



Universidade Estadual de Maringá
Pós-Graduação em Física

José Renato Marques Viana

**INVESTIGAÇÃO DO ESTADO DE OXIDAÇÃO DOS ÍONS
EURÓPIO E TITÂNIO INCORPORADOS NA MATRIZ
VÍTREA ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

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

Maringá-PR, Dezembro de 2010



Universidade Estadual de Maringá
Pós-Graduação em Física

José Renato Marques Viana

**INVESTIGAÇÃO DO ESTADO DE OXIDAÇÃO DOS ÍONS
EURÓPIO E TITÂNIO INCORPORADOS NA MATRIZ
VÍTREA ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá-PR, Dezembro de 2010

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Antonio Medina Neto pela orientação durante o curso de mestrado.

A minha mãe Rose e meu irmão Roberto e família que sempre apoiaram meus estudos.

A minha namorada Jamile pelo incentivo, confiança e ajuda na correção e nas medidas de índice de refração deste trabalho.

A todos os amigos do G'EFF, em especial ao Dr. Márcio e a Aline pelos ensinamentos no laboratório, ao Junior pela ajuda e discussões sobre os vidros e ao Rogério pelos inúmeros cafés e momentos de descontração.

Aos amigos da pós - graduação Omar e Vinicius pelas discussões sobre física durante o cumprimento dos créditos.

À Dra. Francielle Sato pelas medidas de fotoacústica e pelo seu bom humor em todas as horas.

Ao prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling pelo auxílio no forno e por ter aceitado fazer parte da banca examinadora deste trabalho.

Ao prof. Dr. Juraci Aparecido Sampaio pela contribuição nas medidas de absorção de raios-X e por ter aceitado fazer parte da banca examinadora deste trabalho.

A secretária da pós - graduação Akiko pelos esclarecimentos sempre que foi necessário.

A CAPES pelo apoio financeiro no decorrer do curso.

E a todos aqueles que embora não mencionados, contribuíram de alguma forma para a conclusão deste trabalho.

Sumário

Resumo	x
Abstract.....	xi
Capítulo I.....	11
1. Introdução.....	11
Capítulo II.....	14
2. Considerações Gerais	14
2.1 - Vidros e sólidos amorfos.....	14
2.2 - Vidros óxidos.....	19
2.3 - Sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$	21
2.4 - Terras Raras	22
2.5 - Metais de Transição.....	24
2.6 - Considerações Sobre a Teoria do Campo Cristalino	27
2.7 - Titânio e Európio em vidros	31
Capítulo III.....	34
3. Técnicas experimentais	34
3.1 - Absorção de raios-X próximo à estrutura de borda (XANES).....	34
3.2 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	35
3.3 - Espectroscopia de absorção óptica e fotoacústica.....	37
3.4 - Espectroscopia de luminescência	38
3.5 - Densidade de massa volumétrica (ρ).....	39
3.6 - Índice de refração.....	40
Capítulo IV.....	41
4. Preparação das amostras.....	41
Capítulo V.....	44
5. Resultados e discussão	44
5.1 - Amostras com európio	44
5.1.1 - Densidade e índice de refração	45
5.1.2 - Absorção óptica.....	49
5.1.3 - Espectroscopia de luminescência	51
5.1.4 - RPE	55
5.1.5 - XANES.....	57

5.2- Amostras com Titânio	61
5.2.1 - Absorção óptica.....	62
5.2.2 - Luminescência.....	63
5.2.3 - RPE	66
5.2.4 - XANES.....	67
Conclusão	71
Referências	73

Índice de Tabelas e Figuras

TABELA 1: IMPORTANTES INOVAÇÕES NA ARTE VIDREIRA ^[21]	14
TABELA 2: PRINCIPAIS ESTUDOS E DESENVOLVIMENTO DOS VIDROS NOS ÚLTIMOS 300 ANOS ^[21] . 14	14
TABELA 3: ALGUMAS DEFINIÇÕES DE VIDROS E AMORFOS ^[24-27]	16
TABELA 4: CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DOS ELEMENTOS TERRAS RARA EM SUA FORMA NEUTRA.	23
TABELA 5: CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DOS METAIS DE TRANSIÇÃO ^[38]	25
TABELA 6: ESTADO DE OXIDAÇÃO DOS MT DA PRIMEIRA SÉRIE. ESTÃO ASSINALADOS COM √ OS ESTADOS CONHECIDOS E √√ OS ESTADOS COMUMENTE ENCONTRADOS ^[38]	25
TABELA 7: COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS COM TiO ₂ EM PORCENTAGEM DE MASSA.....	42
TABELA 8: COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DOPADAS COM EU ₂ O ₃ EM PORCENTAGEM DE MASSA..	42
TABELA 9: VALORES DO PARÂMETRO DE DESLOCAMENTO PARA AMOSTRAS DOPADAS COM EU ₂ O ₃	50
TABELA 10: RELAÇÃO ENTRE AS QUANTIDADES DE EU(II) E EU(III) PARA VIDROS ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO COM 2,5% DE EU ₂ O ₃ PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SiO ₂ OBTIDO PELO AJUSTE DE GAUSSIANAS.	60
FIGURA 1: CLASSIFICAÇÃO DOS SÓLIDOS AMORFOS QUANTO À TOPOLOGIA. A) TOPOLOGIA ORDENADA; B) TOPOLOGIA DESORDENADA ^[23]	17
FIGURA 2: DIFERENÇA NO DIAGRAMA DE ENTALPIA X TEMPERATURA PARA FORMAÇÃO DE UM VIDRO E UM CRISTAL ^[29]	18
FIGURA 3: COMPARAÇÃO ENTRE AS ESTRUTURAS DE UM COMPOSTO A ₂ O ₃ ; A) NA FORMA CRISTALINA E B) NA FORMA VÍTREA ^[28]	20
FIGURA 4: DIAGRAMA DE FASE NO SISTEMA TERNÁRIO CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ INVESTIGADO POR SHELBY ^[32]	22
FIGURA 5: FUNÇÃO DE ONDA RADIAL PARA O Ce ³⁺ EM FUNÇÃO DO RAIOS DE BOHR ^[34]	24
FIGURA 6: ARRANJO ESTRUTURAL DOS METAIS DE TRANSIÇÃO EM COMPLEXOS COORDENADOS ^[38]	26
FIGURA 7: DISTRIBUIÇÃO ANGULAR DOS ORBITAIS D ^[38]	27
FIGURA 8: DISTRIBUIÇÃO DOS LIGANTES (PONTOS) EM TORNO DOS ORBITAIS D DE UM ÍON EM UMA SIMETRIA OCTAEDRICA ^[38]	27
FIGURA 9: À ESQUERDA: NÍVEIS DEGENERADOS DO ÍON LIVRE. À DIREITA: EFEITO DA INTERAÇÃO DOS ORBITAIS D COM O CAMPO CRISTALINO NA SIMETRIA OCTAÉDRICA, MOSTRANDO A FORMAÇÃO DE DOIS GRUPOS NÃO DEGENERADOS ^[38]	28
FIGURA 10: DESDOBRAMENTO DOS NÍVEIS D NA SIMETRIA TETRAÉDRICA ^[38]	29

FIGURA 11: A) COMPLEXO HIPOTÉTICO $(MT)A_4B_2$; B) DESDOBRAMENTO DO NÍVEL D PARA O COMPLEXO ^[38]	29
FIGURA 12: À ESQUERDA: NÍVEIS RESULTANTES DA INTERAÇÃO DO CAMPO CRISTALINO. À DIREITA: DESDOBRAMENTO DOS NÍVEIS DEVIDO ÀS INTERAÇÕES ELETRÔNICAS DENTRO DO NÍVEL D ^[38]	30
FIGURA 13: NÍVEIS DE ENERGIA DO EURÓPIO (Eu) NAS CONFIGURAÇÕES BI E TRIVALENTE.	32
FIGURA 14: DIAGRAMA DE ENERGIA DO Ti^{3+} EM UMA SIMETRIA OCTAEDRICA COM DISTORÇÃO TETRAGONAL ^[46]	33
FIGURA 15: ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X PARA O SELÊNIO.	34
FIGURA 16: ESQUEMA DA MONTAGEM EXPERIMENTAL XAS NOS MODOS TRANSMISSÃO E FLUORESCÊNCIA ^[48]	35
FIGURA 17: DESDOBRAMENTO DO NÍVEL ENERGÉTICO DE UM ELÉTRON LIVRE NA PRESENÇA DE UM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO.	36
FIGURA 18: ESQUEMA DE UM ESPECTRÔMETRO DE RPE ^[51]	36
FIGURA 19: FORMA TÍPICA DE UM SINAL RPE. A) ABSORÇÃO PELA AMOSTRA. B) PRIMEIRA DERIVADA DO SINAL	37
FIGURA 20: MONTAGEM EXPERIMENTAL DA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA.	38
FIGURA 21: ARRANJO EXPERIMENTAL PARA MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA.	39
FIGURA 22: ESQUEMA DA MONTAGEM UTILIZADA PARA AS MEDIDAS DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO ^[11]	40
FIGURA 23: À ESQUERDA: FOTO DO FORNO UTILIZADO. À DIREITA: ILUSTRAÇÃO DOS VÁRIOS COMPONENTES DO SISTEMA ^[11]	41
FIGURA 24: DIAGRAMA TERNÁRIO MOSTRANDO AS PORCENTAGENS EM MASSA DAS AMOSTRAS DOPADAS COM TiO_2	43
FIGURA 25: DIAGRAMA TERNÁRIO MOSTRANDO AS PORCENTAGENS EM MASSA DAS AMOSTRAS DOPADAS COM Eu_2O_3	43
FIGURA 26: FOTO DAS AMOSTRAS DE ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO DOPADO COM 2,5% DE Eu_2O_3 COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SiO_2 , INDICADAS NA FOTO EM % DE MASSA.	44
FIGURA 27: DENSIDADE DOS VIDROS ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO DOPADOS COM 2,5%, EM PESO, DE Eu_2O_3 EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SiO_2 . NO DETALHE, VOLUME MOLAR EM FUNÇÃO DA DENSIDADE.	45
FIGURA 28: ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SiO_2 FEIXE DE INCIDÊNCIA COM COMPRIMENTO DE ONDE DE 632,8 NM. NO DETALHE: REFRAATIVIDADE MOLAR EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SILICA.	46
FIGURA 29: VALORES CALCULADOS PARA O NÚMERO DE OXIGÊNIOS NÃO LIGADOS (NBO) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SiO_2 . NO DETALHE, VALORES OBTIDOS PARA A BASICIDADE ÓPTICA, INDICANDO COMPORTAMENTO SEMELHANTE AO NBO.	48

FIGURA 30: A) ESPECTROS DE ABSORÇÃO FOTOACÚSTICA DOS VIDROS ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO DOPADOS COM 2,5% DE Eu_2O_3 . B) ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO VIDRO BASE. OS ESPECTROS FORAM NORMALIZADOS PELO SINAL EM 250 NM.	49
FIGURA 31: DEFINIÇÃO DO PARÂMETRO PARA QUANTIFICAR O DESLOCAMENTO DA BANDA DE ABSORÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SiO_2 . NO DETALHE VALORES OBTIDOS PARA O PARÂMETRO DE DESLOCAMENTO (Λ_{ABS}), EVIDENCIANDO O DESLOCAMENTO DA BANDA DE ABSORÇÃO PARA COMPRIMENTOS DE ONDA MENORES.	50
FIGURA 32: ESPECTROS DE EMISSÃO PARA AMOSTRAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SiO_2 SOB EXCITAÇÃO EM 350 NM À TEMPERATURA AMBIENTE.	51
FIGURA 33: INDICAÇÃO DOS PICOS DE EMISSÃO DO Eu^{3+} DEVIDO ÀS TRANSIÇÕES ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (J= 1, 2 E 4).	52
FIGURA 34: FOTOS MOSTRANDO A EMISSÃO LUMINESCENTE DAS AMOSTRAS COM 2,5% DE Eu_2O_3 E COM: A) 7% SiO_2 B) 34% SiO_2 C) 50% SiO_2 E D) 65% SiO_2 . EXCITAÇÃO EM 350 NM.	53
FIGURA 35: ÁREA INTEGRADA DA BANDA DE EMISSÃO DO Eu^{2+} EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SiO_2	54
FIGURA 36: DESLOCAMENTO DO PICO DE EMISSÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SiO_2	54
FIGURA 37: ESPECTRO DE RPE DOS VIDROS ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO DOPADO COM 2,5%(PESO) Eu_2O_3 PARA DIFERENTES COMPOSIÇÕES.	55
FIGURA 38: INTEGRAL DO SINAL RPE. NO DETALHE TEMOS A ÁREA INTEGRADA SOB A CURVA DE ABSORÇÃO NORMALIZADA PELA MASSA DAS AMOSTRAS.	56
FIGURA 39: ESPECTRO XANES DA BORDA L_{III} (6977 eV) DO EURÓPIO PARA O VIDRO ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO COM 2,5% DE Eu_2O_3 E DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SiO_2	58
FIGURA 40: COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE RAIO-X DO EuGa_4 , Eu_2O_3 E CAS34.	59
FIGURA 41: AJUSTE PARA ESPECTROS DE XANES DAS AMOSTRAS LSCAS E CAS65.	60
FIGURA 42: EVOLUÇÃO DA QUANTIDADE DE Eu(II) NOS VIDROS ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO COM 2,5% DE Eu_2O_3 PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SiO_2 . A LINHA CONTÍNUA É APENAS UM GUIA VISUAL.	61
FIGURA 43: FOTO DAS AMOSTRAS DO VIDRO ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO COM 2% TiO_2 E X% SiO_2 (X=7, 32, 34 E 36). AS PROPORÇÕES SÃO RELATIVAS À MASSA.	62
FIGURA 44: ESPECTROS DE ABSORÇÃO DOS VIDROS ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO, DOPADOS COM 2%, EM PESO, DE TiO_2 E COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SiO_2 . NO DETALHE: REGIÃO ENTRE 400 NM E 800 NM.	62
FIGURA 45: ESPECTROS DE EMISSÃO PARA AMOSTRAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SiO_2 . EXCITAÇÃO EM 350 NM À TEMPERATURA AMBIENTE. O ESPECTRO DA AMOSTRA LSCAS FOI DIVIDIDO POR 2, E O DA CAS36 FOI MULTIPLICADO POR 2.	63
FIGURA 46: EMISSÕES ATRIBUÍDAS AO Ti^{3+} NOS VIDROS ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO.	64
FIGURA 47: COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DAS AMOSTRAS LSCAS DESTE TRABALHO E DA REFERÊNCIA [78]. A) ABSORÇÃO E B) EMISSÃO APÓS EXCITAÇÃO EM 350NM.	65

FIGURA 48: ESPECTRO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS LSCAS E LSCAS-REF[78].....	65
FIGURA 49: ESPECTRO DE RPE DOS VIDROS ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO DOPADOS COM 2%, EM PESO, DE TiO_2 PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SiO_2	66
FIGURA 50: ÁREA INTEGRADA SOB A CURVA DE ABSORÇÃO.	67
FIGURA 51: ESPECTRO DE RAIOS-X DO TITÂNIO METÁLICO, Ti_2O_3 E DO TiO_2 (FASE RUTILA), ONDE O TITÂNIO ASSUME AS VALÊNCIAS 0, 3 E 4 RESPECTIVAMENTE.....	68
FIGURA 52: ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X DA BORDA K DO TITÂNIO EM VIDROS ALUMINOSILICATO DE CÁLCIO COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES, E DOS PADRÕES Ti_2O_3 E TiO_2 (FASE RUTILA).....	68
FIGURA 53: COMPARAÇÃO ENTRE ALTURAS E ENERGIAS DE PRÉ BORDA DE ABSORÇÃO DO $Ti(IV)$ EM COMPOSTOS COM DIFERENTES COORDENAÇÕES. OS CÍRCULOS ESCUROS REPRESENTAM DADOS OBTIDOS DA REFERÊNCIA [80], OS TRIÂNGULOS SÃO DADOS OBTIDOS DA REFERÊNCIA [82], OS QUADRADOS REPRESENTAM DADOS DAS AMOSTRAS COM TITÂNIO DESTE TRABALHO.	70

Resumo

Neste trabalho, investigamos a influência da composição do vidro aluminossilicato de cálcio, na formação de diferentes estados de oxidação do terra rara európio (Eu) e do metal de transição titânio (Ti), incorporados neste vidro com a dopagem dos óxidos Eu_2O_3 e TiO_2 . Foram preparadas duas séries de amostras com diferentes composições. Em ambas as séries foram mantidas a concentração de dopante fixa, aumentando a concentração de sílica no vidro base. Utilizamos como ferramentas à investigação, técnicas como XANES (Absorção de raios-X próximo a estrutura de borda), espectroscopia de transmissão óptica, espectroscopia fotoacústica, ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia de luminescência, além de medidas de densidade e índice de refração. Os resultados mostram evidências da redução da valência dos íons estudados. Este comportamento foi relacionado à redução no número de oxigênios não ligados na rede, devido ao aumento da concentração de sílica. Além da verificação da mudança na valência dos íons, os resultados obtidos sugerem que para menores concentrações de sílica o Eu divalente ocupa predominantemente sítios com alta simetria e forte interação com o campo cristalino. Por outro lado, os resultados de absorção de raios-X indicam que o Ti(IV), na amostra com baixa concentração de sílica, ocupa principalmente sítios com simetria tetraédrica, enquanto que para maiores concentrações de sílica, há indícios de sítios onde o Ti(IV) é coordenado por cinco oxigênios.

Abstract

In this work, we investigated the influence of the composition of calcium aluminosilicate glass on the formation of different oxidation states of rare earth europium (Eu) and transition metal titanium (Ti), embedded in glasses with doping oxides Eu_2O_3 and TiO_2 . Two sets of samples with different compositions were prepared. In both series, doping concentration were kept fixed at 2.5 wt% Eu_2O_3 and 2 wt% TiO_2 , and the silica concentration was increased in the glass. Techniques such as XANES (X - Ray Absorption Near Edge Structure), optical transmission spectroscopy, photoacoustic spectroscopy, electron paramagnetic resonance, luminescence spectroscopy, density and refractive index measurements were performed to characterize the samples. The results showed the evidence of a reduced valence of the ions studied with increasing silica content. This behavior can be related to a reduction in the non-bridging oxygen number on the network. In addition, the results suggest that in glasses with low concentrations of silica, the Europium (II) predominantly occupies sites with high symmetry and strong interaction with crystal field. Moreover, in the sample with lower silica content, X-ray absorption data suggest Ti (IV) occupies sites with tetrahedral symmetry, whereas for higher silica content, there are indications of sites where Ti (IV) is coordinated by five oxygens.

Capítulo I

1. Introdução

Inúmeras aplicações que vão desde lâmpadas fluorescentes a amplificadores em fibras ópticas fazem dos materiais dopados com os elementos conhecidos como terras raras (TR) uma importante classe destinada a aplicações tecnológicas^[1]. A maioria das aplicações dos TR envolve transições eletrônicas entre estados da configuração $4f^n$, de íons dupla ou triplamente ionizados, incorporados em matrizes transparentes. Um exemplo de aplicação é o conhecido laser de estado sólido Nd:YAG^[2] desenvolvido em 1964 nos laboratórios da AT&T Bell, hoje com aplicações diversas como por exemplo na oncologia e ginecologia^[3,4].

Do mesmo modo, materiais dopados com metais de transição (MT), principalmente os da primeira série ($3d^n$), possuem grande interesse por apresentarem características como, alto ganho óptico no visível e infravermelho, larga banda de emissão e alta eficiência quântica de emissão^[5]. Um dos principais avanços tecnológicos se deu com a invenção do laser titânio safira (Ti: Al_2O_3), com emissão sintonizável de 650 a 1100 nm, sendo muito empregado na caracterização de materiais.

Desde a invenção do primeiro laser utilizando um vidro como meio ativo em 1961 por Snitzer^[6], as propriedades ópticas de vidros têm sido amplamente investigadas, objetivando principalmente a obtenção de matrizes de estado sólido para dispositivos lasers que operem na região do visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Nesta perspectiva, alguns trabalhos já foram feitos pelo Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (Geff) da Universidade Estadual de Maringá, na investigação das propriedades ópticas e termo-ópticas de vidros aluminosilicato de cálcio livres de radicais OH^- , dopados com íons terras raras ou metais de transição^[7-11]. As pesquisas mostraram que o vidro aluminosilicato de cálcio apresenta características promissoras para utilização como meio ativo para laser de alta potência e construção de dispositivos fotônicos. Importantes resultados foram obtidos com o vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS) como a emissão laser em 1077 nm^[12] quando dopado com Nd, a emissão em 2,8 μm quando co-dopado com Er^{3+} e Yb^{3+} ^[13], grande valor no tempo de vida e possibilidade de laser sintonizável na dopagem com Ti^{3+} , alta taxa de luminescência e possibilidade de geração de luz branca quando dopado com Ce^{3+} ^[8].

Steimacher et al.^[7,14] investigou a influência da sílica nas propriedades mecânicas, ópticas e termo ópticas no sistema ternário $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ em composições com a sílica variando entre 14 e 39 wt%. Os resultados mostraram que composições com aproximadamente 30 wt% de SiO_2 apresentam propriedades térmicas e mecânicas semelhantes as do vidro LSCAS, com a vantagem de um valor do coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT) 25% menor e melhor qualidade óptica. Foi verificado posteriormente que a adição de Nd nestes vidros não altera significativamente as propriedades mencionadas^[7]. A. Farias^[11] verificou que com o aumento da quantidade de sílica no sistema $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$, quando codopado com Érbio (Er) e Itérbio (Yb), há ganho considerável na emissão em 1500 nm, região que é de particular interesse na área de comunicações. Neste mesmo trabalho constatou-se que o aumento da quantidade de SiO_2 nas amostras codopadas com Yb, favoreceu a formação de Yb^{2+} , verificado pelo aparecimento de uma banda de absorção centrada em 333 nm, atribuída ao itérbio bivalente^[15].

Para aplicações que exploram propriedades luminescentes de materiais é fundamental o conhecimento e o entendimento da influência dos constituintes do material sobre as espécies opticamente ativas.

É conhecido que íons da mesma espécie, porém, com diferentes valências, apresentam espectros distintos tanto de emissão quanto de absorção^[16]. É conhecido também que para vidros dopados com TR ou MT, alterações nas condições de preparo e/ou na composição induzem formação de diferentes estados de oxidação^[14,17-19], portanto, diferentes propriedades ópticas.

A propriedade de absorção óptica de vidros dopados com MT tem sido extensivamente estudada em vidros óxidos, sobretudo nos silicatos, boratos e ainda em vidros fosfatos^[20]. Vidros dopados com titânio já vêm sendo estudados pelo GEFf em colaboração com grupos da Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, Universidade Estadual de Campinas e Universidade de Lyon^[17]. Por outro lado, materiais dopados com európio mostram-se de grande importância em diversas aplicações como armazenamento e processamento de dados, fósforos emissores na região azul-verde e dispositivos fluorescentes, cujo estado de oxidação do íon, geralmente 2+ ou 3+, é determinante no tipo de aplicação^[1,44]. Materiais dopados com Eu^{2+} , por exemplo, podem ser utilizados como sensores, pois a intensidade da emissão é fortemente dependente da temperatura.

Usualmente, compostos de európio são preparados com Eu_2O_3 , no qual o európio assume a forma trivalente. Neste caso, deve-se reduzir Eu(III) a Eu(II) para aplicações que necessitam do európio na forma divalente. A investigação de processos que levam a alterações na valência do Eu tem, portanto, grande importância para o desenvolvimento de novos dispositivos. Em trabalhos anteriores, verificou-se a formação simultânea do Eu^{2+} e Eu^{3+} nos vidros LSCAS dopados com 0,5 e 5%, em massa, de Eu_2O_3 , e que a razão $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ nestas amostras apresentaram valores distintos^[10,18].

Neste sentido, o foco desta dissertação é a investigação do comportamento da valência do TR európio e do MT titânio em vidros aluminosilicato de cálcio com diferentes composições, sendo o presente trabalho uma continuação dos esforços já realizados na produção e caracterização destes vidros. Visando alcançar esse objetivo, foram usadas técnicas como, XANES (Absorção de raios-X próximo a estrutura de borda), espectrometria de transmissão óptica, fotoacústica, ressonância paramagnética eletrônica, espectrometria de luminescência, densidade e índice de refração.

Para melhor apresentação, discussão e análise dos resultados, dividimos o restante desta dissertação em mais quatro capítulos. No capítulo 2, com o objetivo de contextualizar nosso trabalho, apresentamos uma revisão bibliográfica sobre as propriedades físicas dos sistemas vítreos, e dos dopantes (Eu e Ti). A descrição sucinta das técnicas utilizadas é apresentada no capítulo 3. No capítulo seguinte apresentamos a composição e preparação das amostras.

Os dados obtidos e a discussão dos resultados são apresentados no capítulo 5, no qual separamos os obtidos para as amostras dopadas com Eu daqueles obtidos para as dopadas com Ti, com o objetivo de tornar mais claro a apresentação dos mesmos. Finalmente, no capítulo 6 apresentamos a conclusão geral do trabalho e as perspectivas para estudos futuros.

Capítulo II

2. Considerações Gerais

2.1 - Vidros e sólidos amorfos

Materiais vítreos são utilizados nos mais variados contextos, desde simples utensílios domésticos à fabricação de dispositivos fotônicos. Historicamente a origem do vidro remonta a civilizações antigas, cerca de 8000 a.C.. A descrição sobre a história do vidro pode ser encontrada em diversos trabalhos entre os quais estão as referências [7-9,21]. A tabela 1 mostra as principais datas e regiões onde ocorreram importantes inovações na arte vidreira antiga.

Tabela 1: Importantes inovações na arte vidreira^[21].

Período	Região	Desenvolvimento
8000 a.C	Síria (?)	Primeira fabricação de vidros pelos fenícios
7000 a.C	Egito	Fabricação de vidros antigos
3000 a.C	Egito	Fabricação de peças de joalheria e vasos
1000 a.C	Mediterrâneo	Fabricação de grandes vasos e bolas
669-626 a.C	Assíria	Formulações de vidro encontradas nas tábuas da biblioteca do Rei Assurbanipal
100	Alexandria	Fabricação de vidro incolor
200	Babilônia e Sidon	Técnica de sopragem de vidro
1000-1100	Alemanha, França	Técnica de obtenção de vitrais
1200	Alemanha	Fabricação de peças de vidro plano com um dos lados coberto por uma camada de chumbo-antimônio: espelhos
1688	França	Fabricação de espelhos com grandes superfícies

Com a crescente utilização dos vidros surgiu o interesse e a necessidade em produzir mais e melhores vidros. Juntamente com a demanda, cresceu o número de cientistas interessados em tais materiais. Conseqüentemente, inúmeros estudos a respeito, fizeram dos vidros uma das classes de materiais mais importante do ponto de vista científico e tecnológico. A tabela 2 mostra os principais estudos e desenvolvimento dos vidros nos últimos 300 anos.

Tabela 2: Principais estudos e desenvolvimento dos vidros nos últimos 300 anos^[21].

1765	Início da produção do vidro cristal
1787	Utilização de aparelhos de vidros para o estudo das propriedades físicas dos gases: Lei de Boyle e Charles

1800	Revolução industrial abre nova era na fabricação de vidros. Matérias primas sintéticas são usadas pela primeira vez. Vidros com propriedades controláveis são disponíveis
1840	Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para produção de vidro em grande escala; produção de recipientes e vidro plano
1863	Processo “Solvay” reduz dramaticamente o preço da principal matéria prima para fabricação de vidros: óxido de sódio
1875	Vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss. A universidade de Jena, na Alemanha, torna-se o maior centro de ciência e engenharia do vidro. A química do vidro esta em sua infância
1876	Bauch & Lomb Optical Company é fundada em Rochester, Nova York. Tem início a fabricação de lentes e outros componentes ópticos
1881	Primeiros estudos sobre propriedade-composição de vidros para a construção de instrumentos ópticos tais como o microscópio
1886	Desenvolvida por Ashley a primeira máquina para soprar vidro
1915	A universidade de Sheffield, na Inglaterra, funda o departamento de tecnologia do vidro, hoje chamado Centro para a Pesquisa do Vidro
1920	Griggith propõe a teoria que permite entender a resistência dos bulbos de vidro, o que levou ao aperfeiçoamento da resistência dos vidros
1926	Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de bulbos e invólucros de vidro em grande escala (1000 peças/minuto)
1932	Zachariassen publica seu famoso trabalho sobre a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros Journal of American Chemical Society
1950-1960	A companhia americana Ford Motors Co. funda o principal centro de pesquisa em vidro. A ciência do vidro torna-se sua maior área de pesquisa
1960	Turnbull e Cohen propõem modelo para formação de vidros, baseado no controle da cristalização através da taxa de resfriamento
1970	A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal de transmissão
1984	Marcel e Michael Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros fluoretos em Rennes, na França

Há uma diversidade de tipos de vidros no que se refere à composição e as propriedades físicas e químicas, entre eles estão vidros das famílias dos borosilicatos, aluminatos, fosfatos e calcogenetos. O processo de fabricação dos vidros foi unicamente a fusão por muito tempo. Hoje novos processos foram desenvolvidos tais como sol-gel, em que se usam reações químicas, e processos por deposição química de vapor, não sendo restrita a condição de vidro àqueles submetidos ao processo de fusão-resfriamento^[22].

Embora a utilização e produção dos vidros tenha se iniciado há muito tempo, o entendimento sobre a formação e a estrutura destes materiais é consideravelmente recente. Em 1830, Michael Faraday^[21] definiu vidro como

materiais “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”. Baseado no processo de fusão - resfriamento, único processo conhecido na época, outras definições foram dadas considerando critérios de viscosidade. De acordo com o critério de viscosidade, um sólido é um material rígido, que não escoia quando submetido a forças moderadas, ou seja, com uma viscosidade elevada. Definiu-se vidro como “um material formado pelo resfriamento do estado líquido, o qual exibe mudanças contínuas em qualquer temperatura, tornando-se mais ou menos rígido através de um progressivo aumento da viscosidade, acompanhado da redução da temperatura do fundido”. A primeira definição que considera a relação propriedade – estrutura de um vidro foi dada por Lebedev em 1921. Conhecida como hipótese do cristalito, Lebedev definiu vidro como “um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos”.

Como resultado da investigação por difração de raios-X, verifica-se que o vidro não apresenta organização de longo alcance, ou seja, não apresenta periodicidade translacional. Contudo, a ausência de periodicidade da rede não implica que o material seja um vidro. Um material que apresenta periodicidade de longo alcance em sua estrutura é chamado sólido cristalino, caso contrário, é dito sólido não cristalino. Por sua vez, sólidos não cristalinos podem ser divididos em duas classes termodinamicamente distintas: vidros e sólidos amorfos^[23]. Algumas definições são listadas na tabela 3.

Tabela 3: Algumas definições de vidros e amorfos^[24-27].

Elliott (1990)^[24]: “Materiais amorfos não possuem ordem translacional de longo alcance (periodicidade) característico de um cristal. Os termos, amorfo e sólido não cristalino, são sinônimos sob esta definição... Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea”.

Zarzycki (1991)^[25]: “Um vidro é um sólido não cristalino mostrando o fenômeno de transição vítrea... Esta divisão de sólidos não cristalinos entre vidros de um lado e materiais amorfos de outro constitui uma classificação lógica...”

Scholze (1991)^[26]: “Surge naturalmente uma organização dos sólidos não cristalinos entre vidros com estrutura desorganizada... e sólidos amorfos com energia superior... Poderia ser mencionado que esses grupos não podem ser claramente diferenciados...”

Doremus (1994)^[27]: “Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não apresenta ordem de longo alcance, isto é, quando não há regularidade no arranjo das moléculas constituintes em escala maior que poucas vezes o tamanho destes grupos... Nenhuma distinção é feita aqui entre a palavra vidros e amorfos.”

Em 1995, Gupta^[23] baseou-se no conceito de formação de vidros de Zachariasen^[28] para distinguir vidros de sólidos amorfos. As estruturas formadas por sólidos não cristalinos se dividem em duas classes, de acordo com a topologia estrutural, em: topologicamente ordenada (TO) e topologicamente desordenada (TD) conforme ilustrado na figura 1.

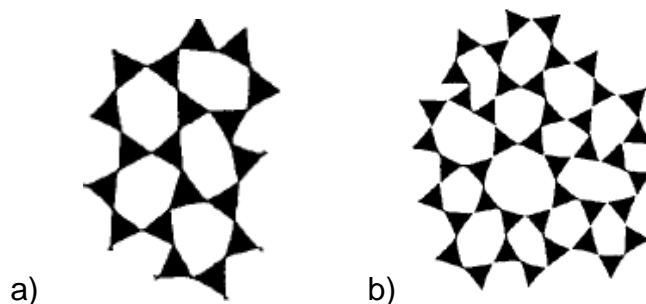


Figura 1: Classificação dos sólidos amorfos quanto à topologia. a) Topologia ordenada; b) Topologia desordenada^[23].

Materiais que são bons formadores de sólidos não cristalinos podem formar extensas redes topologicamente desordenadas. Esta consideração é devida ao fato que compostos com TD possuem uma resistência intrínseca à cristalização, que requer mudança na topologia através de quebras nas ligações e reorganização dos átomos.

A extensão dos conceitos propostos por Zachariasen são aplicados por Gupta para compostos amorfos em geral e resumidos nas seguintes condições:

- a) Um composto é um bom formador de sólido não cristalino se puder formar grandes redes tridimensionais topologicamente desordenadas.
- b) A coordenação do sólido amorfo deve ser a mesma que na respectiva forma cristalina (poliedro coordenado).

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

Um sólido amorfo é considerado um vidro se satisfaz a condição:

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

Compostos que satisfazem as condições a, b e c simultaneamente, são considerados ótimos formadores de vidros como, por exemplo, SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 . Compostos que não satisfazem as condições a e b podem formar vidros, mas tendem a cristalizarem facilmente.

Nota-se uma dificuldade entre diversos autores em definir o que de fato venha ser um vidro. Uma definição partilhada amplamente por muitos pesquisadores é que: “um vidro é um sólido com completa ausência a longo alcance de estrutura atômica periódica, e exibe uma região de transformação vítrea”^[29].

A região de transformação vítrea pode ser entendida considerando a variação da entalpia em função da temperatura de um pequeno volume do líquido, a uma temperatura bem acima de sua temperatura de fusão T_m , conforme figura 2.

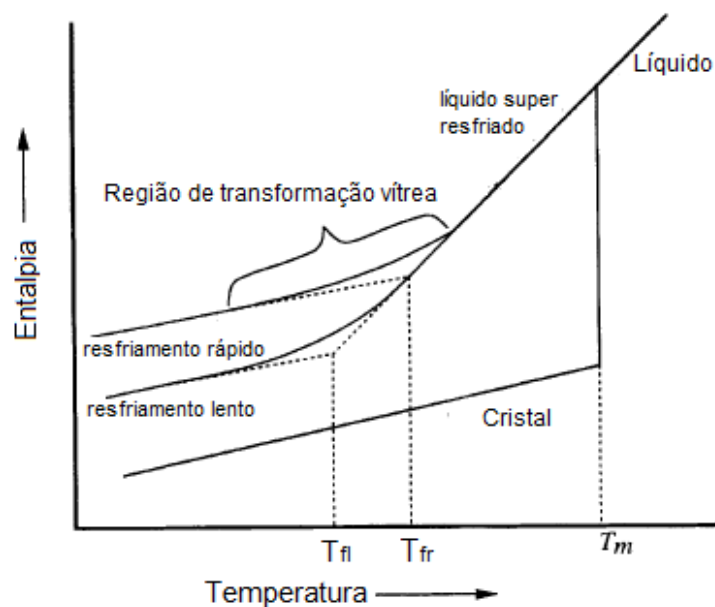


Figura 2: Diferença no diagrama de entalpia X temperatura para formação de um vidro e um cristal^[29].

À medida que o líquido é resfriado, a estrutura atômica vai mudando gradualmente até atingir a temperatura de fusão T_m . Abaixo desta temperatura pode-se obter o material em sua forma cristalina, com organização a longo alcance de sua estrutura atômica, ocorrendo diminuição abrupta da entalpia na temperatura de transição T_m . Se o líquido é resfriado abaixo de T_m sem ocorrer cristalização, temos um líquido super resfriado. A estrutura atômica continua a se rearranjar, porém, não há mudança abrupta na entalpia. Com a redução da temperatura, a viscosidade

torna-se grande suficiente para impedir que os átomos se arranjam de forma organizada como em um cristal. Ocorre um desvio da linha de entalpia entre os limites da fase líquida super resfriada e a fase sólida onde a viscosidade é tão grande que os átomos estão fixos como em um sólido, formando-se assim o vidro. A região de temperatura entre esses limites é denominada região de transformação vítrea. Esta região depende da cinética do processo. Se a taxa de resfriamento for baixa, a entalpia segue a linha do líquido em equilíbrio e o desvio começa a temperaturas mais baixas, deslocando a região de transformação vítrea, obtendo um vidro com entalpia menor do que aquele resfriado a uma taxa elevada. A extrapolação da curva (figura 2) é útil para definir uma temperatura fictícia T_f , que distingue vidros formados com diferentes taxas de resfriamento. A estrutura do vidro é considerada a do líquido em equilíbrio quando na temperatura T_f . A transformação vítrea ocorre em um intervalo de temperatura, sendo conveniente definir uma temperatura na qual a transformação tenha início. Esta temperatura é denominada temperatura de transição vítrea T_g , definida como a temperatura em que ocorrem alterações nas curvas de análise térmica ou curva de expansão térmica, quando o vidro é aquecido. O valor de T_g depende do método utilizado, sendo ligeiramente diferente para cada um, além disso, depende da taxa de aquecimento do vidro. Devido a isso, T_g não é considerada uma propriedade intrínseca do vidro.

2.2 - Vidros óxidos

Em 1926, observações feitas por Goldschmidt, mostraram que óxidos com a fórmula R_nO_m formavam vidros mais facilmente quando a razão entre os raios iônicos R_n/O_m estavam entre 0,2 e 0,4, formando geralmente uma estrutura onde o cátion R_n é coordenado por quatro oxigênios (simetria tetraédrica), o que pensou ser necessária para formação do vidro .

Embora o trabalho de Goldschmidt tenham sido de grande importância, havia limitações. O óxido BeO, por exemplo, tem a razão entre os raios iônicos entre 0,2 e 0,4, porém, não vitrifica. A base estrutural da formação dos vidros óxidos pelo processo de fusão-resfriamento foi lançada pouco depois por Zachariasen^[28], em 1932, que propôs uma série de condições para a formação de um vidro.

Sobre um grande intervalo de temperatura, as propriedades mecânicas dos vidros são comparáveis as propriedades de um cristal. Evidências experimentais indicavam que forças interatômicas em um vidro podem superar as correspondentes

na forma cristalina. Com base nisso, Zachariasen admitiu então que as mesmas forças ligam átomos em vidros e em cristais e como em um cristal, no vidro os átomos oscilam em torno de posições de equilíbrio definidas. A principal diferença estrutural entre um vidro e um cristal de um composto na forma A_nO_m , é proposta por Zachariasen como a falta de periodicidade da estrutura vítrea, conforme é ilustrado na figura 3.

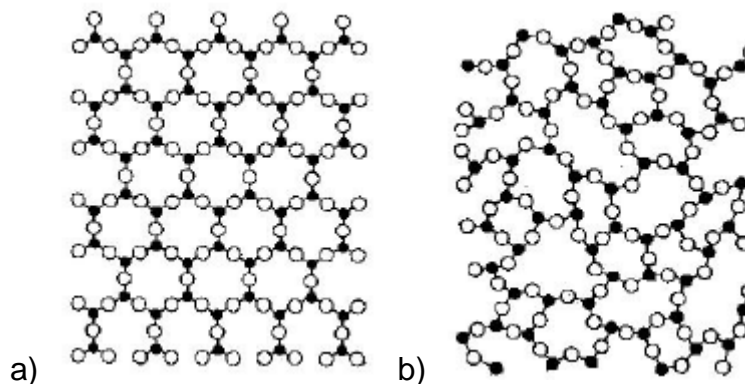


Figura 3: Comparação entre as estruturas de um composto A_2O_3 ; a) na forma cristalina e b) na forma vítrea ^[28].

Em um vidro a energia interna deve ser maior do que em sua forma cristalina, resultado corroborado pela maior ou menor tendência à devitrificação. Um composto óxido na forma vítrea, com baixa tendência à devitrificação, terá energia muito próxima da energia quando em sua forma cristalina. Essa última afirmação é colocada por Zachariasen como a condição final para a formação de um vidro: “*A substância pode formar extensa rede tridimensional com falta de periodicidade, com uma energia comparável àquela quando na forma cristalina*”. Para que a energia de um composto óxido seja comparável na forma vítrea e cristalina, Zachariasen propõe os seguintes requerimentos:

1. Um átomo de oxigênio está ligado a não mais que dois átomos A.
2. O número de oxigênios em torno do átomo A deve ser pequeno.
3. Os poliedros de oxigênios dividem vértices uns com os outros, mas não bordas e faces.
4. Ao menos três vértices devem ser compartilhados para formação de redes tridimensionais.

Os poliedros de oxigênio devem, contudo, ser tetraedros ou triângulos. Cubos e octaedros conduzem a arranjos periódicos, energeticamente mais favoráveis.

Conforme reportado por Zachariasen, as condições propostas para formação do vidro não são únicas. Se a substância formará vidro ou não, dependerá da natureza do processo de resfriamento, no caso de vidros produzidos pelo método de fusão. Portanto, a formação do vidro deve ser baseada tanto no aspecto estrutural quanto no cinético. Hoje é reconhecido que praticamente qualquer material formará um vidro quando resfriado rapidamente, tal que não haja tempo suficiente para organização da estrutura em arranjos periódicos. Contudo, a cinética do processo não trata se um material formará vidro ou não, mas do quão rápido deve-se esfriá-lo para evitar a cristalização, que por sua vez depende de dois processos independentes: nucleação e crescimento^[29].

2.3 - Sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$

Em 1909, Sheperd e colaboradores^[30] estudaram o sistema binário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ e verificaram a formação de pequena quantidade de vidro. Posteriormente descobriu-se que com a adição de pequenas quantidades de sílica era possível a produção em grandes quantidades de vidro sem a ocorrência de cristais. Em 1978, Davy^[31] obteve a seguinte composição para o vidro aluminosilicato de cálcio com baixa concentração de sílica (LSCAS), na qual as quantidades são indicadas em % de peso:

$$\text{CaO} = 47,4\%, \text{Al}_2\text{O}_3 = 41,5\%, \text{SiO}_2 = 7,0\% \text{ e } \text{MgO} = 4,1\%$$

O processo de fusão a vácuo utilizado por Davy eliminou a banda de absorção do radical OH^\cdot na região que vai de aproximadamente $2.5 \mu\text{m}$ a $5 \mu\text{m}$.

Outro grande avanço no estudo do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foi dado por J. E. Shelby^[32] em 1985. Shelby investigou a formação vítrea no diagrama ternário e analisou algumas propriedades para as diferentes composições obtidas. A figura 4 mostra as regiões de cristalização e de formação de vidro das amostras investigadas por Shelby.

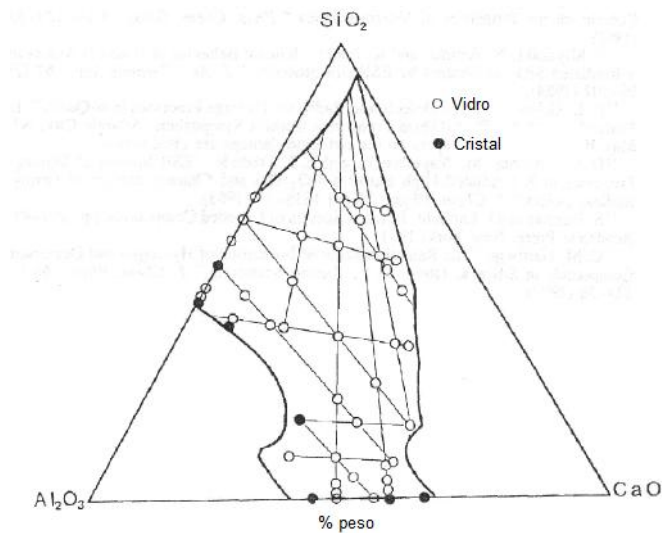


Figura 4: Diagrama de fase no sistema ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂ investigado por Shelby^[32].

A dopagem do vidro LSCAS com elementos terras raras ou metais de transição, tem sido reportado em diversos trabalhos^[8,10,12,13,18], apresentando importantes resultados como a emissão laser em 1077 nm^[12] quando dopado com Nd, a emissão em 2,8 μm quando co-dopado com Er³⁺ e Yb³⁺^[13], grande valor no tempo de vida e possibilidade de laser sintonizável na dopagem com Ti³⁺, alta taxa de luminescência e possibilidade de geração de luz branca quando dopado com Ce³⁺^[8].

Em 2008, Steimacher^[7], em seu trabalho de doutorado, investigou novas composições no sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂, partindo do vidro LSCAS, variando a concentração de SiO₂ e mantendo a razão CaO/Al₂O₃ fixa. Baseado nas excelentes propriedades ópticas da sílica, o objetivo foi tentar melhorar algumas propriedades como diminuir o coeficiente térmico do caminho óptico (dS/dT) e reduzir o espalhamento óptico, considerados elevados nos vidros LSCAS. As excelentes propriedades ópticas e termo-ópticas obtidas para amostras com concentrações de SiO₂ em torno de 30% em massa, tem motivado a dopagem e o estudo deste vidro com elementos TR^[7,11,83].

2.4 - Terras Raras

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC)^[33], as terras raras (TR) formam um grupo de 17 elementos, sendo 15 da série dos lantanídeos, do lantânio Z=57 ao lutécio Z=71, mais o escândio Z=21 e o ítrio Z=39, acrescentados por terem propriedades químicas semelhantes aos elementos da

série dos lantanídeos. Em acordo com o princípio da mínima energia, há dois tipos de configuração eletrônica para os elementos lantanídeos: $[Xe]4f^n6s^2$ e $[Xe]4f^{n-1}5d6s^2$, onde n varia entre 1-14. Para a maioria dos TR na forma condensada, o estado de ionização TR^{3+} é mais estável, embora sejam observados os estados TR^{2+} para o Yb e Eu e TR^{4+} para o Ce e Tb. A ionização remove preferencialmente elétrons das camadas 6s e 5d. A tabela 4 mostra a configuração eletrônica dos TR no estado neutro. O termo entre colchete representa a configuração eletrônica do gás nobre correspondente.

Tabela 4: Configuração eletrônica dos elementos Terras Rara em sua forma neutra.

Elemento	Configuração
Sc (21)	$[Ar]3d^14s^2$
Y (39)	$[Kr]4d^15s^2$
La (57)	$[Xe]5d^16s^2$
Ce (58)	$[Xe]4f^15d^16s^2$
Pr (59)	$[Xe]4f^36s^2$
Nd (60)	$[Xe]4f^46s^2$
Pm (61)	$[Xe]4f^56s^2$
Sm (62)	$[Xe]4f^66s^2$
Eu (63)	$[Xe]4f^76s^2$
Gd (64)	$[Xe]4f^75d^16s^2$
Tb (65)	$[Xe]4f^96s^2$
Dy (66)	$[Xe]4f^{10}6s^2$
Ho (67)	$[Xe]4f^{11}6s^2$
Er (68)	$[Xe]4f^{12}6s^2$
Tm (69)	$[Xe]4f^{13}6s^2$
Yb (70)	$[Xe]4f^{14}6s^2$
Lu (71)	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$

O espectro óptico na região do visível e infravermelho desses íons é atribuído a transições $4f-4f$ ^[34]. Tais transições são proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico por não envolver mudança de paridade, que constitui uma regra estabelecida pela mecânica quântica. As transições observadas experimentalmente são descritas pela teoria de B. R. Judd^[35] e G. S. Ofelt^[36], conhecida como teoria de Judd-Ofelt, que

trabalhando independentemente consideraram uma mistura dos estados 4f e 5d, o que tornou possível explicar as transições pelo mecanismo de dipolo elétrico dentro do nível 4f.

O primeiro espectro de compostos de TR foi observado por Becquerel^[37] em 1908. O espectro apresentava uma característica que atraiu a atenção de vários cientistas. A observação mostrou que as linhas espectrais eram tão estreitas quanto as linhas observadas no espectro de átomos e moléculas livres, sugerindo pouca influência dos íons vizinhos ao TR. A fraca interação do TR com o campo dos vizinhos próximos é devida à blindagem do nível 4f pelas camadas mais externas 5s e 5p, conforme ilustrado na figura 5.

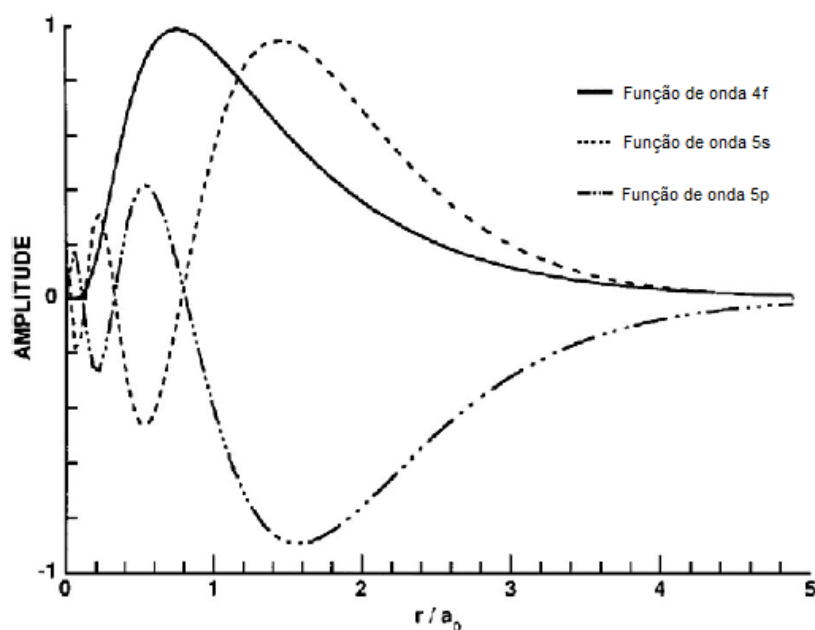


Figura 5: Função de onda radial para o Ce^{3+} em função do raio de Bohr^[34].

Como a interação é fraca, o campo devido à matriz hospedeira é tratado como uma perturbação nos níveis dos TR. O efeito desta fraca interação é o desdobramento dos níveis de energia em $(2J+1)$ níveis quando o número de elétrons na camada 4f é par e $(J+1/2)$ quando o número é ímpar, onde J é o momento angular total, determinado pelo acoplamento entre o momento angular orbital e o momento angular de spin.

2.5 - Metais de Transição

De acordo com a (IUPAC)^[33], metal de transição (MT) é “o elemento cujo átomo possui um subnível d incompleto ou que possa vir a formar cátions com um

subnível d incompleto”. Esses elementos se encontram localizados no centro da tabela periódica, entre os elementos do grupo 1 e 2 (metais) e grupo 13 ao 18 (não-metais), daí a denominação metais de transição. A tabela 5 apresenta a configuração eletrônica dos MT no estado neutro.

Tabela 5: Configuração Eletrônica dos Metais de Transição[38].

Escândio	[Ar] 3d ¹ 4s ²	Ítrio	[Kr]4d ¹ 5s ²	Lantânio	[Xe]5d ¹ 6s ²
Titânio	[Ar] 3d ² 4s ²	Zircônio	[Kr]4d ² 5s ²	Háfnio	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
Vanádio	[Ar] 3d ³ 4s ²	Nióbio	[Kr]4d ⁴ 5s ¹	Tântalo	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
Cromo	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	Molibdênio	[Kr]4d ⁵ 5s ¹	Tungstênio	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
Manganês	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	Tecnécio	[Kr]4d ⁵ 5s ²	Rênio	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
Ferro	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	Rutênio	[Kr]4d ⁷ 5s ¹	Ósmio	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²
Cobalto	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	Ródio	[Kr]4d ⁸ 5s ¹	Írídio	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
Níquel	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	Paládio	[Kr]4d ¹⁰ 5s ⁰	Platina	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Cobre	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	Prata	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	Ouro	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Zinco	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	Cádmio	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²	Mercúrio	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²

Os MT são classificados de acordo com o nível que está sendo preenchido, 3d, 4d ou 5d, em elementos da primeira, segunda e terceira série. Uma característica desses elementos é a ocorrência de variados estados de oxidação para um mesmo íon. A tabela 6 mostra os diferentes estados de oxidação para os MT da primeira série:

Tabela 6: Estado de oxidação dos MT da primeira série. Estão assinalados com √ os estados conhecidos e √√ os estados comumente encontrados[38].

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
0 ou negativo			√	√	√	√	√	√	√	
+1			√	√	√	√	√	√	√√	
+2		√	√	√√	√√	√√	√√	√√	√√	√√
+3	√√	√	√√	√√	√	√√	√√	√	√	
+4		√√	√√	√	√	√	√	√		
+5			√√	√	√		√			
+6				√√	√	√				
+7					√√					

Uma consequência do preenchimento parcial do nível dⁿ, devido à ionização, é a possível presença de elétrons desemparelhados, podendo ser detectados por técnicas como ressonância paramagnética eletrônica (RPE) (descrita no capítulo 3).

Complexos contendo MT geralmente apresentam geometria tetraédrica e octaédrica, com coordenação 4 e 6 respectivamente, conforme ilustra figura 6.

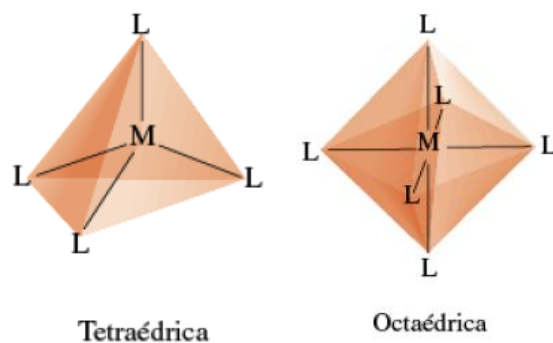


Figura 6: Arranjo estrutural dos metais de transição em complexos coordenados^[38].

Na figura 6, M representa o metal de transição e L, denominado ligante, são geralmente oxigênios.

As propriedades espectroscópicas dos MT incorporados em redes são distintas, quando comparadas com propriedades de íons livres. Para íons livres a energia depende essencialmente de interações elétron-núcleo e elétron-elétron. Em uma rede, as interações dos elétrons de valência do íon com os elétrons de valência dos vizinhos mais próximos (ligantes) devem ser consideradas, resultando em novos níveis de energia.

Conforme reportado por Tanabe e Sugano^[39], o espectro de absorção de cristais e soluções contendo MT são semelhantes, embora intensidade e largura sejam ligeiramente diferentes. São observadas bandas de absorção no infravermelho próximo, visível e ultravioleta. A descrição teórica quantitativa do espectro de absorção de complexos contendo MT teve início com o trabalho de Finkelstein e Van Vleck (1940), que utilizaram o modelo teórico da aproximação de campo cristalino para descrever linhas de absorção, em torno de 670 nm, do Alume de Cromo, com razoável concordância experimental, porém, nada concluíram sobre a origem das bandas. Em 1951, Hartmann e Schlaefer, utilizando a mesma abordagem teórica, atribuíram a largura das bandas às transições entre os componentes Stark do multiplete fundamental do íon central (MT), mostrando que o número de bandas observadas na região até 33000 cm^{-1} poderia ser explicado de forma razoável nos casos em que o íon central não tenha mais do que cinco elétrons na configuração d^n .

Em 1954, Tanabe e Sugano^[39] a fim de estabelecer o quanto a aproximação de campo cristalino é bem sucedida na descrição do espectro de absorção de complexos contendo MT, calcularam os níveis de energia para átomos da

configuração d^n , considerando um campo elétrico cúbico em uma simetria octaédrica.

2.6 - Considerações Sobre a Teoria do Campo Cristalino

A teoria do campo cristalino (CC) foi construída como primeiro modelo teórico para descrever as diferenças espectrais observadas entre íons isolados e complexos com MT^[40]. A influência sobre os orbitais d devido aos ligantes depende da coordenação destes em torno do MT. A forma angular dos cinco orbitais d , e suas respectivas representações, são mostrados na figura 7.

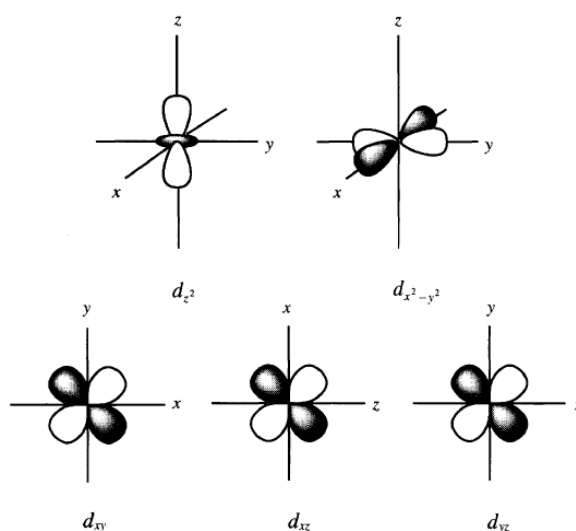


Figura 7: Distribuição angular dos orbitais d ^[38].

No modelo do campo cristalino os ligantes são representados por cargas pontuais negativas, que na geometria octaédrica, comumente encontrada em complexos com MT, assumem a posição central das faces de um cubo, conforme ilustra a figura 8.

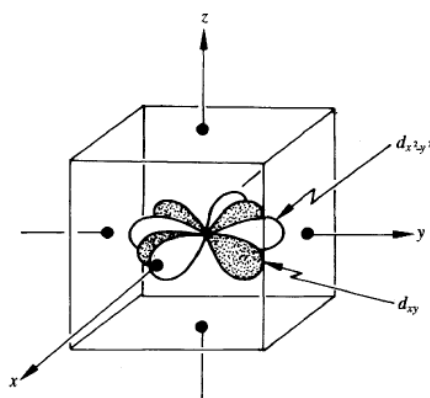


Figura 8: Distribuição dos ligantes (pontos) em torno dos orbitais d de um íon em uma simetria octaédrica^[38].

Um elétron no orbital d_{xy} será menos repelido pelo campo cristalino do que um elétron no orbital $d_{x^2-y^2}$. Pela simetria da configuração, os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} , são energeticamente equivalentes, assim como os orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$. No íon livre, os cinco orbitais d são degenerados. A interação dos elétrons no orbital d com o campo cristalino, quebra a degenerescência do nível d , formando dois grupos com energias diferentes. A figura 9 ilustra o efeito da interação.

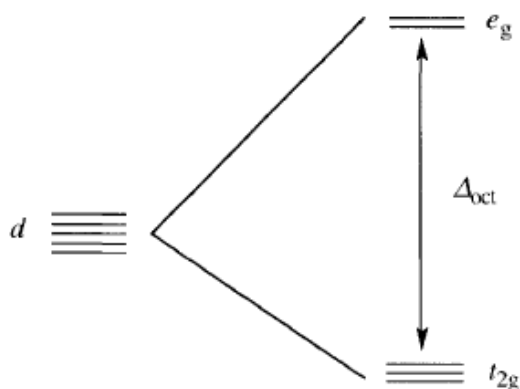


Figura 9: À esquerda: Níveis degenerados do íon livre. À direita: Efeito da interação dos orbitais d com o campo cristalino na simetria octaédrica, mostrando a formação de dois grupos não degenerados^[38].

A diferença energética entre o nível d do íon livre e o nível não degenerado de menor energia é $-4Dq$. A diferença entre o mais energético é $6Dq$, de forma que $\Delta_{oct} = 10Dq$ é a diferença entre os novos níveis. Na representação, q é a carga do ligante e D é um parâmetro que depende da geometria. Os níveis resultantes são representados por e_g (d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$) e t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}). Esta notação provém da teoria de grupo e está relacionada com as propriedades de simetria. O índice g , por exemplo, indica que os orbitais são centro-simétricos.

A consideração mais simples refere-se a um átomo com apenas um elétron no orbital d , caso do titânio trivalente. No estado fundamental o elétron ocupa o nível de menor energia, sendo igualmente provável a ocupação dos três orbitais do grupo t_{2g} . A absorção de uma quantidade de energia $E = \Delta_{oct}$, absorção de um fóton por exemplo, promove o elétron para algum orbital do grupo e_g . O espectro de absorção apresentaria, portanto, uma linha bem definida correspondente a esta transição. Porém, em uma rede os átomos oscilam em torno de posições de equilíbrio, resultando em uma repulsão entre ligantes e MT variável, implicando um Δ_{oct} também variável. Desta forma, fótons incidentes na amostra encontram moléculas em toda a parte do ciclo vibracional, sendo a luz absorvida em um largo intervalo de frequências, gerando uma banda de absorção no espectro.

Na simetria tetraédrica, uma análise semelhante mostra que há uma inversão dos grupos **e** e **t**^[38], ilustrado na figura 10.

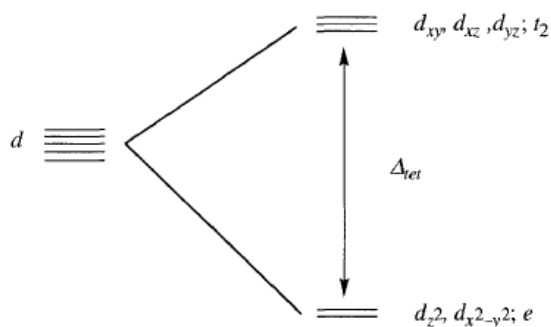


Figura 10: Desdobramento dos níveis d na simetria tetraédrica^[38].

O efeito da diminuição da simetria no complexo é a quebra da degenerescência dos níveis t_{2g} e e_g , resultando em um novo esquema de níveis energéticos, como ilustrado na figura 11.

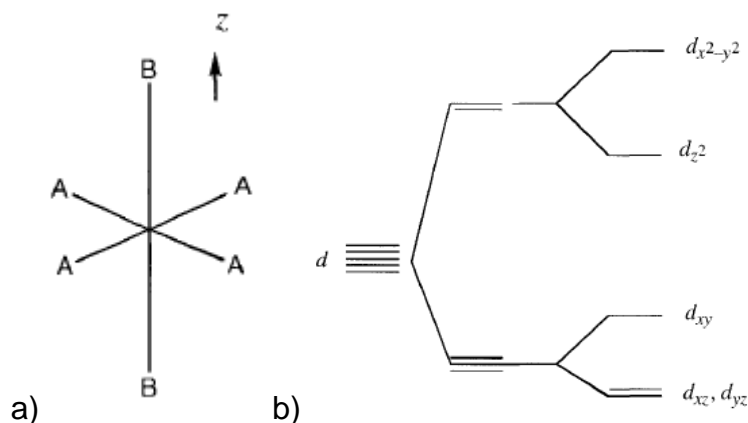


Figura 11: a) Complexo hipotético (MT)A₄B₂; b) desdobramento do nível d para o complexo^[38].

No complexo hipotético (MT)A₄B₂, figura 11 - a, elétrons no orbital d_z^2 interagem com o campo na direção z, devido aos ligantes B-B, com menor intensidade do que os elétrons nos orbitais no plano A₄ interagem com os ligantes A. Pela simetria, os orbitais d_{xz} e d_{yz} são degenerados, enquanto os demais orbitais são energeticamente distintos, figura 11 - b.

Na medida em que o nível d^n é ocupado pelos elétrons, interações eletrônicas dentro deste nível revelam novos desdobramentos, observados nos espectros de emissão e absorção. A configuração d^2 em uma simetria octaédrica, apresenta dois elétrons sujeitos às transições do tipo d-d. O desdobramento do nível d pelo campo cristalino permanece, conforme figura 9, entre os grupos t_{2g} e e_g , porém, o número de arranjos possíveis de dois elétrons entre os dois grupos é três, t_{2g}^2 , $t_{2g}e_g$ e e_g^2 . No caso de um estado tripleto, os dois elétrons têm spin paralelo e, portanto, $S = 1$,

com multiplicidade $(2S+1) = 3$. Por outro lado, no estado singlete os elétrons têm spin antiparalelo com $S=0$ e multiplicidade 1. Considerando a configuração d^2 no estado tripleto, pela importância desta configuração frente à regra de Hund que diz que o estado fundamental tem maior multiplicidade, temos que os elétrons não podem ocupar o mesmo orbital pelo princípio de exclusão de Pauli. Desta forma a ocupação dos orbitais do grupo t_{2g}^2 assume três possibilidades energeticamente equivalentes. Por outro lado, a configuração do grupo e_g^2 apresenta apenas uma possibilidade, estando um elétron em cada orbital deste grupo. Por último, na configuração $t_{2g}e_g$ um elétron ocupa qualquer um dos três orbitais do grupo t_{2g} , enquanto um elétron ocupa um dos dois orbitais do grupo e_g . Em princípio, seis combinações são possíveis, todas degeneradas. Entretanto, a interação elétron – elétron dentro do nível d levanta a degenerescência do estado em dois termos conforme mostra a figura 12.

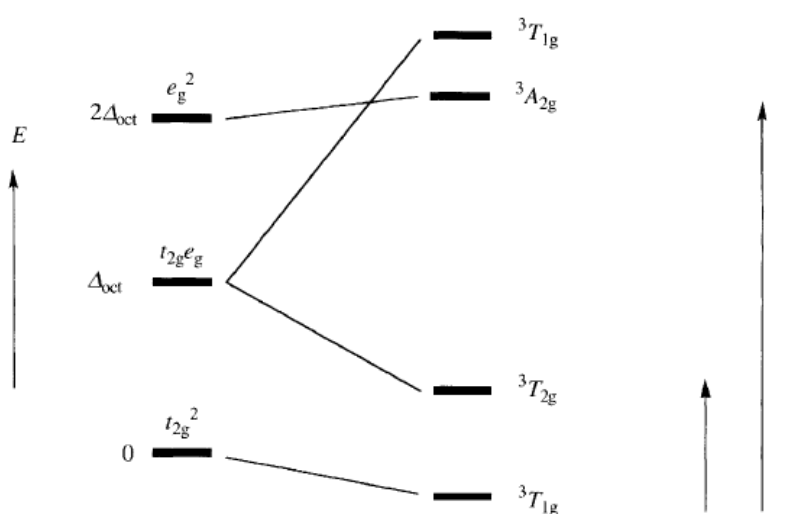


Figura 12: À esquerda: Níveis resultantes da interação do campo cristalino. À direita: Desdobramento dos níveis devido às interações eletrônicas dentro do nível d^[38].

Os níveis de energia devido ao campo cristalino são desdobrados em novos níveis quando é considerada a interação elétron-elétron, figura 12 direita. Os grupos são representados por ${}^3T_{1g}$, ${}^3T_{2g}$ e ${}^3A_{2g}$, onde T indica que o grupo é triplamente degenerado e A não degenerado, 3 indica a multiplicidade e 1g e 2g estão relacionados à propriedades de simetria do grupo.

A abordagem descrita considera primeiramente a interação dos d-elétrons com o campo dos ligantes, e posterior consideração do efeito da interação eletrônica dentro do nível d. Esta é a aproximação de campo forte, em contraste com a aproximação de campo fraco onde são consideradas as interações entre os elétrons

primeiramente enquanto o campo cristalino é tratado como uma perturbação, como ocorre com as terras raras.

2.7 - Titânio e Európio em vidros

Conforme mencionado nas secções anteriores, nos lantanídeos a camada 4f é blindada pelas camadas externas totalmente preenchidas $5s^2$ e $5p^6$, sendo que os elétrons opticamente ativos são pouco influenciados pelo C.C.. Logo o espectro de absorção desses elementos é semelhante ao espectro do íon livre correspondente. Por outro lado, nos metais de transição os elétrons opticamente ativos são elétrons em um subnível externo d, não existindo nenhum efeito de blindagem. Estes elétrons são fortemente influenciados pelo campo cristalino. Deste modo, o espectro de absorção destes elementos, apresenta forte dependência com o campo da matriz hospedeira, sendo que linhas de absorção, encontradas em íons livres, tornam-se bandas alargadas. Este efeito de alargamento de bandas é mais pronunciado em matrizes vítreas, devido à ausência de periodicidade da rede, sendo que cada sítio exerce uma influência diferente no íon.

Vidros dopados com európio têm sido muito investigados nos últimos anos devido principalmente as suas propriedades luminescentes. Trabalhos recentes, têm reportado a coexistência de Eu(II) e Eu(III) em vidros aluminoborosilicato e aluminosilicato de cálcio, preparados em atmosfera redutora^[18,41]. A formação do európio com diferentes estados de oxidação tem sido atribuída principalmente às condições de preparo. A redução de Eu(III) para Eu(II) em vidros aluminatos, borosilicatos e aluminoborosilicatos preparados em ar, tem sido reportada em alguns trabalhos^[42-44]. A análise do espectro de emissão do Eu nos vidros, constitui uma importante ferramenta na detecção do íon em seus diferentes estados de oxidação. Isso se deve ao distinto espectro de energia, conforme ilustrado na figura 13.

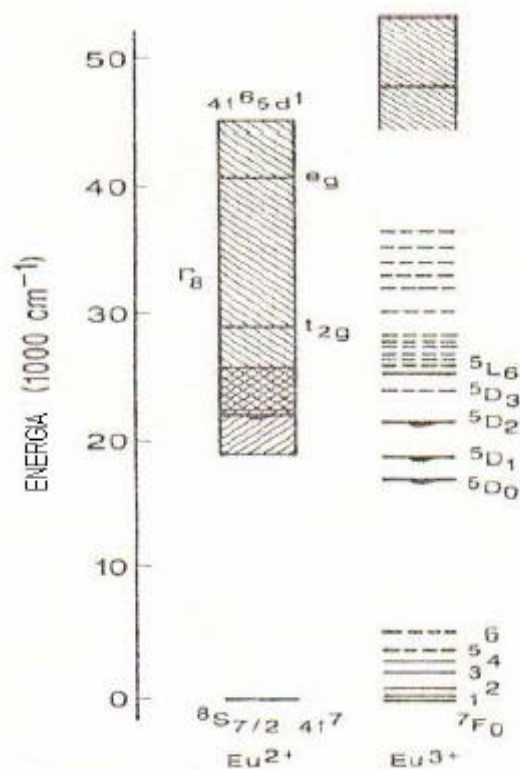


Figura 13: Níveis de Energia do Európio (Eu) nas configurações bi e trivalente.

As emissões na região visível do espectro são devido às transições 4f-4f para o Eu(III), e devido às transições 4f-5d no Eu(II). Transições 4f-4f também são observadas em vidros com Eu(II) porém, tais transições, proibidas por dipolo elétrico, são, em geral, muito menos intensas do que as transições permitidas 4f-5d. Transições 4f-5d no Eu(III) corresponde a grandes energias não sendo observadas emissões no espectro visível.

O titânio no estado neutro tem configuração eletrônica $[Ar]3d^24s^2$ (tabela 5). Contudo, os estados ionizados Ti^{3+} e Ti^{4+} , apresentam 1 e 0 elétrons, respectivamente, no nível d. No titânio Ti^{3+} , as transições eletrônicas são do tipo d-d e ocorrem na região do visível. Por causa da absorção no visível, vidros dopados com Ti^{3+} são caracterizados por cores escuras. Por outro lado, vidros dopados com Ti^{4+} são transparentes, devido à ausência de elétrons no subnível d. As transições do Ti^{4+} são do tipo transferência de carga, gerando bandas de absorção na região UV.

Em vidros óxidos, o Ti^{3+} ocupa sítios com simetria octaédrica com distorção tetragonal^[45,46]. A figura 14 mostra os níveis de energia para o Ti^{3+} nesta condição de simetria.

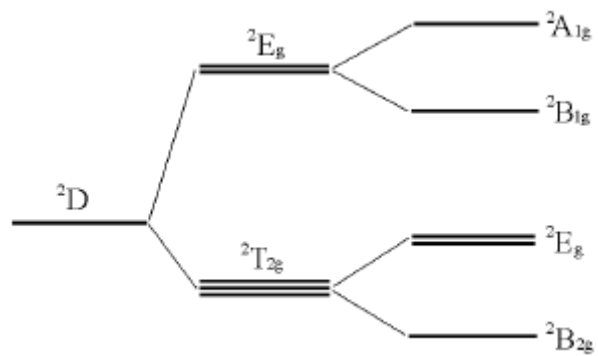


Figura 14: Diagrama de energia do Ti^{3+} em uma simetria octaedrica com distorção tetragonal^[46].

Capítulo III

3. Técnicas experimentais

3.1 - Absorção de raios-X próximo à estrutura de borda (XANES)

A absorção de raios-x como técnica espectroscópica (XAS) é utilizada desde 1920, quando Fricke e independentemente Hertz, realizaram as primeiras experiências^[47]. Um espectro de absorção de raios-x fornece informações sobre transições eletrônicas de níveis mais internos de um elemento. Métodos distintos são empregados para analisar o espectro, de acordo com a região de energia absorvida. A região de 0-50 eV da borda de absorção compreende a região de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). O intervalo 50-1000 eV compreende a região de EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). A figura 15 ilustra o espectro de absorção de raios-x para o Selênio (Se).

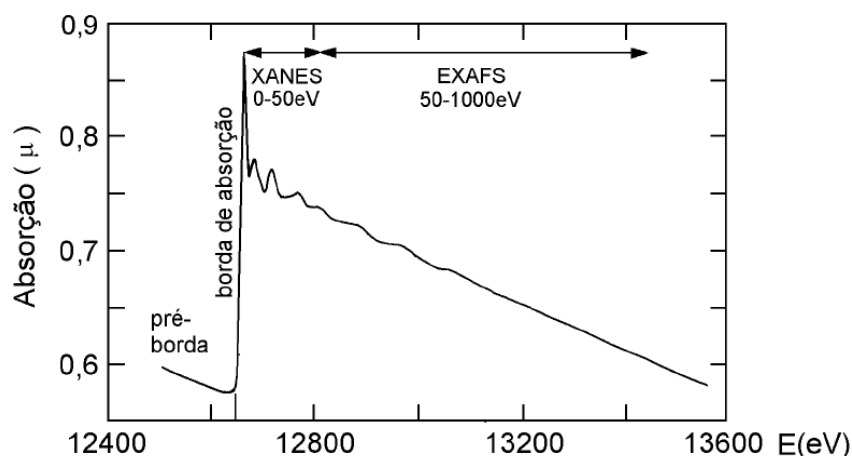


Figura 15: Espectro de absorção de raios-X para o selênio.

Neste trabalho a região de interesse é a região de XANES, onde são obtidas informações sobre o estado de oxidação dos átomos, no caso, o estado de oxidação dos íons Európio e Titânio. Devido à necessidade de uma fonte de luz operando na região de raios-X com espectro contínuo, é necessário o uso de luz síncrotron.

O sinal XAS pode ser coletado em dois modos principais: transmissão e fluorescência, sendo o primeiro utilizado para amostras mais concentradas, enquanto o segundo para amostras diluídas ou extremamente finas. A figura 16 ilustra a montagem experimental para os dois modos.

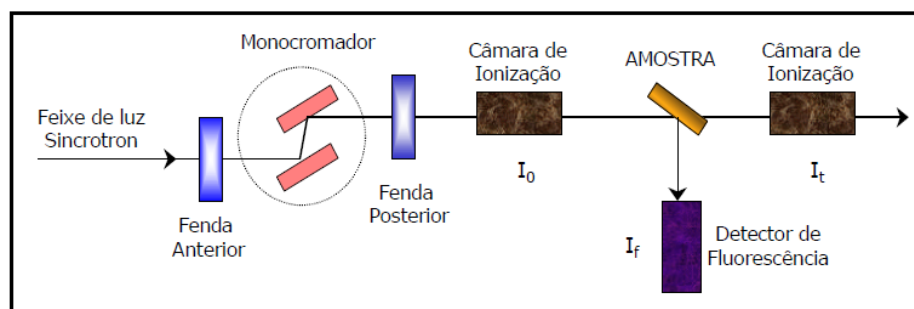


Figura 16: Esquema da montagem experimental XAS nos modos transmissão e fluorescência^[48].

Fótons com energia acima de 2000 eV (raios-X duros) testam as bordas K dos metais de transição da primeira série (3d), transições $1s \rightarrow np$, ou bordas L dos lantanídeos, transições $2p \rightarrow 5d$ e $6s$ ^[48].

As medidas de absorção de raios-X deste trabalho foram realizadas na linha de luz XAFS2- (4-24 keV) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, localizado em Campinas-SP. Foram realizadas em temperatura ambiente, sendo as amostras medidas no modo de fluorescência e os padrões e amostras de referência medidas no modo de transmissão.

3.2 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A técnica de RPE trata da interação da radiação eletromagnética com o momento magnético do elétron. Trata-se de um método espectroscópico capaz de detectar átomos e moléculas que possuem elétrons desemparelhados. Historicamente o RPE pode ser considerado uma extensão do famoso experimento de Stern - Gerlach (1920)^[49,50], o qual mostrou que o momento magnético eletrônico em um átomo poderia apenas assumir orientações discretas em um campo magnético aplicado. No experimento faziam-se átomos metálicos vaporizados passarem por um campo magnético não uniforme. A observação mostrou que para alguns átomos não havia desvio, enquanto para outros, como o sódio por exemplo, o desvio se dava em apenas duas componentes. O desvio dos átomos de sódio é atribuído à presença de um elétron desemparelhado em cada átomo, sendo este elétron susceptível de assumir dois estados distintos.

O caso mais simples é o de um elétron livre em um campo magnético externo. Quando aplicado um campo externo B a interação deste com o momento magnético eletrônico desdobra o nível em duas componentes, cuja separação depende da intensidade de B , conforme ilustra a figura 17.

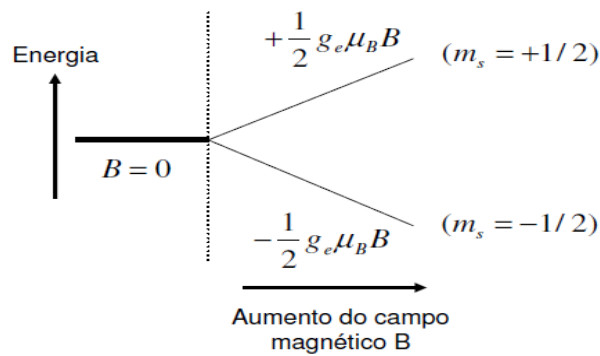


Figura 17: Desdobramento do nível energético de um elétron livre na presença de um campo magnético externo.

Desta forma, transições eletrônicas podem ser induzidas entre estes estados, quando excitados com energia da ordem da separação entre os níveis, o que ocorre quando $E = h\nu = g_e \mu_B B$. A figura 18 ilustra o aparato experimental utilizado na técnica RPE.

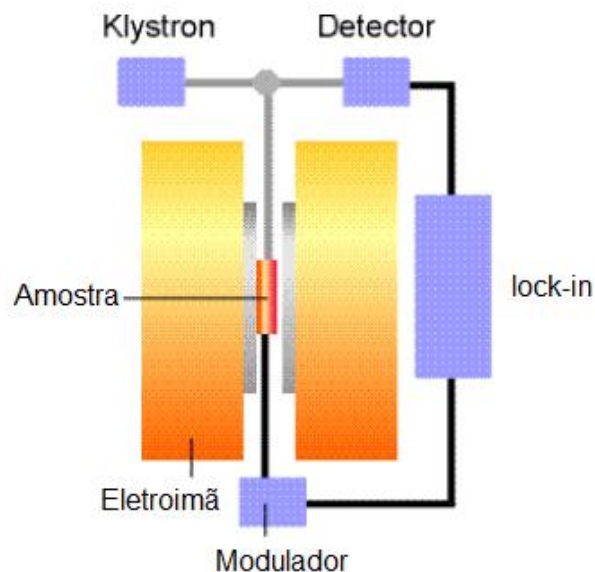


Figura 18: Esquema de um espectrômetro de RPE^[51].

Na figura 18, o Klystron gera micro-ondas de frequência fixa a qual é conduzida por guias de onda até a cavidade ressonante, onde se encontra a amostra. Parte da microonda é refletida e a partir de um circulador é conduzida ao detector. Através de um eletroímã é aplicado um campo magnético externo, o qual é variado até atingir a condição de ressonância. Quando isso ocorre, a amostra absorve parte das micro-ondas, sendo detectado pelo sensor, gerando uma curva de absorção como ilustrado na figura 19-a.

Um conjunto de bobinas de Helmholtz, acoplado às paredes da cavidade, gera um campo magnético oscilante, o qual modula o campo externo aplicado. Este campo oscilante gera uma modulação na curva de absorção, resultando em uma

componente oscilatória no sinal detectado. Este sinal é monitorado por um amplificador “lock-in”, o qual rejeita o sinal contínuo e nos fornece uma ddp proporcional a derivada da absorção, como ilustrado na figura 19b.

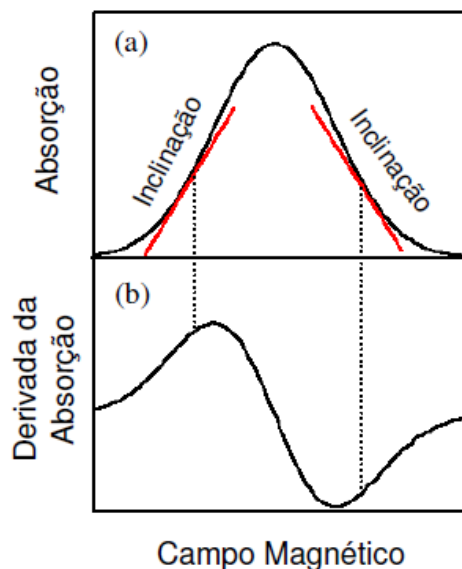


Figura 19: Forma típica de um sinal RPE. A) Absorção pela amostra. B) Primeira derivada do sinal.

O desdobramento dos níveis ocorre não somente pela interação com um campo externo (efeito Zeeman), mas também pelas interações do elétron com o campo cristalino (estrutura fina), com o núcleo do átomo que o contém (estrutura hiperfina) e com o núcleo de átomos vizinhos (estrutura superhiperfina). Assim, a técnica RPE pode ser usada para investigar propriedades estruturais da rede. As medidas de RPE apresentadas no capítulo V foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética do *Grupo de Metais e Ligas* no Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP, em um espectrômetro operando em banda-X (9,52GHz), com potência de micro-onda de 5 mW, com campo magnético modulado na frequência de 100 kHz e amplitude de modulação de 10G . As amostras foram trituradas em almofariz de ágata e introduzidas na cavidade em um tubo de sílica vítrea. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

3.3 - Espectroscopia de absorção óptica e fotoacústica

Para as medidas de absorção óptica foi utilizado um espectrofotômetro T90+UV/VIS da PG Instruments. Os espectros foram obtidos no intervalo de 190-900

nm. Foram feitos também espectros de absorção fotoacústica utilizando a montagem esquematizada na figura 20.

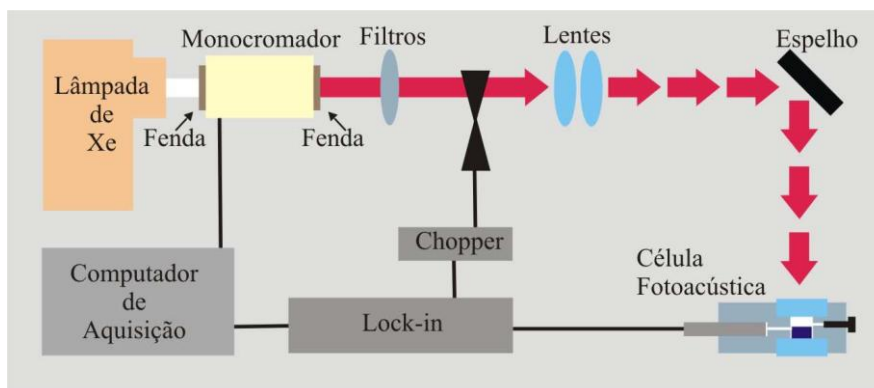


Figura 20: Montagem experimental da espectroscopia fotoacústica.

Uma lâmpada de xenônio emite um espectro contínuo de radiação na região UV-VIS, que é convergida para a entrada de um monocromador. A luz é então modulada por um chopper e incide na amostra posicionada dentro da célula fotoacústica. A radiação absorvida pela amostra gera calor, que por sua vez é transmitido para o ar em torno da amostra dentro da célula, gerando ondas de pressão, detectadas por um microfone. O sinal é amplificado pelo lock-in e enviado ao micro-computador.

Os espectros foram obtidos no intervalo 250-800 nm. Ambas as medidas foram realizadas nos laboratórios do GEFF.

3.4 - Espectroscopia de luminescência

A luminescência é o fenômeno no qual um material absorve uma quantidade de energia e reemite na forma de radiação. A emissão luminescente ocorre devido a transições eletrônica entre diferentes níveis de energia, sendo o espectro de emissão característico a cada átomo ou espécie. Deste modo a análise do espectro de emissão de um determinado material pode fornecer informações sobre os níveis eletrônicos deste.

Usualmente usa-se como fonte de excitação luz laser. O arranjo experimental típico para se obter o espectro de uma amostra luminescente por excitação laser é ilustrado na figura 21:

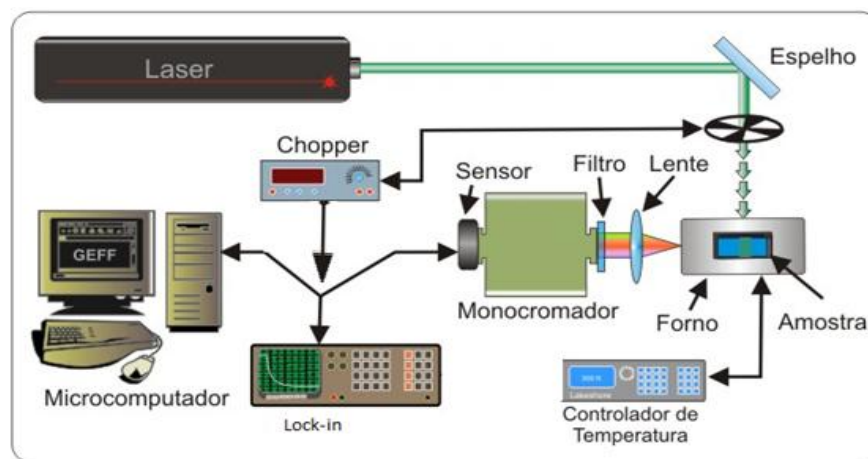


Figura 21: Arranjo experimental para medidas de luminescência.

Conforme ilustrado na figura 21, radiação proveniente de um laser é modulada por um chopper e incide na amostra. A radiação emitida é focada em um monocromador, no qual é acoplado um sensor conectado a um amplificador de sinal. O sinal é então enviado e registrado por um microcomputador.

As medidas de luminescência foram feitas no laboratório do GEFF, à temperatura ambiente, utilizando um laser de argônio Coherent modelo Innova 90 Plus com 6 watts de potência nominal, operando em 350nm, um amplificador de sinal Stanford SR830, um monocromador Cornerstone 260 modelo 74125 e um sensor de silício (UV-VIS).

3.5 - Densidade de massa volumétrica (ρ)

As medidas de densidade foram realizadas utilizando o método de Arquimedes^[52]. Para isto foi utilizada uma balança analítica da marca AND, modelo GH-202, com precisão de 0,01mg, e água ultra-pura (mili-Q) como líquido de imersão.

No procedimento primeiramente medimos a massa das amostras no ar (m_{ar}) e em seguida fixamos a amostra em um fio (de massa desprezível comparada com a massa da amostra) na parte inferior da balança e então medimos a massa da amostra imersa no líquido (m_{ap} , massa aparente), com estes valores a densidade foi determinada de acordo com a seguinte equação:

$$\rho_{vidro} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{ap}} \rho_{H_2O} \quad (3.1)$$

na qual ρ_{H_2O} é a densidade da água na temperatura em que foi realizada o experimento, a qual foi determinada através de um densímetro Anton Paar, DMA 5000 , com precisão de $1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$.

O procedimento foi realizado cinco vezes para cada amostra. A incerteza estimada no valor da densidade é de $0,01 \text{ g/cm}^3$.

3.6 - Índice de refração

Para as medidas do índice de refração utilizamos o método de Brewster^[53]. Neste método o índice de refração é dado por:

$$\tan \theta_i = n \quad (3.2)$$

sendo θ_i o ângulo de Brewster, ou ângulo de polarização, que corresponde ao ângulo onde a intensidade da luz é mínima.

O esquema da montagem utilizada neste trabalho é mostrado na figura 22.

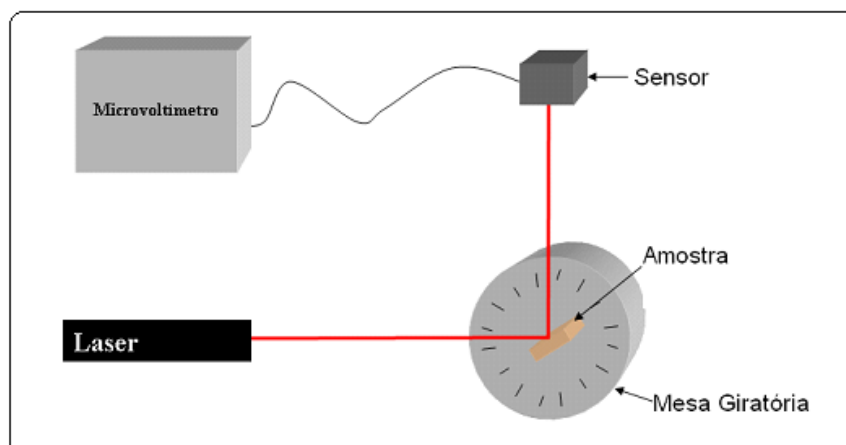


Figura 22: Esquema da montagem utilizada para as medidas de índice de refração^[11].

Um laser de He-Ne com comprimento de onda de 632,8 nm foi utilizado para as medidas, além de um sensor de silício e um micro voltímetro. O monitoramento da intensidade da luz refletida na primeira superfície em função do ângulo de incidência permite a determinação do ângulo de Brewster e assim o cálculo do índice de refração, através da relação 3.2.

Capítulo IV

4. Preparação das amostras

As amostras vítreas utilizadas neste trabalho foram preparadas em um forno a vácuo construído no nosso grupo com a colaboração do Prof. Dr. Juraci A. Sampaio. A figura 23 mostra uma foto e um esquema de seus componentes.

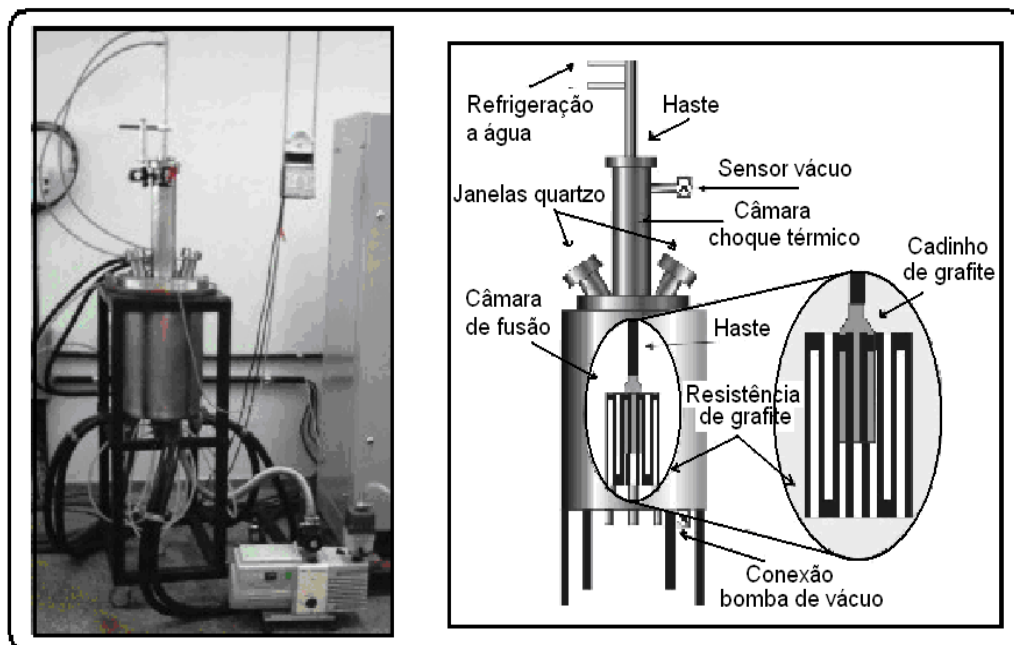


Figura 23: À esquerda: Foto do forno utilizado. À direita: Ilustração dos vários componentes do sistema^[11].

O forno possui dois compartimentos, um inferior à tampa, no qual fica a resistência de grafite e uma blindagem térmica feita com dois cilindros concêntricos, um externo de níquel e um interno de grafite entre os quais são preenchidos com lã de grafite. O outro compartimento está localizado sobre a tampa e possui uma haste móvel que mantém o cadinho no centro da resistência e também é utilizado para mover rapidamente o cadinho para parte superior, acontecendo assim o choque térmico. Ambos os compartimentos possuem paredes duplas em aço inox, com sistema de resfriamento por meio da circulação de água a alta pressão, visto que a temperatura pode chegar a 1600 °C. Para isto o sistema possui uma bomba d'água, Schneider, modelo ME BR2230, responsável pela circulação e resfriamento da água do reservatório ao forno, com a pressão sendo mantida em 50 PSI. O forno também possui uma saída para a bomba de vácuo no compartimento inferior, sendo que

utilizamos uma bomba de vácuo Edwards, modelo RV8 e um manômetro HPS Division, modelo Pirani 917, para monitorar a pressão interna do forno durante a preparação das amostras. Janelas de quartzo situadas na tampa do forno permitem a observação e o monitoramento da temperatura no cadinho durante a preparação.

A resistência é alimentada por uma fonte (Faraday Equipamentos Elétricos Ltda) de corrente alternada com potência máxima de 30 KVA, onde é feito o controle da tensão e corrente.

Os cadinhos usados na preparação dos vidros são de grafite de alta densidade, com alta temperatura de fusão (3737 °C), porém devem ser utilizados somente em vácuo ou atmosferas inertes.

Convencionalmente foram preparadas amostras de 6 gramas, utilizando reagentes de alta pureza (igual ou melhor que 99,99%), os quais foram pesados em uma balança analítica (com precisão de 0.01mg) com as composições mostrada nas tabelas 7 e 8.

Tabela 7: Composição das amostras com TiO₂ em porcentagem de massa.

Amostra	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂
LSCAS	47,4	41,5	7	2,1	2
CAS32	34,9	29	32	2,1	2
CAS34	33,9	28	34	2,1	2
CAS36	32,9	27	36	2,1	2

Tabela 8: Composição das amostras dopadas com Eu₂O₃ em porcentagem de massa.

Amostra	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Eu ₂ O ₃
LSCAS	47,4	39	7	4,1	2,5
CAS34	33,17	27,06	33,17	4,1	2,5
CAS50	25,06	19,16	49,16	4,1	2,5
CAS65	17,06	12,16	64,16	4,1	2,5

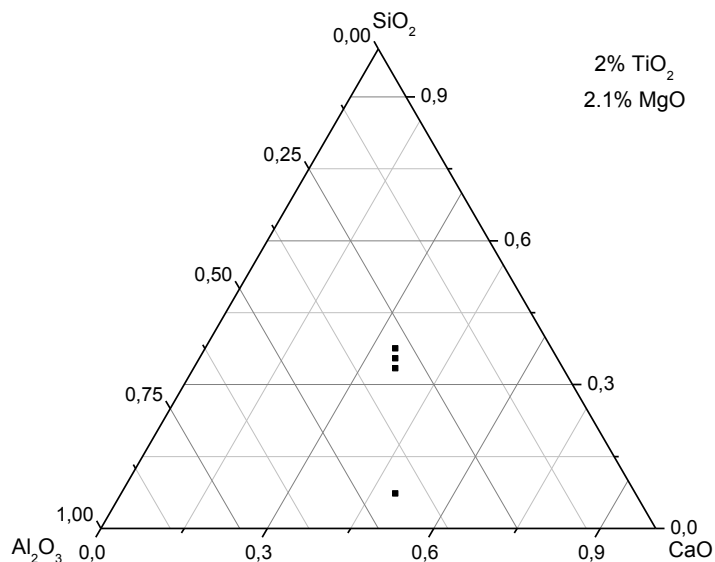


Figura 24: Diagrama ternário mostrando as porcentagens em massa das amostras dopadas com TiO_2 .

A adição de SiO_2 foi feita tomando como referência a amostra com 7% de SiO_2 (LSCAS), subindo em linha reta no diagrama ternário, conforme mostrado nas figuras 24 e 25, de modo a manter a proporção $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CaO}$.

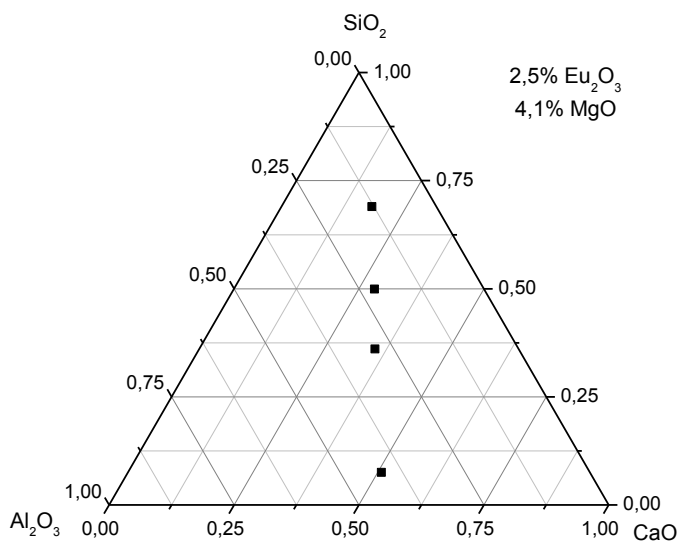


Figura 25: Diagrama ternário mostrando as porcentagens em massa das amostras dopadas com Eu_2O_3 .

Capítulo V

5. Resultados e discussão

5.1 - Amostras com európio

As amostras de aluminossilicato de cálcio dopadas com Eu_2O_3 foram preparadas conforme descrito no capítulo IV e são mostradas na figura 26.

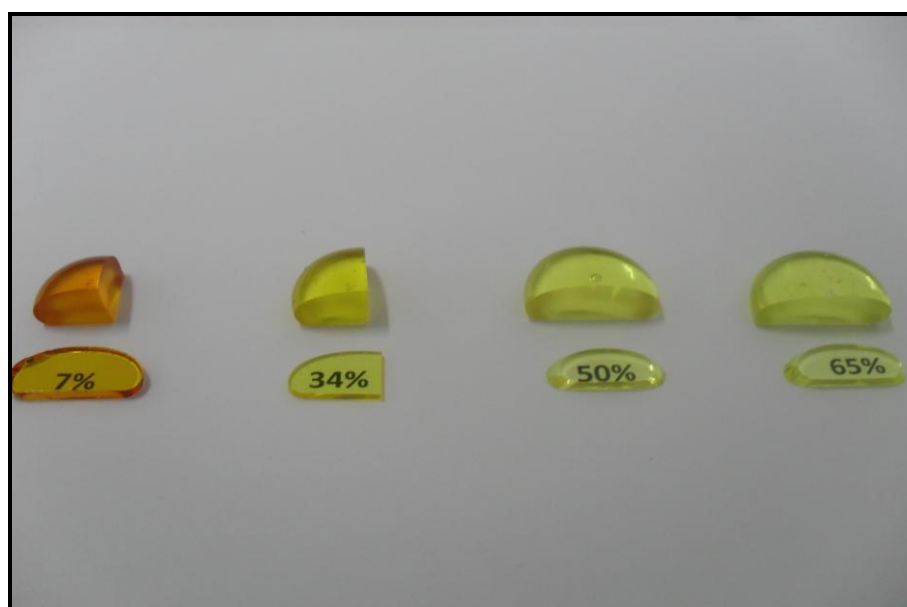


Figura 26: Foto das amostras de aluminossilicato de cálcio dopado com 2,5% de Eu_2O_3 com diferentes concentrações de SiO_2 , indicadas na foto em % de massa.

Podemos notar na figura 26 uma mudança na coloração das amostras com a variação da concentração de SiO_2 , sendo a de menor concentração de tonalidade alaranjada, enquanto que para maiores concentrações observa-se uma tendência para o verde. A mudança na tonalidade pode indicar a mudança na valência do Eu, visto que íons de Eu em diferentes valências apresentam níveis de energia distintos, resultando em diferentes linhas no espectro de absorção.

As amostras CAS50 e CAS65 apresentaram pequenas regiões cristalizadas na superfície, porém, sem vestígios de cristalização na região interna. Após o polimento, foi possível notar a presença de regiões estriadas, sendo mais pronunciada para a amostra CAS65. É importante mencionar que estas amostras foram refundidas várias vezes até atingir a vitrificação desejada.

5.1.1 - Densidade e índice de refração

Iniciamos nossos estudos verificando a influência da composição na densidade e no índice de refração das amostras os quais determinamos pelas técnicas descritas nas secções 3.5 e 3.6 respectivamente. A figura 27 mostra os valores de densidade para as diferentes composições, em função da concentração de SiO₂.

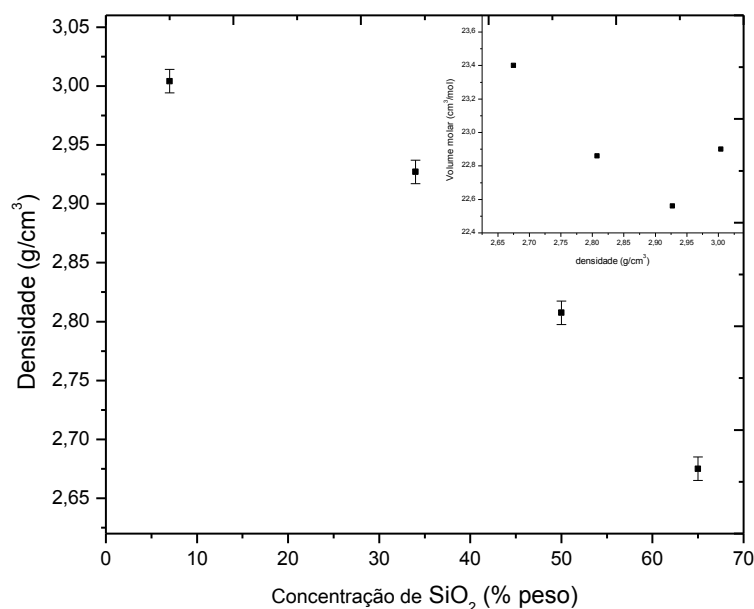


Figura 27: Densidade dos vidros aluminossilicato de cálcio dopados com 2,5%, em peso, de Eu₂O₃ em função da concentração de SiO₂. No detalhe, volume molar em função da densidade.

Da figura 27, observa-se uma redução de até 11% no valor da densidade com o aumento da concentração de sílica. Este comportamento é esperado conforme verificado por A. Farias em sua dissertação^[11]. A adição de sílica no vidro base foi feita, como exposto no capítulo 4, subindo em linha reta no diagrama ternário, tendo como referência o vidro LSCAS. Conseqüentemente uma diminuição de CaO e Al₂O₃ ocorre com o aumento do SiO₂. Como a proporção dos componentes é feita em porcentagem de massa e visto que a massa molar do CaO é de 56,08 g/mol, a do Al₂O₃ é de 101,96 g/mol e a do SiO₂ é de 60,08 g/mol, com a adição de sílica temos um aumento no número de átomos nos vidros, sendo que este aumento no número de átomos deve aumentar o volume ocupado pelos mesmos, com conseqüente redução na densidade. No detalhe da figura 27 é mostrado o volume molar das amostras em função dos valores obtidos para densidade, onde podemos

observar o comportamento de queda com aumento da densidade, conseqüentemente, maiores quantidades de sílica. No entanto, como discutido por A. Farias^[11], apenas a variação do volume molar dos componentes não pode explicar o comportamento da densidade em função da variação da sílica, sendo a quantidade de defeitos e vacâncias um dos principais responsáveis pelo seu comportamento. A variação destes defeitos, em vidros óxidos, está relacionada diretamente com a quantidade de oxigênios não ligados na matriz vítrea, o que resulta em variações significativas em suas propriedades físicas, como discutiremos abaixo.

A densidade ρ pode ser relacionada ao índice de refração n através da equação de Lorentz-Lorenz^[54]:

$$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = A \frac{\rho}{M} \quad (5.1)$$

na qual A é a refratividade molar e M é a massa molar do composto. De acordo com a equação 5.1 uma redução no índice de refração é esperada com a diminuição da densidade. A figura 28 mostra os valores obtidos para o índice de refração em função da quantidade de SiO_2 , na qual podemos observar a redução de n . No entanto, podemos observar que o comportamento do índice de refração com a concentração não é igual ao observado na densidade, isto é um indicativo que a refratividade molar não é constante.

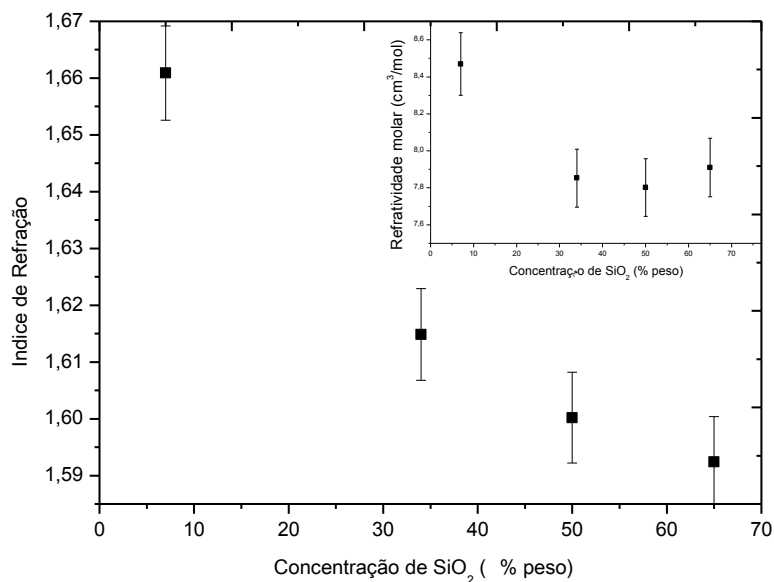


Figura 28: Índice de refração em função da concentração de SiO_2 . Feixe de incidência com comprimento de onda de 632,8 nm. No detalhe: refratividade molar em função da concentração de Silica.

No detalhe da figura 28, mostramos os valores da refratividade molar em função da quantidade de SiO₂, na qual observamos a redução deste parâmetro com o aumento da sílica.

Assim, a redução no índice de refração pode ser associada a dois fatores: a redução da densidade e da refratividade molar. A refratividade molar representa a polarizabilidade eletrônica γ a qual está relacionada ao índice de refração n pela fórmula de Lorentz-Lorenz:

$$\gamma = \frac{3}{4\pi N} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (5.2)$$

N é o número de átomos por unidade de volume.

De acordo com as teorias estruturais, um vidro consiste de elementos formadores de rede que tendem a formar redes aleatórias contínuas, e elementos modificadores de rede que tendem a romper a continuidade da rede, criando oxigênios não ligados NBO (nonbridging oxygen). O excesso de modificadores de rede no vidro aumenta a concentração de NBO, dando um caráter eletronegativo ao material, aumentando a polarizabilidade eletrônica. A polarizabilidade eletrônica é diretamente proporcional à refratividade molar A ^[54]. A refratividade molar das amostras, calculada pela equação 5.1, é mostrada no detalhe da figura 28. Portanto, o comportamento do índice de refração e da refratividade molar, figura 28, indica a diminuição da concentração de NBO na estrutura do vidro.

Contudo, para vidros óxidos a redução da polarizabilidade é usualmente acompanhada pela tendência de redução na basicidade óptica do material^[55]. O conceito de basicidade óptica foi definido por J. A. Duffy e M. D. Ingram^[56] em 1970, e constitui um parâmetro que pode ser relacionado às propriedades químicas e físicas de materiais^[55]. Com a redução dos NBO e conseqüentemente redução da polarizabilidade eletrônica, é esperada uma redução na basicidade óptica do vidro.

O número de oxigênios não ligados por tetraedro de Al pode ser estimado pela relação proposta por Dutt e colaboradores^[57] dada por:

$$\frac{NBO}{T_{Al}} = \frac{2[Ca] - [Al]}{[Si] + [Al]} \quad (5.3)$$

na qual as quantidades entre colchetes indicam as concentrações dos constituintes.

A figura 29 mostra os valores obtidos para as amostras com európio, calculados a partir da equação 5.3.

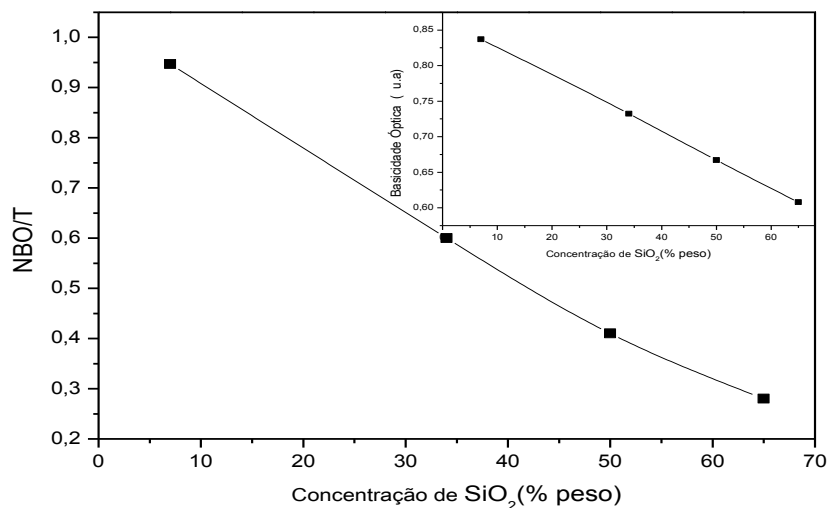


Figura 29: Valores calculados para o número de oxigênios não ligados (NBO) em função da concentração de SiO₂. No detalhe, valores obtidos para a basicidade óptica, indicando comportamento semelhante ao NBO.

Da figura 29, nota-se a redução do número de NBO com o aumento da concentração de SiO₂, concordando com os resultados obtidos pelas medidas do índice de refração. Calculamos a basicidade óptica Λ pela relação proposta por J. A. Duffy^[58] dada por:

$$\Lambda = X_A \Lambda(A) + X_B \Lambda(B) + \dots \quad (5.4)$$

na qual X_A, X_B, \dots , são as proporções molares dos constituintes A, B..., e $\Lambda(A), \Lambda(B) \dots$ são os valores da basicidade óptica dos constituintes A, B... Os valores das basicidades dos constituintes, utilizado para o cálculo da basicidade do vidro, foram retirados da referência^[59]. Os valores calculados são mostrados no detalhe da figura 29. Conforme esperado, verifica-se uma tendência de queda, semelhante ao comportamento de redução do número de oxigênios não ligados na estrutura da rede.

Trabalhos recentes^[43,44,58] mostraram que o aumento da basicidade em vidros óxidos, favorece a formação de estados de oxidação maiores. Conforme verificado, com o aumento da basicidade há também o aumento do NBO, que resulta em uma maior quantidade de cargas negativas na rede, favorecendo a formação de íons com maiores valências para garantir a neutralidade do material. Levando isto em

consideração e de acordo com o comportamento da basicidade, figura 29, esperamos a redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ para amostras com maiores concentrações de SiO_2 .

5.1.2 - Absorção óptica

As medidas de absorção para as amostras com európio foram realizadas utilizando a técnica de espectroscopia fotoacústica, descrita na secção 3.3. Para efeito de comparação, medidas de absorção foram feitas para as matrizes LSCAS e CAS34, utilizando espectrofotômetro. Ambas as medidas são mostradas na figura 30, na qual os espectros foram normalizados pela intensidade do sinal em 250 nm para comparação.

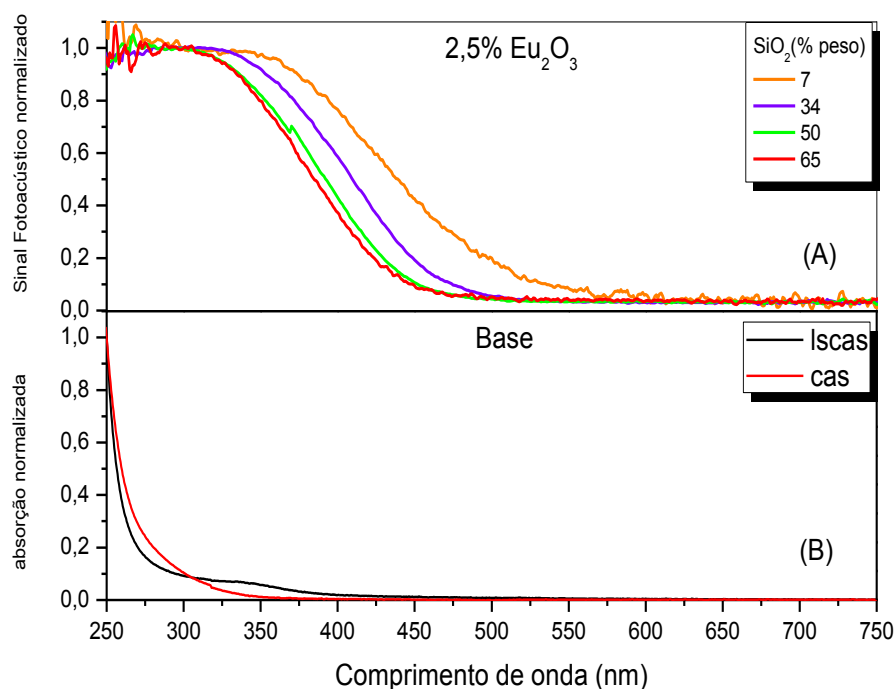


Figura 30: A) Espectros de absorção fotoacústica dos vidros aluminossilicato de cálcio dopados com 2,5% de Eu_2O_3 . B) Espectro de absorção do vidro base. Os espectros foram normalizados pelo sinal em 250 nm.

Comparando as figuras 30 A e B, podemos observar a presença de uma larga banda de absorção em todas as amostras dopadas com Eu_2O_3 . Conforme reportado por Sampaio et al.^[18] esta banda é atribuída à transição $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d(T_{2g})$ do Eu(II) , sendo a largura devida à forte influência do campo cristalino sobre o orbital

5d. A presença de uma segunda banda relativa à transição $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d(E_g)^{[18]}$ não foi detectada pelas técnicas utilizadas neste trabalho devido a saturação do sinal, tanto pela técnica fotoacústica quanto pela medida utilizando espectrofotômetro, mesmo para amostras com espessura da ordem de 0.1 mm. Da figura 30 podemos notar o deslocamento da banda de absorção em função da concentração de SiO_2 . Como não foi possível o ajuste para localizar o pico da banda, utilizamos como parâmetro de deslocamento o comprimento de onda referente ao ponto de inflexão, definido pela de interseção das retas ilustradas na figura 31 para a amostra LSCAS. A tabela 9 e o detalhe da figura 31, mostra os valores para este comprimento de onda (λ_{abs}) para todas as amostras, o qual pode ser associado ao deslocamento da banda de absorção com o aumento da concentração de SiO_2 .

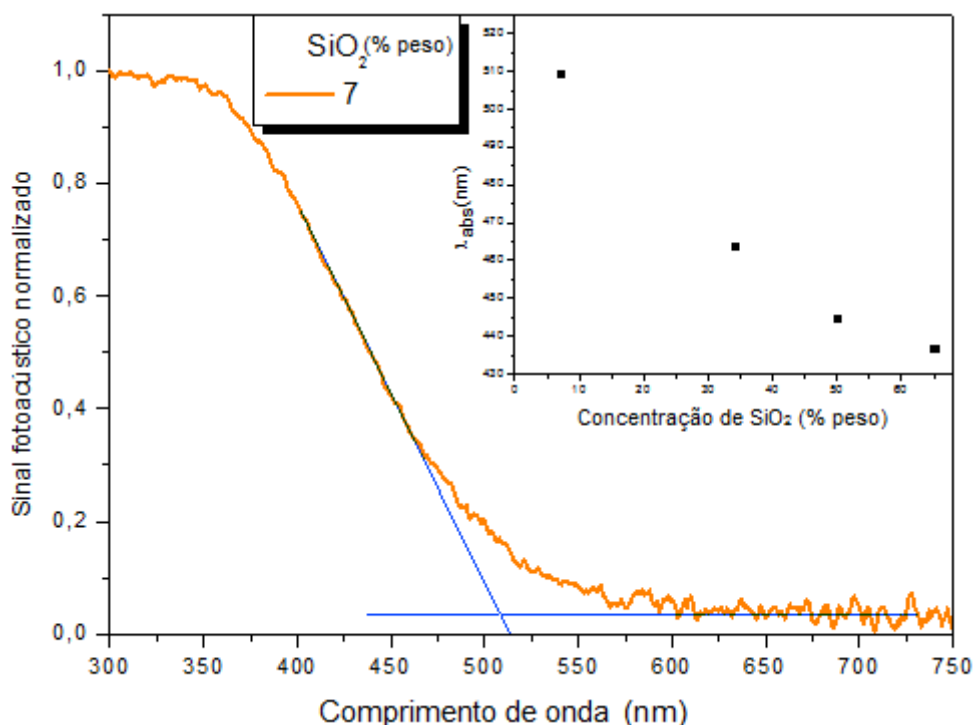


Figura 31: Definição do parâmetro para quantificar o deslocamento da banda de absorção em função da concentração de SiO_2 . No detalhe valores obtidos para o parâmetro de deslocamento (λ_{abs}), evidenciando o deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda menores.

Tabela 9: Valores do parâmetro de deslocamento para amostras dopadas com Eu_2O_3 .

Amostra	λ_{abs} (nm)
LSCAS	510
Cas34	464
Cas50	445
Cas65	437

5.1.3 - Espectroscopia de luminescência

As propriedades luminescentes de vidros dopados com Eu tem sido reportadas em diversos trabalhos^[18,42-44]. A emissão do íon Eu(II) em materiais no estado sólido é geralmente caracterizada por uma larga banda de emissão, atribuída à transição $4f^65d \rightarrow 4f^7$. Por outro lado, a emissão do Eu(III) é caracterizada por vários picos estreitos na região entre 570-750 nm, correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3$ e 4) dentro do nível $4f$ ^[44]. Deste modo, a espectroscopia de luminescência pode ser usada como uma ferramenta para distinguir a presença de diferentes valências do Eu em materiais luminescentes.

As medidas de luminescência foram realizadas conforme descrito na secção 3.4 e os espectros obtidos são mostrados na figura 32.

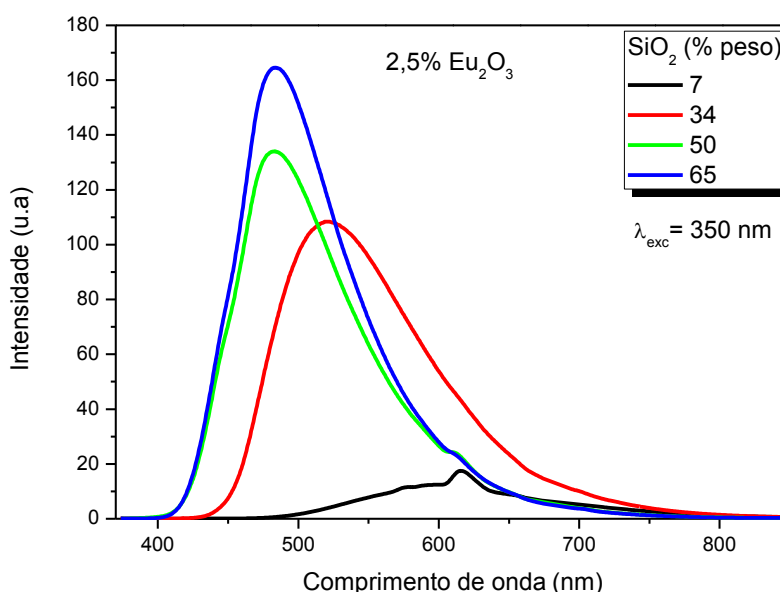


Figura 32: Espectros de emissão para amostras com diferentes concentrações de SiO₂ sob excitação em 350 nm à temperatura ambiente.

Nota-se pela figura 32, que todos os espectros apresentam bandas largas de emissão, porém, com intensidades diferentes, indicando a presença de Eu(II) em todas as amostras^[18,42-44]. O aumento da intensidade da emissão do Eu(II), sugere um aumento da quantidade deste íon com o aumento da concentração de sílica. Porém, a presença de picos característicos nas amostras LSCAS, CAS50 e CAS65, indica a presença de Eu(III)^[18,42-44] e, portanto, a coexistência das duas valências nestas amostras. Na figura 33 mostramos um detalhe da região próximo a 600 nm para melhor visualização dos picos referentes às emissões do Eu(III).

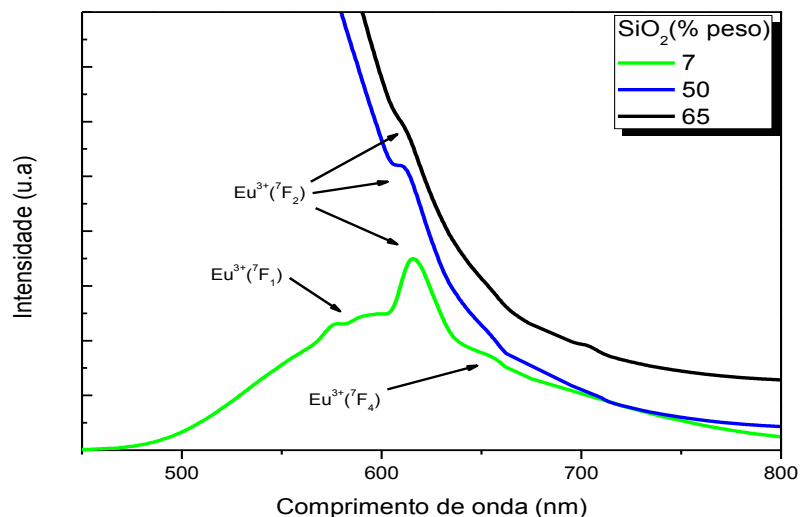
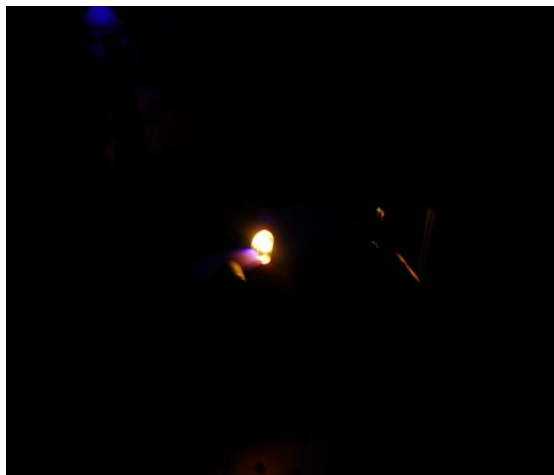
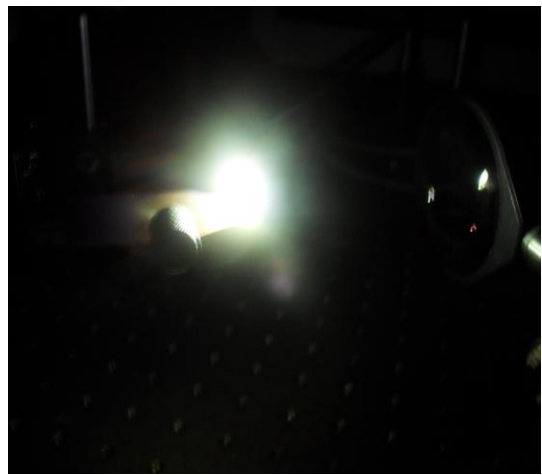


Figura 33: Indicação dos picos de emissão do Eu^{3+} devido às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2$ e 4).

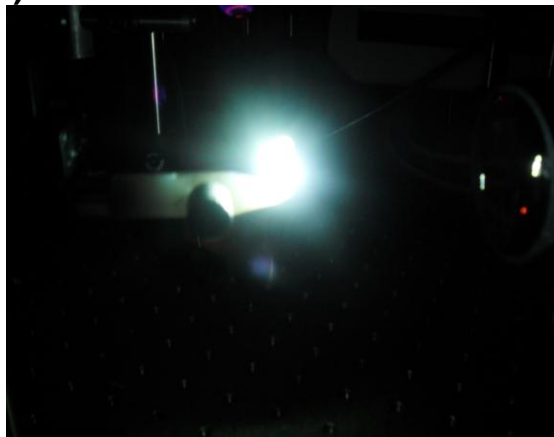
Para a amostra CAS34, não foi possível a identificação dos picos de emissão do Eu(III) , provavelmente sobrepostos pela intensa banda do Eu(II) . Contudo, a redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$, sugerida pela evolução da intensidade da emissão do Eu(II) , está de acordo com o previsto pelo comportamento da basicidade óptica. A figura 34 mostra fotos das amostras durante medida do espectro de emissão, com excitação em 350 nm, com a mesma potencia de excitação. Como podemos notar à medida que aumentamos a quantidade de sílica, a intensidade da radiação emitida torna-se maior.



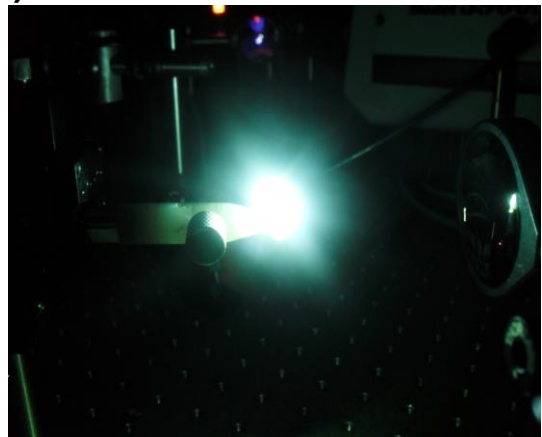
A)



B)



C)



D)

Figura 34: Fotos mostrando a emissão luminescente das amostras com 2,5% de Eu_2O_3 e com: A) 7% SiO_2 B) 34% SiO_2 C) 50% SiO_2 e D) 65% SiO_2 . Excitação em 350 nm.

Para quantificar a evolução da emissão do Eu(II) foram calculadas as áreas sob as curvas da figura 32. Através do ajuste de gaussianas foi possível excluir do cálculo a contribuição das emissões do Eu(III) . Os valores obtidos no cálculo das áreas são mostrados na figura 35.

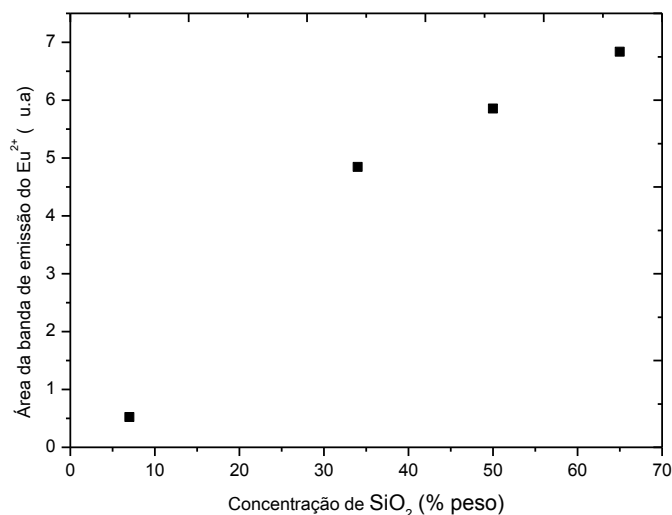


Figura 35: Área integrada da banda de emissão do Eu²⁺ em função da concentração de SiO₂.

A figura 35 mostra um aumento progressivo na intensidade da banda de emissão do Eu(II). Além do aumento progressivo da intensidade, nota-se, da figura 32, o deslocamento da banda para menores comprimentos de onda com aumento da concentração de SiO₂. A figura 36 mostra os valores obtidos para os picos de emissão.

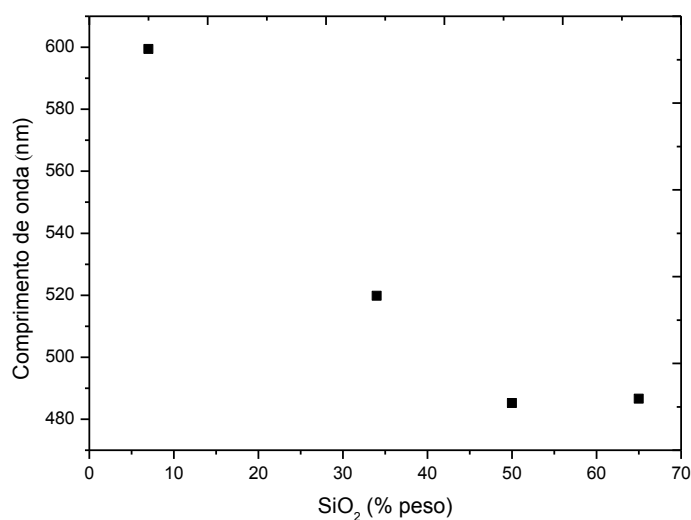


Figura 36: Deslocamento do pico de emissão em função da concentração de SiO₂.

O deslocamento da banda de emissão, também observado no espectro de absorção (figura 30), pode ser atribuído à forte interação do orbital *d* com o campo cristalino^[60]. Conforme figura 9 (seção 2.6), a separação entre os níveis *t*_{2g} e *e*_g é $\Delta=10Dq$. Esta separação depende da intensidade da interação com o campo

crystaline, being greater the more intense the field. A large Δ implies a approximation between the lower energy level of the sublevel 5d and the fundamental 4f, resulting in a smaller energy difference between these. Thus, the displacement in the spectra suggests that with the increase in the quantity of silica, the interaction of Eu(II) with the C.C. decreases. However, it is worth mentioning that the displacement of the emission peak of Eu(II) to longer wavelengths, has been related to the increase in the optical basicity of the glass^[43,44].

5.1.4 - RPE

To obtain more information about the behavior of the reduction of $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$, EPR measurements were performed. Trivalent europium does not present paramagnetic characteristics ($J=0$) and does not contribute to the EPR signal. On the other hand, divalent europium has an electronic spin $S=7/2$ and can be detected by the technique. The EPR absorption spectra obtained for the samples with europium are shown in figure 37.

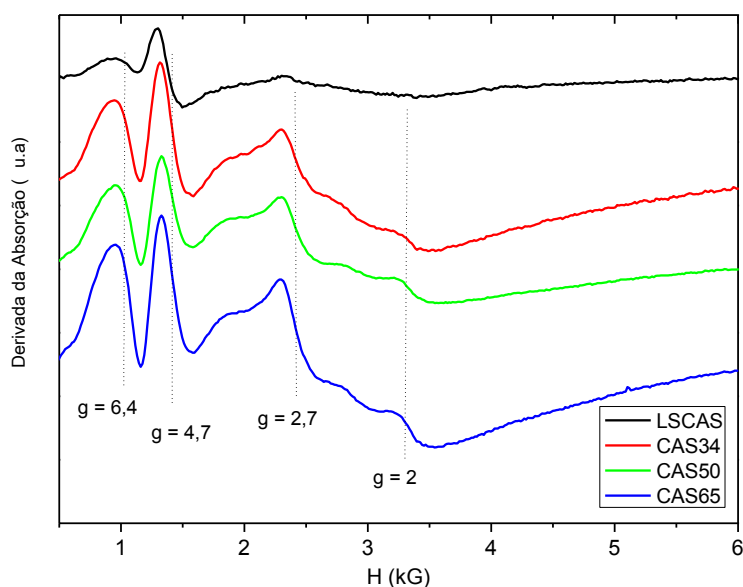


Figura 37: Espectro de RPE dos vidros aluminossilicato de cálcio dopado com 2,5%(peso) Eu_2O_3 para diferentes composições.

From figure 37 we can observe several resonance lines in the EPR signal ($g=2, 2.7, 4.7$ and 6.4). We can also note the increase in the signal for the samples CAS34, CAS50 and CAS65 in comparison with LSCAS, indicating a reduction of

Eu(III) em Eu(II). A integração dos espectros da figura 37 nos mostra a curva de absorção das amostras, conforme ilustrado na figura 38.

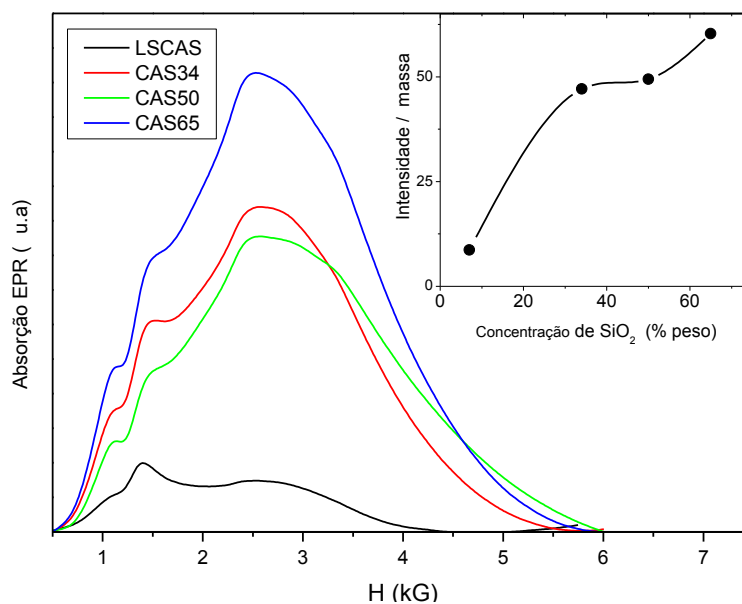


Figura 38: Integral do sinal RPE. No detalhe temos a área integrada sob a curva de absorção normalizada pela massa das amostras.

Da figura acima vemos claramente a dependência da quantidade de Eu(II) com a concentração de SiO₂. No detalhe da figura 38 temos os valores obtidos da área integrada sob a curva de absorção normalizada pela massa das amostras, mostrando a evolução de Eu(II) nas amostras. Cabe ressaltar o comportamento não linear da área integrada em função da quantidade de sílica, que é mais evidente para a amostra de 50%. Como mencionado acima, no experimento de RPE observamos apenas o Eu(II) e portanto não é possível determinar com precisão a razão Eu(II)/Eu(III), no entanto, como a quantidade total do dopante é mantido constante na série, podemos concluir que esta razão aumenta com a quantidade de sílica.

As linhas de ressonância em $g = 2, 2.7$ e 6.4 , observadas no espectro das amostras, são semelhantes às linhas do espectro do Gd^{3+} em diferentes tipos de vidros, e são conhecidas na literatura como “espectro U”^[61,62]. Brodbeck e Iton^[63] simularam o espectro U de vidros silicatos e policristais dopados com Gd^{3+} , considerando uma interação intermediária entre o TR e o campo cristalino (C.C.). Os resultados mostraram que as linhas do “espectro U” indicam que a simetria em torno do íon é essencialmente baixa e desordenada. Outros trabalhos mostraram que para menores frequências de micro-ondas, ou equivalente, alta interação com o campo

cristalino (energia de excitação muito menor que a interação com C.C.), a linha correspondente a $g = 6$ desaparecia, enquanto uma em $g=5$ surgia no espectro de vidros dopados com Gd^{3+} e Eu^{2+} [64,65]. Em alguns sólidos dopados com Gd^{3+} e Eu^{2+} , a ressonância em $g = 5$ é observada na banda X (9.5 GHz), e tem um comportamento independente das linhas do “espectro U”. Conforme reportado por Nicklin et. al^[66], o espectro de RPE do Gd^{3+} na sílica vítrea, livre de óxidos modificadores de rede, apresenta uma estreita linha de ressonância em $g = 5$ com $\lambda' = 0,36$, sendo este um parâmetro de 0-1 que mede a simetria em torno do íon, indicando maior simetria para menores valores de λ' . Iton e Turkevich^[67], trabalhando com minerais de aluminossilicato (zeolita) dopados com európio, atribuíram a ressonância em $g = 5$ à sítios onde o Eu^{2+} é submetido a fortes interações com o campo cristalino. As linhas do espectro U foram atribuídas à sítios com interação intermediária. Coey et al^[68], investigou por espectroscopia Mossbauer sítios de Eu(II) em vidros fluorozirconatos, concluindo que o Eu(II) ocupa sítios não bem definidos, enquanto o Eu(III) ocupa sítios mais uniformes. Coey conclui ainda que essas diferenças indicam que sítios de Eu(II) atuam como modificadores de rede, e sítios de Eu(III), mais uniformes, atuam como formadores de rede.

Observando os espectros da figura 37, nota-se que com o aumento da quantidade de sílica, as linhas de ressonância do “espectro U” se intensificaram, sendo isto mais evidente quando comparamos a amostra LSCAS com as demais. Para a LSCAS vemos a predominância da ressonância em $g = 4.7$, sugerindo maior quantidade de sítios de Eu(II) com alta simetria e com forte interação com o campo cristalino. Contudo, para as amostras com maiores concentrações de sílica, além da linha em $g = 4.7$, vemos a intensificação das linhas do “espectro U”, indicando que a adição de sílica não só induz a redução do Eu, mas também a formação de sítios com baixa simetria e interação moderada com o campo cristalino, que podem atuar como modificadores de rede. Este resultado concorda com o que foi discutido e sugerido a respeito do deslocamento das bandas de emissão e absorção do Eu(II).

5.1.5 - XANES

Para estimar a proporção das quantidades de Eu(II) e Eu(III) nas amostras, medidas de absorção de raios-x foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas-SP. O deslocamento da energia da borda de absorção de raios-x com a mudança da valência, tem sido usado há muitos anos para

determinar a valência dos íons em diferentes materiais^[69]. Vários estudos mostraram que em compostos de európio um significativo deslocamento da energia, entre 7 e 8 eV, ocorre na borda de absorção L_{III} em função do estado de oxidação do íon^[70-74]. Este deslocamento está relacionado com a diferença na densidade eletrônica para estados de oxidação distintos. O európio em geral apresenta os estados de oxidação II e III. A presença de ambos estados de oxidação em um material, pode ser observada no espectro de absorção de raios-X, através da existência de dois picos, referentes às contribuições das duas valências. As intensidades dos picos de absorção nos permite estimar a proporção de íons Eu(II) e Eu(III) .

Os espectros dos vidros aluminossilicato de cálcio dopados com 2,5% de Eu_2O_3 foram obtidos no modo fluorescência e estão ilustrados na figura 39.

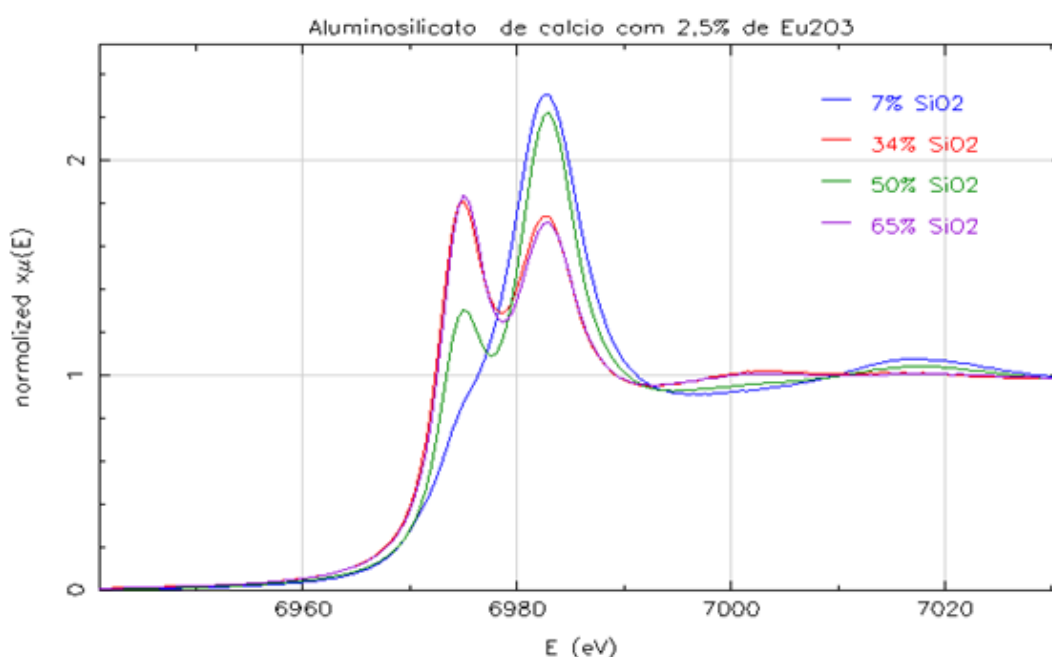


Figura 39: Espectro XANES da borda L_{III} (6977 eV) do Európio para o vidro aluminossilicato de cálcio com 2,5% de Eu_2O_3 e diferentes concentrações de SiO_2 .

A figura 40 mostra uma comparação entre o espectro obtido para a amostra CAS34 e os espectros dos compostos EuGa_4 e Eu_2O_3 , os quais o estado de oxidação do európio é conhecido ser II e III respectivamente.

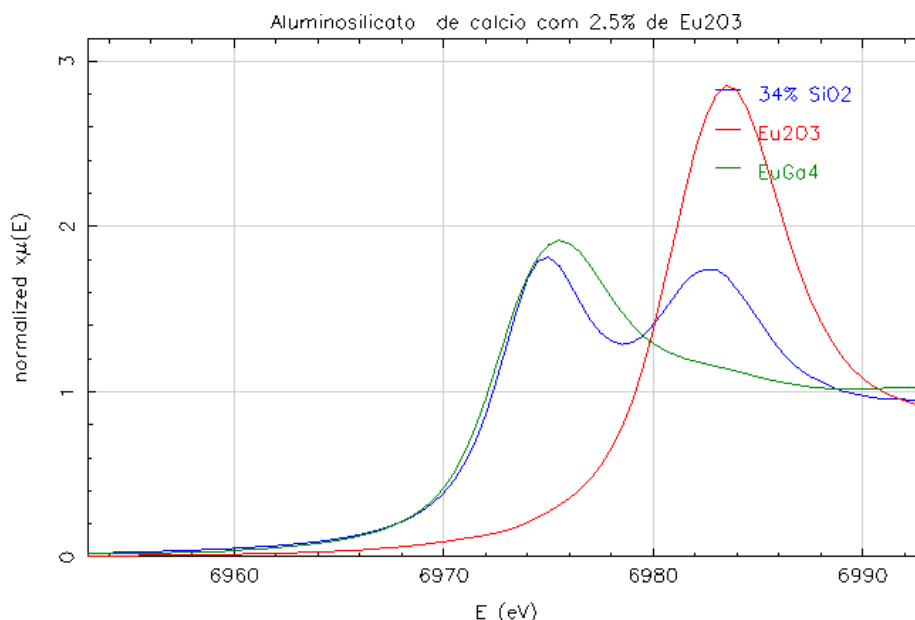


Figura 40: Comparação entre os espectros de absorção de raio-x do EuGa_4 , Eu_2O_3 e CAS34.

Como pode ser observado na figura 39, o aparecimento de dois picos no espectro XANES evidencia a coexistência de Eu(II) e Eu(III) em todas as amostras. Pode-se observar também a variação da intensidade dos picos em função da quantidade de SiO_2 , indicando alteração na valência do Eu , corroborando os resultados da luminescência e ressonância paramagnética eletrônica.

Para estimar as proporções de Eu(II) e Eu(III) e também determinar a posição dos picos de absorção, utilizamos o software Athena, disponível no pacote de programas para análise XAS IFEFFIT^[75]. As proporções foram obtidas pelo ajuste de gaussianas normalizadas, ilustrado na figura 41 para as amostras LSCAS e CAS65. Os resultados obtidos para todas as amostras são mostrados na tabela 10.

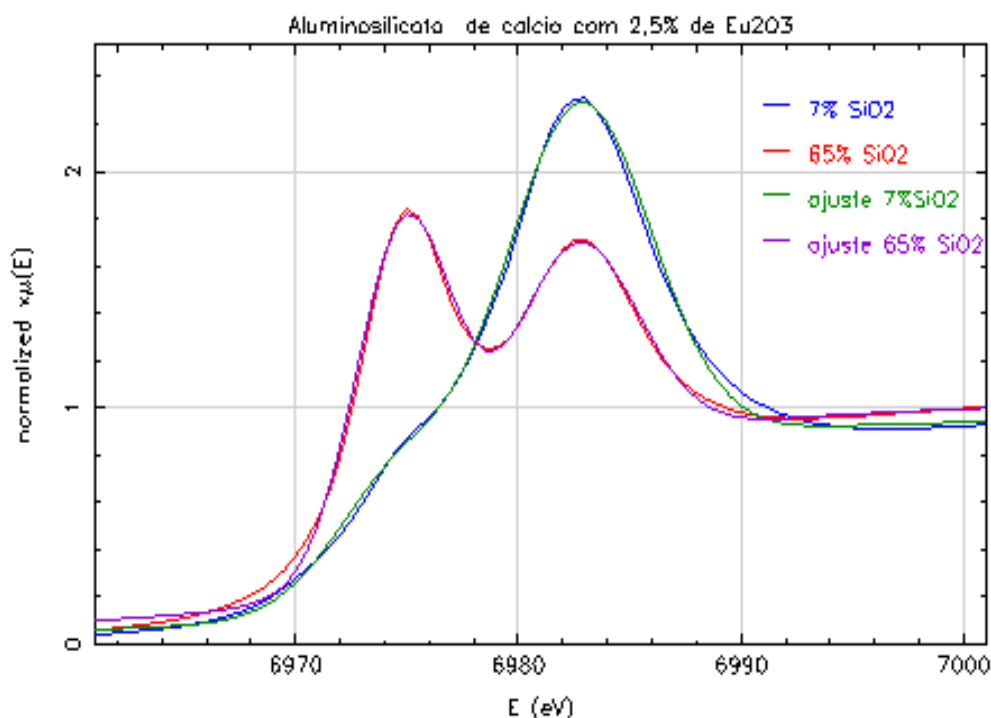


Figura 41: Ajuste para espectros de XANES das amostras LSCAS e CAS65.

Tabela 10: Relação entre as quantidades de Eu(II) e Eu(III) para vidros aluminosilicato de cálcio com 2,5% de Eu_2O_3 para diferentes concentrações de SiO_2 obtido pelo ajuste de gaussianas.

SiO_2 (wt%)	Eu(II) (%)	Eu(III) (%)	Diferença entre os picos (eV)
7	24	76	7,984
34	55	45	7,848
50	36	64	8,037
65	56	44	7,649

De acordo com a tabela 10, um aumento na quantidade de Eu(II) foi observado para a amostra CAS34 em relação a LSCAS. No entanto, a amostra CAS50, apresentou redução de Eu(II) em relação a CAS34. Na amostra CAS65 a quantidade estimada é aproximadamente a mesma da CAS34. A figura 42 ilustra o comportamento da evolução da quantidade de Eu(II) nas amostras.

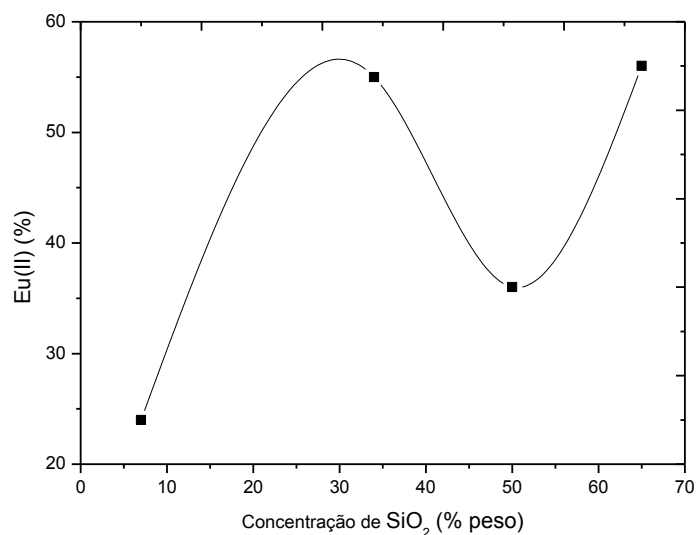


Figura 42: Evolução da quantidade de Eu(II) nos vidros aluminossilicatos de cálcio com 2,5% de Eu_2O_3 para diferentes concentrações de SiO_2 . A linha contínua é apenas um guia visual.

Os resultados dos ajustes dos espectros de XANES confirmam o aumento da razão $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, no entanto um comportamento não linear foi observado, o que também foi observado de modo menos evidente nos resultados de RPE, principalmente para a região de 50% de SiO_2 . A partir de nossos dados não foi possível encontrar a explicação para este comportamento e novos estudos devem ser realizados nesta região do diagrama de fases.

5.2- Amostras com Titânio

As amostras de aluminossilicatos de cálcio dopadas com 2% de TiO_2 foram preparadas conforme descrito no capítulo IV, e são mostradas na figura 43.



Figura 43: Foto das amostras do vidro aluminossilicato de cálcio com 2% TiO_2 e X% SiO_2 (X=7, 32, 34 e 36). As proporções são relativas à massa.

Da figura 43 é evidente a mudança na tonalidade das amostras com aumento da concentração de SiO_2 . Podemos observar que com o aumento da concentração de SiO_2 , as amostras ficaram escuras.

5.2.1 - Absorção óptica

Para investigar a mudança na absorção, medidas foram realizadas utilizando o espectrofotômetro descrito na seção 3.3. Os espectros obtidos são mostrados na figura 44.

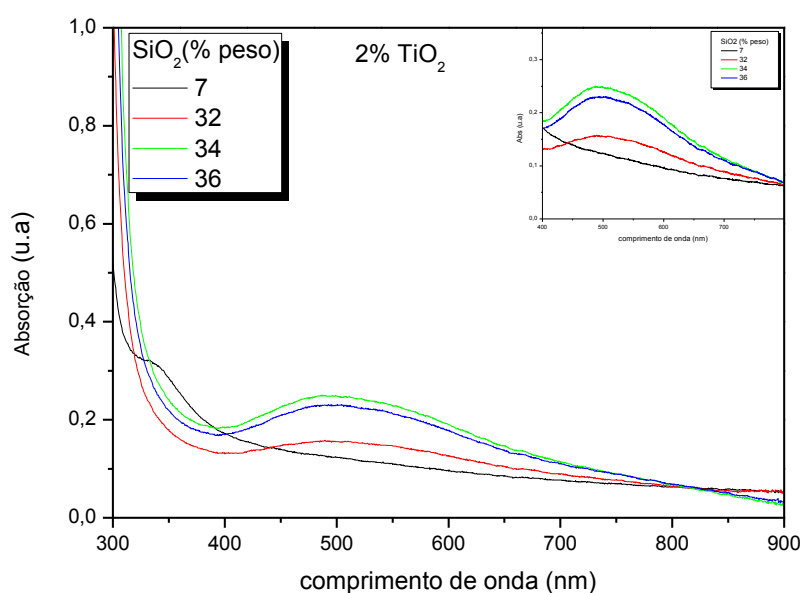


Figura 44: Espectros de absorção dos vidros aluminossilicato de cálcio, dopados com 2%, em peso, de TiO_2 e com diferentes concentrações de SiO_2 . No detalhe: Região entre 400 nm e 800 nm.

No cristal Al_2O_3 , íons Ti^{3+} estão em uma simetria octaédrica com distorção trigonal^[76]. O espectro de absorção é caracterizado por uma banda entre 400-600 nm, com um pico principal em 490 nm e um “ombro” em 550 nm. Esses picos são atribuídos às transições do estado fundamental ${}^2T_{2g}$ para os estados 2E_g . Uma larga banda, entre 650 nm e 1600 nm, com pico em 800 nm, também é observada neste cristal. Contudo, esta transição é atribuída a pares $\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{4+}$ ^[77]. Conforme reportado por Song et. al^[46], três bandas de absorção devem ser observadas em vidros óxidos dopados com Ti^{3+} , em torno de 500 nm, 770 nm e 1100 nm, correspondentes às transições ${}^2B_{2g}\rightarrow{}^2A_{1g}$, ${}^2B_{2g}\rightarrow{}^2B_{1g}$ e ${}^2B_{2g}\rightarrow{}^2E_g$ respectivamente (figura 14).

Da figura 44, vemos que a amostra LSCAS tem uma larga banda na região UV-VIS, porém com fraca intensidade na região do visível. É possível notar também um ombro em 350 nm. Para as amostras com maiores quantidades de sílica, vemos que o pico em 350 nm não está presente, enquanto uma banda mais intensa surge em torno de 500 nm, além de uma possível banda em 750 nm, como pode ser observado no detalhe da figura 44.

5.2.2 - Luminescência

Os espectros de emissão das amostras são mostrados na figura 45.

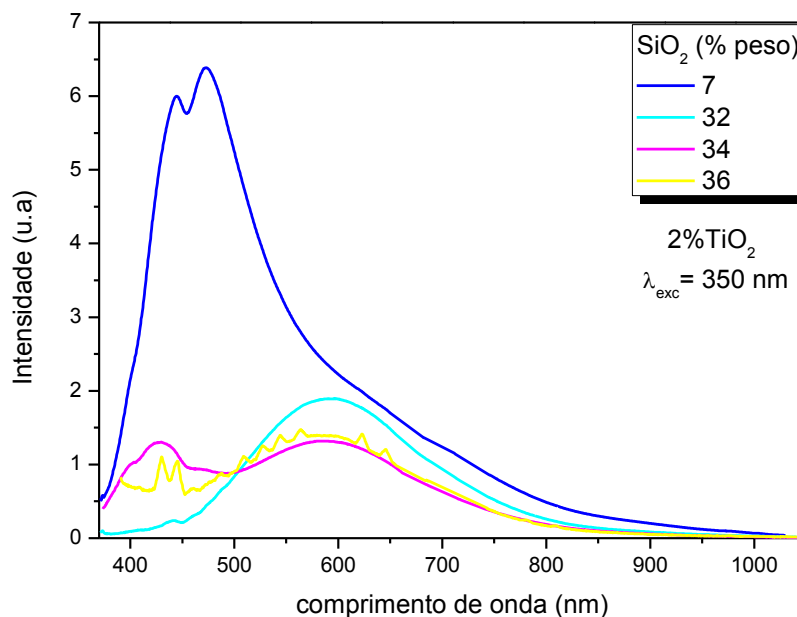


Figura 45: Espectros de emissão para amostras com diferentes concentrações de SiO_2 . Excitação em 350 nm à temperatura ambiente. O espectro da amostra LSCAS foi dividido por 2, e o da CAS36 foi multiplicado por 2.

Na figura 45, vemos uma grande variação no espectro de emissão, comparando a amostra LSCAS com as amostras com maiores concentrações de sílica. Além da significativa variação na intensidade, observamos uma forte emissão em torno de 460 nm na amostra LSCAS. Song et. al^[46], atribuiu a banda de emissão, em torno de 560 nm, ao Ti^{3+} (${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$), em vidros de sílica produzidos pelo processo sol-gel. Outra emissão deve ocorrer, segundo Song, em torno de 770 nm, a qual é atribuída à transição ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$. A figura 46 mostra, para as nossas amostras dopadas com titânio, as transições reportadas por Song, sugerindo transições do Ti^{3+} .

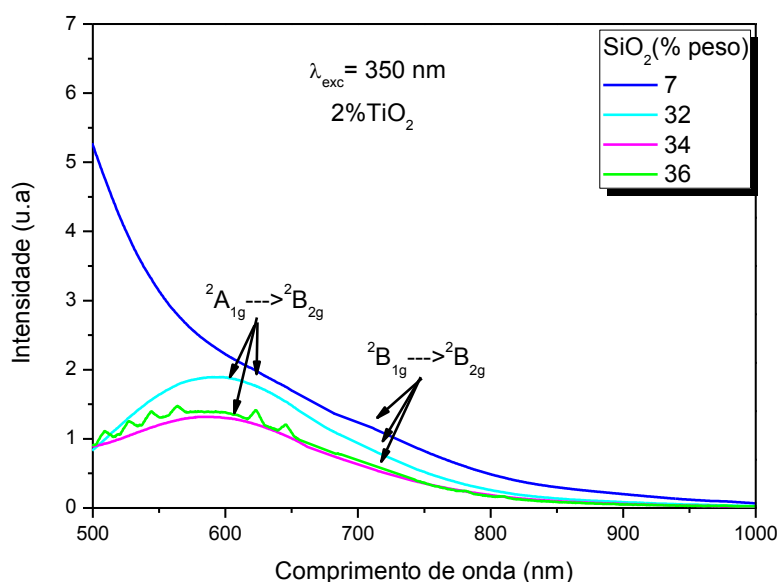
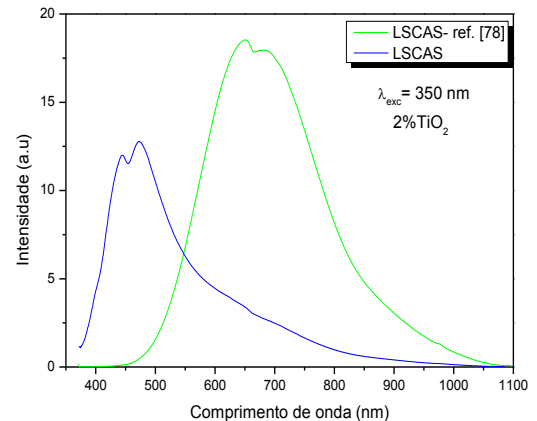
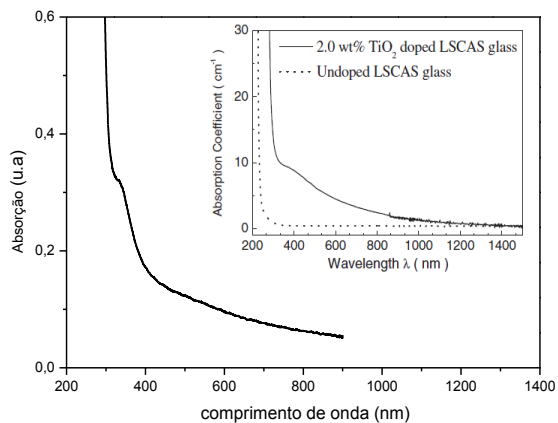


Figura 46: Emissões atribuídas ao Ti^{3+} nos vidros aluminossilicatos de cálcio.

Em conclusão, Song et. al^[46] considera que a excitação do Ti^{3+} para o nível ${}^2A_{1g}$, é devida à transferência de energia de estados excitados dos NBO em torno do íon. Considerando que com a adição de sílica o número de NBO diminui, a transferência de energia para o Ti^{3+} deve decrescer, com consequente redução na intensidade da emissão.

Em trabalho anterior^[78], foi reportada a formação de Ti^{3+} no vidro LSCAS, exibindo alta taxa de fluorescência e larga banda de emissão no intervalo 500-800 nm. No presente trabalho, foi preparada uma amostra LSCAS com a mesma composição e, em princípio, mesmas condições de preparo. Na figura 47 são mostrados os espectros de absorção e de emissão sob excitação em 350 nm, das amostras LSCAS e LSCAS da referência [78].



A)

B)

Figura 47: Comparação entre os espectros das amostras LSCAS deste trabalho e da referência [78]. A) Absorção e B) Emissão após excitação em 350nm.

Da figura 47-A, podemos notar uma diferença entre os espectros de absorção óptica das amostras. Da figura 47-B vemos uma intensa emissão em torno de 460 nm para a amostra LSCAS, não presente na LSCAS-ref[78]. Esta diferença no espectro sugere que na amostra LSCAS a razão Ti^{3+}/Ti^{4+} é bem menor do que a LSCAS-ref.[78]. Portanto, a diferença no espectro de absorção e a emissão em torno de 460 nm na amostra LSCAS, pode ser atribuída ao Ti^{4+} . A fim de investigar melhor a diferença entre estas amostras, medidas de difração de raios-X foram realizadas. Os espectros são mostrados na figura 48.

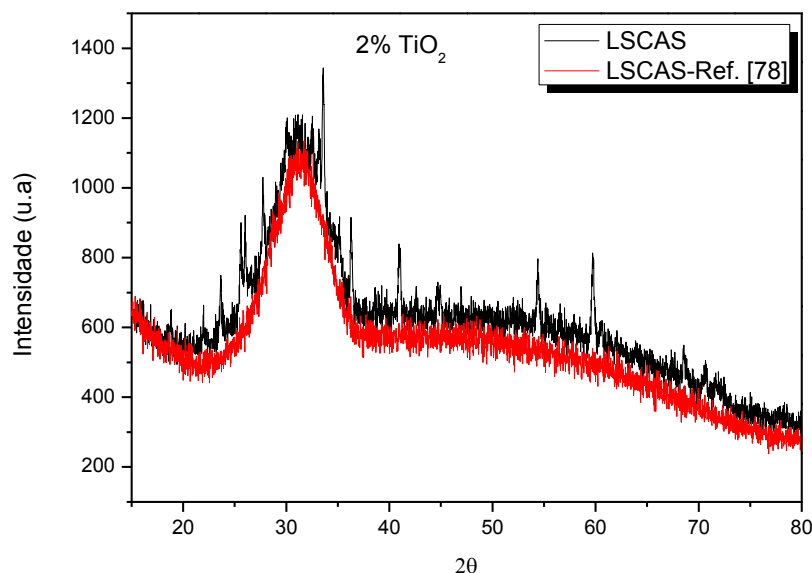


Figura 48: Espectro de difração de raio-X das amostras LSCAS e LSCAS-ref[78].

Pode-se notar na amostra LSCAS a presença de picos de difração, associados a fases cristalinas, não observadas na outra amostra. A formação de fases cristalinas é possivelmente devido a uma menor temperatura durante o processo de fusão. Este resultado sugere que o titânio está predominantemente no estado tetravalente nas micro-regiões cristalizadas.

5.2.3 - RPE

Para detectar a presença de Ti^{3+} , medidas de RPE foram realizadas. Os espectros são mostrados na figura 49.

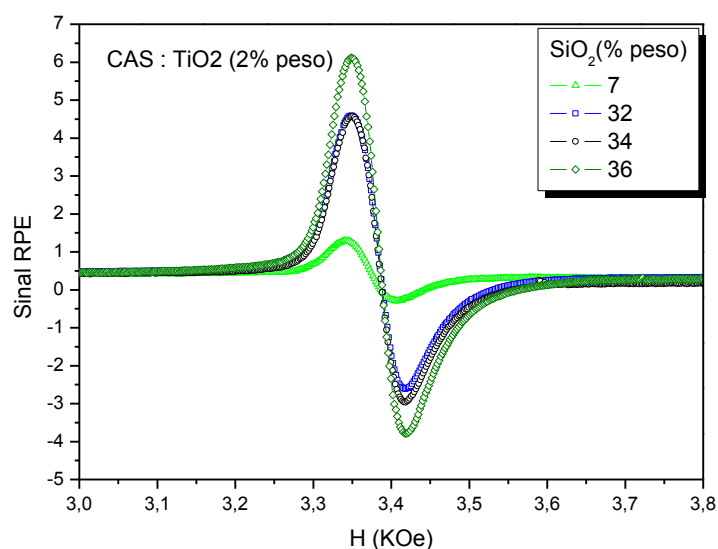


Figura 49: Espectro de RPE dos vidros aluminossilicato de cálcio dopados com 2%, em peso, de TiO_2 para diferentes concentrações de SiO_2 .

A presença de uma linha de ressonância, em torno de $g = 1.96$, confirma a presença de Ti^{3+} em todas as amostras. O Ti^{4+} não contribui para o espectro, pois não apresenta características paramagnéticas. A figura 50 mostra os valores da área integrada sob a curva de absorção.

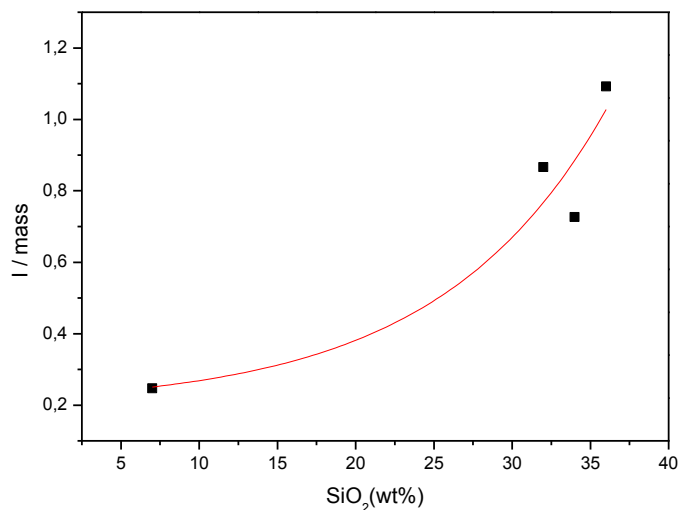


Figura 50: Área integrada sob a curva de absorção.

Da figura 50, podemos observar aumento da quantidade de Ti(III) com o aumento da concentração de sílica. Este resultado, assim como no caso das amostras com európio, mostra que a adição de sílica, portanto, aumento dos oxigênios ligados na rede, induz a redução $\text{Ti(IV)} \rightarrow \text{Ti(III)}$.

5.2.4 - XANES

Medidas de absorção de raios-X foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Para óxidos de metais de transição, sabe-se experimentalmente que a energia da borda de absorção desloca para valores maiores com o aumento da valência^[79]. A figura 51 mostra o espectro de absorção de raios-X do titânio em diferentes compostos e valências.

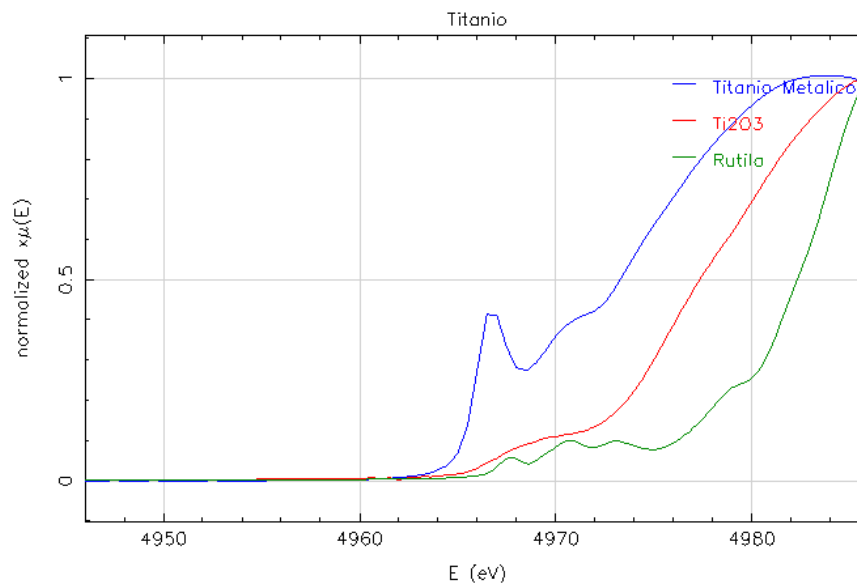


Figura 51: Espectro de raios-X do titânio metálico, Ti_2O_3 e do TiO_2 (fase rutila), onde o titânio assume as valências 0, 3 e 4 respectivamente.

A figura 52 mostra o espectro de absorção de raios-X, obtidos no modo fluorescência, para os vidros aluminosilicato de cálcio com diferentes concentrações de SiO_2 e dopados com 2% de TiO_2 .

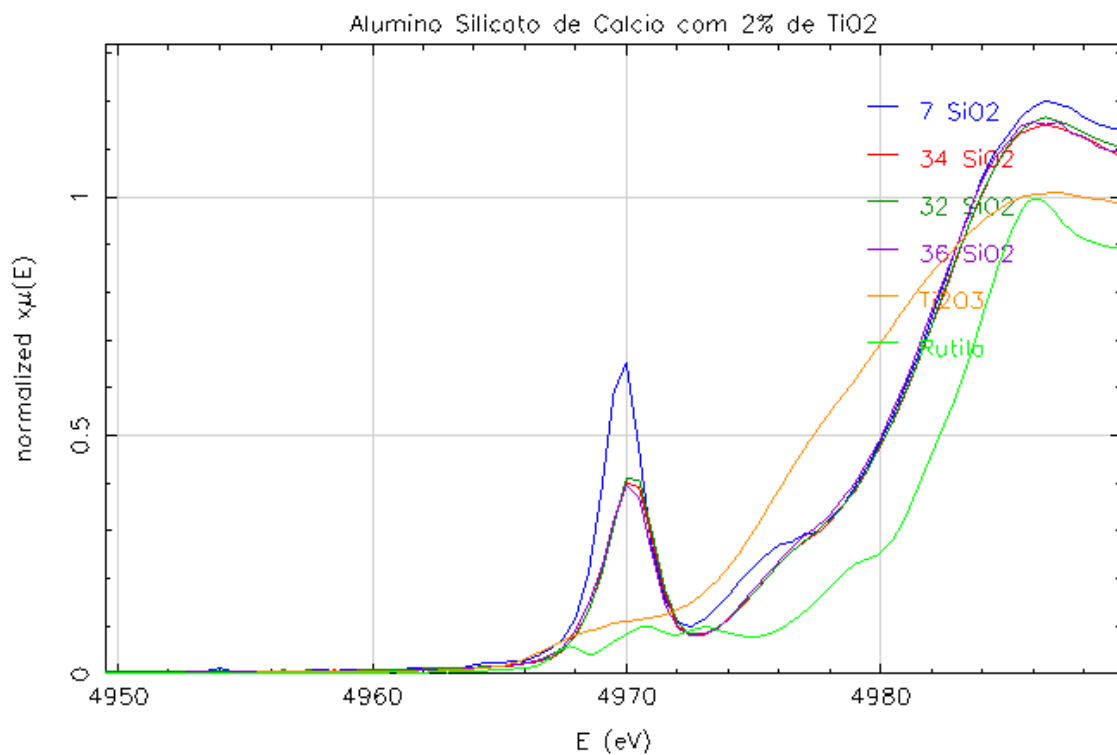


Figura 52: Espectro de absorção de raios-X da borda K do Titânio em vidros aluminosilicato de cálcio com diferentes composições, e dos padrões Ti_2O_3 e TiO_2 (fase rutila).

Comparando os espectros da figura 52, vemos que a energia da borda K do titânio nas amostras vítreas, está numa posição intermediária entre os espectros de referência, sugerindo a presença de íons Ti(III) e Ti(IV) em todas as amostras.

Outra observação que pode ser feita é a identificação da presença dos picos de pré borda, em torno de 4970 eV, nas amostras vítreas. Picos de pré borda são devidos às transições eletrônicas para estados finais do átomo, essencialmente para o nível 3d, fortemente influenciado pelo campo cristalino. A posição, a intensidade e o número desses picos, dão informações sobre a vizinhança do titânio no composto, principalmente para o Ti(IV). Devido à sua configuração, d^0 , todos os orbitais d são vacâncias, e assim, suscetíveis a receber um elétron do nível 1s, ficando em um estado excitado 1s3d. A simetria do estado excitado é aquela do orbital d , pois as demais camadas estão totalmente preenchidas e o orbital s é esfericamente simétrico.

Para simetrias puramente tetraédricas, um intenso pico é observado, correspondente à transição permitida do nível 1s para o nível t_2 de orbitais híbridos 3d-4p^[80]. Numa simetria octaédrica, é observada a presença de três picos de baixa intensidade. A ausência de orbitais híbridos torna as transições pouco prováveis, devido à presença de um centro de inversão no sítio do Ti(IV)^[81].

Na rutila, sítios do Ti(IV) são octaédricos ligeiramente distorcidos, enquanto que o Ti(III), no Ti_2O_3 , tem simetria octaédrica distorcida^[81]. Farges et al.^[82], analisou vários compostos com Ti(IV), com número de coordenação conhecido. Yang et al.^[80], verificou que a altura do pico da pré-borda aumenta, enquanto a energia do pico diminui, quando a coordenação do Ti(IV) é: octaédrica distorcida, piramidal e tetraédrica, nesta sequência. A figura 53 mostra os dados obtidos por Yang^[80] e Farges^[82].

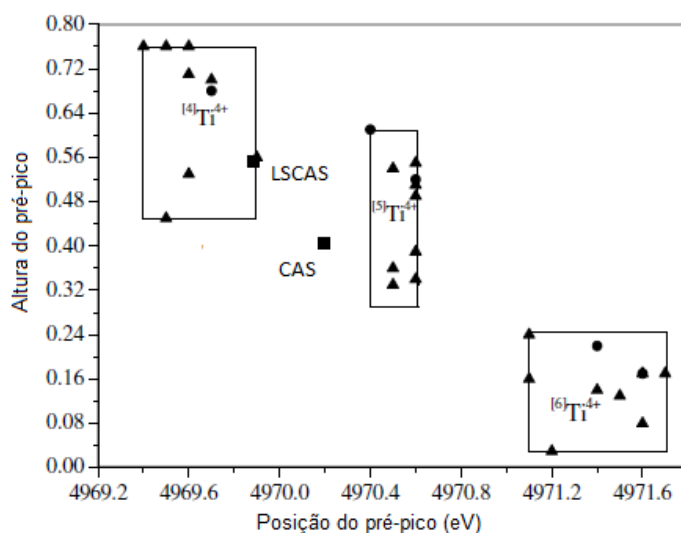


Figura 53: Comparação entre alturas e energias de pré borda de absorção do Ti(IV) em compostos com diferentes coordenações. Os círculos escuros representam dados obtidos da referência [80], os triângulos são dados obtidos da referência [82], os quadrados representam dados das amostras com titânio deste trabalho.

Da figura 52, nota-se um intenso pico de pré borda para a amostra LSCAS. Através do ajuste com gaussianas, a intensidade foi estimada em 0.55, centrado em 4969.9 eV. Para as amostras CAS32, CAS34 e CAS36 as intensidades dos picos ficaram em torno de 0.4, centrado em 4970.2 eV aproximadamente. Estes valores, comparados com os da figura 53, sugere que na amostra LSCAS o Ti(IV) se encontra principalmente em sítios tetraédricos, enquanto que nas demais amostras, representadas na figura 53 apenas por CAS, há também a presença de Ti(IV) em simetria piramidal, com coordenação 5.

Conclusão

Para as amostras dopadas com 2,5% de Eu_2O_3 , verificamos a redução $\text{Eu(III)} \rightarrow \text{Eu(II)}$ com o aumento da concentração de SiO_2 . As medidas de densidade e índice de refração indicaram a diminuição do número de oxigênios não ligados na rede, confirmado pelo cálculo através da relação 5.3. A basicidade óptica apresentou comportamento de queda, sugerindo que o aumento da concentração de sílica induz a formação de Eu(II) .

Medidas de absorção e emissão confirmaram a presença de Eu(II) em todas as amostras. O cálculo das áreas, sob a curva de emissão, mostrou aumento progressivo da intensidade da emissão do Eu(II) . O deslocamento dos espectros de emissão e absorção para menores comprimentos de onda, pode ser atribuído à influência do campo cristalino no orbital 5d do Eu(II) , indicando que para menores concentrações de sílica o Eu(II) interage fortemente com o campo cristalino.

Os resultados da ressonância paramagnética eletrônica, confirmaram o aumento de Eu(II) com o aumento da concentração de SiO_2 . O aumento da intensidade das linhas de ressonância do “espectro U” ($g = 2, 2.7$ e 6), nas amostras CAS34, CAS50 e CAS65, indica o aumento de sítios de Eu(II) com baixa simetria e interação moderada com o campo cristalino. Por outro lado, para a amostra LSCAS, a forte linha de ressonância em $g = 4.7$, comparada às linhas do “espectro U”, sugere que nesta amostra o Eu(II) ocupa sítios com alta simetria e forte interação com o campo cristalino, como sugerido pelo deslocamento das bandas de emissão e absorção.

A espectroscopia de absorção de raios-X mostrou que as proporções de Eu(II) nas amostras foram 24%, 55%, 36% e 56%, para as amostras LSCAS, CAS34, CAS50 e CAS65 respectivamente. Contudo, nenhuma conclusão pode ser tirada sobre o comportamento não linear observado, sendo necessárias investigações complementares. Do resultado de XANES e das intensidades de emissão do Eu(II) , nota-se que para a amostra CAS34, embora apresente maior quantidade de Eu(II) , em relação à CAS50, sua emissão é menor, sugerindo que na CAS34 pode estar ocorrendo processos de transferência de energia não radiativa.

Na segunda parte do trabalho, foram preparadas amostras do vidro aluminossilicato de cálcio com 2% de TiO_2 e diferentes composições.

Medidas de absorção mostraram que com o aumento da concentração de sílica a banda na região visível do espectro se intensificou, indicando aumento na quantidade de Ti^{3+} .

A análise do espectro de emissão indica transições que podem ser atribuídas ao Ti^{3+} , transições ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ (600nm) e ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ (700nm). Verificamos a redução da intensidade da emissão na região do visível com o aumento da quantidade de SiO_2 . Uma possível explicação é a redução nos NBO na rede, diminuindo a transferência de energia destes para íons Ti^{3+} .

Medidas de ressonância paramagnética eletrônica confirmaram a redução $Ti(IV) \rightarrow Ti(III)$ com o aumento da concentração de sílica, verificado pelo aumento na intensidade do sinal da absorção.

Através das medidas de absorção de raios-X, verificamos a coexistência do titânio nas valências III e IV em todas as amostras. A análise do pico de pré-borda, sugere que o $Ti(IV)$ se encontra predominantemente em sítios tetraédricos na amostra LSCAS, enquanto que nas amostras CAS32, CAS34 e CAS36, há também a formação de sítios onde o $Ti(IV)$ é coordenado por cinco oxigênios.

A amostra LSCAS apresentou características espectroscópicas diferentes de uma amostra com mesma composição, preparada anteriormente, a qual mostra alta taxa de emissão na região do visível. Através da difração de raios-X, observamos a presença de fases cristalinas na amostra LSCAS. Este resultado sugere que nas micro-regiões cristalizadas, o titânio está predominantemente no estado de oxidação 4+.

Os resultados obtidos para as amostras com európio deixam como perspectivas futuras o estudo de amostras com outras concentrações de SiO_2 , principalmente na região próxima a 50% de SiO_2 , onde um comportamento não linear foi observado nas medidas de RPE e XANES. Além disso, esperamos futuramente investigar a coordenação do Eu nas diferentes composições, através da análise da região de EXAFS do espectro de absorção de raios-X.

Para as amostras com titânio, temos a perspectiva de estudar a influência na formação de diferentes estados de oxidação para novas composições e diferentes condições no preparo. Vamos iniciar um estudo sistemático com a preparação de novas amostras LSCAS, em diferentes condições de preparação, objetivando diminuir as regiões cristalizadas, para então verificar a redução $Ti(IV) \rightarrow Ti(III)$, através da análise dos espectros de absorção e emissão, e assim verificar nossa hipótese sobre o $Ti(IV)$ nas regiões cristalizadas.

Referências

1. G. Liu, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. 2005, Tsinghua University Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
2. Geusic, J.E., Marcos, H.M, and Van Uitert, L.G.: *Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets*. *Applied Physics Letters*, 1964, **4**, 182-184
3. Moskalik, K; A Kozlov, E Demin, and E Boiko, *The Efficacy of Facial Skin Cancer Treatment with High-Energy Pulsed Neodymium and Nd:YAG Lasers*, *Photomedical Laser Surgery*, 2009, **27** (2): 345–349.
4. Yang J, Yin TL, Xu WM, Xia LB, Li AB, Hu J., *Reproductive outcome of septate uterus after hysteroscopic treatment with neodymium:YAG laser*, *Photomed Laser Surg*. 2006, **24** (5): 625.
5. A. Novatski, *Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com TiO_2* , Departamento de Física. 2006, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
6. E. Snitzer, *Optica Maser Action of Nd^{3+} in a Barium Crown Glass*. *Phys. Rev. Letters*, 1961, **7**: p. 444.
7. A. Steimacher, *Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Nd^{3+}* , Departamento de Física. 2008, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
8. A. Novatski, *Vidro aluminossilicato de cálcio dopado com Ti^{3+} ou Ce^{3+} para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente*, Departamento de Física. 2009, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
9. P. T. Udo, *Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminossilicato de Cálcio*, Departamento de Física. 2008, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
10. J. R Hohling, *Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio*, Departamento de Física. 2004. Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
11. A. M. Farias, *Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com Er:Yb*, Departamento de Física. 2009, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
12. D. F. de Sousa, L. A. O. Nunes, J. H. Hohling, M. L. Baesso, *Laser Emission at 1077 nm in Nd^{3+} doped aluminosilicate glass*, *Appl. Phys. B* **77**, 59–63 (2003)

13. D. F. de Sousa, L.F.C. Zonetti, M.J.V. Bell, J.A. Sampaio, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, L.C.M. Miranda, *On the observation of 2.8 μm emission from diode-pumped Er^{3+} - and Yb^{3+} -doped low silica calcium aluminate glass*. Applied Physics Letters, 1999. **74**: p. 908.
14. A. Steimacher *et al.*, *Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids **352** (2006) 3613–3617.
15. M. Engholm, L. Norin, D. Aberg, *Strong UV absorption and visible luminescence in ytterbium-doped aluminosilicate glass under UV excitation*, Optics Letters, 2007. **22**: vol.32, p. 3352-3354.
16. G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*, Applied Optics, 1963. **7**: vol. 2, p. 675-686.
17. L. H. C. Andrade *et al.*, *Spectroscopic assignments of Ti^{3+} and Ti^{4+} in titanium-doped OH free low-silica calcium aluminosilicate glass and role of structural defects on the observed long lifetime and high fluorescence of Ti^{3+} ions*, Phys. Rev. B, 2008. **78**: vol.22, p. 1-11.
18. J. A. Sampaio *et al.*, *Study on the observation of Eu^{2+} and Eu^{3+} valence states in low silica calcium aluminosilicate glasses*, J. Phys. Condens. Matter, 2010. **22**: p. 1-5.
19. X. C. Yang *et al.*, *X-ray absorption near edge structure analysis of valence state and coordination geometry of Ti ions in borosilicate glasses*, J. of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**: p. 1172-1174.
20. S. Y. Marzouk *et al.*, *Ultraviolet-visible absorption of gamma-irradiated transition metal ions doped in sodium metaphosphate glasses*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **248** (2006) 90–102
21. http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_divulgacao_vidros.pdf
(acessado em 08/12/10)
22. J. Wong, C. A. Angell, Glass Structure by Spectroscopy (Marcel Dekker Inc., New York, 1976) pp. 1-6
23. Gupta, P. K., Glasses and amorphous solids, Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **195**: p.158-154.
24. S. R. Elliott, Physics of Amorphous Materials (Longman, London, 1990) p. 6
25. J. Zarzycki, Glasses and the Vitreous State (Cambridge University, Cambridge, 1991) p. 8
26. H. Scholze, Glass Nature, Structure and Properties (Springer, Berlin, 1991) p. 121
27. R.H. Doremus, Glass Science (Wiley, New York, 1994) p. 1 e 2.

28. W. H. Zachariasen, *The Atomic Arrangement in Glass*. J. Am. Chem. Society, 1932. **54**: p. 3841-3851
29. J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*. 1997, Cambridge: The Royal Society of Chemistry
30. Sheperd, E.S., Rankin, G.A., Wright, F.E., Am. J. Sci.; 28,293 (1909)
31. Davy, J. R., Glass Technology, 19, 2, 32 (1978)
32. Shelby, J. E., J. Am. Ceram. Soc., 68 [3], 155-158 (1985).
33. IUPAC-Nomenclature of inorganic chemistry-IUPAC recommendations 2005. Editado por N.G.Connelly; T.Damhus (2005)
34. Michel J. F. Dignonnet, *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, ed. Marcel Dekker, Inc., 2001.
35. Judd, B. R., Phys. Rev., **3**, 750, (1962)
36. Ofelt, G.S., J. Chem. Phys., 37, 511 (1962)
37. S. Hufner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York, 1978.
38. M. Gerloch, E. C. Constable, *Transition Metal Chemistry*. 1994, Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1994
39. Y. Tanabe, S. Sugano, *On the Absorption Spectra of Complex Ions*. J. of the Phys. Society of Japan, 1954. Vol. 9, **5**.
40. Bethe H., 1929, Ann. Physik **3**, p.133.
41. E. Malchucova, B. Boizot, *Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in aluminoborosilicate glasses under ionizing radiation*, Materials Research Bulletin, 2010, **45**: p. 1299-1303.
42. M. Nogami, T. Kawaguchi, A. Yasumori, *Spectral hole burning of Eu^{3+} -doped Al_2O_3 - SiO_2 glass prepared by melt quenching*, Optics Commun., 2001, **193**: p. 237-244.
43. C. Wang et al., *Tuning the Eu luminescence in glass materials synthesized in air by adjusting glass compositions*, Materials Letters, 2007, **61**: p. 3608-3611.
44. S. Liu et al., *Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in Aluminoborosilicate Glasses Prepared in Air*, 2008, J. Am. Ceram. Soc., **91**: p. 2740–2742.
45. L. D. Bogomolova et al., *Some peculiarities of EPR spectra of E' -centers in ion-implanted silica glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **202**: p.185-193.

46. C. F. Song et al., *Study on the Photoluminescence Properties of Sol-Gel Ti^{3+} Doped Silica Glasses*, J. of Sol-Gel Science and Tech, 2002, **25**: p. 113-119.
47. TEO, B.K., JOY, D.C. *EXAFS spectroscopy: techniques and applications*. New York : Plenum Press, 1981. 275p.
48. J. C. Cezar et al., *Aplicação de Técnicas de Absorção de Raio X no Estudo de Materiais Magnéticos*. Revista Brasileira do Ensino de Física, 2000. vol.22, **3**: p. 363-377.
49. Weil, John A., *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary theory and practical applications*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 1929
50. E. Nunes, *Caracterização de Amestistas Naturais*, Tese de Doutorado, UFMG (2008).
51. <http://web.nmsu.edu/~snsm/classes/chem435/Lab7/>(acessado em 08/12/10)
52. http://lges.igq.unicamp.br/images/vivencia_lges_meprotec_densidade_arquimedes.pdf (acessado em 08/12/10)
53. http://www.uel.br/cce/fisica/docentes/laureto/d6_atividade22_eb3354d9.pdf (acessado em 08/12/10)
54. A Steimacher, *Determinação das propriedades termo-ópticas de vidros e cristais utilizados como meio ativo para lasers de estado sólido utilizando técnicas de interferometria óptica*, Departamento de Física. 2004, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.
55. J. A. Duffy, *The electronic polarisability of oxygen in glass and the effect of composition*, Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. **297**: p.275-284.
56. J. A. Duffy and M.D. Ingram, *An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept* Journal of Non-Crystalline Solids, 1976. **21**(3): p. 373-410.
57. D. A. Dutt, P. L. Higby, and D.L. Griscom, *A structural model for low silica content calcium aluminosilicate glasses*. Physics and Chemistry of Glasses, 1992. **33** (2): p. 51-55.
58. J. A. Duffy, *Redox Equilibria in Glass*, J. Non-Cryst. Solids, 1996. **196**, 45–50.
59. Leboteiller, P. Courtine, *Improvement of a Bulk Optical Basicity Table for oxidic Systems*, J. of Solid State Chem., 1998, **137**, p. 94-103.
60. S. H. M. Poort, A. Meyerink, G. Blasse, *Lifetime measurements in Eu^{2+} -doped host lattices*, 1997, J. Phys. Chem. Solids, **9**: p. 1451-1456.
61. E. Malchukova, B. Boizot, *Reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in Aluminoborosilicate Glasses under ionizing radiation*, 2010, Materials Research Bulletin, **45**: p. 1299-1303.

- 62.H. Ebendorff, D. Ehrh, *Electron spin resonance spectra of Eu²⁺ and T⁴⁺ ions in glasses*, 1999, J. Phys. Condens Matter, **11**: p. 7627-7634.
- 63.C. M Brodbeck, L. E. Iton, *The EPR spectra of Gd³⁺ and Eu²⁺ in glassy systems*, 1985, J. Chem. Phys., **83**: p. 4285–4299.
- 64.L. Cugunov , A. Mednis, J. Kliava, *Multiband electron spin resonance spectroscopy of rare-earth S íons in glasses: the isospectral frequency ratio method*, 1991, J. Phys.: Condens. Matter, **3**: p. 8017– 8025
- 65.C. Legein, J. Y. Buzaré, G. Silly, C Jacoboni, *The local field distribution of Gd³⁺ in transition metal fluoride glasses investigated by electron paramagnetic resonance*, 1996, J. Phys.: Condens. Matter, **8**: p. 4339–4350.
- 66.R. C. Nicklin, J. K. Johnstone, R. G. Barnes, D. R. Wilder, *Electron spin resonance of Gd³⁺ in glasses of the soda-silica-yttria system*, 1973, J. Chem. Phys, **59**: p. 1652–1668.
- 67.L. E. Iton, J. Turkevich, *Electron paramagnetic resonance of rare earth ions in zeolites*, 1977, J. Phys. Chem. **81**: p. 435–449.
- 68.J. M. D. Coey et al, *Mössbauer study of europium in fluorozirconate glass*, 1981, J. Non-Cryst. Solids, **43**: p. 387-392.
- 69.U. C. Srivastava, H. L. Nigam, *Coord. Chem. Rev.* **9**, 275 (1973).
- 70.Tanaka T, Yoshida T, Yoshida S, Baba T and Ono Y, *XANES study of Eu species encapsulated in potassium Y-tipe zeolite*, *Phys. , B.*, 1995, **208 e 209** 687-688.
- 71.Antonio M. R., Soderholm L., *Redox behavior of europium in the Preyssler Heteropolyanion [EuP₅W₃₀O₁₁₀]¹²⁻*. J. J. of Cluster Science,1996, **7** 585–590.
- 72.Yoshida T., Tanaka T., Yoshida S., Hikita S., Baba T., Hinode T. and Ono Y. *XAFS analysis of europium species supported on aluminium oxide surface*, *Appl. Surf. Science* ,2000,**156**, 65 – 75.
- 73.Rakovan J., Newville M. and Sutton S., *Evidence of heterovalent europium in zoned lallagua apatite using wavelength dispersive XANES*, *American Mineralogist*, 2001, **86** 697–700.
- 74.Takahashi Y., Kolonin G. R., Shironosova G. P., Kupriyanova I. I., Uruga T. and Shimizu H., *Determination of the Eu(II)/Eu(III) ratios in minerals by X-ray absorption near edge structure (XANES) and its application to hydrothermal deposits*, *Mineralogical Magazine*, 2005 **69(2)** 179-190.
- 75.<http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/Downloads> (acessado em 08/12/10)
- 76.D. S. McClure, *Optical spectra of transition-metal ions in corundum*, J. Chem. Phys., 1962, **36**: p. 2757–2779

77. R. L. Aggarwal, A. Sanchez, M. M. Stuppi, R. E. Fahey, A. J. Strauss, W. R. Rapoport, and C. P. Khattak, *Residual infrared absorption in as-grown and annealed crystals of Ti:Al₂O₃*, IEEE J. Quantum Electron, 1988. **24**, 1003
78. L. H. C Andrade et al., *Long Fluorescence Lifetime of Ti³⁺- Doped Low Silica Calcium Aluminosilicate Glass*, Phys. Rev. Letters, 2008. **100**: p. 1-4.
79. L. A. Grunes, *Study of the K edge of 3d transitions metals in pure and oxide form by X-ray absorption spectroscopy*, Phys. Rev. B, 1983, **27**: p. 2111-2131.
80. X. C. Yang et al., *X-ray absorption near edge structure analysis of valence state and coordination geometry of Ti in borosilicate glasses*, J. of Non-Cryst. Solids, 2008, **354**: p. 1172-1174.
81. F. Babonneau et al., *Xanes and Exafs Study of Titanium Alkoxides*, Inorg. Chem., 1988, **27**: p. 3166-3172.
82. F. Farges et al., *Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment*, Phys. Rev. B, 1997, **56**: p. 1809-1819.
83. M. J. Barboza, *Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminosilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb*. Departamento de Física. 2010, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.