

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

RACHEL PRADO RUSSO DELORENZO NARDI

**VIDROS E VITROCERÂMICAS LUMINESCENTES DE FLUOROFOSFATOS DE
CHUMBO E TUNGSTÊNIO**

Poços de Caldas-MG

2016

RACHEL PRADO RUSSO DELORENZO NARDI

**VIDROS E VITROCERÂMICAS LUMINESCENTES DE FLUOROFOSFATOS DE
CHUMBO E TUNGSTÊNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas -MG como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Gaël Yves Poirier.

Poços de Caldas-MG

2016

N223v Nardi, Rachel Prado Russo Delorenzo.

Vidros e vitrocerâmicas luminescentes de fluorofosfatos de chumbo e tungstênio / Rachel Prado Russo Delorenzo Nardi. – Poços de Caldas, 2016.

120 f. –

Orientador: Gaël Yves Poirier.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2016.

Bibliografia.

1. Cerâmica vitrificada. 2. Fluoretos. 3. Metais pesados. 4. Cristalização. I. Poirier, Gaël Yves. II. Título.

CDD: 620.144

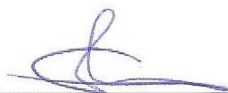
Rachel Prado Russo Delorenzo Nardi

Vidros e vitrocerâmicas luminescentes de fluorofosfato de chumbo e tungstênio

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 19 de Fevereiro de 2016.



Prof. Dr. Gael Yves Poirier (Orientador)

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Profª. Drª. Carolina Dakuzaku Freschi

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof. Dr. Marcelo Nalin

Instituição: Universidade Estadual Paulista – UNESP-SP

Aos meu pais, irmãos pelo apoio e carinho

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por me abençoar e permitir alcançar esse objetivo.

Aos meus pais, irmãos e Alex pelo apoio, carinho e compreensão.

À Universidade Federal de Alfenas pela oportunidade oferecida.

Ao Prof^o Dr^o. Gael Yves Poirier, orientador, pela dedicação, compreensão e conhecimentos transmitidos.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela convivência e aulas ministradas.

Aos colegas do grupo de pesquisa pela amizade e companheirismo.

Ao laboratório de cristalografia da UNIFAL campus Alfenas-MG, ao Deiverson pelas análises de difração de raios X realizadas.

Ao professor Dr^o Paulo Sérgio Pizani, do CERTEV pelas análises Raman realizadas na UFSCAR-São Carlos.

À professora Dr^a Andrea S. S. C. A. Bernardez, à colega Tássia e os demais colaboradores do LEMAF pela receptividade e pelas análises de luminescência realizadas na USP-São Carlos.

À CAPES e FAPEMIG pela bolsa concedida.

A persistência é o caminho do êxito.

(Charles Chaplin)

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho consistiu na preparação de amostras vítreas à base de polifosfato de sódio e óxido de tungstênio contendo altos teores (60%) de fluoreto de chumbo PbF_2 , para posterior dopagem com íons terras raras e avaliação das propriedades luminescentes dos vidros e vitrocerâmicas contendo a fase cristalina $\beta\text{-PbF}_2$. As condições de síntese como temperatura e tempo de fusão foram estudadas e otimizadas com o intuito de promover a formação de amostras homogêneas, transparentes e com baixa perda de fluoretos devido à sublimação durante o processo de fusão. Foram obtidas amostras vítreas no sistema ternário $(40-x)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{WO}_3\text{-}60\text{PbF}_2$ com x variando entre 14 e 34 % em mol. Posteriormente essas amostras foram caracterizadas por DSC para determinação das temperaturas características e estabilidade térmica. Além disso verificou-se que há uma relação linear da T_g com a quantidade de WO_3 presente nas amostras. A análise de difração de raios X permitiu verificar o caráter não cristalino das amostras. Um estudo de cristalização indicou a cristalização preferencial da fase cristalina $\beta\text{-PbF}_2$ com mecanismo de cristalização predominantemente volumétrico e crescimento bidimensional. As medidas de absorção no infravermelho confirmaram a remoção de grupos OH com aumento do teor de PbF_2 enquanto a análise estrutural por espectroscopia Raman permitiu determinar a formação de ligações de ponte W-O-W com aumento do teor de WO_3 , além da possibilidade de conversão dos octaedros WO_6 em tetraedros WO_4 , responsáveis da formação vítrea. Medidas de luminescência do Eu^{3+} em vidros e vitrocerâmicas obtidas por tratamento térmico sugerem a migração do Eu^{3+} para a fase cristalina de $\beta\text{-PbF}_2$ apenas para as amostras mais concentradas em óxido de tungstênio com diminuição da intensidade da emissão hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em 612 nm e aumento dos tempos de vida. Medidas preliminares de luminescência do Er^{3+} em amostras vítreas codopadas $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ permitiram determinar uma variação nas propriedades de luminescência do íon com o grau de cristalinidade das amostras.

Palavras-chave: Vitrocerâmicas. Vidros fosfatos. Fluoretos. Metais pesados. Cristalização.

ABSTRACT

The main goal of this work has been the preparation of glass samples based on sodium polyphosphate NaPO_3 and tungsten oxide WO_3 with high contents (60%) of lead fluoride PbF_2 and doped with rare earth ions in order of obtaining transparent glass-ceramics containing lead fluoride nanocrystallites. Synthesis conditions such as melting time and melting temperature were improved for the formation of transparent, homogeneous and stable glasses with low fluorine loss during the melting process. Glass samples were obtained in this ternary system $(40-x) \text{NaPO}_3-x\text{WO}_3-60\text{PbF}_2$ varying x of 14 to 34. Subsequently, these samples were characterized by DSC, in order to determine the characteristic temperatures and thermal stabilities. Furthermore, it was found that there is a linear relationship between the T_g and WO_3 content in the sample. The XRD analyzes prove the non-crystalline state of the samples. A crystallization study identified the preferential crystallization of the cubic phase β - PbF_2 with dominant volumetric crystallization and two-dimensional growth. The absorption measurements in the infrared confirmed the removal of OH groups with increasing PbF_2 contents while the structural analysis by Raman spectroscopy allowed to determine the formation of W-O-W bridge connections with increasing WO_3 content and the possibility of converting the WO_6 octahedra in tetrahedrons WO_4 , responsible for glass formation. Luminescence measurements of Eu^{3+} in glasses and glass-ceramics obtained by heat treatment suggest migration of Eu^{3+} to the crystalline phase of β - PbF_2 only for the most WO_3 concentrated samples with a decreasing intensity of the hypersensitive emission ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ at 612 nm and increased lifetimes. Preliminary measurements of luminescence of Er^{3+} in vitreous samples doped $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ enabled to determine a variation in ion luminescence properties with the degree of crystallinity of the samples.

Keywords: Glass ceramics. Glass phosphates. Fluorides. Heavy metals. Crystallization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 -	Vitral Oeste. Catedral de Chartres (França).....	20
FIGURA 2 -	Arranjo atômico.....	23
FIGURA 3 -	Comportamento do volume em função da temperatura durante o resfriamento de um líquido.....	25
FIGURA 4 -	Sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfato.....	28
FIGURA 5 -	Hamiltoniano do campo central e suas perturbações.....	32
FIGURA 6 -	Representação esquemática dos níveis energéticos do Eu^{3+}	34
FIGURA 7 -	Níveis de energia do Er^{3+}	35
FIGURA 8 -	Níveis energéticos dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} e a transferência de energia entre eles.....	37
FIGURA 9 -	Variação da taxa de nucleação.....	38
FIGURA 10 -	Esquema de um equipamento genérico para análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	43
FIGURA 11 -	Curva típica de um DSC para uma amostra vítrea.....	44
FIGURA 12 -	Fenômeno de difração dos raios X pelos planos atômicos de uma estrutura cristalina.....	45
FIGURA 13 -	Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração.....	46
FIGURA 14 -	Diagrama de um interferômetro de Michelson.....	48
FIGURA 15 -	Diagrama representando o arranjo proposto empregando projetor de transparências como, fonte de radiação policromática (A é absorvância).....	50
FIGURA 16 -	Interação entre um fóton e uma molécula.....	51
FIGURA 17 -	Formas de espalhamento Stokes, Rayleigh e Anti-stokes.....	52
FIGURA 18 -	Esquema óptico de um espectrofluorímetro.....	54
FIGURA 19 -	Esquema de etapas de obtenção de amostras vítreas.....	60

FIGURA 20 - Ternário do domínio vítreo obtido neste trabalho junto ao domínio obtido por Celso Braz.....	67
FIGURA 21 - Amostras vítreas das diferentes composições estudadas no sistema (40-x) NaPO ₃ -xWO ₃ -60PbF ₂	69
FIGURA 22 - Curvas DSC das amostras no sistema NaPO ₃ - WO ₃ - PbF ₂	70
FIGURA 23 - Relação entre a concentração molar de WO ₃ e a temperatura de transição vítrea das amostras vítreas.....	71
FIGURA 24 - Difração de raios X de todas as amostras obtidas.....	73
FIGURA 25 - Difração de raios X das quatro amostras após tratamento térmico em temperatura anterior ao primeiro pico de cristalização e padrão de difração da referência cristalina β-PbF ₂	74
FIGURA 26 - Difração de raios X das quatro amostras após tratamento térmico durante 1 hora e padrão de difração da referência cristalina β-PbF ₂	75
FIGURA 27 - DSC das amostras 22Na18WPb, 18Na22WPb, 14Na26WPb e 10Na30WPb em pó e monólito para determinação do mecanismo de cristalização.....	76
FIGURA 28 - FTIR das amostras NaW60Pb e NaW30Pb para observação da presença de água.....	78
FIGURA 29 - Espectros Raman das amostras vítreas no sistema ternário NaPO ₃ -WO ₃ -PbF ₂ e das referências cristalinas Na ₂ PO ₃ F, NaPO ₃ , WO ₃ e Na ₂ WO ₄	82
FIGURA 30 - Amostras dopadas com Európio.....	83
FIGURA 31 - Difração de raios X da amostra dopada com Európio: 14Na26WPbEu, para os diferentes tempos de tratamento térmico: 6, 12 e 24 horas, juntamente com padrão de difração da fase cristalina β-PbF ₂	85
FIGURA 32 - Difração de raios X da amostra dopada com Európio: 18Na22WPbEu, para os diferentes tempos de tratamento térmico: 36, 66 e 96 horas, juntamente com padrão de difração da fase cristalina β-PbF ₂	86
FIGURA 33 - Difração de raios X da amostra dopada com Európio: 22Na18WPbEu, para os diferentes tempos de tratamento térmico: 48, 72 e 96 horas, juntamente com padrão de difração da fase cristalina β-PbF ₂	87
FIGURA 34 - Espectro de absorção UV-VIS das amostras dopadas com Eu ³⁺	88

FIGURA 35 -	Níveis de energia do Eu^{3+} com respectivas transições eletrônicas e banda de absorção observada.....	89
FIGURA 36 -	Curvas DSC da amostra $14\text{Na}26\text{WPbEu}$ para as diferentes taxas de aquecimento: $\phi= 5,10,15$ e 20 K/min.....	90
FIGURA 37 -	Curvas DSC da amostra $18\text{Na}22\text{WPbEu}$ para as diferentes taxas de aquecimento: $\phi= 5,10,15$ e 20 K/min.....	91
FIGURA 38 -	Curvas DSC da amostra $22\text{Na}18\text{WPbEu}$ para as diferentes taxas de aquecimento: $\phi= 5,10,15$ e 20 K/min.....	92
FIGURA 39 -	Gráfico de $(1000/T_p)$ (K) por $(\ln T_p^2/\phi)$ (K min) para identificação do coeficiente angular, $E_{K_{ab}}/R$	93
FIGURA 40 -	Espectros de excitação da amostra $14\text{Na}26\text{WPbEu}$ variando o tempo de tratamento térmico: 6, 12 e 24 horas, com emissão fixa em 612 nm.....	95
FIGURA 41 -	Espectros de excitação da amostra $18\text{Na}22\text{WPbEu}$ variando o tempo de tratamento térmico: 36, 66 e 96 horas, com emissão fixa em 612 nm.....	96
FIGURA 42 -	Espectros de excitação da amostra $22\text{Na}18\text{WPbEu}$ variando o tempo de tratamento térmico: 48, 72 e 96 horas, com emissão fixa em 612 nm.....	97
FIGURA 43 -	Espectros de excitação das 3 amostras: $14\text{Na}26\text{WPbEu}$, $18\text{Na}22\text{WPbEu}$ e $22\text{Na}18\text{WPbEu}$ sem tratamento térmico com emissão fixa em 612 nm.....	98
FIGURA 44 -	- Espectros de emissão da amostra $14\text{Na}26\text{WPbEu}$ excitadas a 393 nm enfatizando a variação da intensidade da emissão em 590 nm, em relação à emissão em 612 nm, com os diferentes tempos de tratamento térmico nesta amostra.....	99
FIGURA 45 -	Espectros de emissão da amostra $18\text{Na}22\text{WPbEu}$ excitadas a 393 nm enfatizando a variação da intensidade da emissão em 590 nm, em relação à emissão em 612 nm, com os diferentes tempos de tratamento térmico nesta amostra.....	100
FIGURA 46 -	Espectros de emissão da amostra $22\text{Na}18\text{WPbEu}$ excitadas a 393 nm enfatizando a variação da intensidade da emissão em 590 nm, em relação à emissão em 612 nm, com os diferentes tempos de tratamento térmico nesta amostra.....	101
FIGURA 47 -	Curvas de decaimento de luminescência em função do tempo da amostra $14\text{Na}26\text{WPbEu}$ nos diferentes tempos de tratamento térmico.....	104
FIGURA 48 -	Curvas de decaimento de luminescência em função do tempo da amostra $18\text{Na}22\text{WPbEu}$ nos diferentes tempos de tratamento térmico.....	105

FIGURA 49 -	Curvas de decaimento de luminescência em função do tempo da amostra $22\text{Na}18\text{WPbEu}$ nos diferentes tempos de tratamento térmico.....	106
FIGURA 50 -	Variação do logaritmo neperiano da intensidade $\ln I$ em função do tempo para a amostra $14\text{Na}26\text{WPbEu}$ nos diferentes tempos de tratamento térmico.....	107
FIGURA 51 -	Variação do logaritmo neperiano da intensidade $\ln I$ em função do tempo para a amostra $18\text{Na}22\text{WPbEu}$ nos diferentes tempos de tratamento térmico.....	108
FIGURA 52 -	Variação do logaritmo neperiano da intensidade $\ln I$ em função do tempo para a amostra $22\text{Na}18\text{WPbEu}$ nos diferentes tempos de tratamento térmico.....	109
FIGURA 53 -	Excitação da amostra $22\text{Na}18\text{WPb}0,25\text{Er}0,5\text{Yr}$ com emissão fixa em 1532nm para os diferentes tempos de tratamento térmico.....	112
FIGURA 54 -	Excitação da amostra $22\text{Na}18\text{WPb}0,25\text{Er}0,5\text{Yr}$ com emissão fixa em 1532nm para os diferentes tempos de tratamento térmico.....	113

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga.....	19
TABELA 2 -	Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos 300 anos.....	21
TABELA 3 -	Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90.....	24
TABELA 4 -	- Valores de ψ e ϕ para os diferentes mecanismos de cristalização.....	40
TABELA 5 -	Reagentes utilizados.....	58
TABELA 6 -	Composições obtidas no sistema vítreo $\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3 - \text{PbF}_2$	61
TABELA 7 -	Composições obtidas no sistema $(100-x) [y\text{NaPO}_3 - z\text{WO}_3 - 60 \text{PbF}_2] - x \text{Eu}_2\text{O}_3$ e temperatura de recozimento das amostras.....	62
TABELA 8 -	Espessura das amostras usadas para realizar ensaio de Absorção no UV-vísivel.....	65
TABELA 9 -	Condições experimentais utilizadas nas medidas de fotoluminescência.....	66
TABELA 10 -	Composições obtidas e aspecto visual das amostras.....	68
TABELA 11 -	Composição dos vidros e temperaturas características obtidas por DSC.....	72
TABELA 12 -	Valores obtidos da diferença de temperatura de início de cristalização entre a amostra na forma monólito e em pó.....	77
TABELA 13 -	Valores da temperatura do pico de cristalização (T_c) e largura a meia-altura (ΔT_c) das curvas DSC para as amostras 14Na26WPbEu, 18Na22WPbEu e 22Na18WPbEu nos diferentes taxas de aquecimento ($\phi=5, 10, 15$ e 20 /min).....	93
TABELA 14 -	Valores do parâmetro de Avrami, ϕ , para as quatro amostras 14Na26WPbEu, 18Na22WPbEu e 22Na18WPbEu nas diferentes taxas de aquecimento ($\phi=5, 10, 15$ e 20 /min).....	94
TABELA 15 -	Razão da intensidade das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ das três amostras dopadas com Eu^{3+}	102
TABELA 16 -	Tempos de vida das emissões em 612nm.....	110

LISTA DE SIGLAS

%	- Porcentagem
a.C	- Antes de Cristo
d. C	- Depois de Cristo
UNIFAL	- Universidade Federal de Alfenas
DRX	- Difração de Raios X
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	- Análise Térmica Diferencial
ISCD	- Base de Dados de Estruturas Cristalinas
T_c	- Temperatura de cristalização
T_g	- Temperatura de transição vítrea
T_L	- Temperatura final da fusão (de <i>liquidus</i>)
T_x	- Temperatura de início de cristalização
UV	- Ultravioleta
VIS	- Visível
nm	- Nanômetro
WO₃	- Óxido de tungstênio
NaPO₃	- Fosfato de sódio
PbF₂	- Fluoreto de chumbo
Pb₁₀F₂(PO₄)₆	- Fluorofosfato de chumbo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	EVOLUÇÃO HISTÓRICA DO VIDRO.....	17
1.2	DEFINIÇÕES E CONCEITOS DOS VIDROS.....	22
1.3	VIDROS FOSFATOS.....	27
1.4	VITROCERÂMICAS.....	28
1.5	VITROCERÂMICAS OXIFLUORETOS.....	29
1.6	LUMINESCÊNCIA DE ÍONS TERRAS RARAS.....	30
1.6.1	Lantanídeos ou terras raras	30
1.6.2	O íon eu³⁺	33
1.6.3	O íon er³⁺	34
1.7	CRISTALIZAÇÃO.....	37
1.7.1	Fundamentos dos mecanismos de cristalização	37
1.7.2	Método cinético não-isotérmico	39
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS	42
2.1	ANÁLISE TÉRMICA –DSC.....	42
2.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X –DRX.....	45
2.3	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL.....	47
2.4	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFREVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	47
2.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	49
2.6	FOTOLUMINESCÊNCIA.....	52
3	OBJETIVOS	56
3.1	OBJETIVO GERAL.....	56
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	56
4	JUSTIFICATIVA	57
5	MATERIAS E MÉTODOS	58
5.1	REAGENTES PRECURSORES.....	58
5.2	OTIMIZAÇÃO DE OBTENÇÃO DE AMOSTRAS VÍTREAS.....	59

5.3	PREPRAÇÃO DOS VIDROS.....	59
5.3.1	Preparação das amostras vítreas.....	59
5.3.2	Dopagem das amostras.....	62
5.4	ANÁLISE TÉRMICA.....	63
5.4.1	Tratamento térmico.....	63
5.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	64
5.6	CRISTALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	64
5.7	ABSORÇÃO NO UV-VISIVEL.....	64
5.8	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	65
5.9	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	65
5.10	FOTOLUMINESCÊNCIA.....	66
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
6.1	VIDROS NÃO DOPADOS.....	67
6.1.1	Análise térmica.....	69
6.1.2	Difração de raios x.....	73
6.1.3	Estudo de cristalização.....	74
6.1.4	Análise FTIR.....	77
6.1.5	Propriedades estruturais obtidas por espectroscopia Raman.....	79
6.2	VIDROS DOPADOS.....	83
6.2.1	Tratamento térmico.....	84
6.2.2	Difração de raios x.....	84
6.2.3	Absorção no uv-visível.....	87
6.2.4	Estudo cinético não-isotérmico.....	89
6.2.5	Fotoluminescência.....	95
6.2.5.1	Fotoluminescência das amostras dopadas com Eu^{3+}	95
6.2.5.1.1	<u>Espectros de excitação.....</u>	95
6.2.5.1.2	<u>Espectros de emissão.....</u>	98
6.2.5.1.3	<u>Tempos de vida.....</u>	104
6.2.5.2	Fotoluminescência das amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	111
6.2.5.2.1	<u>Espectro de excitação.....</u>	111

6.2.5.2.2	<u>Espectro de emissão</u>	112
7	CONCLUSÕES	115
	REFERÊNCIAS	117

1 INTRODUÇÃO

Os materiais vítreos são extremamente úteis para o avanço tecnológico, o que justifica seu uso em diferentes contextos na sociedade moderna. Possuem importantes características, de maneira que se olharmos ao nosso redor é possível notar sua relevância, mas pelo fato de estarem presentes constantemente em nosso cotidiano, isso faz com que não percebamos a sua importância. Este tipo de material apresenta algumas propriedades importantes, como facilidade de fabricação, propriedades ópticas e elétricas, durabilidade química, dureza, entre outras[1].

Neste contexto, neste trabalho foram desenvolvidos materiais vítreos que apresentam as qualidades dos vidros de fosfato de tungstênio aliado às vantagens dos vidros fluoretos resultando em possíveis matrizes mais eficientes para luminescência de terras raras, assim como a obtenção de vitrocerâmicas transparentes, contendo nanocristais de fluoreto de chumbo, para obtenção de materiais com propriedades luminescentes relevantes.

1.1 EVOLUÇÃO HISTÓRICA DO VIDRO

Derivada do latim, a palavra “vitrum” é usada para designar um material lustroso e transparente[2]. Esses materiais são muitos antigos e alguns estudiosos chegam a dizer que provavelmente estão entre os materiais mais antigos feitos pelo homem sendo utilizados desde o início dos registros históricos [3].

Nos últimos tempos o vidro tem despertado grande interesse nos pesquisadores pelas propriedades que apresentam, já que possuem características extremamente importantes que possibilitam seu uso nos mais diferentes contextos. No período anterior a segunda guerra mundial o vidro ainda não tinha o papel que tem hoje, como um material promissor sob o ponto de vista tecnológico [4].

Estes materiais nem sempre foram fabricados pelo homem. Os chamados vidros naturais podem se formar quando alguns tipos de rochas são fundidas a temperaturas elevadas e, em seguida, solidificadas rapidamente, como ocorre, por exemplo, nas erupções vulcânicas. Esses vidros naturais assim formados permitiam na época, Idade da Pedra, a confecção de ferramentas de corte para uso doméstico e própria defesa. As características destes vidros naturais fizeram

com que logo alcançassem alto valor ao longo da história, sendo encontrados em adornos nas tumbas e engatados nas máscaras mortuárias de ouro dos antigos Faraós, já que os egípcios passaram a considerá-lo como um material precioso[3].

O descobrimento de sua fabricação é geralmente incerto, conforme ocorre com grande parte dos materiais ditos antigos[3].

A invenção do vidro é disputada pelos fenícios e os egípcios. Os fenícios contam que ao voltarem à pátria, do Egito, pararam em Sidom e às margens do rio Belus pousaram os sacos que traziam nas costas cheios de trona. A trona é um carbonato de sódio natural usado para tingir lã. No fogo aceso com lenha, os pedaços mais grossos de trona eram usados para apoiar os vasos em que os animais caçados eram cozidos. Ao comerem e deitar, adormeceram deixando o fogo aceso. Ao amanhecer, despertaram e no lugar das pedras de trona encontraram blocos brilhantes e transparentes que pareciam enormes pedras preciosas[5].

Esta é a versão, um tanto lendária, transmitida pelas narrativas de Plínio, o grande naturalista romano, nascido no ano 23 de nossa era, em sua enciclopédia *Naturalis Historia* atribui aos fenícios a obtenção dos vidros[5].

Assim o vidro segue seu caminho através da civilização. O casamento entre os vidros e as cerâmicas data do Egito antigo em que quando as cerâmicas eram queimadas na presença acidental de areias com cálcio e ferro, combinadas com carbonato de sódio se formava uma cobertura vitrificada nas peças daquela época [3].

Desde o princípio, os vidros fabricados tiveram um caráter utilitário que permitiam a construção de ânforas, vasos, utensílios para decoração etc. Até 1500 a.C., o vidro tinha pouca utilidade prática e era empregado principalmente como adorno. A partir desta época no Egito se iniciou a produção de recipientes a partir do vidro fundido em que eram feitos filetes enrolados em forma de espiral em moldes de argila. Quando o vidro estava resfriado a argila era retirada do interior, obtendo-se um frasco que pela dificuldade de obtenção era somente acessível aos muito ricos. Então, a idade do luxo do vidro foi o período do Império Romano. A qualidade e o refinamento da arte de trabalhar com vidro permitiam criar joias e imitações perfeitas de pedras preciosas[3,5].

Uma grande descoberta revolucionou o vidro por volta de 300 a.C., o sopro, que consiste em pegar uma pequena quantidade do material em fusão com a ponta de um tubo (o vidro fundido é viscoso como o mel) e soprar pela outra extremidade, de modo a se produzir uma bolha

no interior da massa que passará a ser a parte interna da embalagem. Tal fato é de extrema importância, já que atualmente, mais de 2000 anos depois, o mesmo princípio ainda é utilizado mesmo em equipamentos modernos[5].

Neste período também houve a utilização de moldes de madeira para a produção de peças de vidro padronizadas. Entretanto, o surgimento dos primeiros vidros incolores ocorreu por volta de 100 d.C. em Alexandria, ao se introduzir óxido de manganês nas composições e também o melhoramento dos fornos em fatores importante como a produção em altas temperaturas e o controle da atmosfera de combustão. Estas peculiaridades marcaram a influência sobre a qualidade dos vidros permitindo uma fusão mais eficiente dos materiais constituintes[3].

Na Tabela 1 é contextualizado o desenvolvimento da arte vidreira antiga.

TABELA 1- Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga.

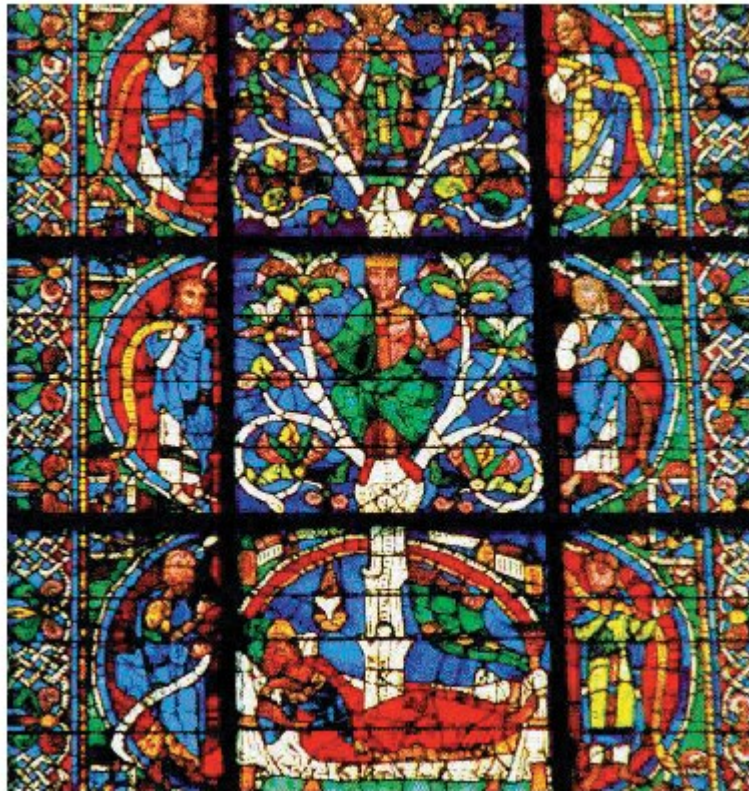
Período	Região	Desenvolvimento
8000 a. C.	Síria (?)	Primeira fabricação de vidros pelos fenícios.
7000 a. C.	Egito	Fabricação dos vidros antigos.
3000 a. C.	Egito	Fabricação de peças de joalherias e vasos.
1000 a. C.	Mediterrâneo	Fabricação de grandes vasos e bolas.
669-626 a. C.	Assíria	Formulações de vidros 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 com uma camada de chumbo-antimônio: espelhos.
1688	França	Fabricação de espelhos com grandes superfícies.

Fonte: ALVES, GIMENES, MAZALI (2001)[3].

Entre 1000-1100 d.C. surgem os vitrais. Tratam-se de pedaços de até 15cm de diâmetro de vidro polido, rejuntados com tiras de chumbo e fixados nas construções formando janelas. Esta técnica teve o período de ouro no século XV em que catedrais, igrejas, palácios, átrios e

residências decoravam as janelas com os vitrais. A Figura 1 ilustra um dos magníficos vitrais que enfeitam na França a Catedral de Chartres e representa a genealogia de Cristo[3].

FIGURA 1 - Vitral Oeste. Catedral de Chartres (França).



Fonte: ALVES, GIMENES, MAZALI (2001)[3].

Por volta do ano de 1200 da nossa era, para que os conhecimentos sobre vidros passados de pai para filho não se difundissem, os vidreiros foram confinados na ilha de Murano ao lado de Veneza na Itália. Nesta ilha ocorreu uma nova descoberta, a produção de um vidro muito claro e transparente nomeado “cristallo” por ter a transparência de um “cristal”. Até hoje os vidros mais finos de mesa são chamados de cristais. A partir deste material claro e límpido foram criadas lentes e com elas foram inventados os binóculos (1590) e os telescópios (1611), o que possibilitou desvendar os segredos do universo. Nesta época também houve um grande desenvolvimento da Química, no que se refere à produção dos recipientes especiais e termômetros de laboratório[5].

No ano de 1880, iniciou-se a produção mecânica de garrafas e em 1900 através de estiramento da folha na vertical, teve início a produção de vidro plano contínuo. Já em 1952 foi inventado o processo *float* que é utilizado até hoje, no qual o vidro fundido é escorrido sobre um banho de estanho líquido e sobre ele se solidifica[5].

Importantes desenvolvimentos tanto na fabricação quanto na aplicação dos vidros marcaram os séculos 18,19 e 20, os destaques dos últimos 300 anos estão descritos na Tabela 2[3].

TABELA 2 - Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos 300 anos.

(continua)

Datas	Estudos Desenvolvidos
1765	Início da produção do vidro cristal.
1787	Utilização de aparelhos de vidro para estudo das propriedades físicas dos gases: Lei de Boyle e Charles.
1800	Revolução Industrial abre nova era na fabricação de vidros. Matérias-primas sintéticas são usadas pela primeira vez. Vidros com propriedades controladas são disponíveis.
1840	Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para produção de vidro em grande escala: produção de recipientes e vidros plano.
1863	Processo “Solvay” reduz dramaticamente o preço da principal matéria-prima para a 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 está em sua infância.
1876	Bauch e 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 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 Pesquisa do Vidro.
1920	Griggth propõe a teoria que permite compreender a teoria dos bulbos de vidro, o que levou ao entendimento e aperfeiçoamento da resistência dos vidros.
1926	Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de bulbos e invólucros de vidro em grande escala (1000peças/min)
1932	Zachariasen publica seu famoso trabalho sobre a hipótese da rede aleatória e as regras para formação de vidros na <i>Journal of American Chemical Society</i> .
1850-1960	A companhia americana Ford Motor Co. funda o principal centro de pesquisa em vidro. A Ciência do Vidro torna-se sua maior área de pesquisa.

TABELA 2 - Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos 300 anos.

(conclusão)

Datas	Estudos Desenvolvidos
1970	A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal da transmissão.
1974	Marcel e Michel Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros fluoretos em Rennes, na França.

Fonte: ALVES, GIMENES, MAZALI (2001)[3].

Na atualidade muitas pesquisas se concentram sobre os vidros à base de óxidos obtidos por processos tradicionais de fusão. Novos processos de fabricação foram desenvolvidos nos últimos tempos tais como o processo sol-gel que se trata de um processo totalmente químico, em que não pratica a fusão, e os processos baseados na deposição química de vapor. Já com relação as outras famílias de vidros têm sido objeto de estudo os vidros haletos, calcogenetos e calcohaletos[3].

1.2 DEFINIÇÕES E CONCEITOS DOS VIDROS

A dificuldade para se enquadrar adequadamente os corpos vítreos dentro de um dos três estados de agregação da matéria, resultou na sugestão de um quarto estado de agregação: o *estado vítreo*, porém não houve uma aceitação generalizada[5]. Na literatura existem várias definições para vidros.

O primeiro a estudar cientificamente os vidros foi Michael Faraday em 1830 definindo os materiais vítreos como sendo "mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si"[3].

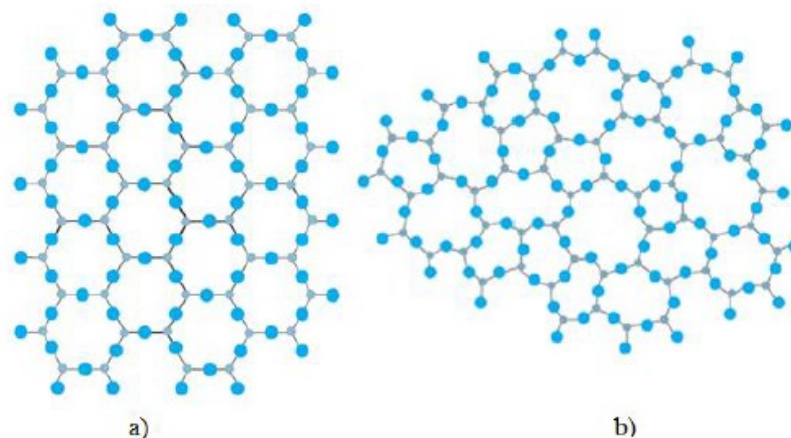
A princípio, as definições de vidro eram baseadas no conceito de viscosidade de sólidos, já que até então os vidros eram preparados unicamente por fusão/resfriamento. De acordo com o critério de viscosidade, um sólido é um material rígido, que quando submetido a forças moderadas não escoar. Baseado neste conceito o vidro foi definido como um material formado pelo resfriamento do estado líquido normal, o qual exhibe mudanças contínuas em qualquer temperatura, se tornando mais ou menos rígido através de um aumento progressivo da viscosidade, aliado à da redução da temperatura do fundido. Esta definição de forma resumida diz

que: "o vidro é um produto inorgânico fundido que atinge por resfriamento uma condição rígida sem que ocorra cristalização"[3].

Em 1921, para explicar a estrutura dos vidros, Lebedev propôs uma hipótese que considerava os vidros como sendo “um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos” – denominada Hipótese do Cristalito. Tal hipótese considera a inter-relação entre as propriedades e a estrutura interna dos vidros e foi proposta muito antes dos primeiros resultados provenientes dos métodos estruturais baseados na difração de raios-X. Apesar de ter sido considerada por anos, atualmente ninguém considera a Hipótese do Cristalito para explicar a estrutura dos vidros[3].

No ano de 1932, Zachariasen publicou um artigo intitulado “*The Atomic Arrangement in Glass*” (O Arranjo Atômico em Vidros), afirmando que a base estrutural para a formação de vidros por fusão/resfriamento gera um arranjo atômico caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade, e que as forças interatômicas eram comparáveis aquelas do cristal correspondente. Além disso, relatou que a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional seria o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro (Figura 2)[3].

FIGURA 2 – Arranjo atômico.



- (a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ;
 (b) Representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.

Fonte: ALVES, GIMENES, MAZALI. (2001, p. 12)[3].

Ao longo do tempo novas e diferentes definições surgiram a partir de vários autores que tentavam adequar continuamente o conceito de vidro. As várias definições e respectivos autores estão representados na Tabela 3[3].

TABELA 3 - Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90.

Autor	Ano	Definição
Elliot	1990	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exhibe uma transição vítrea”.
Zarzycki	1991	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea”.
Doremus	1994	“ Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo”.
Varshneya	1994	“ Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios X”.
Shelby	1997	“ Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exhibe o fenômeno de transição vítrea é um vidro”.

Fonte: ALVES, GIMENEZ, MAZALI. (2001)[3].

As definições mais modernas para vidros usam expressões como sólido não-cristalino, sólido amorfo, material vítreo e tais expressões são utilizadas como sinônimas. Porém, Gupta em 1995, publicou o artigo: *Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids*, em que cada uma dessas expressões implica em um conceito específico[3].

Um vidro então pode ser definido como sendo “um sólido não-cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exhibe o fenômeno de transição vítrea(...)”,

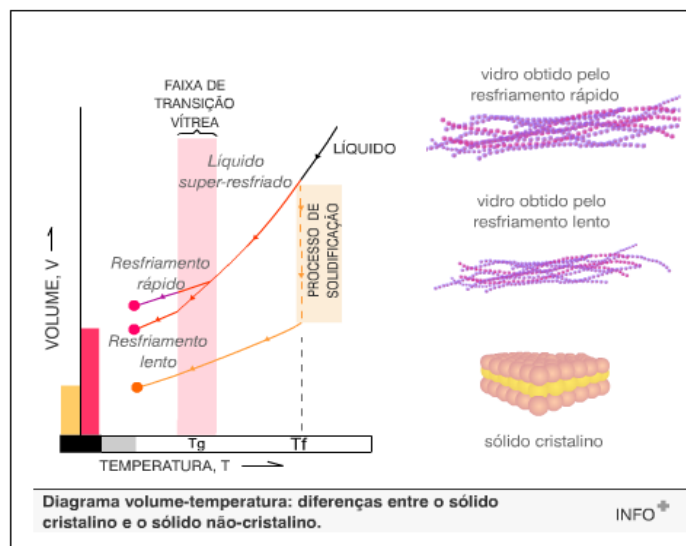
podendo ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado através de qualquer técnica de preparação”[3].

A produção de vidro mais tradicional é pelo método de fusão/resfriamento. O método tem como princípio a fusão de seus componentes em elevadas temperatura. Este procedimento envolve a seleção de matérias-primas, cálculo da proporção relativa de cada componente para obtenção de um material de partida homogêneo. Após a fusão, o líquido homogêneo deve ser resfriado assumindo assim propriedades de um sólido.

A aparência externa dos vidros é essencialmente sólida. As propriedades mecânicas, térmicas e a densidade desses materiais são similares as dos cristais correspondentes, mas diferentemente dos cristais, os vidros não possuem um ponto de fusão bem definido e nem clivam em direções preferenciais. Quando há ausência de forças aplicadas e estresse interno, os vidros se comportam de maneira isotrópica, e esta isotropia das propriedades físicas faz com que os vidros se assemelhem aos líquidos. De fato, o arranjo atômico dos vidros é caracterizado por ter ordem apenas a curto alcance[6].

As matérias-primas de um vidro ao se fundirem apresentam estruturas semelhantes àquelas de um líquido. Contudo, conforme ocorre o resfriamento o arranjo estrutural interno do material fundido pode trilhar diferentes caminhos de acordo com a taxa de esfriamento utilizada (Figura 3)[7].

FIGURA 3 – Comportamento do volume em função da temperatura durante o resfriamento de um líquido.



Fonte: CIÊNCIA DOS MATERIAIS (2015)[7].

O material fundido quando resfriado abaixo da sua temperatura de líquido (T_L) passa por uma região de equilíbrio metaestável. Se o processo de resfriamento for suficientemente lento para que as pequenas unidades se orientem, até atingirem as posições adequadas, irá ocorrer a cristalização. Ao contrário, um resfriamento rápido faz com que as unidades percam a mobilidade antes de se ordenarem. Se não houver cristalização o líquido permanecerá no estado de equilíbrio metaestável, abaixo de T_L . Com a diminuição da temperatura ocorre o aumento rápido da viscosidade e com isso os átomos tendem a perder a mobilidade. Tal fenômeno ocorre em uma faixa de temperatura denominada transição vítrea. Por definição, o ponto de interseção das linhas extrapoladas, que definem a região metaestável e a região de vidro, é o parâmetro conhecido como temperatura de transição vítrea- T_g [3].

A T_g é uma temperatura característica para os vidros que define a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico, através da chamada relaxação estrutural. O termo viscoelástico descreve o comportamento de um corpo que responde elasticamente a uma força aplicada, portanto, sem apresentar uma deformação permanente. Além disso, essa resposta elástica não é instantânea devido a um componente significativo de viscosidade. Porém, o comportamento vítreo se associa a um corpo que não pode ser deformado nem permanentemente nem elasticamente, sendo mais propenso a absorver a energia e dissipá-la, quebrando-se. Ao se aquecer um vidro acima da T_g , o comportamento viscoelástico se inicia já que há possibilidade das cadeias escoarem umas em relação às outras, dentro do vidro. Desta forma, ao se aplicar uma força as cadeias se movimentam, mas a atração que existe entre as mesmas as faz retornar elasticamente à situação inicial, com uma velocidade relativamente baixa, devido à elevada viscosidade[3].

Teoricamente pode-se dizer que é possível existir vidros de qualquer material desde que seja esfriado de forma suficientemente rápida. Mas na prática não é bem assim, os materiais que podem vir a formar vidros são aqueles que apresentam a característica de ter uma grande alteração de viscosidade com a mudança de temperatura. Portanto, de maneira resumida para se obter um vidro, na sua forma mais popular, é preciso ter um líquido fundido que apresente a característica de ser viscoso e tenha sua viscosidade aumentada durante o esfriamento, e que por fim apresente a transição vítrea[5].

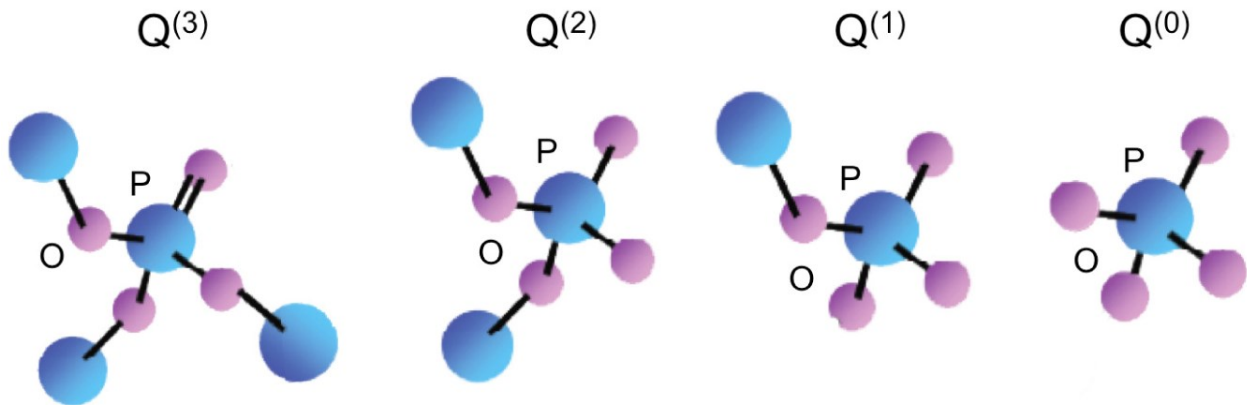
1.3 VIDROS FOSFATOS

Os compostos de fosfato baseados no polifosfato de sódio (NaPO_3) são conhecidos por serem excelentes formadores de vidros, e são usados como matrizes devido a sua habilidade de dissolver altas concentrações de outros compostos, tais como metais alcalinos, óxidos de terras raras e de metais de transição como o óxido de tungstênio, sem a redução da habilidade de vitrificação[8]. Tais propriedades se devem à habilidade dos óxidos de fósforo de formar redes covalentes lineares, bidimensionais e tridimensionais que aumentam a viscosidade no estado líquido e favorecem a formação vítrea.

Os vidros fosfatos ocupam terceiro lugar entre os vidros óxidos mais importantes tecnologicamente, atrás apenas dos silicatos e boratos. Os vidros fosfatos pertencem a um grupo especial de vidros ópticos de interesse tecnológico por possuírem propriedades específicas como baixa temperatura de fusão, baixa viscosidade de líquido, elevado coeficiente de expansão térmica, porém ao ser comparado aos vidros silicatos o seu uso ficou restrito por muito tempo devido à sua instabilidade química frente a umidade atmosférica, além de elevada energia de fônons[9]. No entanto, nos últimos anos os vidros fosfatos vêm sendo muito estudados e se descobriu que a adição de alguns óxidos modificadores e intermediários podem torná-los extremamente duráveis ampliando, assim, as suas possibilidades de aplicações[10].

A rede é composta por grupos formadores, ou seja, tetraedros PO_4 . Estes são interligadas por ligações covalentes através de ponte de oxigênios do tipo P-O-P formando cadeias aniônicas. Cada tetraedro compartilha no máximo três oxigênios com a unidade vizinha, a quarta ligação fósforo-oxigênio é terminal. Para classificar os tetraedros utiliza-se a terminologia Q^n , em que o n (0 a 3) indica o número de oxigênios ligados por tetraedro, sendo os outros oxigênios de ligação terminal (Figura 4). A presença desses grupos estruturais na matriz vítrea, aumentam o caráter higroscópico conforme o aumento do valor de n [11].

FIGURA 4 - Sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfato.



Q³:ultrafosfato; Q²:metafosfato; Q¹:pirofosfato e Q⁰: ortofosfato.

Fonte: FLETCHER (2011)[11].

Ao se adicionar modificadores na rede vítrea, como por exemplo os óxidos alcalinos, ocorre uma despolimerização progressiva da rede covalente tridimensional formada pelos tetraedros PO₄ o que resulta na formação de três ligações P-O-P em ponte. Essa despolimerização implica numa redução progressiva da viscosidade e formação de unidades de fosfato terminais (ligações P-O terminais). Portanto, ao se incorporar grande quantidade de modificadores ocorre a quebra da rede covalente e formação de unidades iônicas isoladas sem capacidade de vitrificação[13].

1.4 VITROCERÂMICAS

Os materiais denominados vitrocerâmicas podem ser definidos como sólidos amorfos contendo policristais preparados através da cristalização controlada dos vidros, ou seja, basicamente são vidros contendo cristais com dimensões nanométricas. Esses materiais apresentam uma fase vítrea e uma fase cristalina e são obtidos por meio de um tratamento térmico controlado que promove a nucleação e o crescimento de cristais dentro de uma matriz vítrea. O controle do tratamento térmico é necessário para evitar que o vidro cristalize por completo.

As vitrocerâmicas apresentam propriedades diferentes às dos vidros que lhes deram origem, por exemplo, alta resistência mecânica, baixa reatividade química, baixos coeficientes de expansão térmica, além das propriedades ópticas como a luminescência[14]. A melhora nas propriedades luminescentes está relacionada à inserção de regiões cristalinas no meio vítreo que podem melhorar a eficiência de emissão dos íons lantanídeos.

A primeira vitrocerâmica desenvolvida surgiu na descoberta dos vidros fotossensíveis por Stookey na companhia *Corning Glass Works*. Estes vidros possuem pequena quantidade de cobre, prata ou ouro, que podem se precipitar na forma metálica durante tratamento térmico dos vidros. Dentro da matriz vítrea, esses agregados metálicos agem como sítios de nucleação para o crescimento de fases cristalinas[15].

A tecnologia de preparação de vitrocerâmicas possui diversas vantagens comparada ao processo convencional de preparação de cerâmicas. Esses materiais possuem fácil flexibilidade de formar vidros, uniformidade microestrutural e subsequente reprodutibilidade das propriedades que resultam da homogeneidade do vidro de partida. Além disso, é possível obter vitrocerâmicas contendo um grande limite de propriedades físicas, assim como variação dos coeficientes de expansão térmica de $-75 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ a $200 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ que normalmente não são obtidos em vidros ou cerâmicas[16].

As vitrocerâmicas comerciais mais importantes são de grande interesse em função de suas propriedades térmicas já que apresentam baixa expansão térmica, alta estabilidade térmica e resistência a choque mecânico. Esses materiais com coeficiente de expansão nulo são utilizados tanto em aplicações como tampa de fogão e assadeiras, como em espelhos de telescópio em aplicações ópticas de alta precisão[17].

1.5 VITROCERÂMICAS OXIFLUORETOS

Um dos sistemas vítreos que tem sido apresentado como promissor na preparação de novos dispositivos ópticos é o oxifluoreto, aquele que apresenta na sua constituição compostos óxidos e fluoretos. Esses sistemas possuem características próprias que envolvem as apresentadas pelos vidros óxidos como alta resistência mecânica aliada à alta resistência térmica com facilidade na preparação, e propriedades características de vidros fluoretos como, baixas energias dos modos vibracionais e, portanto uma maior eficiência das emissões de íons terras-raras. As

emissões de alguns íons terras-raras tais como Er^{3+} e Tm^{3+} , ocorrem na faixa dos comprimentos de onda utilizados em telecomunicações, 1,5 e 1,4 μm , respectivamente[15].

As vitrocerâmicas transparentes contendo íons terras raras na fase cristalina estão sendo obtidas em alguns sistemas vítreos de oxifluoretos, após o tratamento térmico dos vidros. O interesse nestes materiais está relacionado ao fato de que os íons terras raras podem se concentrar na fase cristalina. Se esta fase é composta por fluoreto de metal pesado, o material terá propriedades ópticas desta classe de cristais[18].

Cristais e vidros fluoretos são importantes ambientes químicos para os íons terras-raras já que a sua baixa energia de fônon e maior transparência podem ser usadas para amplificação de luz em sistemas de telecomunicações. Porém os vidros fluoretos têm uma pobre estabilidade química e resistência mecânica comparados aos vidros óxidos. Desta forma, para melhorar essas deficiências tem-se preparados vidros e vitrocerâmicas oxifluoretos através da combinação da estabilidade dos vidros óxidos e da transparência dos fluoretos [17].

1.6 LUMINESCÊNCIA DE ÍONS TERRAS RARAS

1.6.1 Lantanídeos ou terras raras

Os elementos conhecidos como terras raras são óxidos metálicos que englobam um grupo de 15 elementos denominados lantanídeos, com números atômicos entre 57 e 71, representados na tabela periódica entre o Lantânio (La) e o Lutécio (Lu), mais dois outros, o Escândio (Sc) e o Ítrio (Y). Este grupo de elementos foi denominado com o termo “raras” não pelo fato de serem escassos, como o nome sugere, mas porque na época em que os primeiros elementos foram descobertos no século XVIII, estes eram de difícil separação dos outros minerais, já que apresentavam propriedades químicas semelhantes. Além disso, eram encontrados apenas na Escandinávia na Europa, hoje em dia podem ser encontrados em todo o mundo. Já a explicação do termo “terra” advém do fato de serem inicialmente isolados na forma de óxidos e as composições contendo oxigênio eram denominadas de “ terras” na época[19].

Estes íons são interessantes pela capacidade de emitir radiação no visível e infravermelho, quando submetido a uma fonte de excitação como uma radiação eletromagnética (raios X,

ultravioleta, luz visível, infravermelho, feixe de elétrons, eletricidade, energia mecânica, reações químicas ou biológicas[19].

Os elementos terras raras podem formar cátions, bivalentes (R^{+2}), trivalentes (R^{+3}) e tetravalente (R^{+4}). Os cátions bivalentes e tetravalentes são termodinamicamente menos estáveis que os cátions trivalentes. Os íons terras raras apresentam características físicas e químicas semelhantes que surgem através de suas respectivas configurações eletrônicas, em que cada íon R^{+3} tem configuração eletrônica de um gás nobre $[Xe]4f^n$, na qual n varia de 0 a 14 na série dos lantanídeos. Os íons Escândio (Sc) e Itrio (Y) são exceção e apresentam configuração eletrônica $[Ar]3d^14s^2$ e $[Kr]4d^15s^2$, respectivamente. Os compostos trivalentes, apresentam os orbitais 4f localizados na região interna do átomo, o que os tornam totalmente protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, o que caracteriza a formação de complexo de íons de terras raras com caráter altamente iônico[20].

As propriedades luminescentes dos lantanídeos são oriundas das transições eletrônicas dentro da camada 4f. De maneira geral pode-se descrever os níveis energéticos de um íon ou átomo pela equação de Schrodinger. Sabendo que são sistemas multieletrônicos é possível utilizar a aproximação do campo central em que cada elétron da camada 4f sofre a influência do núcleo e dos demais elétrons de maneira independente. Considerando essa aproximação é possível usar as funções de onda de hidrogênio para obter funções de onda de átomos multieletrônicos. Assim, o Hamiltoniano do campo central (H_0) envolve as energias das diferentes configurações eletrônicas possíveis para cada íon, expresso como[21]:

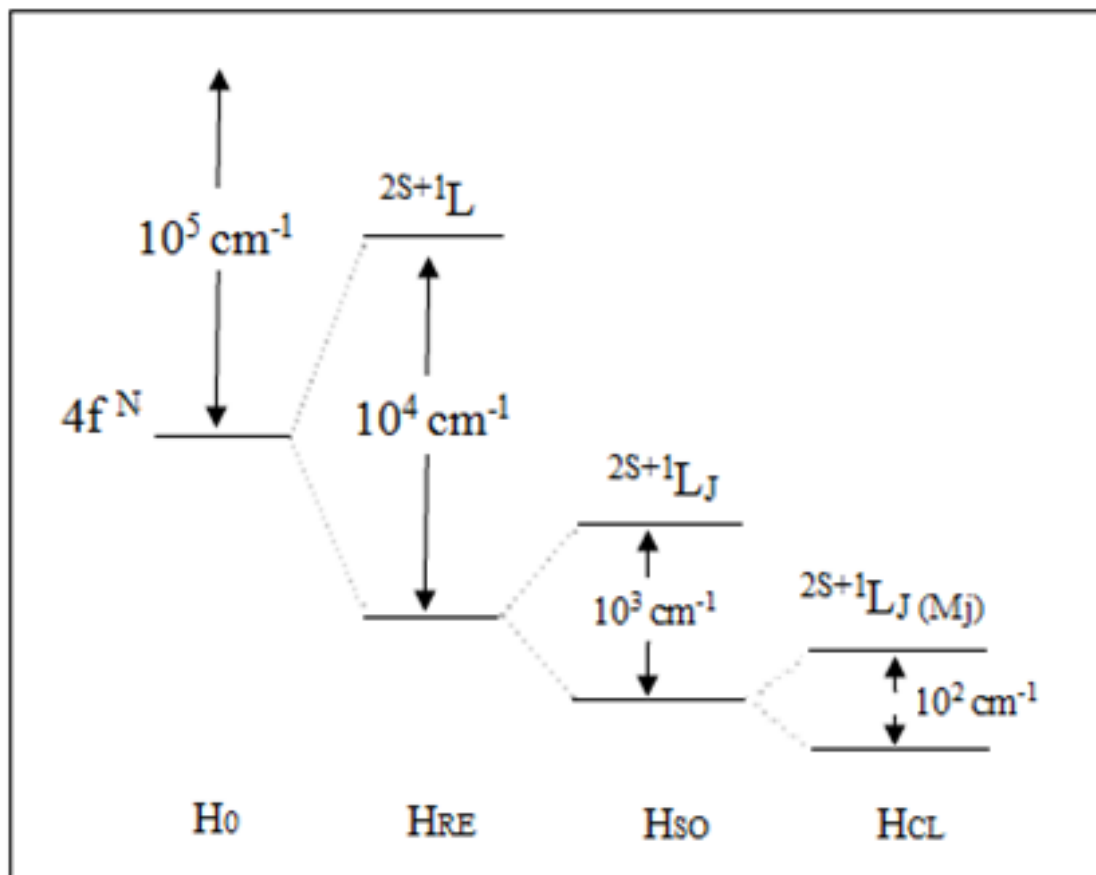
$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad (1)$$

O Hamiltoniano do campo central, conforme representado na Figura 5, pode sofrer perturbações como repulsão intereletrônica (H_{RE}), acoplamento spin-órbita (H_{SO}) e campo ligante (H_{CL}). Considerando então essas perturbações, o Hamiltoniano de íon livre passa a ser expresso pela soma destas com magnitudes da ordem de $H_0 > H_{RE} > H_{SO}$ conforme a equação 2:

$$H_{IL} = H_0 + H_{RE} + H_{SO} \quad (2)$$

A repulsão intereletrônica entre elétrons f resulta em quebra de degenerescência dos níveis de energia do íon em termos ^{2S+1}L , sendo L momento orbital total e S momento de spin total[20]. O acoplamento spin-orbita entre o spin e o momento angular dos elétrons resulta novamente em desdobramento dos níveis de energia ^{2S+1}L em $J=L+S$ níveis com denominação $^{2S+1}L_J$. Finalmente, a última perturbação refere-se ao campo ligante, em que cada nível de energia $^{2S+1}L_J$ pode sofrer novamente desdobramento em $2J+1$ níveis Stark sob influência do campo cristalino ao redor do íon. O Hamiltoniano do sistema passa a ser descrito pela soma do hamiltoniano do íon livre e do campo ligante ($H = H_{IL}+H_{CL}$). Portanto as propriedades luminescentes dos íons terras raras estão associadas a simetria ocupada por estes íons e o estudo estrutural é fundamental em aplicações de materiais dopados com terras raras[21,22].

FIGURA 5 - Hamiltoniano do campo central e suas perturbações.



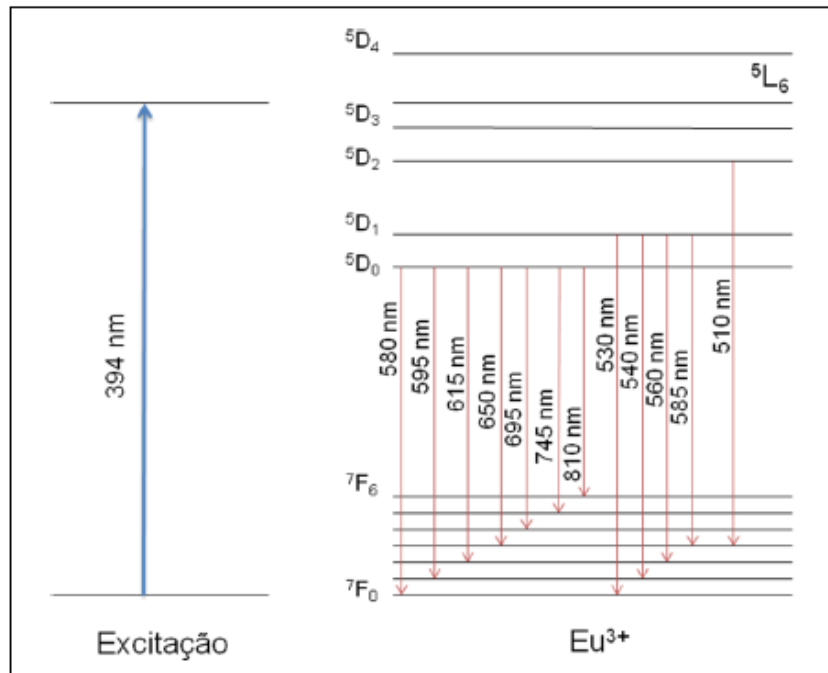
Fonte: AQUINO (2013)[23].

1.6.2 O íon Eu^{3+}

Os íons Eu^{3+} tem sido usado na literatura como sonda estrutural em diversos sistemas vítreos, em cristal e em vitrocerâmicas. Isso é possível devido a configuração eletrônica diferenciada em relação aos outros íons terras raras. Conforme descrito anteriormente, a quebra de degenerescência pela ocupação dos íons lantanídeos em um campo ligante segue a relação $2J+1$ níveis Stark. No entanto, o nível $^5\text{D}_0$ do íon európio não é desdobrado pelo campo cristalino resultando em apenas um centro emissor ($2 \times 0 + 1 = 1$), diferentemente dos outros lantanídeos que sofrem quebra de degenerescência em múltiplos níveis. Outras características importantes são obtidas pelas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. A primeira é permitida por dipolo magnético enquanto a segunda é permitida por dipolo elétrico e é muito sensível a mudanças estruturais na vizinhança do íon Eu^{3+} .

[23]. Assim a presença do Eu^{3+} em sítios de baixa simetria aumenta a intensidade da transição hipersensível devido a maior quebra das regras de simetria. A avaliação da intensidade entre a razão das duas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ fornece informações importantes da simetria ocupada pelo íon Eu^{3+} . Sítios altamente simétricos são observados quando esta razão fornece valores próximos ou menores que 1 já para valores maiores, até 10, foram reportados para sítios do Eu^{3+} de baixa simetria [24].

A Figura 6 representa os principais níveis de energia do íon Eu^{3+} . As bandas de emissão principais observadas nos espectros dos compostos desse íon ocorrem partindo-se do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os de menor energia $^7\text{F}_{0-6}$. Outras transições também podem ocorrer a partir de $^5\text{D}_{1, 2, 3}$ e 4 . Considerando que as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1, 2}$ e 4 são geralmente mais intensas, os compostos do íon Eu^{3+} se caracterizam por emissão na cor vermelha[25].

FIGURA 6 - Representação esquemática dos níveis energéticos do Eu^{3+} .

Fonte: SILVA (2012)[25].

1.6.3 O íon Er^{3+}

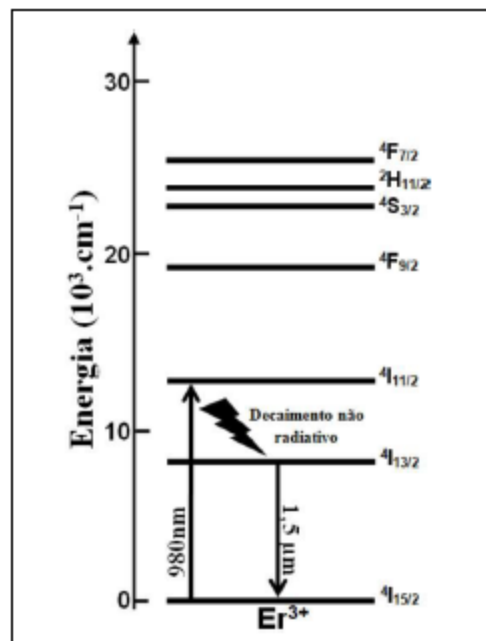
Os processos que envolvem telecomunicação óptica utilizam a transmissão de ondas eletromagnéticas em meios dielétricos de sílica SiO_2 na forma de fibras e trabalham na região de 1,5 μm . Nesta região do infravermelho próximo é possível obter maior eficiência na transmissão de dados já que é a região de menor atenuação da sílica. Porém, mesmo com uma baixa atenuação da sílica nos comprimentos de onda utilizados para transmissão de dados, o sinal sofre uma certa atenuação ao longo da transmissão na fibra e por isso necessita ser amplificado em intervalos de distância regulares. Para isso, tem-se os amplificadores ópticos que foram desenvolvidos para amplificar diretamente o sinal óptico na fibra. O princípio desses amplificadores se baseia no fenômeno de emissão estimulada em que a matéria é excitada e perturbada por um fóton, podendo perder energia resultando na criação de algum outro fóton. O fóton responsável da perturbação não é destruído no processo, e o segundo fóton é criado com a mesma fase, frequência, polarização e direção do fóton original. Assim, o meio utilizado para

amplificação óptica de dados em telecomunicações é uma fibra de sílica SiO_2 dopada com íons Er^{3+} [23].

O íon de Érbio é o elemento químico de número atômico 68 e de configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{12}6s^2$. Geralmente é encontrado no estado de oxidação eletrônica Er^{3+} e configuração eletrônica $4f^1$ e por isso apresenta uma grande número de níveis nesta configuração[26].

Este íon apresenta uma configuração eletrônica em que a diferença de energia entre o nível fundamental $^4I_{15/2}$ e o primeiro nível excitado $^4I_{13/2}$ é de aproximadamente 6450 cm^{-1} . Desta forma, as relaxações radiativas do nível $^4I_{13/2}$ para o nível fundamental geram um fóton de comprimento de onda na região de 1550nm correspondente ao comprimento de onda usado nas telecomunicações. O comprimento de onda geralmente utilizado para excitação do nível $^4I_{13/2}$ é de 980nm, o que permite a excitação do nível $^4I_{11/2}$ e população do nível $^4I_{13/2}$ por decaimento não radiativo de acordo com a Figura 7[23].

FIGURA 7 - Níveis de energia do Er^{3+} .



Fonte: AQUINO (2013)[23].

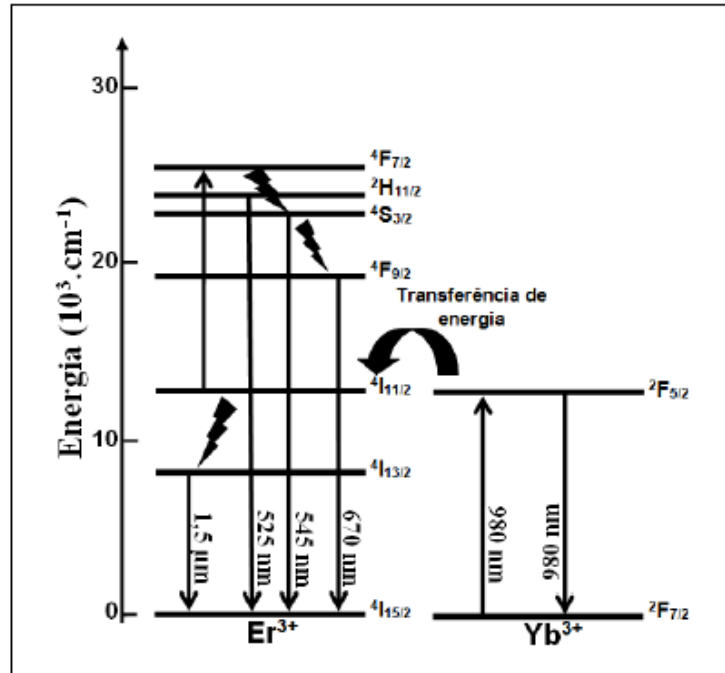
Dentre os processos de transferência de energia sequenciais o processo de conversão ascendente de energia, *up conversion*, foi apresentado pela primeira vez por Auzel em 1996 ao

observar uma emissão verde em vidros co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ quando excitados na região do infravermelho[23].

A excitação dos íons Er^{3+} em comprimento de 980nm para emissão em torno de 1550nm é vantajosa em relação à excitação de níveis mais energéticos do Er^{3+} com luz visível, visto que lasers trabalhando nesse comprimento de onda apresentam um custo e um tamanho reduzido que os tornam viáveis como fonte de excitação de fibras amplificadoras. Porém, a excitação desses íons nesse comprimento de onda não é muito eficiente já que o nível $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} apresenta baixa seção de choque que representa a eficiência de um determinado nível de energia em absorver um comprimento de onda ressonante com o gap de energia entre o nível fundamental e o nível considerado. Assim, a seção de choque pode ser compreendida como a "quantidade de energia" que pode ser absorvida quando o nível considerado é excitado. Devido à essa baixa seção de choque do nível $^4\text{I}_{11/2}$ a absorção em 980nm é pequena, o que resulta em baixa intensidade de emissão em torno de 1550nm[27].

Uma alternativa para contornar esse problema consiste em introduzir no meio amplificador, um íon chamado de sensibilizador que absorve o comprimento de onda de excitação com mais eficiência e transfere essa energia ao íon emissor. Assim o íon Yb^{3+} é usado como sensibilizador do íon Er^{3+} . Isso é possível já que a seção de choque dos íons itérbio é dez vezes maior que a do íons érbio possibilitando maior absorção dos fótons excitados em 980 nm. A transição dos níveis $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do íon Yb^{3+} tem a mesma energia que a transição $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er^{3+} o que possibilita uma maior eficiência na transferência de energia, com aumento da intensidade de luminescência e na região do infravermelho próximo e processos *up conversion*. Desta maneira, ocorre excitação dos íons Yb^{3+} ao estado $^2\text{F}_{5/2}$ que transferem energia ao estado $^4\text{I}_{11/2}$ do íon Er^{3+} . Deste estado podem ocorrer dois processos: decaimento não radioativo ao estado $^4\text{I}_{13/2}$ intensificando a emissão em 1,5 μm , e população do estado $^4\text{I}_{7/2}$ quando um segundo fóton é absorvido do estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$, além de emissões no verde e vermelho devido a processos de conversão ascendente (Figura 8)[23].

FIGURA 8 - Níveis energéticos dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} e a transferência de energia entre eles.



Fonte: AQUINO (2013)[23].

1.7 CRISTALIZAÇÃO

1.7.1 Fundamentos dos mecanismos de cristalização

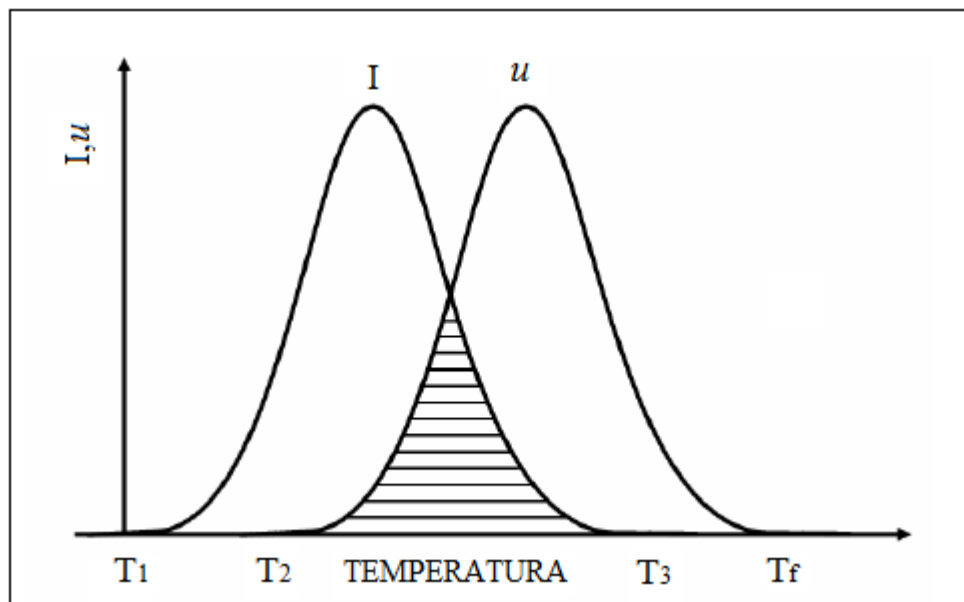
A cristalização de materiais vítreos envolve duas etapas distintas: a nucleação e o crescimento de cristais. Assim, para que a cristalização ocorra é preciso a presença de núcleos que irão crescer. Sendo assim, a formação desses núcleos irá depender da formação de aglomerados, ou embriões, que constituem o sistema inicial para o desenvolvimento de regiões ordenadas. Estes embriões podem apresentar variações constantes no tamanho e, além disso, podem ser criados e destruídos de acordo com as mudanças estruturais oriundas de agitação térmica. Porém, existe um tamanho crítico em que estes aglomerados não podem ser destruídos e passam a formar uma nova fase cristalina, o núcleo[28].

A formação de núcleos, denominada de nucleação homogênea se dá de maneira espontânea e aleatória no interior do material fundido. Para que isso aconteça todo material deve ser estrutural, químico e energeticamente idêntico. Caso contrário, os núcleos podem ser

formados a partir de superfícies e interfaces pré-existentes, devido a presença de impurezas, imperfeições e até mesmo a própria parede do cadinho. Neste caso tem-se a chamada nucleação heterogênea. Assim, se não houver a presença de núcleos, não ocorrerá o crescimento de cristais e, conseqüentemente, o material formará um vidro. Além disso, se alguns núcleos estiverem presentes, mas não houver o crescimento de cristais, o fato de serem de tamanho pequeno e estarem em uma pequena fração irão impedir a detecção, o que faz com que na prática o sólido ainda seja um vidro[28].

Para melhor explicar o processo de nucleação e crescimento de cristais, a Figura 9 ilustra a variação da taxa de nucleação (I) e da taxa de crescimento de cristais (u) em função da temperatura.

FIGURA 9 – Variação da taxa de nucleação.



(I) e a taxa de crescimento de cristais (u) em função da temperatura.

Fonte: SANCHES (2007)[28].

É possível determinar as curvas I e u experimentalmente com certa facilidade e precisão através de análises térmicas. A nucleação se inicia em certo ponto (T_1), ao se aumentar a temperatura e ocorre até certo valor de temperatura. Enquanto que concomitantemente ocorre também o crescimento de cristais, na região entre T_2 e T_f . Sabendo que o crescimento de cristais depende diretamente da formação de núcleos, a cristalização dependerá do tamanho da área

superposta das curvas I e u , que representa a região entre T_2 e T_3 . Se esta região (entre T_2 e T_3) for pequena, não ocorrerá nenhuma cristalização perceptível e então tem-se uma formação vítrea. Mas se I e u forem grandes, as curvas irão apresentar uma superposição considerável e, conseqüentemente, maior possibilidade de cristalização. Entretanto, se nesta mesma região, entre T_2 e T_3 , I for pequena e u grande, irá ocorrer uma cristalização mínima dentro da fase amorfa. Por fim, se I for grande e u pequena, ocorrerá a formação de um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos[28].

1.7.2 Método cinético não-isotérmico

Métodos de análise térmica como DTA ou DSC são bastante populares para análise cinética em processos de cristalização de sólidos amorfos. A cristalização cinética à base de tais dados é geralmente interpretada em termos de modelo padrão de crescimento e nucleação formulado por Avrami. Este modelo descreve a dependência de uma cristalização fracionada χ com o tempo, geralmente escrita na seguinte forma:

$$\chi = 1 - \exp[-(k \cdot t)^\psi] \quad (3)$$

em que χ é a fração transformada, k é a constante de velocidade, t é o tempo e ψ é um índice adimensional relacionado com o mecanismo de nucleação e crescimento em um processo de cristalização, denominado de parâmetro de Avrami[29].

O parâmetro de Avrami, ψ , também está relacionado com o crescimento da fase cristalina através de um parâmetro ϕ que representa a dimensionalidade do crescimento do cristal. Este valor se relaciona com ψ como $\psi = \phi$, quando a cristalização ocorre em diferentes ϕ (taxas de aquecimento) com um número fixo de núcleos, ou seja, o número de núcleos é constante nas diferentes ϕ . A Tabela 4 apresenta os diferentes valores de ϕ e ψ , para os diferentes mecanismos de cristalização[29].

TABELA 4 - Valores de ψ e ϕ para os diferentes mecanismos de cristalização.

MECANISMO DE CRISTALIZAÇÃO	ψ	ϕ
Nucleação de volume (bulk)		
Crescimento em três dimensões	4	3
Crescimento em duas dimensões	3	2
Crescimento em uma dimensão	2	2
Nucleação de superfície	1	1

Fonte: GIMENEZ, MAZALI, ALVES[29].

O parâmetro ϕ pode ser estimado com base no formato do pico de cristalização, a partir da Equação 4:

$$\phi = \frac{2,5 T_c^2 R}{\Delta T_c E_c} \quad (4)$$

em que ΔT_c é a largura a meia-altura do pico de cristalização, E_c é a energia de ativação para a cristalização, R é a constante universal dos gases ($= 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T_c é a temperatura do máximo do pico de cristalização. Esta equação é válida desde que para diferentes ϕ , o ϕ seja constante[29].

Para se determinar o valor de ϕ , a partir da Equação 4, é necessário obter o valor da energia de ativação para a cristalização, E_c . Para isso, tem-se o método de Kissinger (Equação 5), que se baseia no deslocamento do máximo do pico de cristalização com a variação da ϕ [29].

$$\ln \phi = \frac{E_K}{R T_c} + \text{constante} \quad (5)$$

em que E_K é a energia de ativação obtida pelo método de Kissinger. Deste modo, um gráfico de $\ln \phi$ versus $1/T_c$ é uma reta de inclinação $(-E/R)$ [29].

Augis e Bennet introduziram modificações no modelo proposto por Kissinger, propondo outro modelo descrito na Equação 6:

$$\ln \frac{T_c^2}{\phi} = \frac{E_{Kab}}{R T_c} + \text{constante} \quad (6)$$

em que E_{Kab} é a energia de ativação obtida pelo método Kissinger-Augis-Bennet. De acordo com este método, um gráfico de $\ln(T_c^2/\phi)$ versus $1/T_c$ é uma reta de inclinação (E_{Kab}/R) [29].

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

2.1 ANÁLISE TÉRMICA – DSC

A análise térmica foi definida por Mackenzie como sendo “um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura”[30].

As análises térmicas mais utilizadas são Análise Térmica Diferencial (DTA - “*Differential Thermal Analysis*”), em que se acompanha a variação de temperatura da amostra em relação a um material inerte de referência, e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC - “*Differential Scanning Calorimetry*”), em que se acompanha a variação da energia entre a amostra e a referência. Na Análise Térmica Diferencial a variação na propriedade física temperatura da amostra é acompanhada em relação a referência, um material que não apresenta absorção ou liberação de calor (termicamente inerte). Já em um experimento de Calorimetria Exploratória Diferencial, mede-se a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento/resfriamento[31].

Existem dois tipos de DSC em que os equipamentos apresentam diferentes arranjos de construção:

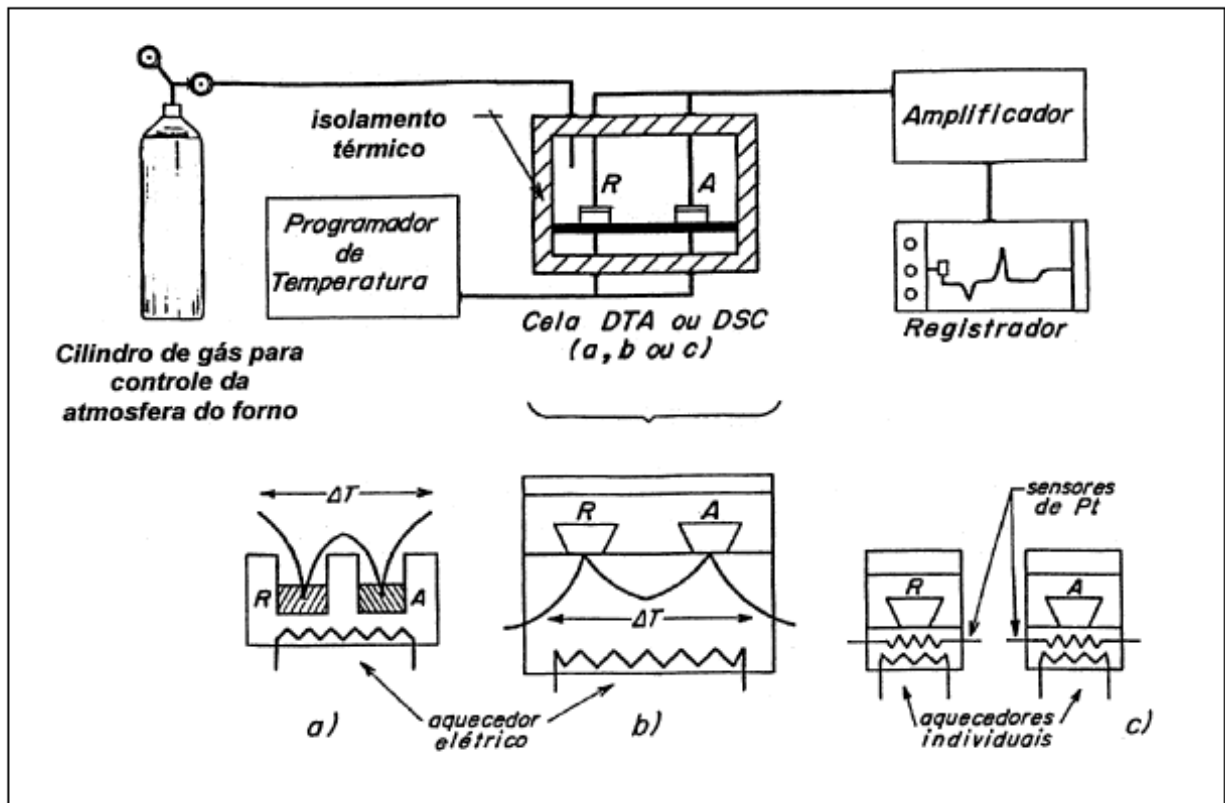
- DSC com Compensação de Potência: neste arranjo através de aquecedores individuais a amostra e a referência e amostra são mantidas na mesma temperatura. A potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico;
- DSC com Fluxo de Calor: trata-se de um arranjo mais simples em que a amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes de amostra, são colocadas sobre um disco de metal. A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco. Para uma condição de fluxo de calor de estado estacionário, o sinal medido ΔT (diferença de temperatura entre a amostra e a referência), é proporcional à diferença nos fluxos de calor, $\Delta\phi$, entre a amostra, ϕ_A , e a referência, ϕ_R , e é dada pela Equação 7:

$$\Delta\phi = \phi_A - \phi_R = -k \Delta T \quad (7)$$

Para um processo endotérmico na amostra, tem-se um $\Delta T < 0$ e $\Delta\phi > 0$, ou seja, flui calor do disco para a amostra. O recíproco ocorre para um processo exotérmico. A constante k deve ser determinada por calibração através de padrões com uma constante física conhecida, como por exemplo a entalpia de fusão[31].

O esquema dos equipamentos utilizados em análise térmica como DTA, DSC com fluxo de calor e DSC com compensação de potência estão ilustrados na Figura 10.

FIGURA 10 - Esquema de um equipamento genérico para análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).



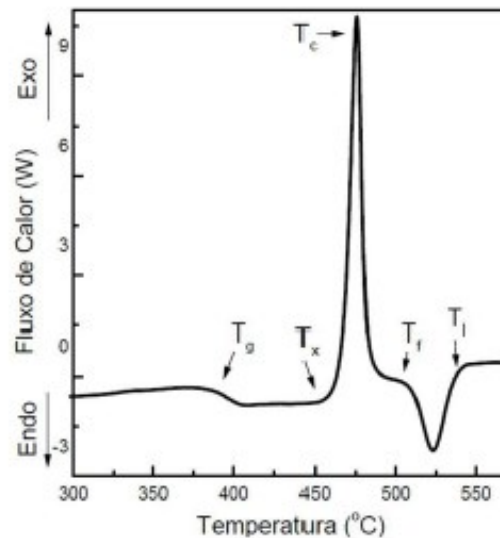
- a) DTA;
- b) DSC com fluxo de calor;
- c) DSC com compensação de potência.

Fonte: BERNAL (2012)[31].

Em uma análise de DSC de uma amostra vítrea, ao se elevar a temperatura da amostra, o primeiro fenômeno observado é a variação da capacidade calorífica da amostra, indicado pela mudança da linha base que corresponde à transição vítrea (T_g). Com o aumento contínuo da

temperatura geralmente são observados um ou mais eventos exotérmicos que correspondem à precipitação de uma ou mais fases cristalinas à partir do vidro. Por fim, é observada a fusão das fases cristalinas em maiores temperaturas através de um evento endotérmico. Estes fenômenos podem ser observados em uma cura DSC típica, representado na Figura 11[32].

FIGURA 11- Curva típica de um DSC para uma amostra vítrea.



Fonte: CASSANJES (2003 p. 41) [32].

De acordo com a Figura 11, através da análise DSC pode-se obter as temperaturas características de uma amostra vítrea:

- T_g** - Temperatura de transição vítrea. O valor desta temperatura é considerado no ponto de interseção da tangente à linha de base com a tangente ao ponto de inflexão;
- T_x** - Temperatura de início de cristalização. Este valor é determinado da mesma maneira como sendo a interseção da tangente à linha base após a T_g com a tangente ao ponto de inflexão do pico de cristalização;
- T_c** - Temperatura de cristalização. O valor da temperatura de cristalização é considerado como o valor do ponto máximo do pico de cristalização;
- T_f** - Temperatura de fusão. O valor é determinado também pela interseção entre a tangente da linha base com a tangente ao ponto de inflexão do pico de fusão;

TI - Temperatura final da fusão (temperatura *liquidus*). O valor é determinado também pela interseção entre a tangente do ponto de inflexão do pico de fusão com a tangente a linha base.

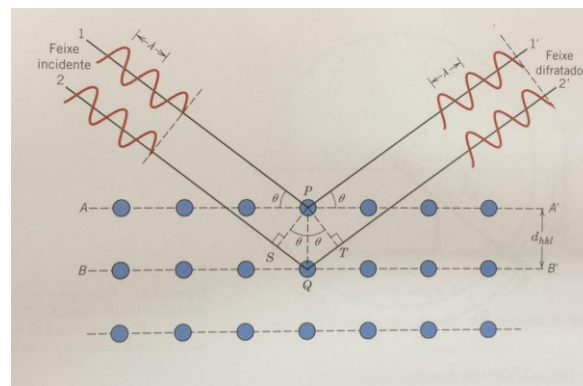
2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX

A difratometria de raios X permite verificar o caráter não cristalino das amostras vítreas e também identificar possíveis fases cristalinas formadas pela cristalização de algumas amostras vítreas, ou seja, fornece informações estruturais dos materiais.

A técnica consiste na interação de ondas eletromagnéticas na faixa dos raios X com os planos atômicos de uma estrutura cristalina. Na amostra cada partícula de pó é um cristal, e a presença de um grande número destes orientados de maneira aleatória, garante que ao menos algumas partículas estejam orientadas de maneira apropriada, de tal modo em que todos os possíveis conjuntos de planos cristalográficos estejam disponíveis para difração[33].

Um feixe de radiação ao incidir na amostra é difratado quando satisfizer as condições geométricas que são expressas pela lei de Bragg. Esta lei pode ser obtida através de uma configuração geométrica representada na Figura 12. Trata-se de um conjunto de planos cristalinos representado por retas paralelas equidistantes separadas por uma distância d (distância interplanar) em que um feixe de onda monocromática com comprimento de onda λ forma um ângulo θ sobre estes planos.

FIGURA 12 – Fenômeno de difração dos raios X pelos planos atômicos de uma estrutura cristalina.



Fonte: CALLISTER (2012, p. 65)[33].

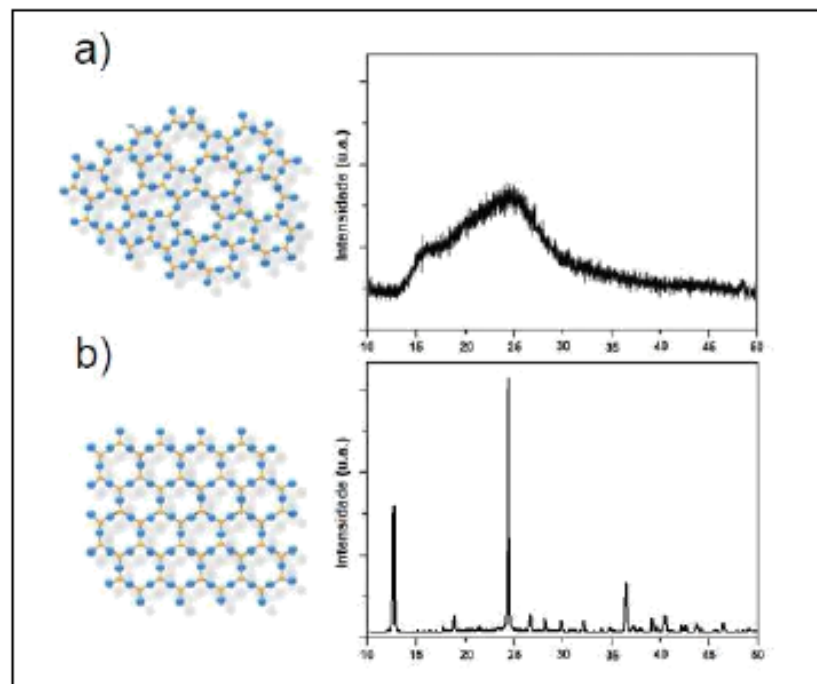
O fenômeno de difração segue a lei de Bragg é expressa pela Equação 8:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (8)$$

em que n é a ordem da reflexão (qualquer número inteiro: 1,2,3...) em acordo com o fato de que $\sin \theta$ não pode exceder a unidade, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre os planos atômicos e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado[33].

Os materiais vítreos por serem amorfos não apresentam ordem no arranjo atômico, assim no difratograma não há presença de picos de difração e sim um alargamento chamado de halo-difuso de difração (Figura 13)[34].

FIGURA 13 - Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração.



- a) um vidro;
- b) cristal.

Fonte: MANZANI(2011, p. 80)[34].

2.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

A espectroscopia no UV-visível auxilia na identificação de grupos funcionais na molécula e pode ser utilizada como uma ferramenta qualitativa para identificar e caracterizar espécies moleculares e como uma ferramenta quantitativa para avaliar as quantidades de espécies inorgânicas presentes em amostras.

Esta técnica envolve a absorção de radiação eletromagnética por átomos, moléculas ou sólidos na faixa de comprimento de onda (λ) de 190 a 800 nm correspondente a região ultravioleta e visível do espectro.

O equipamento para a análise de absorção UV/VIS é composto basicamente por três componentes principais: uma fonte de luz, um seletor de comprimento de onda que isola uma banda estreita de comprimentos de onda próximos ao comprimento de onda analítico desejado e um detector que mede o quanto de luz incidente na amostra é transmitida por ela[35].

A lei que estabelece a relação entre a intensidade da radiação incidente na amostra (I_0), e a intensidade da luz que sai após a interação com a amostra (I) é denominada de Lei de Lambert - Beer[35]:

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = A = \epsilon c l \quad (9)$$

em que, A =absorbância, ϵ =absortividade molar, c =concentração do material absorvedor e l = espessura da amostra da amostra na qual a luz passa.

2.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

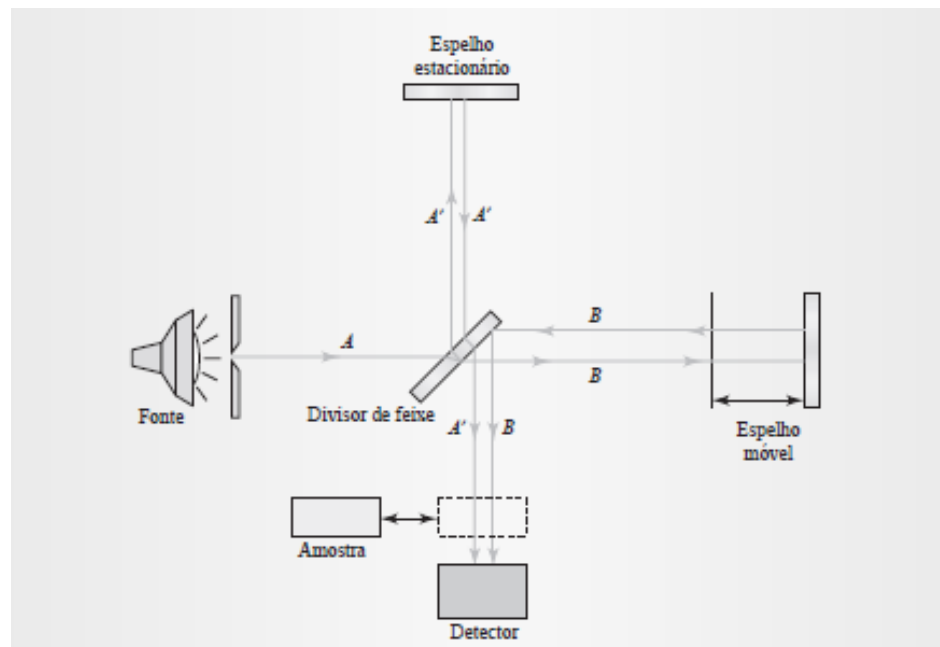
Através da espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier é possível se obter as caracterizações estruturais dos vidros em função da composição, ou seja, determinar a influência da composição nas modificações estruturais observadas.

Os espectrômetros com transformada de Fourier utilizam um dispositivo denominado

interferômetro de Michelson que foi desenvolvido para efetuar medidas precisas do comprimento de onda da radiação eletromagnética e para fazer medidas de distância com maior exatidão[36].

Um diagrama deste interferômetro consiste basicamente em uma fonte de luz colimada, um espelho estacionário acima, um espelho móvel à direita, um divisor de feixe e um detector. Os espelhos são vidros polidos ultraplanos com a deposição na superfície de uma camada refletora na forma de vapor. O espelho móvel geralmente é montado em um posicionador linear preciso que permita a sua movimentação ao longo da direção do feixe de luz enquanto se mantém perpendicular a este (Figura 14)[36].

FIGURA 14 – Diagrama de um interferômetro de Michelson.



Um feixe da fonte de luz à esquerda é dividido em dois feixes pelo divisor de feixes. Os dois feixes percorrem caminhos separados e convergem sobre o detector. Os dois feixes, A' e B' convergem-se na mesma região do espaço e formam um padrão de interferência. À medida que o espelho móvel à direita se desloca, o padrão de interferência se desloca sobre o detector e modula o sinal óptico. O interferograma de referência resultante é registrado e empregado como medida da potência do feixe incidente em todos os comprimentos de onda. Uma amostra absorvente é inserida então no feixe e o interferograma da amostra é registrado. Os dois interferogramas são empregados para computar o espectro de absorção da amostra.

Fonte: SKOOG (2006, p. 735)[36].

Esta técnica representa uma alternativa aos métodos clássicos de análise de espectros moleculares na faixa do infravermelho. Dentre as vantagens dos instrumentos FTIR sobre os

espectrômetros dispersivos destacam-se uma maior velocidade e sensibilidade, melhor aproveitamento da potência luminosa, calibração do comprimento de onda mais exato, desenho mecânico simples e a eliminação virtual de problemas de radiação espúria e emissão IV. Além disso, este tipo de espectrofotômetro detecta todos os comprimentos de onda ao mesmo tempo e apresenta um aproveitamento maior da potência luminosa o que resulta numa melhor precisão[36].

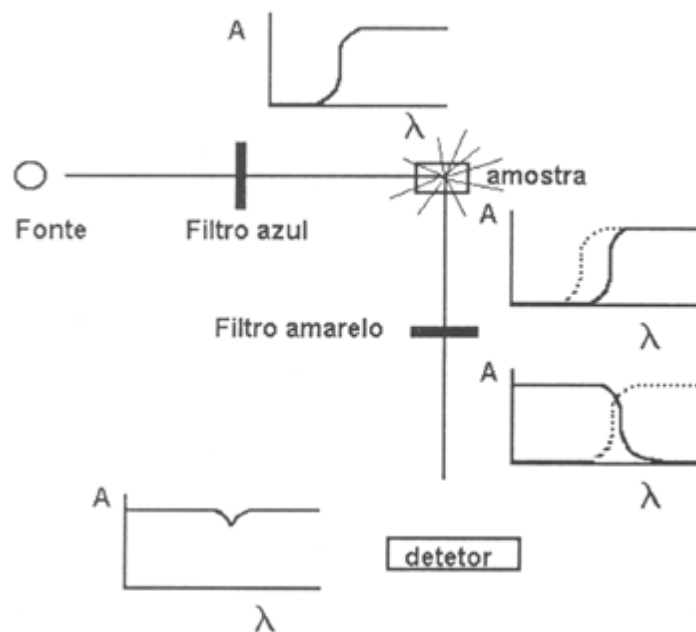
2.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica vibracional usada para determinação de estrutura molecular e para a identificação e quantificação de materiais. Uma radiação é incidida sobre material e pode interagir com a matéria por processos de absorção ou de espalhamento, sendo que este último pode ser elástico ou inelástico. O espalhamento elástico de fótons pela matéria é conhecido por espalhamento Rayleigh, enquanto o espalhamento inelástico, relatado pela primeira vez em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Vankata Raman, é chamado espalhamento Raman[37].

O arranjo experimental usado por Raman era de extrema simplicidade: a luz solar era focalizada através de uma série de lentes em um recipiente contendo um líquido transparente purificado, um filtro que deixava passar somente a radiação de maior energia do espectro (filtro azul) era colocado antes da amostra. Ao observar a amostra em uma direção perpendicular à direção de iluminação, era possível ver o traço luminoso devido ao espalhamento da radiação. Colocando um filtro complementar, no caso amarelo, em série com o filtro azul, antes da cubeta, toda a radiação era bloqueada, não atingindo a amostra e portanto não observando traço algum. Essa situação também deveria ocorrer quando se coloca o filtro amarelo após a amostra, caso não haja espalhamento inelástico de luz. Porém, Raman testou nesse arranjo cerca de 80 líquidos diferentes e em todos os casos, era observado um traço azulado ou esverdeado remanescente. Portanto, duas explicações eram possíveis para esse fato: ou se tratava de emissão fluorescente de impurezas contidas nos líquidos, ou então uma parcela da luz ao atravessar a amostra, tinha sua frequência deslocada para comprimentos de onda maiores e não era, desse modo, totalmente bloqueada pelo filtro amarelo. Então, Raman purificou os compostos estudados e

independentemente desse procedimento, continuava a observar o traço de luz na amostra através do filtro amarelo, eliminando a primeira hipótese. Descobriu-se então um novo tipo de fenômeno, batizado de efeito Raman (Figura 15)[38].

FIGURA 15 - Diagrama representando o arranjo proposto empregando projetor de transparências como fonte de radiação policromática (A é absorbância).



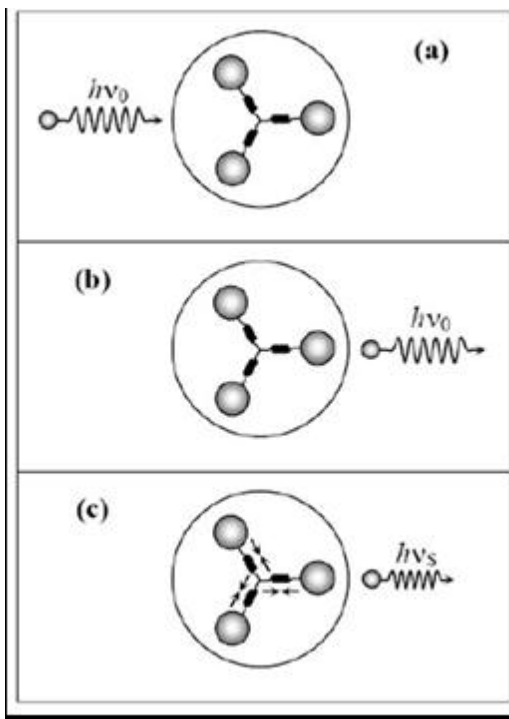
Fonte: FARIA, SANTOS, GONÇALVES (1996)[38].

Nesta técnica espectroscópica se utiliza o espalhamento inelástico de uma radiação eletromagnética para induzir uma mudança nas moléculas, mudanças que podem ser vibracionais, rotacionais ou nas duas formas simultaneamente. A radiação utilizada nessa técnica é uma luz monocromática, ou seja, de um único comprimento de onda, normalmente na região do visível ou ultravioleta[27].

No espalhamento elástico ao ser colidida com um fóton, uma molécula se comporta como uma esfera rígida não sofrendo movimentos internos o que faz com que o fóton incidente seja espalhado com a mesma energia com que atingiu a molécula. Já no espalhamento inelástico a molécula não se comporta como esfera rígida e assim quando atinge a molécula, o fóton pode excitar alguns momentos dos átomos e, com isso ocorre uma troca de energia entre o fóton

incidente e a molécula, ou seja, a componente de campo elétrico do fóton espalhado perturba a nuvem eletrônica da molécula e pode ser interpretado como um processo de excitação do sistema para um estado “virtual” de energia[37]. A Figura 16 ilustra a interação do fóton com a molécula.

FIGURA 16 - Interação entre um fóton e uma molécula.



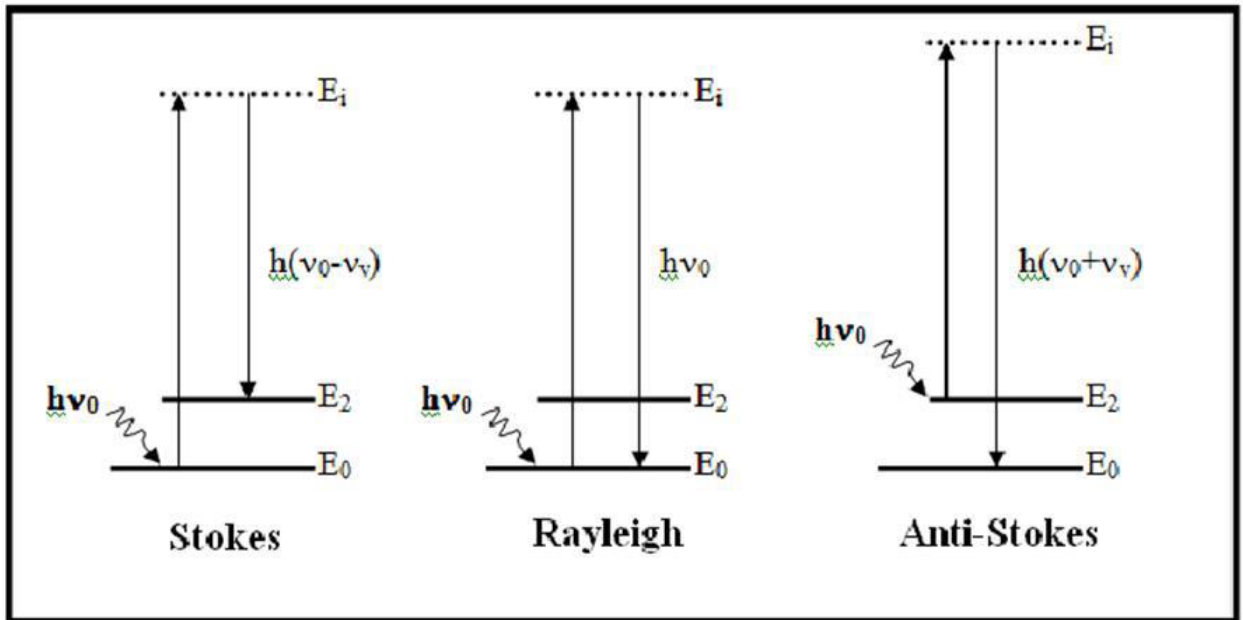
- a) fóton incidente na molécula com energia $h\nu_0$;
 b) colisão elástica: o fóton é espalhado com a mesma energia;
 c) colisão inelástica: o fóton é espalhado com energia $h\nu_s$.

Fonte: SILVA (2010)[37].

Quando um fóton incidente é liberado com a mesma energia com qual atingiu a molécula, pode-se dizer que ocorreu um espalhamento elástico que é denominado espalhamento Rayleigh. Este fato pode ser melhor explicado pela Figura 17. O espalhamento inelástico pode ocorrer de duas formas, a primeira denominada Stokes, que é aquele quando um fóton com energia $h\nu_0$ interage com uma molécula no estado fundamental E_0 , elevando esta molécula até um estado E_i (intermediário ou virtual) e é espalhado com uma energia $h(\nu_0 - \nu_\nu)$, sendo ν_ν a frequência correspondente à transição $E_2 - E_0 = h\nu$. Ou seja, a molécula absorve parte da energia do fóton e após a interação permanece em um estado excitado E_2 . A outra forma é conhecida como Anti-

stokes e ocorre quando uma molécula está num estado excitado E_2 e ao interagir com um fóton, é elevada a um estado excitado E_i (intermediário ou virtual) e, ao ser liberado o fóton de energia $h(\nu_0 + \nu_v)$, a molécula retorna ao estado fundamental, ou seja, a molécula libera certa parte da energia que é somada à energia do fóton[40].

FIGURA 17 - Formas de espalhamento Stokes, Rayleigh e Anti-stokes.



Fonte: LEDEMI (2008)[40].

Dessa forma, os espectros Raman permitem analisar a estrutura dos materiais vítreos, identificando alterações na conectividade da rede vítrea de acordo com a variação da composição do vidro produzido.

2.6 FOTOLUMINESCÊNCIA

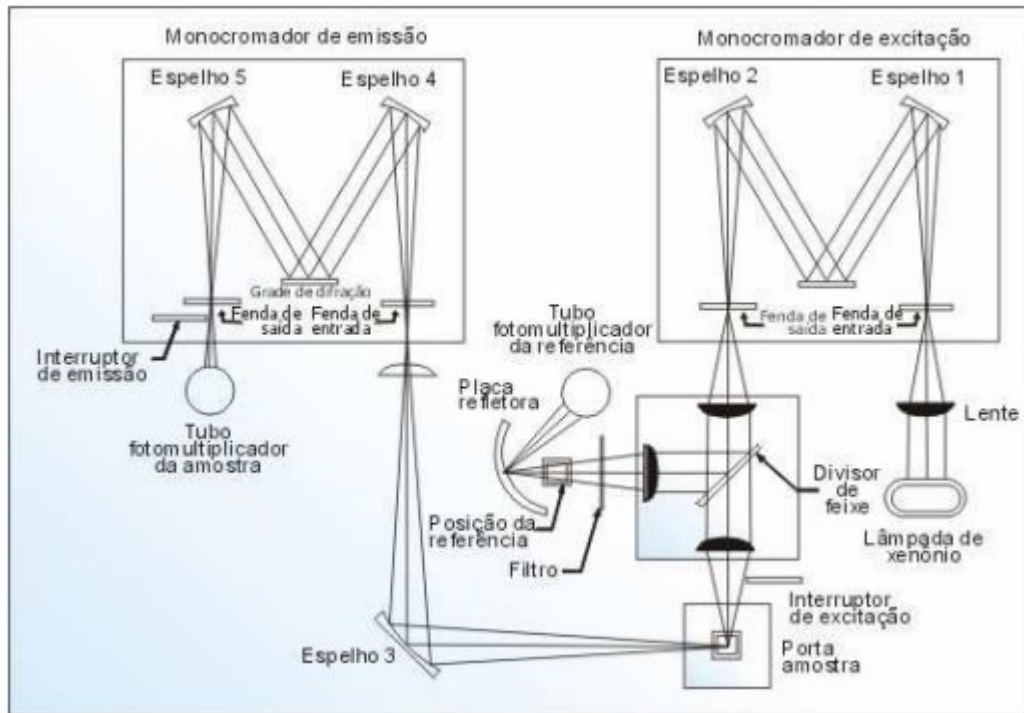
O processo de fotoluminescência é definido pela emissão de luz por um material, devido à excitação desse material também por uma fonte de luz. Assim, a fotoluminescência é a emissão de luz induzida por fótons. As análises são baseadas nas características da luz emitida por um material ao ser excitado por um determinado comprimento de onda.

O material fotoluminescente absorve fótons de uma fonte de excitação e os seus elétrons são promovidos a um estado excitado de energia. A absorção só ocorre se esses fótons tiverem energias específicas, ou seja, se a energia for igual à diferença de energia entre o nível populado e outro nível de maior energia. Portanto, a excitação é a incidência de luz com energia igual ao *gap* do material que cria pares elétron-buraco, quando os elétrons são promovidos de seus estados fundamentais na banda de valência (BV) para níveis desocupados na banda de condução (BC). Em seguida, ocorre a relaxação[41].

A relaxação eletrônica pode ocorrer de duas maneiras distintas: não radiativa, se o intervalo entre os dois níveis de energia responsáveis da relaxação for pequeno em relação à energia de fônons da matriz luminescente (energia de vibração da rede). Neste tipo de relaxação, a energia perdida é absorvida pela matriz promovendo a vibração da rede e aquecimento do material, ou seja, não há emissão de fótons. Quando a diferença de energia entre os dois níveis é superior a energia de fônons da rede, de 3 a 4 vezes o valor de máximo de energia de fônons da rede, a relaxação eletrônica ocorre predominantemente de forma radiativa. Desta maneira, ocorre perda de energia na forma de emissão de fótons com energia exatamente igual ao ΔE entre os dois níveis de energia. Esse processo é denominado de emissão radiativa e é conhecido como fenômeno de fotoluminescência[27].

Essa análise é feita através de um equipamento denominado espectrofluorímetro. Geralmente é constituído de uma fonte de excitação policromática, nos instrumentos comerciais mais comuns a fonte de radiação é uma lâmpada de emissão contínua, que pode ser de xenônio e mercúrio; um monocromador de excitação que sintoniza o comprimento de onda de excitação, um módulo de porta amostra usado para posicionar a amostra em relação à fonte de excitação, um monocromador de emissão utilizado na separação dos comprimentos de onda emitidos pela amostra e um detector que mede a intensidade de emissão em cada comprimento de onda separado pelo monocromador de emissão, conforme Figura 18.

FIGURA 18 - Esquema óptico de um espectrofluorímetro.



Fonte: PUC-RIO Certificação Digital Nº 0321568/CA, (2015,p.48)[42].

Nesta análise podem ser extraídas diversas informações uma vez que a configuração do equipamento permite tanto fixar o monocromador de excitação como o monocromador de emissão.

As medidas realizadas, denominadas de espectro de emissão são obtidas quando a amostra é excitada em um comprimento de onda fixo λ_1 (o monocromador de excitação é fixo), assim um espectro de emissão da amostra é obtido varrendo-se uma faixa espectral com o monocromador de emissão. Isto é feito para verificar em quais comprimentos de onda a amostra emite luz e qual é a intensidade destas emissões ao ser excitada em λ_1 . Para isso é preciso se ter um conhecimento prévio dos comprimentos de onda de absorção da amostra que permitam excitação de níveis eletrônicos para escolha do comprimento de onda de excitação. Sendo assim, outro tipo de espectro pode ser obtido, o espectro de excitação. Nesse caso, o procedimento utilizado é inverso ao espectro de emissão, ou seja, agora o monocromador de emissão é fixo em um comprimento de onda λ_2 . A amostra emite e o monocromador de excitação varre uma determinada faixa espectral para determinação dos comprimentos de onda de excitação em que a emissão em λ_2 é mais intensa. Esses espectros são similares aos espectros de absorção pois

permitem verificar os diferentes níveis de energia de um material, molécula ou íon luminescente. Porém, se diferem pelo fato por não identificar diretamente a absorção de cada nível energético e sim determinar quais níveis ao serem excitados possuem maior intensidade de emissão no comprimento de onda, λ_2 , escolhido[27].

Além disso, através de um espectrofluorímetro também é possível se determinar os tempos de vida do nível emissor que se refere ao tempo médio necessário para que os elétrons excitados em um determinado nível de energia relaxem de maneira radiativa para outro nível energético inferior. Os tempos de vida de decaimento radiativo podem variar de minutos ou em alguns casos horas (fosforescência) até nanosegundos.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral desse trabalho é o estudo do sistema $(40-x) \text{NaPO}_3 - x\text{WO}_3 - 60\text{PbF}_2$ para preparação e caracterização de amostras vítreas transparentes, homogêneas e estáveis e posterior dopagem com íons lantanídeos para obtenção de vitrocerâmicas oxifluoretos transparentes e caracterização das propriedades luminescentes em função da composição e da cristalinidade da amostra.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Preparar amostras vítreas por fusão-choque térmico no seguinte sistema:
 $(40-x) \text{NaPO}_3 - x\text{WO}_3 - 60\text{PbF}_2$;
- b) Determinar o domínio vítreo do sistema ternário estudado;
- c) Caracterizar as propriedades térmicas das amostras obtidas por DSC para determinação das temperaturas características e estabilidade térmica em função da composição;
- d) Caracterizar as fases cristalinas obtidas por tratamento térmico dos vidros precursores e identificação de fases por difração de raios X;
- e) Dopar as amostras com concentrações variáveis de sais de íons luminescentes Eu^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} ;
- f) Realizar estudos de cristalização nas amostras selecionadas para precipitação preferencial de fluoreto de chumbo cúbico e obtenção de vitrocerâmicas transparentes;
- g) Caracterizar as propriedades de absorção óptica dos vidros e vitrocerâmicas preparados por espectroscopia de absorção no UV-VIS;
- h) Caracterizar as propriedades estruturais dos vidros e vitrocerâmicas preparados por FTIR, Raman e difração de raios X;
- i) Caracterizar as propriedades luminescentes dos vidros e vitrocerâmicas preparados por excitação no UV e visível.

4 JUSTIFICATIVA

Trabalhos anteriores realizados por BRAZ, 2014[27] apontaram que o sistema vítreo $60\text{NaPO}_3\text{-}40\text{WO}_3$ é uma matriz eficiente para incorporação de fluoreto de chumbo visto que foi possível preparar amostras vítreas contendo até 60% em moles de PbF_2 . O estudo de cristalização mostrou que apenas a composição contendo 60% apresenta precipitação preferencial de PbF_2 enquanto os vidros menos concentrados exibem precipitação preferencial de fluorofosfato de chumbo. Entretanto, as amostras mais concentradas em fluoreto de chumbo não puderam ser dopadas com terras raras devido à cristalização parcial do líquido durante o choque térmico. Portanto, não foi possível explorar as propriedades luminescentes dessas amostras mais concentradas nem investigar a possibilidade de obtenção de vitrocerâmicas contendo fluoreto de chumbo cristalino. Baseado nesses aspectos, o intuito principal do projeto foi avaliar a possibilidade de obtenção de vidros dopados no sistema $(40-x)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{WO}_3\text{-}60\text{PbF}_2$, os quais podem apresentar as qualidades dos vidros de fosfato de tungstênio como facilidade de síntese, capacidade de dissolução de íons terras raras, alta estabilidade térmica frente à devitrificação, aliado às vantagens dos vidros fluoretos como maior transparência no ultravioleta e infravermelho e menor energia de fônons resultando em possíveis matrizes mais eficientes para luminescência de terras raras, assim como a obtenção de vitrocerâmicas transparentes contendo nanocristais de fluoreto de chumbo por tratamento térmico dos vidros precursores para obtenção de materiais com propriedades luminescentes relevantes.

Portanto, tanto a caracterização das novas composições vítreas como a obtenção de vitrocerâmicas transparentes e caracterização das propriedades luminescentes constituem resultados novos que podem resultar em materiais com aplicações tecnológicas na área de óptica.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 REAGENTES PRECURSORES

Na Tabela 5 estão descritos todos os reagentes utilizados neste trabalho.

TABELA 5 – Reagentes utilizados.

COMPONENTE	NOME	PUREZA
NaPO₃	Fosfato de Sódio	68% (P ₂ O ₅)
NH₄H₂PO₄	Fosfato monobásico de amônio	99%
NaH₂PO₄	Fosfato de Sódio Hidratado	99%
NaCO₃	Carbonato de Sódio	99%
WO₃	Óxido de tungstênio	99,9%
PbF₂	Fluoreto de Chumbo	99%
Eu₂O₃	Óxido de Európio	99,9%
Er₂O₃	Óxido de Érbio	99,9%
Yb₂O₃	Óxido de Itérbio	99,9%

Fonte: Da autora.

5.2 OTIMIZAÇÃO DE OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS

Os vidros fluorofosfatos de tungstênio foram estudados pela primeira vez por Braz (2014) que objetivou no sistema ternário $(60-0,6x)\text{NaPO}_3 - (40-0,4x)\text{WO}_3 - x\text{PbF}_2$ obter amostras estáveis com maiores quantidades de PbF_2 nas composições, já que este pode favorecer o aumento da luminescência destes materiais [27].

Portanto para realização deste trabalho estudou-se os resultados obtidos no trabalho de BRAZ, 2014[27] para otimizar a obtenção de vidros e vitrocerâmicas neste sistema. Assim, definiu-se uma quantidade fixa de 60% em mol de PbF_2 , uma vez que esta composição se apresentou estável e com precipitação preferencial da fase cúbica β - PbF_2 que é a fase cristalina de interesse para aumentar luminescência destes materiais. Além disso, variou-se a proporção $\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3$ para se obter amostras com maiores estabilidades que favoreçam a obtenção de vitrocerâmicas.

Para otimizar o processo de obtenção das amostras, primeiramente partiu-se de 3 diferentes componentes fosfatos, o próprio NaPO_3 comercial, um fosfato hidratado NaH_2PO_4 e o fosfato formado pela reação no estado sólido de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e NaCO_3 . As amostras visivelmente mais homogêneas e transparentes foram obtidas pelo fosfato comercial NaPO_3 que, portanto, foi usado durante todo o trabalho. Além disso, para minimizar a perda de fluoreto, a temperatura de fusão foi reduzida gradualmente. Assim partiu-se de 850°C , temperatura utilizada no trabalho descrito por BRAZ, 2014[27] e reduziu-se até 770°C que foi a temperatura mínima para se conseguir obter amostras vítreas.

5.3 PREPARAÇÃO DOS VIDROS

5.3.1 Preparação das amostras vítreas

Os vidros foram preparados pelo método clássico de fusão/resfriamento. Os componentes de partida, matérias-primas, foram pesados, triturados e homogeneizados em almofariz de ágata e transferidos para um cadinho de platina ou ouro antes de serem levados à fusão em um forno convencional. A fusão ocorreu em 770°C por 10 minutos em cadinho de platina ou ouro tampado para evitar perda do fluoreto de chumbo por sublimação. Os cadinhos de platina ou ouro foram

utilizados por serem bastante inertes em relação aos componentes do vidro durante as temperaturas de fusão. Após os primeiros cinco minutos o cadinho foi retirado e agitado para homogeneização do líquido e retornado ao forno por mais cinco minutos. Em seguida, o líquido foi então vertido em um molde de aço à temperatura ambiente para as primeiras amostras testes. Posteriormente os líquidos foram vertidos em molde pré-aquecido a 100°C. O esquema das etapas de obtenção de uma amostra vítrea está representado na Figura 19.

FIGURA 19 – Esquema de etapas de obtenção de amostras vítreas.



Fonte: Da autora.

As amostras não dopadas foram denominadas de acordo com a porcentagem de cada componente, $x\text{Na-yW-Pb}$ em que o fluoreto de chumbo apresenta a mesma quantidade (60% em mol) em todas as amostras. A nomenclatura e composições estudadas estão descritas na Tabela 6.

TABELA 6 – Composições obtidas no sistema vítreo NaPO_3 - WO_3 - PbF_2

Amostra (Sigla)	% NaPO_3 em mol	% WO_3 e em mol	% PbF_2 em mol
06Na34WPb	06	34	60
08Na32WPb	08	32	60
10Na30WPb	10	30	60
12Na28WPb	12	28	60
14Na26WPb	14	26	60
16Na24WPb	16	24	60
18Na22WPb	18	22	60
20Na20WPb	20	20	60
22Na18WPb	22	18	60
24Na16WPb	24	16	60
26Na14WPb	26	14	60

Fonte: Da autora.

5.3.2. Dopagem das amostras

Após obtenção das amostras vítreas, as seguintes amostras, 22Na18WPb, 18Na22WPb, 14Na26WPb e 10Na30WPb foram selecionadas por apresentarem cristalização preferencial de PbF₂ identificado por difração de raios X, quando submetidos à tratamentos térmicos conforme Figura 25. As amostras foram então dopadas com 0,5% em mol de Európio de acordo com o sistema representado por: (100-x) [yNaPO₃ - zWO₃ - 60 PbF₂] - x Eu₂O₃, com x= 0,25, y e z de acordo com a composição de cada amostra.

As amostras dopadas foram preparadas de forma análoga as amostras sem dopagem, através do método de fusão/resfriamento dos componentes. Após os 10 minutos, o líquido do cadinho foi vertido em molde metálico pré-aquecido em temperaturas abaixo da T_g, encontradas para cada composição através análises DSC, por fim as amostras foram recozidas nestas temperaturas por 4 horas. Após o recozimento as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente.

TABELA 7 – Composições obtidas no sistema (100-x) [yNaPO₃ - zWO₃ - 60 PbF₂] - x Eu₂O₃ e temperatura de recozimento das amostras.

Amostra	NaPO₃ % em mol	WO₃ % em mol	PbF₂ % em mol	Eu₂O₃ % em mol	Temperatura de recozimento
10Na30WPbEu	9,97	29,92	59,85	0,25	215°C
14Na26WPbEu	13,96	25,93	59,85	0,25	200°C
18Na22WPbEu	17,95	21,94	59,85	0,25	190°C
22Na8WPbEu	21,94	17,95	59,85	0,25	170°C

Fonte: Da autora.

5.4 ANÁLISE TÉRMICA

As medidas de análise térmica por DSC dos vidros preparados foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas- UNIFAL, *campus* Poços de Caldas-MG. Foi utilizado um equipamento da marca NETZSCH, modelo DSC 2000 F3 Maia. As medidas foram realizadas nas amostras de 1 a 11 na forma de pó em cadinhos de alumínio selados entre 100°C e 590°C com taxa de aquecimento de 10K/min sob fluxo de nitrogênio de 50mL/min. Os valores de temperaturas características foram utilizados para determinar a estabilidade dos vidros frente à cristalização. Para o estudo de cristalização, foram ainda realizadas medidas nas amostras 22Na18WPb, 18Na22WPb, 14Na26WPb e 10Na30WPb na forma de monólito nas mesmas condições de medida descritas anteriormente. Nessas quatro amostras também foram feitas medidas de análises térmicas variando-se a taxa de aquecimento: 5 K/min, 10 K/min, 15 K/min e 20 K/min. A variação na posição do pico de cristalização T_x permite o cálculo da energia de ativação da cristalização e do parâmetro de Avrami.

5.4.1 Tratamento térmico

A partir das temperaturas características obtidas nas análises térmicas, representada na Figura 22, foram realizados tratamentos térmicos em temperaturas específicas, antes do primeiro pico de cristalização para identificação da primeira fase a precipitar e após todos os picos para identificação de todas as fases presentes na amostra. As condições dos tratamentos térmicos para cada amostra estão descritas a seguir:

- 10Na30WPb: 320°C por 1 hora
415°C por 1 hora
- 14Na26WPb: 290°C por 2 horas e 30 min
365°C por 1 hora
- 18Na22WPb: 265°C por 1 hora e 30 min
395°C por 1 hora
- 22Na18WPb: 260°C por 1 hora
370°C por 1 hora

5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As medidas de difração de raios X do pó foram realizadas em um difratômetro Rigaku Ultima IV instalado no Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas-UNIFAL, *campus* Alfenas-MG. As medidas foram realizadas utilizando um comprimento de onda $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418$), medida de varredura contínua, fenda de 10 mm, com passo de $0,02^\circ$ em 2θ . Para as medidas foram usadas voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

5.6 CRISTALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foi realizado um estudo de cristalização apenas nas amostras $22\text{Na}18\text{W}60\text{Pb}$, $18\text{Na}22\text{W}60\text{Pb}$, $14\text{Na}26\text{W}60\text{Pb}$ e $10\text{Na}30\text{W}60\text{Pb}$ uma vez que apresentaram cristalização preferencial do fluoreto de chumbo na primeira fase cristalina precipitada.

5.7 ABSORÇÃO NO UV - VISÍVEL

As características ópticas das amostras foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas- UNIFAL, *campus* Poços de Caldas-MG. As amostras dopadas com Európio foram analisadas por espectroscopia de absorção óptica na região do UV - visível no aparelho Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis., de modo a identificar as bandas de absorção devidas às transições eletrônicas dos íons lantanídeos assim como identificação do bandgap dos vidros preparados.

As amostras foram analisadas na forma de monólitos com as superfícies planas e polidas realizando uma varredura entre 200 a 1000 nm com passo de 0,375 nm por segundo. Através da Lei de Lambert-Beer: $A = \epsilon c l$, já citada anteriormente foi possível calcular o coeficiente de absorção (ϵ) dividindo-se a Absorbância (A) pela espessura (l), considerando a concentração (c) para absorção em vidros como sendo igual a 1 para todas as amostras.

Os valores das espessuras das amostras estão descritos na Tabela 8.

TABELA 8 - Espessura das amostras usadas para realizar ensaio de Absorção no UV-vísivel.

Amostra	Espessura (mm)
10Na30WPbEu	1,90
14Na26WPbEu	2,29
18Na22WPbEu	2,03
22Na18WPbEu	2,34

Fonte: Da autora.

5.8 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Foram realizadas caracterizações estruturais por espectroscopia do IV em duas amostras não dopadas, 42Na28W30Pb e 08Na32W60Pb no Laboratório do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas- UNIFAL, *campus* Poços de Caldas-MG.

5.9 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As medidas de microscopia Raman foram realizadas nas amostras vítreas maciças no CERTEV – Center for Research , Technology and Education in Vitreous Materials da Universidade Federal de São Carlos -UFSCAR- São Carlos –SP, sob coordenação do Dr Paulo Sérgio Pizani, utilizando um equipamento Lab Ram Jobin-Yvon-Horiba operando com laser He-Ne em 632,8 nm, na região de 200 a 1500 cm^{-1} .

5.10 FOTOLUMINESCÊNCIA

As medidas de fotoluminescência foram realizadas no LEMAF: Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais -LEMAF na Universidade de São Paulo- USP, *campus* São Carlos –SP, utilizando um espectrofluorímetro FluorologTM Horiba Scientific - TCSPC sob coordenação da Prof. Dra Andrea Simone Stuchi de Camargo A. Bernardez, nas condições listadas na Tabela 9.

TABELA 9 – Condições experimentais utilizadas nas medidas de fotoluminescência.

Espectros de Excitação						
	$\lambda_{\text{excitação}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emissão}}$ (nm)	Fenda (nm)	Passo (nm)	Tempo (s)	Ângulo
Eu ³⁺	250-600	612	2	1	0,3	45°
Er ³⁺ / Yb ³⁺	300-1000	1532	2	1	0,3	45°
Espectros de Emissão						
Eu ³⁺	393	500-750	2	1	0,3	45°
Er ³⁺ / Yb ³⁺	973	1350-1700	2	1	0,3	45°
Tempo de vida						
	973	1532	1	0,05		-

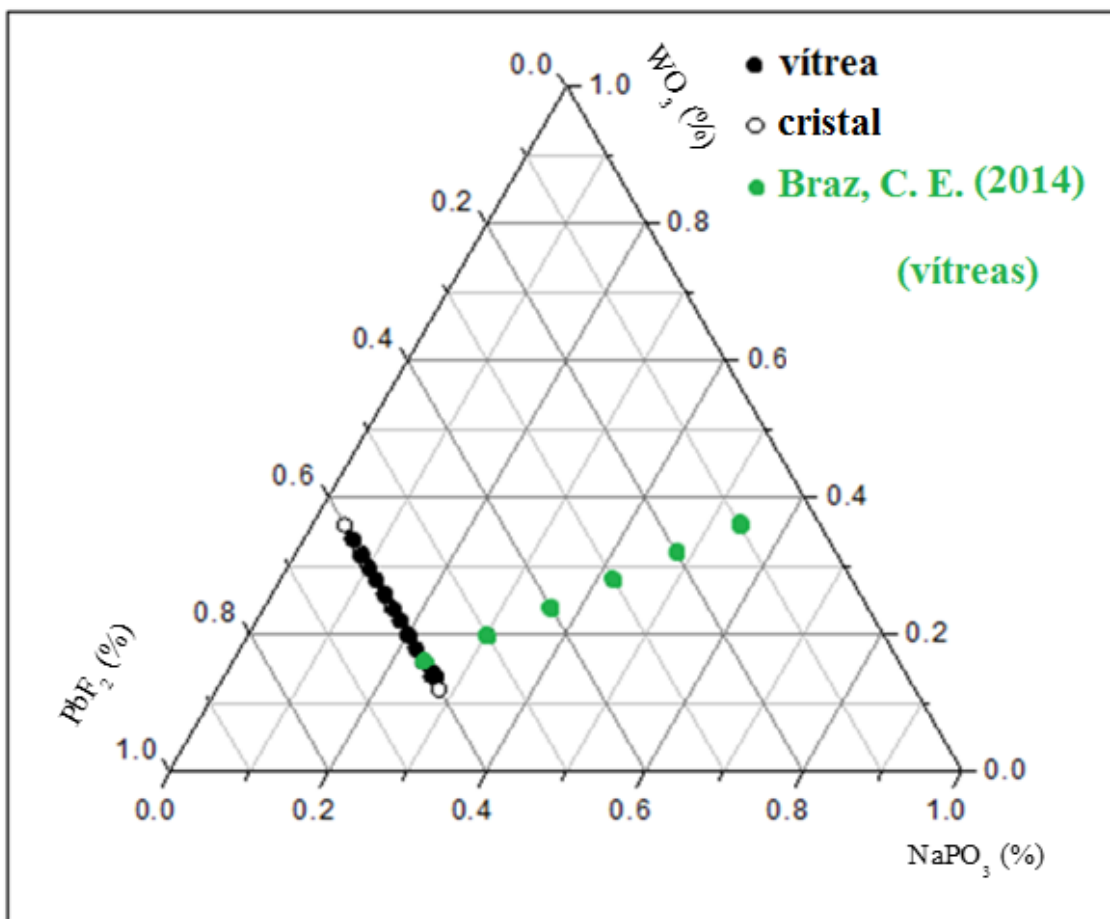
Fonte: Da autora.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 VIDROS NÃO-DOPADOS

A observação visual das amostras obtidas assim como resultados de difração de raios X e DSC permitiram determinar o domínio vítreo do sistema ternário NaPO_3 - WO_3 - PbF_2 , a partir de diferentes proporções $\text{NaPO}_3/\text{WO}_3$ mantendo fixa a quantidade de 60% em mol de PbF_2 conforme apresentado na Figura 20.

FIGURA 20 - Ternário do domínio vítreo obtido neste trabalho junto ao domínio obtido por Braz,2014.



Fonte: Da autora.

A Tabela 10 descreve as composições que determinam o domínio vítreo e seu aspecto visual.

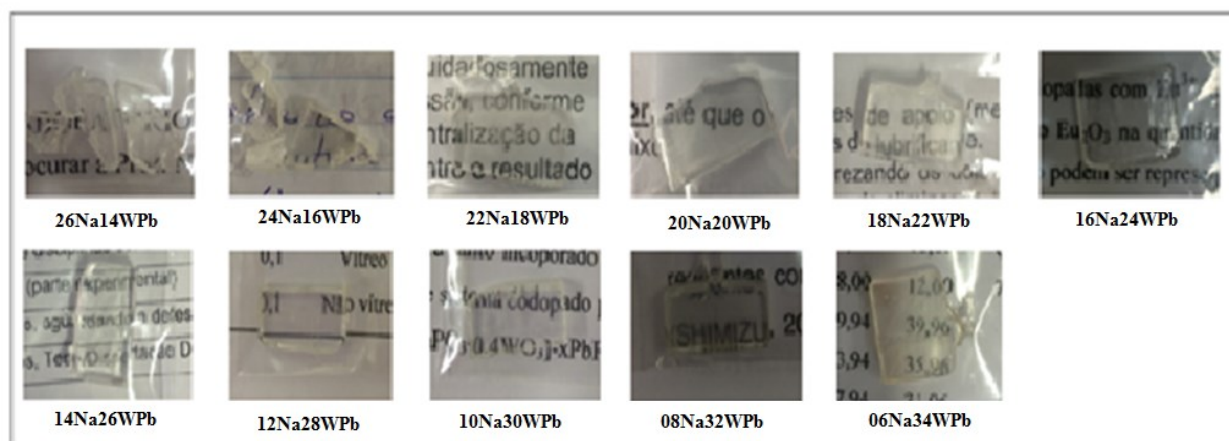
TABELA 10 - Composições obtidas e aspecto visual das amostras.

Amostra	Aspecto visual
04NaPO ₃ - 36WO ₃ -60PbF ₂	não vítreo
06NaPO ₃ - 34WO ₃ -60PbF ₂	vítreo
08NaPO ₃ - 32WO ₃ -60PbF ₂	vítreo
10NaPO ₃ - 30WO ₃ -60PbF ₂	vítreo
12NaPO ₃ - 28WO ₃ -60PbF ₂	vítreo
14NaPO ₃ - 26WO ₃ -60PbF ₂	vítreo
16NaPO ₃ - 24WO ₃ -60PbF ₂	vítreo
18NaPO ₃ - 22WO ₃ -60PbF ₂	vítreo
20NaPO ₃ - 20WO ₃ -60PbF ₂	vítreo
22NaPO ₃ - 18WO ₃ -60PbF ₂	vítreo
24NaPO ₃ - 16WO ₃ -60PbF ₂	vítreo
26NaPO ₃ - 14WO ₃ -60PbF ₂	vítreo
28NaPO ₃ - 12WO ₃ -60PbF ₂	não vítreo

Fonte: Da autora.

A natureza vítrea das amostras obtidas foi primeiramente detectada pelo aspecto visual: transparência e brilho, conforme apresentado na Figura 21.

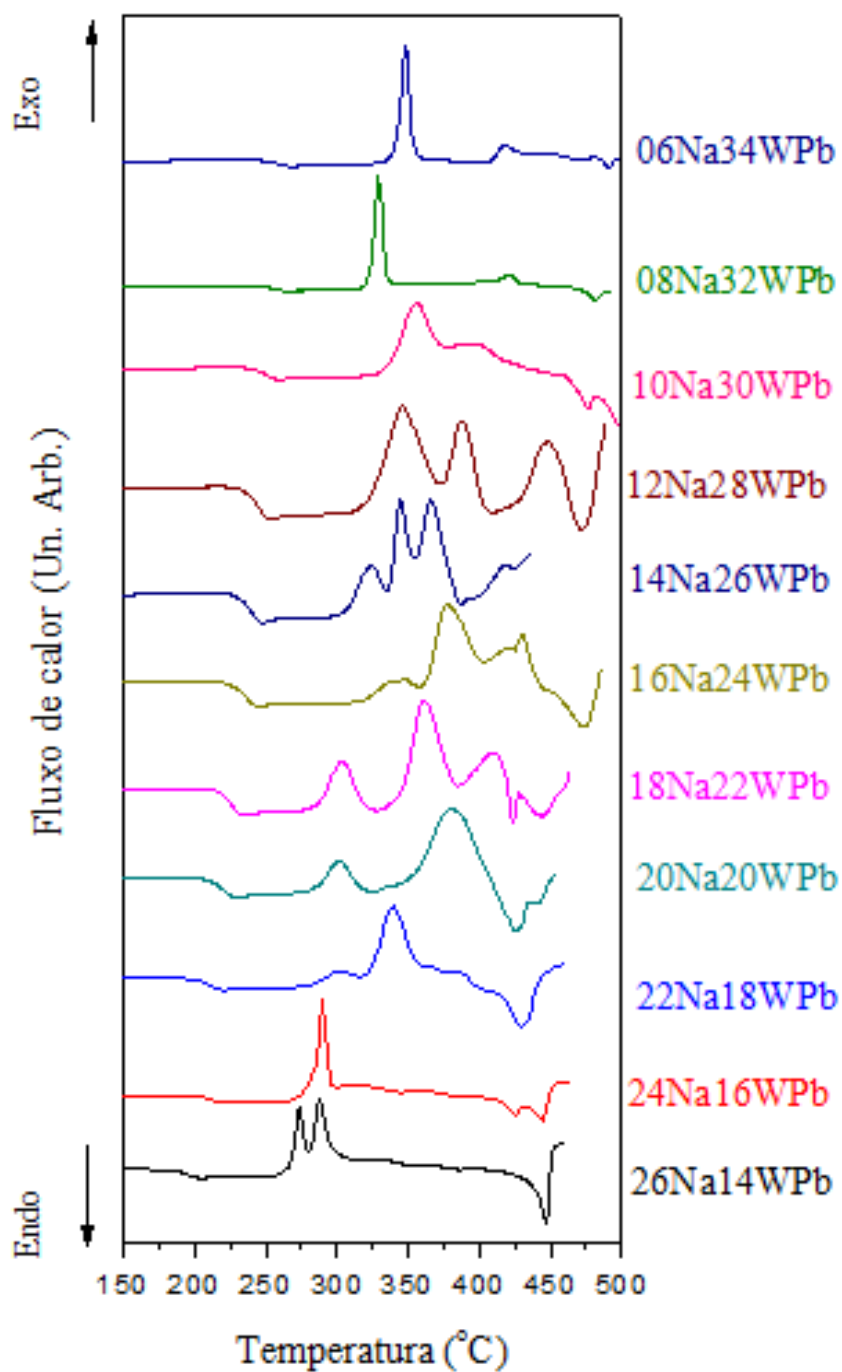
FIGURA 21 - Amostras vítreas das diferentes composições estudadas no sistema $(40-x) \text{NaPO}_3 - x\text{WO}_3 - 60\text{PbF}_2$.



Fonte: Da autora.

6.1.1 Análise térmica

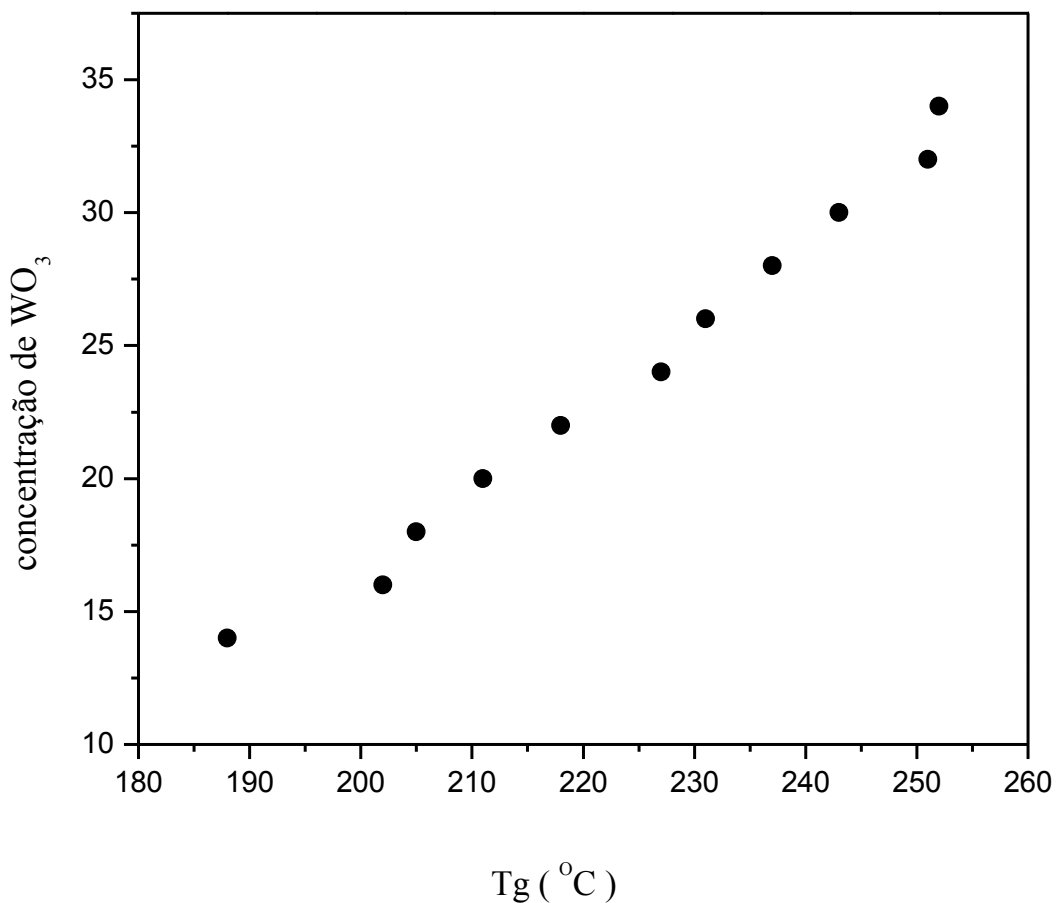
Foram realizadas análises térmicas em todas as amostras. Através das curvas DSC apresentadas na Figura 22 é possível obter as temperaturas características das amostras (Tabela 9). A primeira observação importante sobre o comportamento das curvas em relação as diferentes composições é o aumento da T_g com o aumento do teor de WO_3 nas amostras. Trabalhos anteriores realizados no sistema binário $\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3$ mostraram previamente o comportamento do intermediário de rede do óxido de tungstênio em vidros fosfatos. Sugere-se que o efeito do aumento de WO_3 no vidro fluorofosfato estudado é similar e permite um aumento da conectividade da rede vítrea através de ligações cruzadas entre os tetraedros fluorofosfatos de tipo PO_3F , PO_2F_2 e POF_3 [43].

FIGURA 22 - Curvas DSC das amostras no sistema $\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3 - \text{PbF}_2$.

Fonte: Da autora.

A Figura 23 mostra a relação entre a quantidade de WO_3 presente nas amostras e suas respectivas temperaturas de transição vítrea, o que expressa claramente que há um aumento da T_g das amostras juntamente com um aumento da quantidade de WO_3 presente nas amostras.

FIGURA 23 - Relação entre a concentração molar de WO_3 e a temperatura de transição vítrea das amostras vítreas.



Fonte: Da autora.

Na Tabela 11 estão representados os valores das temperaturas características como as temperaturas de transição vítrea, as temperaturas de início do primeiro evento de cristalização e a estabilidade térmica das amostras.

TABELA 11 - Composição dos vidros e temperaturas características obtidas por DSC.

Amostra	T_g [°C]	T_{x1} [°C]	T_{x1} – T_g
06Na34W60Pb	252	331	79
08Na32W60Pb	251	315	64
10Na30W60Pb	243	324	81
12Na28W60Pb	237	310	73
14Na26W60Pb	231	302	71
16Na24W60Pb	227	305	78
18Na22W60Pb	218	281	63
20Na20W60Pb	211	277	66
22Na18W60Pb	205	284	79
24Na16W60Pb	202	273	71
26Na14W60Pb	188	260	72

Fonte: Da autora.

Outro aspecto importante para análise está relacionado com os eventos exotérmicos observados após a transição vítrea e atribuídos à precipitação de fases cristalinas a partir da matriz vítrea precursora. A maioria das amostras apresentam mais de um pico de cristalização o que corresponde à precipitação de mais de uma fase cristalina a partir da matriz vítrea inicial.

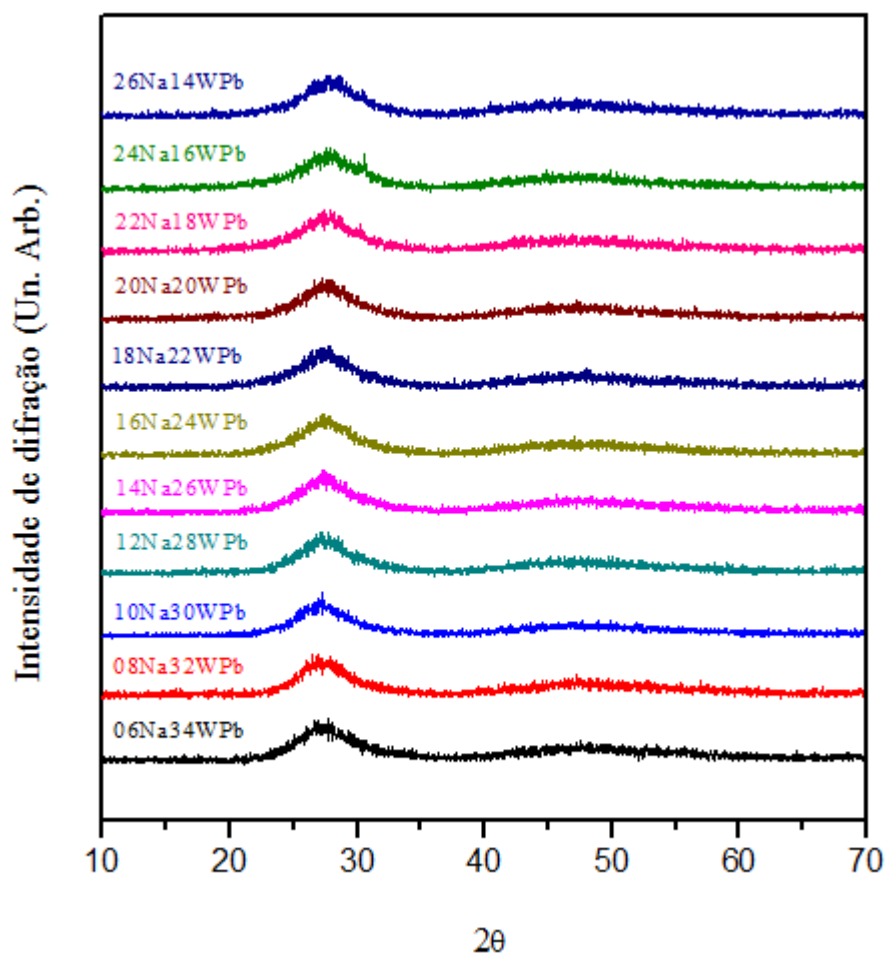
As fases cristalinas precipitadas em cada amostra foram identificadas por difração de raios X após tratamentos térmicos adequados nas respectivas temperaturas de cristalização e os resultados serão apresentados na seção 7.1.2 Espera-se que as amostras apresentem possível precipitação preferencial de β – PbF₂ conforme será estudado na seção 7.1.3

6.1.2 Difração de raios x

Todas as amostras não dopadas foram caracterizadas por difração de raios X a fim de se obter a confirmação do caráter não cristalino.

A análise dos difratogramas, ilustrados na Figura 24, comprovou o caráter amorfo de todas as composições não dopadas já que apresentam o halo de difração indicando que o material é não cristalino. Na amostra 24Na16WPb pode ser observado um pequeno pico de cristalização que pela sua posição provavelmente indica a presença de alguma fase cristalina nesta amostra.

FIGURA 24 - Difração de raios X de todas as amostras obtidas.

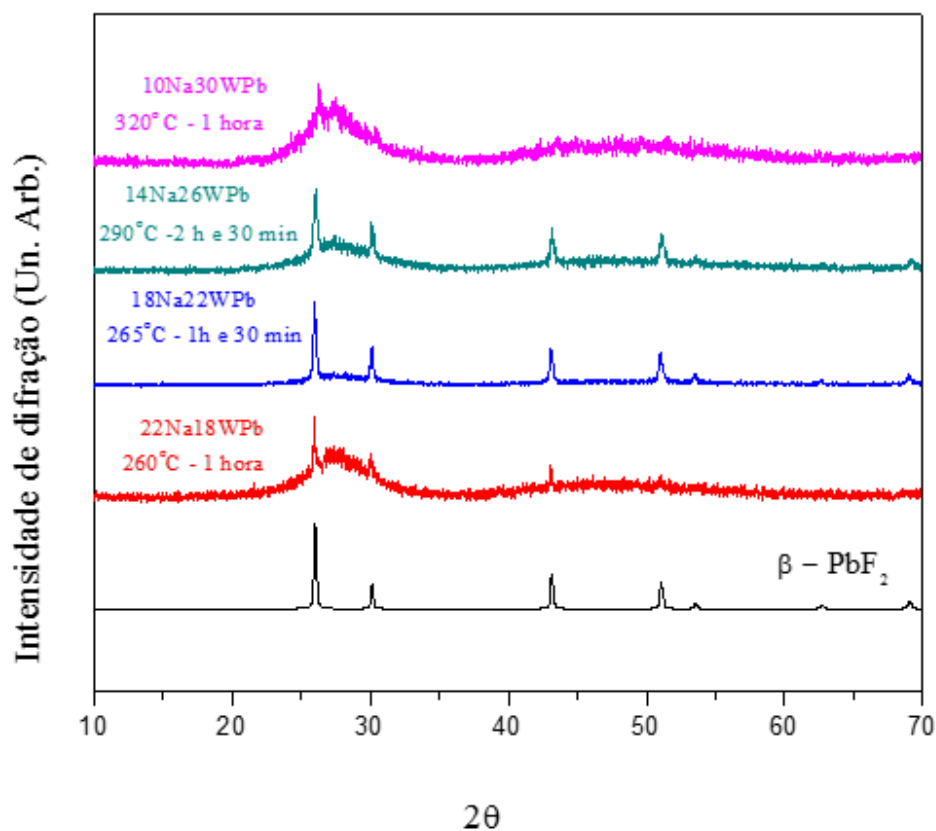


Fonte: Da autora.

6.1.3 Estudo de cristalização

O estudo da cristalização das amostras foi realizado para avaliar a natureza das fases precipitadas por tratamento térmico e os mecanismos de cristalização para obtenção de vitrocerâmicas transparentes contendo fases cristalinas fluoretos. De acordo com a análise térmica, foram realizados tratamentos térmicos em todas as amostras, em temperaturas inferiores a do primeiro pico de cristalização para identificação desta fase. Com base nos difratogramas obtidos, o software *Search-Match* possibilitou a identificação de possíveis fases cristalizadas. As amostras que indicaram possível precipitação preferencial de $\beta - \text{PbF}_2$ (JCPDF 73-1989) no primeiro pico de cristalização são demonstradas na Figura 25 juntamente com as temperaturas e os tempos dos tratamentos térmicos de cada amostra.

FIGURA 25 - Difração de raios X das quatro amostras após tratamento térmico em temperatura anterior ao primeiro pico de cristalização e padrão de difração da referência cristalina $\beta - \text{PbF}_2$.

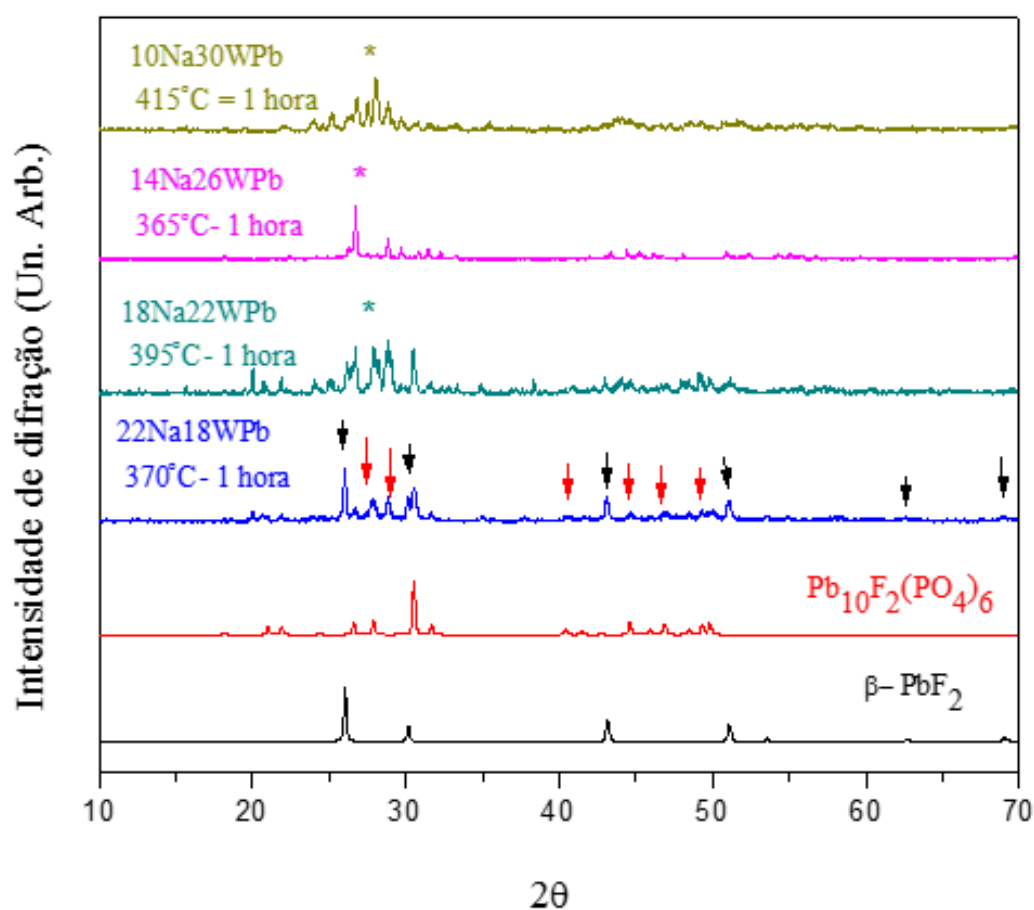


Fonte: Da autora.

De todas as amostras obtidas, foi possível observar em quatro composições 10Na30WPb, 14Na26WPb, 18Na22WPb e 22Na18WPb através da difração de raios X que a primeira fase cristalina a precipitar é a fase cúbica β -PbF₂.

Para analisar todas as fases presentes nas amostras foram realizados tratamentos térmicos em temperaturas superiores ao último pico de cristalização. Apenas uma fase pode ser identificada conforme ilustrado nos difratogramas obtidos (Figura 26).

FIGURA 26 - Difração de raios X das quatro amostras após tratamento térmico durante 1 hora e padrão de difração da referência cristalina β -PbF₂.

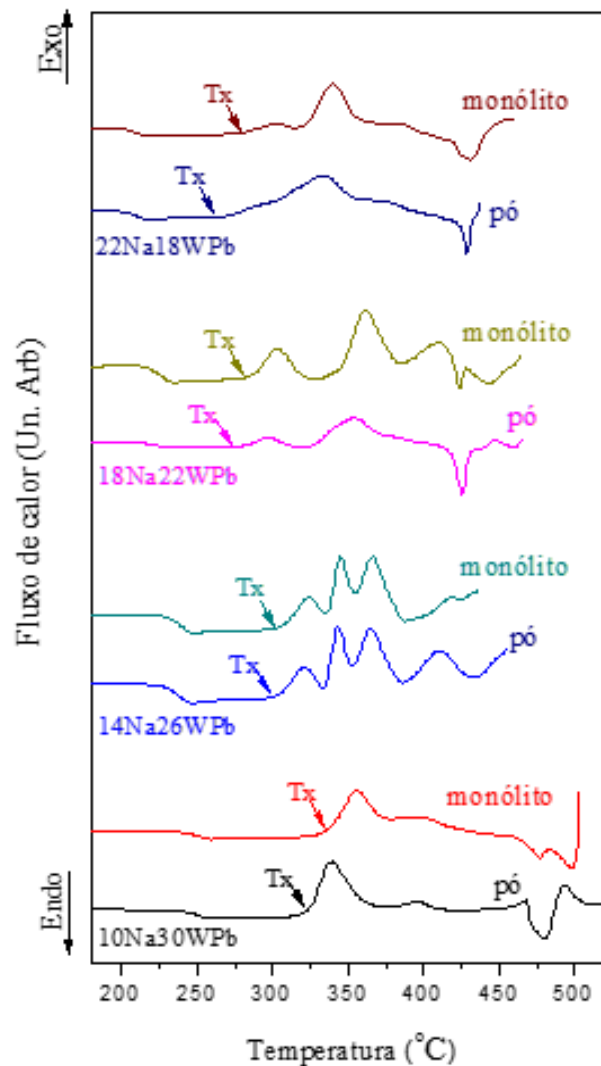


Fonte: Da autora.

A amostra 22Na18WPb apresenta as fases β -PbF₂ e Pb₁₀F₂(PO₄)₆, já nas outras amostras, 18Na22WPb, 14Na26WPb e 10Na30WPb não foi possível identificar as fases cristalinas precipitadas após o β -PbF₂ utilizando a base de dados ICSD.

Para se obter vitrocerâmicas transparentes o processo de cristalização deve ocorrer por nucleação volumétrica e não superficial para atingir uma distribuição homogênea dos núcleos de cristalização no volume da amostra vítrea. O processo predominante de cristalização pode ser determinado ao se comparar análises térmicas, DSC, da amostra na forma de monólito e na forma de pó, conforme ilustrado na Figura 27.

FIGURA 27 - DSC das amostras 22Na18WPb, 18Na22WPb, 14Na26W e 10Na30W em pó e monólito para determinação do mecanismo de cristalização.



Fonte: Da autora.

Os processos de cristalização superficiais geralmente se caracterizam por um deslocamento importante do pico de cristalização para menores temperaturas (maior que 50°C)

na amostra em pó e também por um aumento da intensidade desse pico. Já no caso de processo de cristalização volumétrico, não há diferença notável entre as curvas DSC da amostra na forma de monólito e pó e os deslocamentos do pico de cristalização são pouco pronunciados (menor que 20°C) [44].

Como observado na Figura 27, a fase cristalina β - PbF₂ apresenta um processo de cristalização predominantemente volumétrico em todas as amostras de acordo com valores dispostos na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores obtidos da diferença de temperatura de início de cristalização entre a amostra na forma monólito e em pó.

AMOSTRA	10Na30WPb	14Na26WPb	18Na22WPb	22Na18WPb
$\Delta T_x =$ (T_x monólito – T_x pó)	12°C	3°C	8°C	18°C

Fonte: Da autora.

Conforme descrito, essa diferença de temperatura de início de cristalização entre a amostra na forma monólito e em pó, sendo inferior a 20°C indica a formação de núcleos internos no vidro precursor.

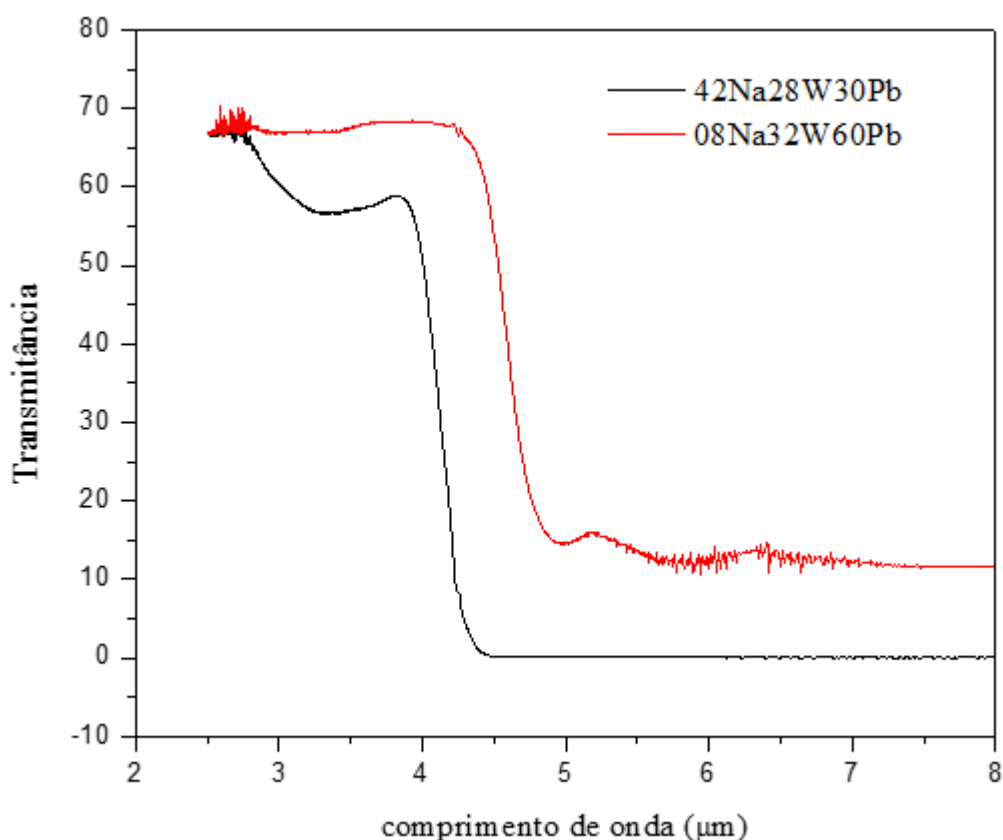
6.1.4 Análise FTIR

Para análise de FTIR mais uma composição foi obtida, 42Na38W30Pb, com menor concentração de fluoreto de chumbo (30% em mol) para se estudar a influência da presença de hidroxilas na matriz vítrea.

A Figura 28 permite identificar uma banda de absorção centrada em 3330 μm referentes as vibrações de alongação dos grupos hidroxilas OH para a amostra 42Na28W30Pb enquanto essa banda não é observada na amostra 08Na32W60Pb. Esse resultado sugere que o aumento do teor de fluoreto de chumbo nesses vidros fluorotungstos diminui a quantidade de grupos hidroxilas presentes na matriz vítrea, de acordo com a diminuição da proporção de compostos óxidos na composição. Esse resultado é promissor para a avaliação das propriedades luminescentes desses vidros, uma vez que os grupos hidroxilas são conhecidos por atuarem como

desativadores de níveis emissores de íons terras raras. Além disso, pode-se observar o aumento da janela de transparência de $4,1\mu\text{m}$ para $4,6\mu\text{m}$ com aumento da concentração de fluoreto de chumbo. Esse deslocamento do limite de transparência no infravermelho, conhecido como “Cut-off”, está relacionado com a diminuição de energias vibracionais fundamentais dos modos de vibração constituintes da matriz vítrea. De fato, o corte de transparência no infravermelho é devido aos modos chamados de “multifónons” que são harmônicos dos modos fundamentais de vibração da matriz. Como os átomos de flúor substituintes dos átomos de oxigênio na rede vítrea possuem massa atômica maior, os modos de vibração correspondentes sofrem deslocamento para menores frequências, ocorrendo o mesmo com os harmônicos dessas vibrações.

FIGURA 28– FTIR das amostras $42\text{Na}28\text{W}30\text{Pb}$ e $08\text{Na}32\text{W}60\text{Pb}$ para observação da presença de água.



Fonte: Da autora.

6.1.5 Propriedades estruturais obtidas por espectroscopia Raman

A Figura 29 apresenta os resultados para a espectroscopia Raman das amostras vítreas obtidas juntamente com as referências cristalinas $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, NaPO_3 , WO_3 e Na_2WO_4 . Os espectros Raman foram obtidos para as amostras não dopadas, já que a medida de espalhamento Raman é realizada por excitação laser em 633 nm e em amostras dopadas essa excitação promove absorção com subseqüentes processos de luminescência por relaxação desse nível. Assim, esses processos luminescentes são, por natureza, muito mais intensos do que a emissão Raman o que impede que a emissão Raman usando excitação no vermelho seja detectada.

A análise desses espectros tem como objetivo obter informações de evolução estrutural da rede vítrea em função da composição e especificamente nesse trabalho em função da substituição do NaPO_3 por WO_3 com teor de PbF_2 fixo de 60%. Para esta análise geralmente utiliza-se a comparação entre as bandas observadas e as bandas Raman de referências cristalinas de estrutura conhecida. Sendo assim, na Figura 29 estão apresentados os espectros Raman das referências cristalinas $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, NaPO_3 , WO_3 e Na_2WO_4 . Como pode ser observado, o espectro Raman do fluorofosfato de sódio, $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, é dominado por uma intensa banda Raman centrada em 1024cm^{-1} que caracteriza as vibrações de alongação simétrica das ligações P-O terminais no tetraedro PO_3F^{2-} . Já as bandas observadas em 1165cm^{-1} e 688cm^{-1} no metafosfato de sódio NaPO_3 são características das vibrações de alongação simétrica das ligações P-O terminais em tetraedros metafosfato Q_2 e das ligações de ponte P-O-P entre os tetraedros Q_2 . Como já citado anteriormente, a terminologia Q_n representa um tetraedro fosfato PO_4 possuindo n oxigênio em ponte com outro fósforo e 4-n oxigênios terminais (P=O ou P-O-). Para o espectro de WO_3 , observam-se bandas em 810cm^{-1} e 720cm^{-1} que são atribuídas às vibrações de alongação antissimétrica e simétrica das ligações W-O-W entre os octaedros WO_6 . As bandas de baixa frequência em 270cm^{-1} e 330cm^{-1} são características dos modos de deformação dos octaedros WO_6 . Por fim, as bandas observadas em 930cm^{-1} e 810cm^{-1} no Na_2WO_4 são referentes às vibrações de alongação antissimétrica e simétrica das ligações W-O terminais (W=O ou W-O) [43].

Para amostras vítreas, as bandas Raman são alargadas em relação aos materiais cristalinos devido à ausência de simetria, já que há presença de diferentes sítios e ambientes químicos para cada elemento e ligação constituinte da rede vítrea. No entanto, através de um estudo detalhado

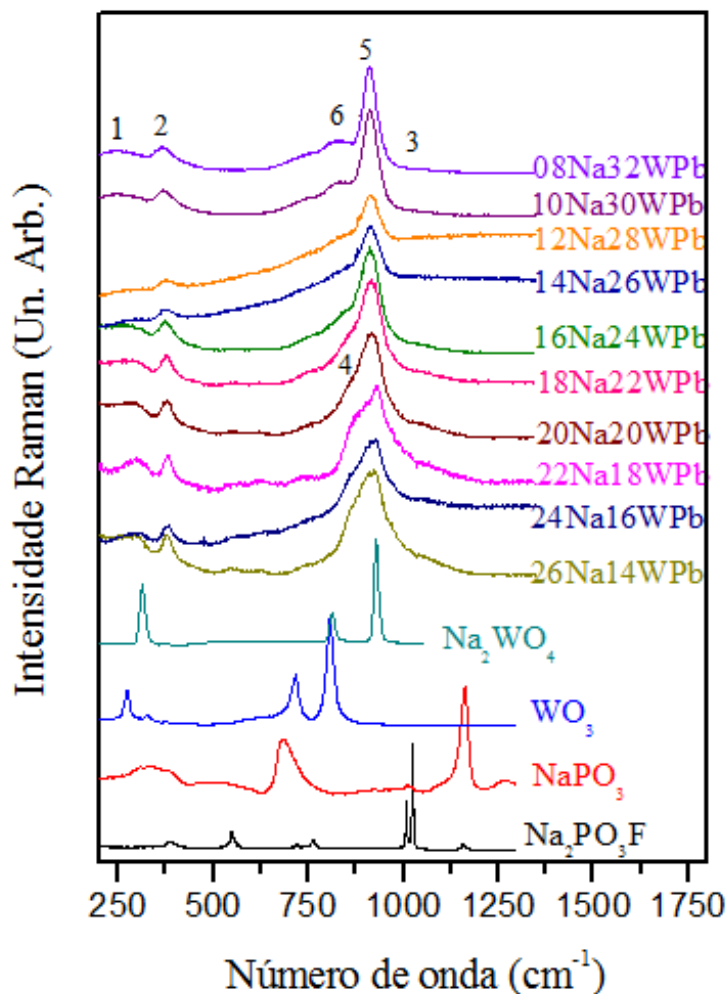
da evolução dos sinais Raman em função da composição é possível obter diversas informações estruturais.

As bandas observadas 290 cm^{-1} e 380 cm^{-1} para todas as amostras (identificadas como bandas 1 e 2 na Figura 29) podem ser atribuídas às vibrações de deformação dos octaedros WO_6 , o que indica que a geometria dos átomos de tungstênio na rede vítrea é octaédrica. Além disso, o pequeno deslocamento da banda 2 para menores frequências assim como seu alargamento pode indicar uma inserção parcial nesses octaedros para formar unidades do tipo $\text{W}(\text{O},\text{F})_6$. De fato, a substituição parcial do oxigênio por flúor nessas unidades resulta no aumento da massa reduzida das ligações consideradas, levando à diminuição da frequência de vibração. Além disso, essa substituição deve diminuir a simetria dessas unidades com conseqüente alargamento de bandas. Um ponto importante é a ausência das bandas centradas 688 e 1165 cm^{-1} observadas no metafosfato de sódio NaPO_3 , indicando a ausência de tetraedros Q^2 e ligações P-O-P entre os tetraedros fosfatos. Esse resultado está de acordo com a alta concentração de modificador PbF_2 que deve despolimerizar a rede fosfato assim como de intermediário WO_3 que se insere entre os tetraedros fosfatos ou fluorofosfatos. As amostras vítreas mais concentradas em NaPO_3 apresentam uma banda Raman fraca e larga em torno de 1020 cm^{-1} presente ainda no fluorofosfato de sódio $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ (banda 3), indicando que os tetraedros fosfatos presentes nesses vidros são parcialmente modificados pelo flúor através de ligações terminais P-F. Essa hipótese é ainda confirmada pela presença do ombro centrado em 860 cm^{-1} (banda 4) atribuído aos grupos pirofosfatos $\text{P}_2(\text{O},\text{F})_7$ [45,46].

Os espectros Raman são dominados por uma banda intensa centrada em torno de 935 cm^{-1} (banda 5). Essa banda é conhecida na literatura em compostos tungstatos e atribuída às ligações terminais $\text{W}=\text{O}$ e $\text{W}-\text{O}^-$, tanto em octaedros WO_6 como tetraedros WO_4 . A alta polarizabilidade desses grupos relacionada com a número atômico do tungstênio resulta nessas maiores intensidades das bandas Raman relacionadas, dificultando a observação de bandas relativas aos grupos fosfatos. O deslocamento da banda em 935 cm^{-1} com aumento da concentração de WO_3 pode ser relacionado com uma vizinhança mais rica em grupos tungstatos ao redor dessas ligações tungstênio-oxigênio terminais. Em outras palavras, os grupos fosfatos e fluorofosfatos ligados aos grupos W-O são progressivamente substituídos por novos grupos W-O. Essa hipótese é confirmada pela aparição de uma banda centrada em 835 cm^{-1} (banda 6) com aumento do teor de WO_3 . Essa banda é conhecida por ser devida às vibrações de alongação em ponte W-O-W

entre poliedros de óxido de tungstênio. O aumento progressivo dessas ligações de ponte está ainda de acordo com o aumento da temperatura de transição vítrea devido ao aumento da conectividade da rede vítrea. Finalmente, pode-se observar que os espectros Raman das amostras mais concentradas em WO_3 (10Na30WPb e 08Na32WPb) apresentam um perfil diferente em relação às demais com uma banda principal em 935 cm^{-1} mais fina e simétrica e duas bandas fracas em 835 cm^{-1} e 742 cm^{-1} . Baseado em trabalhos reportados na literatura, esse perfil espectral pode indicar a conversão de unidades octaédrica em unidades tetraédricas WO_4 ou $\text{W}(\text{O},\text{F})_4$ [47]. De fato, nessas amostras, a pequena quantidade de formador vítreo NaPO_3 e grande quantidade de modificador PbF_2 pode favorecer essa mudança de número de coordenação, conforme já descrito em vidros óxidos no sistema $\text{WO}_3\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ [47].

FIGURA 29 – Espectros Raman das amostras vítreas no sistema ternário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$ e das referências cristalinas $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, NaPO_3 , WO_3 e Na_2WO_4 .



- 1 e 2 – 290 cm^{-1} e 380 cm^{-1} : vibrações de deformação dos octaedros WO_6 ;
 3 - 1020 cm^{-1} : fluorofosfato de sódio $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$;
 4 - 860 cm^{-1} : ligações terminais P-F;
 5 - 935 cm^{-1} : compostos tungstatos e atribuída às ligações terminais $\text{W}=\text{O}$ e $\text{W}-\text{O}^-$;
 6 - 835 cm^{-1} : às vibrações de alongação em ponte $\text{W}-\text{O}-\text{W}$.

Fonte: Da autora.

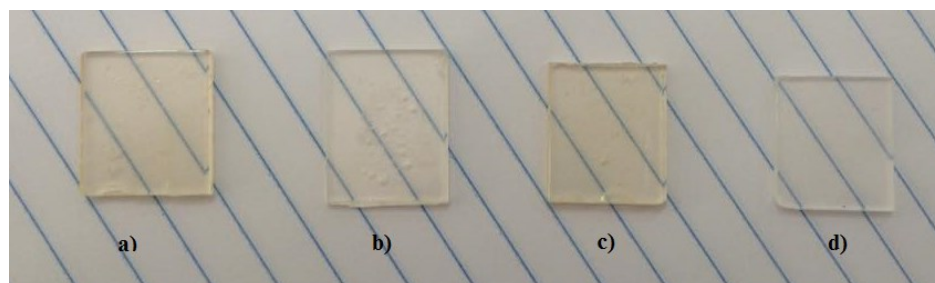
De modo geral, pode-se dizer que a rede vítrea desses materiais é construída pela ligação de tetraedros fluorofosfatos PO_3F e PO_2F_2 conectados a octaedros de óxido de tungstênio parcialmente substituídos por flúor de tipo $\text{W}(\text{O},\text{F})_6$. O aumento do teor de WO_3 em substituição ao NaPO_3 tem por efeito de promover ligações de ponte entre esses octaedros $\text{W}(\text{O},\text{F})_6$ com aumento da conectividade geral da rede. Sugere-se ainda que os íons Pb^{2+} se intercalam entre essas cadeias para balanço de carga das ligações terminais $\text{P}-\text{O}^-$ e $\text{W}-\text{O}^-$.

Por fim é importante citar que a intensidade máxima do espectro Raman de um material é geralmente relacionada à energia de fônons principal da estrutura considerada. O deslocamento desse máximo para menores energias significa uma diminuição da energia de fônons média da rede vítrea, sendo um fator de extrema importância para os dados de luminescência, uma vez que energias de fônons menores resultam geralmente em maiores eficiências de luminescências de íons terras raras, o que pode ser explicado pela menor probabilidade de ocorrência de relaxações eletrônicas não radiativas. De qualquer maneira, esses vidros de fluorofosfato de tungstênio apresentam baixa energia de fônons (935 cm^{-1}) quando comparados com vidros fosfatos tradicionais (1100 cm^{-1}).

6.2 VIDROS DOPADOS

Após análise de DSC das amostras conforme Figura 22 e tratamento térmico realizado em todas as amostras do domínio vítreo, conforme descrito na seção 7.1.3, através da análise de difração de raios X foram escolhidas 4 composições para dopagem com 0,5 % em mol de Európio. As composições escolhidas apresentaram picos de difração relacionados ao PbF_2 que é de interesse neste trabalho. As amostras dopadas estão apresentadas na Figura 30.

FIGURA 30 - Amostras dopadas com Európio.



- a) $22\text{Na}18\text{WPbEu}$;
- b) $18\text{Na}22\text{WPbEu}$;
- c) $14\text{Na}26\text{WPbEu}$;
- d) $10\text{Na}30\text{WPbEu}$.

Fonte: Da autora.

Além das amostras dopadas com Európio: $22\text{Na}18\text{WPbEu}$, $18\text{Na}22\text{WPbEu}$, $14\text{Na}26\text{WPbEu}$ e $10\text{Na}30\text{WPbEu}$ também foi obtida uma amostra codopada na composição $22\text{Na}18\text{WPbErYb}$ com 0,5 % em mol de Érbio e 1 % em mol de Itérbio.

6.2.1 Tratamento térmico

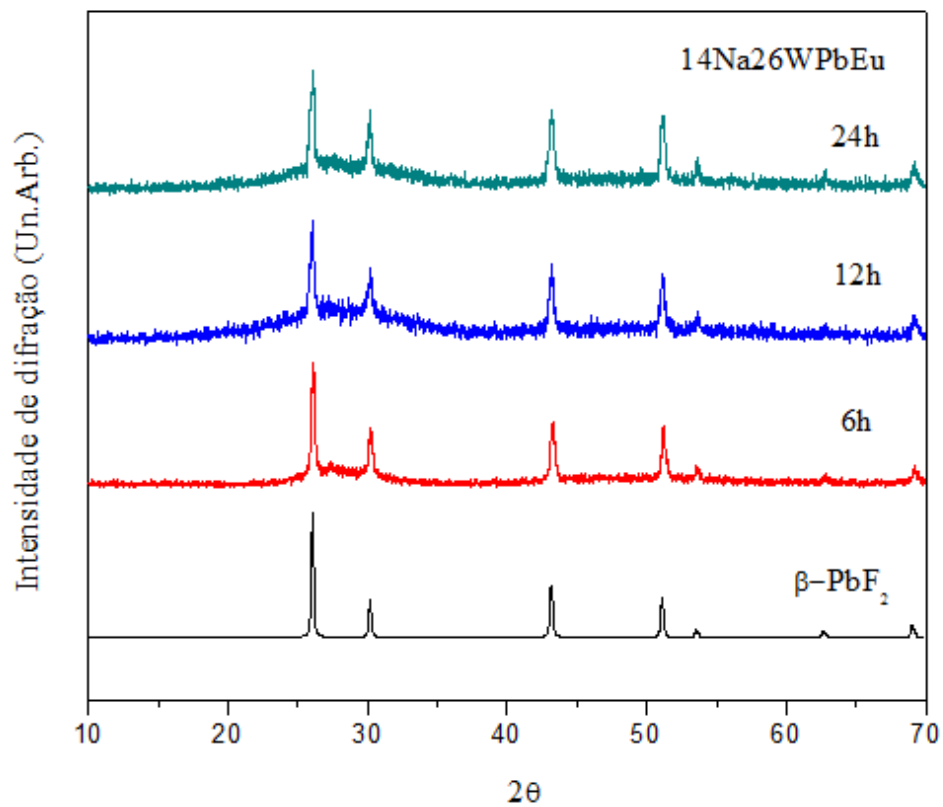
As amostras dopadas também foram submetidas a análise térmica para obtenção das temperaturas características de cada composição. Posteriormente foram realizados tratamentos térmicos para nucleação e crescimento de grãos. Para nucleação foram feitos tratamentos à 240 °C, 229 °C e 213°C para as amostras 14Na26WPbEu, 18Na22WPbEu e 22Na18WPbEu, respectivamente. Assim também foi possível realizar tratamento térmico em temperatura próxima a T_x , para cristalização e portanto identificação da primeira fase a cristalizar. Nesta etapa foram realizados três diferentes tempos de tratamentos sendo o tempo determinado visualmente de acordo com a aparência da amostra. O primeiro tempo foi determinado quando a amostra começava a se apresentar de maneira esbranquiçada, o terceiro tempo foi determinado no tempo máximo de cristalização, ou seja, quando amostra estava totalmente branca e o segundo tempo foi calculado para ser intermediário ao primeiro e terceiro tempo. Os tempos e temperaturas determinados foram para amostra 14Na26WPbEu (263°C): 6, 12 e 24 horas, amostra 18Na22WPbEu (252°C): 36, 66 e 96 horas e para amostras 22Na18WPbEu (245°C): 48, 72 e 96 horas. A amostra 10Na30WPbEu não foi analisada em nenhuma etapa porque após alguns dias se mostrou muito higroscópica.

6.2.2 Difração de raios x

Esta análise foi realizada nas três amostras nos três diferentes tempos.

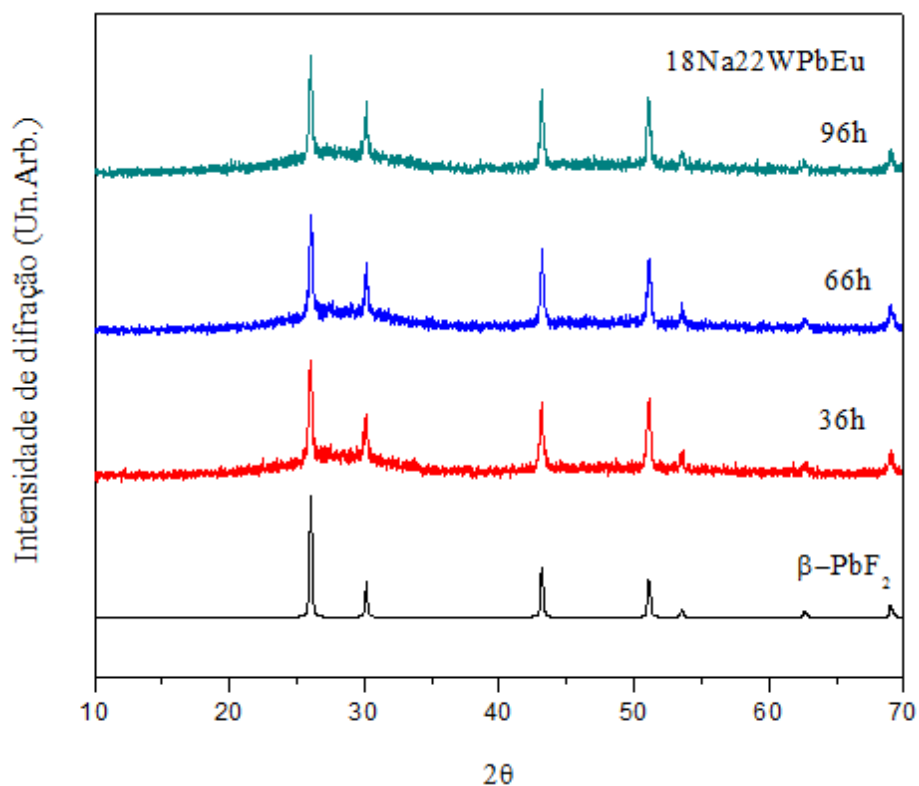
Na Figura 31 e 32 é possível identificar claramente a precipitação da fase β -PbF₂ nos três tempos de tratamento térmico das amostras 14Na26WPbEu e 18Na22WPbEu através da presença de picos finos e definidos.

FIGURA 31 – Difração de raios X da amostra dopada com Európio: $14\text{Na}26\text{WPbEu}$, para os diferentes tempos de tratamento térmico: 6, 12 e 24 horas, juntamente com padrão de difração da fase cristalina $\beta\text{-PbF}_2$.



Fonte: Da autora.

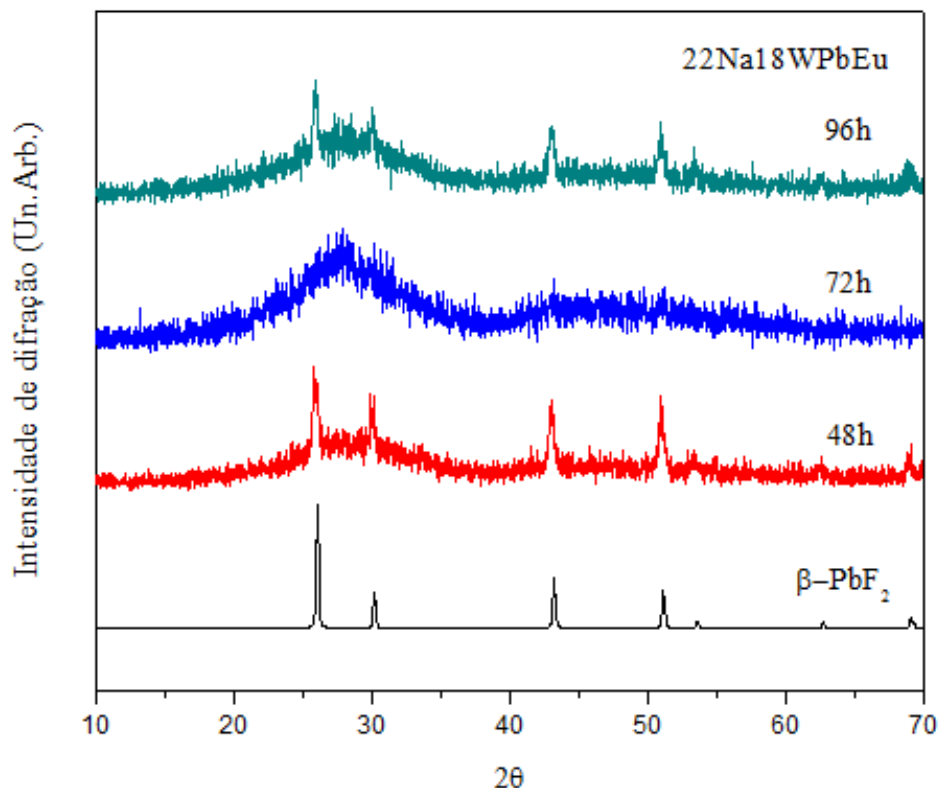
FIGURA 32 – Difração de raios X da amostra dopada com Európio: 18Na22WPbEu, para os diferentes tempos de tratamento térmico: 36, 66 e 96 horas, juntamente com padrão de difração da fase cristalina β -PbF₂.



Fonte: Da autora.

Já na amostra 22Na18WPbEu também há indicação da precipitação preferencial da fase β -PbF₂ mas com difratograma menos definido nas amostras tratadas em 48 e 96 horas, porém na amostra tratada a 72 horas observa-se um halo de difração sem identificação de nenhuma fase preferencial, conforme ilustrado na Figura 33.

FIGURA 33 – Difração de raios X da amostra dopada com Európio: $22\text{Na}18\text{WPbEu}$, para os diferentes tempos de tratamento térmico: 48, 72 e 96 horas, juntamente com padrão de difração da fase cristalina $\beta\text{-PbF}_2$.



Fonte: Da autora.

6.2.3 Absorção no UV-visível

Foram feitas medidas de absorção no UV-Visível das quatro amostras vítreas dopadas. Esta análise permite conhecer a janela de transparência do material. O espectro está apresentado em coeficiente de absorção em função do comprimento de onda porque foram normalizados pela espessura através da lei de Beer-Lambert já citada anteriormente (Equação 5):

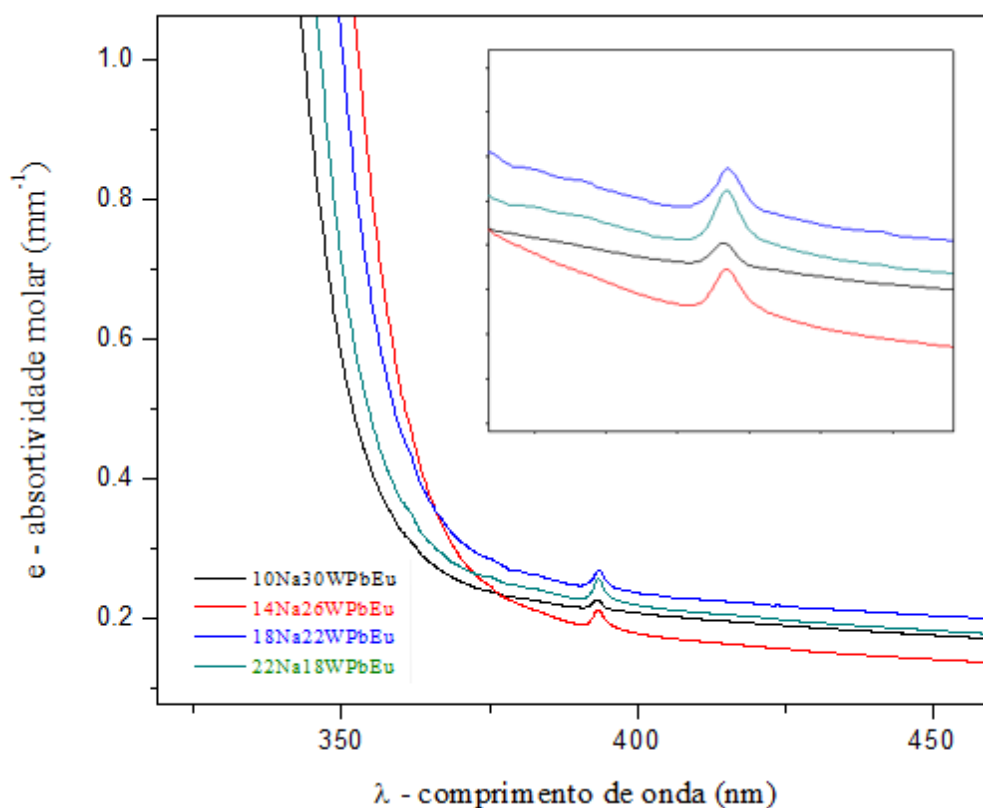
$$A = \epsilon c l$$

O coeficiente de absorção (ϵ) é obtido dividindo-se a Absorbância (A) pela espessura (l), considerando a concentração (c) para absorção em vidros como sendo igual a 1 para todas as amostras. A espessura das amostras vítreas foi medida com o auxílio de um paquímetro. Os valores obtidos se encontram reportados na Tabela 7.

No espectro de absorção no UV-Vis espera-se que as amostras com menor quantidade de tungstênio sejam mais transparentes, já que o aumento de WO_6 torna as amostras mais polarizáveis deslocando o *bandgap* para menores energias.

Na Figura 34 nota-se que conforme o esperado a redução na quantidade de tungstênio favorece a transparência das amostras em que $22Na18WPbEu > 18Na22WPbEu > 14Na26WPbEu$. No entanto, a amostra com maior quantidade de tungstênio na sua composição ($10Na30WPbEu$) apresenta a maior transparência no UV e maior valor de *bandgap*. Esse resultado está de acordo com a hipótese formulada na análise estrutural sugerindo a conversão de octaedros $W(O,F)_6$ em tetraedros $W(O,F)_4$ para garantir a formação vítrea e formação de rede covalente construída com poliedros de baixo número de coordenação (regras de Zachariasen). Essas unidades, por não formarem agregados tridimensionais como os octaedros WO_6 , apresentam menor polarizabilidade.

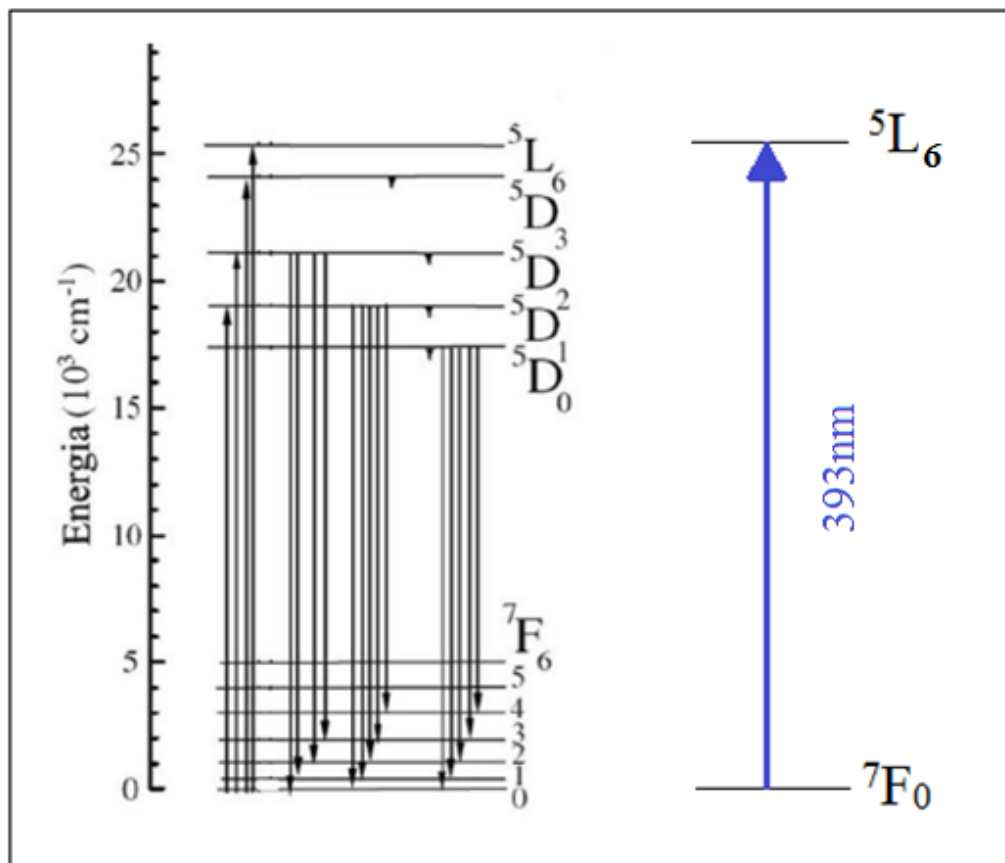
FIGURA 34 - Espectro de absorção UV-VIS das amostras dopadas com Eu^{3+} .



Fonte: Da autora.

Outra observação importante relacionada a Figura 25 é a presença de uma pequena banda de absorção centrada em 393 nm, referente a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do íon Eu^{3+} na matriz vítrea, conforme ilustrado na Figura 35.

FIGURA 35 – Níveis de energia do Eu^{3+} com respectivas transições eletrônicas e banda de absorção observada.



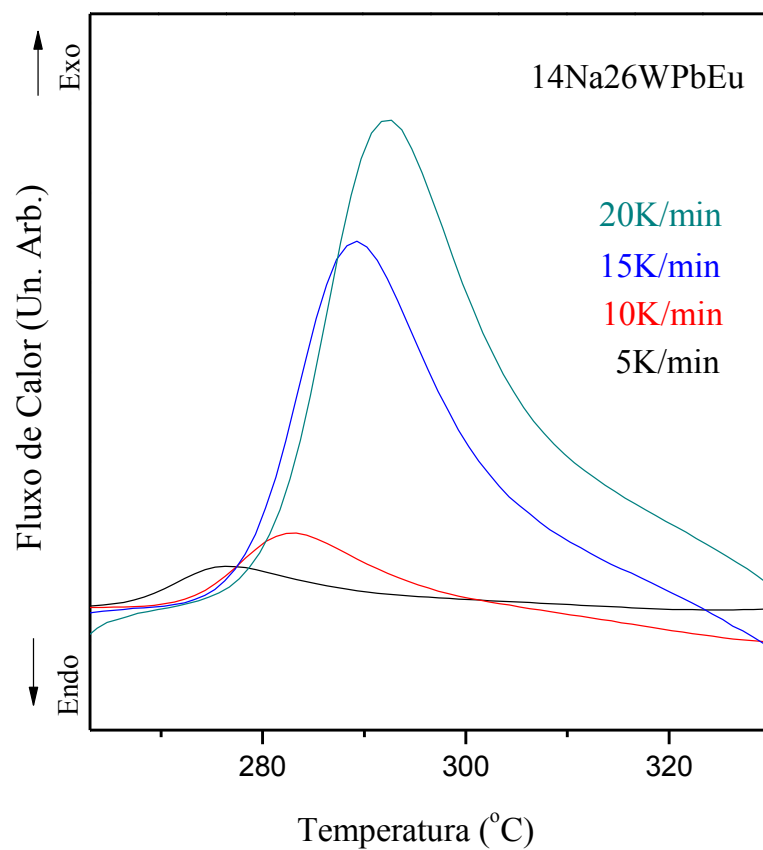
Fonte: Adaptado de AQUINO(2013)[23].

6.2.4 Estudo cinético não-isotérmico

Para o estudo do mecanismo de nucleação através de Avrami e Kissinger, conforme mencionado anteriormente, foram realizados DSC das 3 amostras em diferentes taxas de aquecimento, $\phi = 5, 10, 15$ e 20 K/min .

Na Figura 36 estão apresentadas as curvas DSC com as quatro taxas de aquecimento para a amostra $14\text{Na}26\text{WPbEu}$.

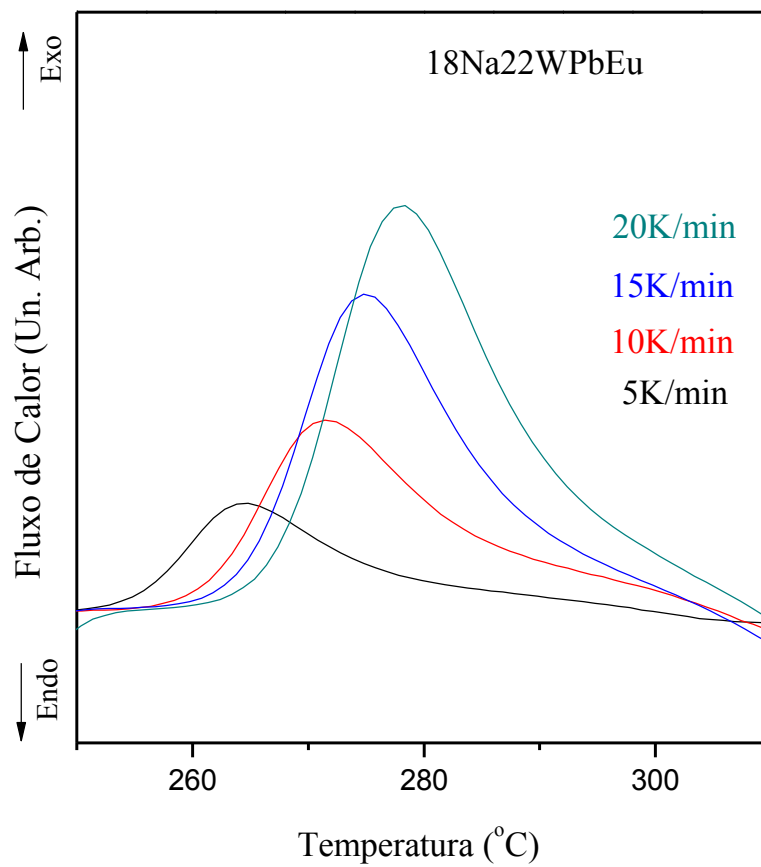
FIGURA 36 – Curvas DSC da amostra $14\text{Na}26\text{WPbEu}$ para as diferentes taxas de aquecimento: $\phi = 5, 10, 15$ e 20 K/min..



Fonte: Da autora.

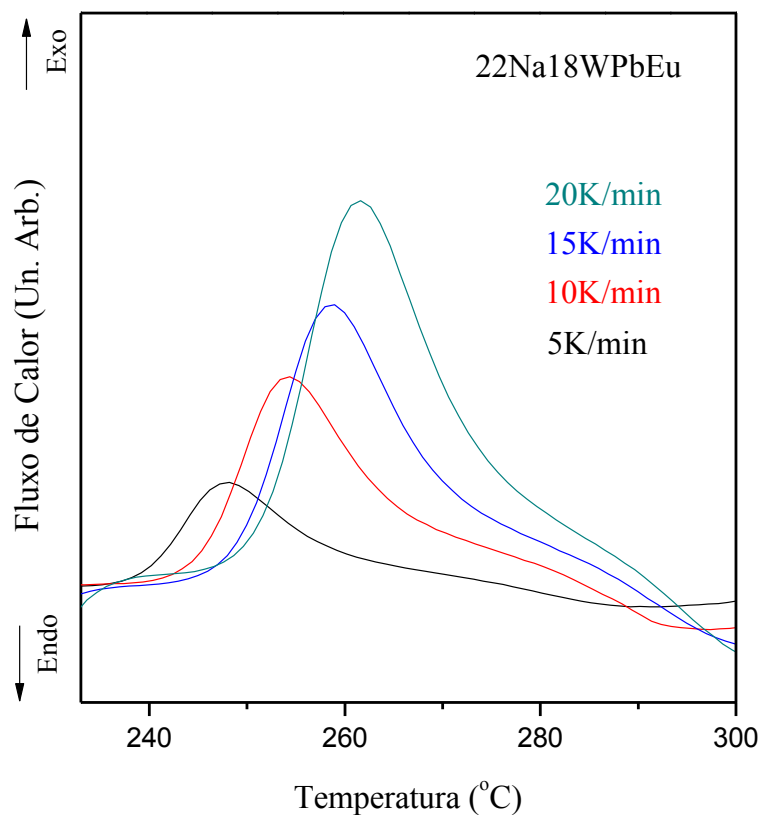
Percebe-se que as curvas apresentam as características esperadas para um termograma, ou seja, os picos de cristalização se deslocam para temperaturas mais altas conforme a taxa de aquecimento aumenta e além disso, a intensidade dos picos aumenta com o aumento da taxa de aquecimento[48]. O mesmo, ocorre para as amostras $18\text{Na}22\text{WPbEu}$ e $22\text{Na}18\text{WPbEu}$, conforme ilustrado nas Figuras 37 e 38.

FIGURA 37 – Curvas DSC da amostra 18Na22WPbEu para as diferentes taxas de aquecimento: $\phi = 5, 10, 15$ e 20 K/min.



Fonte: Da autora.

FIGURA 38 – Curvas DSC da amostra 22Na18WPbEu para as diferentes taxas de aquecimento: $\phi = 5, 10, 15$ e 20 K/min.



Fonte: Da autora.

Através desta análise identificou-se os valores das temperaturas de cristalização (T_c) e largura a meia altura (ΔT_c) de todas as curvas de cristalização nas três amostras. Os valores obtidos estão dispostos na Tabela 13.

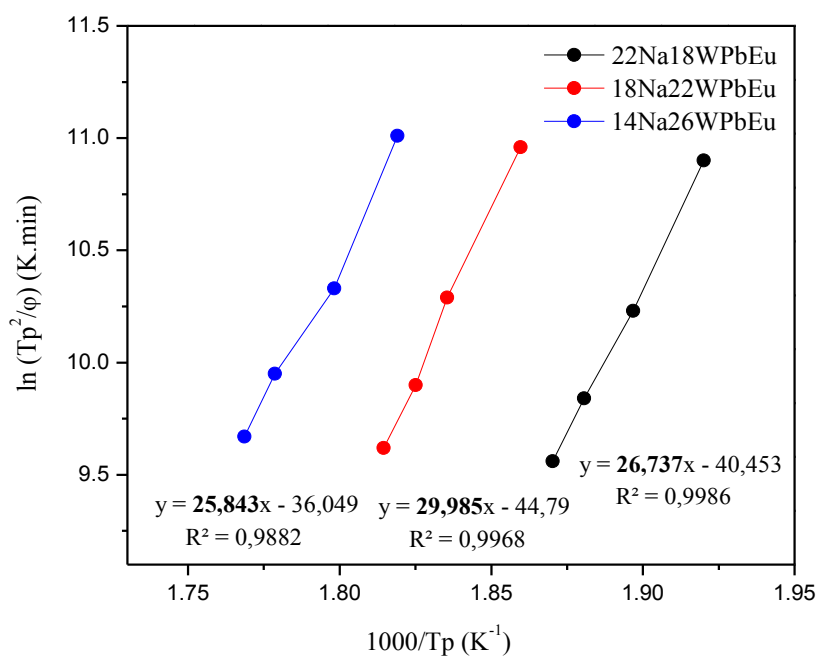
TABELA 13– Valores da temperatura do pico de cristalização (T_c) e largura a meia-altura (ΔT_c) das curvas DSC para as amostras 14Na26WPbEu, 18Na22WPbEu e 22Na18WPbEu nos diferentes taxas de aquecimento ($\phi=5, 10, 15$ e 20 /min)

AMOSTRA	TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO - T_c (°C)				LARGURA A MEIA-ALTURA – ΔT_c (°C)				
	Taxa - ϕ (°C /min)	5	10	15	20	5	10	15	20
14Na26WPbEu		276,7	283,1	289,2	292,4	12,2	12,2	13,7	14,3
18Na22WPbEu		264,7	271,8	274,9	278,1	11,4	13,5	12,3	13,3
22Na18WPbEu		247,8	254,2	258,7	261,6	9,31	11,2	11,7	12,2

Fonte: Da autora.

A partir desses valores obteve-se, na Figura 39, o gráfico $(1000/T_p)$ (K^{-1}) por $(\ln T_p^2/\phi)$ ($K \text{ min}$) para se obter o valor da Energia de ativação através do coeficiente angular da reta ($E_{k_{ab}}/R$), conforme descrito anteriormente pela Fórmula 6.

FIGURA 39 – Gráfico de $(1000/T_p)$ (K) por $(\ln T_p^2/\phi)$ ($K \text{ min}$) para identificação do coeficiente angular, $E_{k_{ab}}/R$.



Fonte: Da autora.

Os valores obtidos da Energia de ativação para as amostras 14Na26WPbEu, 18Na22WPbEu e 22Na18WPbEu são 25,843 kJ/mol, 29,985 kJ/mol e 26,737 kJ/mol respectivamente. Finalmente, através destes valores e os valores dispostos na Tabela 12 é possível calcular o parâmetro de Avrami (ϕ) através da equação 4:

$$\phi = \frac{2,5 T_c^2 R}{\Delta T_c E_{kab}} \quad (4)$$

Desta maneira, através dos cálculos foram obtidos os valores ϕ conforme apresentado na Tabela 14.

TABELA 14– Valores do parâmetro de Avrami, ϕ , para as quatro amostras 14Na26WPbEu, 18Na22WPbEu e 22Na18WPbEu nas diferentes taxas de aquecimento ($\phi=5, 10, 15$ e 20 /min).

AMOSTRA	PARÂMETRO DE AVRAMI - ϕ					
	Taxa - ϕ (°C /min)	5	10	15	20	ϕ - Médio
14Na26WPbEu		2,44	2,56	2,37	2,33	2,42
18Na22WPbEu		2,13	1,90	2,12	2,02	2,04
22Na18WPbEu		2,81	2,46	2,43	2,38	2,52

Fonte: Da autora.

Por fim, tem-se valores do parâmetro de Avrami próximos de 2 para todas as amostras, o que pode indicar que o mecanismo de cristalização se dá por uma nucleação volumétrica que ocorre em duas dimensões, conforme mencionado na Tabela 4.

Para que este resultado fosse melhor discutido, seria necessário a comparação dos valores dos parâmetros de Avrami obtidos a partir do método isotérmico. Porém, neste trabalho este método não foi estudado, uma vez que não foi possível obter uma análise de DSC que fosse aplicável ao método isotérmico.

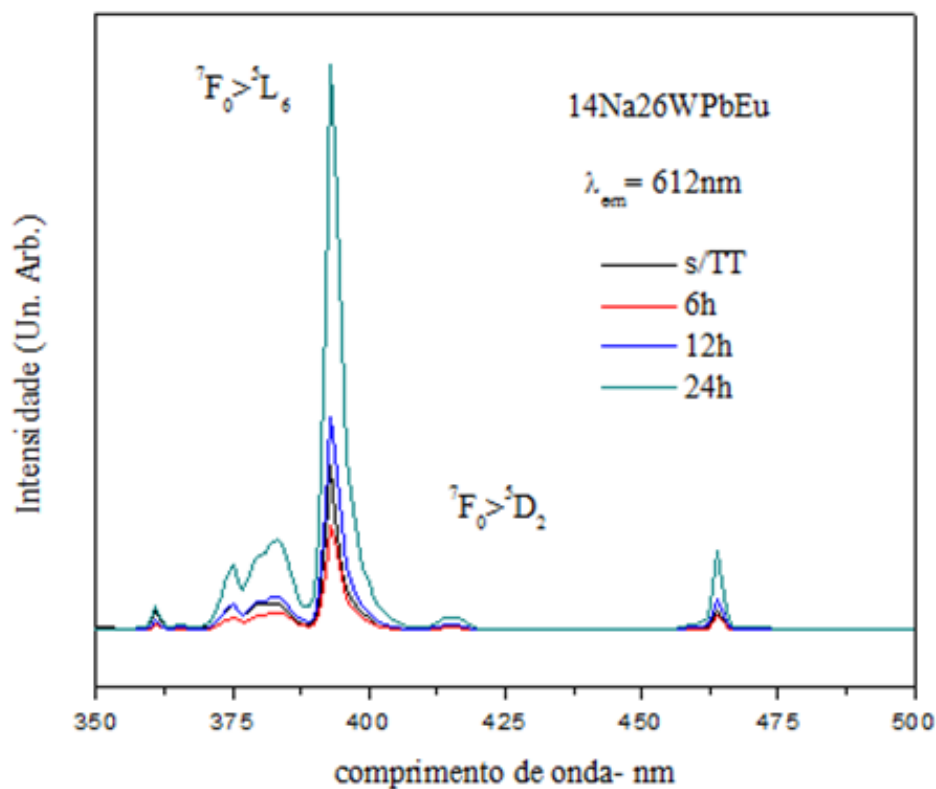
6.2.5 Fotoluminescência

6.2.5.1 Fotoluminescência das amostras dopadas com Eu^{3+}

6.2.5.1.1 Espectros de excitação

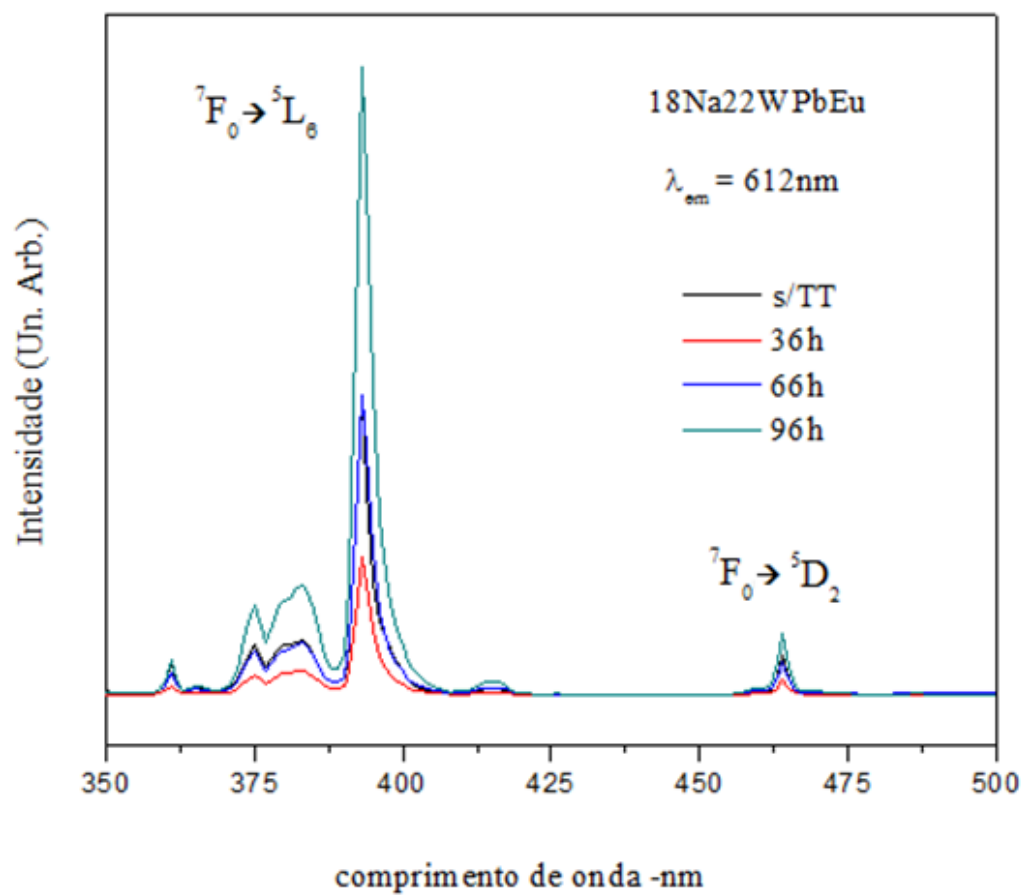
Nesta seção são apresentados os espectros de excitação das amostras dopadas com Európio para emissão a 612 nm referente a relaxação radiativa ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. As Figuras 40, 41 e 42 apresentam os espectros de excitação das amostras 14Na26WPbEu, 18Na22WPbEu e 22Na18WPbEu. Nota-se em todos os gráficos a presença de um pico mais intenso no comprimento de onda de 393 nm, referente à transição eletrônica dos níveis ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, outro menos intenso na região de 463 nm devido à transição do estado ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ e por fim um pico discreto na região do comprimento de onda de 412 nm, devido à transição dos estados ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$.

FIGURA 40 –Espectros de excitação da amostra 14Na26WPbEu variando o tempo de tratamento térmico: 6, 12 e 24 horas, com emissão fixa em 612 nm.



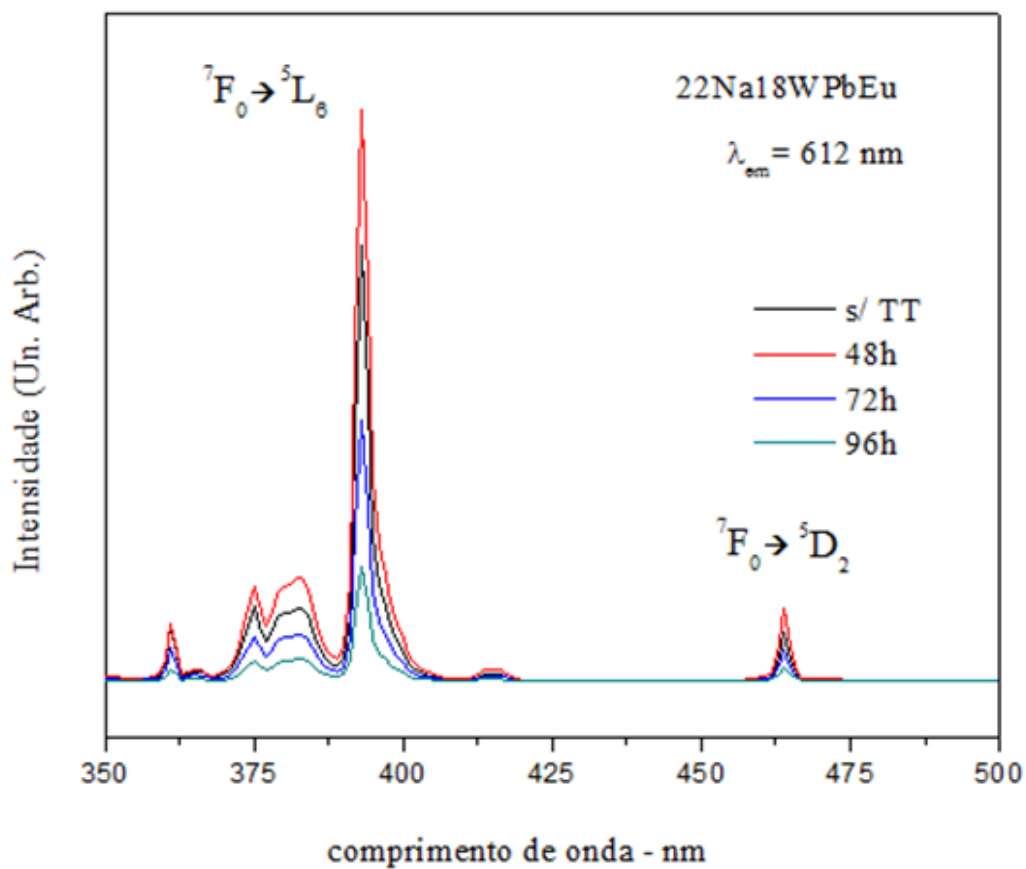
Fonte: Da autora.

FIGURA 41 –Espectros de excitação da amostra 18Na22WPbEu variando o tempo de tratamento térmico: 36, 66 e 96 horas, com emissão fixa em 612 nm.



Fonte: Da autora.

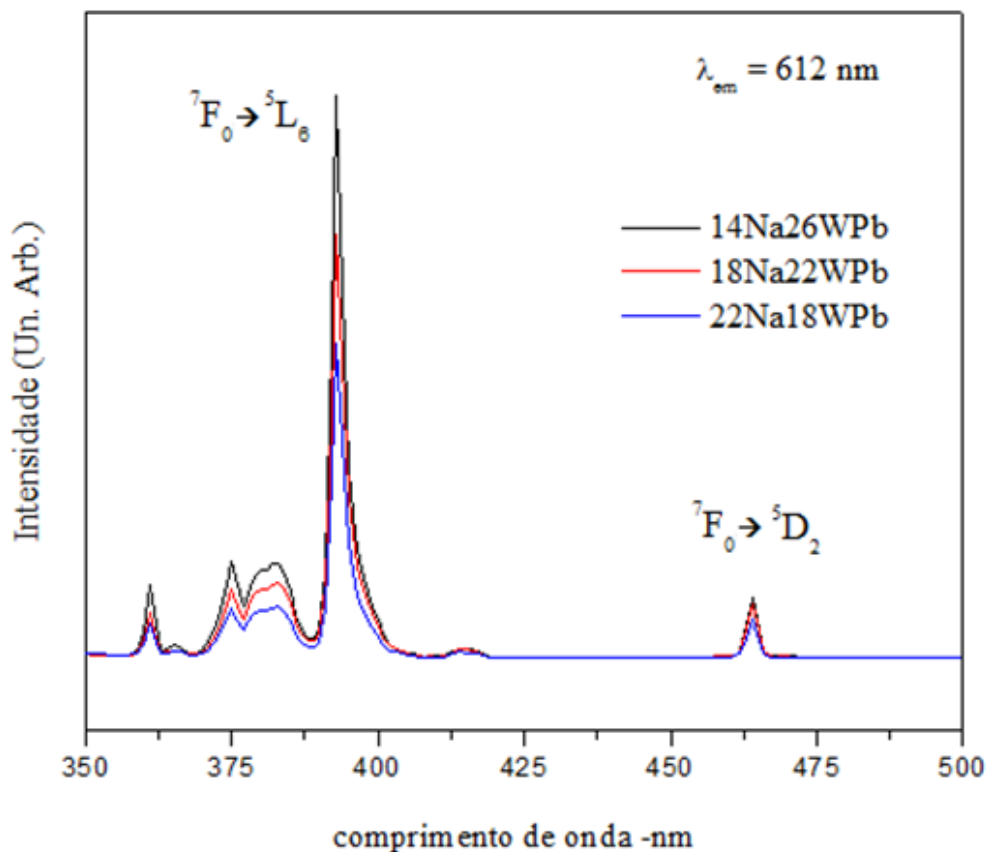
FIGURA 42 –Espectros de excitação da amostra $^{22}\text{Na}18\text{WPbEu}$ variando o tempo de tratamento térmico: 48, 72 e 96 horas, com emissão fixa em 612 nm.



Fonte: Da autora.

Assim para as três amostras, independentemente do tempo de tratamento térmico, esses resultados indicam que a excitação mais eficiente para emissão de maior intensidade em 612 nm é a excitação em 393 nm, conforme ilustrado na Figura 43.

FIGURA 43 –Espectros de excitação das 3 amostras: 14Na26WPbEu, 18Na22WPbEu e 22Na18WPbEu sem tratamento térmico com emissão fixa em 612 nm.



Fonte: Da autora.

6.2.5.1.2 Espectros de emissão

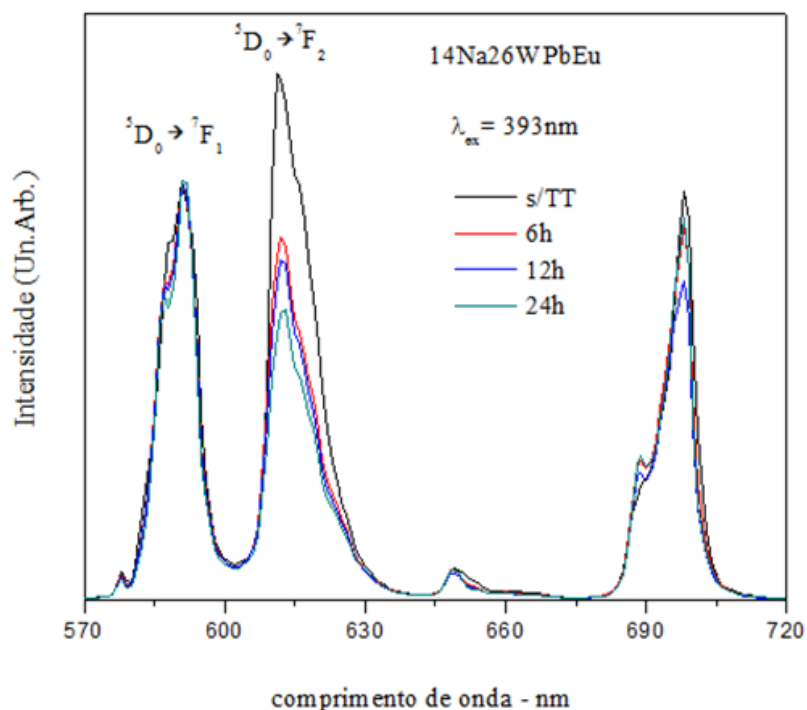
A seguir são apresentados os espectros de emissão entre 570 nm e 720 nm por excitação em 393 nm das amostras vítreas dopados com Eu^{3+} , normalizados no máximo da banda observada em 590 nm.

Como é de amplo conhecimento, o íon európio é utilizado em materiais como sonda estrutural devido às particularidades dos níveis eletrônicos 4f nesse íon. De fato, a observação de emissões à partir do nível emissor $^5\text{D}_0$ é interessante devido ao fato de não haver desdobramento desse nível na presença de um campo cristalino ($J=0$). Além disso, a transição eletrônica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é uma transição de dipolo magnético, sendo portanto praticamente insensível ao campo

crystalino ao redor do íon. Ao contrário, a transição eletrônica ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é de dipolo elétrico e extremamente sensível à simetria da vizinhança, sendo que ela é proibida em sítio totalmente centro-simétrico. Essa transição é comumente chamada de transição hipersensível. Na Figura 44 observa-se que na amostra $14Na26WPbEu$, ao se analisar os espectros dos diferentes tempos de tratamento térmico, à medida que a cristalinidade aumenta (maior tempo), ou seja, maior presença de fase $\beta\text{-PbF}_2$, a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ diminui em relação à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Esse comportamento indica um aumento da simetria ao redor do íon Eu^{3+} com o tratamento térmico. A explicação mais plausível para essa variação é a migração dos íons Eu^{3+} para a fase cúbica de $\beta\text{-PbF}_2$, substituindo o Pb^{2+} em sítio cúbico.

Neste caso a regra de paridade é menos relaxada, já que quanto menor simetria, maior é a distorção do orbital e maior a probabilidade de transição por dipolo elétrico forçado, sendo especialmente verdade para a transição hipersensível, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em 612 nm. Em outras palavras, neste sistema maiores cristalinidades implicam em menor intensidade de emissão em 612 nm.

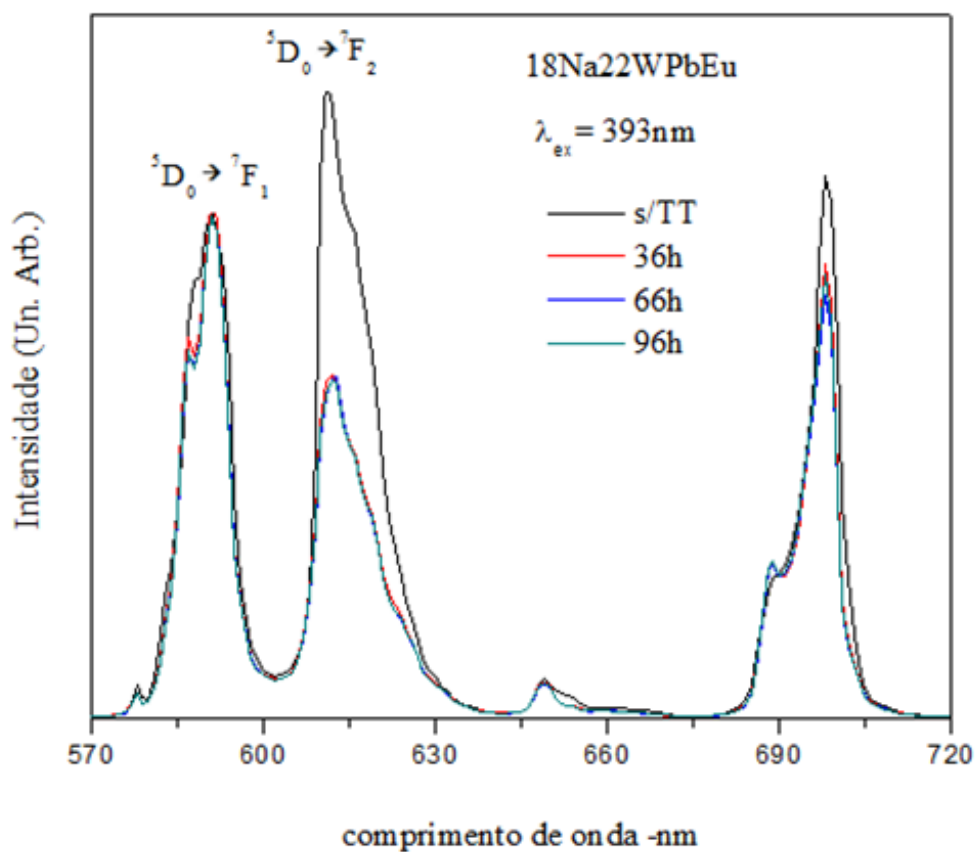
FIGURA 44 –Espectros de emissão da amostra $14Na26WPbEu$ excitadas a 393 nm enfatizando a variação da intensidade da emissão em 590 nm, em relação à emissão em 612 nm, com os diferentes tempos de tratamento térmico nesta amostra.



Fonte: Da autora.

O mesmo ocorre para a amostra 18Na22WPbEu, conforme ilustrado na Figura 45, uma vez que a amostra sem tratamento também apresenta maior intensidade de emissão em 612 nm. Outro ponto importante extraído da Figura 45 é que maiores tempos de tratamento térmico não influenciam a intensidade da emissão em 612 nm, sugerindo que o tratamento térmico de 36h foi suficiente para permitir a migração dos íons Eu^{3+} para a fase $\beta\text{-PbF}_2$

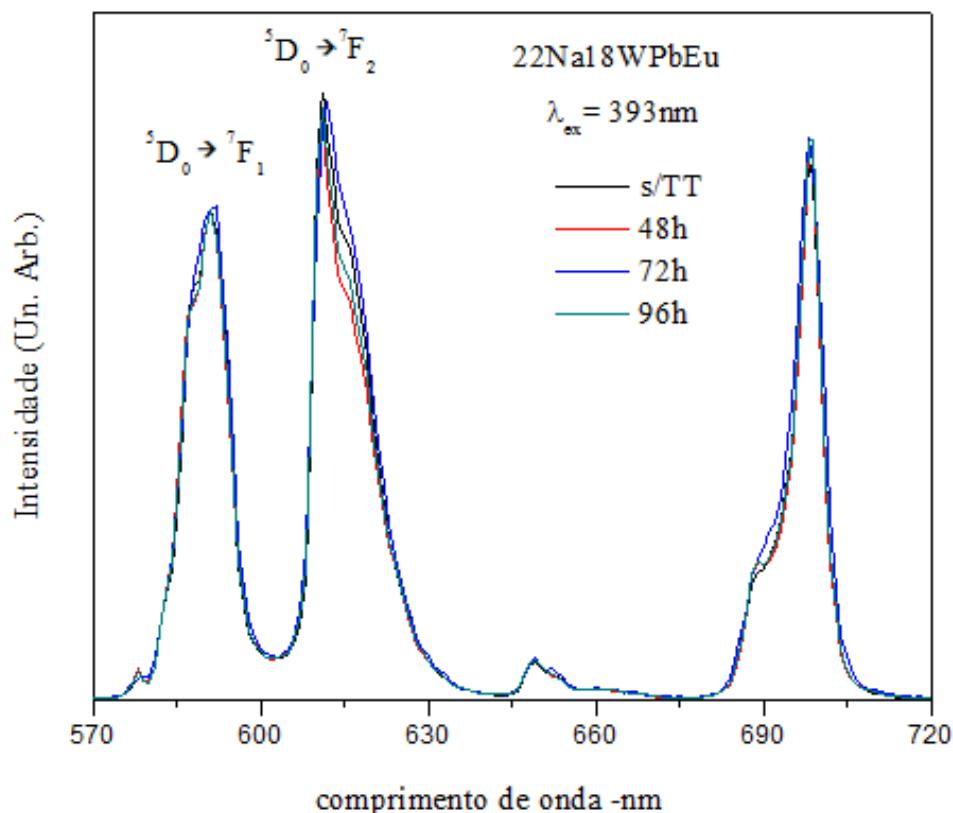
FIGURA 45 – Espectros de emissão da amostra 18Na22WPbEu excitadas a 393 nm enfatizando a variação da intensidade da emissão em 590 nm, em relação à emissão em 612 nm, com os diferentes tempos de tratamento térmico nesta amostra.



Fonte: Da autora.

Já para a amostra 22Na18WPbEu não há uma diferença de emissão significante entre as amostras tratadas em diferentes tempos, conforme observado na Figura 46.

FIGURA 46 – Espectros de emissão da amostra 22Na18WPbEu excitadas a 393 nm enfatizando a variação da intensidade da emissão em 590 nm, em relação à emissão em 612 nm, com os diferentes tempos de tratamento térmico nesta amostra.



Fonte: Da autora.

A partir das observações feitas pode-se concluir que a cristalinidade neste caso não implica em maior intensidade de emissão, uma vez que as amostras sem tratamento, 14Na26WPbEu e 18Na22WPbEu apresentaram emissões superiores às amostras tratadas, e a amostra 22Na18WPbEu apresentou emissão com intensidade muito próxima às amostras tratadas.

No caso da amostra 22Na18WPbEu, pode-se observar que os diferentes tempos de tratamento térmico não influenciam a razão de intensidade das emissões referentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Como a precipitação de fluoreto de chumbo também foi observada nessa amostra por tratamento térmico, esse resultado sugere que os íons Eu^{3+} não migram para a fase cristalina de $\beta\text{-PbF}_2$ durante a precipitação mas permanecem preferencialmente na fase vítrea

remanescente após obtenção da vitrocerâmica. Esse resultado aponta a importância da composição da matriz vítrea no mecanismo de migração dos íons terras raras para a fase cristalina. Os resultados apontam que composições vítreas mais ricas em fosfato de sódio possuem maior capacidade de reter os íons Eu^{3+} durante o processo de cristalização de fluoreto de chumbo. Considerando que os íons Eu^{3+} devem atuar como modificadores de rede nesses vidros e estabilizar as cargas negativas das ligações terminais P-O⁻ e W-O⁻, a menor polaridade da ligação P-O⁻ devido ao menor caráter metálico do fósforo pode levar a uma maior covalência das ligações P-O-Eu em relação a W-O-Eu, dificultando a ruptura dessas ligações no processo de cristalização.

A razão de intensidade entre as duas transições eletrônicas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ permite inferir qual a simetria do sítio ocupado pelo Eu^{3+} no material estudado, sabendo que valores inferiores a 1 ou próximos de 0 indicam sítios altamente simétricos e valores próximos de 10 indicam sítios de baixa simetria. Essas razões de intensidade são apresentadas na Tabela 15 nos vidros estudados:

TABELA 15 - Razão da intensidade das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ das três amostras dopadas com Eu^{3+} .

AMOSTRA	TEMPO			
	s/TT	6h	12h	24h
14Na26WPbEu	s/TT	6h	12h	24h
Relação				
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	1,509	1,078	0,98	0,902
18Na22WPbEu	s/TT	36h	66h	96h
Relação				
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	1,38	0,874	0,884	0,89
22Na18WPbEu	s/TT	48h	72h	96h
Relação				
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	1,43	1,36	1,39	1,39

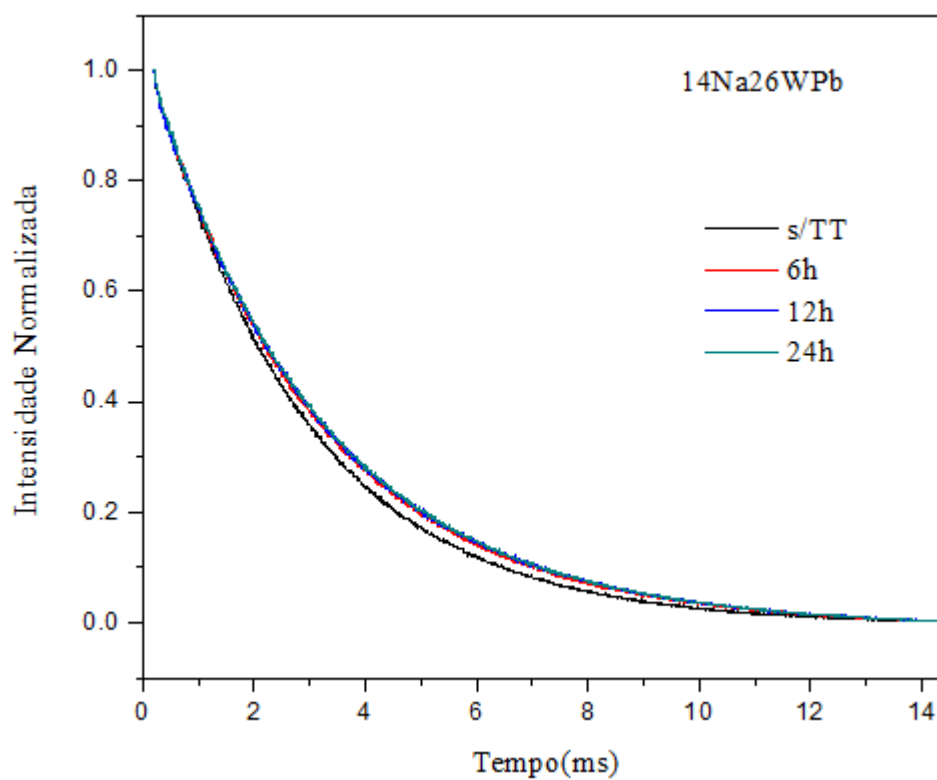
Fonte: Da autora.

A primeira análise mais geral desses dados mostra que todas as amostras, sendo vítreas ou vitrocerâmicas apresentam valores de razão de intensidade baixos, indicando em todos os casos sítios do Eu^{3+} altamente simétricos. No caso dos vidros não tratados, esse resultado pode ser explicado pelo alto teor de flúor com provável substituição parcial ou total dos oxigênios pelos flúor na primeira esfera de coordenação do európio. No caso dos vidros $14\text{Na}26\text{WPbEu}$ e $18\text{Na}22\text{WPbEu}$, os tratamentos térmicos resultam em uma diminuição desse valor, devido ao aumento de simetria ao redor do íon Eu^{3+} . Como discutido anteriormente, esse comportamento está associado à migração desses íons terras raras para a fase cristalina cúbica. A princípio, considerando que o Eu^{3+} substitui o Pb^{2+} em sítios cúbicos totalmente centro-simétricos, a migração de todos os íons Eu^{3+} na fase cristalina implicaria em ausência de emissão em 612 nm, visto que essa transição eletrônica seria totalmente proibida. Como essa emissão ainda é observada nas amostras tratadas, pode-se inferir que apenas uma parte dos íons Eu^{3+} migram para a fase cristalina enquanto alguns permanecem na fase vítrea remanescente. No caso da amostra $22\text{Na}18\text{WPbEu}$, não há variação significativa da simetria ao redor do Eu^{3+} com precipitação seletiva da amostra, sugerindo uma maior resistência dessa matriz na migração desses íons para fase cristalina.

6.2.5.1.3 Tempos de vida

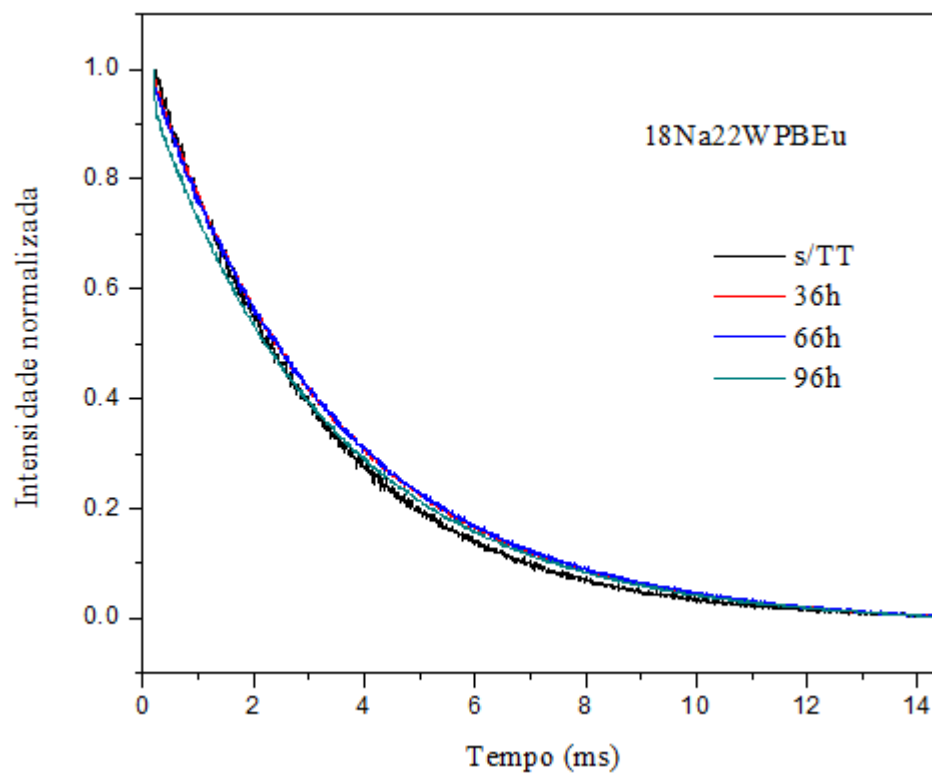
Os tempos de vida do estado emissor para a emissão em 612 nm referente ao tempo de decaimento de luminescência do nível eletrônico 5D_0 foram coletados e as curvas de decaimento de luminescência em função do tempo após cessada a excitação para todas as amostras serão apresentados na Figuras 47, 48 e 49.

FIGURA 47 –Curvas de decaimento de luminescência em função do tempo da amostra $^{14}\text{Na}^{26}\text{WPbEu}$ nos diferentes tempos de tratamento térmico



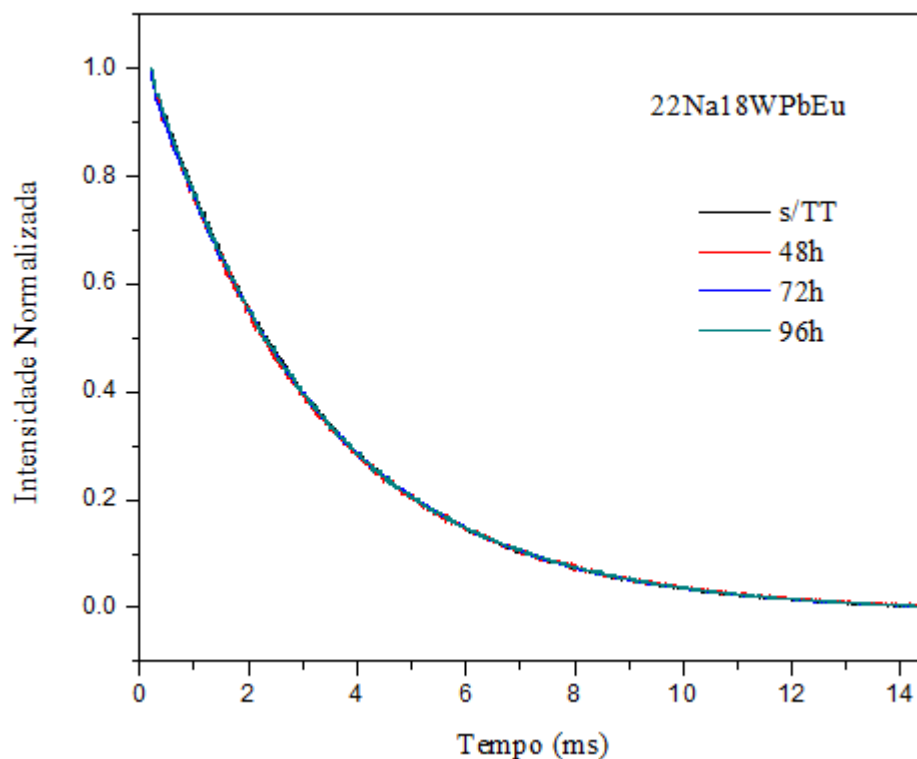
Fonte: Da autora.

FIGURA 48 –Curvas de decaimento de luminescência em função do tempo da amostra $^{18}\text{Na}^{22}\text{WPbEu}$ nos diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Da autora.

FIGURA 49 –Curvas de decaimento de luminescência em função do tempo da amostra $^{22}\text{Na}18\text{WPbEu}$ nos diferentes tempos de tratamento térmico



Fonte: Da autora.

Quando um nível de energia excitado relaxa radiativamente para outro nível de menor energia, de modo geral, a intensidade de emissão após a excitação ser cessada, se reduz até não haver mais emissão. Se todos os centros emissores estiverem no mesmo ambiente químico (um único sítio), a variação de intensidade de emissão em função do tempo segue uma relação exponencial do tipo:

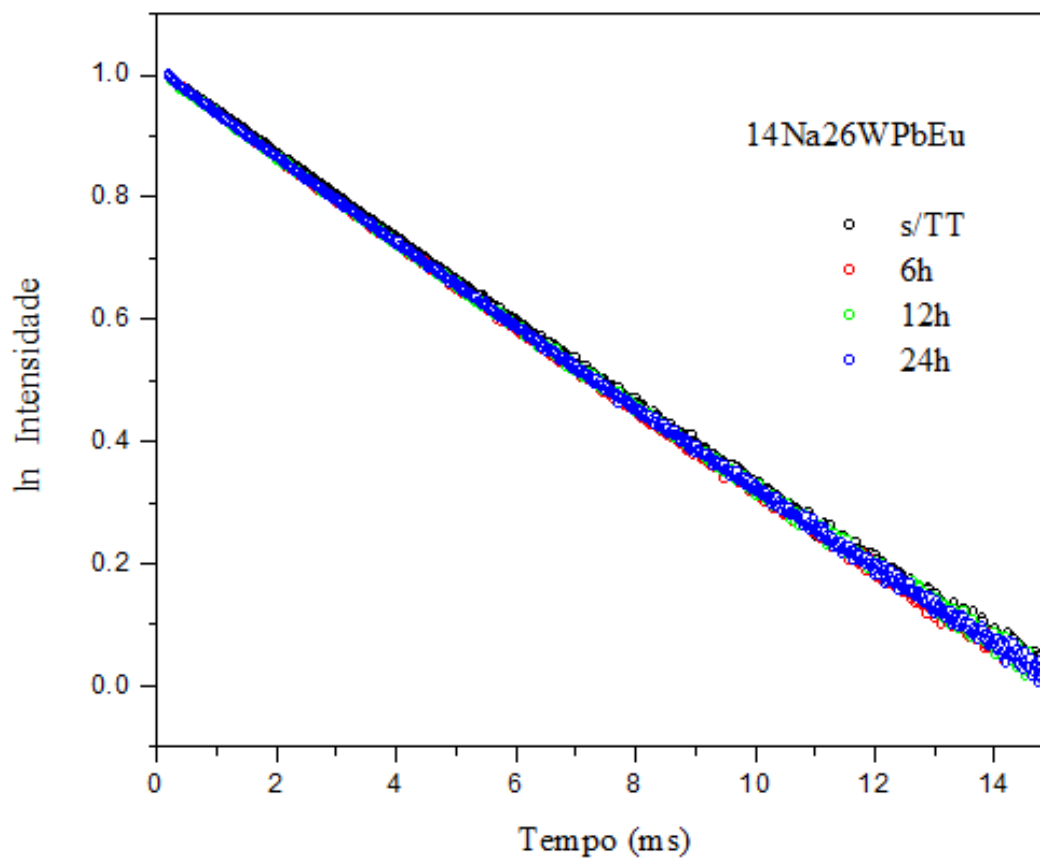
$$I = I_0 e^{-\frac{1}{\tau}t} \quad (11)$$

em que: I é a intensidade no tempo t , I_0 a intensidade no tempo t_0 , τ o tempo de vida médio que representa o tempo necessário para que a população de um estado excitado decaia de $1/e$ da população original. Assim, ao se aplicar a função logarítmica à equação acima, tem-se que:

$$\ln I = \ln I_0 e^{-\frac{1}{\tau}t} \quad (12)$$

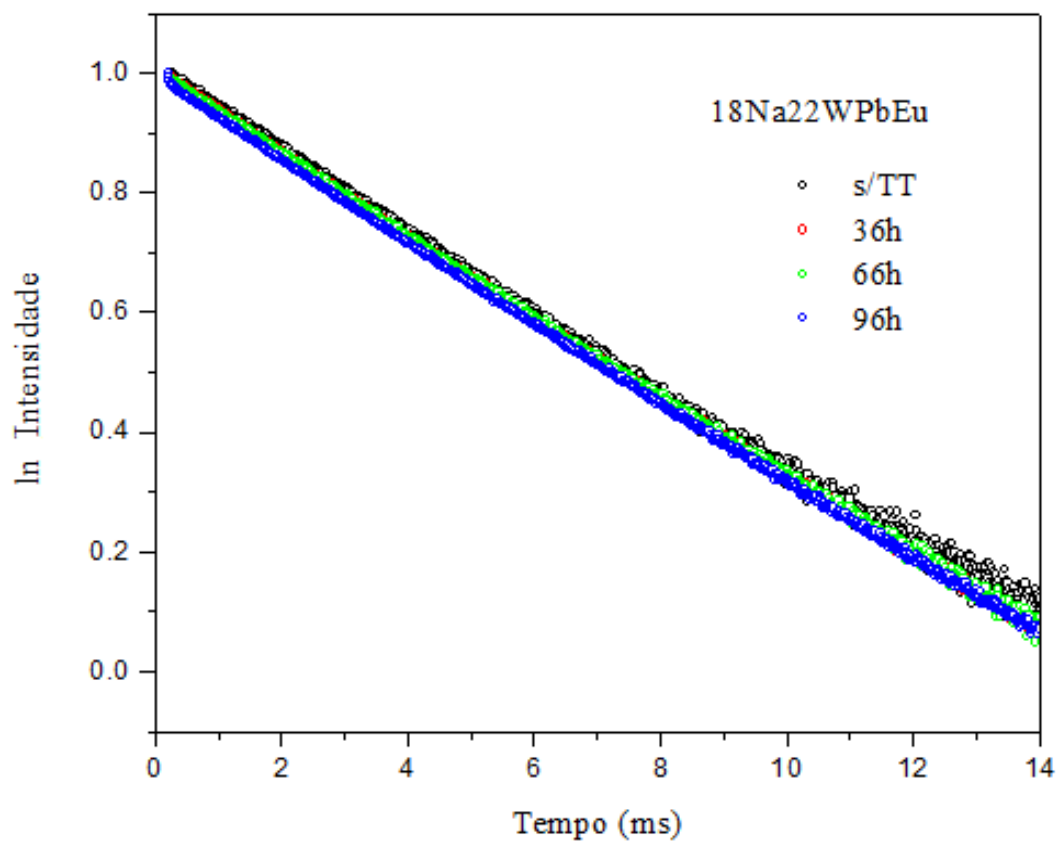
Portanto, a representação gráfica do $\ln I$ em função do tempo deve apresentar um comportamento linear com inclinação da reta sendo igual a $-1/\tau$. As Figuras 50, 51 e 52 apresentam a evolução de $\ln I$ em função do tempo para as três amostras dopadas nos diferentes tempos de tratamento térmico.

FIGURA 50 –Variação do logaritmo neperiano da intensidade $\ln I$ em função do tempo para a amostra $^{14}\text{Na}^{26}\text{WPbEu}$ nos diferentes tempos de tratamento térmico.



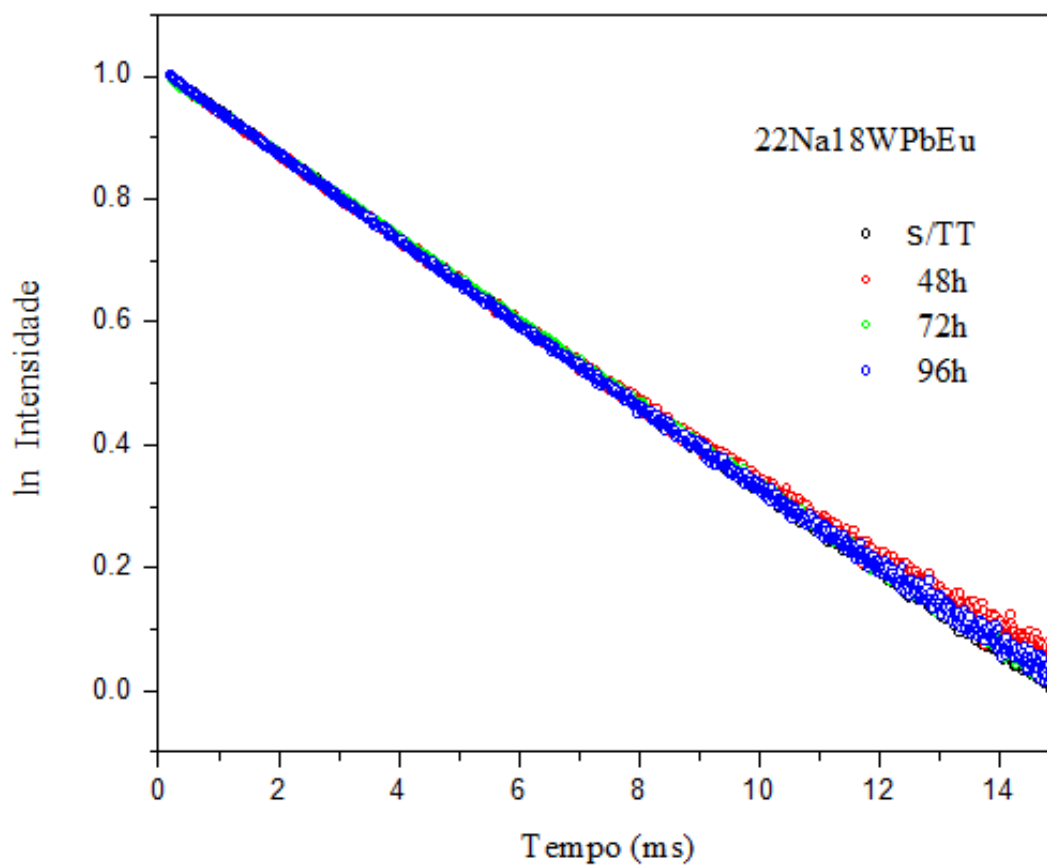
Fonte: Da autora.

FIGURA 51 –Variação do logaritmo neperiano da intensidade $\ln I$ em função do tempo para a amostra $^{18}\text{Na}^{22}\text{WPbEu}$ nos diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Da autora.

FIGURA 52 –Variação do logaritmo neperiano da intensidade $\ln I$ em função do tempo para a amostra $^{22}\text{Na}18\text{WPbEu}$ nos diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Da autora.

Nesta análise todas as amostras foram ajustadas adequadamente utilizando-se uma função exponencial de primeira ordem. Na tabela 16 estão apresentados os dados experimentais obtidos dos ajustes das diferentes curvas de decaimento.

TABELA 16 - Tempos de vida das emissões em 612 nm.

AMOSTRA	TEMPO DE T.T. (h)	TEMPO DE VIDA (ms)	DESVIO NO AJUSTE
14Na26WPbEu	Sem T.T.	2,773	0,9992
	6	3,025	0,9991
	12	3,089	0,9992
	24	3,086	0,9993
18Na22WPbEu	Sem T.T.	2,981	0,9994
	36	3,334	0,9991
	66	3,385	0,9994
	96	3,326	0,9968
22Na18WPbEu	Sem T.T.	3,115	0,9996
	48	3,084	0,9984
	72	3,154	0,9997
	96	3,076	0,9991

Fonte: Da autora.

As medidas de tempo de vida confirmam os resultados anteriores sobre comportamento de luminescência das diferentes composições em função do grau de cristalinidade. No caso das amostras com menor teor de NaPO_3 , há um ligeiro aumento do tempo de vida do estado emissor, sugerindo uma menor energia de fônons ao redor do íon Eu^{3+} . Essa hipótese está de acordo com a migração dos íons európio para a fase de fluoreto de chumbo com ausência completa de oxigênios ou hidroxilas ao redor desses íons. No caso da amostra mais rica em NaPO_3 (22Na18WPbEu), não há variação significativa do tempo de vida em função do tratamento térmico, confirmando a hipótese apresentada anteriormente em relação à permanência dos íons Eu^{3+} na fase vítrea remanescente após os tratamentos térmicos. De modo geral, os tempos de vida obtidos são considerados altos para todas as amostras estudadas, qualificando esses materiais como possíveis matrizes hospedeiras de terras raras para dispositivos luminescentes.

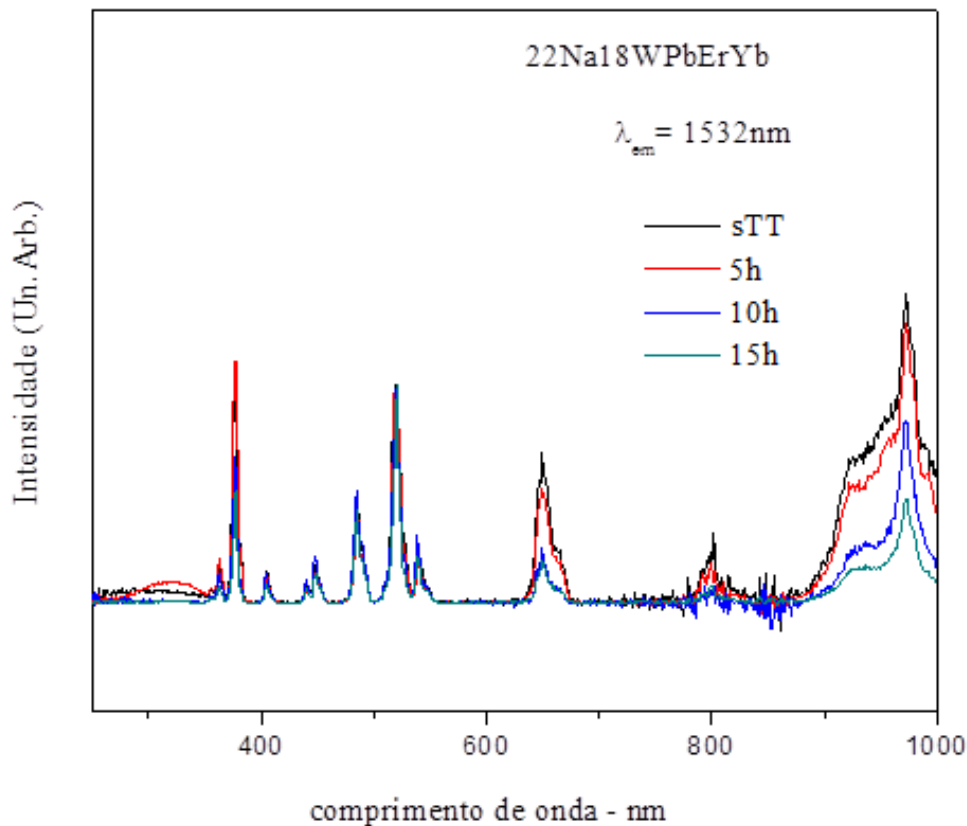
6.2.5.2 Fotoluminescência das amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

6.2.5.2.1 Espectro de excitação

Nesta seção apenas a amostra 22Na18WPb foi codopada com 0,5% em mol de Érbio e 1% em mol de Itérbio. Os espectros de excitação estão apresentados entre 300 e 1000 nm, com a emissão fixa em 1532 nm, variando o tempo de tratamento térmico. A emissão em 1532 nm se refere às transições entre os níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$ dos íons de érbio. Pode-se observar na Figura 53 bandas de absorção das amostras em 376 nm, 408 nm, 451 nm, 486 nm, 520 nm, 545 nm e 652 nm referentes às transições do nível fundamental do Er^{3+} $^4\text{I}_{15/2}$ para os níveis $^4\text{G}_{11/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{7/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ respectivamente. A banda observada em 972 nm pode ser atribuída à transição eletrônica $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} e $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} . No entanto, como a seção de choque do nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} é aproximadamente 10 vezes maior que a seção de choque do nível $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} , essa banda pode ser atribuída principalmente ao íon Yb^{3+} . Esses resultados mostram que a excitação de qualquer nível eletrônico do Er^{3+} pode resultar em emissão em 1,55 μm , porém com intensidades diferentes devido às seções de choque específicas de cada nível assim como processos de relaxação não radiativa e transferência de energia.

Na Figura 53 percebe-se que há uma relação entre a intensidade das bandas relacionada ao tempo de tratamento térmico. Baseado na hipótese anterior da permanência dos íons terras raras na matriz vítrea após o tratamento térmico, esse resultado pode ser entendido pela variação de energia de fônons ao redor do íon luminescente durante o tratamento térmico. De fato, nessa amostra, sugere-se que a energia de fônons da matriz vítrea remanescente será maior que do vidro precursor, uma vez que a separação de fase do PbF_2 resulta em uma fase vítrea remanescente mais pobre em fluoreto e com maior energia de fônons. A transferência de energia entre Er^{3+} e Yb^{3+} é dificultada pela maior energia de fônons da fase vítrea após tratamento térmico, resultando em menor intensidade de emissão em 1532 nm por excitação do Yb^{3+} em 973 nm. Esse modelo implica que ao menos um tipo de íon terra rara (Er^{3+} ou Yb^{3+}) permanece na fase vítrea de maior energia de fônons.

FIGURA 53 –Excitação da amostra 22Na18WPbErYr com emissão fixa em 1532 nm, normalizado em 512 nm, para os diferentes tempos de tratamento térmico.

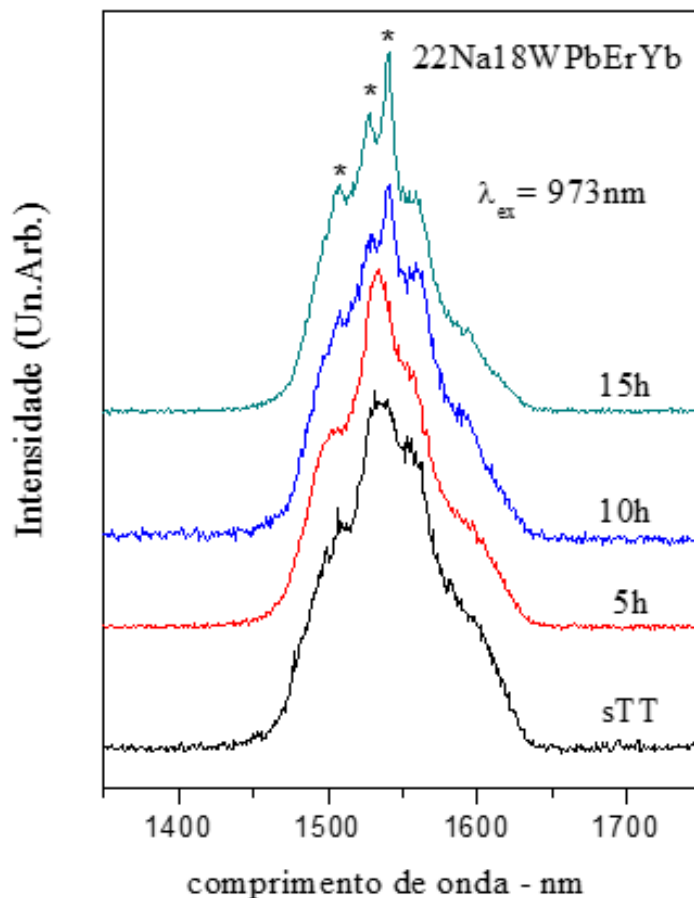


Fonte: Da autora.

6.2.5.2.2 Espectro de emissão

A Figura 54 apresenta o espectro de emissão na região do infravermelho da amostra 22Na18WPbErYb com excitação fixa em 973 nm. A emissão na região de 1532 nm ocorre devido a relaxação radiativa referente a transição do estado excitado $^4I_{13/2}$ para o estado fundamental $^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} , conforme ilustrado na Figura 7 ou por excitação da radiação pelo Ytérbio conforme ilustrado na Figura 8.

FIGURA 54 –Emissão da amostra $22\text{Na}18\text{WPbErYr}$ com excitação fixa em 973nm para os diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Da autora.

A observação da banda de emissão nessa região em função do tratamento térmico permite observar algumas diferenças no perfil de banda. Especificamente, pode-se observar progressivamente a aparição de componentes de bandas individuais estreitas em 1508 nm, 1527 nm e 1540 nm (identificadas com * na Figura 54). Essas bandas são conhecidas como componentes Stark e são devidas à quebra de degenerescência do nível emissor devido ao campo cristalino. Em materiais não-cristalinos, esses componentes Stark não são observados devido à distribuição de sítios e alargamento de bandas. Portanto, os resultados de emissão obtidos sugerem um ambiente progressivamente mais cristalino ao redor do íon Er^{3+} , contrariando a hipótese apresentada pela análise dos espectros de excitação. Finalmente, os tempos de vida do

nível emissor $^4I_{13/2}$ foram obtidos utilizando a mesma metodologia descrita anteriormente e os resultados mostraram valores de 6,38 ms, 6 ms, 6,27 ms e 5,71 ms para as amostras não tratada, tratada durante 5 h, 10 h e 15 h respectivamente. Essa ligeira diminuição de tempos de vida entre a amostra não tratada e tratada durante 15 horas sugere novamente um ambiente com maior energia de fônons ao redor do Er^{3+} devido à matriz vítrea mais pobre em fluoreto de chumbo. Caracterizações adicionais devem ser realizadas para verificar o efeito da cristalização na luminescência do Er^{3+} . Especificamente, medidas similares serão realizadas na amostra 18Na22WPb codopada com Er^{3+}/Yb^{3+} uma vez que essa composição se mostrou promissora para preparação de vitrocerâmicas luminescentes.

7 CONCLUSÕES

Os materiais obtidos permitiram determinar o domínio vítreo do sistema ternário NaPO_3 - WO_3 - PbF_2 , a partir de diferentes proporções $\text{NaPO}_3/\text{WO}_3$ mantendo fixa a quantidade de 60% em moles de PbF_2 .

As temperaturas características foram determinadas, por DSC, sendo maiores em função da maior quantidade de WO_3 .

Foi observado que nesse sistema a concentração molar de WO_3 e a temperatura de transição vítrea das amostras se relacionam linearmente.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X e pode-se observar que estas apresentaram caráter não cristalino nas composições com quantidades de 6% a 26% de NaPO_3 .

Foram realizados tratamentos térmicos em todas as amostras do domínio vítreo com variações de tempo e temperatura. Estes tratamentos térmicos possibilitaram a cristalização das amostras e no estudo de cristalização foi possível identificar que em algumas composições ocorreu a precipitação preferencial do β - PbF_2 com mecanismo de cristalização volumétrico.

Pela análise FTIR das amostras 08Na32W60Pb e 42Na28W30Pb que há presença de uma banda de água maior na amostra com menor quantidade de fluoreto o que indica que o aumento da concentração de fluoreto favorece um ambiente com menor presença de oxigênio e hidroxilas sugerindo uma incorporação do fluoreto de chumbo na rede covalente formadora do vidro.

O estudo estrutural por espectroscopia Raman permitiu determinar um aumento da quantidade ligações W-O-W por substituição do NaPO_3 pelo WO_3 , de acordo com o aumento de temperatura de transição vítrea observada. Além disso, os dados obtidos sugerem uma mudança estrutural nas amostras mais concentradas em WO_3 com conversão dos octaedros WO_6 em tetraedros WO_4 devido à alta quantidade de modificador PbF_2 e baixo teor de formador NaPO_3 . Conforme o esperado a redução na quantidade de tungstênio favorece a transparência das amostras, já que o aumento de WO_6 torna as amostras mais polarizáveis deslocando o *bandgap* para menores energias, O comportamento contrário da amostra mais concentrada em WO_3 confirma a hipótese estrutural de conversão de WO_6 em WO_4 .

Os dados de luminescência do Eu^{3+} em vidros e vitrocerâmicas obtidas por tratamento térmico sugerem a migração do Eu^{3+} para a fase cristalina de β - PbF_2 apenas para as amostras

mais concentradas em óxido de tungstênio com diminuição da intensidade da emissão hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em 612nm e aumento dos tempos de vida. Medidas preliminares de luminescência do Er^{3+} em amostras vítreas codopadas Er^{3+}/Yb^{3+} permitiram determinar uma variação nas propriedades de luminescência do íon com o grau de cristalinidade da amostras.

REFERÊNCIAS

- [1] HYNES, M.J.; JONSON, B. Lead, glass and the environment. **Chemical Society Reviews**. London, v.26, p.133-146, 1997.
- [2] VARSHNEYA, A.K. Varshneya. **Fundamentals of inorganic glasses**. New York: Academic Press, 1993.
- [3] ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Campinas, 2001. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_divulgacao_vidros.pdf>. Acesso em: 22 jun. 2014.
- [4] ARAÚJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Carlos, v. 19, n. 3, 1997.
- [5] AKERMAN, M., **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. 2000.37f. CETEV - Centro técnico de Elaboração do Vidro, São Paulo, p.6, 2000.
- [6] KLEIN, I. S. **Estudo da incorporação de partículas metálicas em vidros fosfato contendo tungstênio**. 1994. 80f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, 2009.
- [7] CIÊNCIAS DOS MATERIAIS – Multimídia. Capítulo 6 – **Sólidos não-cristalinos** . Disponível em: <<http://www.cienciasdosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=11>> Acesso em: 19 out. 2015.
- [8] POIRIER, G. et al, Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses. **Journal of Physical Chemistry. Amer Chemical Soc**, Washington, v. 112, n. 15, p. 4481-4487, 2008.
- [9] POIRIER, G. et al. New Tungstate fluorophosphate glass. **Journal of Non-Crystalline Solid**. Amsterdã, p. 293-298, 2005.
- [10] ARANHA, N. **Vidros niobofosfatos: preparação, caracterização e propriedades**. 1994. 141f. Tese (Doutorado em Química) - UNICAMP, Campinas, 1994.
- [11] VLACK, V. **Princípio de ciência e tecnologia de materiais**. 4. ed. São Paulo: Campus. 1978.
- [12] FLETCHER, L. B. et al. Femtosecond laser writing of waveguides in zinc phosphate glasses [Invited], **Opt. Mater. Express** **1**, p.845-855, 2011.
- [13] BROW, R. K. Review: the structure of simple phosphate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, Amsterdã, v.263-264, p. 1-28, 2000.

- [14] ALVES, O. L. **Modernas aplicações de vidros**. LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química – UNICAMP, CP 6154, Campinas.
- [15] BUENO, L. A. **Estudo estrutural e cristalização em vidros fluorgermanatos**. 1999. 148f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara, 1999.
- [16] BUENO, L. A. **Vidros e vitrocerâmicas em sistemas oxifluoretos**. 2003. 225f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara, 2003.
- [17] MARTINEZ, A.L. **Vidros oxifluoretos e borato de bário para preparação de vitrocerâmicas com propriedades ópticas não lineares**. 2001. 101f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2001.
- [18] CHAVES, D. R. **Vidros oxifluoretos dopados com óxidos de praseodímio e zircônio**. 2007. 83f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, UFMS, Campo Grande, 2007.
- [19] CONNELLY, N.G. et al. **Nomenclature of inorganic chemistry**. Cambridge: Royal Society of Chemistry. p. 51, 2005. Disponível em: <http://www.iupac.org/fileadmin/user_upload/databases/Red_Book_2005.pdf>. Acesso em: 05 mar. 2015.
- [20] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.
- [21] LIU, G. Electronic States and Coupling. In: GUOKUI LIU, B. J. (Ed). **Spectroscopic properties of rare earths**, Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, cap. 1, p. 1-30, 2005.
- [22] MALTA, O. L.; CARLOS, L.D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, p. 889-895, 2003.
- [23] AQUINO, F.T. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de óxido de nióbio para aplicação em fotônica**. 2013. 208f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, USP, Ribeirão Preto, 2013.
- [24] REISFELD, R.; ZIGANSKY, E.; GAFT, M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. **Molecular Physics**, Oxford, v.102, n. 11-12, p. 1319-1330, 2004.
- [25] SILVA, H. R. M. **Complexos luminescentes de európio trivalente imobilizados em vermiculitas modificadas com 1-Metil-Imidazol**. 2012. 154f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

- [26] IVANOVA, T. Y; MAN'SHINA A. A; POVOLOTSKIY, A. V. Cross relaxation processes and structural modifications in Ga-Ge-S: Er³⁺ chalcogenide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdã, v. 351, n.16-17. p. 1403-1409, 2005.
- [27] BRAZ, C. E. **Preparação e caracterização de vidros e vitrocerâmicas fluorofosfatosno sistema ternário NaPO₃-WO₃-PbF₂**. 2013. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Poços de Caldas, 2013.
- [28] SANCHES, R. C. **Estudos não-isotérmicos da cinética de nucleação e cristalização de Vidros 20Li₂O80TeO₂**. 2007. 92f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, UNESP, Ilha Solteira, 2007.
- [29] GIMENEZ, I.F.; MAZALI, I.O; ALVES,O.L. **Transformação de fase em vidros**. LQES - Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química – UNICAMP. Disponível em: <http://www.lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_transformacao_vidro.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2015.
- [30] MACKENZIE, R. C.; Thernal analysis. **Termochim. Acta**. v. 28 n.1, 1979.
- [31] BERNAL, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002
- [32] CASSANJES, F. C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003. 221f. Tese (Doutorado em Química) -UNESP, Araraquara, 2003.
- [33] CALLISTER, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- [34] MANZANI, D. **Vidros óxidos contendo átomos pesados para aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho**. 2011. 227f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, UNESP, Araraquara, 2011.
- [35] American Society for Metals. **ASM Handbook volume 10: Materials Characterization**. 8 ed. United States of America: ASM International, 2008.
- [36] SKOOG, A. D. WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, R. S. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed. São Paulo: Thomson, 2006.
- [37] LIMA, C. L. J. **Vidros fosfatos de metais de transição**. 2014. 110f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia e Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Poços de Caldas, 2014.
- [38] FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. **Química Nova**, São Paulo, v. 20. p. 320,1997.

- [39] SILVA, L. M O. **Vidros oxifluoretos dopados com íons terras raras para aplicações em fotônicas**. 2010. 122f. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.
- [40] LEDEMI, Y. **Verres et vitrocéramiques à base de chalcó-halogénures dopés par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible**. 2008. Tese (Doutorado em Química) – L’Université de Rennes, Rennes, 2008.
- [41] LAURETO, E. et al. **A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores**. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 26, n.1, p.23-38, jan/jun, 2005.
- [42] PUC-RIO. Certificação Digital N° 0321568/CA, p.48. Disponível em: <http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0321568_05_cap_03.pdf> Acesso em: 15 nov. 2015.
- [43] ARAUJO, C.C. et. al. Structural studies of NaPO₃-WO₃ glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy. **Journal of Materials Chemistry**, v.16, n.32, p.3277,2006.
- [44] RAY, C.S.DAY, D.E. Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations. **Thermochimica Acta**. v. 280/281, p.163-174, 1996.
- [45] ZHANG, L.Y.; SUN H.T.; WU, H.T. Effects of PbF₂ on the spectroscopic, lasing and structural properties of Yb³⁺-doped fluorophosphate glass. **Sol. State Commun**. v. 135, p.150–154, 2005.
- [46] LEBULLENGER, R.; NUNES, L.A.O. HERNANDES, A.C. Properties of glasses from fluoride to phosphate composition. **J. Non-Cryst. Solids**, Amsterdã, v. 284, p.55– 60, 2001.
- [47] AITKEN, B.G.; DEJNEKA M.J. **Tungstate, molybdate, vanadate base glasses** US 6376399 B1. U.S. Patent 09/490653, 2000.
- [48] KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, Washington, v. 57, n. 4, p. 217-221, 1956.