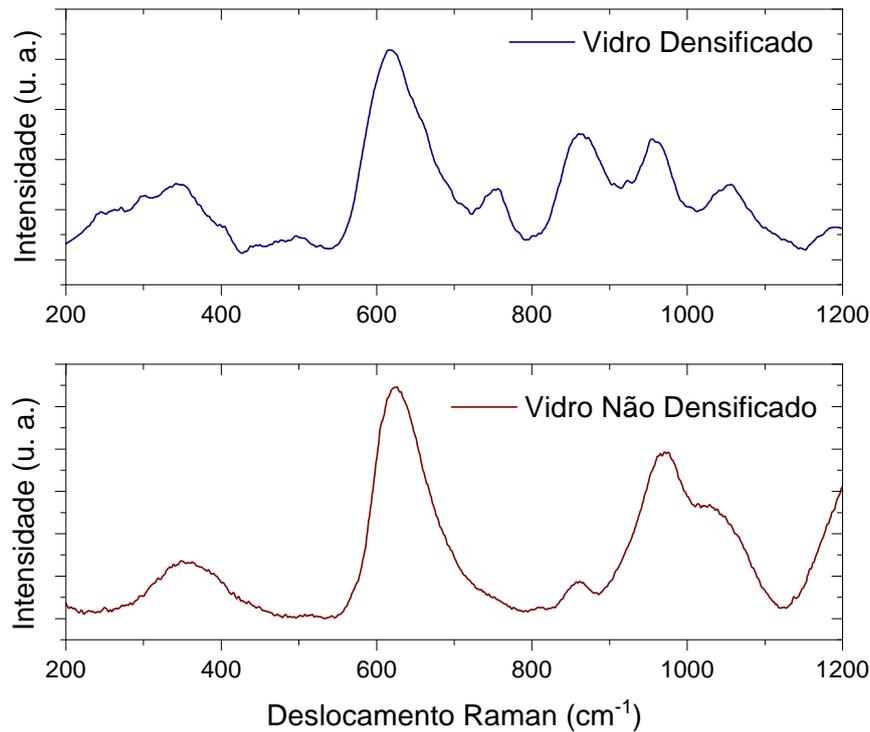


Figura 4.6: Espectros Raman do vidro densificado e não densificado.

É observável que, no espectro da amostra densificada, a banda de baixa frequência passou por uma significativa alteração em sua forma e até mesmo apresentou alargamento. Além disso, uma nova banda se torna evidente 496 cm^{-1} que não era visível no espectro a pressão ambiente. Nos vidros de SL, as bandas localizadas entre 450 e 560 cm^{-1} são atribuídas às vibrações simétricas de estiramento das ligações de Si-O-Si associadas às unidades Q^4 e Q^3 [72], essa banda também pode estar associada a modos de vibração de anéis de três membros que surgem devido ao rearranjo das superfícies de aglomerados que geraram poliedros altamente coordenados, esses anéis tem tamanhos inespecíficos e podem estar associados a defeitos na amostra recuperada [26].

A banda em média frequência aparenta ter desenvolvido um ombro, possivelmente como resultado do deslocamento da banda em 813 cm^{-1} que também é observada no espectro do vidro SL, esta banda tinha uma intensidade pequena no espectro da amostra não densificada. O deslocamento desta banda para regiões de menores frequência foi observado em vidros borogermato de lantânio (LGB), os autores concluíram que este comportamento pode indicar uma mudança de número de coordenação induzida pela pressão [75]. No caso dessa amostra, podemos inferir que a densificação induz uma mudança no número de coordenação o que indica que poliedros altamente coordenados permanecem na amostra recuperada. A predominância de unidades Q^3 confirmada pelo espectro da banda de alta frequência pode estar associada a depolimerização da rede causada pelos

íons F^- que fazem ligações Si-F, essas ligações devem formar bandas nas regiões de 800-1200 cm^{-1} [14]. Com o aumento do número de coordenação na amostra densificada, o número dessas ligações Si-F deve aumentar fazendo com que as bandas em 813 cm^{-1} e 860 cm^{-1} aumentem de intensidade em relação ao espectro da amostra não densificada.

Diferentes posições para os picos das bandas Raman entre os espectros da amostra antes e depois do tratamento de pressão indicam que as mudanças estruturais são irreversíveis e ocorreu densificação. Essa densificação é consequência de submeter o material a pressões superiores ao limite elástico, o qual foi determinado como sendo acima de 6,66 GPa. No caso vidro SLS depolimerizado, os efeitos da aplicação de pressão até 19 GPa foram insignificantes, indicando que o efeito da pressão aplicada foi reversível [3].

No caso da sílica pura, a densificação irreversível é associada principalmente a mudanças em médio alcance com mudanças mínimas a curto alcance. Essas mudanças são evidências de uma nova fase amorfa, estável em condições ambientes com propriedades elásticas diferentes da fase amorfa de baixa densidade. É esperado que os polimorfos densificados apresentem propriedades mecânicas, óticas elétricas ou biológicas diferentes [28], [78]. A tabela 4.2 apresenta as posições máximas do pico, os centroides, a FWHM para as bandas em 626 cm^{-1} e 348 cm^{-1} e o ângulo intertetraédrico antes e depois do tratamento de pressão.

	Banda em Baixa Frequência (348 cm^{-1})			Banda em Média Frequência (626 cm^{-1})			
	X para Y máximo (cm^{-1})	Centroide (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	X para Y máximo (cm^{-1})	Centroide (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	θ ($^\circ$)
Amostra Não Densificada	348,50	362,05	98,13	626,00	641,89	77,82	128,52
Amostra Densificada	342,00	320,29	142,44	616,00	626,66	81,66	129,22

Tabela 4.2: Resultado da integração Gaussiana das bandas em baixa e média frequência antes e depois da densificação.

Estudos realizados em amostras CAS com 34% e 64% de SiO_2 demonstraram que a banda em baixa frequências sofreu deslocamentos para frequências mais altas [14]. A partir dos dados apresentados na tabela pode-se concluir que houve um deslocamento para menores frequências do espectro da amostra recuperada investigada neste trabalho. Este deslocamento para menores frequências do espectro recuperado pode indicar aumento do ângulo intertetraédrico em função da diminuição do espaço livre [10]. Estudos realizados em vidros de metassilicato de chumbo mostraram deslocamentos para menores frequência em função da pressão, os autores concluíram que tal fenômeno pode indicar depolimeri-

zação da rede e aumento geral de NBO [71]. A quebra de ligações em vidros SCS é menor que em vidros CAS. Através da evolução dos ângulos intertetraédricos com a pressão, pudemos confirmar que a inserção de Na_2O_3 e CaF_2 leva a uma incompressibilidade de rede muito maior [3].

Ao analisar os dados obtidos através da integração da área da banda, constatou-se que a área da banda em baixa frequência aumentou enquanto a área da banda de média frequência diminuiu. O alargamento da banda de baixa frequência pode estar associado ao surgimento de unidades Q^4 , promovendo uma rede mais conectada e uma distribuição de ângulos intertetraédricos mais amplos [13]. Os deslocamentos para frequências mais baixas também podem ser explicados pela redução das ligações Si-O, devido a compactação da estrutura. A frequência das vibrações de flexão das ligações Si-O-Si deve aumentar com a pressão enquanto que as vibrações de alongamento Si-O devem diminuir [10].

Um aspecto importante que merece atenção é a notável alteração na região de alta frequência do espectro Raman. Em trabalhos anteriores [10], foram estudadas amostras de vidro SLS, observou-se uma redução na intensidade das bandas de alta frequência no espectro das amostras recuperadas. É reconhecido que há mudança na simetria local dos átomos de oxigênio que aumentam devido ao aumento da coordenação dos átomos de Al para cinco e seis, esse fenômeno promove uma destruição das ligações Si-O-Si [10]. Porém, como a quantidade de Al presente na amostra SCS : Eu^{3+} é muito pequena, átomos de modificadores altamente coordenados são improváveis. Estudos realizados por Deschamps [72] no vidro de janela sob pressão de até 18 GPa mostraram que o vidro recuperado exibiu um aumento na intensidade da banda com máximo em 950 cm^{-1} relacionada ao modo de alongamento da ligação Si-O enquanto que a banda em 1100 cm^{-1} diminuiu, mostrando que há uma formação de unidades Q^2 ao custo de unidades Q^3 induzidas pela densificação.

Também, é importante ressaltar que a banda de alta frequência do vidro recupera do sofre deslocamentos para regiões de menores frequências, o que pode indicar uma diminuição de unidades Q^n [10], o que pode estar de acordo com os resultados obtidos por Hasmy [27], onde há a prevalência de poliedros altamente coordenados para amostras densificadas. Como o surgimento de poliedros altamente coordenados pode afetar as unidades Q^n , não está esclarecido na literatura.

De acordo com a literatura, mudanças tão acentuadas na região de alta frequência não foram observadas em vidros de silicato puro e seus derivados, e até mesmo simulações não previram essa mudança significativa. Nesse contexto, é fundamental ter cautela ao analisar essa banda, evitando assumi-la como resultado de uma transformação permanente da fase amorfa ou possivelmente de cristalização do vidro, embora esta última não possa ser conclusivamente destacada. Além disso, é importante ressaltar que, após a compressão do material e o retorno às baixas pressões e ambiente, podem ocorrer rompimentos e a formação de pequenos pedaços, prejudicando a obtenção de um espectro Raman adequado, mesmo com a utilização de longos tempos de integração e médias. Outro fator relevante a

considerar é que essa amostra está dopada com Eu^{3+} . Como resultado, qualquer mínima luminescência que possa surgir pode interferir na intensidade do sinal Raman, dificultando a análise. Dessa forma, uma discussão mais abrangente sobre as alterações nessa região do espectro Raman é necessária, especialmente ao utilizar uma amostra sem qualquer dopante luminescente e explorando diversos comprimentos de onda para excitação no espectrômetro Raman. Essas análises estão previstas como perspectivas futuras, o que pode contribuir significativamente para um entendimento mais completo desse fenômeno.

4.2 Análise dos Espectros de Emissão da Matriz SCS Dopada Com Eu^{3+}

A figura 4.7 mostra o espectro de emissão, a temperatura ambiente, do vidro SCS dopados com európio trivalente Eu^{3+} . A linha de excitação utilizada foi de 532 nm. Os picos de emissão na região laranja-vermelho (590-750 nm) do espectro eletromagnético são atribuídos às transições intra-configuracionais f-f - ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 1, 2, 3$ e 4) do Eu^{3+} [5], [6], [79]. As propriedades luminescentes do európio trivalente são extremamente sensíveis ao campo cristalino. Além disso, os estados fundamental e excitado não apresentam degenerescência, essa característica é útil para investigar a presença de sítios distintos na rede de vidro hospedeira. Também é possível extrair informações valiosas acerca da estrutura e propriedades das ligações da amostra.

Estruturas bem cristalizadas tem sítios de ocupação e ambientes químicos bem definidos, o que não é o caso dos vidros [6], [50]. A banda com máximo localizado em 580 nm corresponde a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$. A banda separada em três outras bandas e com máximo em 589 nm corresponde a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. A banda principal e de maior intensidade com máximo em 612 nm corresponde a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. A banda com máximo em 655 nm corresponde a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ [5], [6], [50], [80], [61].

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é uma transição proibida [6], [50]. O perfil heterogêneo dessa transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ fornece informações acerca da distribuição de sítios devido ao caráter amorfo dos vidros.

A banda correspondente a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ para esta amostra é simétrica, não exibindo ombros. Essa banda é larga, o que se deve a densa sobreposição de sítios. Esse comportamento foi meticulosamente investigado por espectros de excitação de sítio seletivo e estreitamento das linhas de fluorescência em trabalho anterior [39]. Os resultados mostraram que as redes hospedeiras de vidro apresentam, pelo menos, duas distribuições de sítios principais formando a rede. No caso da amostra SCS:Eu deste trabalho, o alto

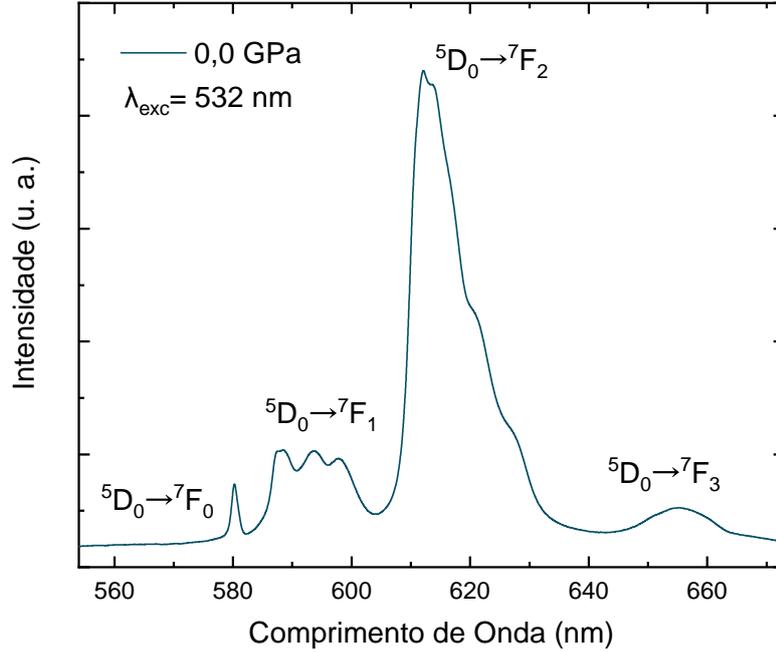


Figura 4.7: Espectro de emissão da amostra SCS:NdYb a pressão ambiente.

teor de simetria da banda relacionada à transição fundamental indica a presença de um único sítio muito bem definido. Caso exista outro sítio, sua proporção é negligível, o que permite desconsiderá-lo em uma primeira análise.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é uma transição de dipolo magnético permitida e não é muito sensível a mudanças no campo cristalino [5], [6], [50], [80], [61]. Sua intensidade dificilmente varia com o ambiente onde o európio é inserido. Por outro lado, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é uma transição dipolo elétrico permitida, sua amplitude é sensível a mudanças na polarizabilidade do ligante e na simetria local em torno do íon de Eu^{3+} [6], [50], [80], [61]. Conseqüentemente, essa transição apresenta mudanças significativas de intensidade em função do ambiente e é chamada de transição hiper sensível. A razão de intensidade dessas transições (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) é conhecida como razão assimétrica (R). Esse fator diz o quão próximo está o sítio local do centrosimétrico. A razão assimétrica fornece informações importantes acerca da estrutura local em torno dos íons de Eu^{3+} e acerca da covalência das ligações Eu-O. Quanto maior a razão assimétrica, maior será a assimetria e a covalência entre o Eu^{3+} e os íons ligantes. [5], [6], [50], [79], [80], [61]. A razão assimétrica para o material estudado é aproximadamente 5,5 e a largura meia altura (FWHM) corresponde a aproximadamente $9,63 \text{ cm}^{-1}$ a pressão e temperatura ambiente.

A figura 4.8 a seguir ilustra a evolução do espectro de emissão da amostra de SCS:Eu em função do aumento de pressão em intervalos de aproximadamente 5 GPa. Os espectros foram normalizados afim de obter-se uma melhor visualização.

A figura 4.8 a seguir ilustra a evolução do espectro de emissão da amostra de SCS:Eu em função do aumento de pressão em intervalos de aproximadamente 5 GPa. Os espectros foram normalizados afim de obter-se uma melhor visualização.

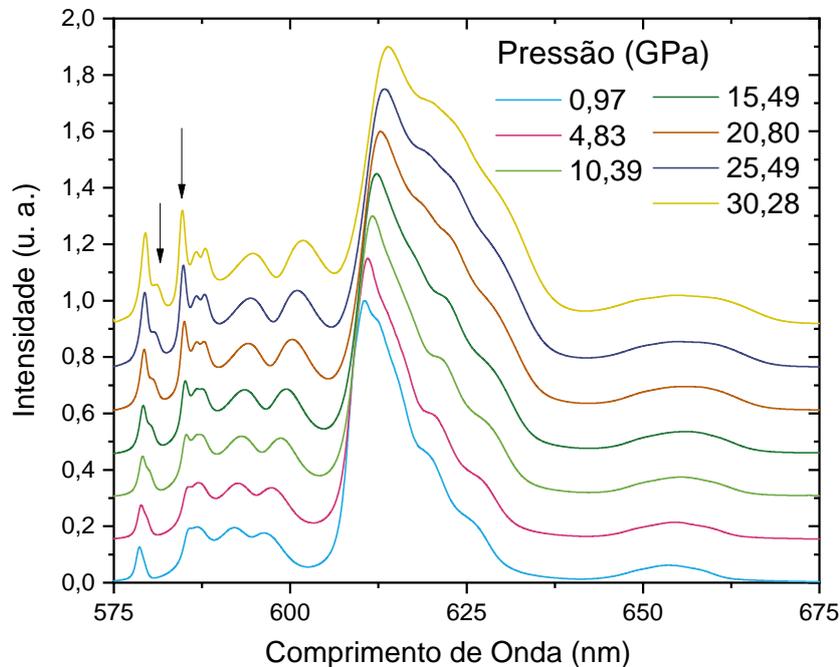


Figura 4.8: Evolução dos espectros de emissão da amostra SCS:NdYb sob compressão em incrementos aproximados de 5 GPa.

Através do processo de compressão, foram observadas mudanças significativas no espectro de emissão do vidro SCS dopado com Eu^{3+} . O deslocamento para regiões de menor energia é considerável e é a principal mudança observada. Esse deslocamento é resultado da expansão dos orbitais f-f do Eu^{3+} e indica um aumento na covalência das ligações Eu-O [36], [51].

As alterações nas posições dos múltiplos $^{2S+1}L_J$ são conhecidas como efeito nefelauxético e tem sido amplamente reconhecida como indicador útil para acompanhar a evolução da covalência na ligação Eu-O. Especificamente, o deslocamento em direção à região do vermelho da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é um indicativo de intensificação da covalência das ligações Eu-O à medida que a pressão aumenta. A distância entre os íons Eu^{3+} e os ligantes associados diminuirá bem como as diferenças de energia entre o estado fundamental e os múltiplos excitados, resultando em linhas de emissão em menores energias sob pressão. Esses resultados experimentais estão em concordância com a natureza dos sítios de Eu^{3+} identificados pela técnica de dinâmica molecular, a qual revelou um aumento no número de coordenação e um encurtamento nas ligações Eu-O para o vidro de silicato de sódio dopado com Eu^{3+} [36]. Entretanto, é importante ressaltar que a distância entre

as ligações de Eu-O apresenta uma mínima redução com a pressão. Isso ocorre porque, apesar do encurtamento das distancias com o aumento da pressão, há um aumento no número de coordenação da rede (conforme verificado nos resultados de Raman) que leva ao afastamento dos íons ligantes, assim, estendendo as distancias.

Observa-se um estreitamento no pico de maior energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ com a pressão. Isto pode estar relacionado a diferentes ordens de magnitude na divisão do campo cristalino dessa transição. Por fim, há um alargamento das bandas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$. Basavapoornima e colaboradores estudaram vidros $P_2O_5 - K_2O - BaO - Al_2O_3 - KF$ dopados com Eu^{3+} e observaram alargamento das bandas referentes as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ apresentou 3 componentes *stark* e a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ apresentou cinco componentes Stark simuladas através da deconvolução da banda em cinco componentes gaussianas [6].

A figura 4.9 (a) mostra a evolução em função da pressão da emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. A posição do máximo do pico em função da pressão é mostrada na figura 4.9 (b). A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ dá uma medida da distribuição de energia dos diferentes sítios dos íons de Eu^{3+} [6].

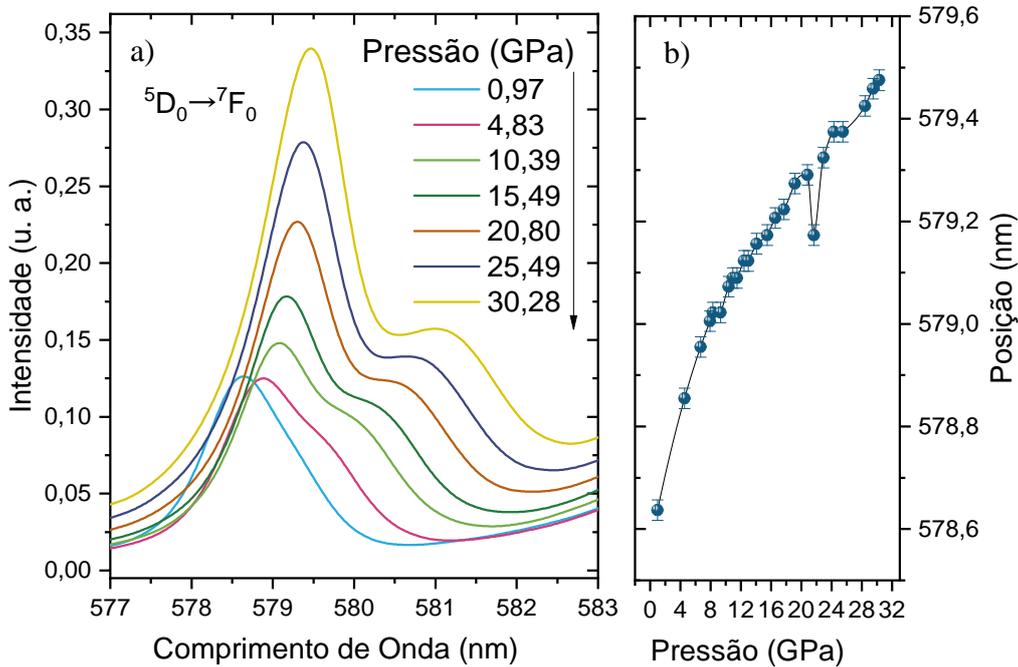


Figura 4.9: (a) Evolução em função da pressão da emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. (b) Posição do pico em função da pressão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

O pico da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ se desloca para comprimentos de onda mais longos com a compressão. A partir dos 4 GPa pode-se observar o alargamento e a deformação da banda que culmina na formação de um ombro definitivo a partir dos 8 GPa. Essas

matrizes vítreas costumam apresentar uma descontinuidade em torno de 7 GPa que divide o domínio da pressão em dois subintervalos. O primeiro intervalo de pressão indo de 0,97 a 4,56 GPa e o segundo indo de 6,68 a 30,28 GPa. Essas subdivisões provavelmente estão atreladas aos limites elástico e plástico do material.

Não há mudanças significativas na forma das bandas no primeiro domínio de pressão (< 3 GPa). Por outro lado, para pressões maiores, pode-se notar assimetrias nas bandas devido a presença de um ombro em comprimentos de onda maiores, o qual além de aumentar em intensidade com a pressão se experimenta um *redshift*⁴. Esse comportamento diante da compressão se deve a uma reorganização estrutural com uma segunda distribuição de sítio. A aparição de novas distribuições de sítios induzidas é um efeito já reportado para vidros CAS em função da temperatura [80]. Por meio da transição não degenerada ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ na faixa 572-582 nm, foi evidenciado o surgimento de novos sítios, não observados antes do recozimento, o que foi atribuído a um ambiente cristalino ocupado por íons Eu^{3+} . Alguns dos íons foram incorporados nos sítios das fases cristalinas induzidas por temperatura anortita e melilita melilita (fases precipitadas devido aos tratamentos térmicos), e alguns permaneceram no vidro residual. Conforme observado nos resultados anteriores, não se espera a formação de uma fase cristalina para a amostra estudada neste trabalho quando submetida somente à aplicação de pressão (Pelo menos até a pressão máxima de 30 GPa). Portanto, os novos sítios formados estão associados à separação de uma fase amorfa da estrutura vítrea sob alta pressão, devido a presença de polimorfos, em consonância com os resultados da seção anterior Raman.

Destaca-se uma descontinuidade importante na posição dos máximos em torno de 21 GPa. Para melhor clareza, a figura 4.10 (a) ilustra os espectros de emissão antes e depois da descontinuidade, que ocorre precisamente em 21,64 GPa. Adicionalmente, a figura 4.10 (b) também apresenta a FWHM para a banda de transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ durante o processo de compressão.

Na figura 4.10 (b), é notável um aumento progressivo na FWHM à medida que a pressão aumenta, pelo menos até 15 GPa. A partir desse ponto, a FWHM começa a diminuir continuamente, mas, de forma surpreendente, apresenta um aumento brusco em 21 GPa, quase igualando a largura observada em 15 GPa. Associando esses resultados relacionados as transições eletrônicas do Eu^{3+} com as mudanças vibracionais obtidas por Raman, podemos inferir que essa descontinuidade está relacionada à instantânea presença de um polimorfo da sílica, que, por ser metaestável, tende a desaparecer para pressões mais elevadas. Essa pressão corresponde a formação da fase metaestável do quartzo II que desaparece para pressões levemente menores [31], isso é um indicativo de que durante esta fase, prevalecem os sítios de menor energia.

Estudos realizados por meio de DRX com vidros de GeO_2 que exibem comportamento

⁴O *redshift* (tradução literal de desvio para o vermelho, em português) é a medida do aumento no comprimento de onda (ou diminuição da frequência).

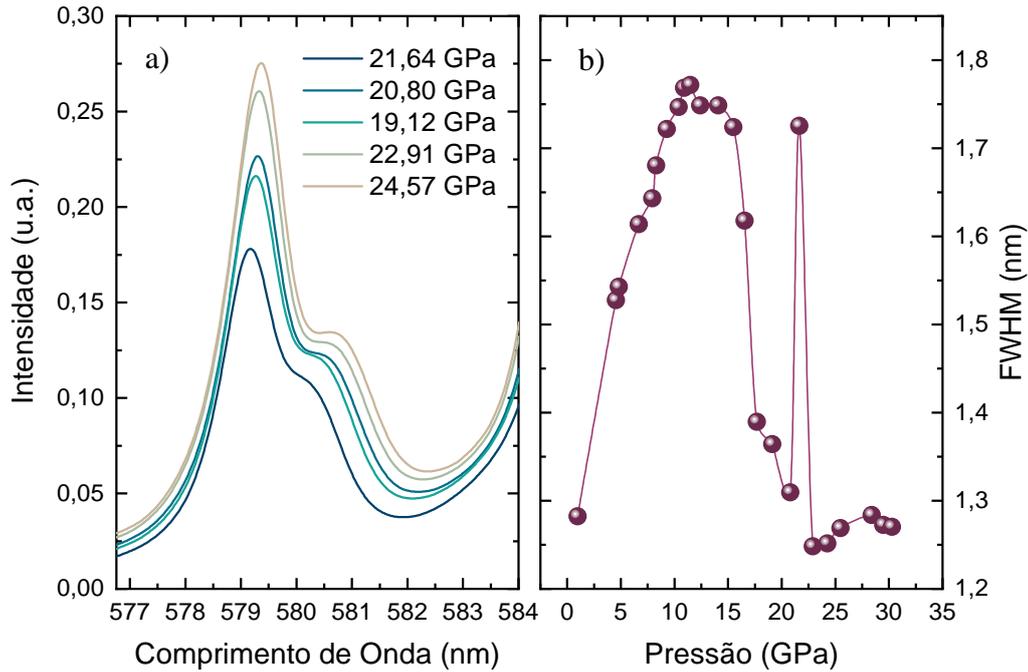


Figura 4.10: (a): Espectros de emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ antes e depois da descon-tinuidade em 21,64 GPa. (b): FWHM em função da pressão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

análogo ao da sílica quando submetido a tratamento de altas pressões, porém, exibindo distorções estruturais para pressões menores mostraram que durante a compressão há um aumento da ligação Ge-O consistente com Ge com números de coordenação quatro e seis, respectivamente, essas mudanças ocorrem entre 6,6 – 12 GP. Os estudos mostraram que dois sítios de Ge distintos estavam envolvidos na região de transição ao invés de uma evolução progressiva no número de coordenação de um sítio de Ge [26].

A análise comparativa entre os resultados obtidos por Raman mostra uma correspon-dência significativa. A pressão identificada (21-22 GPa) está associada à formação do polimorfo v-coesita, que desaparece quando sujeita a pressões maiores. Essa formação de fases polimorfas pode estar intimamente relacionada à reorganização dos íons em locais distintos, especialmente com uma maior acumulação de íons em sítios de menor energia.

A figura 4.11 apresenta a evolução da emissão em função da pressão, na região da banda correspondente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

O espectro de emissão na região de transição do dipolo elétrico da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ mostra-se totalmente resolvido apresentando três picos principais, que correspondem aos componentes *Stark* desta transição. A banda sofre um deslocamento para a região do vermelho do espectro eletromagnético como consequência do efeito da compressão. Entre-tanto, o primeiro componente *Stark* apresenta um comportamento contrário ao deslocar-se para a região azul além de sua intensidade aumentar com a pressão. Adicionalmente esse

componente apresenta modificações dividindo-se em outros três máximos, o mais intenso e mais próximo do azul se destacando por apresentar forma mais estreita a partir de 10 GPa e aumentar consideravelmente sua intensidade com o aumento da pressão. A separação em três picos indica um ambiente pouco simétrico em torno do Eu^{3+} [80].

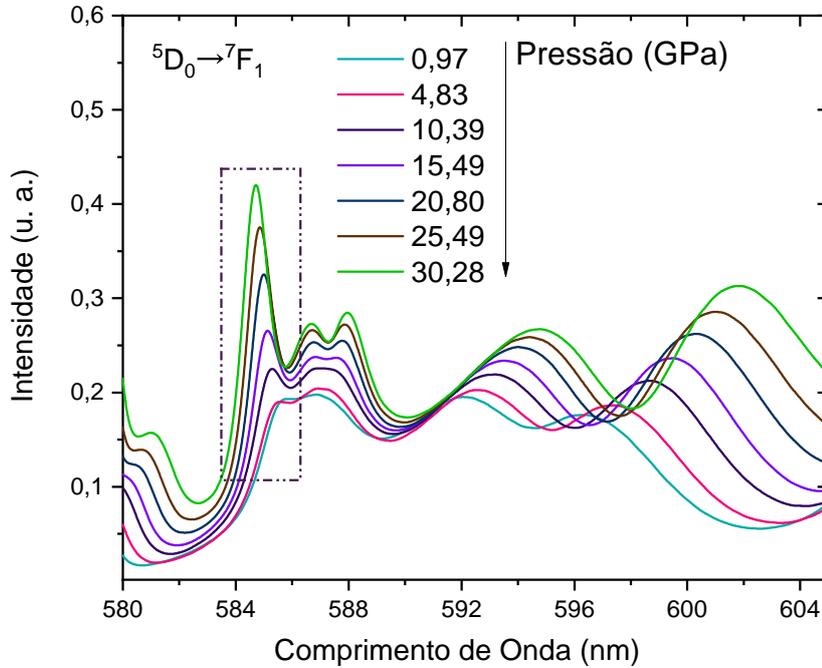


Figura 4.11: Evolução com a compressão da emissão da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$.

Essas modificações indicam mudanças no ambiente químico do Eu^{3+} que ocorrem com o aumento da pressão. Dois efeitos parecem ocorrer: um estreitamento da distribuição de sítios do Eu^{3+} que já existem e o aparecimento de novos sítios. Quanto mais estreitos os picos se tornam estreitos, mais o ambiente em torno do Eu^{3+} se torna simétrico [80]. A separação em três picos da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ também foi observada por Ruivo e colaboradores, essa separação indica três níveis ${}^7\text{F}_1$ Stark. Essa transição pode fornecer informações importantes acerca simetria de grupo do campo cristalino dependendo do número de picos presentes na banda [40].

A figura 4.12 (a) mostra a evolução em função da pressão da emissão da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. A figura 4.12 (b) ilustra as alterações de forma da banda analisadas a partir da FWHM em função da pressão aplicada.

O efeito da HHP na banda relacionada a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é, igualmente, um deslocamento para a região do vermelho. Além disso, observa-se um alargamento das bandas conforme explicito na figura 4.12 (b). O alargamento não homogêneo é geralmente considerado como decorrente de processos aleatórios, o que não é o caso desta amostra [6]. Os alargamentos observados são graduais, de acordo com o aumento da pressão. Este

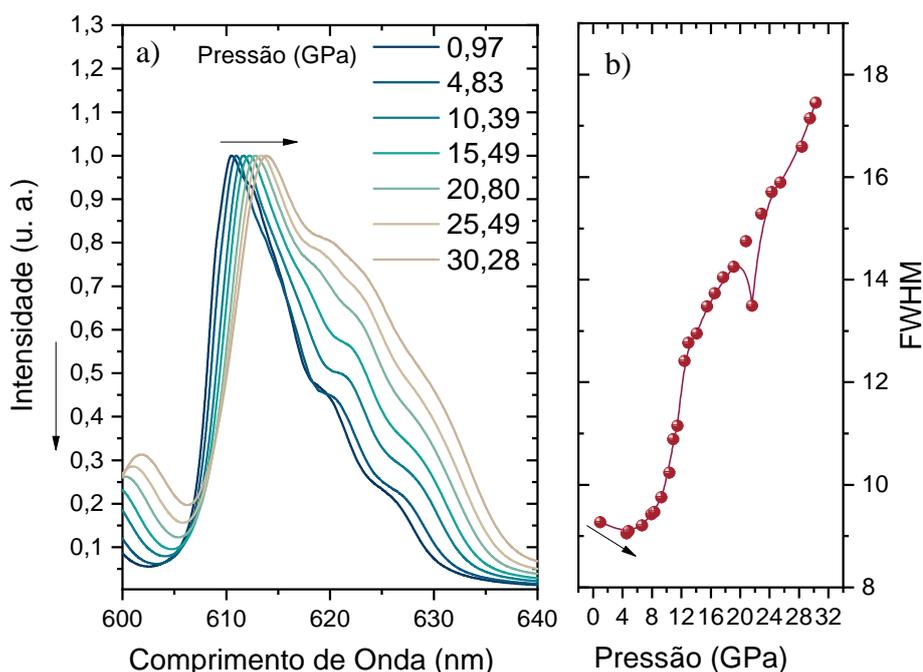


Figura 4.12: (a): Espectros de emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ sob compressão. (b): FWHM em função da pressão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

comportamento pode estar associado a sobreposição de novos componentes *Stark* devido a criação de novos sítios e por consequência, um novo campo cristalino. A FWHM apresentou comportamento crescente com a pressão, entretanto, no primeiro intervalo de pressão, esse comportamento não é linear, o que sugere uma gama de distribuição de sítios mais longa reforçando a hipótese de que o desdobramento do nível 7F_1 está relacionado a emissão de diferentes sítios [8]. Observa-se uma diminuição súbita na FWHM em 21,64 GPa, o que reforça que, nessa pressão ocorre a formação dos polimorfos vítreos discutidos anteriormente. Novamente, há o prevalecimento de um sítio específico.

Para investigar a transição proveniente do nível excitado 7F_2 , realizou-se uma análise meticulosa dos deslocamentos dos espectros relacionados a essa banda. Neste estudo, levou-se em consideração tanto o centroide quanto a posição do pico, conforme Figura 4.13, constatando uma notável coincidência entre ambos.

A evolução do pico em função da pressão apresenta comportamento linear crescente, a variação do centroide é de aproximadamente 0,17 nm/GPa indicando uma alta resistência a mudanças causadas por pressão, comparadas a amostras alumino silicatos, por exemplo. O ângulo das ligações T-O-T em amostras SCS é menor que em amostras CAS devido a maior presença de alumínio nas amostras CAS, que resulta em um volume livre maior, com uma conseqüente evolução mais rápida da distribuição T-O-T e da estatística dos anéis [10]. As variações da posição do pico para comprimentos de onda maiores com o

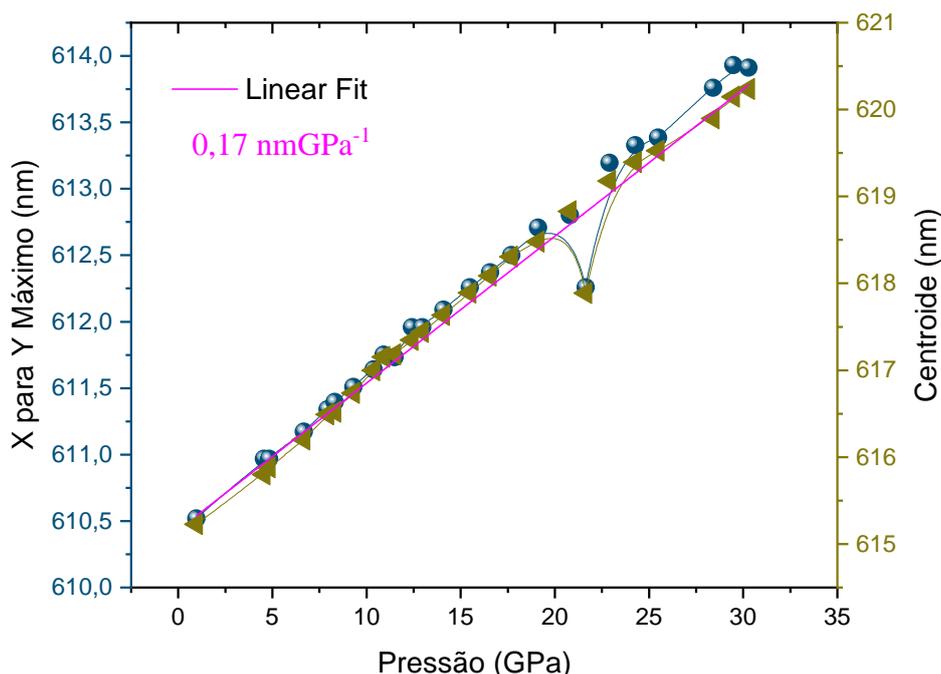


Figura 4.13: Evolução do centroide e da posição do pico da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função da pressão.

aumento de pressão indicam aumento na covalência das ligações do európio trivalente com o ligante [6].

Novamente, há uma descontinuidade marcante em 21 GPa, onde a sílica passa por uma transição de fase do quartzo e desaparece para pressões levemente maiores [31], e na qual $v - SiO_2$ passa por uma mudança polimorfa do tipo coesita. Essa transição reflete uma mudança na densidade da amostra que também parece afetar a covalência das ligações Eu^{3+} -ligante [77].

A figura 4.14 (a) mostra o espectro de luminescência do vidro estudado antes (vidro não densificado) e depois (vidro densificado) da descompressão, na qual pode-se avaliar as alterações de ordem permanentes.

As mudanças devido ao estresse mecânico aplicado durante o tratamento de pressão não foram substancialmente evidentes como é possível ver a partir do espectro da amostra antes e depois do tratamento de pressão. Entretanto, há um pequeno *blueshift* (conforme deslocamento observado na figura 4.14 (b) e a forma dos sítios parece ter mudado um pouco nas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

A Figura 4.15 mostra a razão assimétrica calculado a partir da razão entre as áreas das bandas relativas as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ do espectro de emissão em função da pressão. A razão assimétrica R dá uma medida da distorção nos sítios de Eu^{3+} . O fator R é menos que um em ambientes simétricos e maior que um em ambientes não centro

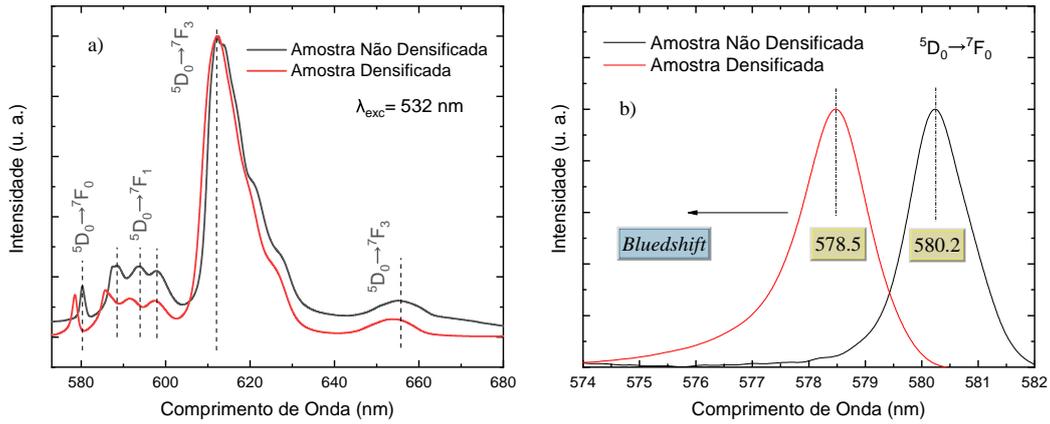


Figura 4.14: (a): Espectros da amostra SCS:NdYb densificada e não densificada. (b): *Blueshift* da amostra densificada em relação a amostra não densificada da banda da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

simétricos [6].

Ao aumentar a pressão, ocorre uma evolução da razão assimétrica com comportamento polinomial. Inicialmente, observa-se uma redução da razão assimétrica para pressões até 9-10 GPa, mantendo-se em torno de $R = 5$ até atingir 20 GPa. A partir desse ponto, verifica-se um crescimento significativo da razão assimétrica. Após 21,64 GPa o aumento do valor de R é bem mais rápida. Isso pode indicar uma transição bem marcada de fase amorfa que passa a ter um ambiente muito mais assimétrico. Um fator de assimetria maior que 1 indica um ambiente altamente assimétrico [8].

À medida que a pressão é aplicada, o ambiente dos íons Eu^{3+} se aproxima do sitio de simetria de inversão, mas ainda permanece localizado em sítios sem simetria central [3]. A pressão de 0,97 GPa a razão de assimetria aumenta bastante em relação a pressão ambiente, porém, com o aumento de pressão, após o limite elástico, a assimetria varia pouco até alcançar os 21,64 GPa de pressão, na qual a curva torna a subir rapidamente, isso indica que após esta pressão o material realmente se torna muito mais desorganizado e assimétrico. Dentro do contexto de densificação permanente, é possível notar uma mudança significativa na razão de assimetria da pressão ambiente antes e depois da densificação por pressão. Antes do processo, essa razão é de 5,5, porém, após a conclusão do ciclo de pressão, ela se aumenta para 8,9. Esse resultado indica um forte aumento na assimetria em torno dos íons de Eu^{3+} de forma permanente.

A diminuição da razão de assimetria pode indicar uma diminuição na covalência das ligações Eu-O ou uma diminuição na distância média da ligação Eu-O com a pressão [50]. Babu e colaboradores observaram o mesmo efeito para o vidro $58,5P_2O_5 - 9Al_2O_3 - 14,5BaO - 17K_2O - 1Eu_2O_3$ comprimido até 38,3 GPa [50]. Já Bassavapoonima e colaboradores encontraram uma razão de assimetria maior para o vidro $P_2O_5 - K_2O - BaO -$

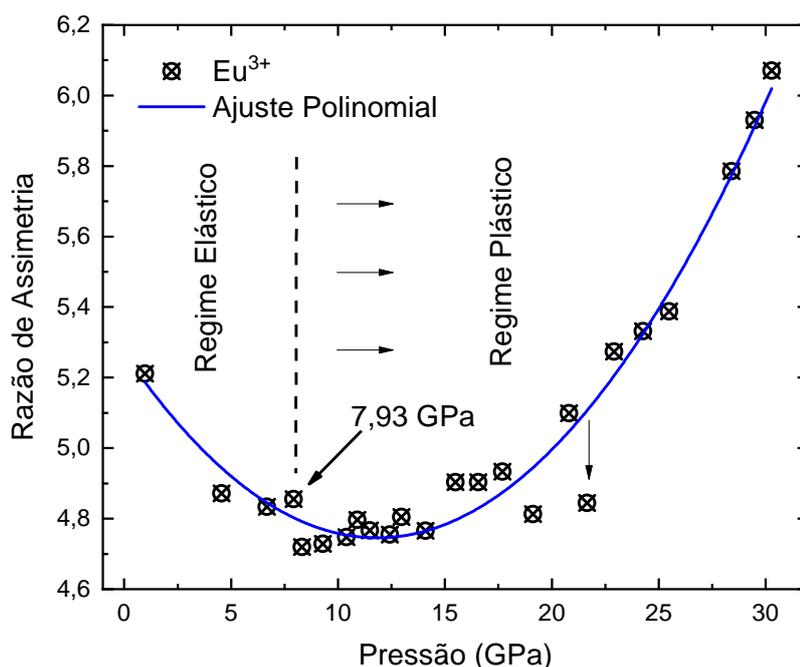


Figura 4.15: Razão de assimetria em função da pressão.

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{KF}$ dopado com Eu^{3+} densificado comprimido até 44,8 GPa [6]. Resultados anteriores a partir de espectroscopia Raman mostraram que o limite de pressão entre o domínio plástico e elástico é próximo de 7 GPa para vidros SL [3]. Tendo em vista que a curva do gráfico começa a subir em torno desta pressão, os resultados da figura 4.15 sugerem que R nortear a continuidade do regime de pressão para este vidro. A razão assimétrica também pode apresentar uma seletividade de regiões elástica e plástica [3].

4.3 Análise dos Espectros de Emissão da Matriz SCS Dopada com $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Esta sessão se concentra em um estudo espectroscópico da emissão de uma amostra de vidro SCS co-dopado com Nd^{3+} e Yb^{3+} , daqui por seguinte denominada SCS:NdYb. Os mecanismos de transferência de energia entre os íons trivalentes Nd^{3+} e Yb^{3+} foram discutidos com base em seus níveis de energia. A linha de excitação utilizada foi 785 nm.

A figura 4.16 ilustra o espectro da amostra SCS:NdYb a temperatura e pressão ambientes. A banda localizada em 880 nm se deve a transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ do Nd^{3+} [43].

A banda em 975 nm se deve a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Nd^{3+} [11], [12]. Há ainda bandas bem menos intensas localizadas em 807 nm e 1054 nm. A primeira está associada a transições ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ do Nd^{3+} , já a segunda pode ser tanto devido a ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} , quanto de uma degenerescência da transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} – ou uma sobreposição de ambas [11].

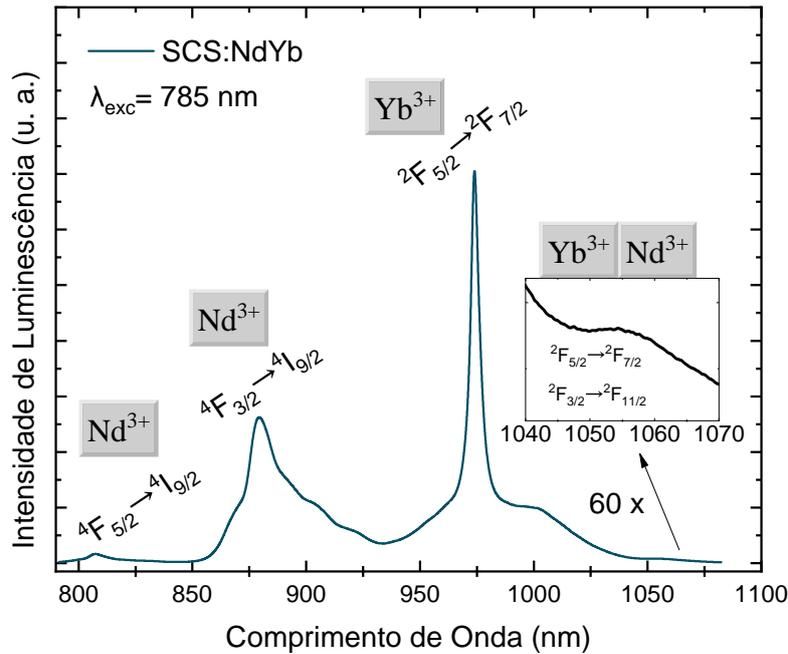


Figura 4.16: Espectro de emissão da amostra SCS:NdYb a pressão ambiente.

A figura 4.17 ilustra a evolução de espectros de emissão em função do aumento da pressão. A pressão é uma importante variável termodinâmica que desempenha um papel crítico nas características físico-químicas dos materiais. A aplicação de pressão pode levar a mudanças significativas nos materiais, como transições de fase, formação de defeitos, modificações no comprimento de ligação e simetria estrutural local, e pode até mesmo resultar na formação de novos compostos. Portanto, em estudos científicos realizados em condições extremas de alta pressão, é essencial desenvolver sensores ópticos não invasivos de pressão com alta sensibilidade, rápida resposta e intensidade de sinal elevada para monitorar e compreender as mudanças termodinâmicas em tais condições [81].

Pode-se observar um deslocamento para regiões de menor energia (*redshift*) com o aumento da pressão, principalmente para a banda de Nd^{3+} . Essa mudança pode estar associada a uma mudança no campo ligante [11]. Observando o gráfico, é possível notar que, de forma geral, as bandas referentes ao íon neodímio (Nd^{3+}) apresentam um aumento na intensidade em um primeiro estágio de pressão, seguido de uma redução progressiva com o aumento da pressão, em relação ao pico normalizado do íon itérbio (Yb^{3+}).

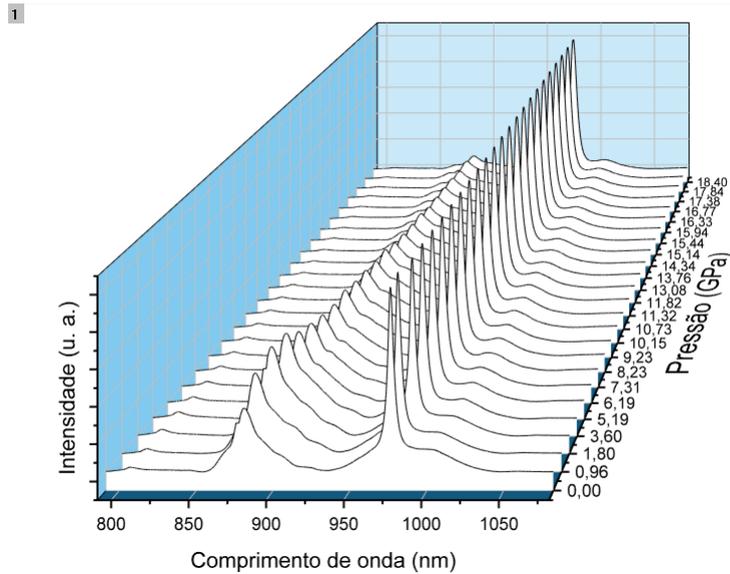


Figura 4.17: Evolução dos espectros de emissão sob compressão da amostra SCS:NdYb.

Com o intuito de obter uma representação visual menos poluída, a figura 4.18 apresenta uma seleção de espectros com incrementos aproximados de 5 GPa. Essa abordagem permite uma análise mais clara e concisa possibilitando um detalhamento da forma da curva como um todo em função da pressão.

Um aspecto que merece ser destacado reside no fato de que, além de exibir um comportamento de redução de intensidade concomitante às demais bandas associadas ao íon Nd^{3+} , a banda em 1054 nm apresenta um desvanecimento significativo sob condições de alta pressão. Esse fenômeno pode ser observado com mais precisão ao realizar um zoom nessa banda, o qual revela sua virtual ausência em 18,40 GPa.

Transições do nível fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ dos íons de Nd^{3+} e as transições $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ dos íons de Yb^{3+} também foram observadas por Borrero-González e colaboradores em vidros LSCAS livre de OH^- . Os autores confirmaram o processo de corte quântico pelo processo DC. Os resultados mostraram que um fóton no NIR é emitido pelos íons Yb^{3+} através de um processo de transferência de energia de uma etapa e um fóton na região do VIS é absorvido pelos íons de Nd^{3+} . Porém, mediante excitação de um fóton UV absorvido pelo Nd^{3+} , dois fótons no NIR são emitidos pelo Yb^{3+} através de um processo de transferência de energia de duas etapas [43].

A figura 4.19 em questão representa os valores de energia associados à diferença entre o estado fundamental e o estado excitado nas transições $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do íon Yb^{3+} e $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ do íon Nd^{3+} .

À medida que a pressão aumenta, a diferença de energia entre os níveis do Nd^{3+} diminui de 11260 para 11240 cm^{-1} , enquanto a diferença de energia entre os níveis do Yb^{3+} aumenta de 10200 para 10220 cm^{-1} . Esse fenômeno resulta na aproximação dos estados excitados do Nd^{3+} e do Yb^{3+} , favorecendo a transferência de energia entre eles.

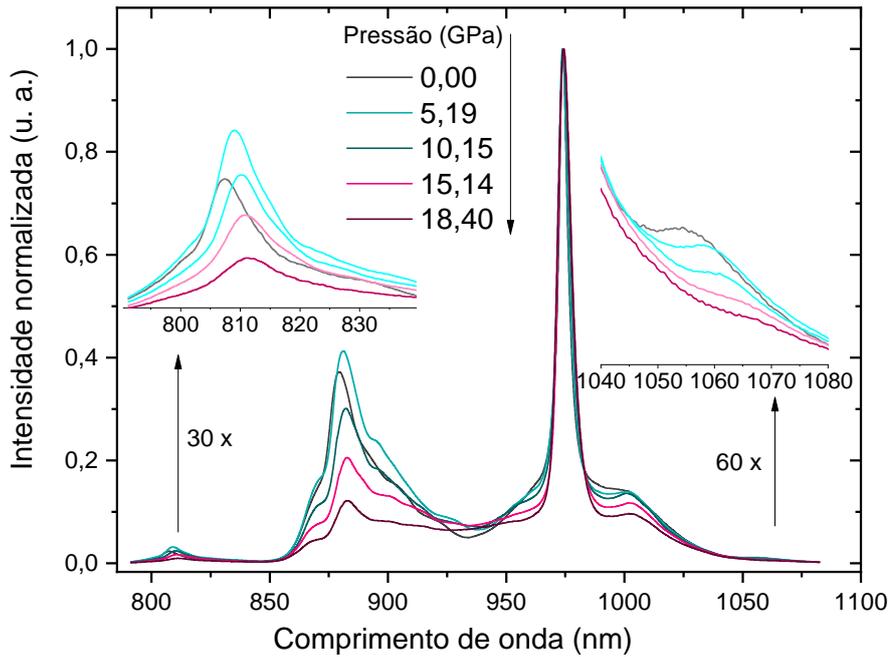


Figura 4.18: Seleção de espectros com incrementos aproximados de 5 GPa.

O estado excitado ${}^4F_{3/2}$ absorve fótons da fonte externa. Tais fótons podem decair para o estado fundamental do Nd^{3+} ou ser transferidos para o nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} , ambos processos competindo entre si. Tal competição é responsável pela emissão dos íons.

O aumento da pressão favorece a transferência de energia, pois a diferença de energia entre os estados excitados do íon doador e aceitador diminui 40 cm^{-1} . Esse aumento na transferência de energia aumenta a eficiência da emissão do Yb^{3+} . Para melhor visualizar esse processo, o esquema apresentado na figura 4.20 ilustra o diagrama dos níveis, destacando a região onde ocorre a transferência de energia. De forma clara, é possível observar a redução da diferença entre os níveis excitados de energia do neodímio e itérbio causados pela compressão do vidro e, conseqüentemente, da rede vítrea.

O estado excitado ${}^4F_{3/2}$ absorve fótons da fonte externa. Tais fótons podem decair para o estado fundamental do Nd^{3+} ou ser transferidos para o nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} , ambos processos competindo entre si. Tal competição é responsável pela emissão dos íons. O aumento da pressão favorece a transferência de energia, pois a diferença de energia entre os estados excitados do íon doador e aceitador diminui 40 cm^{-1} . Esse aumento na transferência de energia aumenta a eficiência da emissão do Yb^{3+} .

A figura 4.21 mostra a razão entre os máximos das bandas em 975 e 880 nm em função da pressão.

A figura 4.22 (a) apresenta os espectros de emissão antes (pristine) e depois do ciclo de compressão, ou seja, do material em seu estado original e após ser densificado. Embora

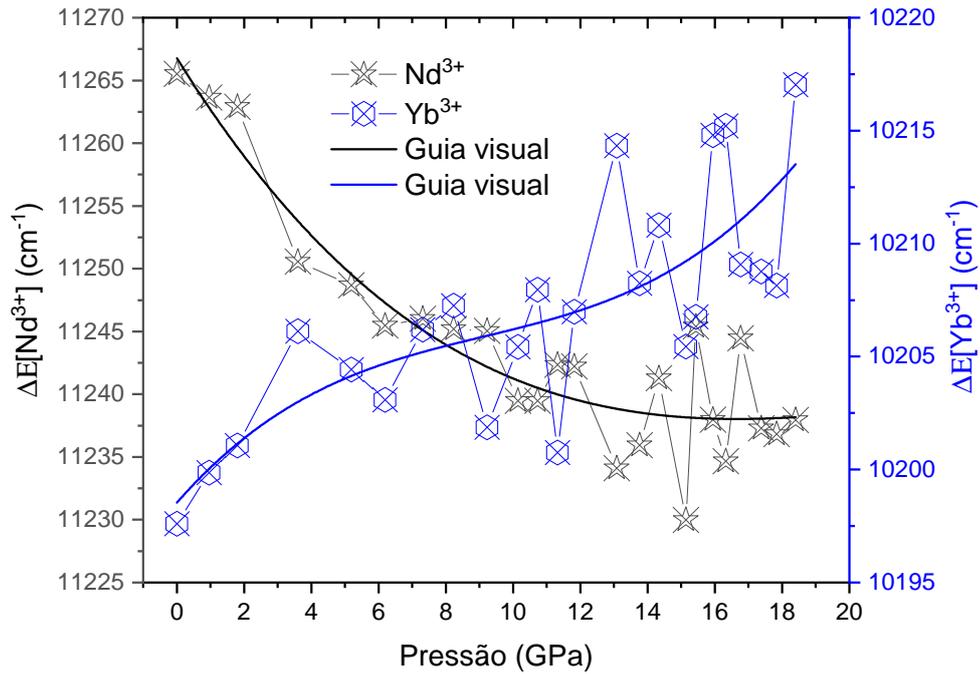


Figura 4.19: Valores da diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado nas transições ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do íon itérbio (Yb^{3+}) e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ do íon neodímio trivalente (Nd^{3+}) em função da pressão.

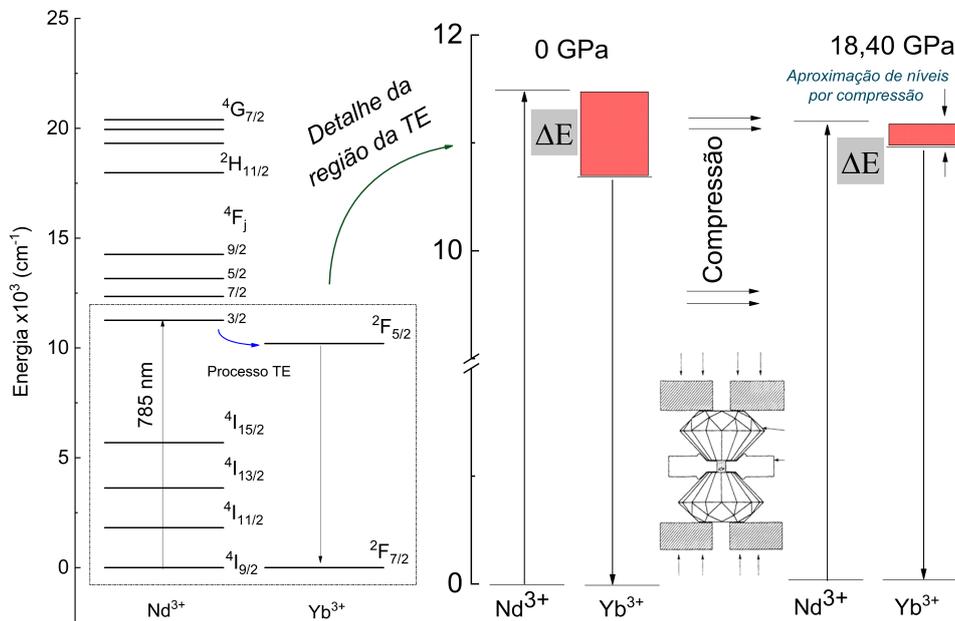


Figura 4.20: Redução entre os níveis de estados excitados dos íons.

as variações pareçam sutis, alguns pontos merecem destaque. A banda em 1054 nm foi ampliada para evidenciar sua quase completa redução após o material retornar à pressão

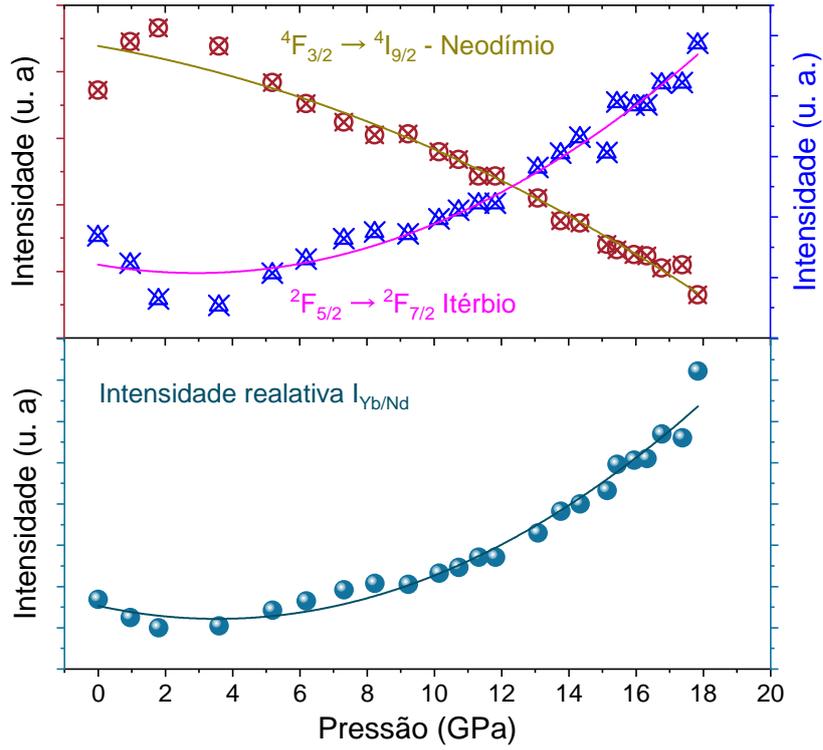


Figura 4.21: Razão entre os máximos das bandas em 975 e 880 nm em função da pressão ambiente.

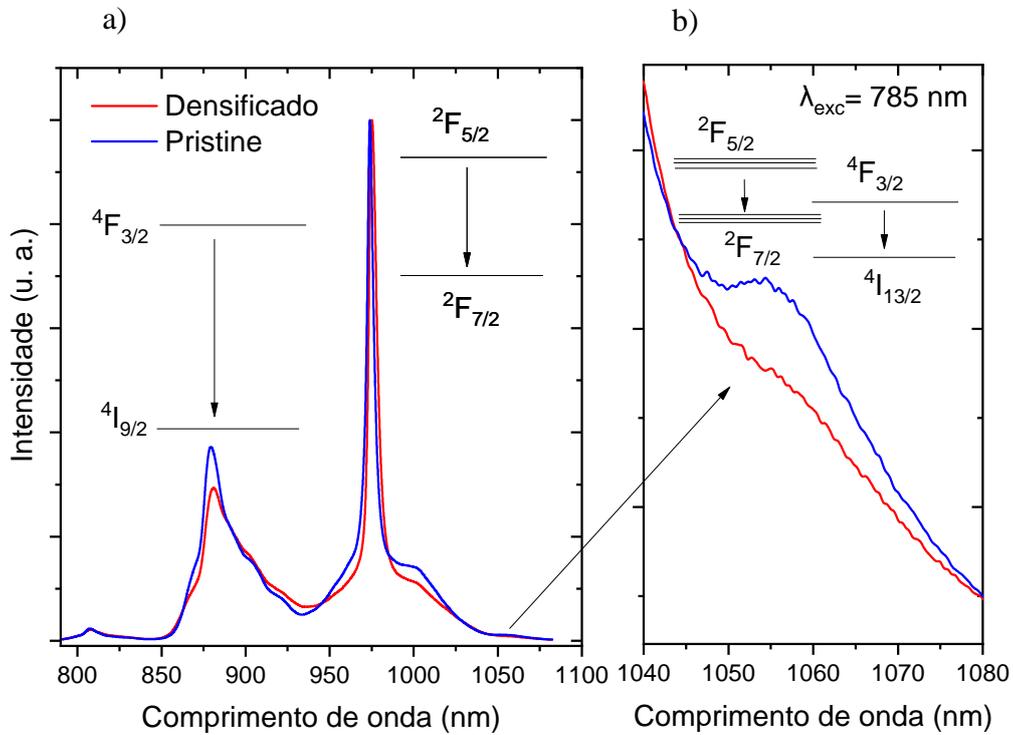


Figura 4.22: Espectros de emissão antes e depois do ciclo de compressão.

Os ombros em 950 e 1000 nm na base de emissão principal em 975 nm são atribuídos às componentes Stark dos níveis do íon Yb^{3+} , separados geralmente por $100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, ou seja, muito próximos, em relação a própria separação dos níveis relacionados, ${}^2\text{F}_{5/2}$ e ${}^2\text{F}_{7/2}$. Essa proximidade faz com que a preferência de alguns íons em ocupar um determinado nível *Stark* seja concorrida. Com a aplicação de pressão, ocorre uma modificação nessa competição e, no caso específico mostrado no gráfico da Figura 4.22 (b), a degenerescência do nível que gera a emissão faz com que as bandas 950 e 1000 nm diminuam, resultando em uma menor emissão nessa região para a amostra densificada quando comparada com a amostra íntegra (pristine). Isso é muito interessante no sentido que esses íons podem estar ocupando agora (no material densifica), o nível *Stark* principal e de maior interesse, em 975 nm.

A banda em 1054 nm, associada à transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ do neodímio, sofre uma considerável redução após a descompressão, sugerindo que a densificação do vidro inibe essa emissão. Esse fenômeno pode ser explicado pelo deslocamento permanente dos níveis de energia nessa transição, prejudicando a emissão radiativa e favorecendo outras emissões ou até mesmo a transferência de energia para outros processos. Ideia semelhante pode ser considerada se essa banda também for associada ao Yb^{3+} , em sua degenerescência. Ou seja, a pressão induz um movimento dos níveis *Stark*, favorecendo uma transição específica.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Eu vou me tornar o rei dos piratas.

One Piece - Eichiro Oda

A partir das pesquisas conduzidas, foi possível aprofundar nosso entendimento sobre a importância da investigação estrutural de matrizes vítreas amorfas à base de sílica, enriquecidas com óxidos modificadores e fluoreto de cálcio. Essa exploração se revelou como um pilar essencial para a compreensão das propriedades estruturais dos vidros MO_2 no geral e, principalmente, a base de sílica. O estudo e o desenvolvimento das matrizes vítreas de Silicato de Cálcio e Sódio (SCS) com 7,5 mol% de CaF_2 foram evidenciados neste trabalho. As mostras de vidros SCS, dopada com Eu^{3+} e co-dopada com Nd^{3+} e Yb^{3+} foram sintetizadas pelo método de *melting-quenching*. O efeito da aplicação de altas pressões (da ordem de dezenas de GPa) no sistema foi investigado até 30,28 GPa. Para a amostra SCS:NdYb a aplicação de pressão alcançou um máximo de 18,40 GPa. Não há na literatura, estudos sobre esta matriz vítrea com esta composição sob aplicações de pressões dessa magnitude, ainda mais quando dopadas e co-dopadas como nesse trabalho.

Avaliamos a distribuição dos ângulos Si-O-Si e a variação de unidades Q^n através da relação da banda na região de altas frequências do espectro Raman. Observamos o efeito principal da pressão em vidros silicatos, que é o deslocamento para regiões de frequência mais alta do espectro e associamos este comportamento a mudanças estruturais do vidro. Associamos a perda de intensidade das bandas em alta e média frequência a partir de 10 GPa a desestruturação dos tetraedros de SiO_4 e ao surgimento de poliedros altamente coordenados que se conectam através de cantos e arestas e temos também o surgimento de espécies $^{\text{II}}\text{O}$ e $^{\text{III}}\text{O}$. Também associamos os pequenos deslocamentos para regiões de

alta frequência dessa banda como evidencia de uma forte rigidez de pequenos anéis dessa estrutura vítrea. A população teórica de oxigênios não ligados por tetraedro foi estimada em 1,84 mostrando que este é um vidro com um alto grau de despolimerização.

As descontinuidades próximas a 5 GPa foram associadas a anomalia da sílica, e a descontinuidade em torno de 6,66 GPa foi associada a transição de fase amorfa-amorfa para o segundo mecanismo de pressão associado ao regime plástico da amostra. A inserção dos modificadores de rede induziu um fechamento dos ângulos intertetraédricos desta amostra que correspondeu a $128,50^\circ$. A variação do ângulo intertetraédrico com o aumento da pressão foi linear. Foram observadas descontinuidades em 15 GPa, onde há a formação de um polimorfo metaestável da sílica cristalina, e 21 GPa, onde ocorre a formação da fase metaestável quartzo-II no α -quartzo. Os dados apresentados indicam uma transição de fase amorfa-amorfa nas pressões mencionadas, essas transições de fase são caracterizadas pelo surgimento de poliedros altamente coordenados e de maior conectividade que surgem através de aglomerados percolantes.

O espectro do vidro recuperado, após submetido a máxima pressão e voltar a ambiente, mostrou mudanças indicando que houve densificação estrutural permanente e que o vidro não foi totalmente relaxado para o seu estado inicial. O espectro global da amostra recuperada foi deslocado para menores frequências, indicando que poliedros altamente coordenados permaneceram na amostra densificada. O aumento da intensidade das bandas em 813 e 860 cm^{-1} se deve a possível formação de ligações Si-F.

Houve um aumento do ângulo intertetraédrico calculado para a amostra densificada, que passou a ser $129,22^\circ$, comportamento associado a diminuição do espaço livre, o que pode ser causado pela permanência de poliedros altamente coordenados após a descompressão e ao afastamento das ligações Si-O ao retornarem à forma tetraédrica. Isso também pode indicar um aumento na quantidade de oxigênios não ligados, o que pode estar associado as mudanças notáveis nas bandas de alta frequência.

O alargamento da banda de baixa frequência está associado ao surgimento de unidades Q^4 e o que está de acordo com a conectividade maior da rede promovida por poliedros altamente coordenados e ângulos intertetraédricos mais amplos. O deslocamento para maiores energias também está relacionado a redução do comprimento das ligações Si-O devido a compactação da estrutura. Já o deslocamento da banda de alta frequência pode indicar uma diminuição de unidades Q^n . No entanto é difícil fazer associações definitivas em relação a banda de alta frequência devido às limitações experimentais, como dificuldades de obter uma boa relação sinal-ruído Raman ou sobreposição do sinal Raman pela luminescência do Eu^{3+} . O fato é que a densificação irreversível foi alcançada e confirmada. O espectro Raman da amostra recuperada mostra que uma nova fase amorfa foi estabelecida. Esta nova fase é estável em condições ambiente e, portanto, deve apresentar propriedades elásticas mecânicas, óticas, elétricas ou biológicas diferentes.

Quanto aos resultados obtidos a partir da espectroscopia de luminescência do Eu^{3+}

para, observou-se que o espectro apresenta bandas em 580, 589, 612 e 655 nm que correspondem as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$, com $j = 0, 1, 2$ e 3 , respectivamente. a banda relacionada a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ mostrou ser altamente simétrica, o que indica a presença de um único sítio muito bem definido. a razão assimétrica calculada para este material foi de 5,49. Como este valor é maior que 1, isso indica o ambiente em torno dos íons de Eu^{3+} é altamente assimétrico.

Com a compressão, o espectro da amostra sofreu deslocamentos para menores energias como resultado da expansão dos orbitais f-f do Eu^{3+} . O deslocamento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ mostra que há um aumento na covalência das ligações Eu-O com a compressão. A emissão em menores energias também é associada a diminuição de distâncias entre os íons Eu^{3+} e seus ligantes, assim como a redução de diferença de energia entre o estado fundamental e os multipletos excitados. O pico de menor energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ apresentou estreitamento com a compressão. As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ apresentaram alargamento. O pico da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ se desloca para maiores comprimentos de onda e desenvolve um ombro, esse comportamento foi associado a reorganização estrutural com uma segunda distribuição de sítio associados a separação de fase amorfa sob alta pressão devido a presença de poliamorfismo em consonância com os resultados obtidos a partir dos espectros Raman. A descontinuidade em 21,64 GPa também aparece nos dados obtidos por meio de espectroscopia de luminescência, associados aos resultados obtidos por Raman, infere-se que a descontinuidade está relacionada a presença de um polimorfo metaestável da sílica que desaparece para pressões elevadas. Durante esta fase prevalecem sítios de menor energia.

A partir da evolução da banda da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ sob compressão, pode-se inferir um estreitamento da distribuição de sítios do Eu^{3+} e o aparecimento de novos sítios. A banda associada a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ sofre deslocamentos para a região do vermelho e alargamentos graduais, comportamento associado a sobreposição de novos componentes *Stark*. A FWHM desta banda apresentou diminuição súbita em 21,64 GPa, reforçando a hipótese de que ocorre a formação de polimorfos vítreos nesta faixa de pressão. A evolução do pico em função da pressão mostrou comportamento linear crescente indicando alta resistência a mudanças causadas por pressão e também mostrou a descontinuidade em 21,64 GPa refletindo uma mudança de densidade da amostra que também parece afetar a covalência das ligações Eu^{3+} -ligante.

O espectro de emissão da amostra recuperada não mostrou mudanças substancialmente evidentes, porém, houve um pequeno deslocamento para a região do azul acompanhado de pequenas mudanças na forma das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, o que implica em uma mudança na forma dos sítios associados. A evolução da razão assimétrica com a compressão mostrou comportamento polinomial, mais uma vez evidenciando as transições de fase amorfa-amorfa que ocorrem no material. De forma geral, a evolução da razão assimétrica mostrou que com a compressão o material se torna mais desorganizado e

assimétrico. Para a amostra recuperada o valor da razão assimétrica calculado foi de 8,9 mostrando que a compressão aumentou muito a assimetria em torno dos íons de Eu^{3+} de forma permanente, o que pode implicar em um aumento da covalência das ligações Eu-O.

Para a amostra SCS:NdYb investigada por meio de espectroscopia de luminescência, observaram-se bandas em 975 nm, associada a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} e em 880, 807 e 1054 nm, associadas as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} , respectivamente. Com a compressão, o espectro de emissão da amostra sofre deslocamento para regiões de menor energia, associado a mudanças no campo ligante. As bandas associadas ao Nd^{3+} apresentaram aumento de intensidade num primeiro estágio de pressão, seguido de uma redução progressiva com o aumento da pressão, em relação ao pico normalizado do íon de Yb^{3+} . A banda em 1054 nm apresentou desvanecimento significativo em altas pressões sendo extinta em 18,4 GPa. Os valores de energia referentes à diferença entre o estado fundamental e o estado excitado nas transições ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ do Nd^{3+} mostraram que há redução na diferença de energia entre os níveis do Nd^{3+} e aumento de energia entre os níveis de Yb^{3+} , favorecendo a transferência de energia entre eles. O estado excitado ${}^4F_{3/2}$ absorve fótons da fonte externa que podem decair para o estado fundamental ou serem transferidos para o nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} que emite fótons de menor energia. O aumento de pressão favorece a transferência de energia entre ao diminuir em 40 cm^{-1} a diferença de energia entre os estados excitados do íon doador e aceitador aumentando a eficiência de emissão do Yb^{3+} .

A amostra densificada de SCS:NdYb apresentou diferenças sutis no espectro de emissão. A banda em 1054 nm foi reduzida, mostrando que a densificação do vidro inibe essa emissão graças ao deslocamento permanente dos níveis de energia nessa transição, prejudicando a emissão radiativa e favorecendo outras emissões ou até mesmo a transferência de energia para outros processos. Os ombros em 950 e 1000 nm sofreram redução na amostra recuperada indicando que na amostra densificada os íons podem estar copando o nível *Stark* principal em 975 nm.

Em suma, essas análises detalhadas de espectroscopia Raman e Luminescência revelaram as complexas mudanças estruturais e espectrais induzidas pela aplicação de pressão em matrizes vítreas do tipo silicato de cálcio e sódio, demonstrando a influência da densificação na estrutura e nas propriedades luminescentes dos materiais considerados.

APÊNDICE A

DESENVOLVIMENTO TEÓRICO ACERCA DA ESPECTROSCOPIA RAMAN

To the fools who listen.

And the dreams that never be so easy
to make.

Anônimo

O sinal Raman está relacionado a variação do momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente. A onda eletromagnética incidente induz um momento de dipolo oscilante colocando o sistema em um estado de energia virtual. O sinal Raman está relacionado a variação do momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente. A onda eletromagnética incidente induz um momento de dipolo oscilante colocando o sistema em um estado de energia virtual.

A intensidade de um campo elétrico (E) de uma onda eletromagnética varia em função do tempo (t) de acordo com a equação A.1:

$$|E| = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (\text{A.1})$$

Onde E_0 é a amplitude da vibração, ν_0 a frequência do laser. Esse campo elétrico induz na molécula um momento de dipolo oscilante P , de frequência igual à do campo

elétrico externo:

$$P = \alpha \times E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

$$|P| = \alpha |E| = \alpha c \quad (\text{A.2})$$

Sendo α uma constante de proporcionalidade conhecida como polarizabilidade, que pode ser entendida como uma medida da facilidade da deformação da nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico. Se uma molécula estiver vibrando com uma frequência ν_m , a polarização resulta em uma variação da distância entre os núcleos (q), [60], pode ser escrita como na equação A.3:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t) \quad (\text{A.3})$$

Onde q_0 é a amplitude máxima da vibração. Para pequenas amplitudes, α é uma função linear de q , e pode ser expandida em uma série de Taylor como na equação A.4:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (\text{A.4})$$

E neste caso, α_0 é a polarizabilidade da posição de equilíbrio. Fazendo uma substituição, obtém-se a equação A.5 que corresponde ao momento de dipolo induzido,

$$|P| = \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q \right] E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

$$|P| = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

$$|P| = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cdot \cos 2\pi\nu_m t$$

$$|P| = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_m)t] \cdot \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_m)t] \} \quad (\text{A.5})$$

O primeiro termo da equação acima representa um dipolo que irradia luz com uma

frequência ν_0 , representando o espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao estado de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação em sua frequência. O segundo termo corresponde ao efeito Raman, o termo com frequência $\nu_0 + \nu_m$ é referente ao espalhamento anti-Stokes, onde o fóton encontra a molécula em um estado já excitado e após a interação a molécula decai para o estado fundamental, a diferença de energia é cedida ao fóton que é espalhado com energia $h\nu_0 + e_\nu$. O termo com frequência $\nu_0 - \nu_m$ se refere ao espalhamento Stokes, no qual, a molécula no estado fundamental sofre colisão com o fóton de energia $h\nu_0$, é promovida a um estado virtual intermediária, decaindo logo se seguida para um estado vibracional excitado de energia e_ν , e o fóton espalhado tem energia $h\nu_0 - e_\nu$, menor que a energia do fóton inicial [59].

Se $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0$ é zero, o modo vibracional não é ativo no Raman, pois não há polarizabilidade, para três dimensões α é na verdade um tensor, ou uma matriz quadrada de ordem três, quando esta matriz é simétrica, o espalhamento Raman é normal. Uma banda Raman é ativa se uma das componentes que geram a simetria da matriz mudar.

Escrevendo o campo elétrico da luz incidente, usando ondas planas, em termo de exponenciais, pode ser escrito como:

$$\mathbf{E} = \mathbf{e}_i E_i e^{i\omega_i t} \quad (\text{A.6})$$

Onde ω_i é a frequência da luz incidente e e_i é a direção de polarização.

Escrevendo α como um tensor χ , definido pela matriz 3×3 :

$$\chi = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{A.7})$$

O momento de dipolo elétrico \mathbf{P} induzido pelo campo elétrico no processo Raman agora pode ser escrito como:

$$\mathbf{P} = \chi \mathbf{E} = \chi \mathbf{e}_i E_i e^{i\omega_i t} \quad (\text{A.8})$$

A potencia irradiada é:

$$\frac{d\omega_{irr}}{d\Omega} = \frac{\omega^4}{(4\pi)^2 \epsilon_0 c^3} |\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{P}|^2 \quad (\text{A.9})$$

Onde e_s é a direção do fóton espalhado.

O espalhamento inelástico no processo Raman é resultado de uma polarização elétrica na presença de uma excitação fundamental que modula os níveis de energia e as funções de onda do meio.

A distância entre os núcleos em três dimensões Q_k , pode ser escrita como:

$$Q_k = Q_{k_0}(e^{i\omega_k t} + e^{-i\omega_k t}) \quad (\text{A.10})$$

Expandindo χ em uma série de Taylor, onde este é uma função de Q_k tem-se:

$$\chi = (\chi)_0 + \frac{\partial \chi}{\partial Q_k} Q_k + \frac{\partial^2 \chi}{\partial Q_k \partial Q_j} Q_k Q_j + \dots \quad (\text{A.11})$$

Utilizando apenas até o termo de primeira ordem, tem-se:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= (\chi)_0 \mathbf{e}_i E_i e^{i\omega_i t} + \frac{\partial \chi}{\partial Q_k} [Q_{k_0}(e^{i\omega_k t} + e^{-i\omega_k t})] \mathbf{e}_i E_i e^{i\omega_i t} \\ \mathbf{P} &= (\chi)_0 \mathbf{e}_i E_i e^{i\omega_i t} + \frac{\partial \chi}{\partial Q_k} \mathbf{e}_i Q_{k_0} E_i e^{i(\omega_i - \omega_k)t} + \frac{\partial \chi}{\partial Q_k} \mathbf{e}_i Q_{k_0} E_i e^{i(\omega_i + \omega_k)t} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

A equação A.12 mostra que a modulação do tensor de suscetibilidade introduz duas novas frequências de oscilação no momento dipolar elétrico \mathbf{P} . Assim, o dipolo pode irradiar com a frequência da radiação incidente ω_i (espalhamento Rayleigh), e pode oscilar com as frequências $\omega_i + \omega_k$ (anti-stokes) e $\omega_i - \omega_k$ (Stokes) que tem energia diferente da radiação incidente [59].

Substituindo a parte Stokes do momento de dipolo elétrico na equação da energia irradiada, tem-se:

$$\frac{d\omega_{irr}^{Stokes}}{d\Omega} = \frac{\omega^4}{(4\pi)^2 \epsilon_0 c^3} \left| \mathbf{e}_s \cdot \frac{\partial \chi}{\partial Q_k} \mathbf{e}_i Q_{k_0} E_i e^{i(\omega_i - \omega_k)t} \right|^2 \quad (\text{A.13})$$

Dividindo a potencia irradiada pela energia incidente por unidade de área e tempo $\omega = \epsilon_0 c E_i^2$, tem-se:

$$\frac{d\sigma^{Stokes}}{d\Omega} = \frac{\omega^4 Q_{k_0}^2}{(4\pi \epsilon_0)^2 c^4} \left| \mathbf{e}_s \cdot \frac{\partial \chi}{\partial Q_k} \cdot \mathbf{e}_i \right|^2 \quad (\text{A.14})$$

Definindo o tensor Raman \mathbf{R} como:

$$\mathbf{R} = \frac{\partial \chi}{\partial Q_k} \quad (\text{A.15})$$

Tem-se:

$$\frac{d\sigma^{Stokes}}{d\Omega} = \frac{\omega^4 Q_{K_0}^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} |\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_i|^2 \quad (\text{A.16})$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*. Royal society of chemistry, 2020.
- [2] O. L. Alvez, L. F. Gimenez, and I. O. Mazali, “Vidros,” *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, vol. Edição Especial, p. 12, 2001.
- [3] R. Muniz, M. Baesso, F. Sato, A. Bento, J. Rohling, and A. Medina, “High pressure effect on the short-and intermediate-range structure of depolymerized soda lime silicate glass: Insights from micro-raman spectroscopy,” *Vibrational Spectroscopy*, vol. 110, p. 103113, 2020.
- [4] S. Kapoor, R. E. Youngman, L. Ma, N. Lönnroth, S. J. Rzoska, M. Bockowski, L. R. Jensen, M. Bauchy, and M. M. Smedskjaer, “Permanent densification of calcium aluminophosphate glasses,” *Frontiers in Materials*, vol. 6, p. 63, 2019.
- [5] N. Ollier, G. Panczer, B. Champagnon, G. Boulon, and P. Jollivet, “Europium as a luminescent probe of an aluminoborosilicate nuclear glass and its weathering gels,” *Journal of luminescence*, vol. 94, pp. 197–201, 2001.
- [6] C. Basavapoornima, L. Jyothi, V. Venkatramu, P. Babu, C. Jayasankar, T. Tröster, W. Sievers, and G. Wortmann, “Effect of high pressure on photoluminescence properties of $eu^{3+}:k-ba-al-fluorophosphate$ glasses,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 509, no. 4, pp. 1172–1177, 2011.
- [7] A. M. Farias, M. Sandrini, J. R. M. Viana, M. L. Baesso, A. C. Bento, J. H. Rohling, Y. Guyot, D. De Ligny, L. A. O. Nunes, F. G. Gandra, *et al.*, “Emission tunability and local environment in europium-doped oh-free calcium aluminosilicate glasses for artificial lighting applications,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 156, pp. 214–219, 2015.

- [8] V. S. Zanuto, O. Capeloto, R. Muniz, M. Sandrini, J. Rohling, M. Baesso, and L. A. d. O. Nunes, “Two ratiometric thermometry methods based on the interplay between eu²⁺ and eu³⁺ and single eu³⁺ emissions on oh-free low-silica calcium aluminosilicate glass,” *Materials Research Bulletin*, vol. 135, p. 111115, 2021.
- [9] D. De Sousa, L. A. d. O. Nunes, J. Rohling, and M. L. Baesso, “Laser emission at 1077 nm in nd³⁺-doped calcium aluminosilicate glass,” *Applied Physics B*, vol. 77, pp. 59–63, 2003.
- [10] R. Muniz, D. De Ligny, C. Martinet, M. Sandrini, A. Medina, J. Rohling, M. Baesso, S. Lima, L. Andrade, and Y. Guyot, “In situ structural analysis of calcium aluminosilicate glasses under high pressure,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 28, no. 31, p. 315402, 2016.
- [11] R. Muniz, V. Zanuto, M. Gibin, J. Gunha, A. Novatski, J. Rohling, A. Medina, and M. Baesso, “Down-and up-conversion processes in nd³⁺/yb³⁺ co-doped sodium calcium silicate glasses with concomitant yb²⁺ assessment,” *Journal of Rare Earths*, vol. 41, no. 3, pp. 342–348, 2023.
- [12] Y. Tai, X. Li, and B. Pan, “Efficient near-infrared down conversion in nd³⁺-yb³⁺ co-doped transparent nanostructured glass ceramics for photovoltaic application,” *Journal of Luminescence*, vol. 195, pp. 102–108, 2018.
- [13] R. Muniz, A. Steimacher, F. Pedrochi, V. Zanuto, L. Azevedo, J. Rohling, M. Baesso, and A. Medina, “Eu²⁺-nd³⁺ co-doped glasses for solar spectrum modification via nuv/visible to nir downconversion,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 888, p. 161484, 2021.
- [14] R. Muniz, V. Soares, G. Montagnini, A. Medina, and M. Baesso, “Thermal, optical and structural properties of relatively depolymerized sodium calcium silicate glass and glass-ceramic containing caf₂,” *Ceramics International*, vol. 47, no. 17, pp. 24966–24972, 2021.
- [15] I. R. M. Matos, *High pressure effect on sctructural and spectroscopic porperties of alkali silicate glasses doped with rare earth ions (Nd³⁺, Sm³⁺, Pr³⁺)*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.
- [16] W. H. Zachariasen, “The atomic arrangement in glass,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, 1932.
- [17] P. K. Gupta, “Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 195, no. 1-2, pp. 158–164, 1996.

- [18] E. D. Zanotto and J. C. Mauro, “The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 471, pp. 490–495, 2017.
- [19] J. W. Drewitt, L. Hennet, and D. R. Neuville, “From short to medium range order in glasses and melts by diffraction and raman spectroscopy,” *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 87, no. 1, pp. 55–103, 2022.
- [20] R. F. Muniz, *Análise do ambiente químico local em rede amorfa cristalina: o efeito de solicitações mecânicas e térmicas*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016.
- [21] L. d. S. Gomes, A. C. R. Furtado, and M. C. de Souza, “Silica and its peculiarities,” *Revista Virtual de Química*, vol. 10, no. 4, pp. 1018–1038, 2018.
- [22] P. Sen and M. Thorpe, “Phonons in a x 2 glasses: from molecular to band-like modes,” *Physical Review B*, vol. 15, no. 8, p. 4030, 1977.
- [23] D. Weaire and R. Alben, “Phonon spectra of tetrahedrally bonded solids,” *Physical Review Letters*, vol. 29, no. 22, p. 1505, 1972.
- [24] P. McMillan, “A raman spectroscopic study of glasses in the system cao–mgo–sio₂,” *American Mineralogist*, vol. 69, no. 7-8, pp. 645–659, 1984.
- [25] F. A. Seifert, B. O. Mysen, and D. Virgo, “Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems sio₂–na₂o, sio₂–ca₂o and sio₂–mg₂o,” *American Mineralogist*, vol. 67, no. 7-8, pp. 696–717, 1982.
- [26] D. J. Durben and G. H. Wolf, “Raman spectroscopic study of the pressure-induced coordination change in geo 2 glass,” *Physical Review B*, vol. 43, no. 3, p. 2355, 1991.
- [27] A. Hasmy, S. Ispas, and B. Hehlen, “Percolation transitions in compressed sio₂ glasses,” *Nature*, vol. 599, no. 7883, pp. 62–66, 2021.
- [28] B. Champagnon, C. Martinet, C. Coussa, and T. Deschamps, “Polyamorphism: Path to new high density glasses at ambient conditions,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 353, no. 44-46, pp. 4208–4211, 2007.
- [29] C. Weigel, M. Mebarki, S. Clément, R. Vacher, M. Foret, and B. Rufflé, “Pressure-induced densification of vitreous silica: Insight from elastic properties,” *Physical Review B*, vol. 100, no. 9, p. 094102, 2019.
- [30] J. Badro, J.-L. Barrat, and P. Gillet, “Numerical simulation of α -quartz under non-hydrostatic compression: memory glass and five-coordinated crystalline phases,” *Physical review letters*, vol. 76, no. 5, p. 772, 1996.

- [31] C. Otzen, H.-P. Liermann, and F. Langenhorst, “Evidence for a rosielite-structured high-pressure silica phase and its relation to lamellar amorphization in quartz,” *Nature Communications*, vol. 14, no. 1, p. 606, 2023.
- [32] R. Le Parc, V. Ranieri, J. Haines, M. Cambon, O. Cambon, C. Levelut, and S. Clément, “In situ high pressure and high temperature raman studies of $(1-x)\text{SiO}_2\text{xGeO}_2$ glasses,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 37, p. 375109, 2009.
- [33] X. Huang, S. Han, W. Huang, and X. Liu, “Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters,” *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 1, pp. 173–201, 2013.
- [34] P. Woźny, M. Runowski, and S. Lis, “Emission color tuning and phase transition determination based on high-pressure up-conversion luminescence in $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ nanoparticles,” *Journal of Luminescence*, vol. 209, pp. 321–327, 2019.
- [35] I. R. Montoya Matos, “High pressure effect on structural and spectroscopic properties of alkali silicate glasses doped with rare earth ions ($\text{Nd}^{3+},\text{Sm}^{3+},\text{Pr}^{3+}$),” 2017.
- [36] A. Monteil, C. Bernard, S. Chaussedent, M. Ferrari, N. Balu, and J. Obriot, “Pressure effect on the structure and the luminescence of rare-earth ions doped glasses: an investigation by molecular dynamics simulation,” *Journal of luminescence*, vol. 87, pp. 691–693, 2000.
- [37] A. Baran, S. Mahlik, M. Grinberg, and E. Zych, “High pressure and time-resolved luminescence spectra of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, no. 2, p. 025603, 2012.
- [38] I. Kostova, G. Patronov, and D. Tonchev, “Luminescent properties of rare earth doped $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses,” *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, vol. 53, no. 6, pp. 1087–1094, 2018.
- [39] R. Muniz, D. De Ligny, M. Sandrini, V. Zanuto, A. Medina, J. Rohling, N. Aranda, M. Baesso, and Y. Guyot, “Fluorescence line narrowing and judd-ofelt theory analyses of Eu^{3+} -doped low-silica calcium aluminosilicate glass and glass-ceramic,” *Journal of Luminescence*, vol. 201, pp. 123–128, 2018.
- [40] A. Ruivo, V. S. Muralha, H. Águas, A. P. de Matos, and C. A. Laia, “Time-resolved luminescence studies of Eu^{3+} in soda-lime silicate glasses,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 134, pp. 29–38, 2014.
- [41] A. Kaminska, A. Kozanecki, M. Ramirez, L. Bausa, G. Boulon, M. Bettinelli, M. Boćkowski, and A. Suchocki, “Spectroscopic study of radiative intra-configurational $4f \rightarrow$

- 4f transitions in yb³⁺-doped materials using high hydrostatic pressure,” *Journal of Luminescence*, vol. 169, pp. 507–515, 2016.
- [42] M. L. d. Souza, S. B. Moscardini, E. H. d. Faria, K. J. Ciuffi, L. A. Rocha, E. J. Nassar, J. V. Silva, M. F. Oliveira, and I. A. Maia, “Óxido de ítrio e alumínio dopado com yb³⁺ e er³⁺ incorporado em membrana de poliamida,” *Química Nova*, vol. 41, pp. 519–527, 2018.
- [43] L. Borrero-González, L. A. d. O. Nunes, G. Bianchi, F. Astrath, and M. Baesso, “Near-infrared quantum cutting in oh⁻ free nd³⁺-yb³⁺ co-doped low-silica calcium aluminosilicate glasses,” *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 1, 2013.
- [44] X. Jiang, Y. Sun, X. Wang, L. Hu, S. Chen, and Q. Yang, “Temperature dependence of spectroscopic properties and energy transfer in nd³⁺/yb³⁺ co-doped silicate glass,” *Journal of Luminescence*, vol. 251, p. 119146, 2022.
- [45] M. Hernández-Rodríguez, U. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, J. Muñoz-Santiuste, I. Martín, and A. Lozano-Gorrín, “High pressure sensitivity of anti-stokes fluorescence in nd³⁺ doped yttrium orthoaluminate nano-perovskites,” *Journal of Luminescence*, vol. 196, pp. 20–24, 2018.
- [46] P. Zhou, Q. Zhang, F. Peng, B. Sun, X. Dou, B. Liu, D. Han, Y. Xue, and K. Ding, “Optical properties of nd³⁺ ions doped gdtao₄ for pressure and temperature sensing,” *Journal of Rare Earths*, vol. 40, no. 6, pp. 870–877, 2022.
- [47] J. A. DeLuca, “An introduction to luminescence in inorganic solids,” 1980.
- [48] B. C. LIMA, “Estudo da conversão descendente de frequência com íons de tb³⁺/yb³⁺, eu³⁺ e er³⁺ para aplicações fotovoltaicas,” Master’s thesis, Universidade Federal de Pernambuco, 2015.
- [49] Q. Xingguo, S. Zhilei, D. Yuhang, D. Rucheng, W. Zhongping, Z. Zhang, and D. Zejun, “Pressure and temperature dependent up-conversion properties of yb³⁺-er³⁺ co-doped babi₄ti₄o₁₅ ferroelectric ceramics,” *Journal of Rare Earths*, vol. 32, no. 9, pp. 879–883, 2014.
- [50] S. S. Babu, P. Babu, C. Jayasankar, T. Tröster, W. Sievers, and G. Wortmann, “Photoluminescence from the 5d₀ level of eu³⁺ ions in a phosphate glass under pressure,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, no. 6, p. 1927, 2006.
- [51] J. Zhang, H. Cui, C. Ma, X. Wu, Q. Cui, P. Zhu, H. Zhu, and Y. Ma, “Photoluminescence studies of y₂o₃: Eu³⁺ under high pressure,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 2, 2014.

- [52] T. Deschamps, C. Martinet, D. De Ligny, and B. Champagnon, “Elastic anomalous behavior of silica glass under high-pressure: In-situ raman study,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 355, no. 18-21, pp. 1095–1098, 2009.
- [53] M. Wang, J. CHeng, M. Li, and F. He, “Raman spectra of soda–lime–silicate glass doped with rare earth,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, no. 20, pp. 3865–3869, 2011.
- [54] A. Kaminska, R. Buczko, W. Paszkowicz, H. Przybylińska, E. Werner-Malento, A. Suchocki, M. Brik, A. Durygin, V. Drozd, and S. Saxena, “Merging of the 4 f 3/2 level states of nd 3+ ions in the photoluminescence spectra of gadolinium-gallium garnets under high pressure,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 7, p. 075483, 2011.
- [55] A. Kamińska, S. Biernacki, S. Kobayakov, A. Suchocki, G. Boulon, M. Ramirez, and L. Bausa, “Probability of yb 3+ 4 f- 4 f transitions in gadolinium gallium garnet crystals at high hydrostatic pressures,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 17, p. 174111, 2007.
- [56] W. Zhao, D. Hreniak, G. Boulon, W. Streck, A. Brenier, M. Yin, P. Gluchowski, A. Lukowiak, R. Wiglusz, and T. Epicier, “Spectroscopic properties of yb {sup 3+}-doped y {sub 3} al {sub 5} o {sub 12} nano-ceramics obtained under different sintering pressures,” *Radiation Measurements*, vol. 45, 2010.
- [57] D. Errandonea, C. Tu, G. Jia, I. Martín, U. Rodríguez-Mendoza, F. Lahoz, M. Torres, and V. Lavin, “Effect of pressure on the luminescence properties of nd3+ doped srwo4 laser crystal,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 451, no. 1-2, pp. 212–214, 2008.
- [58] O. Sala, “Fundamentos da espectroscopia raman no infravermelho,” 1996.
- [59] U. F. Kaneko, *Phase transitions and electronic fluctuations in iron-based pnictides= Transições de fase e flutuações eletrônicas em pnictídeos à base de ferro*. PhD thesis, [sn], 2017.
- [60] M. R. de Almeida, *Espectroscopia Raman e quimiometria como ferramentas analíticas para química forense e paleontologia*. PhD thesis, [sn], 2015.
- [61] R. Muniz, D. de Ligny, S. Le Floch, C. Martinet, J. Rohling, A. Medina, M. Sandrini, L. Andrade, S. Lima, M. Baesso, *et al.*, “On the induction of homogeneous bulk crystallization in eu-doped calcium aluminosilicate glass by applying simultaneous high pressure and temperature,” *Journal of Applied Physics*, vol. 119, no. 24, 2016.
- [62] S. Joinville, “Espectroscopia raman por transformada de fourier e análise de molhabilidade nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (ac: H),”

- [63] T. D. Z. Atvars, “Espectroscopia de luminescência,” *Chemkeys, Instituto de Química*.
- [64] J. Simons and J. Nichols, *Quantum mechanics in chemistry*. Oxford University Press New York, 1997.
- [65] M. Karplus and R. N. Porter, “Atoms and molecules; an introduction for students of physical chemistry,” *Atoms and molecules; an introduction for students of physical chemistry*, 1970.
- [66] R. L. Smith Jr and Z. Fang, “Techniques, applications and future prospects of diamond anvil cells for studying supercritical water systems,” *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 47, no. 3, pp. 431–446, 2009.
- [67] A. Jayaraman, “Ultrahigh pressures,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 57, no. 6, pp. 1013–1031, 1986.
- [68] R. F. Muniz, “Estudo dos parâmetros e mecanismos de cristalização de vidros e vitrocerâmicas aluminosilicato de cálcio dopados com Nd^{3+} ,” Master’s thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [69] R. A. da Silveira, L. de Lima Evaristo, F. L. Faixa, and S. Buchner, “Effect of high pressure and high temperature on the $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ glass-ceramic’s structural properties,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 570, p. 121026, 2021.
- [70] Y. Tsunawaki, N. Iwamoto, T. Hattori, and A. Mitsuishi, “Analysis of CaO-SiO_2 and $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ glasses by raman spectroscopy,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 44, no. 2-3, pp. 369–378, 1981.
- [71] R. Pena, V. Laurent, T. Deschamps, E. Romeo, A. Picinin, C. Martinet, and P. Pizani, “High-pressure plastic deformation of lead metasilicate glass accessed by raman spectroscopy: Insights into the qn distribution,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 567, p. 120930, 2021.
- [72] T. Deschamps, C. Martinet, J. Bruneel, and B. Champagnon, “Soda-lime silicate glass under hydrostatic pressure and indentation: a micro-raman study,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, no. 3, p. 035402, 2011.
- [73] C. Sonnevile, D. De Ligny, A. Mermet, B. Champagnon, C. Martinet, G. Henderson, T. Deschamps, J. Margueritat, and E. Barthel, “In situ brillouin study of sodium alumino silicate glasses under pressure,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, no. 7, 2013.
- [74] R. Zhang, Z. Wang, Y. Meng, S. Jiao, J. Jia, Y. Min, and C. Liu, “Quantitative insight into aluminum structures in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system via raman and ^{27}Al masnrmr spectroscopies,” *Journal of Non-crystalline Solids*, vol. 573, p. 121116, 2021.

- [75] C. Coussa, C. Martinet, B. Champagnon, L. Grosvalet, D. Vouagner, and V. Sigaev, “In situ raman spectroscopy of pressure-induced changes in labgeo5 glass: hysteresis and plastic deformation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no. 26, p. 266220, 2007.
- [76] B. Hehlen, D. Neuville, D. Kilymis, and S. Ispas, “Bimodal distribution of si–o–si angles in sodo-silicate glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 469, pp. 39–44, 2017.
- [77] L. Huang, M. Durandurdu, and J. Kieffer, “Transformation pathways of silica under high pressure,” *Nature materials*, vol. 5, no. 12, pp. 977–981, 2006.
- [78] T. Deschamps, A. Kassir-Bodon, C. Sonnevile, J. Margueritat, C. Martinet, D. De Ligny, A. Mermet, and B. Champagnon, “Permanent densification of compressed silica glass: a raman-density calibration curve,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, no. 2, p. 025402, 2012.
- [79] R. A. Kumar, S. Hata, and K. Gopchandran, “Diethylene glycol mediated synthesis of gd₂o₃: Eu³⁺ nanophosphor and its judd–ofelt analysis,” *Ceramics International*, vol. 39, no. 8, pp. 9125–9136, 2013.
- [80] H. Bouchouicha, G. Panczer, D. de Ligny, Y. Guyot, and R. Ternane, “Luminescent properties of eu-doped calcium aluminosilicate glass-ceramics: A potential tunable luminophore,” *Optical Materials*, vol. 85, pp. 41–47, 2018.
- [81] T. Zheng, L. Luo, P. Du, S. Lis, U. R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavín, I. R. Martín, and M. Runowski, “Pressure-triggered enormous redshift and enhanced emission in ca₂gd₈si₆o₂₆: Ce³⁺ phosphors: Ultrasensitive, thermally-stable and ultrafast response pressure monitoring,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 443, p. 136414, 2022.