



**Universidade Federal de Alagoas**

Instituto de Física

**NUCCIA CARLA ARRUDA DE SOUSA**

**Propriedades Ópticas e Estruturais dos Vidros Boratos Puros e Dopados  
com  $Nd_2O_3$**

**Maceió  
2013**

**NUCCIA CARLA ARRUDA DE SOUSA**

**Propriedades Ópticas e Estruturais dos Vidros Boratos Puros e Dopados  
com  $Nd_2O_3$**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da matéria condensada da Universidade Federal de Alagoas, como requisito necessário para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

Orientador: Prof. Marcos Vinícius Dias Vermelho.

Maceió  
2013

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

**Bibliotecária responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale**

S725p Sousa, Nuccia Carla Arruda de.  
Propriedades ópticas e estruturais dos vidros boratos puros e dopados com  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  / Nuccia Carla Arruda de Sousa. – 2013.  
146 f. : il.

Orientador: Marcos Vinícius Dias Vermelho.  
Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 127-134.  
Apêndices: f. 135-146.

1. Óptica. 2. Matriz vítrea borato. 3. Judd-Ofelt – Parâmetros. 4. Efeito nefelauxético. 5. Espectroscopia vibracional. I. Título.

CDU: 535.33/34

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE  
TESE DE DOUTORADO**

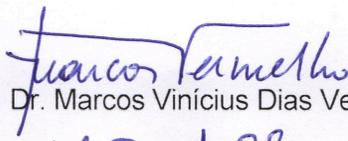
***“Propriedades ópticas e estruturais de vidros boratos  
puro e dopados com Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”***

**por**

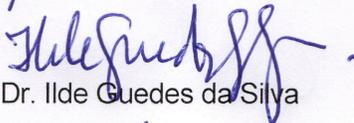
**Nuccia Carla Arruda de Sousa**

A Banca Examinadora composta pelos professores Marcos Vinícius Dias Vermelho (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Ilde Guedes da Silva, do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, Djalmir Nestor Messias, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, Carlos Jacinto da Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, e Pedro Valentim dos Santos, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, consideram a candidata aprovada com restrições.

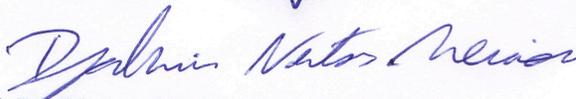
Maceió, 30 de agosto de 2013



Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho



Prof. Dr. Ilde Guedes da Silva



Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias



Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva



Prof. Dr. Pedro Valentim dos Santos

Dedicado à

Meus pais, Lanoblécia Arruda de Sousa, José Bernardo de Sousa. Pai agradeço a você por tudo que hoje sou... se sou uma mulher independente, de caráter e personalidade é porque me fez assim. Você foi e sempre será o melhor pai do mundo. Queria muito ter dito isso olhando nos seus olhos, mas nunca tive coragem, EU TE AMO E MUITO OBRIGADA!!

Aos meus irmãos por toda a admiração que me fez nunca desistir dos meus ideais.

Aos meus amores, lindos sobrinhos que renovam a família e alegria que nos alimenta a vida.

A Carmem por todo o companheirismo, incentivo e apoio em todas as minhas escolhas e decisões.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que nos momentos de dúvidas nunca me deixou.

Ao CNPq, que com o suporte financeiro tornou possível este trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcos Vinicius Dias Vermelho, pela orientação.

A Profa. Dra. Maria Tereza de Araujo, por todo o auxílio durante a execução desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Jacinto por toda a ajuda e auxílio sempre colaborando com novas ideias e sugestões.

Agradeço ao Prof. Dr. Noelio Dantas pela contribuição durante a minha pós-graduação.

Ao Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias pela disponibilidade e boa vontade em compor a banca examinadora

Ao Prof. Dr. Ilde Guedes da Silva pela colaboração.

Aos professores do Instituto de Física que fizeram parte no desenvolvimento da minha vida acadêmica.

Aos meus amigos Andre Moura, Lidiane, Neto, Paulo Borges (Paulito) e Amadeu por estarem sempre presentes.

A todos os colegas do grupo de Fotônica e Fluidos Complexos do IF-UFAL pelo bom convívio diário.

Agradeço a Andréa, que esteve ao meu lado em todas as horas. Não tenho nada que possa recompensar nossa troca de conhecimento, assim... apenas digo obrigada.

A todos o meu respeito e sincero agradecimento.

“Vem por aqui” - dizem-me alguns com os olhos doces,  
estendendo-me os braços, e seguros de que seria bom  
que eu os ouvisse

Quando me dizem: “vem por aqui!”

Eu olho-os com olhos lassos, (Há, nos olhos meus, iro-  
nias e cansaços) e cruzo os braços, e nunca vou por ali...

A minha glória é esta: Criar desumanidades! Não acom-  
panhar ninguém.

... só vou por onde me levam meus próprios passos...

Se ao que busco saber nenhum de vós responde, por que  
me repetis: “vem por aqui!”?

Prefiro escorregar nos becos lamacentos, redemoinhar  
aos ventos, como farrapos, arrastar os pés sangrentos,  
A ir por aí...

Se vim ao mundo, foi só para desflorar florestas virgens,  
e desenhar meus próprios pés na areia inexplorada!

O mais que faço não vale nada.

Como, pois, sereis vós, que me dareis impulsos, ferra-  
mentas e coragem para eu derrubar os meus obstácu-  
los?...

Corre, nas vossas veias, sangue velho dos avós,

E vós amais o que é fácil! Eu amo o Longe e a Miragem,  
Amo os abismos, as torrentes, os desertos...

Ide! Tendes estradas, tendes jardins, tendes canteiros,  
tendes pátria, tendes tetos,

E tendes regras, e tratados, e filósofos, e sábios...

Eu tenho a minha Loucura! Levanto-a, como um facho,  
a arder na noite escura...

Nasci do amor que há entre Deus e o Diabo.

Ah, que ninguém me dê piedosas intenções, ninguém  
me peça definições!

Ninguém me diga: “vem por aqui”! A minha vida é um  
vendaval que se soltou, É uma onda que se alevantou,  
É um átomo a mais que se animou...

Não sei por onde vou, não sei para onde vou

Mas, sei que não vou por aí!

**Cântico Negro: Maria Bethânia.**

## RESUMO

Investigamos sob o ponto de vista óptico e vibracional a matriz vítrea  $60B_2O_3 - (20 - x)Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 : xTiO_2$ , com  $x = 0, 1, 2, 3, 4$ , e  $5 \text{ mol}\%$ , a fim de compreender as mudanças causadas com a substituição de óxido de sódio ( $Na_2O$ ) por óxido de titânio ( $TiO_2$ ). Realizamos medidas de difração de Raio-X, as quais revelaram estruturas amorfas homogêneas em toda a faixa de composição. Os espectros de absorção mostraram que a energia da largura da banda óptica ( $\Delta E_{opt}$ ) e a Energia de Urbach ( $U_E$ ) diminuíram à medida que aumentamos a concentração do óxido de titânio ( $TiO_2$ ). Ao utilizarmos a Espectroscopia Vibracional Raman e Infravermelho por Transformada de Fourier, observamos alterações nos espectros, as quais, indicaram uma relação com o efeito de conversão de  $BO_4$  para  $BO_3$  e o aparecimento de grupos  $BO_4$  livres, indicando que os íons de titânio atuaram como um modificador da rede vítrea. Posteriormente, investigamos as modificações nas propriedades estruturais causadas com a substituição de óxido de sódio ( $Na_2O$ ) por óxido de titânio ( $TiO_2$ ), utilizando como ponto de vista as propriedades espectroscópicas do íon dopante  $Nd^{3+}$  da seguinte matriz vítrea borato  $60B_2O_3 - (20 - x)Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 : xTiO_2 : yNd_2O_3$ , com  $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \text{ mol}\%$  e  $y = 1, 2, 3, 4, 5 \text{ peso}\%$ . A tendência da temperatura de transição vítrea, dos parâmetros Judd-Ofelt,  $\Omega_{(2,4,6)}$  e da razão nefelauxética em função do aumento da concentração dos óxidos de titânio ( $TiO_2$ ) e dos óxidos de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) foram interpretados quantitativamente e qualitativamente em termos das ligações da rede e do número de coordenação. As medições da temperatura de transição vítrea para toda a série do sistema vítreo dopada com íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) em diferentes concentrações de óxidos de titânio ( $TiO_2$ ) sugeriram mudanças na rigidez da matriz, devido à mudança de coordenação do óxido de boro, resultante do efeito da conversão do  $BO_4$  para o  $BO_3$ . A variação dos parâmetros de Judd-Ofelt indicaram que o raio médio do íon terra rara-ligante diminuiu criando uma redistribuição da densidade eletrônica quando a concentração do íon de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) aumenta.

**Palavras-chave:** Óptica. Matriz vítrea borato. Judd-Ofelt-Parâmetros. Efeito nefelauxético. Espectroscopia vibracional.

## ABSTRACT

We investigated from the point of view of optical and vibrational the matrix  $60B_2O_3 - (20 - x)Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 : xTiO_2$ , with  $x = 0, 1, 2, 3, 4, \text{ e } 5$  mol% glasses, in order to understand the changes brought with the substitution of sodium oxide  $Na_2O$  titanium oxide per  $TiO_2$ . We performed measurements of X-ray diffraction, which revealed homogeneous amorphous structures throughout the composition range. The absorption spectra showed that the energy of the optical band gap ( $\Delta E_{opt}$ ) and Urbach energy ( $U_E$ ) decreased with increased concentration of oxide  $TiO_2$ . By using Vibrational Raman Spectroscopy and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, we have observed changes in the spectra, which indicated a relationship with the effect conversion  $BO_4$  to  $BO_3$  groups and the appearance of "loose"  $BO_4$ , indicating that ions titanium acted as a modifier of the vitreous network. Subsequently, we investigated the effect of substitution of  $Na_2O$  per  $TiO_2$  on the point of view of structural features and spectroscopic oxide dopant  $Nd_2O_3$  the following borate glass matrix  $60B_2O_3 - (20 - x)Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 : xTiO_2 : yNd_2O_3$ . Were measured from X-ray patterns, temperatures glass (Tg), vibrational spectroscopy and Raman and Infrared measurements of optical absorption and emission spectra. The tendency of the glass transition temperature (Tg), Judd-Ofelt parameters,  $\Omega_{(2,4,6)}$  and the ratio for Nephelauxetic with increasing concentration  $TiO_2$  and  $Nd_2O_3$  were interpreted quantitatively and qualitatively in terms of connections and coordination number. Measurements of glass transition temperature (Tg) for the entire series of glass system doped with neodymium ions ( $Nd^{3+}$ ) for different concentrations of titanium (Ti) suggested changes in the rigidity of the matrix due to the change coordinating boron oxide resulting from the effect of converting  $BO_4$  to  $BO_3$ . The variation of the Judd-Ofelt parameters  $\Omega_2$  and  $\Omega_4$  indicated that the average radius of the rare earth-ligand decreased creating a distribution of electron density when the ion concentration of neodymium ( $Nd^{3+}$ ) increases.

**Keywords:** Optical. Borate Glass Matrix. Judd-Ofelt-Parameters. Nephelauxetic Effect. Vibrational Spectroscopy.

## LISTA DE FIGURAS

2.1	Representações bidimensionais de uma estrutura amorfa e cristalina. As esferas na cor cinza representam átomos de Al, e as esferas em azul, átomos de Oxigênio. a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição $Al_2O_3$ ; b) Rede vítrea do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade. . . . .	18
2.2	Figura A representa o padrão de difração de Raio-X para a estrutura cristalina com seu espectro. Figura B representa o padrão de difração de Raio-X para uma estrutura amorfa com seu espectro. . . . .	19
2.3	Dependência do Volume molar ( $V_m$ ) em função da temperatura para diferentes taxas de resfriamento $EE'$ , $FF'$ e $GG'$ , onde $EE' > FF' > GG'$	21
2.4	Dependência da taxa de nucleação $I$ e cristalização $U$ , em um super-resfriamento. . . . .	23
2.5	Funções relativas aos óxidos na matriz vítrea. . . . .	26
2.6	Papel dos óxidos modificadores na estrutura vítrea. . . . .	26
2.7	Representação dos vidros de silicato com múltiplos componentes. . . . .	27
2.8	Diagrama da estrutura plana do grupo $BO_3$ em vidros boratos. . . . .	28
2.9	Agrupamento estrutural de vários grupos boratos na forma de: a) boroxol, b) pentaborato, c) triborato e d) diborato. Proposto por Krogh-Moe e Bray . . . . .	28
2.10	Formação de oxigênios não ligados a partir da adição de óxido alcalino $M_2O$ . . . . .	29
2.11	Conversão do boro a partir do estado de coordenação $BO_3$ para um estado de coordenação $BO_4$ , como um resultado da adição de um óxido alcalino $M_2O$ . . . . .	30
2.12	Hipotético diagrama da estrutura de um conjunto de dois anéis boroxol acoplados. . . . .	30
2.13	Diagrama dos locais das possíveis quebras de vínculos em dois grupos estruturais de matrizes borato. . . . .	31
2.14	Diagrama do possível posicionamento dos alcalinos em matrizes vítreas de sódio borato no fortalecimento de sua estrutura. . . . .	31
2.15	Coeficiente de Expansão Térmica das matrizes vítreas borato em função da concentração de $Na_2O$ de acordo os dados de diferentes investigadores. . . . .	32
2.16	Proporção dos átomos de boro na coordenação tetraédrica $N_4$ , em matrizes vítreas de borato alcalino. . . . .	32
3.1	Transmissão de um feixe de luz em um material opticamente ativo. . . . .	35
3.2	Representação da banda de valência, banda de condução, estados estendidos e estados localizados numa estrutura amorfa . . . . .	37
3.3	(a) Modelo de bandas parabólicas de uma transição direta e (b) Modelo de bandas parabólicas de uma transição indireta. . . . .	38
3.4	Coeficiente de absorção em função da energia. . . . .	39
3.5	Diagrama de Carnall dos níveis de energia dos íons lantanídeos trivalente. . . . .	41
3.6	Configuração eletrônica dos íons terras raras. . . . .	42
3.7	Distribuição radial de carga $P^2(r)$ em função do raio $r$ , para os orbitais 4f, 5s, 5p, 6s do Gadolínio (Gd) . . . . .	43
3.8	Estrutura atômica do íon terra rara. . . . .	43

3.9	Diagrama dos níveis de energia dos íons terras raras em hospedeiros, ilustrando a hierarquia do desdobramento dos níveis resultantes de várias representações. . . . .	45
3.10	Função de onda atômica e molecular. . . . .	56
3.11	Os mecanismos de absorção no infravermelho e espalhamento Raman. . . . .	59
3.12	Mecanismo de espalhamento de um fóton de energia $\hbar\omega_E$ . . . . .	61
4.1	Espalhamento raios-X por uma família de planos de um cristal. . . . .	65
4.2	Figura A representa o padrão de difração de Raio-X das matrizes vítreas, $60B_2O_3(20-x) - Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 - xTiO_2$ com x variando de x= 0 a 5 mol%. Figura B representa a matriz depois de ter sofrido tratamento térmico (curva em azul) e a matriz sem ter sofrido tratamento térmico (curva em verde). . . . .	66
4.3	Medidas de densidade das matrizes vítreas $BNPAxT$ com x variando de x= 0 a 5 mol%. . . . .	68
4.4	Medidas dos índices de refração das matrizes vítreas $BNPAxT$ com x variando de x= 0 a 5 mol%. . . . .	70
4.5	A figura ilustra as medidas de Análise Térmica Diferencial das matrizes $BNPAxT$ com x variando de x=0 a 5 mol%. A figura inserida mostra as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) em função da concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ). . . . .	72
4.6	Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para obtenção das medidas de absorção óptica. . . . .	75
4.7	Medidas de absorção óptica das matrizes vítreas $BNPAxT$ com x variando de x= 0 a 5 mol%. . . . .	75
4.8	Figura relacionada a $(\alpha h\nu)^{1/n}$ em função de $h\nu$ e valores de $\Delta E_{opt}$ para a matriz vítrea $BNPA0T$ . . . . .	76
4.9	Energia de band gap $\Delta E_{opt}$ em função da concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) para as matrizes vítreas $BNPAxT$ . . . . .	77
4.10	Dependência da energia de Urbach ( $E_U$ ) com a concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), nas amostras vítreas $BNPAxT$ com x variando de x= 0 a 5 mol%. A linha sólida é usada como guia para os olhos. . . . .	79
4.11	Espectro Raman das amostras vítreas $BNPAxT$ com x variando de x= 0 a 5 mol%. . . . .	82
4.12	Diferentes grupos estruturais encontrados em matrizes vítreas borato. . . . .	83
4.13	Modos de vibração no Infravermelho . . . . .	85
4.14	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras vítreas $BNPAxT$ com x variando de x= 0 a 5 mol%. A figura inserida representa a relação entre as áreas $A_r = A_4/A_3$ . . . . .	86
5.1	Medidas de índice de refração das matrizes vítreas $BNPAxT:yNd$ em função da concentração do óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%. . . . .	91
5.2	Medidas de índice de refração das matrizes vítreas $BNPAxT:yNd$ em função da concentração do óxido de titânio ( $TiO_2$ ) com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%. . . . .	92
5.3	Medidas de densidade das matrizes vítreas $BNPAxT:yNd$ em função da concentração do óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ), com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%. . . . .	93

5.4	Medidas do raio iônico em função da concentração dos íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) das amostras vítreas BNPAxT:yNd, com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%. A figura inserida representa as concentrações em íons/cm <sup>3</sup> em função da concentração $Nd_2O_3$ (peso%).	94
5.5	Medidas da Refratividade Molar das amostras vítreas BNPAxT:yNd, com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%. . . .	95
5.6	Espectro da Análise Térmica Diferencial das amostras vítreas BNPAxT:yNd com x=0 e 5 mol% e y=0 peso%. A figura inserida representa a variação da temperatura de transição vítrea (Tg) com o aumento dos íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) para as amostras de BNPAxT:yNd com x=0 e 5 mol% e y=0 peso%. . . . .	97
5.7	Espectro de absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das matrizes vítreas BNPAxT:yNd, com x=0 e 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%. As figuras inseridas em 5.7A e B mostram a relação da variação da intensidade integrada, $A_r = A_4/A_3$ em função da concentração dos íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ). . . . .	99
5.8	Figura A representa o espectro Raman das matrizes vítreas BNPA0TyNd com x=0 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%. Figura B representa o espectro Raman das matrizes vítreas BNPA5TyNd com x=5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%. . . . .	100
5.9	Representação das bandas de absorção das matrizes vítreas BNPAxT:yNd com x=0 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) e y variando de y=1 a 5 peso% de óxido de neodímio. . . . .	101
5.10	Representação das bandas e absorção das amostras de BNPAxT:yNd com x=5 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) e y variando de y=1 a 5 peso% de óxido de neodímio. . . . .	102
5.11	Parâmetro fenomenológico $\Omega_2$ das matrizes vítreas BNPAxT:yNd em função da concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%. . . . .	104
5.12	Parâmetro fenomenológico $\Omega_2$ das matrizes vítreas BNPAxT:yNd em função da concentração de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ), com x=0 e 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%. . . . .	105
5.13	Parâmetro fenomenológico $\Omega_6$ das matrizes vítreas BNPAxT:yNd em função da concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%. . . . .	107
5.14	Parâmetro fenomenológico $\Omega_{(6)}$ das matrizes vítreas BNPAxT:yNd em função da concentração de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ), com x=0 e 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%. . . . .	108
5.15	Representação do parâmetro $\Omega_4$ das matrizes vítreas BNPAxT:yNd em função da concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%. A figura inserida representa a relação entre os parâmetros $\Omega_4/\Omega_6$ . . . . .	109
5.16	Diagrama simplificado de níveis de energia dos íons de $Nd^{3+}$ . . . . .	110
5.17	Variação do parâmetro de covalência ( $\delta\%$ ) das matrizes vítreas BNPAxT:yNd em função da concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) para diferentes concentrações de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ), com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%. . . . .	113

5.18	Diagrama parcial de níveis de energia do íon $Nd^{3+}$ , indicando as transições correspondentes a excitação em $0,8 \mu m$ , as emissões a partir do ${}^4F_{3/2}$ (setas contínuas), e as absorções de estado excitado a partir deste nível (setas tracejadas). . . . .	114
5.19	Aparato experimental utilizado para as medidas de luminescência. . . . .	116
5.20	Espectro de luminescência das matrizes vítreas $BNPaxT:yNd$ em função do comprimento de onda, com $x=0, 1$ e $5 \text{ mol\%}$ e $y=1$ e $5 \text{ peso\%}$ . . . . .	116
5.21	Espectro de luminescência das matrizes vítreas $BNPaxT:yNd$ em função do comprimento de onda, com $x=0, 1$ e $5 \text{ mol\%}$ e $y=1$ e $5 \text{ peso\%}$ . . . . .	117
5.22	Dependência do tempo de vida da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ dos íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) das matrizes vítreas $BNPaxT:yNd$ em função do comprimento de onda, com $x$ variando de $x=0$ a $5 \text{ mol\%}$ e $y$ variando de $y=1$ a $5 \text{ peso\%}$ . . . . .	119
5.23	Dependência do tempo de vida experimental ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ dos íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) das matrizes vítreas $BNPaxT:yNd$ em função da concentração de $TiO_2$ , com $x$ variando de $x=0$ a $5 \text{ mol\%}$ e $y$ variando de $y=1$ a $5 \text{ peso\%}$ . . . . .	119
5.24	Dependência do tempo de vida da transição radiativa ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ dos íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) das matrizes vítreas $BNPaxT:yNd$ em função do comprimento de onda, com $x$ variando de $x=0$ a $5 \text{ mol\%}$ e $y$ variando de $y=1$ a $5 \text{ peso\%}$ . . . . .	120

## LISTA DE TABELAS

2.1	<b>Óxidos formadores, modificadores e intermediários de estruturas vítreas.</b>	25
3.1	<b>Algumas linhas representativas de laser para Espectroscopia Raman. . .</b>	60
4.1	<b>Composição nominal do sistema vítreo <math>60B_2O_3 - (20 - x)Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 - xTiO_2</math> e valores da densidade com x variando de x= 0 a 5 mol% e seus respectivos códigos. . . . .</b>	64
4.2	<b>Valores dos índices de refração linear e densidade das matrizes vítreas BNPaxT com x variando de x= 0 a 5 mol% e seus respectivos códigos.</b>	71
4.3	<b>Valores de band gap óptico (<math>\Delta E_{opt}</math>) e energia de Urbach (<math>E_U</math>) para as matrizes vítreas BNPaxT com x variando de x= 0 a 5 mol% e seus respectivos códigos. . . . .</b>	78
4.4	<b>Representação das regiões das bandas de absorção e suas atribuições vibracionais da espectroscopia Raman relacionadas com a figura. . . . .</b>	81
5.1	<b>Composição nominal do sistema vítreo <math>60B_2O_3 - (20 - x)Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 - xTiO_2 : yNd_2O_3, (BNPaxT : yNd)</math>, com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%. . . . .</b>	90
5.2	<b>Composição nominal do sistema vítreo <math>60B_2O_3 - (20 - x)Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 - xTiO_2</math>, com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso% e seus respectivos códigos. . . . .</b>	94
5.3	<b>Valor da eletronegatividade dos óxidos de: PbO, <math>B_2O_3</math>, <math>Al_2O_3</math>, <math>TiO_2</math>, <math>Nd_2O_3</math>, <math>Na_2O</math>. . . . .</b>	105
5.4	<b>Valor da eletronegatividade dos óxidos de: PbO, <math>B_2O_3</math>, <math>Al_2O_3</math>, <math>TiO_2</math>, <math>Nd_2O_3</math>, <math>Na_2O</math>. . . . .</b>	106
5.5	<b>Probabilidade de transição radiativa (A), Probabilidade de transição radiativa total (<math>A_T</math>), Tempo de vida radiativo (<math>\tau_R</math>) e a razão de ramificação (<math>\beta_R</math>) do estado excitado <math>4^F_{3/2}</math> do íon de <math>Nd^{3+}</math> nas matrizes BNPaxT:1Nd. . . . .</b>	111
5.6	<b>Probabilidade de transição radiativa (A), Probabilidade de transição radiativa total (<math>A_T</math>), Tempo de vida radiativo (<math>\tau_R</math>) e a razão de ramificação (<math>\beta_R</math>) do estado excitado <math>4^F_{3/2}</math> do íon de <math>Nd^{3+}</math> nas matrizes BNPaxT:5Nd. . . . .</b>	111
5.7	<b>Energia de Fônons de algumas matrizes. . . . .</b>	115

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	15
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	18
<b>2.1</b>	<b>Estados Amorfos e Vítreos</b>	18
<b>2.2</b>	<b>Formação da Estrutura Vítreo</b>	20
2.2.1	Teoria Cinética da Formação Vítreo	21
2.2.2	Teoria Estrutural da Formação Vítreo	24
<b>2.3</b>	<b>Modelo Estrutural dos Vidros Boratos e Anomalia do Boro</b>	27
<b>3</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA</b>	33
<b>3.1</b>	<b>Absorção Óptica</b>	33
3.1.1	Propriedades Ópticas	36
3.1.2	Energia da Banda Proibida (Band Gap) e Energia de Urbach	38
<b>3.2</b>	<b>Íons Terras Raras</b>	40
<b>3.3</b>	<b>Introdução a Teoria de Judd-Ofelt</b>	48
<b>3.4</b>	<b>Transferência de Energia entre Íons Terras Raras</b>	54
<b>3.5</b>	<b>Efeito Nefelauxético</b>	55
<b>3.6</b>	<b>Espectroscopia Vibracional</b>	58
3.6.1	Origem do Espectro Raman e Infravermelho	59
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS</b>	63
<b>4.1</b>	<b>Síntese das Matrizes Vítreas Boratos</b>	64
<b>4.2</b>	<b>Medidas de Difração de Raio-X</b>	65
<b>4.3</b>	<b>Medidas de Densidade</b>	67
<b>4.4</b>	<b>Índice de Refração Linear</b>	69
<b>4.5</b>	<b>Temperatura de Transição Vítreo – Tg</b>	71
<b>4.6</b>	<b>Energia de Gap Óptico entre as Bandas de Valência e de Condução</b>	73
<b>4.7</b>	<b>Energia de Urbach - Energia da Cauda das Bandas</b>	78
<b>4.8</b>	<b>Espectroscopia Vibracional</b>	80
4.8.1	Espectroscopia Raman	80
4.8.2	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier-FTIR	84
<b>5</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS VIDROS BORATOS DOPADOS COM NEODÍMIO</b>	89
<b>5.1</b>	<b>Vidros Boratos Dopados com Óxido de Neodímio</b>	90
<b>5.2</b>	<b>Medidas de Difração de Raio-X</b>	90

<b>5.3</b>	<b>Índice de Refração Linear</b>	91
<b>5.4</b>	<b>Medidas de Densidade</b>	92
<b>5.5</b>	<b>Temperatura de Transição Vítreas – T<sub>g</sub></b>	96
<b>5.6</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR</b>	97
<b>5.7</b>	<b>Espectroscopia Raman</b>	99
<b>5.8</b>	<b>Espectroscopia de Absorção Óptica</b>	101
5.8.1	Parâmetros Fenomenológicos de Judd-Ofelt, $\Omega_{(2,4,6)}$	103
5.8.2	Efeito Nefelauxético	112
<b>5.9</b>	<b>Medidas de Luminescência</b>	114
<b>5.10</b>	<b>Medidas de Tempo de Vida Teórico e Experimental</b>	117
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	122
	<b>REFERÊNCIAS</b>	127

## 1 INTRODUÇÃO

Uma das grandes motivações na área da óptica é a substituição dos elétrons por fótons na condução da informação, esta substituição representa um avanço extraordinário na velocidade de transmissão de dados através de circuitos ópticos. A possibilidade de utilização da luz para transmissão, amplificação, modulação, manipulação e armazenamento de informações é estudada pela fotônica e para atingir tal objetivo é imprescindível o desenvolvimento de dispositivos ópticos que possibilitem essas atividades. Para tanto, é necessário conhecermos determinados materiais, como por exemplo, matrizes vítreas. Em geral, as pesquisas são voltadas à obtenção de materiais ópticos com propriedades cujas aplicações visam, por exemplo, o processo de modulação da luz (chaveamento totalmente óptico) que constituem a base para pesquisas nesta área.

Materiais amorfos possuem excelentes características ópticas, as quais são essenciais para o desenvolvimento de dispositivos, tais como, guias de onda, fibras ópticas, entre outros. O fundamento necessário para o entendimento das estruturas vítreas utilizadas como dispositivos ópticos passivos, guiamento da luz sem a necessidade de modificá-la, são basicamente estudados pela óptica linear. O desenvolvimento de dispositivos ópticos ativos, onde a luz atua modificando algumas propriedades do meio, está relacionado a óptica não linear. Neste contexto, a busca por propriedades ópticas interessantes, tanto do ponto de vista da óptica linear quanto da óptica não linear são necessárias.

O presente trabalho tem como objetivo fazer a caracterização de uma classe específica de vidros, conhecidos como vidros óxidos boratos, que são aqueles em que o principal formador da rede vítrea é o óxido de boro  $B_2O_3$ , geralmente com a maior porcentagem em mol% em relação aos outros óxidos. Os vidros boratos apresentam-se como um dos mais promissores vidros óxidos para aplicações em dispositivos ópticos, devido suas características espectroscópicas e estruturais. Esses vidros apresentam altos valores de índice de refração linear e acentuadas não linearidades ópticas quando comparados com outros materiais vítreos.

Os vidros a base de  $B_2O_3$  apresentam propriedades interessantes como baixos ponto de fusão, quando comparados com vidros silicatos, transmitância no infravermelho, transparência em uma grande faixa espectral e uma durabilidade química relativamente alta. Assim, dentro deste contexto, procuramos estabelecer as relações entre as mudanças na composição e as suas mudanças estruturais com o objetivo de atingir determinadas propriedades desejadas. Para tanto, escolhemos o sistema vítreo  $60B_2O_3 - (20 - x)Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 : xTiO_2$ , com  $x = 0, 1, 2, 3, 4$ , e 5 mol% e caracterizamos seis composições vítreas em que a quantidade em mol% de óxido de boro foi fixada em 60%. Com isso, procuramos estabelecer as modificações, tanto do ponto de vista estrutural quanto óptico, causadas ao sistema vítreo pelas diferentes incorporações de óxido de sódio substituindo óxido de titânio.

Após a caracterização das matrizes vítreas boratos BNPAxT, estudamos uma nova classe desses vidros, utilizando como dopante, íons terras raras de neodímio, em quantidades de  $y=1, 2, 3, 4$ , e 5 peso%. A caracterização dessas matrizes vítreas foi feita do ponto de vista da aceitação da quantidade considerável de íons terras raras, sem que comprometesse as

propriedades espectroscópicas, sendo de grande importância na obtenção de fibras ópticas dopadas e lasers de estado sólido.

Para darmos embasamento as nossas discussões referentes as matrizes vítreas, além do primeiro capítulo referente a introdução, dividimos este trabalho nos seguintes tópicos:

No segundo capítulo referente à fundamentação teórica, descrevemos os estados amorfos e vítreos através da teoria cinética da formação do vidro e da abordagem estrutural das matrizes vítreas, discutimos também sobre um modelo estrutural dos vidros boratos e sobre a anomalia do boro em estruturas alcalinas. Do ponto de vista espectroscópico desenvolvemos um estudo da absorção óptica e suas propriedades ópticas na região do visível ao ultravioleta (400-1000 nm), através do estudo das propriedades ópticas investigamos a energia da banda proibida (band gap) e a energia de Urbach. No estudo das matrizes vítreas como hospedeiras de íons terras raras, descrevemos as propriedades espectroscópicas. Com o objetivo de estudarmos as mudanças das características espectroscópicas dos íons terras raras, fizemos uma descrição da teoria de Judd-Ofelt e seus parâmetros fenomenológicos,  $\Omega_{(\lambda=2,4,6)}$ . Por fim, estudamos o efeito nefelauxético com o objetivo de estabelecer o caráter covalente e/ou iônico da ligação entre os íons terras raras e o ligante com o objetivo de observarmos as possíveis modificações estruturais.

No terceiro capítulo referente à caracterização óptica, foi realizada uma introdução a respeito dos métodos experimentais utilizados para a caracterização das matrizes vítreas. Foi discutido a absorção óptica através de um formalismo teórico necessário para introduzir o conceito de banda de energia proibida (band gap), assim como no estudo da energia da cauda da banda de Urbach. O objetivo foi quantificarmos a desordem estrutural causada pela substituição do óxido de sódio pelo óxido de titânio. Através das bandas absorção dos íons terras raras nas matrizes dopadas, desenvolvermos o estudo da teoria de Judd-Ofelt assim como do efeito nefelauxético.

No quarto capítulo referente aos materiais e resultados experimentais, relativos as matrizes puras, desenvolvemos a caracterização óptica e estrutural do ponto de vista das modificações ocorridas com a substituição do óxido de sódio por óxido de titânio. Através de observações relacionadas com as medidas de densidade, índice de refração, temperatura de transição vítrea, verificarmos possíveis mudanças estruturais. No que se refere as investigações das bandas de energia na região do ultravioleta, observamos uma correlação com as mudanças estruturais. A quantificação das mudanças estruturais foi observada com a utilização da espectroscopia vibracional, Ramam e Espectroscopia por Transformada de Fourier. As técnicas vibracionais utilizadas permitiram detectarmos mudanças no número de coordenação do boro de  $BO_4$  para  $BO_3$ .

No quinto capítulo referente aos materiais e resultados experimentais, relativos as matrizes dopadas com óxido de neodímio, utilizamos as características espectroscópicas desses íons terras raras para identificarmos acentuadas mudanças estruturais provenientes das perturbações do campo ligante com a camada 4f desses íons. As medidas da temperatura de transição vítrea mostraram mudanças que podem estar relacionadas com o número de coordenação da

matriz vítrea. Utilizamos para tanto, a teoria de Judd-Ofelt e o efeito nefelauxético para darmos embasamento aos resultados encontrados referentes ao número de coordenação. Ainda neste capítulo utilizamos a espectroscopia vibracional a qual nos permitiu corroborar com os resultados encontrados.

Nas Conclusões e trabalhos futuros descreveremos os pontos importantes encontrados no decorrer desta tese, como também, demonstraremos as possibilidades de alguns trabalhos complementares e futuros.

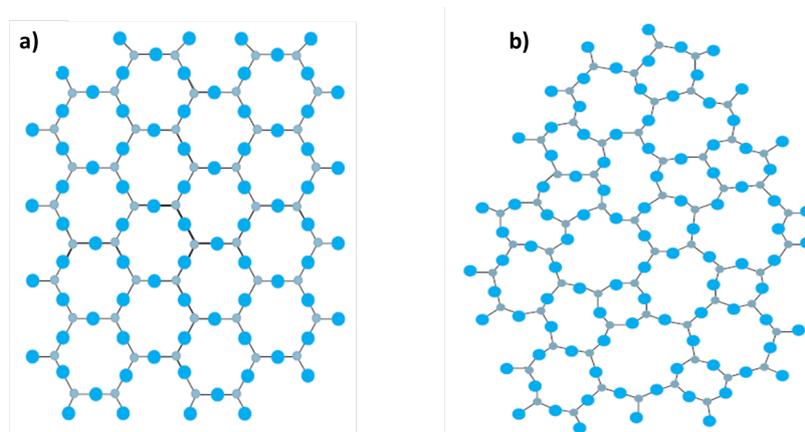
## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Estados Amorfos e Vítreos

As estruturas vítreas são amplamente utilizadas em várias áreas, dentre as quais podemos destacar a medicina, a qual utiliza esses materiais vítreos em forma de fibras ópticas contendo íons com características específicas para o controle de fármacos e alimentos em análises químicas e clínicas [1]. Na área das telecomunicações o desenvolvimento de novos vidros é aplicado principalmente na transmissão de informações com o processamento de sinais ópticos. Outras aplicações diretas desses materiais vítreos podem ser observadas nos guias de onda utilizados nas telecomunicações e o desenvolvimento de lasers de estado sólido (vidros dopados com íons terras raras) [2, 3].

Apesar da grande importância tecnológica associada aos materiais vítreos observamos que ainda não há consenso em relação a sua definição e caracterização da sua estrutura interna [4]. Mas, de acordo por Mackenzie e Secrist, vidro é um sólido não cristalino, ou seja, um sólido em que a simetria de longo alcance no arranjo atômico não existe em distâncias superiores a  $10\text{Å}$ . Eles incluem ainda nesta definição os materiais sólidos, quer orgânicos ou inorgânicos [5]. Existem também definições que afirmam que o vidro é um produto da fusão de inorgânicos que se resfriou a uma condição rígida sem cristalização. Esta definição exclui as substâncias orgânicas que podem ser resfriadas para uma condição rígida sem cristalização, e exclui também vidros preparados por outros métodos que não a fusão e resfriamento, tais como, deposição de vapor e de técnicas de sol-gel [6]. A figura 2.1 mostra as diferenças no arranjo estrutural cristalino e amorfo, respectivamente.

**Figura 2.1 – Representações bidimensionais de uma estrutura amorfa e cristalina. As esferas na cor cinza representam átomos de Al, e as esferas em azul, átomos de Oxigênio. a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição  $Al_2O_3$ ; b) Rede vítrea do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.**

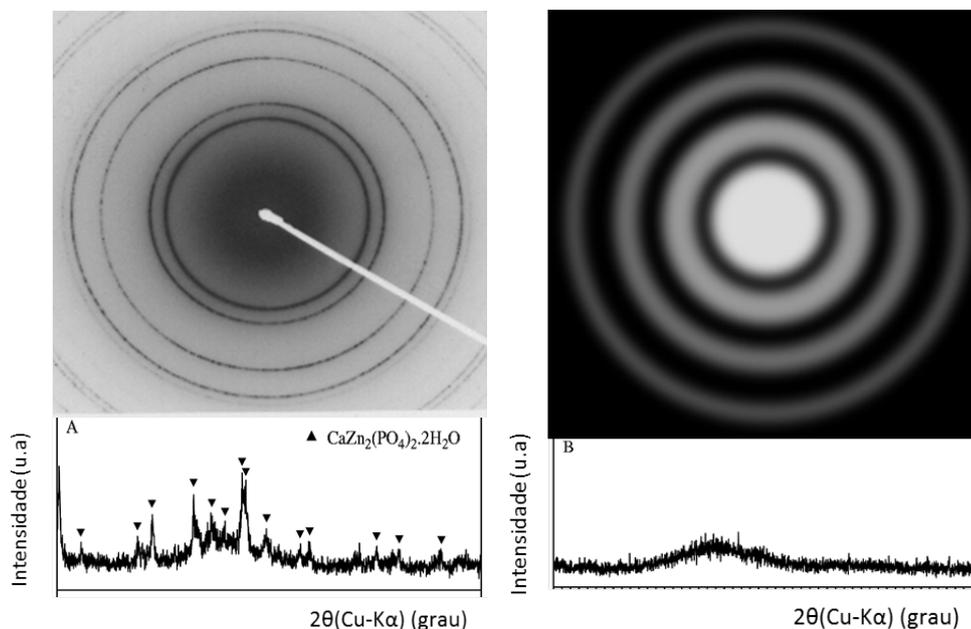


Fonte: Alves, 2001.

As propriedades típicas manifestadas pelas estruturas cristalina e amorfa e seus respectivos espectros são fornecidas pelo padrão de difração de Raio-X, representados nas figuras

2.2A e 2.2B. Não é parte do escopo deste trabalho discutir a técnica de difração de Raio-X, mas mostrar as representações espectrais para os dois tipos diferentes de estruturas. A figura 2.2A mostra a incidência de Raios-X sobre uma estrutura cristalina.

**Figura 2.2 – Figura A representa o padrão de difração de Raio-X para a estrutura cristalina com seu espectro. Figura B representa o padrão de difração de Raio-X para uma estrutura amorfa com seu espectro.**



Fonte: Fanderlik, 1983.

Conforme pode ser observado na figura 2.2A, parte superior, o padrão de espalhamento revela linhas bem definidas para os padrões de interferência construtivas da técnica de Raio-X, isto se deve ao alto grau de organização estrutural da rede cristalina. Esta mesma informação é geralmente apresentada na forma de espectros de espalhamento em função da variação angular conforme figura 2.2A. Para as estruturas amorfas, como vidros, o espalhamento de Raio-X apresenta largas bandas de interferência, devido sua desordem estrutural. Conforme representado na figura 2.2B. A representação espectral, por sua vez, mostra uma larga banda de espalhamento.

Neste trabalho estamos concentrados em investigar as propriedades ópticas de matrizes vítreas puras e dopadas por íons terras raras. Por isso, na próxima seção iremos tratar de teorias relacionadas à formação das estruturas vítreas e cristalinas as quais são geralmente estudadas utilizando a teoria estrutural e a cinética que foram desenvolvidas na tentativa de responder porque alguns materiais têm maior facilidade para formarem vidros. A primeira teoria busca explicar a capacidade de formação de vidros a partir de aspectos químicos e estruturais. A segunda, entende a formação vítrea como a capacidade de qualquer material fundido em não cristalizar-se, desde que haja condições favoráveis [6].

Na seção seguinte serão abordados aspectos da formação de um vidro, tanto pela perspectiva estrutural quanto pela abordagem cinética.

## 2.2 Formação da Estrutura Vítreas

Os reagentes estequiometricamente dimensionados e expostos a altas temperaturas possuem uma formação local semelhante a de um líquido, deixando assim evidente, apenas ordens de curto alcance. Desta forma, quando um líquido formador vítreo é resfriado a difusão das partículas diminui de forma drástica e na vizinhança da chamada transição vítreas a viscosidade aumenta em várias ordens de grandeza [7].

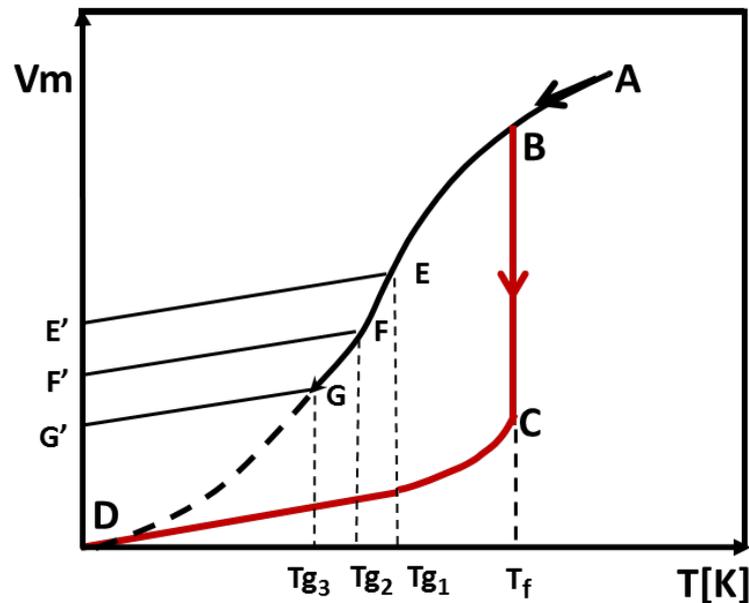
O estado molecular em um vidro é altamente tensionado, essa tensão é provocada pela impossibilidade que as moléculas formadoras da rede possuem em ocupar os mínimos da energia potencial que se caracteriza pelo estado de equilíbrio mecânico, devido à presença de outras partículas próximas. Esta situação gera uma espécie de desordem posicional ou geométrica. Entretanto, em uma dinâmica lenta, o vidro é mantido em um estado metaestável. Uma das características marcantes da dinâmica lenta em vidros, consiste na crescente dificuldade do sistema relaxar para o equilíbrio térmico a temperaturas baixas. Sendo assim, a formação do vidro pode ser entendida como uma medida da resistência do sistema cristalizar durante o resfriamento do fundido (melting), esta resistência é acompanhada por variações bruscas dos parâmetros termodinâmicos [4].

O diagrama volume-temperatura representado na figura 2.3 é útil para discutir a transformação de um líquido super-resfriado em um vidro (estrutura amorfa). Nesta figura 2.3 o seguimento  $\overline{AB}$  representa a fase líquida;  $\overline{BC}$  é a mudança abrupta no volume que representa a transição em um material cristalino, a temperatura de fusão ( $T_f$ ); no seguimento  $\overline{CD}$  temos o volume mudando com a temperatura; o segmento  $\overline{BD}$  representa a dependência de equilíbrio do Volume molar ( $V_m$ ), do líquido super-resfriado, sendo a linha tracejada uma região hipotética, os seguimentos  $\overline{EE'}$ ,  $\overline{FF'}$  e  $\overline{GG'}$  mostram a dependência entre o Volume molar e a temperatura dos vidros com diferentes histórias térmicas. A taxa de resfriamento representada pelo segmento  $\overline{EE'}$  é a mais elevada. A figura 2.3 mostra ainda que ao contrário do que ocorre com a temperatura de fusão ( $T_f$ ), a posição da temperatura de transição vítreas ( $T_g$ ) varia com a taxa de resfriamento.

Um rápido resfriamento desloca a  $T_g$  para altas temperaturas enquanto um resfriamento mais lento desloca a  $T_g$  para baixas temperaturas. Por essa razão em muitos casos é preferível substituir o termo  $T_g$  pelo termo intervalo de transição vítreas ( $T_g$ ) ou intervalo de transformação, delimitada para valores de  $T_g$  a altas e baixas taxas de resfriamento no intervalo de temperatura entre  $T_{g1}$  e  $T_{g2}$ . As propriedades dos vidros são, portanto, dependentes da taxa de resfriamento, tal como pode ser visto na figura 2.3.

Experimentalmente essas temperaturas críticas podem ser obtidas em laboratório por meio da técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Figura 2.3 – Dependência do Volume molar ( $V_m$ ) em função da temperatura para diferentes taxas de resfriamento  $EE'$ ,  $FF'$  e  $GG'$ , onde  $EE' > FF' > GG'$



Fonte: Fanderlik, 1983.

### 2.2.1 Teoria Cinética da Formação Vítreas

Com o objetivo de compreender a capacidade de um material em não tornar-se cristal, precisamos, entender o processo de cristalização, esse processo envolve duas etapas distintas, a nucleação e o crescimento de cristais [7]. Para que ocorra a cristalização é necessário a presença de nucleação de cristais, os quais crescerão a um tamanho detectável. Por sua vez, a formação desses núcleos depende da formação de aglomerados, ou embriões, que constituem o sistema inicial para o desenvolvimento de regiões ordenadas. Estes embriões apresentam variações constantes no tamanho e são criados e destruídos conforme existam mudanças estruturais devido à agitação térmica. Existe, entretanto, um tamanho crítico em que os embriões passarão a não serem destruídos e formarão uma nova fase cristalina, o núcleo.

A formação de núcleos pode ocorrer de forma espontânea e aleatoriamente dentro do material fundido, conhecida como nucleação homogênea. A condição para que isso ocorra é que todo material seja estruturalmente, quimicamente e energeticamente idênticos. Ou então, a formação de núcleos pode ocorrer a partir de superfícies e interfaces pré-existentes, devido a impurezas, imperfeições e até mesmo as paredes do próprio cadinho. Esse tipo de formação de núcleos é conhecida como nucleação heterogênea. Por isso, na prática, questiona-se a possibilidade de que apenas a nucleação homogênea ocorra [8]. Se não houver a presença de núcleos, não haverá o crescimento de cristais e, conseqüentemente, o material formará um vidro. Se somente alguns núcleos estiverem presentes, mas não houver o crescimento de cristais, o tamanho extremamente pequeno e a pequena fração do volume impedirão sua detecção, o que fará com que, na prática, o sólido ainda seja um vidro [8].

Uma vez que a temperatura de transformação não é uma constante do material,

pode-se evitar a cristalização através de determinada taxa de resfriamento. Portanto, vamos tratar da teoria cinética de formação do vidro nesta seção. Essa teoria pode ser encontrada de forma mais detalhada nas seguintes referências, Turnbull, [8], Cohen [9], entre outras. Segundo Turnbull, a taxa de formação de núcleos pode ser expressa como segue,

$$I = n'' \nu \exp^{-\frac{N_A W^*}{K_B T}} \exp^{-\frac{\Delta G'}{K_B T}} \quad (2.1)$$

onde,  $\Delta G'$  é a alteração na entalpia livre envolvida para superar a barreira de nucleação cinética;  $I$  é o número de núcleos estáveis formados em unidade de volume por unidade de tempo do sistema;  $n''$  é o número de átomos em unidade de volume;  $\nu$  é a frequência de vibração do átomo na fronteira entre núcleos e líquidos;  $N_A$  é o número de Avogadro;  $T$  é a temperatura;  $K_B$  é a constante de Boltzmann. O termo  $W^* = \frac{K \sigma'^3 V_m^2}{\Delta G^2}$ , representa a barreira de nucleação termodinâmica. Os termos que definem  $W^*$  são,  $K$  um valor numérico dependente da forma da nucleação (para formação esférica,  $K = \frac{16\pi}{3}$ );  $\sigma'$  é a energia livre da interface no limite entre cristal e líquido;  $\Delta G$  é a variação da entalpia livre durante a passagem do líquido para cristal à temperatura  $T$  e o Volume molar ( $V_m$ ) é dado em átomo grama do cristal.

Na equação 2.1 o termo em  $(\exp^{-\frac{N_A W^*}{K_B T}})$  fornece a probabilidade de ocorrência de um núcleo de tamanho supercrítico (estável) à temperatura  $T$ , e o termo  $\exp^{-\frac{\Delta G'}{K_B T}}$  descreve a taxa da alteração da estrutura do material durante a nucleação.

O processo de difusão da reorientação das moléculas é representado por  $\Delta G'$ , que é a variação da entalpia livre envolvida para superar a barreira de nucleação cinética.

Sabendo que,

$$\Delta G' = \Delta T \Delta S = \Delta T \frac{\Delta H_t}{T_f} \quad (2.2)$$

assim,  $\Delta H_t$  é a variação na entalpia associada com a fusão;  $T_f$  é a temperatura de fusão e  $\Delta S$  é a entropia de cristalização.

Para a taxa de nucleação à temperatura  $T$ , temos a seguinte relação,

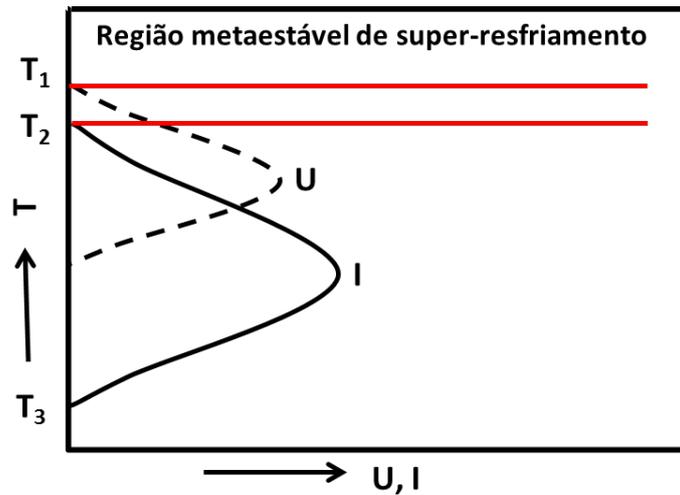
$$I = n'' \nu \exp^{-\frac{N_A K \sigma'^3 V_m^2 T_f^2}{K_B T \Delta H_t^2}} \Delta T^2 \exp^{-\frac{\Delta G'}{K_B T}} \quad (2.3)$$

com a diminuição da temperatura, a taxa de nucleação, reduz. O segundo termo exponencial da equação 2.3 torna-se gradualmente dominante e com a queda adicional da temperatura a taxa diminui.

Esse processo de nucleação e crescimento de cristais pode ser melhor entendido a partir da figura 2.4, a qual ilustra a variação da taxa de nucleação ( $I$ ) e da taxa de crescimento de cristais ( $U$ ) em função da temperatura [10].

A figura mostra que o início da nucleação ocorre com o aumento da temperatura, no

Figura 2.4 – Dependência da taxa de nucleação I e cristalização U, em um super-resfriamento.



Fonte: Fanderlik, 1983.

ponto ( $T_1$ ), a qual, encontra-se acima da temperatura de transição vítrea, simultaneamente, ocorre o crescimento de cristais nas regiões entre  $T_2$  e  $T_f$ .

Como o crescimento de cristais depende diretamente da formação de núcleos, a cristalização dependerá do tamanho da área superposta das curvas (I) e (U) que é a região entre  $T_2$  e  $T_3$ , é importante observar que se a região entre  $T_2$  e  $T_3$ , for pequena, nenhuma cristalização perceptível ocorre e assim temos uma formação vítrea. No entanto, se a região entre  $T_2$  e  $T_3$ , forem grandes, haverá uma superposição considerável entre as curvas e, conseqüentemente, uma grande possibilidade de cristalização. Por fim, se (I) for pequena e (U) grande, ocorrerá cristalização mínima no interior da fase amorfa, já se (I) for grande e (U) pequena, temos a formação de um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos [10].

A temperatura à qual a taxa de nucleação é máxima depende de  $\Delta G'$ , então se  $\Delta G'_{T_f} = 0$ , a taxa de nucleação atinge o seu máximo, à temperatura  $T = \frac{T_f}{3}$ , e quanto maior o valor de  $\Delta G'$ , mais este valor se aproxima da temperatura de fusão  $T_f$ , como ilustrado na figura 2.3, onde se ocorrer uma mudança abrupta no volume molar em  $T_f$ , haverá uma grande probabilidade de formação de cristais.

Considerando  $T'$  como sendo a temperatura e  $\Delta T'$  como sendo o super-resfriamento em que  $I = 1[cm^{-1}.s^{-1}]$ , pode-se observar que forma-se vidro. De acordo com Turnbull [8] Cohen [9] para que se forme vidro é preciso que:

1. A taxa de nucleação abaixo do ponto de fusão  $T_f$ , possua o valor de  $I = 1[cm^{-1}.s^{-1}]$ ;
2. Na temperatura  $T$  a taxa de crescimento dos cristais é baixa, em torno de  $10^{-5}$  (átomos por segundos). Substituindo  $I = 1[cm^{-1}.s^{-1}]$  na equação 2.3, temos,

$$\frac{\Delta T'}{T_f} = \left[ \frac{N_A K \sigma'^3 V_m^2}{\Delta H_t^2 (K_B T \ln(n'' \nu) - \Delta G')} \right]^{1/2} \quad (2.4)$$

Em determinados materiais o calor de cristalização,  $\Delta H_t$ , é proporcional à temperatura de fusão dado por,  $\Delta H_t = \beta K_B T_f$ , onde  $\beta$  se aproxima de 1, em estruturas líquidas mais simples com a entropia molecular de fusão dada em unidades de  $K_B$ .

Substituindo a equação de  $\Delta H_t$  em 2.4 e aplicando a equação  $\sigma' = \frac{\alpha \Delta H_t}{N_A^{1/2} V_m^{3/2}}$ , temos a equação 2.5, onde  $\alpha = 1/3 - 1/2$  temos,

$$\frac{\Delta T'}{T_f} = \left[ \frac{K \alpha^3 \beta K_B T_f}{K_B T' \ln(n'' \nu) - \Delta G'} \right]^{1/2} \quad (2.5)$$

Se na equação 2.5  $\Delta G' = 0$  e os núcleos forem esféricos, temos que  $K = \frac{16\pi}{3}$ ,  $n'' = 10^{23}$  [átomos/ $cm^3$ ],  $\nu = 10^{12}$  [ $s^{-1}$ ], onde é nesta faixa de frequência que ocorre a transição líquido  $\rightleftharpoons$  cristal, então podemos escrever,

$$\frac{\Delta T'}{T_t} = \left[ \frac{16\pi}{3.80} \alpha^3 \beta \frac{T_t}{T'} \right]^{1/2} \quad (2.6)$$

Para  $I$ , que é o número de núcleos estáveis formados em unidade de volume por unidade de tempo do sistema não exceder 1 ( $cm^{-3}.s^{-1}$ ) para qualquer temperatura abaixo de  $T_f$ , a condição  $\Delta G' \geq 40 K T_f$  deve ser satisfeita [11].

Na fabricação de vidros, as taxas de resfriamento são geralmente muito mais elevadas do que as taxas de crescimento de cristais. Assim, o líquido na fase fluida é resfriado numa taxa muito rápida (AC) para evitar a cristalização (BC), ilustrado na figura 2.3.

Nenhum modelo estrutural referente a formação vítrea é totalmente aceito, isso se deve à grande variedade de grupos de materiais capazes de formar vidros após a sua fundição e resfriamento. No que se refere a formação vítrea o conceito de um modelo estrutural é dificilmente generalizado, pois assume-se que as estruturas dos diferentes grupos de materiais no estado vítreo são pelo menos parcialmente diferentes umas das outras.

### 2.2.2 Teoria Estrutural da Formação Vítrea

Um estudo empírico relacionado a teoria estrutural dos vidros amorfos é a da rede aleatória proposta por Zachariasen [12]. Esta teoria adota alguns critérios para a formação das estruturas óxidas permitindo previsões de substâncias que tendem a formação vítrea, considerando estruturas formadas por diferentes poliedros de coordenação. Esta análise detalhada levou ao estabelecimento das seguintes regras para a formação vítrea:

1. Os átomos metálicos devem ter um número de oxidação reduzido;
2. Nenhum dos oxigênios pode ser compartilhado por mais de dois cátions formadores de vidros;
3. Os poliedros devem ligar-se pelos vértices, não pelas arestas ou faces;

4. Pelo menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

Estas regras foram capazes de prever a formação de inúmeros vidros óxidos, conforme mostrado na tabela 2.1.

**Tabela 2.1 – Óxidos formadores, modificadores e intermediários de estruturas vítreas.**

Formadores	Modificadores	Intermediários
$SiO_2$	$Li_2O$	$Al_2O_3$
$GeO_2$	$Na_2O$	$PbO$
$B_2O_3$	$K_2O$	$ZnO$
$P_2O_5$	$CaO$	$Li_2O$
$As_2O_3$	$BaO$	$TiO_2$
$As_2O_5$		
$V_2O_5$		

Fonte: Sousa, 2009.

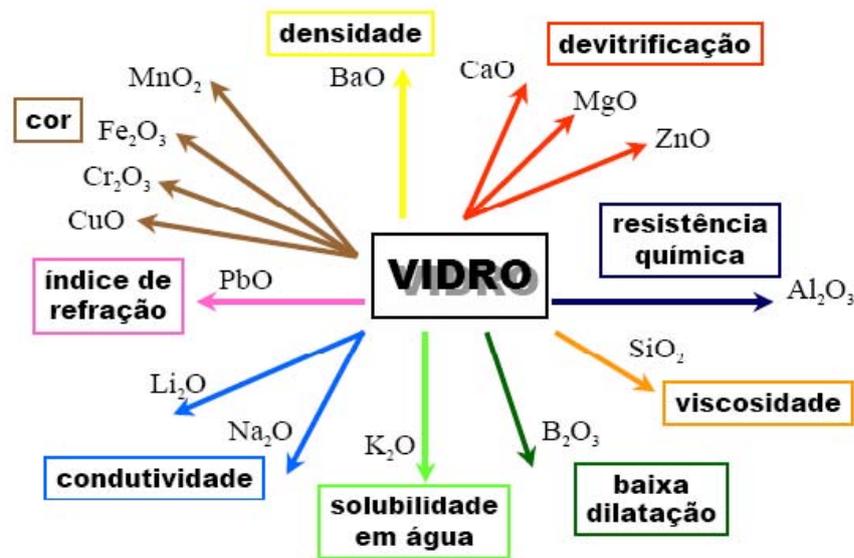
Foi observado que as regras 2, 3 e 4 são satisfeitas para óxidos do tipo  $A_2O_3$  quando os oxigênios formam triângulos em torno do átomo  $A$ . Para os óxidos  $AO_2$  e  $A_2O_5$  os oxigênios formam um tetraedro e para os óxidos  $AO_3$  e  $A_2O_5$ , onde os oxigênios estão dispostos em uma forma octaédrica. Nesta representação, o termo  $A$  corresponde aos íons das famílias dos elementos químicos formadores, modificadores ou intermediários dos vidros e  $O$  corresponde ao oxigênio. O termo formador de rede é adotado por óxidos capazes de formar vidros. Além disso, o vidro pode conter óxidos que não participam diretamente na formação da rede e que são chamados de modificadores.

A figura 2.5 representa um diagrama esquemático das relativas variações causadas ao ser introduzido óxidos modificadores e intermediários. A adição de determinado óxido na composição da matriz vítrea favorece as mudanças em certas características. Quando introduzido óxido de bário ( $BaO$ ) e o óxido de chumbo ( $PbO$ ) ocorre aumento da densidade, redução da viscosidade e aumento da expansão térmica. O diagrama mostra também que a introdução do óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) melhora suas características em termos da durabilidade química, o óxido de sódio ( $Na_2O$ ) dá a característica de condutividade a matriz vítrea, já o óxido de titânio ( $TiO_2$ ) aumenta o índice de refração não linear [1]. Como exemplo temos a figura 2.5

Estas características ocorrem devido a forma em que esses óxidos são incorporados na matriz vítrea. Por exemplo na figura 2.6, representamos três principais ações de modificadores da estrutura vítrea  $A_2O_3$ :

1. Quebra da ligação  $A - O - A$  e aumento dos oxigênios não ligados;
2. Aumento da coordenação de oxigênio no cátion  $A$ ;
3. Uma combinação de ambos.

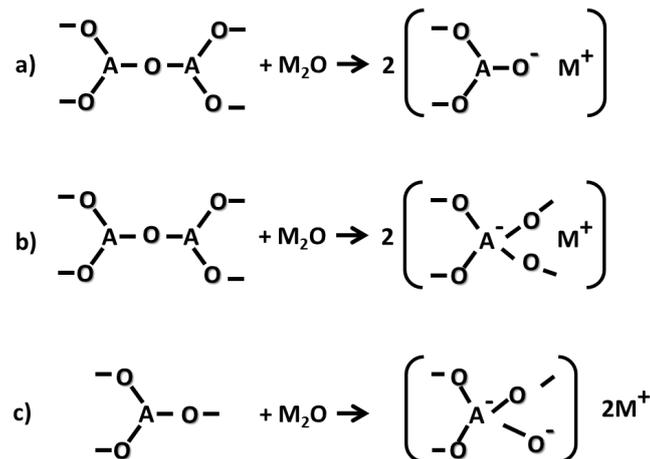
Figura 2.5 – Funções relativas aos óxidos na matriz vítrea.



Fonte: Sousa, 2009.

O processo apresentado na figura 2.6 é produzido por cada molécula do tipo  $M_2O$  introduzida. Uma ligação  $A-O-A$  é quebrada e o oxigênio adicionado satura a ligação não satisfeita de um  $A$  com dois  $A-O$ - formados. As duas cargas negativas dos oxigênios são compensadas pela presença de um par de cátions  $M^+$  que asseguram a neutralidade eletrostática do material.

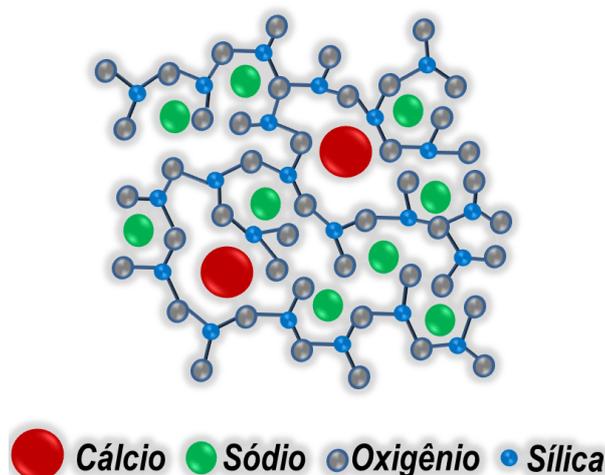
Figura 2.6 – Papel dos óxidos modificadores na estrutura vítrea.



Fonte: Sousa, 2009.

A ruptura das ligações  $A-O-A$ , leva à criação dos chamados oxigênios não ligados ( $NBO$ ). Estes íons de oxigênio ficam com uma carga parcial negativa estando ligado à rede vítrea em apenas uma extremidade. A rede resultante fica com ligações não equilibradas, diminuindo a conectividade e assim, é obtida uma maior flexibilidade da estrutura como ilustrado na figura 2.7.

Figura 2.7 – Representação dos vidros de silicato com múltiplos componentes.



Fonte: Sousa, 2009.

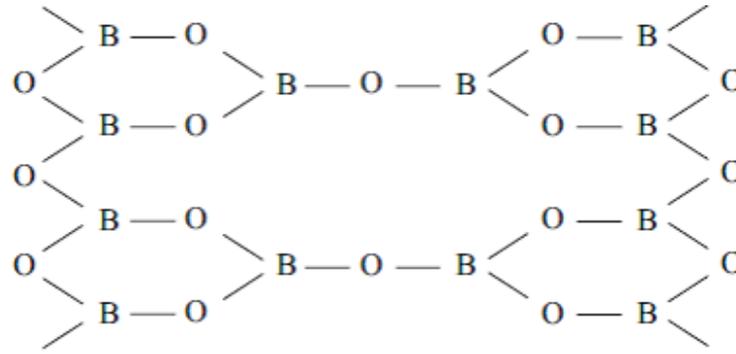
Segundo Zachariasen, os cátions modificadores ocupam as vacâncias que se formam na estrutura vítrea e que os mesmos se distribuem de forma aleatória. O modelo de Zachariasen foi desenvolvido especificamente para os vidros óxidos e não é aplicável a outros tipos de vidros, como por exemplo, os vidros calcogenetos ou vidros formados a partir de moléculas (como soluções aquosas) [12].

### 2.3 Modelo Estrutural dos Vidros Boratos e Anomalia do Boro

Os vidros boratos são importantes do ponto de vista tecnológico e desempenham papel fundamental em várias áreas [13]. Os vidros boratos, ao contrário dos silicatos, germanatos, dentre outros, apresentam controvérsias quanto sua estrutura espacial. Os vidros silicatos, germanatos e fosfatos apresentam células unitárias na forma tetraédricas, enquanto o borato não. Há diversos estudos que indicam que a evolução estrutural dos vidros boratos com a temperatura induz alterações nas estruturas, descritas como uma abertura progressiva dos anéis boroxol, isso ocorre acima da temperatura de transição vítrea, ( $T_g$ ). Em se tratando dos óxidos cristalinos boratos observa-se, segundo a literatura dois tipos de coordenação: a triangular  $BO_3$ , com três átomos de oxigênio e a tetraédrica  $BO_4$  com quatro [13].

Segundo Krogh-Moe, a estrutura vítrea  $B_2O_3$  é constituída de anéis boroxol em que os triângulos  $BO_3$  são ligados por um único oxigênio, ou seja, boro-oxigênio-boro. Assim, um átomo de oxigênio ligado a dois anéis boroxol vizinhos resultando na formação de fracas ligações intermoleculares. Além disso, estes anéis formam redes planares unidas por fracas ligações de van der Waals. Ao tratarmos dos óxidos de boro observamos que eles tem um baixo ponto de fusão, baixa estabilidade e se desintegra rapidamente quando produzindo vidro, necessitando da introdução de óxidos modificadores para obter as características desejadas, mostrado na figura 2.8.

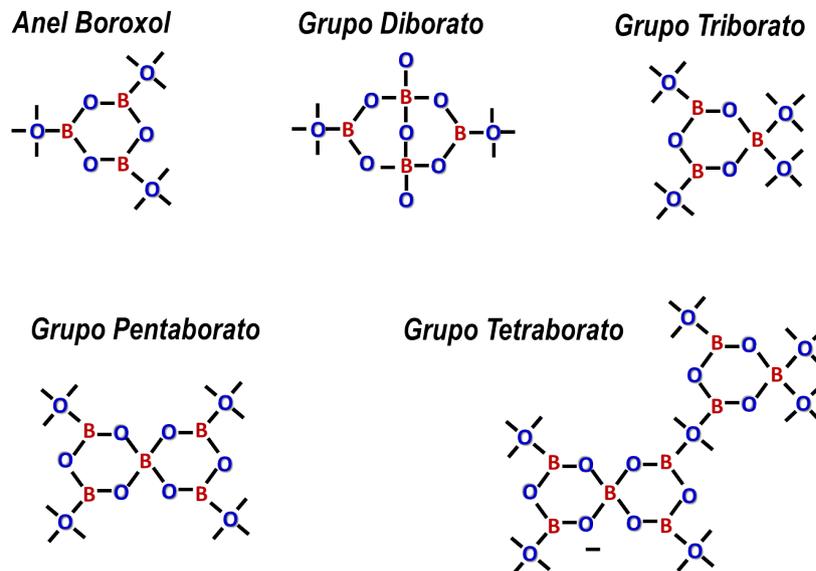
Figura 2.8 – Diagrama da estrutura plana do grupo  $BO_3$  em vidros boratos.



Fonte: Krogh, 1962.

Krogh-Moe, utilizando técnicas experimentais de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopia de Infravermelho e Espectroscopia Raman, identificou que o grupo boroxol é um elemento importante, devido a sua mudança no número de coordenação de  $BO_3 - BO_4$  para a estrutura vítrea de  $B_2O_3$  [13]. Krogh-Moe, relatou ainda que o modelo para vidros boratos é baseado em critérios termodinâmicos, descrito na seção 2.2.1. Eles também utilizando resultados de Espectroscopia Vibracional e de Ressonância Magnética Nuclear indicando que defeitos podem ser causados pela inclusão de íons modificadores e intermediários levando a alterações na configuração e causando mudanças de coordenação de  $BO_3$  e  $BO_4^-$ . Neste caso  $BO_3$  refere-se ao íon de boro ligado a 3 oxigênios, e  $BO_4^-$  ligado a quatro oxigênios, ilustrado na figura 2.9.

Figura 2.9 – Agrupamento estrutural de vários grupos boratos na forma de: a) boroxol, b) pentaborato, c) triborato e d) diborato. Proposto por Krogh-Moe e Bray



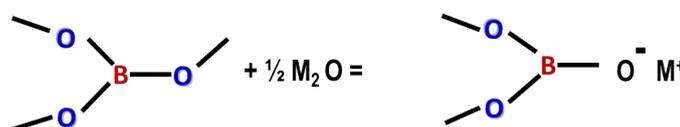
Fonte: Krogh, 1962.

Outra hipótese descrita na literatura acredita que o vidro borato consiste de uma cadeia de camada com os átomos de boro no estado de coordenada  $BO_3$ , com a composição da estrutura da cadeia correspondente à estequiometria  $B_6O_9$ , com toda a estrutura dividida em repetidas unidades  $2B_2O_3$ . A unidade estrutural básica  $BO_3$  na forma triangular com todos os três oxigênios constitui uma ponte com os triângulos vizinhos, [14].

À medida que aumenta a quantidade de  $BO_4$ , aumenta a proporção de  $N_4$  onde  $N_4 = BO_4/(BO_4 + BO_3)$ , o denominador representa o total do boro presente no sistema, configurando assim as mudanças de  $BO_4 \rightleftharpoons BO_3$  na estrutura vítrea, surgindo assim, um acréscimo na conectividade da rede e diminuindo as propriedades relacionadas, como por exemplo, o aumento da viscosidade, a temperatura de transição vítrea (Tg) e a durabilidade química.

Zachariasen, Warren e colaboradores, através da análise de espectros de Raio-X, constataram que a adição de óxido alcalino na estrutura do boro  $B_2O_3$ , converte a coordenação boroxol  $BO_3$  em unidades de  $BO_4$  [12,15]. A introdução de um óxido modificador em vidros de óxido de boro traz duas possibilidades: inicialmente, podem criar oxigênios não ligados na rede vítrea, causando a quebra de moléculas formadoras e diminuindo a sua viscosidade, isto leva a diminuição da temperatura de transição vítrea (Tg), bem como sua temperatura de trabalho, conforme mostra a figura 2.10.

**Figura 2.10 – Formação de oxigênios não ligados a partir da adição de óxido alcalino  $M_2O$**



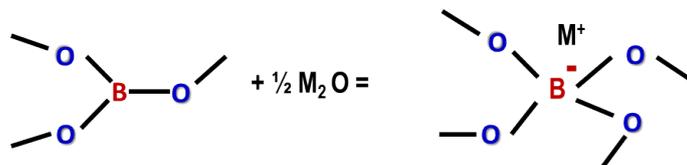
Fonte: Autora, 2013.

A segunda probabilidade é converter o boro de um estado de coordenação  $BO_3$  para um estado de coordenação  $BO_4$ , dando origem a uma estrutura básica tetraédrica, como mostrado na figura 2.11.

No grupo  $BO_3$ , os oxigênios estão completamente ligados, ou seja, uma carga negativa para cada oxigênio, ligando-se a três cargas positivas do íon boro. O equilíbrio eletrostático dos íons  $B^{3+}$  é atingido com três oxigênios dependendo do número de coordenação, os íons de boro ligados a 4 oxigênios causa um desequilíbrio formando  $[BO_4]^-$ . Isto ocorre devido a introdução de metais alcalinos  $M_2O$  onde ocorre a conversão de  $BO_3$  para  $BO_4$ , deixando disponível uma carga negativa para ligar-se com outros íons positivos  $M^+$ , conforme figura 2.11.

É conhecido na literatura que a introdução de íons alcalinos, como por exemplo, Na, K, Li, Pb, Cs, leva a estrutura do borato a apresentar um comportamento anômalo, assim chamado porque algumas propriedades físicas dos vidros como o coeficiente de expansão térmica começam a mudar substancialmente, [16].

Figura 2.11 – Conversão do boro a partir do estado de coordenação  $BO_3$  para um estado de coordenação  $BO_4$ , como um resultado da adição de um óxido alcalino  $M_2O$ .

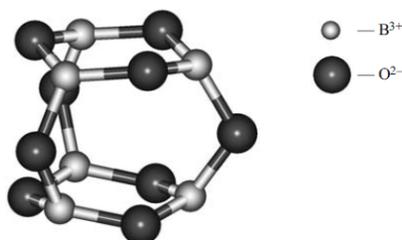


Fonte: Autora, 2013.

O modelo proposto por Minakova e colaboradores para a estrutura vítrea borato permite explicar as características observáveis da alteração das suas propriedades, chamado assim de anomalia do boro. Mas esse modelo leva em consideração que a estrutura do vidro não é mais planar, conforme sugere a literatura. Baseado em observações experimentais eles sugerem que o anel boroxol tem a forma espacial tridimensional como mostrado na figura 2.12.

Eles comprovaram ainda que a diminuição do Coeficiente de Expansão Térmica (CET) dos vidros apresentaram-se em torno de 17-20 mol%, devido a incorporação dos óxidos de metais alcalinos ocuparem os espaços vazios entre os dois anéis boroxol no modelo estrutural, [17].

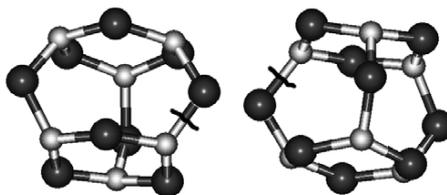
Figura 2.12 – Hipotético diagrama da estrutura de um conjunto de dois anéis boroxol acoplados.



Fonte: Minakova, 2008.

A formação proposta na figura 2.8 de formações molar de  $B_6O_9$  está melhor representada como o modelo do grupo de dois anéis boroxol acoplados mostrado na figura 2.12. Segundo Minakova, a declaração de que um átomo de oxigênio ligando dois anéis boroxol adjacentes torna a formação das ligações intermoleculares significativamente enfraquecida entre eles é incompreensível, pois esta ligação é uma ligação intermolecular essencialmente covalente, [13]. Por essa razão, quando os óxidos alcalinos são adicionados a esta estrutura vítrea borato, as ligações só podem ser quebradas entre os anéis boroxol e não no seu interior e o alcalino adicionado irá reduzir o volume livre, ocupando parcialmente o vazio, como mostrado na figura 2.13.

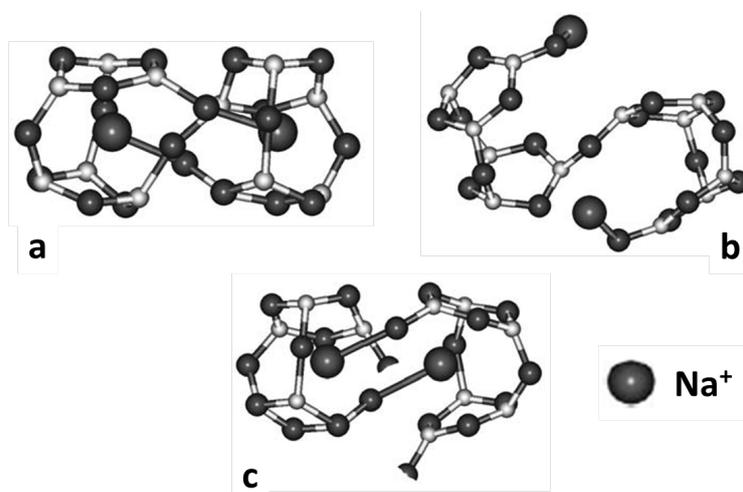
Figura 2.13 – Diagrama dos locais das possíveis quebras de vínculos em dois grupos estruturais de matrizes borato.



Fonte: Minakova, 2008.

No modelo de Minakova, os cátions alcalinos podem ocupar um sítio nos “vazios” no interior dos anéis boroxol acoplados e uma ponte de oxigênio surge em cada um dos dois grupos conforme figura 2.14a. A figura 2.14b que representa o modelo espacial, mostra que dificilmente os cátions alcalinos podem ser localizados nos espaços vazios dos seus próprios grupos de dois anéis. Já na figura 2.14c, os cátions alcalinos podem estar localizados nos espaços vazios entre os dois anéis de grupos boroxol vizinhos o que é mais provável nestes vidros.

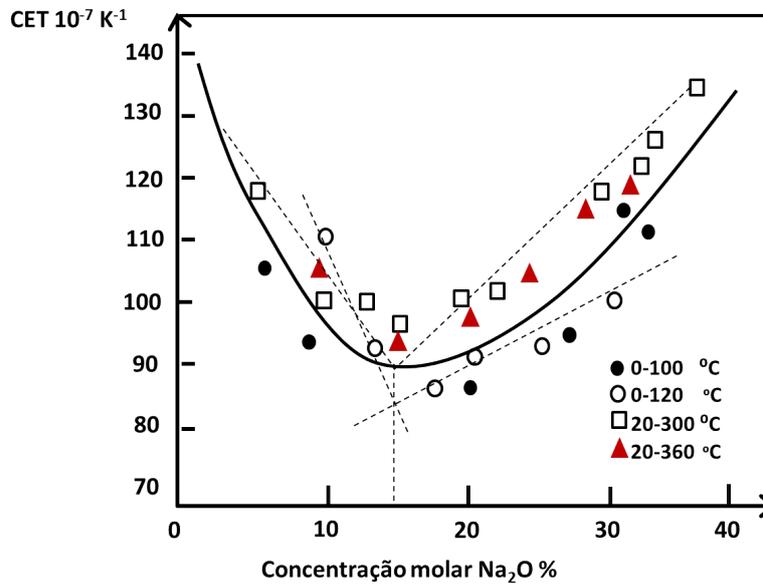
Figura 2.14 – Diagrama do possível posicionamento dos alcalinos em matrizes vítreas de sódio borato no fortalecimento de sua estrutura. .



Fonte: Minakova, 2008.

Assim, a adição de óxidos alcalinos ao vidro  $B_2O_3$  causa a gradual mudança nas suas propriedades, com a variação no número de coordenação do boro de três para quatro. Se a presença do alcalino não formar oxigênios ligantes, a conectividade da rede diminui, entretanto, se o alcalino tornar o boro numa coordenação tetraédrica, a conectividade da rede aumenta, havendo um acréscimo também na temperatura de transição vítrea e diminuição do Coeficiente de Expansão Térmica (CET), conforme figura 2.15, ver referência [17].

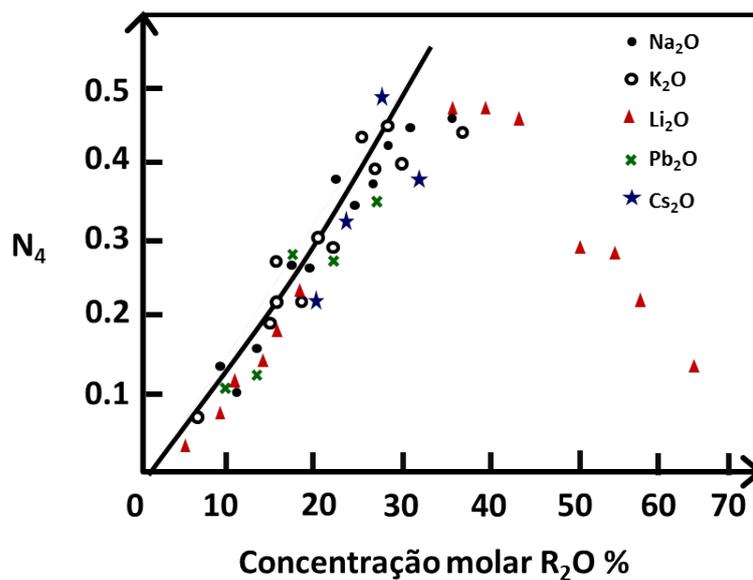
Figura 2.15 – Coeficiente de Expansão Térmica das matrizes vítreas borato em função da concentração de  $Na_2O$  de acordo os dados de diferentes investigadores.



Fonte: Minakova, 2008.

No entanto,  $N_4$  em função da concentração do modificador alcalino representado pela figura 2.16 não mostra uma quebra no comportamento da curva no intervalo de 15–20 mol%, mas sim em torno de 40 mol% e em cerca de 70 mol% uma redução para zero, segundo Bray e O'keefe [18].

Figura 2.16 – Proporção dos átomos de boro na coordenação tetraédrica  $N_4$ , em matrizes vítreas de borato alcalino.



Fonte: Minakova, 2008.

Este é um comportamento esperado de  $N_4$ , à medida que cada oxigênio do óxido alcalino é adicionado à massa fundida do vidro, convertendo assim, dois triângulos  $BO_3$  em dois tetraedros  $BO_4$ .

Ao considerar as mudanças causadas pela introdução de elementos modificadores, como por exemplo, o óxido de sódio ( $Na_2O$ ), podemos observar que esta rede vítrea fica mais aberta devido ao surgimento de vacâncias provocadas por esses modificadores, essa é uma das prováveis causas da maior solubilidade dos íons terras raras nesta estrutura vítrea, justificando assim, o uso destas matrizes como hospedeiras.

Neste capítulo foram apresentadas propriedades das matrizes vítreas BNPAxT e características que as tornam potenciais hospedeiras para íons terras raras para aplicações tecnológicas. No próximo capítulo serão discutidas algumas técnicas espectroscópicas para a sua caracterização.

### 3 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

#### 3.1 Absorção Óptica

Quando um feixe de luz atravessa um material de determinada espessura, parte deste feixe é absorvido, provocando efeitos de transição eletrônica e vibração dos átomos que compõem o material, isto é, os átomos absorvem parte da luz, indo para o estado excitado, o que significa que os elétrons passam de um nível (eletrônico e/ou vibracional) de menor energia para um de maior energia, no caso de transição ressonante. Posteriormente esses elétrons decaem para um nível de menor energia (mais estável) emitindo, em geral, radiação de menor energia que a radiação incidente, ou gerando vibrações na estrutura dos materiais (fônons).

Considerando que a radiação propague-se em dois pontos nesse meio, por uma distância  $L$ , na ausência de absorção, o campo elétrico e o magnético na extremidade de saída são dados por,

$$E_2 = E_1 e^{i\frac{\omega}{c}nL} \quad (3.1)$$

$$H_2 = H_1 e^{i\frac{\omega}{c}nL} \quad (3.2)$$

sendo,  $k = \frac{\omega}{c}$  definido como o vetor de onda;  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $H_1$  e  $H_2$  os campos elétricos e magnéticos nos pontos de intensidade de entrada e saída, respectivamente;  $c$  é a velocidade da luz;  $\omega$  é a frequência;  $n$  é o índice de refração e  $L$  é a distância entre os pontos. Utilizando os campos elétricos e magnéticos dados pelas equações 3.1 e 3.2 e sabendo que a densidade do fluxo de

energia do campo elétrico é obtida via vetor de Poynting ( $S$ ) [19] temos,

$$S = E \times H \quad (3.3)$$

com,  $S$  sendo a taxa na qual a energia eletromagnética atravessa uma unidade de área dada por  $W/m^2$ , onde  $S$  aponta na direção de propagação da energia. A média temporal do valor absoluto do vector de Poynting  $\langle |S| \rangle$  chama-se de intensidade  $I$  da onda eletromagnética [19],

$$I = \langle |S| \rangle = \frac{1}{2} |E \times H| \quad (3.4)$$

a equação 3.4 é a intensidade de fluxo de energia de radiação eletromagnética. Usando a equação 3.4 obtemos a intensidade da radiação no ponto  $P_1$  com  $x = 0$ . A intensidade da radiação em  $P_2$  com  $x = L$  é definida como,

$$I_2 = \frac{1}{2} |E_2 \times H_2| = \frac{1}{2} |E_1 \times H_1| e^{-2i\frac{\omega}{c}kL} = I_1 e^{-2i\frac{\omega}{c}kL} = I_1 e^{-\alpha L} \quad (3.5)$$

O coeficiente de absorção  $\alpha$  descrito na equação 3.5 acima está relacionado a parte complexa do índice de refração definido por  $\alpha = 2(\frac{\omega}{c})k$ , onde  $\alpha$  pode ser facilmente medido e de grande importância para as propriedades ópticas.

Assim, para uma frequência específica, a intensidade no feixe de saída que percorreu uma distância  $x$  é dada por,

$$I_L(x) = I_0 \exp(-\alpha_a x) \quad (3.6)$$

A equação 3.6 é conhecida como Lei de Beer-Lambert para a absorção, o parâmetro  $I_L(x)$  é a intensidade da radiação transmitida;  $I_0$  é a intensidade incidente e  $\alpha_a$  o coeficiente de absorção linear em  $(cm^{-1})$ . Este coeficiente é tipicamente dependente do comprimento de onda e da temperatura e define a absorção óptica. Para calcularmos a absorção precisamos entender o conceito de absorbância ( $A$ ) ou densidade óptica dada por,

$$A = \log \frac{I_0}{I_L(x)} \quad (3.7)$$

Então,

$$\alpha (cm^{-1}) = \frac{A}{x \log e} \quad (3.8)$$

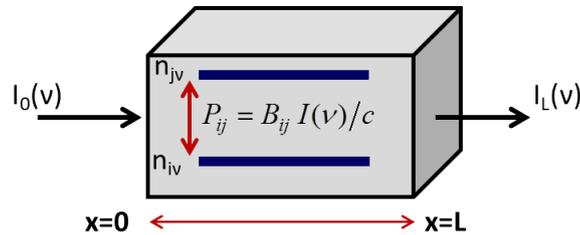
Da equação 3.8 podemos escrever a relação com o coeficiente de absorção óptica  $\alpha$  dada por,

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I_L(x)} = \frac{2,303}{x} \log \frac{I_0}{I_L(x)} = \frac{2,303}{x} A \quad (3.9)$$

Assim, podemos ver que na absorção óptica, temos a absorbância ou densidade óptica em função do comprimento de onda, ou mesmo em função da energia dos fótons incidentes  $E(eV)$ .

Como uma ferramenta de análise das propriedades ópticas a absorção óptica em um material homogêneo pode ser compreendida em termos bastante simples. Na figura 3.1, considerando um feixe de fótons descrito por uma onda eletromagnética de frequência ( $\nu$ ) e intensidade  $I$  em função da frequência  $I(\nu)$  em unidade de  $W/m^2$ . O feixe ao passar através de um meio, pode ser representado pela interação de um fóton com energia  $h\nu$  com um sistema de dois níveis de energia eletrônicos separados por uma energia  $h\nu$ .

**Figura 3.1 – Transmissão de um feixe de luz em um material opticamente ativo.**



Fonte: Powell, 2013.

A redução sofrida na intensidade do feixe passando pelo material de espessura  $\delta x$ , dado em metros, pode ser escrita como [20],

$$-\delta(I(\nu) d\nu) = dn_{1\nu} B_{12} I(\nu) \frac{h\nu}{c} \delta x - dn_{2\nu} B_{21} I(\nu) \frac{h\nu}{c} \delta x \quad (3.10)$$

Onde,  $n_{1\nu}$  e  $n_{2\nu}$  representam densidades volumétricas de íons (por unidade de volume) do estado eletrônicos de menor e maior energia devido a interação do feixe com a matéria, respectivamente; e  $B_{ij} = \frac{I(\nu)}{c}$  é a probabilidade por unidade de tempo da transição estimulada ocorrer do nível  $i$  para o nível  $j$ .

A probabilidade de transição do nível  $i$  para  $j$  é a mesma que  $j$  para  $i$ , exceto para diferentes níveis de degenerescência. Deste modo,  $\frac{B_{21}}{B_{12}} = \frac{g_1}{g_2}$  representa a degenerescência do  $i$ -ésimo nível e a probabilidade é dada por  $B_{21} = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3 \tau_r}$  onde,  $\tau_r$  é o tempo de vida radiativo do nível  $j$ . A partir da equação 3.10 temos,

$$\begin{aligned} \frac{\delta(I(\nu) d\nu)}{I(\nu) \delta x} &= \frac{h\nu}{c} \left( \frac{g_2}{g_1} n_1 - n_2 \right) S(\nu) \\ &= \frac{c^2}{8\pi\nu^2 \tau_r g_1} \left( n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right) S(\nu) \\ &= \alpha_a(\nu) \end{aligned} \quad (3.11)$$

onde,  $S(\nu)$  representa a função forma de linha normalizada  $\int S(\nu)d\nu$ . A dependência dos parâmetros do meio no comportamento da absorção da radiação é levada em consideração no parâmetro  $\alpha_a(\nu)$ , com a dimensão do inverso de comprimento ( $cm^{-1}$ ). Este modelo utiliza parâmetros espectroscópicos que podem relacionar a absorção da radiação com sistemas ressonantes com níveis de energia definidos. Portanto, mesmo informações relacionadas à absorção entre bandas de valência e de condução, que corresponde a banda proibida desse isolantes, podem ser avaliadas pelas medidas de absorção e seus modelos matemáticos específicos.

A seguir serão mostrados os modelos que permitem determinar a largura da banda proibida e o nível de defeitos na matriz devido a potenciais elétricos oriundos de ligações químicas não estabilizadas.

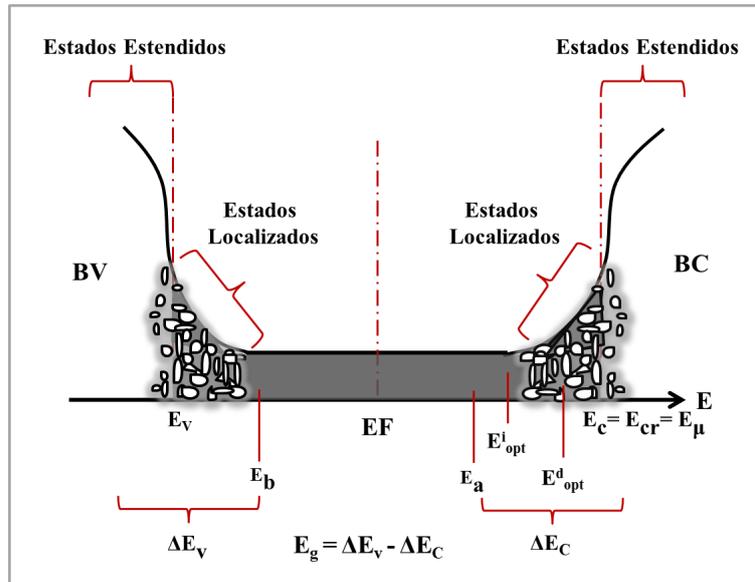
### 3.1.1 Propriedades Ópticas

A espectroscopia de absorção óptica é utilizada na investigação das transições eletrônicas entre o estado fundamental e os níveis de energia dos estados excitados de defeitos e impurezas presentes na região da banda proibida dos materiais isolantes e semicondutores. As características das bordas das bandas de valência (BV) e de condução (BC) fornecem informações sobre os estados de energia eletrônica dos átomos. A medida do coeficiente de absorção próximo à borda de absorção fundamental é um método padrão para a investigação de transições eletrônicas opticamente induzidas. Os materiais vítreos são transparentes à radiação na região onde absorções intrínsecas não ocorrem, sendo que a absorção intrínseca é dominada por transições eletrônicas na região do ultravioleta ao visível, enquanto no infravermelho entre  $4000-500\text{ cm}^{-1}$  é dominado por vibrações moleculares. Já, na região de baixo comprimento de onda do espectro, do ultravioleta ao visível, as bandas de absorção eletrônicas fundamentais limitam a transparência.

O modelo desenvolvido para explicar o alargamento das caudas das bandas de absorção observados nos materiais amorfos foi proposto por Mott em 1967 [21]. Define-se com precisão os limites das energias valência ( $E_v$ ) e energias de condução ( $E_c$ ) que separam os estados localizados dos estados estendidos da bandas de valência (BV) e da banda de condução (BC), respectivamente. A separação entre os limites  $E_v$  e  $E_c$  está representada na figura 3.2 que ilustra também a separação das bandas de valência (BV) e condução (BC). Este hiato representa a banda proibida dos isolantes. Na figura são também mostradas as caudas das bandas avançando para regiões intermediárias separadas por um “pseudo-gap”.

Na figura 3.2, a região BC representa os estados permitidos para serem ocupados pelos elétrons promovidos a partir da BV com energia  $h\nu$  correspondente ao nível deste estado particular. A partir da energia do estado crítico,  $E_{cr} = E_\mu = E_c$ , temos a região de percolação que compreende os estados estendidos onde os elétrons podem se movimentar livremente. Nessa figura 3.2, EF representa a energia de Fermi,  $E_{opt}^i$  é a energia do gap de uma transição indireta, onde a transição indireta envolve relaxação (não radiativa) com

Figura 3.2 – Representação da banda de valência, banda de condução, estados estendidos e estados localizados numa estrutura amorfa .



Fonte: Giehl, 2011.

emissão de fônons,  $E_{opt}^d$  é a energia do gap de uma transição direta que é uma transição isolada que ocorre no caso particular de uma transição ressonante, onde há emissão quase simultânea de um fóton de mesma energia à do fóton absorvido e  $E_{cr} = E_{\mu} = E_c$ , representa o intervalo de energia no qual a mobilidade dos elétrons aumenta abruptamente, para as energias maiores que  $E_{cr}$  observamos áreas localizadas proibidas (escuras) que diminuem gradualmente com o aumento da energia.

De acordo com os modelos amorfos, as bandas de valência e de condução apresentam caudas, as quais são chamadas de estados localizados. Pode se distinguir faixas  $\Delta E_c$  entre  $E_c$  e  $E_a$  e faixas  $\Delta E_v$  entre  $E_b$  e  $E_v$ , onde os estados localizados são devido a perdas de ordens de longo alcance da estrutura ou mesmo defeitos na estrutura do material. As energias  $E_c$  e  $E_v$  separam as faixas de energias onde se apresentam os estados localizados e os não localizados, ou seja, estados estendidos.

Ao tratarmos de vidros e materiais amorfos de modo geral, observamos que estes possuem bandas que contêm uma densidade de estados eletrônicos que possibilitam as transições eletrônicas. As medidas da borda de absorção fornecem informações qualitativas das transições eletrônicas entre pares de estados eletrônicos. Essas medidas estão subdivididas em três tipos de transições que acontecem, transições banda-banda, cauda-banda e gap-banda, as quais iremos apresentar na próxima seção [22].

No caso das bandas mais simples, vale a relação entre a densidade de estados e a diferença entre os níveis de energia, como descrito na figura 3.2

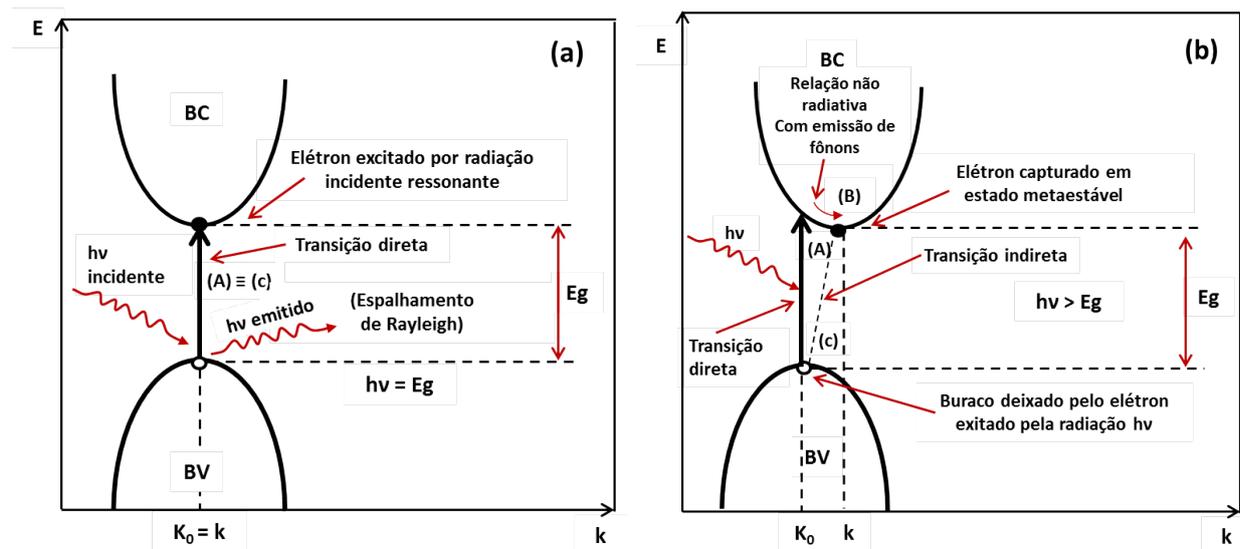
$$N(E) \propto (E - E_a)^{1/2} \quad (3.12)$$

onde  $E_a$  é medido entre o topo da BV e o fundo da BC. Estes pontos podem não estar verticalmente situados no espaço de configuração  $k$ , mas ainda assim é possível observar as transições ópticas correspondentes a  $h\nu \propto E_g$ , desde que ocorra simultaneamente uma emissão ou absorção de um fônon vibracional. Essas transições são conhecidas como transições indiretas ou assistidas por fônons, que iremos discutir na próxima subseção.

### 3.1.2 Energia da Banda Proibida (Band Gap) e Energia de Urbach

Dois tipos de transições ópticas podem ocorrer entre a banda de condução e a banda de valência em cristais semicondutores e vidros, a transição direta na qual ocorre a absorção de um fóton e a transição indireta que é composta por uma transição direta a qual é acompanhada de uma interação com fônons ver figura 3.3a e 3.3b.

**Figura 3.3 – (a) Modelo de bandas parabólicas de uma transição direta e (b) Modelo de bandas parabólicas de uma transição indireta.**



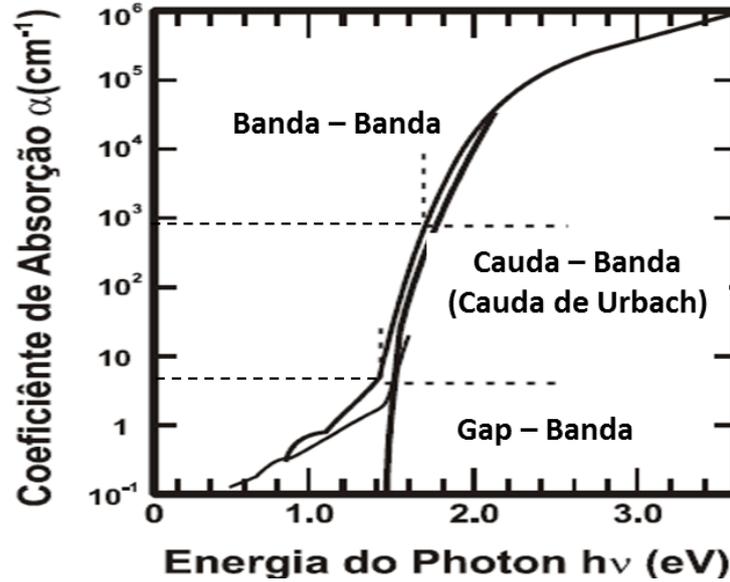
Fonte: Autora, 2013.

Ambas envolvem a interação da onda eletromagnética com um elétron na banda de valência (BV) que se eleva através do gap de energia para a banda de condução (BC). Entretanto, a transição indireta também envolve relaxação (não radiativa) com emissão de fônons. As figuras 3.3a e 3.3b mostram que as margens das bandas de condução e bandas de valência (BC e BV) correspondem à menor diferença de energia (vertical)  $h\nu$  entre as mesmas.

As bandas de absorção de materiais amorfos surgem das transições diretas e indiretas. Sendo assim, o coeficiente de absorção assume três comportamentos nas regiões da borda de absorção. Observamos na figura 3.4 que o coeficiente de absorção na parte inferior, entre  $0,1$  e  $10 \text{ cm}^{-1}$ , está relacionado com as transições de estados no gap de energia para estados nas bandas ou vice versa. A figura mostra ainda que o comportamento do coeficiente de

absorção, neste caso não assume uma forma funcional, mas depende fortemente do tipo de material e das características internas de cada amostra.

Figura 3.4 – Coeficiente de absorção em função da energia.



Fonte: Autora, 2013.

Na outra região com  $\alpha$  entre  $10$  e  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ , os coeficientes de absorção  $\alpha(\omega)$  em muitos materiais amorfos mostram uma dependência exponencial com a energia do fóton ( $\hbar\omega$ ), obedecendo a uma relação descoberta por Urbach [23]. A equação 4.5 descreve a borda de absorção em cristais, no entanto, esta relação é válida para muitos vidros na borda de absorção,

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \exp \frac{\hbar\omega}{\Delta E} \quad (3.13)$$

onde  $\alpha_0$  é uma constante;  $\Delta E$  no modelo de Davis-Mott, é a largura das caudas das bandas dos estados localizados;  $\omega$  é a frequência angular de radiação;  $\hbar$  é  $h/2\pi$ , onde  $h$  é a constante de Planck.

Para coeficientes de absorção acima de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ , ou altos valores de absorção, foi proposta outra relação por Tauc e colaboradores [24] e deduzida de maneira mais geral por Davis-Mott [21].

Considerando para vidros,  $A = \frac{4\pi\sigma_0}{n_0c\Delta E}$  onde temos que,  $\alpha(\omega)$  é a absorção a frequência  $\omega$ ;  $E_g$  é a energia de separação óptica dos níveis “Gap”;  $\sigma_0$  é a condutividade elétrica em  $1/T = 0$ ; o termo  $n_0$  é o índice de refração;  $c$  é a velocidade da luz, o parâmetro  $n$  é uma constante que pode assumir valores 2, 3,  $1/2$  e  $1/3$ , dependendo da natureza das transições ópticas. Estas são responsáveis pela absorção de acordo com o transição eletrônica inter-banda. As transições proibidas indiretas e diretas,  $n = 3$  e  $1/3$ , respectivamente são atribuídas a bandas de absorção fracas dentro dos níveis d dos elementos de transição.

Apesar dessas transições serem proibidas pela regra de Laporte, a transição de dipolo elétrico acoplado com vibrações moleculares relaxa essa regra, permitindo que as transições eletrônicas possam ocorrer. As fortes bandas de absorção ( $n = 2$  e  $1/2$ ) pode ser interpretadas como uma transferência da carga a partir dos ligantes para o íon central, constituído por metal de transição. Estas transições são permitidas pela regra de Laporte e sua intensidade é mais forte que as das transições proibidas [25].

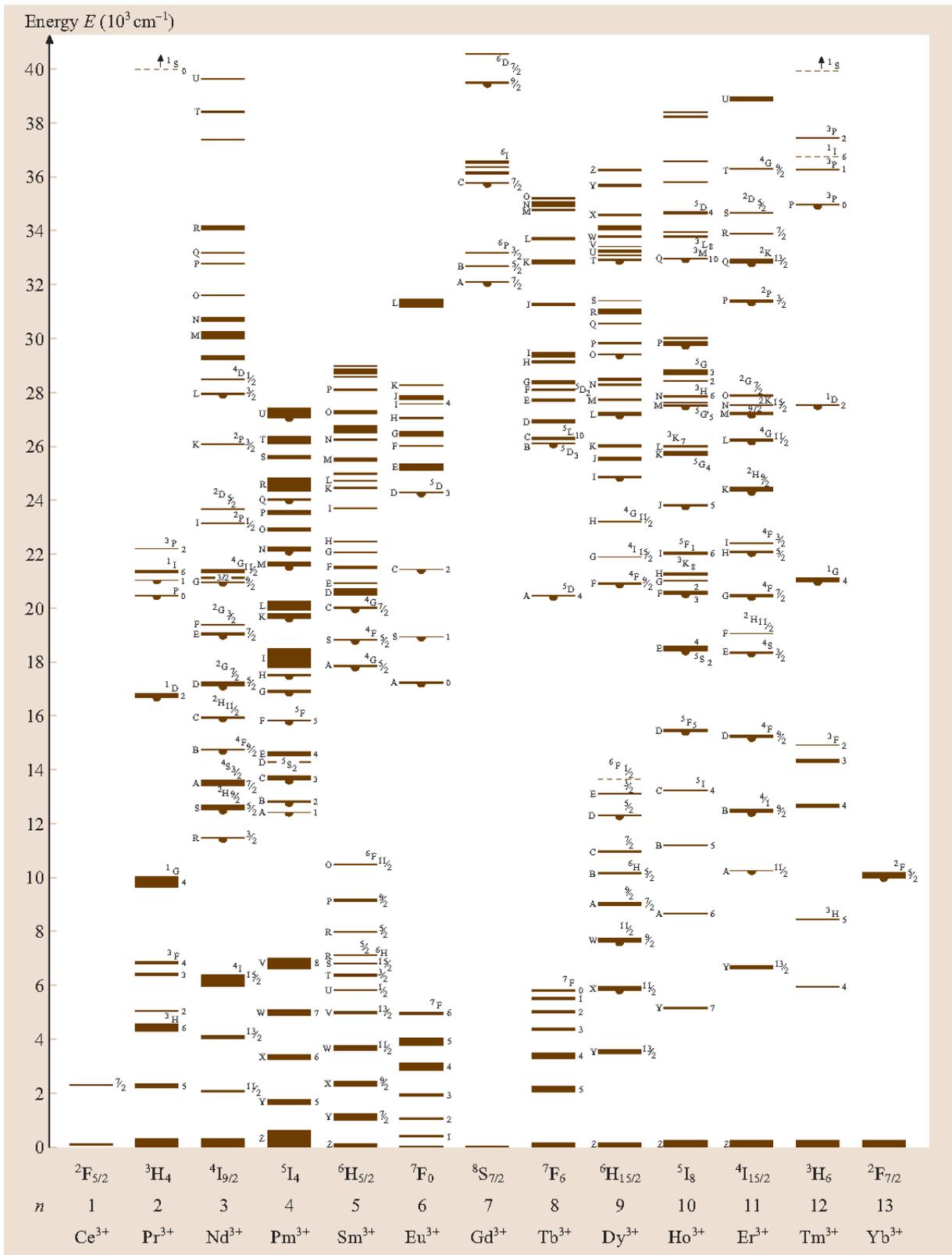
Para meios dopados com íons que apresentam bandas de absorção com energia direta da banda proibida também podem ser determinadas por espectroscopia de absorção. No caso deste trabalho, temos os íons terras raras como descritos na próxima seção.

### 3.2 Íons Terras Raras

Os íons terras raras podem ser considerados como centros de impurezas. Essas impurezas causam bandas intermediárias entre o band gap ( $E_g$ ), dentro de uma matriz hospedeira. Esses íons formam centros opticamente ativos que exibem luminescência quando excitados por uma fonte apropriada. Em sua emissão os íons terras raras possuem um grande número de níveis energeticamente ativos podendo emitir fluorescências numa vasta faixa do espectro eletromagnético cobrindo a região desde o infravermelho (IV), passando pelo visível (VIS) até o ultravioleta (UV), conforme mostrado na figura 3.5.

O diagrama de Carnall [26] ilustrado na figura 3.5 descreve os níveis de energia para todos os íons lantanídeos trivalentes e é uma ferramenta importante para se fazer as atribuições das transições entre os níveis 4f em um espectro de um composto contendo esses íons. Nos vidros as linhas observadas são largas devido à desordem característica destes materiais, que faz com que ocorram pequenas variações de um sítio onde estes íons estão localizados aleatoriamente, ocupando as vacâncias presentes na estrutura amorfa.

Figura 3.5 – Diagrama de Carnall dos níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes.



Fonte: Carnall, 2013.

Os elementos terras raras têm em comum a estrutura eletrônica do Xenônio, com dois ou três elétrons, ficando representado na tabela 3.6 como  $[Xe]4f^n6s^2$ . Onde  $[Xe] = 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6$ . Assim, os elétrons de valência dos lantanídeos encontram-se nas subcamadas 5d e 6d, preferencialmente na banda de condução.

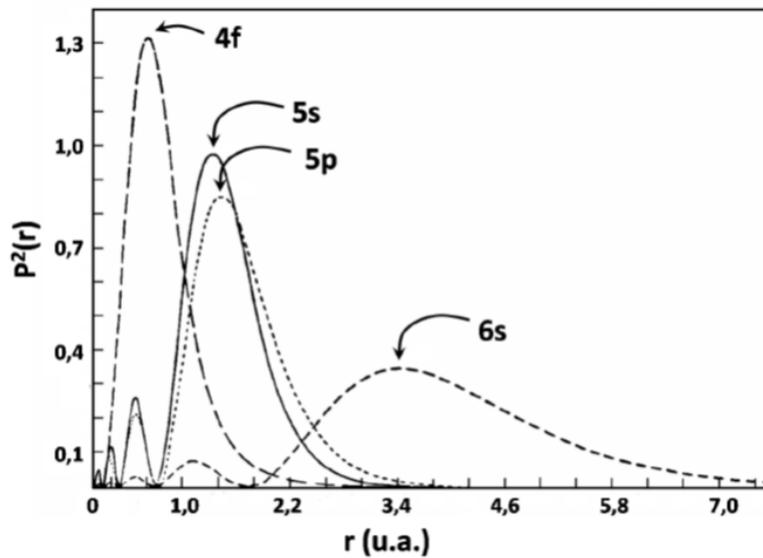
**Figura 3.6 – Configuração eletrônica dos íons terras raras.**

Elemento	Símbolo	Z	Configuração eletrônica	Configuração eletrônica ( $Ln^{3+}$ )	Oxidação
Lantânio	La	57	$\{Xe\} 4f^0 5d 6s^2$	$\{Xe\} 4f^0$	2,3
Cério	Ce	58	$\{Xe\} 4f^2 6s^2$	$\{Xe\} 4f^1$	2,3,4
Praseodímio	Pr	59	$\{Xe\} 4f^3 6s^2$	$\{Xe\} 4f^2$	2,3,4
Neodímio	Nd	60	$\{Xe\} 4f^4 6s^2$	$\{Xe\} 4f^3$	2,3
Promécio	Pm	61	$\{Xe\} 4f^5 6s^2$	$\{Xe\} 4f^4$	3
Samário	Sm	62	$\{Xe\} 4f^6 6s^2$	$\{Xe\} 4f^5$	2,3
Európio	Eu	63	$\{Xe\} 4f^7 6s^2$	$\{Xe\} 4f^6$	2,3
Gadolínio	Gd	64	$\{Xe\} 4f^7 5d 6s^2$	$\{Xe\} 4f^7$	2,3
Térbio	Tb	65	$\{Xe\} 4f^9 6s^2$	$\{Xe\} 4f^8$	2,3,4
Disprósio	Dy	66	$\{Xe\} 4f^{10} 6s^2$	$\{Xe\} 4f^9$	2,3
Hólmio	Ho	67	$\{Xe\} 4f^{11} 6s^2$	$\{Xe\} 4f^{10}$	2,3
Érbio	Er	68	$\{Xe\} 4f^{12} 6s^2$	$\{Xe\} 4f^{11}$	2,3
Túlio	Tm	69	$\{Xe\} 4f^{13} 6s^2$	$\{Xe\} 4f^{12}$	2,3
Itérbio	Yb	70	$\{Xe\} 4f^{14} 6s^2$	$\{Xe\} 4f^{13}$	2,3
Lutécio	Lu	71	$\{Xe\} 4f^{14} 5d 6s^2$	$\{Xe\} 4f^{14}$	3

Fonte: Walsh, 2013.

Nas propriedades espectroscópicas dos íons terras raras, os orbitais 4f semi-preenchidos do estado trivalente encontram-se protegidos do ambiente químico devido a sua maior proximidade do núcleo e à blindagem realizada pelos elétrons dos orbitais 5s, 5p e 6s apresentam maior extensão radial do que os elétrons 4f, como mostrado na figura 3.7. Este fato explica a sua coordenação química, pois devido à proteção dos elétrons dos orbitais 4f, há um envolvimento pequeno desses orbitais com os orbitais dos ligantes, dando um alto caráter iônico a seus compostos, tornando o nível 4f opticamente ativo.

Figura 3.7 – Distribuição radial de carga  $P^2(r)$  em função do raio  $r$ , para os orbitais 4f, 5s, 5p, 6s do Gadolínio (Gd)

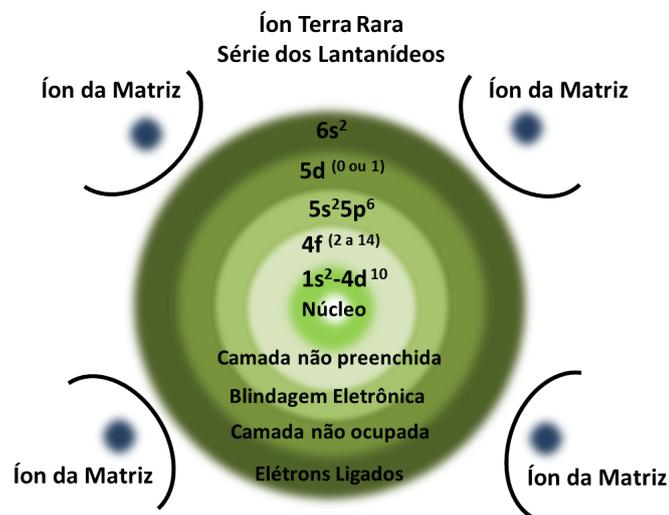


Fonte: Vermelho, 2013.

Como consequência, as características relevantes dos íons terras raras são que os elétrons 4f não sofrem significativamente a presença do campo cristalino. Consequentemente, mesmo em materiais sólidos ou em líquidos, os íons Lantanídeos em princípio se comportam como íons livres e a estrutura discreta dos níveis de energia são afetados moderadamente pelos átomos vizinhos.

A figura 3.8 representa um íon terra rara inserido em uma matriz, a camada 4f não está totalmente preenchida, podendo os elétrons desta camada, serem promovidos pela absorção de fótons para os níveis mais energéticos.

Figura 3.8 – Estrutura atômica do íon terra rara.



Fonte: Sousa, 2009.

Para descrever a interação do íon terra rara com o ambiente o qual está inserido, utilizamos o Hamiltoniano de um íon terra rara em um campo cristalino, que pode ser escrito pela seguinte equação:

$$H = H_0 + H_e + H_{SO} + V_{crist}, \quad (3.14)$$

Onde, o primeiro termo  $H_0$  descreve a interação de cada elétron com o núcleo do Hamiltoniano não perturbado, temos:

$$H_0 = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i=1} \frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad (3.15)$$

O segundo termo  $H_e$ , corresponde às interações coulombianas entre elétrons e é dado por:

$$H_e = \sum_{i=1} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.16)$$

O terceiro termo  $H_{SO}$ , é a interação spin-órbita do elétron que pode ser escrito como:

$$H_{SO} = \sum_{i=1} \xi L.S, \quad (3.17)$$

O quarto termo  $V_{crist}$  é a energia potencial devido ao campo cristalino em torno do íon terra rara, onde assume-se que o número de elétrons no íon é igual a  $n$ , podendo ser escrito da seguinte maneira:

$$V_{crist} = \sum_i eV_c(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (3.18)$$

Logo, substituindo  $H_0$ ,  $H_e$ ,  $H_{SO}$  e  $V_{crist}$  na equação 3.14 ficamos com:

$$H = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i=1} \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) + \sum_{i=1} \xi L.S + \sum_i eV_c(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (3.19)$$

A aproximação padrão para  $H_0$  é empregar uma aproximação de campo central na qual cada elétron é assumido mover-se independentemente em um potencial de simetria esférica formado pelo núcleo e o potencial médio de todos os outros elétrons.

As soluções para este problema podem então ser fatoradas no produto de uma função radial e angular. Enquanto a função radial depende dos detalhes do potencial, a simetria esférica assegura que a componente angular é idêntica ao do átomo de Hidrogênio e pode ser expressa como harmônicos esféricos. As soluções do problema do campo central são produtos de

estados de um elétron que são anti-simétricos sob a troca de um par de elétrons, como requerido pelo princípio de exclusão de Pauli, conforme [27].

Como estas soluções são construídas dos estados hidrogênicos, o momento angular orbital total  $L$  e o spin total  $S$  são bons números quânticos (isto é, autovalores exatos da Hamiltoniana). Os termos  $L$  e  $S$  são as somas vetoriais dos números quânticos orbital e de spin para todos os elétrons  $4f$  no íon.

Cada elétron  $4f$  conta com um número quântico orbital 3 e um número quântico de spin  $1/2$ . O momento angular orbital total é especificado pelas letras S, P, D, F, G, H, I, J, K,... para representar  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$ , respectivamente. Cada estado  $4f^n$  desdobra-se em vários estados  $^{2S+1}L$  devido à interação colombiana entre os elétrons  $4f$ .

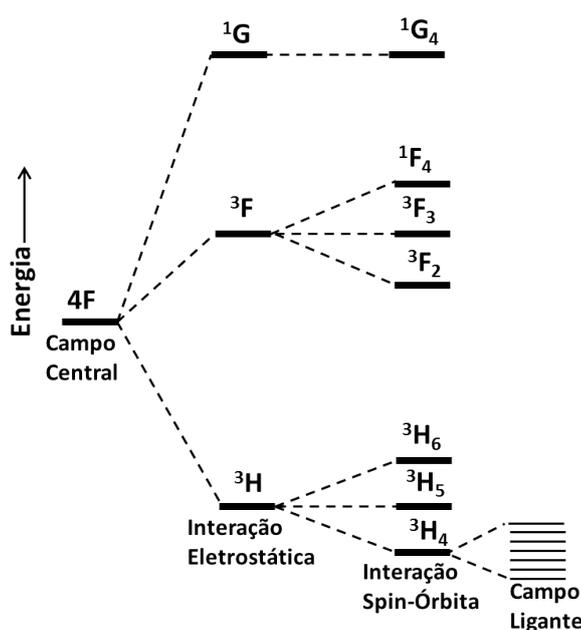
O acoplamento Russell-Saunders é utilizado para os estados dos íons terras raras. Neste esquema  $L$  e  $S$  são vetorialmente adicionados para formar o momentum angular total  $J$  e os estados são nomeados como  $^{2S+1}L_J$ . Os números quânticos,  $L$ ,  $S$ ,  $J$  e  $M$  em que,

$$J = |L - S|, |L + S| + 1, |L - S| + 2, \dots, L + S.$$

$$M = -J, -J + 1, -J + 2, \dots, J.$$

Os termos  $J$  e  $M$ , definem os termos da configuração, como está ilustrado na figura 3.9. Por outro lado, cada estado  $^{2S+1}L$  é desdobrado em vários estados  $J$  pela interação spin-órbita, como é mostrado na mesma figura. Quando é considerada a interação spin-órbita,  $L$  e  $S$  não são bons números quânticos, mas  $J$  e  $M$  são bons números quânticos.

**Figura 3.9 – Diagrama dos níveis de energia dos íons terras raras em hospedeiros, ilustrando a hierarquia do desdobramento dos níveis resultantes de várias representações.**



Fonte: Vermelho, 2013.

O estado eletrônico é expressado por uma combinação linear de estados Russell-Saunders com os mesmos valores de J e M como segue:

$$|4f^N[\alpha SL]J\rangle = \sum_{\alpha SL} \alpha(\alpha' S' L'; \alpha' S' L') |4f^N \alpha' S' L' J\rangle \quad (3.20)$$

onde  $\alpha$  é o número quântico que distingue os estados  $^{S+1}L_J$  com os mesmos números S, L e J, os números quânticos com parênteses não são bons números quânticos. Os números reais  $\alpha$ , S e L no lado esquerdo indicam os números quânticos dos estados Russell-Saunders que mais contribuem para formar o estado eletrônico.

Quando a interação spin-órbita  $H_{SO}$  é considerada, J é um bom número quântico e o estado eletrônico é identificado pelo J. Quando a energia potencial  $V_{crist.}$  apresenta simetria esférica, o estado  $^{2S+1}L_J$  degenera na multiplicidade  $2J + 1$ , entretanto, esta degenerescência é desdobrada pelo campo externo com baixa simetria.

Assumimos aqui que a concentração dos íons terras raras é suficientemente baixa e a interação entre eles pode ser ignorada, embora o elétron da camada 4f do íon terra rara seja influenciado pelo campo elétrico formado pelos íons vizinhos, denominado de campo cristalino ( $V_{crist.}$ ), e também pelas interações colombianas no íon, que quase mantém seus próprios estados eletrônicos no estado do íon livre. Isto é causado pelo espalhamento do orbital 4f que é quase metade daquele dos orbitais 5s e 5p e os elétrons 4f são eletrostaticamente blindados pelos elétrons 5s e 5p do campo elétrico externo, conforme indica a figura 3.7.

Consideraremos agora cargas pontuais com carga elétrica  $Q_i$  com o núcleo dos íons na posição  $R_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ). Então a energia potencial para o elétron devido ao campo cristalino formado pelas cargas pontuais é dada por:

$$V_{crist} = \sum_i \sum_j \frac{-eQ}{|r_i - R_j|} \quad (3.21)$$

Por outro lado, quando  $R_j$  é expressado pelas coordenadas  $(R_j, \theta_j, \phi_j)$  o ângulo formado por  $r_i$  e  $R_j$  é  $\theta_{ij}$ . Então, o campo cristalino é expresso por:

$$\frac{1}{|r_i - R_j|} = \sum_i \sum_{t,p} r_i^t A_{tp} C_p^t(\theta_i, \varphi_i) = \sum_{t,p} A_{t,p} D_p^{(t)} \quad (3.22)$$

onde  $1/|r_i - R_j|$  é expandida usando os polinômios de Legendre,  $P_k(\cos \theta_{ij})$  como [19]:

$$\frac{1}{|r_i - R_j|} = \sum_{k=0} \frac{1}{R_j} \left(\frac{r_1}{R_j}\right)^k P_k(\cos \theta_{ij}) \quad (3.23)$$

$$P_k(\cos \theta_{ij}) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k Y_{km}(\theta_i, \varphi_j) Y_{km}^*(\theta_j, \varphi_i) \quad (3.24)$$

onde  $Y_{km}(\theta_i, \varphi_j)$  é uma função harmônico esférica.

$$C_p^{(t)}(\theta_i, \varphi_i) = \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{tp}(\theta_j, \varphi_i) \quad (3.25)$$

e também,

$$A_{tp} = \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \sum_j \frac{-eQ}{R_j^{(t+1)}} Y_{tp}^*(\theta_j, \varphi_i) \quad (3.26)$$

$$D_p^{(t)} = \sum_i r_i^t C^{(t)p}(\theta_i, \varphi_i) \quad (3.27)$$

Quando a intensidade de  $V_{crist} \propto 1/r^{t+1}$  é muito menor do que  $H_0$  e  $H_{SO}$ ,  $V_{crist}$  pode ser estudada via a teoria da perturbação. Entretanto, se o campo cristalino for levado em consideração,  $J$  não é mais um bom número quântico e o estado eletrônico é identificado pela expressão irreduzível do grupo pontual. O estado eletrônico que degenera em  $(2J+1)$  múltiplos no íon em estado livre é desdobrado como mostra a figura 3.9 e o nível desdobrado é chamado nível Stark. Em cristais ou vidros, o estado eletrônico 4f dos íons terras raras é desdobrado nos níveis Stark devido ao campo cristalino dos ânions da matriz.

A configuração dos estados 4f dos elementos da série dos lantanídeos, com exceção do Escândio, Ítrio e o Lantânio, caracterizam-se pelo preenchimento gradativo do antepenúltimo nível energético, da camada 4f. As propriedades desses elementos são extremamente semelhantes entre si, observando-se apenas pequenas variações de tamanho e de carga nuclear sobre o comportamento químico dos mesmos. A configuração eletrônica desses 14 elementos na tabela periódica pode ser obtida pela adição sucessiva de um elétron na camada 4f a partir do Cério, porém, no caso do Gadolínio e do Lutécio, o deslocamento do elétron 5d para o nível 4f é energeticamente favorável. A configuração eletrônica da série, entre os números atômicos de 58 a 71, pode ser observada na tabela 3.6 [3]. Dentro de um período da mesma tabela 3.6, o tamanho dos átomos decresce da esquerda para a direita, pois os elétrons que vão sendo acrescentados blindam a carga nuclear adicional. Assim, quanto maior o número atômico, maior é a atração no núcleo sobre todos os elétrons, que se aproximam cada vez mais do núcleo promovendo a redução do tamanho do átomo. O efeito de blindagem dos elétrons reduz a ordem  $s > p > d > f$ . A contração de tamanho de um elemento para outro é relativamente pequena, mas no caso da série dos lantanídeos, a adição gradativa de 14 elétrons do Cério ao Lutécio, gera uma redução. No caso dos lantanídeos o que acontece é que a camada de valência 4f é blindada pelas camadas 5d e 6s, isto é chamado de contração de lantanídeos [28].

### 3.3 Introdução a Teoria de Judd-Ofelt

O primeiro passo no sentido de obter um modelo mais elaborado e preciso para explicar as transições eletrônicas f-f dos íons terras raras foi dado em 1962 por B. Judd [29] e G. Ofelt [30]. Esses autores utilizaram os métodos de Racah para elaborar um procedimento teórico, que permitiu o cálculo das intensidades das transições f-f nos íons terras raras. A ideia central deste modelo consiste em considerar a mistura entre configurações de paridades opostas, utilizando a teoria da perturbação até primeira ordem na função de onda, onde os termos ímpares do campo cristalino são considerados como os termos perturbativos do potencial.

O estudo das intensidades das transições em íons terras raras apresenta uma especial dificuldade devido ao fato das funções de onda dos elétrons da camada  $4f$  possuírem paridades idênticas, enquanto que o operador de dipolo elétrico, por ser um operador ímpar, não conecta estados de mesma paridade (regra de Laporte) [31].

As transições  $4f-4f$  violariam várias regras de seleção e, portanto não deveriam ocorrer por dipolo-elétrico entre estados  $4f$  puros. No entanto, as transições eram observadas, e com altas intensidades. Exemplos dessas transições são a  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  do  $Er^{3+}$  ( $\Delta J = 6$ ), a  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$  do  $Tm^{3+}$  ( $\Delta J = 2$ ), e a  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  do  $Nd^{3+}$  ( $\Delta J = 4$ ).

Esta limitação é superada mediante a existência de termos de perturbação externos aos íons, como por exemplo, o campo cristalino estático da rede hospedeira. O termo referente ao campo cristalino gera uma mistura entre as funções de onda do tipo  $4f^n$  com configurações de paridades opostas, mais comumente do tipo  $4f^{n-1}5d$ , tornando as transições possíveis.

A impossibilidade de conhecer exatamente a forma do potencial cristalino e também todas as autofunções e energias das configurações  $4f^{n-1}5d$ , leva a teoria de Judd-Ofelt a assumir as seguintes aproximações:

1. Os íons terras raras estão dispostos na rede com orientação aleatória;
2. Os termos ímpares do campo cristalino promovem uma mistura entre configurações eletrônicas de paridades opostas;
3. As diferenças de energia intraconfiguracionais são bem menores que as diferenças de energia interconfiguracionais;
4. Todos os subníveis com diferentes números quânticos, são indistinguíveis e igualmente prováveis de serem populados.

Utiliza-se a teoria de Judd-Ofelt para o cálculo dos três parâmetros fenomenológicos  $\Omega_{(2)}$ ,  $\Omega_{(4)}$  e  $\Omega_{(6)}$ , considerando as medidas experimentais dos espectros de absorção, do índice de refração do material hospedeiro e os valores teóricos dos três elementos da matriz  $U^{(2)}$ ,  $U^{(4)}$  e  $U^{(6)}$ , que liga cada par de níveis eletrônicos da configuração  $4f^n$  [32], calcula-se, os elementos de matriz, na aproximação de dipolo, considerando as configurações excitadas como totalmente degeneradas.

A força de oscilador experimental de uma dada transição eletrônica entre dois estados a e b está relacionada com o coeficiente de absorção através da seguinte relação [29, 30, 33].

$$f_{ab}^{exp} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu, \quad (3.28)$$

em que  $\alpha(\nu)$  é o coeficiente de absorção na frequência  $\nu$ ,  $N$  é o número de íon por  $cm^3$  de amostra,  $m$  e  $e$  são a massa e a carga do elétron, respectivamente,  $c$  é a velocidade da luz e o fator  $\int \alpha(\nu) d\nu$  é obtido pelo cálculo da área sob as bandas de absorção do íon.

Teoricamente a intensidade de linha da mesma transição conectando dois multipletos J é dada por  $S_{ab} = \sum_{i,j} |\langle a_i | \hat{D} | b_j \rangle|^2$ , sendo  $\hat{D}$  os operadores dipolo elétrico ou dipolo magnético. De acordo com a teoria desenvolvida por Judd e Ofelt, a força de oscilador de uma transição por dipolo elétrico de um estado inicial  $|aJ\rangle$  para um estado final  $|bJ'\rangle$  pode ser expressa considerando a medida de amplitude relativa das transições eletrônicas dentro de sistemas atômicos e moleculares de uma linha espectral devido a uma transição do J para  $J'$  de um determinado íon.

A intensidade total do oscilador f em uma linha espectral de absorção na frequência  $\nu$  devido a uma transição de dipolo elétrico de determinado íon é dada por:

$$f_{ed} = \chi \frac{8\pi^2 m}{3he^2} \frac{\nu_p}{(2J+1)} S_{ed} \quad (3.29)$$

onde,  $\nu_p$  é a frequência central da transição dada em  $s^{-1}$ ;  $m_e$  é a massa do elétron;  $h$  é a constante de Planck. A introdução do termo  $(2J+1)$  é feita, pois embora a força de oscilador possa ser calculada entre níveis Stark de cada multipletto, considera-se que em temperatura ambiente, todos os componentes Stark do estado inicial estão igualmente ocupadas e, portanto é comum calcular-se diretamente a força de oscilador associada à transição do estado inicial J para o estado final  $J'$  que é a soma das forças de oscilador entre cada componente Stark, ponderada pela probabilidade de ocupação dos componentes do nível inicial. O termo  $\chi = (n^2 + 2)^2/9n$  é um fator de correção no índice de refração linear  $n$ , do meio que o íon está imerso, conhecido como fator de correção de Lorentz, este termo considera mudanças do campo de radiação externo, devido ao campo elétrico dos íons da rede hospedeira;  $n$  é o índice de refração linear do meio.

Da equação 3.29 temos que  $S_{ed}$  é a intensidade de transição de linha dada por:

$$S_{ed} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle aJ || U^{(\lambda)} || bJ' \rangle|^2 \quad (3.30)$$

esssa intensidade de transição de linha é fatorada no produto de uma função radial ( $\Omega$ ) e angular  $|\langle aJ || U^{(\lambda)} || bJ' \rangle|^2$ ; e J e  $J'$  são os números quânticos de momento angular do estado inicial e final.

A função angular,  $|\langle aJ \| U^{(\lambda)} \| bJ' \rangle|^2$  representa o quadrado dos elementos de matriz reduzidos do operador tensorial unitário que conecta o estado inicial e o final. Os elementos de matriz reduzida  $U^{(\lambda)}$  não se alteram com a variação da matriz hospedeira, devido a blindagem eletrostática pelas camadas fechadas  $5s^2$  e  $5p^2$  sobre os elétrons e os níveis da subcamada  $4f^n$ , o que facilita o tratamento destes.

As transições de dipolo magnético são fracas e definidas por,

$$f_{dm} = \chi \frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{n^3 \nu_p}{2J+1} \left( \frac{\hbar}{2mc} \right)^2 |\langle aJ \| L + 2S \| bJ' \rangle|^2 \quad (3.31)$$

Embora as transições f-f sejam permitidas por dipolo magnético, as contribuições deste mecanismo são pequenas quando comparadas àquelas por dipolo elétrico forçado. Assim, a força de oscilador de dipolo magnético pode ser calculada, de forma aproximada, por

$$f_{dm} = f' n \quad (3.32)$$

em que  $n$  é o índice de refração do meio em que o íon está inserido (matriz hospedeira) e  $f'$  é a força de dipolo magnético calculada para os íons lantanídeos em solução aquosa [34].

Como a transição por dipolo magnético é permitida por paridade dos níveis  $f^n$ . Suas regras de seleção são dadas por,

$$\Delta S = \Delta L = 0, \quad e, \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad (3.33)$$

exceto transições  $(0 \rightarrow 0)$  [20]. Vale salientar que, apesar da pequena contribuição devido aos dipolos magnéticos, a força de oscilador total é dada por  $f_{exp} = f_{de} + f_{dm}$ .

O grande mérito para a utilização da técnica de Judd-Ofelt é a possibilidade de computar os valores das contribuições radial ( $\Omega$ ) ajustando esses valores por meio da comparação dos valores das forças de oscilador experimental de diversas bandas com suas respectivas forças de oscilador teóricas. E com isto, utilizando-se métodos numéricos de ajuste de curvas, determinar os valores dos parâmetros  $\Omega_{(\lambda)}$  uma vez que os valores dos elementos de matrizes reduzidas são tabelados.

Para avaliar o erro envolvido na determinação dos valores dos  $\Omega_{\lambda}$ s utiliza-se o erro quadrático médio ( $\delta_{rms}$ ) entre as intensidades dos osciladores dadas pela equação 3.28 e aquelas dadas pela equação 3.29, das  $p$  bandas de absorções medidas, utiliza-se a seguinte expressão,

$$\delta_{rms} = \sqrt{\sum_{i=1}^p (f_{cal}^{(i)} - f_{exp}^{(i)})^2 / (p - 3)} \quad (3.34)$$

Com a determinação dos parâmetros  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$ , que trazem somente informações inerentes ao íon estudado dentro da respectiva matriz, ou seja, esses parâmetros são específicos para cada matriz, podem-se investigar propriedades espectroscópicas desses íons. Além

disso, a partir da força da interação elétrica entre os dipolos (interação dipolar elétrica) podemos calcular a probabilidade de transição dipolar elétrica, relacionada com a absorção dos íons terra rara.

Os parâmetros  $\Omega_{(\lambda)}$  obtidos dos resultados experimentais dos espectros de absorção, apesar da dificuldade de ser estimado teoricamente, podem ser utilizado para investigar a influência sofrida pelo íon terra rara devido alterações na matriz hospedeira. Segundo o desenvolvimento da teoria de Judd-Ofelt, esse parâmetro de ajuste pode ser expresso por:

$$\Omega_{(\lambda)} = (2\lambda + 1) \sum_{s,p} |A_{s,p}|^2 \Xi^2(s, \lambda) (2s + 1)^{-1} \quad (3.35)$$

onde,  $\Omega_{\lambda}$  é o parâmetro de intensidade que mantém informações sobre a matriz através dos termos  $A_{s,p}$  e  $\Xi(s, \lambda)$ . Onde,  $A_{s,p}$  traz informações sobre a ligação dos íons terras raras com o campo cristalino, através da seguinte expressão [20].

$$A_{s,p} = (-1)^p \{(s-p)!/(s+p)!\}^{1/2} \sum_n g_n \left( \frac{e^2}{r_n^{s+1}} \right) P_s^p(\cos \phi_n) \exp(-ip\theta_n) \quad (3.36)$$

Neste caso o parâmetro  $g_n$  localiza as cargas ligantes na coordenada  $(r_n, \theta_n, \phi_n)$ , em coordenadas esféricas. Logo,  $A_{s,p}$  está associado com os parâmetros do campo local. Por outro lado,  $\Xi(s, \lambda)$  tem mais informações sobre a distribuição eletrônica dentro do íon e sua influência com níveis energeticamente fora da camada 4f. Esta contribuição é proporcional as contribuições  $\langle 4f|r|nl \rangle$  e  $\langle nl|r^s|4f \rangle$ . As influências externas a camada 4f são levada em consideração em  $\Delta E(nl)$ . As contribuições são avaliadas através da expressão final:

$$\Xi(s, \lambda) = \sum_n \left( a(s, \lambda) \frac{\langle 4f|r|nd \rangle \langle nd|r^s|4f \rangle}{\Delta E(nd)} + b(s, \lambda) \frac{\langle 4f|r|ng \rangle \langle ng|r^s|4f \rangle}{\Delta E(ng)} \right) \quad (3.37)$$

$\Xi(s, \lambda)$  representa uma complicada soma sobre todas as configurações do estado excitado [20, 32]. A ordem  $s$  é determinada pela desigualdade triangular para acoplamento de momentos angulares,  $|1-t| \leq s \leq |1+\lambda|$ , onde ( $s = 1$  ou  $3$  para  $\lambda = 2$ ,  $s = 3$  ou  $5$  para  $\lambda = 4$ , e  $s = 5$  ou  $7$  para  $\lambda = 6$ ).

Com esta regra de seleção, os valores dos parâmetros  $\Omega_2$  são mais sensíveis a alterações do campo cristalino evidenciados por  $A_{s,p}$ , do que os parâmetros  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  [32]. Weber, M.J. mostrou que os valores de  $\Omega_6$  são dominados por  $\Xi(s, \lambda)$  mais de que por  $A_{s,p}$  [35].

Vemos que no termo  $A_{s,p}$ , os valores de  $\Omega_2$  possuem uma maior contribuição, pois para  $\lambda = 2$ , temos que  $A_{s,p} \propto \frac{1}{r^2} + \frac{1}{r^4}$ , para  $\lambda = 4$  temos  $A_{s,p} \propto \frac{1}{r^5} + \frac{1}{r^6}$  e para  $\lambda = 6$  temos  $A_{s,p} \propto \frac{1}{r^7} + \frac{1}{r^8}$ . Logo,  $\Omega_2$  está relacionado com a distribuição radial, fornecendo assim, uma ideia de distância dos íons terras raras ao campo cristalino.

Renata Reisfeld [36] na década de 70 mostrou a relação desse parâmetro  $\Xi(s, \lambda)$  com a rigidez de diferentes matrizes. Tanabe e colaboradores, mostraram experimentalmente

utilizando Ressonância Magnética Nuclear (RMN) a relação entre o parâmetro  $\Omega_{(6)}$  e a distribuição eletrônica da camada 6s dos íons de Érbio [37].

Existem certas transições que são mais sensíveis a variações do campo local, estas são definidas como transições hipersensíveis. Embora a literatura específica utilize a regra de seleção  $|\Delta J| \leq 2$ ,  $|\Delta L| \leq 2$  e  $\Delta S = 0$  para prever a sua ocorrência ela é falha em alguns casos [20].

Há um outro mecanismo que pode ser significativo para descrever as intensidades de transições 4f-4f em sólidos dopados com íons terras raras. Este mecanismo é conhecido como Acoplamento Dinâmico (AD) e foi originalmente proposto por Jörgensen e Judd [38] para explicar as variações incomuns de intensidades de certas transições denominadas “hipersensíveis”. Quando os parâmetros  $\Omega_\lambda$  são determinados fenomenologicamente, ou seja, a partir das intensidades experimentais, como no caso deste trabalho, os mecanismos de dipolo elétrico forçado e de acoplamento dinâmico (AD) são absorvidos simultaneamente e não podem ser distinguidos.

Recentemente, O. Malta [39] investigou a existência de bandas hipersensíveis, através do acoplamento dinâmico. No mecanismo do acoplamento dinâmico (AD) o campo de radiação incidente induz dipolos oscilantes nos íons ao redor do íon terra rara, e conseqüentemente um campo elétrico oscilante adicional é produzido. Este campo elétrico tem altos gradientes locais e pode induzir transições 4f-4f com forças de oscilador da ordem de  $10^{-6}$  ou até maiores. Assim uma energia adicional  $H_{AD}$ , deve ser somada a interação com o campo elétrico incidente que resulta no mecanismo de transição por dipolo elétrico forçado. Expandindo  $H_{AD}$  em termos de operadores tensoriais irredutíveis, define-se novos parâmetros de intensidade, os quais devem ser utilizados nos cálculos teóricos dos  $\Omega_\lambda$ . Oscar Malta demonstrou que, na realidade, o produto  $\Omega_2|\langle A||U^{(2)}||B\rangle|^2$  é que é decisivo na sua determinação. Neste trabalho os parâmetros de intensidade  $\Omega_\lambda$  foram obtidos a partir de dados experimentais, assim detalhes do tratamento teórico do mecanismo de acoplamento dinâmico não foram discutidos. Maiores detalhes sobre o tratamento teórico podem ser encontrados na referência [39].

Outro parâmetro muito utilizado na prática para avaliações espectroscópicas de íons terras raras em matrizes é o fator de qualidade, Qf. Este é definido pela seguinte relação  $Qf = \Omega_4/\Omega_2$  [20]. Através desse fator pode-se estimar, como por exemplo, no caso dos íons de neodímio, que transições podem ser beneficiadas dependendo de seu valor. Segundo Richard C. Powell [20], para baixos valores de Qf, na transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  do neodímio, a razão de ramificação é maior, enquanto para altos valores de Qf, na transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  do neodímio, a razão de ramificação é maior.

Além das proposições sobre alterações locais em matrizes dopadas com íons terras raras mencionados acima, através da determinação dos parâmetros fenomenológicos  $\Omega_{(\lambda)}$  pode-se também estimar parâmetros espectroscópicos relevantes e inacessíveis experimentalmente, como a probabilidade de transição radiativa ( $A_r$ ), o tempo de vida radiativo ( $\tau_r$ ), a eficiência quântica ( $\eta$ ) e a razão de ramificação ( $\beta$ ).

A taxa de transição radiativa por dipolo elétrico para uma transição  $J - J'$  é dada

por:

$$A_r(aJ, bJ') = \frac{64\pi^4\sigma^3}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle aJ || U^{(\lambda)} || bJ' \rangle|^2 \quad (3.38)$$

sendo,  $\sigma$  a energia da transição ( $cm^{-1}$ ) e  $J$  o número quântico de momento angular total do nível emissor.

Entretanto, as transições de dipolo magnético, apesar de serem permitidas dentro da configuração  $4f^n$ , são normalmente de pequena intensidade quando comparadas com as de dipolo elétrico e podem ser negligenciadas no tratamento da maioria das transições, já as intensidades de transição de quadrupolo elétrico são ainda menores e comumente desprezadas.

Há duas quantidades relacionadas com a probabilidade de transição radiativa, o tempo de vida do estado excitado que é dado pelo somatório de todas as transições radiativas a partir do nível  $J$  para os demais abaixo deste, sendo então:

$$\frac{1}{\tau_J} = \sum_{J'} A_r(aJ, bJ') \quad (3.39)$$

A outra quantidade encontrada e que depende de  $\Omega_\lambda$  é a razão de ramificação de fluorescência  $\beta_{a,b}$  que corresponde a probabilidade estatística de um sistema excitado no estado  $b$  relaxar espontaneamente para um nível energético é útil no estudo das intensidades relativas das linhas de fluorescência originadas a partir de um mesmo estado excitado, e pode ser obtida por:

$$\beta_{a,b} = \frac{A_{a,b}}{\sum_b A_{a,b}} \quad (3.40)$$

onde,

$$\sum_b \beta_{a,b} = 1 \quad (3.41)$$

Outros parâmetros espectroscópicos importantes na caracterização de materiais com aplicações ópticas são as seções de choque de absorção de estado fundamental  $\sigma_{AEF}$  e de emissão estimulada  $\sigma_{EE}$ . A primeira pode ser calculada facilmente a partir do espectro de absorção, com o auxílio de um aparato convencional ou medido por um espectrofotômetro, onde,

$$\sigma_{AEF} = \frac{\alpha}{N} \quad (3.42)$$

em que  $\alpha$  é o coeficiente de absorção em  $cm^{-1}$  e  $N$  é a concentração de íons dopantes absorvedores na amostra, em  $cm^{-3}$ . Conhecendo-se  $A(aJ, bJ')$ , a seção de choque de emissão

de uma dada transição eletrônica pode ser calculada de acordo com,

$$\sigma_{EE} = \frac{\lambda_p^4}{8\pi cn^2 \Delta\lambda_{ef}} A(aJ, bJ'). \quad (3.43)$$

em que  $\lambda_p$  é o comprimento de onda de pico e  $\Delta\lambda_{ef}$  é a razão entre a área da banda e sua intensidade de pico,  $c$  é a velocidade da luz, e  $n$  o índice de refração da amostra.

Uma informação relevante sobre a potencialidade de um determinado nível eletrônico como emissor de radiação pode ser avaliado através do conceito de eficiência quântica de emissão  $\eta$ . Esta relação estima a influência de processos não radiativos do nível emissor é definida através da razão entre os tempos de vida experimental ( $\tau_f$ ) e o tempo de vida radiativo ( $\tau_r$ ), ou seja,

$$\eta_j = \tau_f / \tau_r \quad (3.44)$$

A teoria de Judd-Ofelt tem sido utilizada com bastante êxito uma vez que as forças de oscilador das transições 4f-4f calculadas reproduzem as experimentais. Frequentemente os cálculos são realizados utilizando-se os espectros de absorção de amostras com um nível de dopagem suficiente para minimizar erros na determinação das áreas a serem utilizadas na equação 3.28, mas como a teoria não considera a ocorrência de processos não radiativos (ex: relaxações multifônons e transferências de energia entre os íons), os tempos de vida radiativos calculado por 3.39 devem ser comparados com aqueles medidos para amostras com baixas concentrações de dopantes, nas quais os decaimentos sejam principalmente radiativos.

A dependência dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt com as integrais relativas as bandas de absorção, a energia de separação entre as configurações e os termos ímpares da expansão do campo cristalino, revelam alterações que o ambiente químico exerce diretamente sobre os íons terras raras.

### 3.4 Transferência de Energia entre Íons Terras Raras

Outro parâmetro determinante na eficiência quântica de fluorescência de um nível é a transferência de energia entre íons e entre impurezas. Neste caso Miniscalco e colaboradores [28] propuseram um método de análise experimental para a avaliação das contribuições de processos não radiativos de uma transição através da medida de tempo de vida em função da concentração dos íons terras raras. Para o caso dos meios dopados com íons de neodímio, onde os processos não radiativos relevante são devido à relaxação cruzada [40] o método tem uma expressão relativamente simples para o ajuste de curva.

As contribuições para variações no tempo de vida medido,  $\tau_f^{-1} = \tau_r^{-1} + W_{cr}^{nr}$  temos:

$$\tau_f = \frac{\tau_r}{1 + \tau_r W_{cr}^{nr}} \quad (3.45)$$

onde  $W_{Cr}^{nr}$  é a taxa de relaxação cruzada não radiativa.

As contribuições dos processos não radiativos podem ser determinadas através da teoria de Forster-Dexter para interações dipolo-dipolo elétrico [41, 42].

$$W_{TE}^{nr} = \frac{1}{\tau_d} \frac{3h^4 c^4}{4\pi n^4} \left( \frac{1}{R_{da}} \right)^6 \sigma_{sa} \int \frac{f_d(E) f_a(E)}{E^4} dE \quad (3.46)$$

$\tau_d$  é o tempo de vida do doador na ausência do aceitador, ou seja, sem transferência de energia,  $c$  é a velocidade da luz,  $n$  o índice de refração da matriz,  $\sigma_{sa}$  é a seção eficaz de absorção do aceitador. O termo  $\Delta E$  são as energias de emissão e absorção de um fóton do doador e aceitador, respectivamente.  $R_{da}$  é a distância entre o íon doador e o aceitador e define-se  $f_e$  e  $f_d$  como as funções forma de linha de emissão e de absorção normalizadas.

No caso particular dos íons de neodímio, onde predominam processos de relaxação cruzada, a expressão acima pode ser simplificada para:

$$W_{Cr}^{nr} = \left( \frac{2\pi\sigma_{sa}\lambda^4\Upsilon}{3(2\pi n)^4} \right) \frac{\rho^2}{\tau_r} = Q^2 \frac{\rho^2}{\tau_r} \quad (3.47)$$

Definindo,

$$\left( \frac{2\pi\sigma_{sa}\lambda^4\Upsilon}{3(2\pi n)^4} \right) = Q^2 \quad (3.48)$$

onde,  $\Upsilon$  é a integral conhecida como integral de superposição (“overlap”). O que permite consideravelmente simplificar essa expressão definindo-se um parâmetro para estimar a influência da supressão da luminescência  $Q$ ,

$$\tau_r W_{Cr}^{nr} = (\rho/Q)^2 \quad (3.49)$$

E a dependência do tempo de vida medido com a concentração dos íons terras raras dada por:

$$\tau_f = \frac{\tau_r}{[1 + (\rho/Q)^2]} \quad (3.50)$$

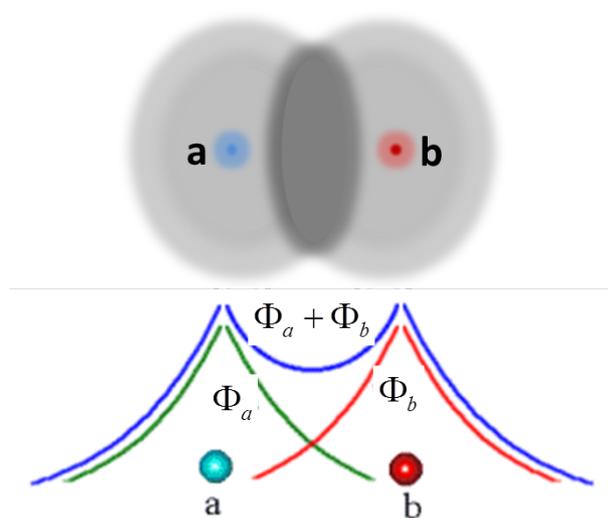
Sendo,  $\tau_f$  o tempo de vida esperado para uma determinada concentração de neodímio ( $\rho$ ), onde  $\tau_r$  é o tempo de vida na ausência de processos de transferência de energia e  $Q$  é a concentração para a qual o tempo de vida experimental cai a metade de  $\tau_r$ .

### 3.5 Efeito Nefelauxético

O efeito nefelauxético ou efeito de expansão da nuvem eletrônica foi proposto por Jørgensen em 1971. O efeito caracteriza-se pela covalência da matriz hospedeira, ou seja, quando a covalência aumenta, a interação entre os elétrons diminui [43]. Conseqüentemente,

transições eletrônicas entre níveis que têm uma diferença de energia determinada pela interação eletrônica deslocam-se para um valor menor quando aumenta a covalência. Sendo assim, o deslocamento da energia de uma transição é minimizado quando é utilizada uma matriz com alta ionicidade. O efeito nefelauxético fornece ainda uma indireta, mas convincente evidência da sobreposição dos orbitais metal-ligante, bem como dos íons terras raras-ligante, isto ocorre devido à formação de uma ligação entre metal-ligante, levando a sobreposição (“overlap”) entre os orbitais do metal e ligantes formando um maior orbital molecular levando a deslocalização da nuvem de elétrons sobre uma área maior, como representado na figura 3.10.

**Figura 3.10 – Função de onda atômica e molecular.**



Fonte: Kleber, 2000.

De acordo com Jørgensen, os parâmetros fenomenológicos da repulsão inter-elétron são menores em hospedeiros do que em correspondentes íons livres, onde a sobreposição de ondas pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\Phi = x\Phi_{TR} + y\Phi_{Lig} \quad (3.51)$$

onde,  $x^2 + y^2 \neq 1$ , configura-se como uma sobreposição dos orbitais metal-ligante (“overlap”).

O efeito nefelauxético diminui os parâmetros de repulsão inter-eletrônica dos elétrons de valência de um íon no cristal ou vidro hospedeiro em comparação com o seu valor no íon livre, devido a covalência das ligações entre o íon central e os ligantes. Isso exerce influências sobre a posição das bandas de absorção como também as bandas de emissão. Neste ponto, pode-se notar que o deslocamento nefelauxético é em grande parte mais perceptível para aquelas transições na qual o tipo de interação dipolo-dipolo elétrico é dominante.

Assim, quando um íon é incorporado no hospedeiro, devido ao efeito nefelauxético, os parâmetros  $H_{\text{núcleo}}$ ,  $H_{e-e}$ , e  $H_{\text{spin-órbita}}$  discutidos na seção 3.2, são reduzidos a partir de seus valores de íons livres, provocando uma contração da estrutura do nível de energia do íon

em um hospedeiro em particular em comparação com a dos íons livres. Consequentemente, o comprimento de onda de absorção e também as bandas de emissão são deslocados para um valor mais baixo. Os principais fatores conhecidos por afetar o efeito nefelauxético são a covalência, a polarizabilidade das ligações, a sobreposição das funções de onda, o número de coordenação da matriz e o estado de valência do íon [44].

O efeito nefelauxético médio para  $m$  transições ( $\bar{\beta}$ ) pode ser escrito a partir dos espectros de absorção dos íons terras raras nos vidros, usando a seguinte relação [43]:

$$\bar{\beta} = \frac{1}{m} \sum \beta \quad (3.52)$$

onde,  $\beta = \nu_c/\nu_a$ , sendo ( $\nu_c$ ) é a energia da correspondente transição na matriz vítrea investigada e ( $\nu_a$ ) é a energia do íon livre num correspondente meio aquoso.

A sobreposição da função de onda de um parâmetro de ligação relativa ao efeito nefelauxético médio é obtido considerando que os orbitais  $f$  estão envolvidos na formação de uma ligação covalente com o ligante dado pela seguinte função de onda de um metal:

$$\langle \Phi_{4f} | = (1 - b)^{1/2} \langle 4f | - b^{1/2} \langle \Phi_{lig} | \quad (3.53)$$

onde, ( $b^{1/2}$ ) mede a quantidade da mistura de orbitais  $4f$ -ligante, ( $\Phi_{4f}$ ) é a função de onda do nível  $4f$  e ( $\Phi_{ligante}$ ) é a função de onda do ligante.

Uma outra medida do caráter covalente que está relacionada com o efeito nefelauxético é o fator de covalência descrito na equação 3.53, com ( $b^{1/2}$ ) relacionado a quantidade de mistura de orbitais  $4f$ -ligante (“overlap”) existente na coordenação, dado pela seguinte expressão [45],

$$b^{1/2} = \left( \frac{1 - \bar{\beta}}{2} \right)^{1/2} \quad (3.54)$$

O menor valor do parâmetro nefelauxético ( $\bar{\beta}$ ) indica mais covalência na ligação terra rara-ligante. O parâmetro ( $\bar{\beta}$ ) está relacionado com o parâmetro de ligação covalência ( $\delta\%$ ) proposto por Sinha [46]:

$$\delta\% = \left( \frac{1 - \bar{\beta}}{\bar{\beta}} \right) \times 100 \quad (3.55)$$

Considerando  $\bar{\beta} < 1$ , o valor positivo de ( $\delta\%$ ) e o parâmetro ( $b^{1/2}$ ), observamos que a ligação na matriz vítrea é de natureza mais covalente do que na solução aquosa. As bandas de absorção de soluções aquosas para o íon de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) utilizados para cálculo do parâmetro nefelauxético foram determinados por Carnall [47].

O efeito nefelauxético é uma expansão do nível  $4f^{n-1}$  parcialmente cheio (dos íons terras raras), devido à transferência de carga dos ligantes para os íons terras raras. Consequentemente, a ligação metal-oxigênio (M-O) tem considerável propriedade covalente com propriedade direcional, tal caráter covalente é introduzido por sobreposição do orbital  $p$  do

íon  $O_2^-$  com o orbital f do íons terras-raras com a formação de grandes orbitais moleculares, levando a uma expansão das nuvens eletrônicas e diminuição das repulsões internas do elétron ou efeito nefelauxético reforçado (maior), aumentando assim, o caráter covalente dos vidros.

Assim, podemos relacionar o efeito nefelauxético com os termos  $A_{s,p}$  e  $\Xi(s, \lambda)$  discutidos na seção 3.3, os quais representam os parâmetros do campo cristalino, sendo o termo  $\Xi(s, \lambda)$  proporcional ao efeito nefelauxético devido considerar as misturas de estados entre ligante e terra rara.

O caráter covalente da matriz hospedeira se origina do efeito nefelauxético, o qual desempenha o papel crítico na determinação das posições das bandas de emissão e absorção, apesar do fato de que os elétrons do nível 4f do íons  $TR^{3+}$  são consideravelmente protegido pelas camadas 5s e 5p [48].

Reisfeld [36] em 1985, tabelou os comprimentos de onda de emissão no infravermelho do íon de neodímio  $Nd^{3+}$  de vários vidros e mostrou claramente que os comprimentos de onda de emissão muda para o vermelho quando muda-se a matriz de fluoreto para óxido de calcogeneto. Dominiak-Dzik e colaboradores [49] observaram um deslocamento para o vermelho das bandas de absorção de  $Pr^{3+}$  para comprimentos de onda mais elevados, com a diminuição da concentração de  $PbF_2$  em vidro à base de chumbo oxifluoreto.

A partir da observação das posições de absorção na faixa de comprimento de onda do ultravioleta ao infravermelho (UV-VIS-NIR) e emissões no infravermelho dos íons  $TR^{3+}$  em vários hospedeiros constata-se que a posição das bandas deslocam-se para comprimentos de onda mais elevado com o aumento do caráter covalente calculado no hospedeiro [48, 49]. Esta mudança pode ser interpretada em termos da propriedade da ligação química do ligante devido ao assim chamado efeito nefelauxético que literalmente tem significado de expansão da nuvem de carga.

### 3.6 Espectroscopia Vibracional

A espectroscopia vibracional investiga transições vibracionais (ou vibracionais/rotacionais em fase gasosa) com o objetivo de obter informações a respeito da geometria molecular (através do número de modos vibracionais ativos nos espectros Raman e infravermelho), bem como da natureza das ligações químicas presentes na molécula (valores das frequências vibracionais ou mais propriamente das constantes de força) [50].

As principais técnicas utilizadas são a espectroscopia de absorção no infravermelho (IR), a espectroscopia Raman (espalhamento Raman), e numa extensão muito menor, a espectroscopia de espalhamento de nêutrons. A seguir consideraremos os fundamentos teóricos mais relevantes envolvidos na espectroscopia vibracional tanto através do infravermelho como do efeito Raman.

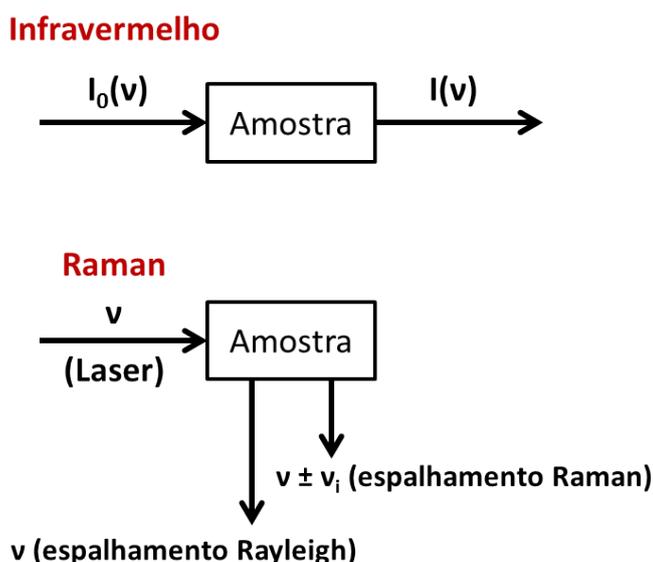
### 3.6.1 Origem do Espectro Raman e Infravermelho

As transições vibracionais podem ser observadas no espectro infravermelho (IV) ou Raman [51, 52]. Entretanto, as origens físicas destes dois espectros são muito diferentes. No Infravermelho (absorção) os espectros são originários de fótons na região do infravermelho que são absorvidos por transições entre dois níveis de vibração da molécula no estado eletrônico fundamental. No caso dos espectros Raman, estes têm a sua origem na polarização eletrônica causada pela luz ultravioleta, visível e infravermelho próximo.

Se uma molécula é irradiada por luz monocromática de frequência  $\nu$  (laser) e em seguida, devido à polarização eletrônica induzida na molécula por este feixe incidente, a luz de frequência  $\nu$  (espalhamento Rayleigh), bem como a frequência de  $\nu \pm \nu_i$  (espalhamento Raman) é espalhada. Em que  $\nu_i$  representa uma frequência vibratória da molécula. Assim, os espectros Raman são apresentados como deslocamentos da frequência incidentes na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo [50].

A Figura 3.11 ilustra a diferença entre as técnicas de infravermelho e Raman.

**Figura 3.11 – Os mecanismos de absorção no infravermelho e espalhamento Raman.**



Fonte: Autora, 2013.

Apesar de espalhamento Raman ser muito mais fraco do que o espalhamento Rayleigh (por um fator de  $10^{-3} - 10^{-5}$ ), ainda é possível constatar o espalhamento Raman, utilizando uma fonte forte de excitação. O advento de lasers revolucionou a espectroscopia de Raman, proporcionando uma forte luz monocromática, coerente em um amplo intervalo de comprimentos de onda, conforme listado na Tabela 3.1.

No caso da espectroscopia de ressonância Raman, a frequência de excitação é escolhida de forma a estar dentro da banda de absorção eletrônica. O aumento da ressonância varia em função da frequência de excitação e atinge um máximo quando a frequência de excitação coincide com o máximo de absorção eletrônica. É possível alterar a frequência de excitação

Tabela 3.1 – Algumas linhas representativas de laser para Espectroscopia Raman.

Laser	Modo	Comprimento de onda (nm)	$\bar{\nu}(cm^{-1})$
Ar-ion	CW	488.0 (Azul)	20491.8
		514.5 (Verde)	19436.3
Kr-ion	CW	413.1 (violeta)	24207.2
		530.9 (Verde/amarelo)	18835.9
		647.1 (vermelho)	15453.6
He-Ne	CW	632.8 (vermelho)	15802.8
He-Cd	CW	441.6 (Azul/violeta)	22644.9
Nitrogênio	Pulsado	337.1 (UV))	29664.7
XeCl		308 (UV)	32467.5
Nd:YAG	CW ou pulsedo	1064 (near-IR)	9398.4

Fonte: Autora, 2013.

continuamente por bombeio com lasers de corante, gás ou lasers pulsados.

A origem dos espectros de Raman pode ser explicada por uma teoria clássica elementar. Considerando uma radiação de frequência  $\nu$  com um campo elétrico  $E$  oscilando na frequência  $\nu$ , podemos escrever.

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu t \quad (3.56)$$

onde,  $E_0$  é a amplitude e  $t$  o tempo. Se uma molécula diatómica é irradiada por este campo, o momento de dipolo é dado por  $P$ ,

$$P = \alpha E = E_0 \cos 2\pi\nu t \quad (3.57)$$

em que  $\alpha$  é chamada de polarizabilidade. Podemos considerar a polarizabilidade como uma medida da facilidade de deformação da nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico. Se a molécula está vibrando com uma frequência de  $\nu_i$ , o deslocamento nuclear  $q$  é escrito como,

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_i t \quad (3.58)$$

onde  $q_0$  é a amplitude de vibração. Para pequenas amplitudes de vibração,  $\alpha$  é uma função linear de  $q$ . Assim, podemos escrever,

$$\alpha = \alpha_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \quad (3.59)$$

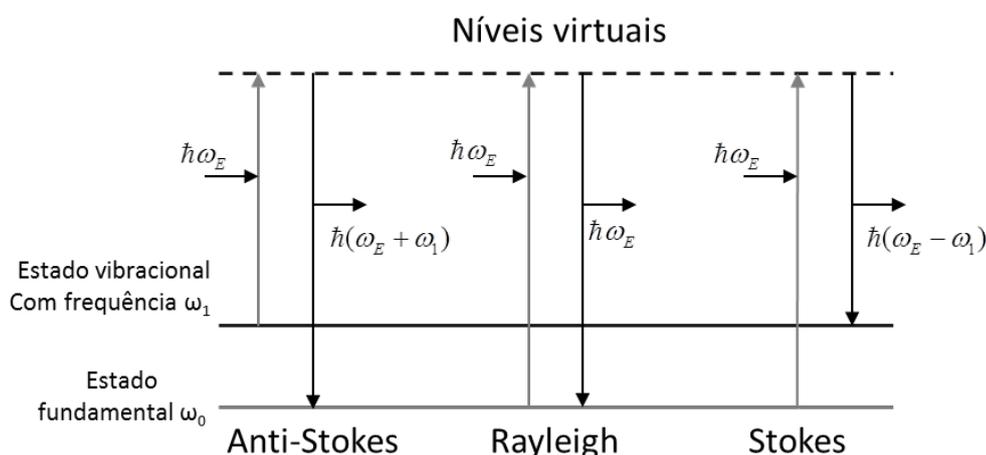
sendo,  $\alpha_0$  a polarizabilidade na posição de equilíbrio e  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$  é a taxa de variação de  $\alpha$  com relação à mudança de  $q$ , na posição de equilíbrio. Se combinarmos as equações 3.57, 3.58 e 3.59, temos

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu + \nu_i)t] + \cos[2\pi(\nu - \nu_i)t] \} \quad (3.60)$$

De acordo com a teoria clássica, o primeiro termo descreve um dipolo oscilante que irradia luz de frequência  $\nu$  e corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico). O segundo termo dá a dispersão de Raman de frequências  $\nu + \nu_i$  (espalhamento anti-Stokes) e  $\nu - \nu_i$  (espalhamento Stokes). Se a derivada  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$  for zero, o segundo termo desaparece. Assim, a vibração não é Raman-ativo, a menos que ocorram modificações na polarizabilidade durante a vibração.

Do ponto de vista quântico quando um fóton de energia  $\hbar\omega_E$  incide sobre um material as moléculas que o compõe podem absorver esta energia e serem excitadas para um nível de energia virtual, ocasionando três tipos de espalhamento, conforme observado na figura 3.12.

**Figura 3.12 – Mecanismo de espalhamento de um fóton de energia  $\hbar\omega_E$ .**



Fonte: Sala, 1995.

No espalhamento Raman anti-Stokes o fóton incide nas moléculas que estão em um estado vibracional excitado e após a interação retornam ao estado fundamental emitindo um fóton de energia maior que a incidente  $\hbar(\omega_E + \omega_1)$ . No espalhamento de Rayleigh a molécula volta ao estado vibracional inicial após interação com o fóton incidente, emitindo um fóton de mesma frequência. Já no espalhamento Raman Stokes as moléculas que constituem a amostra estão no estado fundamental, elas absorvem esta energia, são excitadas para um estado virtual e decaem para um estado vibracional excitado, emitindo um fóton de energia menor que a incidente  $\hbar(\omega_E - \omega_1)$ .

Para o estudo das matrizes vítreas existem diversas técnicas que podem ser utilizadas na obtenção de informações referentes à característica estrutural. As técnicas utilizadas para a caracterização estrutural dos materiais vítreos utilizadas neste trabalho foram difração de raios-X, espectroscopia UV-Vis e espectroscopia Raman e infravermelho (IV), que estuda o

comportamento da interação da radiação com a amostra e auxilia a compreensão do arranjo estrutural. O estudo do comportamento térmico dos vidros preparados foi efetuado a partir da técnica de análise térmica diferencial (DTA, em inglês).

Nos próximos capítulos trataremos das alterações nas características espectroscópicas e estruturais dos vidros boratos devido à adição de óxido de titânio na composição da matriz. Segundo a literatura específica a adição de óxido de titânio (metal de transição) na composição da matriz favorece o aumento do índice de refração [53]. Também é conhecido na literatura que a introdução de íons da primeira série dos metais de transição em vidros pode provocar intensas absorções na região do visível e do ultravioleta [54], aumento na temperatura de transição vítrea e mudanças na densidade.

## 4 MATERIAIS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A preparação de materiais vítreos e o estudo de suas propriedades ópticas e estruturais vem sendo pesquisadas por diversos autores, os quais discutem as estruturas vítreas baseando-se em resultados obtidos por diferentes técnicas experimentais, tais como, medidas de absorção no ultravioleta ao visível (Uv-Vis) entre 200-400 nm, espectroscopia vibracional Raman e Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), também utilizamos o espectro de absorção na borda da banda do ultravioleta para a determinação da banda proibida e energia de Urbach [55–57]. Essas medidas foram realizadas nas amostras vítreas para explicar as mudanças das seguintes propriedades: temperatura de transição do vidro, densidade, índice de refração, energia da banda proibida, energia de Urbach e durabilidade química, decorrentes das variações estruturais causadas pela substituição de óxido de sódio ( $Na_2O$ ) por óxido de titânio ( $TiO_2$ ).

Griscom [58], discute detalhadamente as características gerais das mudanças estruturais que ocorrem em vidros, especificamente boratos. Ele relaciona a adição de alcalinos modificadores nessas estruturas vítreas com as transformações das unidades  $BO_3$  em  $BO_4$  com baixas concentrações de alcalinos, indicando também que esse processo leva ao aumento das ligações na rede vítrea, esta definição não parece consenso. Segundo, Krogh-Moe a estrutura dos vidros de óxido de boro é formada por uma rede aleatória plana  $BO_3$ , com uma certa fração de anéis boroxol. Porém, Mozzi e Warren [59] afirmam que a maior parte dos vidros boratos são construídas de anéis boroxol  $BO_3$ . De acordo com Konijnendijk e Stevels [60], a estrutura dos vidros boratos, constituída de sódio e potássio, formam uma rede aleatória de grupos boroxol que diminuem com o aumento da concentração de óxido alcalino.

O conhecimento das estruturas citadas acima favorece a otimização das propriedades ópticas e estruturais, as quais precisam ser descritas em função da composição e de outros parâmetros para o desenvolvimento e aplicação em dispositivos. Por estes fatores, vidros contendo metais de transição tem atraído a atenção devido a suas aplicações em eletroquímica, dispositivos eletrônicos e eletro-ópticos. Em se tratando de vidros boratos, observamos que essa classe é tecnologicamente importante e desempenha um papel fundamental em várias aplicações [58].

As propriedades ópticas e estruturais são importantes para a eficiência laser e desenvolvimento de novos dispositivos, entretanto, as mudanças de alguns elementos podem trazer vantagem quanto a possibilidade de incorporação de altas concentrações de íons dopantes (terras raras) sem que ocorra a transferência de energia entre íons, a qual leva o material a baixa eficiência em altas concentrações devido ao aumento do decaimento não radiativo [61]. Segundo a literatura há uma relação entre a mudança das matrizes com a adição de metais pesados em sua estrutura para diminuição da energia de fônons [62], a incorporação desses metais resulta em um aumento do índice de refração [53, 63].

Motivados por essas contribuições e pela qualidade que os vidros boratos apresentam [64], fizemos uma análise da caracterização óptica e estrutural das matrizes vítreas borato. Pela facilidade do óxido de boro formar vidro com outros elementos e possibilidade no desen-

volvimento de inúmeros sistemas vítreos com características desejáveis, estamos particularmente interessados no sistema borato  $60B_2O_3(20 - x) - Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 - xTiO_2$  com  $x$  variando de  $x = 0$  a 5 mol%, utilizaremos o seguinte acronismo BNPAxT para representar o sistema vítreo. Os detalhes dos resultados obtidos serão discutidos nas seções seguintes.

#### 4.1 Síntese Das Matrizes Vítreas Boratos

A síntese das matrizes vítreas compostas de  $60B_2O_3 - (20 - x)Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 : xTiO_2$  com  $x$  variando de  $x = 0$  a 5 mol%, foram desenvolvidas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. As amostras foram sintetizadas e preparadas pelo método convencional de resfriamento do material fundido.

Os materiais de partida foram adquiridos da Aldrich Chemical Co.,  $B_2O_3$  (99.9%),  $Na_2O$  (99.5%), PbO (99.9%),  $Al_2O_3$  (99.5%) e  $TiO_2$  (99.5%) tomados em proporções adequadas em porções de 10g. As misturas base foram fundidas num cadinho a  $1300^\circ C$  durante 1h, num forno tipo mufla. Os lotes foram depois fundidos a  $1300^\circ C$  durante 1h agitando-se a mistura para assegurar homogeneidade. Logo após sofreram um processo de resfriamento entre as placas de aço inoxidável mantida em um processo de recozimento a  $350^\circ C$  durante 24h. As matrizes vítreas em estudo foram cortadas e polidas deixando-as com aproximadamente 0.8mm de espessura para diminuir o desvio do caminho óptico devido imperfeições internas e também evitar possíveis espalhamentos de luz. Em seguida foi realizada a caracterização de suas propriedades estruturais e ópticas.

As diferentes composições químicas nominais dos vidros que foram utilizadas neste trabalho estão ilustradas na tabela 4.1, com seus respectivos códigos.

**Tabela 4.1 – Composição nominal do sistema vítreo  $60B_2O_3 - (20 - x)Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 - xTiO_2$  e valores da densidade com  $x$  variando de  $x= 0$  a 5 mol% e seus respectivos códigos.**

Código	Composição (mol%)					
	$B_2O_3$	$Na_2O$	PbO	$Al_2O_3$	$TiO_2$	Densidade
BNPA0T	60	20	10	10	0	2.80
BNPA1T	60	19	10	10	1	2.83
BNPA2T	60	18	10	10	2	2.76
BNPA3T	60	17	10	10	3	2.78
BNPA4T	60	16	10	10	4	2.77
BNPA5T	60	15	10	10	5	2.78

Fonte: Autora, 2013.

Para este estudo mantivemos fixa a relação entre a quantidade de óxido de boro ( $B_2O_3$ ), óxido de chumbo (PbO) e óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) e assim, investigamos as

modificações ocorridas com a substituição do óxido de sódio ( $Na_2O$ ) por óxido de titânio ( $TiO_2$ ).

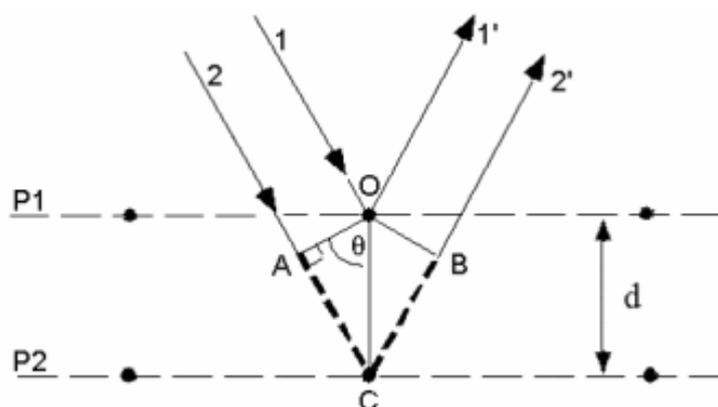
O estudo do comportamento estrutural das amostras BNPAxT foi realizado utilizando as técnicas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e a técnica de Difração de Raio-X (DRX) que é usada para o estudo de estruturas cristalinas.

A medida de difração de Raio-X fornece informações sobre o surgimento de fase cristalina no vidro. No que se refere as medidas de densidade, índice de refração e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) podemos observar que elas são formas macroscópicas de verificarmos alterações internas sofridas pelos vidros com a substituição de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) por óxido de sódio ( $Na_2O$ ). Essas medidas sugerem apenas possíveis alterações estruturais sofridas pelas matrizes.

## 4.2 Medidas de Difração de Raio-X

A difração de raios-X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço sendo uma característica das estruturas cristalinas, como esquematizado na figura 4.1.

**Figura 4.1 – Espalhamento raios-X por uma família de planos de um cristal.**



Fonte: Autora, 2013.

O fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem à condição de Bragg, dado por 4.1.

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

onde  $n=1,2,3,\dots$   $\lambda$  é comprimento de onda do raios X em Angstrom (A),  $d$  é distância interplanar,  $\theta$  é o ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente. A difração de raios X é

uma técnica comumente utilizada para confirmar a natureza vítrea e ou detectar a presença de fases cristalinas no vidro.

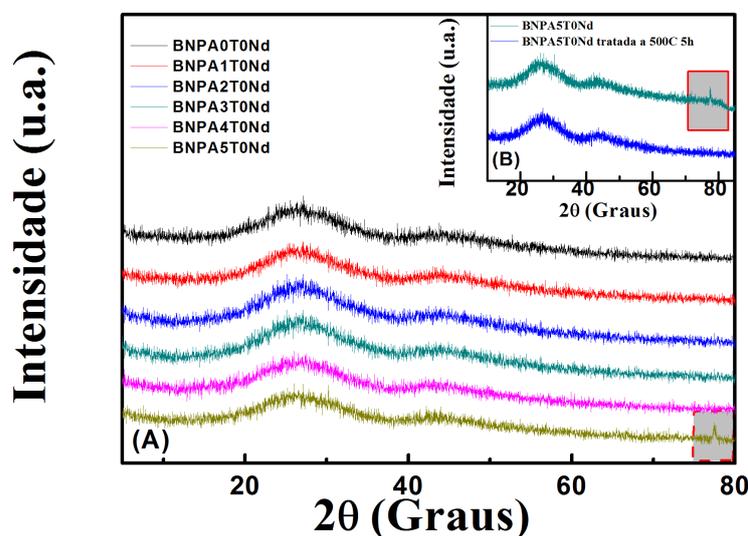
O padrão de difração de raios X de um material não-cristalino é diferente do material cristalino e consiste de alguns halos difusos ao invés de picos estreitos, conforme discutido no capítulo 2.1.

Os vidros boratos estudados neste trabalho foram inicialmente caracterizados pela técnica de difração de Raio-X com o objetivo de confirmar as características vítreas das amostras BNPAxT com x variando de  $x = 0$  a 5 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ).

O difratograma de Raio-X foi obtido por intermédio de um difratograma marca XRD – 6000 Shimadzu com radiação  $CuK\alpha 1(\lambda = 1.54056\text{\AA})$ . Os resultados indicam que nas matrizes não ocorreu a formação de cristais, pois não foram observados o surgimento de picos de cristalização.

A Figura 4.2 ilustra os difratogramas de raios X para todas as amostras produzidas, evidenciando o caráter não-cristalino. Na figura 4.2B, observamos que em  $x=5$  mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), há um pequeno pico de cristalização, indicando uma possível surgimento de cristais em função da concentração de  $TiO_2$ , mas com o tratamento térmico esse pico foi suprimido.

**Figura 4.2 – Figura A representa o padrão de difração de Raio-X das matrizes vítreas,  $60B_2O_3(20-x) - Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 - xTiO_2$  com x variando de  $x=0$  a 5 mol%. Figura B representa a matriz depois de ter sofrido tratamento térmico (curva em azul) e a matriz sem ter sofrido tratamento térmico (curva em verde).**



Fonte: Autora, 2013.

Porém, a difração de Raio-X (DXR) não detectou os cristais por serem muito pequenos, por estarem dispersos no grande volume de material amorfo ou por apresentarem uma baixa densidade. Como discutido na seção 2.2.1, a cristalização dependerá da maneira de como as taxas de nucleação I e de cristalização U, se subreponham e também dos valores absolutos de I e U na região subreposta (área hachurada), ver figura 2.4. Se a região entre

o intervalo de temperatura  $T_1$  e  $T_2$  for pequena, nenhuma cristalização perceptível ocorrerá e o sistema passará para o estado vítreo.

Para observarmos possíveis modificações estruturais nas matrizes, nas próximas seções relacionaremos as medidas de densidade e temperatura de transição vítrea. Utilizaremos em seguida uma investigação mais precisa relacionadas as modificações estruturais utilizando para isso as técnicas de espectroscopia vibracional.

### 4.3 Medidas de Densidade

A análise da densidade foi utilizada como ponto de partida para a observação de possíveis alterações na estrutura dos vidros devido a substituição de óxidos de sódio por óxidos de titânio. A densidade de um material é uma propriedade intrínseca que se relaciona diretamente com outras propriedades, tais como expansão térmica, capacidade calorífica e os vários modos mecânicos. A estrutura, a ligação e a composição de um material afeta diretamente a sua densidade. O tamanho do átomo, o comprimento das ligações e as suas estruturas compactas conduzem a valores de alta densidade do material, ou seja, a densidade de um vidro é uma função dependente de sua composição química e da sua história térmica bem como, do seu volume molar, pois está relacionada diretamente com a distribuição espacial dos átomos na rede vítrea [65].

No que se refere a densidade das amostras borato de sódio, observou-se um aumento com o teor de alcalinos, essa característica foi observada comparativamente entre as estruturas de vidros binários sódio-silicato, sódio-borato e lítio-borato. No entanto, o aumento da densidade não é linear, isso ocorre provavelmente devido a formação de vários grupos boroxol que podem alterar o volume do vidro [65,66], devido ao rearranjo estrutural em 3 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ).

A densidade das amostras BNPAxT, com x variando de x=0 a 5 mol% foram medidas de acordo com o método de Arquimedes, tal princípio afirma que qualquer sólido imerso em um fluido perde um peso igual ao peso do fluido deslocado por tal corpo [67]. Assim, a densidade da amostra pode ser determinada com a ajuda de um líquido de densidade conhecida, neste caso água destilada com densidade  $\rho_A = 0,9971g.cm^{-3}$  e uma balança analítica de precisão Bel Engineering, modelo Mark 210A, com um erro de 0,0001g.

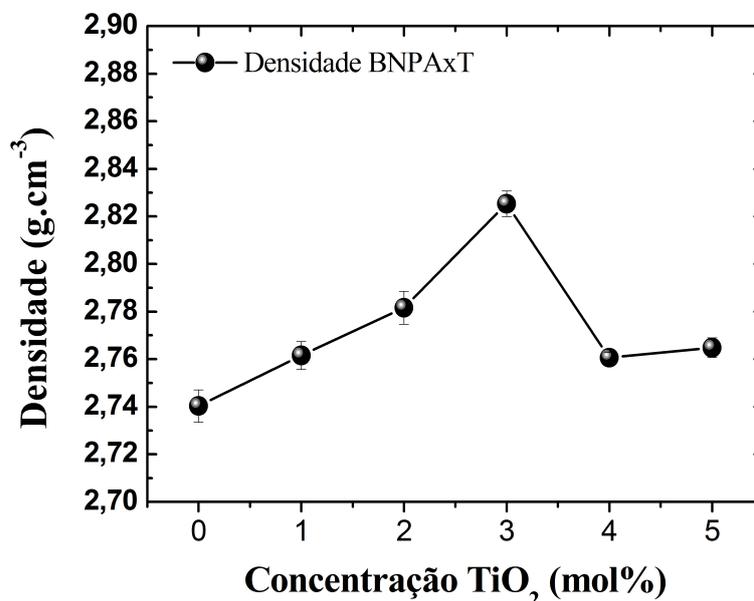
Iniciou-se a medição das massas das amostras ( $m_0$ ) com a balança de precisão, em seguida, as massas das amostras foram medidas imersas na água, determinando as massas aparentes ( $m_A$ ). Através do princípio de Arquimedes relacionamos a densidade das amostras ( $\rho_A$ ) com a densidade do líquido de referência ( $\rho_L$ ) através da relação:

$$\rho_A = \left( \frac{m_0}{m_0 - m_A} \right) \rho_L \quad (4.2)$$

Os resultados das medidas de densidade ( $\rho_A$ ) encontram-se ilustrados na figura 4.3 e numericamente descritos na tabela 4.1. A figura 4.3 mostra um aumento na densidade com

a adição de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) em substituição ao óxido de sódio ( $Na_2O$ ) que pode estar relacionado ao surgimento de oxigênios não ligados provenientes da presença do  $Na_2O$  na matriz, provocando a ruptura de algumas pontes de oxigênio.

**Figura 4.3 – Medidas de densidade das matrizes vítreas  $BNPAxT$  com x variando de x= 0 a 5 mol%.**



Fonte: Autora, 2013.

O vidro com alta concentração de  $Na_2O$  tem maior probabilidade de ocorrência de oxigênios não ligados devido a baixa oxidação do íon de sódio ( $Na^+$ ). A introdução de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) na rede, leva ao suprimento dos oxigênios não ligados, esse processo considera a valência dos átomos de sódio e de titânio. Como o sódio (Na) é monovalente ( $Na^+$ ), faz só uma ligação Na-O deixando assim, oxigênios não ligados. Porém, como o titânio (Ti) é de coordenação tetravalente ( $Ti^{4+}$ ), a sua entrada na rede supre os oxigênios não ligados que serão ligados ao titânio. Com a substituição gradativa de óxido de sódio  $Na_2O$  por óxido de titânio ( $TiO_2$ ) na faixa de concentração de x=0 a 5 mol%, a densidade aumenta devido a essa recombinação, deixando a matriz mais densa, conseqüentemente mais rígida. Os resultados experimentais relativos a densidade estão consistentes com os encontrados nas referências [68, 69].

As medidas de densidade nos fornecem informações do quanto os íons ou grupos iônicos estão empacotados na estrutura do material, entretanto não mostram como as partículas estão geometricamente arranjadas. As informações relacionadas à organização estrutural podem ser investigadas utilizando espectroscopia vibracional. O empacotamento na rede vítrea atribuído as mudanças estruturais causam a rigidez da estrutura vítrea a qual pode ser observado a partir da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

Ao investigar as estruturas vítreas preparadas com diferentes concentrações de metais alcalinos: sódio, silicato, borato de sódio e borato de lítio, John Mauro [65] observou que a densidade dos vidros de silicato de sódio aumenta linearmente com o aumento do teor

de alcalino, esta característica é esperada porque o íon modificador da rede vítrea tende a ocupar sítios intersticiais deixando-a altamente aberta portanto, um aumento no volume aumenta a densidade.

A densidade do material afeta diretamente o índice de refração molar, de acordo com a equação de Lorentz-Lorenz [70],  $R_M = [(n_0^2 - 1)/(n_0^2 + 2)]V_m$ , onde  $R_M$  é a refração molar,  $n_0$  é o índice de refração linear e  $V_m$  é o Volume molar relacionado a densidade  $\rho_A$  da matriz vítrea, conforme referência [71].

Além disso, existem alguns fatores que influenciam o aumento do índice de refração tais como [70]:

(i) O aumento do número de coordenação dos vidros, relacionados ao surgimento de oxigênios não ligados na rede (NBO), leva a um aumento do número de coordenação média dos vidros e conseqüentemente a um aumento do índice de refração.

(ii) A criação de oxigênios não ligados na rede (NBO) cria ligações mais iônicas que se manifestam na larga polarizabilidade em relação às ligações covalentes que se dá na maior parte das pontes de oxigênio fornecendo assim, um maior valor no índice de refração.

Na próxima seção discutiremos os resultados referentes as medidas realizadas para a obtenção dos índices de refração linear das amostras vítreas BNPAxT com x variando de x=0 a 5 mol% e faremos uma discussão sobre a relação entre índice de refração e a polarizabilidade, esses resultados serão descritos de forma quantitativa, sendo um parâmetro utilizado para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos.

#### 4.4 Índice de Refração Linear

Empiricamente é possível fazer uma correlação entre a distribuição de carga eletrônica dentro de um material e algumas das suas propriedades. Uma dessas propriedades é a polarizabilidade eletrônica de íons que demonstra a facilidade de deformação de suas nuvens eletrônicas através da aplicação de um campo eletromagnético [55]. Se essas propriedades forem quantitativas elas fornecem uma compreensão mais profunda da química ou da física do material em estudo e, assim, oferecem a possibilidade de fazermos previsões úteis, quanto ao controle de algumas propriedades, como por exemplo, o índice de refração linear, utilizado para a fabricação de fibras ópticas [70].

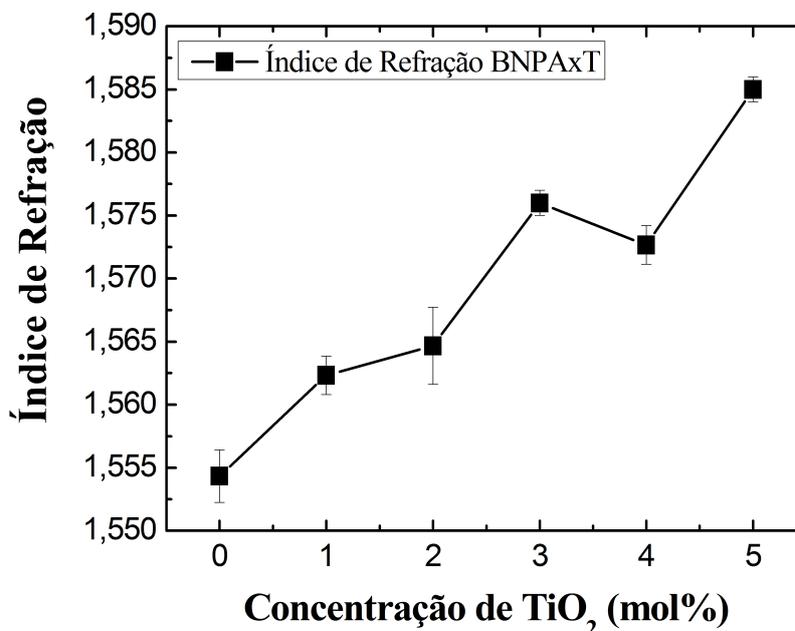
Para estudarmos a variação do índice de refração linear das amostras vítreas BNPAxT com x variando de x=0 a 5 mol% em função da concentração do óxido de titânio ( $TiO_2$ ), utilizamos um refratômetro Abbel com precisão de 0,0002. Os resultados apresentados mostraram que o índice de refração linear é sensível as mudanças na composição dessas matrizes. Segundo El-Mallawany [36] o índice de refração linear depende da composição da amostra e quanto mais polarizáveis os elétrons externos, maior será o índice de refração.

Normalmente quando utilizado o óxido de titânio ( $TiO_2$ ) em sistemas vítreos, ocorre um aumento considerável do índice de refração. Estes valores tendem a aumentar devido à existência de estruturas com número de coordenação maior que quatro, sendo estruturas

mais densas.

A figura 4.4 representa o índice de refração linear em função da concentração de óxido de titânio  $TiO_2$ , mostrando o aumento no índice de refração linear com o acréscimo de  $TiO_2$  nas amostras estudadas.

Figura 4.4 – Medidas dos índices de refração das matrizes vítreas BNPAxT com x variando de x= 0 a 5 mol%.



Fonte: Autora, 2013.

De acordo a figura 4.4 e a tabela 4.2 podemos observar que o índice de refração linear tem um comportamento semelhante as medidas de densidade. A mudança no comportamento linear em 3 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), pode estar relacionada com mudanças estruturais da matriz. O crescimento do índice de refração é muito significativo ao variar de 0 mol% a 5 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ).

Uma aplicação direta para este material está relacionada ao puxamento de fibras ópticas, com o núcleo da fibra em 5 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) e com a casca em 0 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), para ocorrer reflexão interna total e aumentar o rendimento, ou seja, diminuir a perda para o meio externo.

**Tabela 4.2 – Valores dos índices de refração linear e densidade das matrizes vítreas BNPAxT com x variando de x= 0 a 5 mol% e seus respectivos códigos.**

Amostra	Índice de Refração	Densidade
BNPA0T	1.556	2.80
BNPA1T	1.562	2.83
BNPA2T	1.568	2.76
BNPA3T	1.577	2.78
BNPA4T	1.574	2.77
BNPA5T	1.585	2.78

Fonte: Autora, 2013.

É importante observar que tanto as medidas de densidade quanto as medidas de índice de refração linear foram realizadas de forma distintas, ou seja, utilizando técnicas e procedimentos experimentais diferentes, entretanto os resultados tem o mesmo comportamento apresentado. Na próxima seção utilizaremos as medidas da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para reforçarmos o comportamento observado até o momento.

Para que ocorra o processo de cristalização é preciso delimitar claramente a região de temperaturas de transformação, isto nos vidros pode ser determinado fazendo a análise das medidas térmicas. Quando o vidro passa de uma fase líquida (vidro fundido) para uma fase sólida (vidro esfriado) ou vice-versa, este sofre um processo único que é chamado de história térmica, nos processos de aquecimento, resfriamento e tratamento térmico dos vidros, a história térmica tem grande influência nas propriedades físicas e químicas.

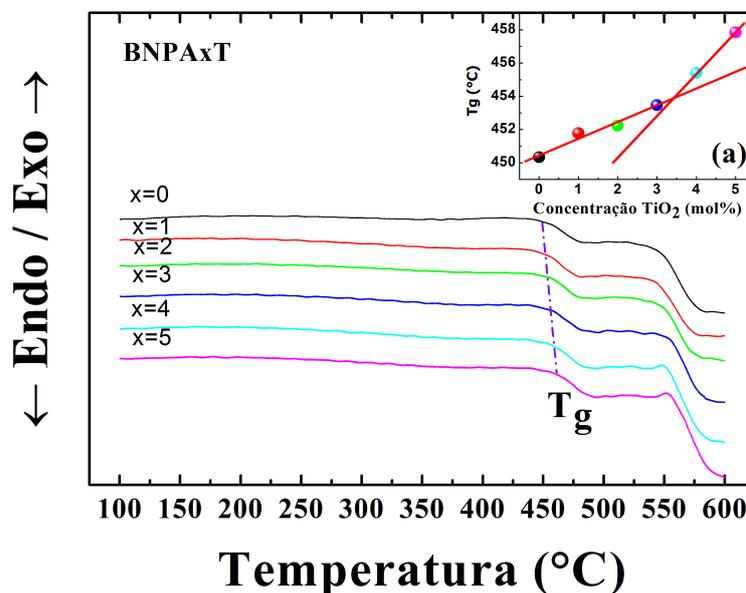
#### 4.5 Temperatura de Transição Vítrea - $T_g$

A determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que é definida como a temperatura de transformação entre o vidro e um estado líquido viscoso super-resfriado, foi realizada pela Análise Térmica Diferencial (DTA), utilizando um Differential Thermal Analyser DTA-50, com taxa de aquecimento programada em  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Com a análise das medidas de DTA determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) pela interseção da reta que extrapola a linha de base com uma outra linha tangente ao ponto de inflexão da curva. As medidas foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

Através da figura 4.5 observamos que as curvas obtidas pelas medidas de DTA para matriz vítrea BNPAxT com x variando de x=0 a 5 mol% mostraram que o incremento do óxido de titânio ( $TiO_2$ ) na composição da matriz vítrea causou mudanças em suas propriedades térmicas.

Na figura 4.5a, ilustra a  $T_g$  em função da concentração de ( $TiO_2$ ). Podemos observar uma leve mudança no comportamento linear acima de 3 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), esses resultados corroboram com os encontrados nas medidas de densidade, assim como nas

Figura 4.5 – A figura ilustra as medidas de Análise Térmica Diferencial das matrizes BNPA<sub>x</sub>T com x variando de x=0 a 5 mol%. A figura inserida mostra as temperaturas de transição vítrea (T<sub>g</sub>) em função da concentração de óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>).



Fonte: Autora, 2013.

medidas de índice de refração, as quais mostraram uma mudança em aproximadamente 4 mol% de óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>).

As medidas de densidade, índice de refração e de temperatura de transição vítrea estão fortemente correlacionadas com as propriedades estruturais da matriz vítrea BNPA<sub>x</sub>T com x variando de x=0 a 5 mol% óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). Observou-se ainda que as temperaturas de transição vítrea (T<sub>g</sub>), são deslocadas para altas temperaturas de acordo com o incremento do TiO<sub>2</sub> na composição da matriz vítrea, sendo um indicativo da diminuição de oxigênios não ligados na estrutura, deixando-a mais densa.

Segundo Tanaka [72], há uma relação empírica entre o número de coordenação médio dos átomos com a temperatura de transição vítrea. Kerner e Micoulaut [73] independentemente mostraram que há uma relação linear entre do número de coordenação médio com a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>). Yiannopoulos e colaboradores [74] também observaram um aumento semelhante na temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>), em sistemas de vidro binário  $xMO - (1 - x) - B_2O_3$  com MO = MgO, CaO, SrO e BaO portanto, eles observaram o aumento na T<sub>g</sub> com a substituição de MgO até BaO. Demonstraram que, o aumento progressivo na T<sub>g</sub> pode ser atribuído ao aumento da conectividade do boro-oxigênio a partir de MgO a BaO, relatos semelhantes também são citados na referência [75].

Na seção seguinte iniciaremos a apresentação de medidas indiretas para comprovar as modificações estruturais, para tanto, utilizaremos as técnicas de espectroscopia óptica de absorção no ultravioleta para medir o band-gap óptico e a energia de Urbach, as quais foram fundamentados no capítulo 3.1.1.

#### 4.6 Energia de Gap Óptico entre as Bandas de Valência e de Condução

O estudo relacionado a energia de gap possui uma relação direta com as medidas de absorção, as quais necessitam das técnicas espectroscópicas para revelar informações relevantes sobre as estruturas vítreas.

Absorção óptica é o efeito de redução da intensidade de uma radiação durante a sua propagação em um meio. Este efeito é devido a processos de interação entre a radiação incidente e a matéria na qual ela está propagando. Esta redução é proporcional ao caminho percorrido pela radiação ( $l$ ), como pelo tipo do material ( $\alpha$ ), assim como do comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda$ ). A redução  $dI$  sofrida na intensidade da radiação devido a propagação em segmento de comprimento  $dl$  será dado por,

$$\frac{dI}{I} = -\alpha(\lambda)dl \quad (4.3)$$

Sendo assim, o coeficiente  $\alpha(\lambda)$  pode fornecer diferentes informações a respeito do meio em que a radiação propagou dependendo do comprimento de onda da radiação incidente.

Os principais agentes responsáveis pelas absorções são devido a características da matriz vítrea e devido características dos dopantes, neste caso serão os íons de  $Nd^{3+}$ . A matriz vítrea, como qualquer material isolante, tem como característica principal a existência de uma larga diferença de energia entre os elétrons em sua banda de valência e os níveis da banda de condução. Para que essa barreira seja transposta é necessário fornecer energia na ordem de grandeza de alguns elétron-Volts (eV) aos elétrons, que corresponde a região ultra-violeta (UV) do espectro eletromagnético. Mott e Davis relacionaram o coeficiente de absorção a esta diferença de energia através da seguinte relação em termos da frequência óptica [21].

$$\alpha(\omega) = \frac{B(\hbar\omega - \Delta E_{opt})^n}{\hbar\omega} \quad (4.4)$$

onde B é uma constante, é a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução (transição eletrônica interbandas),  $\hbar = h/2\pi$  sendo h a constante de Planck, e  $\omega$  a frequência da radiação e o parâmetro n é uma constante que pode assumir valores 2, 3, 1/2 e 1/3, dependendo da natureza das transições ópticas.

As reações químicas ocorridas nos vidros durante seu processo de fabricação nem sempre possibilitam que todas as ligações químicas efetivamente íons tornem-se eletricamente neutros. Em alguns casos existem ligações químicas que ficam desequilibradas. Independentemente da forma espacial completamente amorfa dos vidros, esses defeitos refletem em pequenas alterações na energia de gap do material. Quanto maior a quantidade desses defeitos localizados, maior será a redução da energia da banda proibida (band gap). Urbach mostrou que o coeficiente de absorção óptica  $\alpha(\lambda)$  apresenta um comportamento exponencial

que é proporcional a esses tipos de defeitos. Essa expressão é dada por,

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \exp \frac{\hbar\omega}{\Delta E} \quad (4.5)$$

onde  $\alpha_0$  é uma constante e  $\Delta E$  é a energia de Urbach  $E_U$ . As demais variáveis foram definidas acima.

No que se refere as medidas da borda de absorção observamos que elas fornecem ou dão uma idéia das transições eletrônicas entre pares de estados os quais, nos dão informações qualitativas de três tipos de transições: transições banda - banda, cauda - banda e gap - banda, ao tratarmos de vidros e de materiais amorfos vemos que as bandas contêm uma densidade de estados eletrônicos que possibilitam as transições eletrônicas [57].

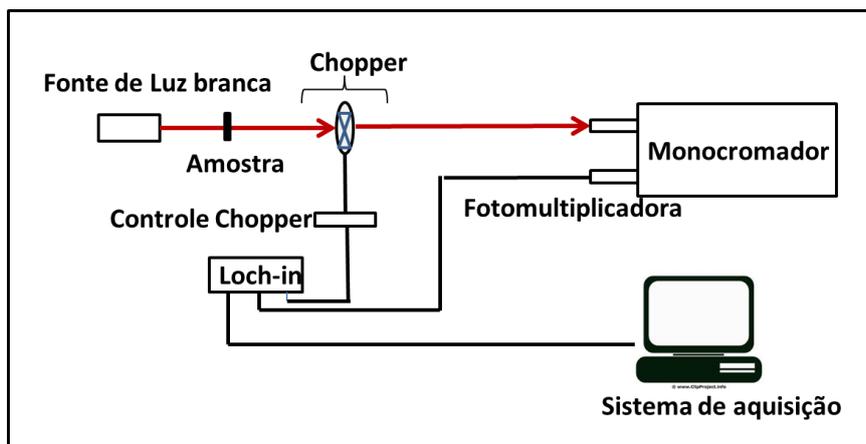
As excitações eletrônicas que ocorrem nas bandas na região de fortes absorções e que são produzidas essencialmente no ultravioleta (UV) foram estudadas em vidros binários, por Tauc e colaboradores [24], Davis e Mott [21], os quais relataram que os valores da diferença de energia óptica são afetados pela adição de íons modificadores na estrutura vítrea. Khanna e colaboradores, observaram as modificações das propriedades ópticas dos vidros contendo óxidos de metais como o chumbo ( $PbO_2$ ) [76].

O estudo da absorção óptica, principalmente na borda de absorção é o método mais eficaz para obtermos informações sobre a estrutura da banda e o gap de energia dos materiais, desde que estejamos interessados em estudar as transições induzidas opticamente. A relação proposta por Tauc, conforme equação 4.10 permite descrever corretamente os dados experimentais e obter o gap de energia óptica ( $E_{opt}$ ) para altos valores de absorção, ou seja, para a absorção próxima a frequência de corte.

As medidas de absorção desenvolvidas neste trabalho estão compreendidas na faixa espectral de comprimento de onda na região de 300 nm a 500 nm, as quais foram obtidas com o aparato experimental mostrado na figura 4.6. Utilizando uma fonte de luz branca modelo *LS - 1 Tungsten Halogen Lamp*-Ocean Optics, Inc., como fonte de radiação. O sistema de aquisição consistiu de um monocromador modelo 0.67 m McPherson com resolução de 0.1 nm e uma fotomultiplicadora S20 com resposta espectral na faixa do Ultravioleta ou Visível para a detecção do sinal.

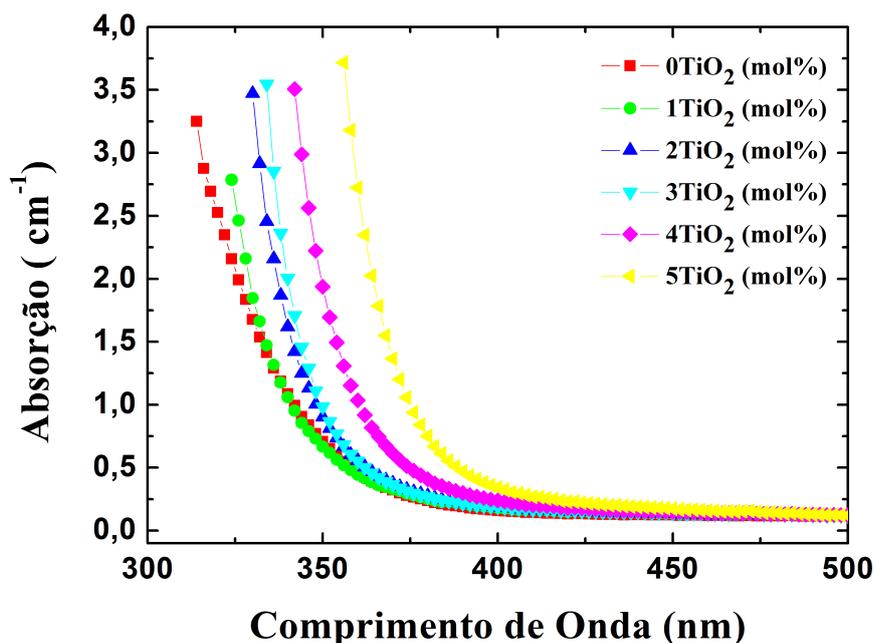
As medidas do espectro de absorção óptica da matriz vítrea BNPaxT com x variando de x=0 a 5 mol% estão representados figura 4.7. Os resultados foram corrigidos pela espessura das respectivas amostras.

Figura 4.6 – Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para obtenção das medidas de absorção óptica.



Fonte: Autora, 2013.

Figura 4.7 – Medidas de absorção óptica das matrizes vítreas BNPAxT com x variando de x= 0 a 5 mol%.



Fonte: Autora, 2013.

As medidas de absorção mostradas na figura 4.7 indicam que a introdução de óxido de titânio provoca o deslocamento da janela óptica para maiores comprimentos de onda na região do ultravioleta ao visível. Esses resultados foram discutidos por Cuevas, que mostrou que os oxigênios não ligados na rede podem deslocar o comprimento de onda de corte para valores maiores [77]. Além disso, Shajo e colaboradores [57] mostraram que o comprimento de onda tende a valores menores com o aumento da compactação das estruturas formadoras do material. Esses autores encontraram essa correlação com outros sistemas vítreos e relacionaram esta propriedade com algum tipo de mudança estrutural na rede

vítrea, portanto diante destes fatos podemos inferir que com a aumento na concentração de óxido de titânio a estrutura de nosso sistema (BNPAxT) deve estar sendo modificado. Sendo assim, levando-se em consideração um maior número de oxigênios não ligados com o aumento da concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ).

Stelves, interpretou o deslocamento da banda de absorção no ultravioleta para maiores comprimentos de onda, como transições desses oxigênios não ligados nos quais os elétrons excitados estão mais fracamente ligados do que aqueles relativos aos oxigênios ligados [78]. Na matriz vítrea em estudo (BNPAxT), notamos que quanto maior for a quantidade de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) na estrutura, menor é a quantidade de oxigênios não ligados.

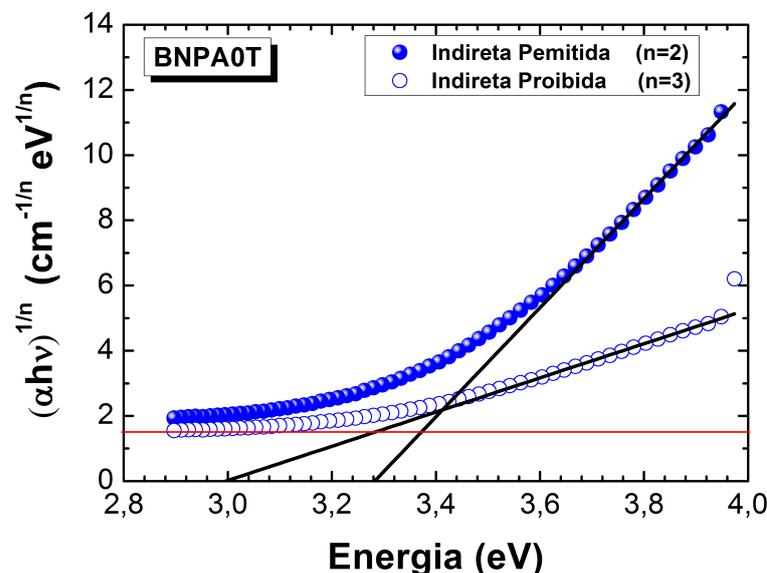
Utilizando os espectros de absorção das amostras BNPAxT com x variando de x=0 a 5 mol% na faixa compreendida entre o ultravioleta e o visível para a determinação da energia de gap e posteriormente energia de Urbach. Foi desenvolvida uma rotina em FORTRAN para facilitar a análise dos dados. Esta rotina inicialmente transformou os dados dos espectros de absorção de tal forma a linearizassem as respectivas equações.

A absorção foi transformada em  $[\alpha(\omega) \cdot \hbar\omega]^n$  e o eixo das ordenadas foram transformados de comprimento de ondas em energia em eV. Com isso a equação foi linearizada obedecendo a seguinte relação,

$$[\alpha(\omega) \cdot \hbar\omega]^n = B(\hbar\omega - \Delta E_{opt}) \quad (4.6)$$

A figura 4.8 representa um dos espectros de absorção dos vidros BNPAxT com x=0 mol% onde,  $\alpha(cm^{-1})$  é o coeficiente de absorção,  $h = 6,62606957 \times 10^{-34} m^2 kg/s$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência em  $cm^{-1}$ .

**Figura 4.8 – Figura relacionada a  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  em função de  $h\nu$  e valores de  $\Delta E_{opt}$  para a matriz vítrea BNPA0T.**



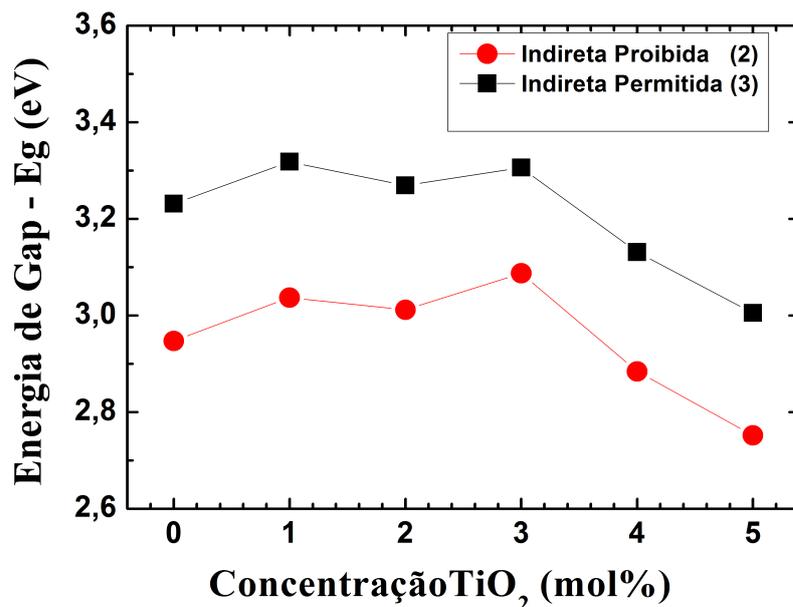
Fonte: Autora, 2013.

Com a absorção em função da frequência ( $\omega = h\nu$ ), realizamos a extrapolação da região linear da curva de absorção, ou seja, em  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$  e determinamos a banda de energia proibida, band gap óptico  $\Delta E_{opt}$ .

Os dados experimentais foram linearizados de acordo com os quatro possíveis mecanismos de transição descritos na seção 3.1.2, as linhas retas da figura 4.8 foram ajustadas linearmente para minimizar os erros ( $R^2$ ), Segundo este método, os valores mais próximos da unidade apresentam o melhor ajuste. Observando assim, duas transições indiretas, uma transição permitida indireta, com  $n=2$  (assistido por fônons) e uma transição proibida indireta, com  $n=3$ .

Na representação 4.9, os resultados encontrados para  $n=2$  e  $n=3$  indicam que temos uma transição indireta proibida e permitida, isto ocorre porque o vidro é uma estrutura amorfa, logo há uma transição assistida por fônons da rede. Para  $n=1/2$  e  $n=1/3$  n, transição direta, não foi possível um ajuste linear.

**Figura 4.9 – Energia de band gap  $\Delta E_{opt}$  em função da concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) para as matrizes vítreas BNPAxT.**



Fonte: Autora, 2013.

A carga negativa dos átomos de oxigênios não ligados reduz a energia necessária para a excitação dos elétrons reduzindo  $\Delta E_{opt}$ . A variação observada do band gap de energia óptico ( $\Delta E_{opt}$ ) com o aumento da percentagem molar do óxido de titânio ( $TiO_2$ ) na matriz vítrea BNPAxT com x variando de x=0 a 5 mol%, pode ser explicada pelas mudanças estruturais causadas na compressão da rede vítrea.

El Sayad e colaboradores estudando as propriedades ópticas e elétricas do sistema  $B_2O_3/Na_2O/TiO_2$ , concluíram que com o aumento na concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) de 1 para 5 mol% os defeitos neste vidro são minimizados [56].

Resultados encontrados na literatura mostram que a substituição parcial de PbO

ou  $P_2O_5$  por  $Sb_2O_3$  no vidro  $(PbO)_{0.4}(P_2O_5)_{0.6}$ , causa a redução de  $\Delta E_{opt}$ , podendo estar relacionado com o aumento no número de átomos de oxigênios não ligados, devido ao aumento nas unidades estruturais  $Q^2$  do fósforo ionicamente ligados a  $Pb^{2+}$  [79].

Nas matrizes estudadas, variação observada no band gap óptico ( $E_{opt}$ ) com o aumento da percentagem molar de  $TiO_2$ , pode ser explicado considerando as mudanças estruturais devido à compressão da rede vítrea.

#### 4.7 Energia de Urbach - Energia da Cauda das Bandas

Procedimento semelhante ao usado na obtenção do band gap, foi utilizado na mesma rotina para determinar a energia dos estados localizados, ou energia de Urbach. Todavia, com a normalização dos dados dos espectros de absorção da exponencial linearizada,

$$\ln[\alpha(\omega)/\alpha_0] = \frac{\hbar\omega}{\Delta E} \quad (4.7)$$

Como descrito na seção 3.1.2, o valor da cauda da banda de energia está relacionado com a densidade dos estados localizados na região da separação das bandas e sugere qualitativamente as variações dos defeitos nos vidros. De acordo com a referência [80] a largura da cauda dos espectros de absorção podem ser utilizadas para analisar possíveis alterações na estrutura dos vidros. Ainda segundo, P. W. Anderson [81] a desordem num material amorfo ou vítreo pode ser associada com os valores da energia da cauda de Urbach. Quanto maior a energia da cauda maior é a desordem, portanto, espera-se que no interior da banda proibida os vidros possuam estados localizados, os quais podem ocorrer devido a defeitos das estruturas, ligações incompletas, etc.

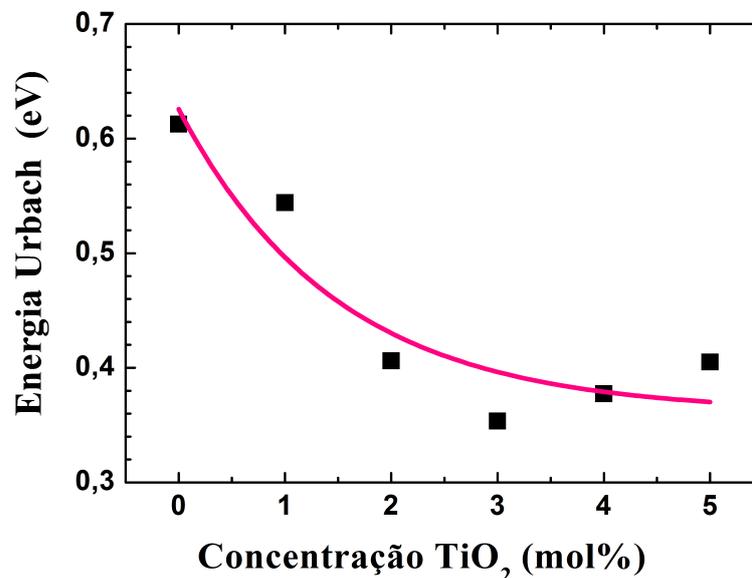
Os resultados experimentais da energia de Urbach ( $E_U$ ) e do band gap óptico ( $\Delta E_{opt}$ ) estão ilustrados na tabela 4.3 e na figura 4.10 os quais, representam as mudanças na energia da cauda de Urbach com a composição e também uma mudança sistemática do band gap óptico ( $\Delta E_{opt}$ ) respectivamente.

**Tabela 4.3 – Valores de band gap óptico ( $\Delta E_{opt}$ ) e energia de Urbach ( $E_U$ ) para as matrizes vítreas BNPAxT com x variando de x= 0 a 5 mol% e seus respectivos códigos.**

Código	$\Delta E_{opt}$ (eV)	$E_U$ (eV)
BNPA0T	3.28	0.613
BNPA1T	3.41	0.544
BNPA2T	3.37	0.406
BNPA3T	3.38	0.353
BNPA4T	3.24	0.377
BNPA5T	3.12	0.405

Fonte: Autora, 2013.

Figura 4.10 – Dependência da energia de Urbach ( $E_U$ ) com a concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), nas amostras vítreas BNPAxT com x variando de x= 0 a 5 mol%. A linha sólida é usada como guia para os olhos.



Fonte: Autora, 2013.

Os valores apresentados na tabela 4.3 são os resultados quantitativos referentes ao band gap óptico, onde observamos que  $\Delta E_{opt}$  diminui em 7,2% com o aumento da concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) em substituições gradativas do óxido de sódio ( $Na_2O$ ).

Observamos uma redução na energia de Urbach ( $E_U$ ) de aproximadamente 40% com o aumento da concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) de 0 mol% para 5 mol%, indicando que a estrutura vítrea BNPAxT muda com o aumento da concentração de  $TiO_2$ . Portanto, estes resultados indicam que os vidros com menor quantidade de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) podem possuir maior quantidade de defeitos onde as estruturas podem conter cargas livres em excesso, devido a monovalência do sódio entrando na rede e criando oxigênios não ligados. Em contrapartida, com a adição de  $TiO_2$ , sendo o titânio tetravalente, há uma redução na cauda de Urbach e conseqüentemente uma redução no número de defeitos. Estas mudanças de coordenação afetam à polarização que pode influenciar os valores dos índices de refração destes vidros [70]. Portanto, há uma tendência à diminuição da energia de corte ( $\Delta E_{opt}$ ) à medida que acrescenta-se óxido de titânio ( $TiO_2$ ) em substituição do óxido de sódio ( $Na_2O$ ), tal tendência deve estar associada a alguma mudança estrutural.

Os resultados sugere que o grau de desordem desse sistema diminui com a incorporação de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), agindo como modificador da matriz vítrea, isto é confirmado por Mott e Davis, que sugere uma extensão dos estados localizados próximos da banda de mobilidade a qual diminui quando a desordem na estrutura diminui [21].

Prosseguindo com a caracterização, foram realizados estudos utilizando técnica espectroscopia Raman e Infravermelho para entendermos os aspectos estruturais das matrizes vítreas BNPAxT, pois essas técnicas são sensíveis a pequenas variações do ambiente químico.

## 4.8 Espectroscopia Vibracional

A espectroscopia vibracional ocorre através da absorção no infravermelho, ou seja, são oscilações causadas por modos vibracionais da matéria, as quais fornecem informações a respeito das ligações químicas das estruturas dos materiais. Para compreendermos mais claramente a espectroscopia vibracional utilizamos os seguintes métodos de investigação: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman.

### 4.8.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é a medida, em função do número de onda, do espalhamento inelástico da luz, que resulta da excitação de vibrações em materiais cristalinos e amorfos. No espalhamento Raman uma radiação geralmente visível ou ultravioleta interage com a molécula e é espalhada com frequência ligeiramente modificada. Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre a frequência da luz espalhada e a frequência da luz incidente. Considerando os mesmos estados vibracionais, a frequência Raman seria a mesma do infravermelho. Contudo o que determina a atividade do espalhamento Raman é a variação do momento de dipolo induzido (pelo campo magnético da radiação incidente) com a vibração das ligações moleculares [82].

As investigações teóricas da estrutura dos vidros é tópico de muitas discussões, as duas básicas são: a hipótese de rede aleatória e o modelo cristalino. Porém, esses dois modelos não nos serve muito de apoio experimental. Para a compreensão da estrutura vítrea utilizamos diversas técnicas entre elas a espectroscopia Raman que é uma técnica poderosa para a análise da estrutura dos arranjos locais nos vidros. Essa técnica despertou interesse para o estudo dessas estruturas, sendo possível derivar informações sobre a presença de vários grupos estruturais nos materiais vítreos, por comparação do seu espectro Raman com os dos compostos cristalinos correspondentes [83–85].

As medidas experimentais dos espectros Raman dos vidros boratos BNPAxT, foram realizadas na Universidade Federal do Ceará-Instituto de Física. A aquisição dos resultados foram registrados com um espectrômetro Jobin-Yvon T64000, utilizando a linha de excitação em 514,5 nm de um laser de  $Ar^+$  (Coherent Inc., Innova 70). Os espectros foram coletados em geometria de dispersão com uma resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , a detecção do sinal foi realizada com uma câmera CCD, utilizando nitrogênio ( $N_2$ ) para o resfriamento.

A caracterização vibracional da matriz vítrea BNPAxT com diferentes concentrações molares de  $TiO_2$  foi realizada através da técnica de espectroscopia Raman. O sistema vítreo pode ser entendido como sendo uma estrutura não cristalina, tal fato confere a estes materiais bandas largas nos espectros Raman.

A Figura 4.11 ilustra o espectro de espalhamento Raman obtido a temperatura ambiente dos vidros no intervalo espectral de 200 a  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Todas as amostras apresentam

comportamento típico de vidros a base de  $B_2O_3$ . Nestes espectros observam-se bandas centradas em aproximadamente 460, 670, 770, 800, 976 e  $1390\text{ cm}^{-1}$ , referentes aos modos vibracionais da matriz vítrea de borato.

A interpretação da espectroscopia Raman de compostos vítreos é normalmente realizada através da comparação com o espectro Raman de seu composto cristalino. Portanto, utilizamos os espectros de Raman encontrados na literatura para caracterizar por comparação os compostos vítreos. Entre os diversos resultados encontrados na literatura, listamos na tabela 4.4 os modos vibracionais que são comumente encontrados nos vidros boratos. As correspondentes regiões estão indicadas nesta tabela e representam as bandas de absorção e suas atribuições vibracionais da espectroscopia Raman.

**Tabela 4.4 – Representação das regiões das bandas de absorção e suas atribuições vibracionais da espectroscopia Raman relacionadas com a figura.**

Bandas	Atribuições Raman
$300\text{ cm}^{-1}$	A baixa intensidade da banda pode estar relacionada com considerada como vibrações da unidade PbO [86].
$400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$	As bandas (#5) estão relacionadas com as vibrações de alongamento (estiramento) $B - O - B$ das unidades $BO_4$ , conforme referência [87].
$630\text{-}830\text{ cm}^{-1}$	A banda que surge nessa região contém a vibração atribuída aos grupos metaborato em aproximadamente $755\text{ cm}^{-1}$ (#1) [85,88], a vibração simétrica (symmetric breathing) dos anéis de seis membros com um $BO_4$ tetraedro (triborato, tetraborato ou pentaborato) em $772\text{ cm}^{-1}$ (#2) conforme referência [85] e a vibração característica de respiração (breathing) do oxigênio em anel boroxol em $797\text{ cm}^{-1}$ (#3) do $BO_3$ referente ao estiramento simétrico do anel boraxol, conforme referência [89,90].
$850\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$	O surgimento da banda (#4) está relacionado com os grupos piroboratos.
$1075\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$	Vibração de estiramento de B-O ou B-O-B em $1075\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ dos grupos diboratos [87].
$1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$	A banda (#6) está relacionada com a cadeia e com o anel dos grupos metaborato [87].
$1200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$	Atribuído ao grupo piroborato e as vibrações B-O em $1300\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ .
$1400\text{ cm}^{-1}$	Banda correspondente as vibrações B-O.

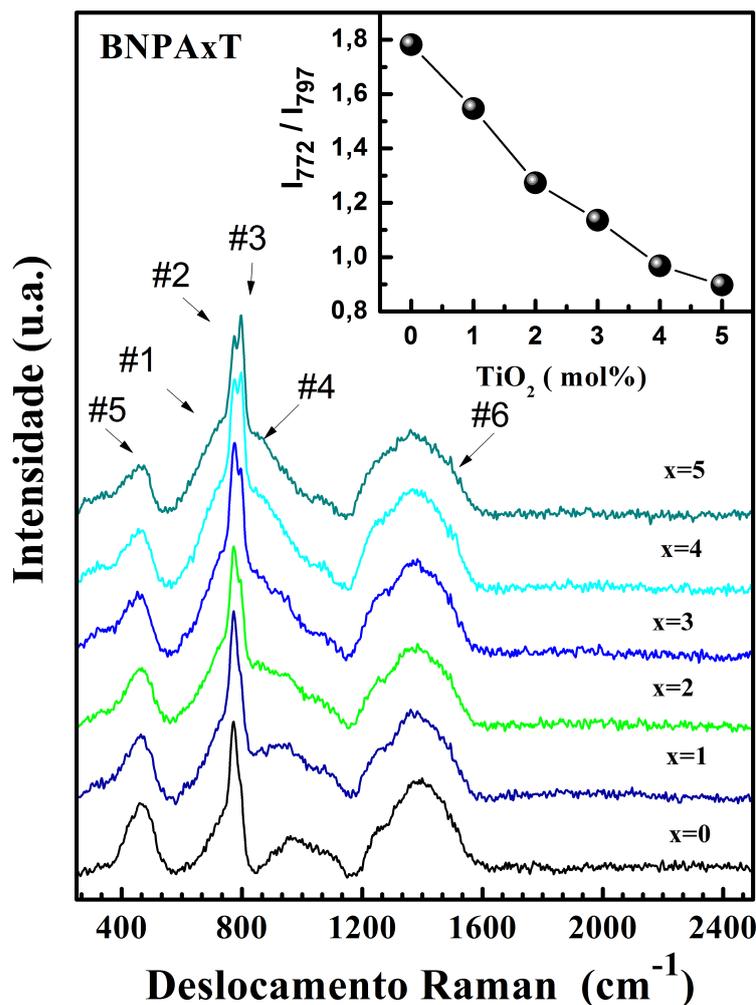
Fonte: Autora, 2013.

Com base em resultados encontrados na literatura [91, 92], podemos observar na mesma figura que em 0 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) há uma faixa estreita e intensa em aproximadamente  $770\text{ cm}^{-1}$  (#2) atribuída a vibração do oxigênio do anel boroxol através de uma pequena oscilação do átomo de boro em coordenada 4. Porém, com o introdução de óxido de titânio na concentração de 1 mol% inicia-se o surgimento de uma banda em aproximadamente  $800\text{ cm}^{-1}$  (#3), até se tornar mais pronunciada em  $x=5$  mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), atribuído ao átomo de boro com coordenação 3, a banda (#5) está relaci-

onada com as vibrações de alongamento B-O-B e o sensível surgimento da banda (#6) está relacionado com os grupos piroboratos.

A figura inserida em 4.11 relaciona as intensidades das bandas  $770\text{ cm}^{-1}$  (#2) e  $800\text{ cm}^{-1}$  (#3), indicando que com o acréscimo de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), há uma modificação no número de coordenação de  $BO_4$  para  $BO_3$ . Justificando assim, o aumento na temperatura de transição vítrea quando adicionado óxido de titânio.

**Figura 4.11 – Espectro Raman das amostras vítreas  $BNPAxT$  com x variando de x=0 a 5 mol%.**



Fonte: Autora, 2013.

Em estudos realizados na estrutura vítrea  $(1-x)(3B_2O_3 - K_2O)xMO$  com ( $MO = V_2O_5$  ou  $CuO$ ), observou-se que a relação  $(I_{770}/I_{790})$  diminuiu para uma determinada concentração de alcalino ( $V_2O_5$  ou  $CuO$ ), indicando assim uma diminuição do número de  $BO_4$  e consequentemente aumento de  $BO_3$ , concluindo que os alcalinos têm a função de modificador da rede vítrea [93].

As mudanças da relação entre as intensidades das bandas #2 e #3, ou seja,  $(I_{\#2}/I_{\#3})$  foram associadas à dependência da concentração de óxidos alcalinos.

O efeito da introdução de óxidos alcalinos-terrosos na estrutura dos vidros baseados

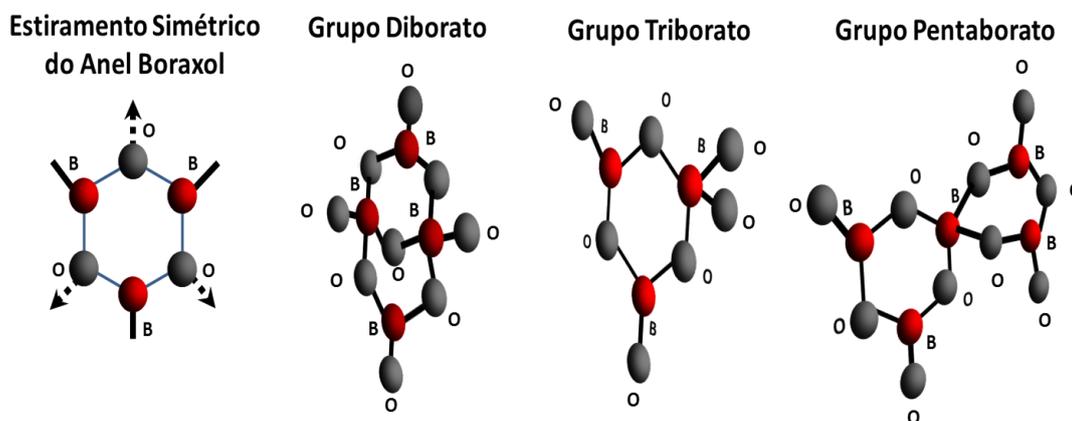
em  $B_2O_3$  foi investigado por Maniu e colaboradores [91]. Eles observaram que a estrutura nos vidros  $(1-x)CaO - xB_2O_3$ , muda com o acréscimo de CaO. Potanto, para  $x = 0$  a principal unidade estrutural são os anéis boraxol ( $I_{\#3} > I_{\#2}$ ) e anéis de unidade básica. Para  $x < 0,7$ , eles observaram que  $I_{\#3} < I_{\#2}$ , ou seja, a estrutura era composta principalmente de grupos pentaborato e ortoborato. Isso significa que à medida que aumenta-se a concentração de CaO, os anéis boraxol e unidades pentaborato se abrem gradualmente para formar grupos do tipo cadeias metaborato e ortoborato.

Maniu e colaboradores [92] também investigaram a influência do óxido de titânio ( $TiO_2$ ) na estrutura vítrea  $K_2O - 3B_2O_3$ . A introdução de óxido alcalino em vidros formados por  $B_2O_3$  conduz a conversão de unidades  $sp^2$  planar para  $BO_3$  em unidades mais estáveis  $sp^3$  tetraédricas  $BO_4$ , juntamente com a criação de oxigênios não ligados [92].

Akagi e colaboradores [94] investigaram a estrutura vítrea  $xK_2O - (1-x)B_2O_3$  utilizando espectroscopia Raman. Eles observaram que  $I_{\#2} < I_{\#3}$  para  $x=10$  mol%, enquanto que  $I_{\#2} > I_{\#3}$ , para  $x = 20$  e 30 mol% a 300 K. Resultados similares foi observado por Yona e colaboradores [95] em vidros binários  $xNa_2O - (1-x)B_2O_3$ .

Os espectros Raman das amostras vítreas BNPAxT mostram que além dos grupos básicos  $BO_3$  e  $BO_4$ , as estruturas são constituídas de uma variedade de unidades, tal como grupos boraxol, pentaborato, triborato, diborato e metaborato, ligados com pontes de oxigênio, como também, íons de oxigênios não ligados, conforme representado pela figura 4.12.

**Figura 4.12 – Diferentes grupos estruturais encontrados em matrizes vítreas borato.**



Fonte: Shajo, 2000.

Maniu e colaboradores mediram o espectro Raman dos vidros com a variação na composição  $(1-x)K_2O - 3B_2O_3 : xTiO_2$ , com  $0 \leq x \leq 0,5$ , descritos abaixo:

Para  $x=0$ , eles observaram bandas em aproximadamente 420, 475, 670, 770, 800, 930, 1230, e em  $1450 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas à vibração assimétrica do tetraedro  $BO_4^-$ , o ângulo de dobramento (B-O-B) da unidade borato, vibrações das unidades metaborato, vibrações das unidades pentaborato e vibrações dos grupos metaborato do tipo cadeia, respectivamente;

Para  $x < 0 \leq 0,1$ , não observaram alterações significativas quer na frequência ou na intensidade das bandas, o que indica que a baixa concentração de titânio não modifica a

estrutura do vidro;

Para  $x > 0, 2$ , eles observaram um aumento na intensidade das bandas em aproximadamente 420, 475 e 770  $cm^{-1}$  a banda em aproximadamente 850  $cm^{-1}$  foi identificado como vibrações assimétricas de tetraedros de  $BO_4^-$  soltos. A incorporação de íons de titânio determina o surgimento dos tetraedros de  $BO_4^-$  soltos, que aumenta o número de oxigênios não ligados. Eles concluíram que o íon de titânio age como um modificador da rede para  $x \geq 0, 2$ .

Baseado nestes resultados encontrados na literatura, a banda em aproximadamente 835  $cm^{-1}$  surge provavelmente devido à presença de grupos tetraedros  $BO_4^-$  soltos. A mudança na relação  $I_{\#2}/I_{\#3}$  possivelmente está relacionada com a conversão  $BO_4 \rightarrow BO_3$  [96] [97], uma vez que a adição de  $TiO_2$  diminui a quantidade de alcalino ( $Na_2O$ ). Sendo assim, na conversão de  $BO_4 \rightarrow BO_3$ , o número de oxigênios não ligados aumenta, concordando com a tendência apresentada pelos  $\Delta E_{opt}$ .

#### 4.8.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier-FTIR

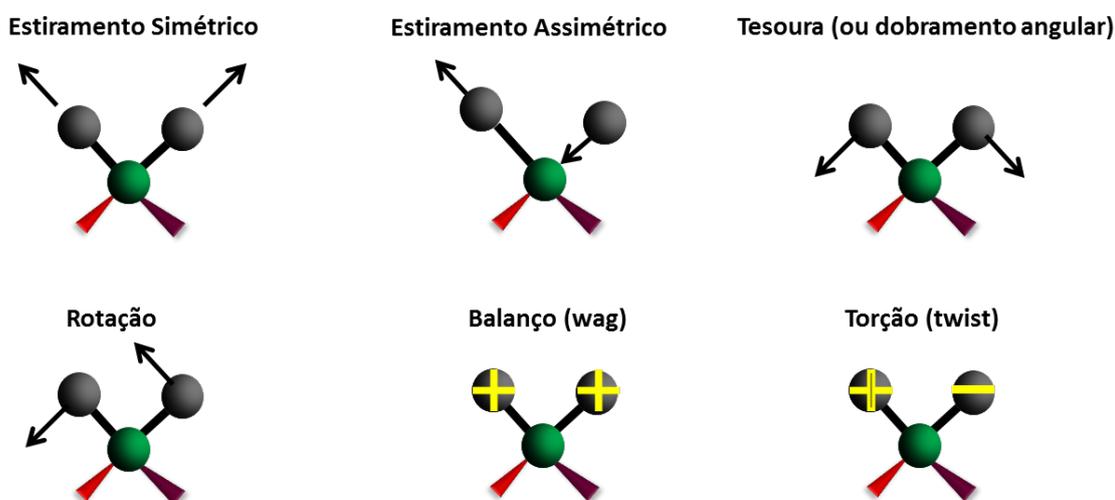
A espectroscopia no infravermelho é uma das poucas técnicas que fornece informação a respeito de ligações químicas em um material, e é particularmente usada para a análise não destrutiva de sólidos e filmes finos, essa técnica utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético. A absorção no infravermelho promove oscilações por modos vibracionais da matéria, os quais fornecem informações a respeito das ligações químicas do material. A razão da intensidade antes e após a luz interagir com o material é determinada, de forma que a representação gráfica desta razão versus a frequência é chamada de espectro no infravermelho.

A peça central que permite a obtenção deste tipo de espectro é o espectrofotômetro no infravermelho, cuja função é dispersar a luz com uma larga banda espectral e medir sua intensidade em cada frequência. A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula, chamados nesse caso de níveis vibracionais. Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico. Esta técnica trabalha quase que exclusivamente com as ligações covalentes, e é de largo uso na Química, especialmente na Química Orgânica.

Se a molécula receber radiação eletromagnética com 'exatamente' a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidos a determinadas condições. Para que uma vibração apareça no espectro (IV), a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração.

As ligações vibracionais podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, torção (twist), balanço (wag) e rotação, que se encontram representados a seguir, figura 4.13:

Figura 4.13 – Modos de vibração no Infravermelho



Fonte: Autora, 2013.

O objetivo principal da espectroscopia no infravermelho é determinar mudanças na intensidade de um feixe de radiação infravermelha em função do comprimento de onda ou da frequência  $2,5 - 50\mu$  ou  $4000 - 200\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, após a interação com a amostra. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

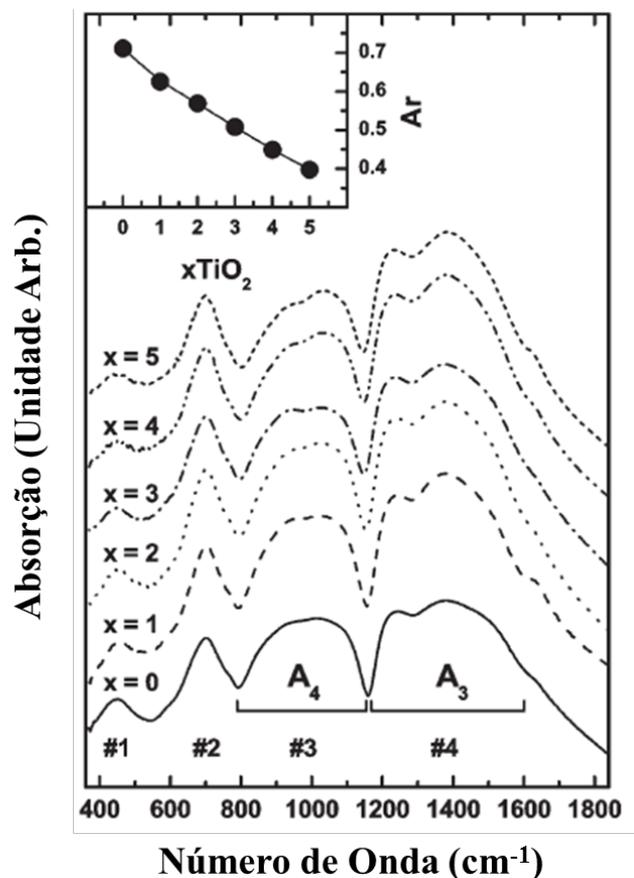
Para a realização do procedimento experimental passa-se pela amostra um feixe de radiação infravermelha e a quantidade de energia transmitida é registrada. Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  um gráfico pode ser construído, com "número de onda" em  $\text{cm}^{-1}$  no eixo horizontal e transmitância em % no eixo vertical.

A técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é usada para estudar materiais cristalinos e não cristalinos, sendo um dos métodos mais utilizados para investigar a estrutura molecular e para a análise qualitativa e quantitativa das substâncias. A estrutura do espectro de absorção no infravermelho (IV) nos dá informações sobre as propriedades geométricas da molécula, ou seja, informações sobre as distâncias entre os átomos de valência, ângulos, e constantes de força, além de sua estrutura química.

Os espectros no infravermelho obtidos experimentalmente foram medidos na Universidade Federal do Ceará. A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) dos espectros de absorção foram registrados num espectrômetro FTIR Bruker VERTEX 70 de resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , utilizando a técnica de pastilhas de KBr, o sinal foi adquirido usando um detector DLaTGS DigiTect com um pré-amplificador integrado. As medidas foram realizadas na região média de  $400-4000\text{ cm}^{-1}$ , a temperatura ambiente.

A figura 4.14 representa as medidas de FTIR das amostras BNPAxT, com x variando entre 0 a 5 mol%. Para  $x=0$ , observamos quatro bandas de absorção em torno de aproximadamente  $480$  (#1),  $700$  (#2),  $1000$  (#3) e  $1350\text{cm}^{-1}$ (#4).

Figura 4.14 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras vítreas  $BNPAxT$  com  $x$  variando de  $x=0$  a 5 mol%. A figura inserida representa a relação entre as áreas  $A_r = A_4/A_3$ .



Fonte: Autora, 2013.

Observações similares sobre os espectros citados acima foram relatados por:

- a- Pisarski e colaboradores, que estudaram os espectros infravermelho (IV) no seguinte sistema  $(73.5 - x)PbO - 18.5B_2O_3 - 5Al_2O_3 - 3WO_3 - xLn_2O_3$  ( $Ln = Nd, Er$ ) [98];
- b- Ciceo-Lucacel e Ardelean descreveram os espectros IR no sistema  $xMnO \cdot (100-x)(3B_2O_3 - 0.9PbO - 0.1Ag_2O)$  [64];
- c- Saddeek estudou os vidros binários descrevendo os picos do espectro no infravermelho no seguinte sistema  $Na_{2-2x}B_{4-4x}Pb_xO_{7-6x}$  [99];
- d- El-Fayoumi e Farouk caracterizaram o sistema  $xSm_2O_3 + (100-x)[0.84B_2O_3 + 0.15Li_2O + 0.01Eu_2O_3]$  [100];
- e- Balaji Rao e colaboradores estudaram as bandas de absorção na região do infravermelho para o sistema  $Li_2O - MgO - B_2O_3 : TiO_2$  [101];
- f- Bengisu e colaboradores estudaram o espectro de absorção considerando a região do infravermelho para os dois seguintes sistemas  $SrO - TiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 : P_2O_5$  e  $SrO - TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 : P_2O_5$  [102].

Os espectros citados acima foram utilizadas como parâmetro comparativo para identificarmos grupos vibracionais nas amostras de BNPAxT utilizando a análise da região do espectro no infravermelho. Na sequência, utilizamos as atribuições dadas na referência [98], como parâmetro para identificarmos as seguintes bandas: #1, como as vibrações de flexão (bending) de B-O-B e Pb-S-B, assim como, deformações do anel borato; a banda #2, como as vibrações de flexão (bending) do grupo  $BO_3$ ; a banda #3 como o estiramentos (stretching) B-O do grupo tetraédrico  $BO_4$  e a banda #4 como as assimétricas vibrações de alongamento B-O do grupo trigonal  $BO_3$ , ver figura 4.14 com as suas respectivas bandas.

Utilizando os resultados representados na figura 4.14, identificamos a intensidade integrada na região definida como  $A_3$  e  $A_4$  como vibrações do  $BO_3$  ( $1150-1600\text{ cm}^{-1}$ ) e  $BO_4$  ( $790-1150\text{ cm}^{-1}$ ) respectivamente. A relação da intensidade integrada  $Ar = A_4/A_3$  pode ser usada para quantificar o efeito da incorporação de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) dentro da estrutura vítrea, como mostrado no gráfico inserido na figura 4.14. Observamos que a relação ( $Ar$ ) entre  $A_4$  e  $A_3$  diminui 45% com o aumento da concentração de  $TiO_2$ , indicando que o número de grupos  $BO_4$  está diminuindo devido a conversão de  $BO_4 \rightarrow BO_3$ . Com este resultado é possível fazer uma correspondência entre a redução dos grupos  $BO_4$  em (45%) com a redução da energia de Urbach ( $E_U$ ) em torno de (40%).

As possíveis variações causadas ao sistema vítrea BNPAxT com a introdução do óxido de titânio ( $TiO_2$ ) em substituição ao óxido de sódio ( $Na_2O$ ) sugere uma melhora da qualidade mecânica (dureza) dos vidros, sendo um composto que agrega aos vidros um ponto de fusão mais elevado a medida em que aumentamos a concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ).

A adição de  $TiO_2$  proporciona ainda um aumento do índice de refração, pois este óxido é altamente polarizável podendo ainda, apresentar boa qualidade óptica não linear. Segundo a literatura, íons da primeira série dos metais de transição ao serem inseridos em vidros provocam intensas absorções na região do visível e do ultravioleta, aumento na temperatura de transição vítrea e mudanças na densidade [54].

Os resultados referentes à Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) mostraram ainda que a estrutura está evoluindo para diminuição dos defeitos contidos no sistema, causados pela introdução de óxidos modificadores como o óxido de sódio ( $Na_2O$ ). Os resultados encontrados nesse capítulo são consequências das alterações estruturais provocadas pela modificação do número de coordenação de  $BO_4 \rightarrow BO_3$ .

No presente capítulo referente à matriz vítrea BNPAxT com x variando de x=0 a 5mol% discutimos sobre as medidas relativas as mudanças estruturais e para tanto, utilizamos conceitos referentes as medidas de densidade, índice de refração, temperatura de transição vítrea. Na absorção óptica na região do ultravioleta tratamos especificamente de conceitos ligados ao band gap óptico  $\Delta E_{opt}$ , além da energia de Urbach ( $E_U$ ). Em seguida discutimos sobre as técnicas vibracionais utilizadas para estudarmos as ligações químicas dos materiais em específico, as estruturas amorfas. Desta forma observamos que as mudanças estruturais das matrizes vítreas estudadas possuem uma relação com a conversão de  $BO_4 \rightarrow BO_3$ , e que em decorrência dessa mudança as matrizes apresentaram uma diminuição do número de

oxigênio não ligados, comparado com a tendência apresentada pelos  $\Delta E_{opt}$ , demonstrando assim, que os resultados encontrados concordam com com diversos trabalhos discutidos no decorrer desta tese.

Com as medidas de FTIR e Raman identificamos as mudanças estruturais causadas na matriz BNPAxT devido a substituição de óxidos  $Na_2O$  para  $TiO_2$ . A diminuição da força de ligação B-O devido à incorporação de óxido de sódio deixando a rede mais aberta é compensada com a introdução de óxido de  $TiO_2$ . A mudança na intensidade dos picos  $770\text{ cm}^{-1}$  (#2) e  $800\text{ cm}^{-1}$  (#3) está relacionada possivelmente com a conversão  $BO_4 \rightarrow BO_3$ , uma vez que a adição de  $TiO_2$  diminui a quantidade alcalino ( $Na_2O$ ).

No capítulo seguinte discutiremos o sistema vítreo BNPAxT dopado com neodímio para relacionar o número de coordenação com as propriedades ópticas, utilizando para esse estudo a teoria de Judd-Ofelt, pois ela nos dá indícios da estrutura no qual encontra-se o íon terra rara ( $Nd^{3+}$ ), utilizaremos também o efeito nefelauxético para entendermos os tipos de ligações encontradas na composição da matriz vítrea.

## 5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS VIDROS BORATOS DOPADOS COM NEODÍMIO

No presente capítulo, investigaremos as características estruturais das matrizes vítreas borato  $B_2O_3 - Na_2O - PbO - Al_2O_3 - TiO_2 : yNd$ , através das mudanças espectroscópicas causadas por modificações sofridas com a substituição de óxido de sódio ( $Na_2O$ ) por óxido de titânio ( $TiO_2$ ). Estudaremos também, as modificações nas propriedades ópticas e estruturais, enfocando as alterações sofridas por íons terras raras de neodímio ( $Nd^{3+}$ ), devido as perturbações causadas pelo campo cristalino.

Pesquisas sobre vidros dopados com íons terras raras têm sido realizadas para aplicações em lasers de estado sólido, amplificador óptico e guias de ondas planares, esse interesse é decorrente da simples preparação desses vidros e de sua fácil moldagem e por apresentarem também uma boa estabilidade. A importância de estudarmos matrizes vítreas dopadas com íons lantanídeos é devido a necessidade do desenvolvimento e controle de dispositivos ópticos, trazendo inúmeros benefícios em seu processo de elaboração, como facilidade de fabricação, propriedades ópticas e elétricas, durabilidade química e dureza. [103].

Vidros boratos como matrizes hospedeiras de íons terras raras são utilizados em diversos estudos devido ao grande número de modelos estruturais. Isso ocorre devido a capacidade do boro existir em dois estados de coordenação distintos. Em decorrência dessa peculiaridade os vidros boratos, eles apresentam uma grande variedade de propriedades ópticas e de condutividade elétrica, proporcionando aplicações tecnológicas [104].

Essas estruturas mostram propriedades promissoras, tais como filmes finos amorfos para aplicação em baterias [105], vidros bioativos para engenharia de tecidos [106] e eliminação de resíduos nucleares [107]. No que diz respeito às aplicações na fotônica, as propriedades dos vidros borato são compatíveis com o desenvolvimento de fibra óptica, devido à sua baixa temperatura de fusão e alta capacidade de incorporação de íons terras raras. Além desse interesse é importante salientar a utilização desses vidros no controle de algumas propriedades físicas, tais como índice de refração e densidade.

Segundo Fayoumi e colaboradores, as matrizes vítreas boratos são boas hospedeiras de íons terras raras, pois não induzem mudanças estruturais com o crescente aumento da concentração de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) [100].

É importante salientar que o campo ligante na matriz hospedeira contendo íons terras raras, exerce uma influência considerável sobre as propriedades dos lasers. Portanto o comportamento dos íons terras raras pode ser diferente dependendo da matriz vítrea a qual o íon dopante está inserido, sendo assim, utilizaremos as características espectroscópicas dos íons neodímio para investigarmos as alterações sofridas na matriz. Com esse objetivo utilizaremos a teoria de Judd-Ofelt e o efeito nefelauxético, que nos dará uma ideia do ambiente ao redor do íon dopante e conseqüentemente as possíveis mudanças estruturais [108].

Utilizaremos como motivação para as nossas próximas discussões as considerações a respeito das matrizes vítreas BNPAxT, a qual estaremos interessados nas modificações ocorridos nesse sistema quando incorporados íons terras raras.

### 5.1 Vidros Boratos Dopados com Óxido de Neodímio

As sínteses das matrizes vítreas compostas de  $60B_2O_3 - (20 - x)Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 - xTiO_2 : yNd_2O_3$  com x variando de x = 0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%, foram desenvolvidas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. Essas matrizes foram sintetizadas e preparadas pelo método convencional de resfriamento do material fundido. Os materiais de partida foram adquiridos da Aldrich Chemical Co.,  $B_2O_3$  (99.9%),  $Na_2O$  (99.5%), PbO (99.9%),  $Al_2O_3$  (99.5%) e  $TiO_2$  (99.5%) tomados em proporções adequadas em porções de 10g. As misturas base foram fundidas num cadinho a  $1300^\circ C$  durante 1h, num forno tipo mufla. A tabela 5.1 representa as 36 amostras vítreas de BNPAxT:yNd variando a concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) com x=0 a 5 mol% e o óxido de sódio ( $Na_2O$ ) com x=15 a 20 mol%, as quais foram dopadas com óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) numa variação de y=1 a 5 peso%. Na próxima seção discutiremos sobre as medidas de difração de

**Tabela 5.1 – Composição nominal do sistema vítreo  $60B_2O_3 - (20 - x)Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 - xTiO_2 : yNd_2O_3$ , (BNPAxT : yNd), com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%.**

Código	Composição (mol%)					
	$B_2O_3$	$Na_2O$	PbO	$Al_2O_3$	$xTiO_2$	$yNd_2O_3$
BNPA0TyNd	60	20	10	10	0	y:0-5peso%
BNPA1TyNd	60	19	10	10	1	y:0-5peso%
BNPA2TyNd	60	18	10	10	2	y:0-5peso%
BNPA3TyNd	60	17	10	10	3	y:0-5peso%
BNPA4TyNd	60	16	10	10	4	y:0-5peso%
BNPA5TyNd	60	15	10	10	5	y:0-5peso%

Fonte: Autora, 2013.

Raio-X realizadas nas 36 amostras vítreas de BNPAxT:yNd dopadas com óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ).

### 5.2 Medidas de Difração de Raio-X

A determinação da ligação atômica das estruturas é um pré-requisito na ciência de estado sólido, esse estudo pode ser realizado utilizando a técnica de difração de Raio-X. As medidas de difração de Raio-X realizadas nas amostras BNPAxT foram necessárias para comprovarmos a estrutura amorfa da matriz vítrea e também para indicar a ausência de picos de cristalização. Portanto, as medidas de Raios-X das amostras BNPAxTyNd, com x = 0 a 5 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) e y = 1 a 5 peso% de óxido de sódio ( $Na_2O$ ) mostraram que a solubilidade do óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) nos vidros BNPAxT até 5 peso% em massa, não favoreceu a formação das estruturas cristalinas na matriz vítrea, portanto, a matriz vítrea é extremamente estável e aceitadora de grandes quantidades de íons terras raras.

### 5.3 Índice de Refração Linear

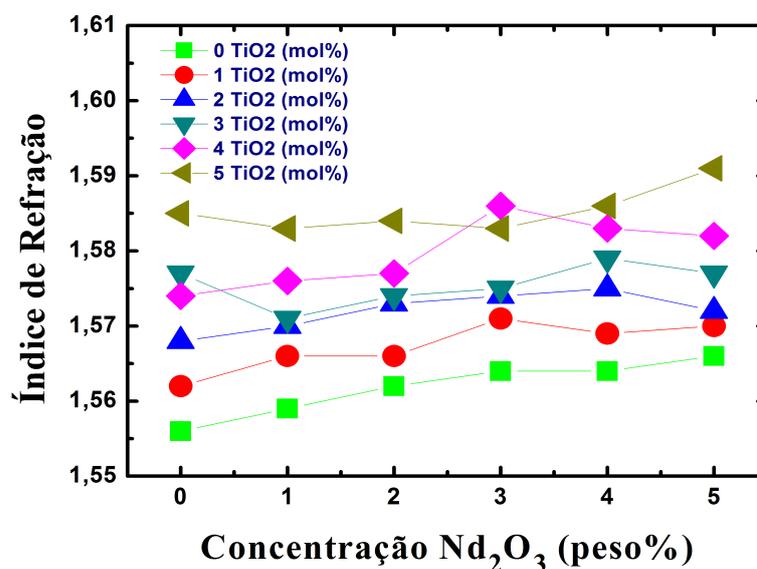
Segundo Balda e colaboradores a adição de óxido de titânio (metal de transição) na composição da matriz favorece o aumento do índice de refração, resultado da covalência que geralmente traz um desvio para o vermelho e energias mais baixas de linhas de emissão de interesse, a covalência também pode aumentar as propriedades de transição devido a maior polarizabilidade dos íons óxidos [53]. Partindo dessas características, investigamos as alterações espectroscópicas dos íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) devido à adição de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) na composição da matriz.

O aumento do índice de refração favorece o aumento da eficiência quântica do estado excitado do íon terra rara devido à menor taxa de decaimento de multifônons e alta probabilidade de transição radiativa. Esse aumento proporciona também um acréscimo na correção do campo local aumentando assim a probabilidade de emissão radiativa, discutido na seção 3.3. O aumento no índice de refração está relacionado ao acréscimo no número de oxigênios não ligados (NBO) na amostra, aumentando conseqüentemente a polarização eletrônica [56, 70].

O estudo das propriedades ópticas e elétricas dos vidros boratos no sistema  $B_2O_3 - Na_2O - xTiO_2$  com  $x=1,2$  e 5 mol%, revelaram que os vidros óxidos com metais pesados apresentaram um aumento no índice de refração linear, conduzindo a mudanças na energia de gap [55].

Na figura 5.1 observamos que com a adição de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) na matriz vítrea  $BNPAxT:yNd$  não houve um aumento considerável no índice de refração, conseqüentemente não houve modificações na estrutura das matrizes vítreas.

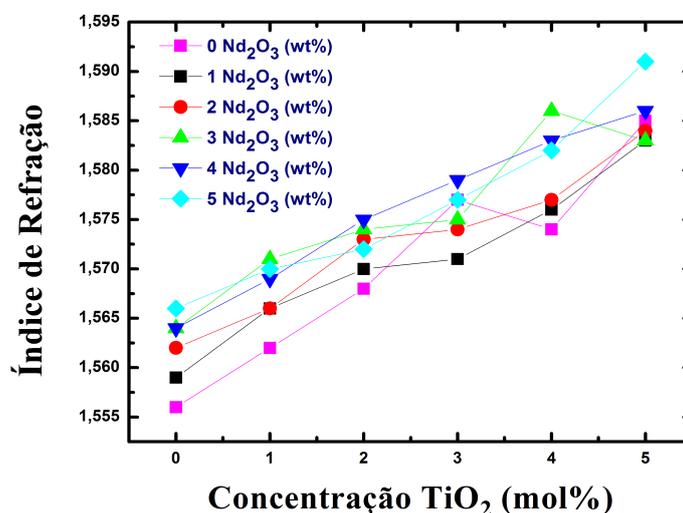
**Figura 5.1 – Medidas de índice de refração das matrizes vítreas  $BNPAxT:yNd$  em função da concentração do óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%.**



Fonte: Autora, 2013.

A figura 5.2 mostra que a adição do óxido de titânio ( $TiO_2$ ) nas matrizes BN-PAxT:yNd causa mudanças estruturais na matriz aumentando o índice de refração.

**Figura 5.2 – Medidas de índice de refração das matrizes vítreas BN-PAxT:yNd em função da concentração do óxido de titânio ( $TiO_2$ ) com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%.**



Fonte: Autora, 2013.

Após discutirmos sobre as consequências causadas pelo aumento do índice de refração nas matrizes vítreas BN-PAxT, abordaremos sobre as medidas referentes a densidade, que assim como o índice de refração possui uma ligação direta com a estrutura dos materiais amorfos.

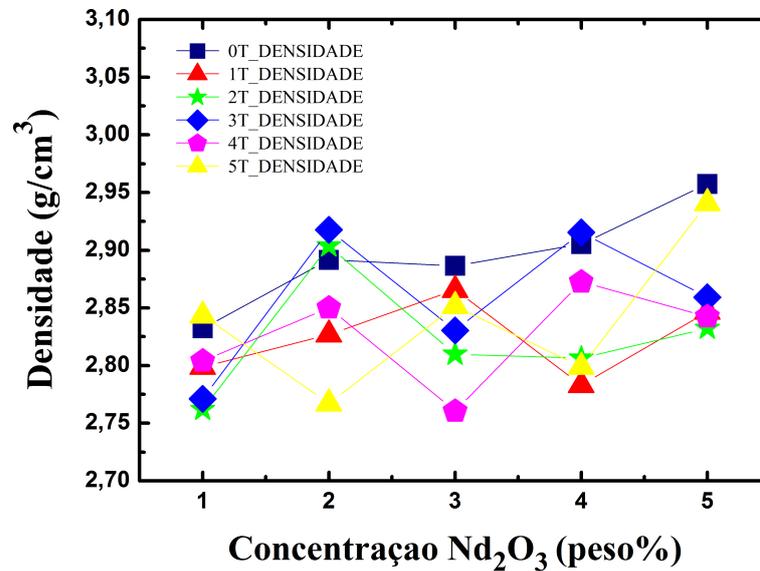
#### 5.4 Medidas de Densidade

A densidade é uma propriedade importante no estudo da caracterização de matrizes vítreas, pois está relacionada à sua estrutura. Através de medidas de densidade é possível avaliar as mudanças na composição do vidro. Além disso, a densidade é imprescindível no cálculo de outras propriedades físicas, tais como volume molar, refração molar, concentração em íons/ $cm^3$  do dopante, entre outras [101]. A adição do dopante pode alterar a densidade do material devido ao seu peso molecular. Nas matrizes vítreas BN-PAxT:yNd observamos que devido ao acréscimo percentual do óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) relativo a matriz, há um aumento no peso molecular dos vidros em análise.

As densidades dos vidros foram medidas pelo método de Arquimedes usando água destilada como líquido imersor com a densidade  $\rho = 0,9971g.cm^{-3}$  e uma balança de precisão com um erro de  $\pm 10^{-5}$ . As medidas foram feitas em temperatura ambiente de  $25^\circ C$ . Os detalhes do processo de medida da densidade do conjunto de matrizes é análogo ao procedimento descrito para as amostras não dopadas que se encontra na seção 4.3.

A figura 5.3 mostra que as medidas de densidade em função da concentração de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) apresentaram uma tendência ao aumento da densidade devido as mudanças estruturais, decorrentes do acréscimo do óxido de neodímio em peso percentual.

Figura 5.3 – Medidas de densidade das matrizes vítreas BNPaxT:yNd em função da concentração do óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ), com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%.



Fonte: Autora, 2013.

Baseada nas medidas de índice de refração e de densidade dos vidros BNPaxT:yNd, várias outras propriedades físicas, como: volume molar ( $V_m$ ), refratividade molar ( $R_M$ ), distância internuclear ( $r_i$ ) entre os íons de neodímio  $Nd^{3+}$  e a concentração em íons/ $cm^3$  de neodímio podem ser estimadas.

A concentração de íons terras raras de neodímio  $Nd^{3+}$  em íons/ $cm^3$ , representado por N, pode se calculado utilizando a equação 5.1.

$$N = (2)\rho \frac{x}{100} \frac{N_A}{P_M} \quad (5.1)$$

onde,  $x$  representa a dopagem de íons terras raras da amostra BNPaxT:yNd em peso percentual (peso%), o termo  $N_A$  é o número de Avogadro,  $\rho$  é a densidade medida, o fator (2) é introduzido para considerar que são dois íons de terras raras em cada molécula de  $Nd_2O_3$ .

Na tabela 5.2 encontra-se os valores calculados de íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) em íons/ $cm^3$  nas matrizes vítreas BNPaxT.

Os resultados mostram que na matriz vítrea que não contém óxido de titânio ( $TiO_2$ ) com x=0 mol%, há uma inserção maior de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) em relação as matrizes que contém óxido de titânio ( $TiO_2$ ). Porém, entre 1 a 5 mol% de  $TiO_2$ , a concentração de íons terras raras permanece praticamente inalterada.

A figura inserida em 5.4 mostra o comportamento crescente observado em íons/ $cm^3$  em função da concentração de neodímio em peso percentual (peso%). Este aumento na concentração de íons terras raras causa diminuição da distância entre íons dopantes dentro da matriz pode favorecer o processo de relaxação cruzada, que consiste na transferência de

**Tabela 5.2 – Composição nominal do sistema vítreo  $60B_2O_3 - (20 - x)Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 - xTiO_2$ , com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso% e seus respectivos códigos.**

$Nd_2O_3$ (peso%)	0 mol% $TiO_2$ Nd(íons/ $cm^3$ )	1-5 mol% $TiO_2$ Nd(íons/ $cm^3$ )
1	0.7468	$0.627 \pm 0.007$
2	1.5172	$1.27 \pm 0.03$
3	2.2756	$1.89 \pm 0.03$
4	3.0644	$2.55 \pm 0.05$
5	3.8912	$3.21 \pm 0.05$

Fonte: Autora, 2013.

energia entre estes íons, podendo causar menores intensidades de luminescência [71],

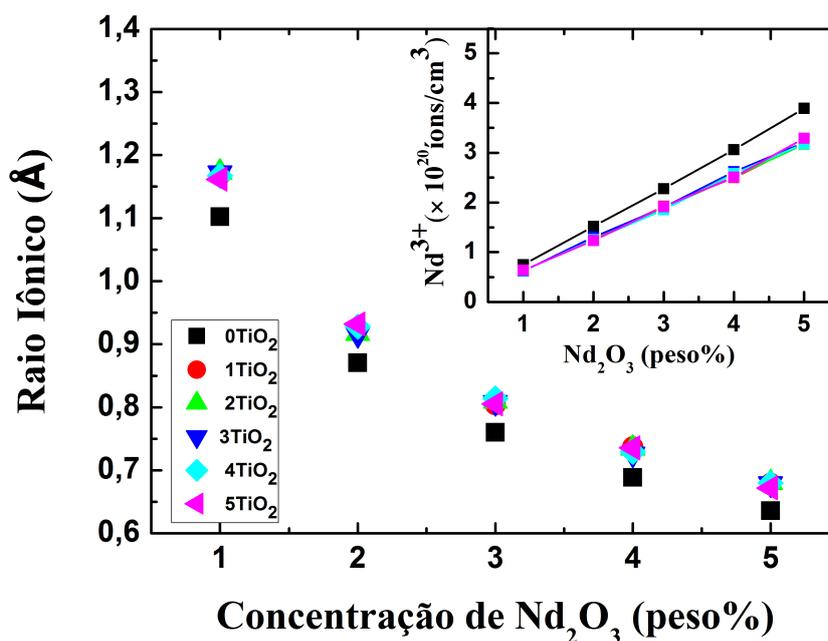
A equação 5.2 relaciona os íons/ $cm^3$  com o raio iônico, o qual refere-se a distância média entre o íon de neodímio e o oxigênio.

$$r_i = \left( \frac{1}{N} \right)^{1/3}, \quad (5.2)$$

onde,  $r_i$  é o raio iônico e N é a concentração dos íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) dados em íons/ $cm^3$ .

A figura 5.4 mostra a diminuição do raio iônico ( $r_i$ ) com o aumento de neodímio em peso percentual.

**Figura 5.4 – Medidas do raio iônico em função da concentração dos íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) das amostras vítreas BNPAXyT:yNd, com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%. A figura inserida representa as concentrações em íons/ $cm^3$  em função da concentração  $Nd_2O_3$  (peso%).**



Fonte: Autora, 2013.

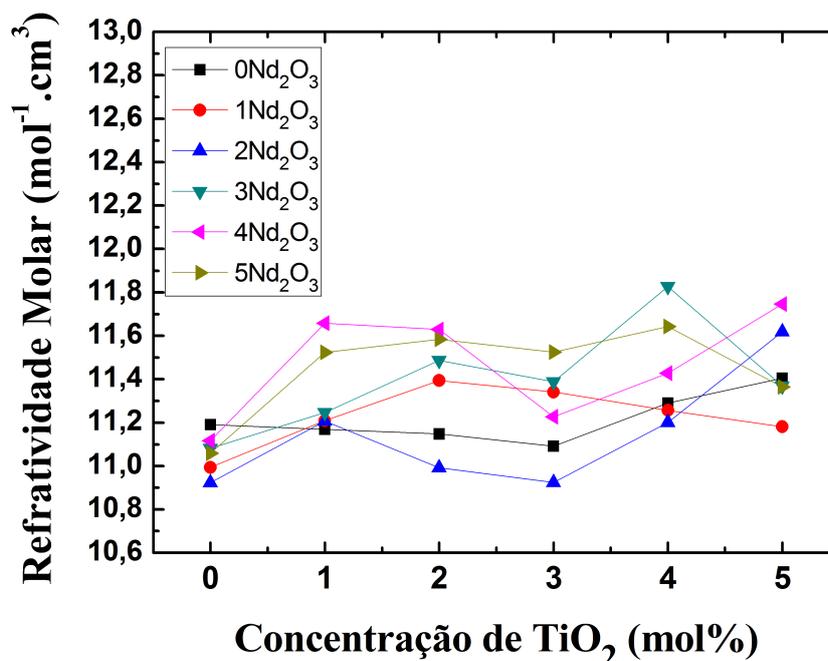
Este resultado indica que a distância média entre o neodímio (Nd) e o oxigênio diminui. Assim, a força de ligação entre Nd-Nd aumenta, produzindo intenso campo em torno do íon de neodímio  $Nd^{3+}$ .

Para explicar o efeito da composição do vidro sobre o índice de refração, vamos nos basear em considerações teóricas da refratividade molar, dada pela relação,

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{P_M}{\rho} \quad (5.3)$$

onde ( $R_M$ ) é refratividade molar em  $mol^{-1}.cm^3$ , derivado por Lorenz e Lorentz [11], o termo ( $P_M$ ) é peso molecular em  $g/mol$  e ( $\rho$ ) é a densidade ( $g.cm^{-3}$ ). Os valores da refratividade molar ( $R_M$ ), estão ilustrados na figura 5.5 e mostra que há uma tendência no aumento de ( $R_M$ ) em função do acréscimo de óxido de titânio ( $TiO_2$ ).

**Figura 5.5 – Medidas da Refratividade Molar das amostras vítreas BNPaxT:yNd, com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%.**



Fonte: Autora, 2013.

Dessa forma a refração molar fornece uma medida do grau de polarizabilidade da molécula de uma substância, que é a facilidade de distorção da nuvem eletrônica de uma molécula [70].

Na próxima seção iremos observar as mudanças estruturais que ocorrem com o aumento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) relacionadas com as alterações no número de coordenação do boro.

### 5.5 Temperatura de Transição Vítrea - Tg

As mudanças na temperatura de transição vítrea (Tg), devido ao aumento da concentração de íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) foram inicialmente analisadas e relacionadas ao número de coordenação destes íons.

Martin e Angell realizaram estudos que relacionam as variações ocorridas na temperatura de transição vítrea. Este estudo indica que há uma dependência linear da Tg com o número de oxigênios não ligados. Portanto, no sistema vítreo estudado, a relação linear da Tg com o número de coordenação do boro ( $N_4$ ), descreve que a Tg está relacionada com a concentração de óxido alcalino na rede vítrea borato.

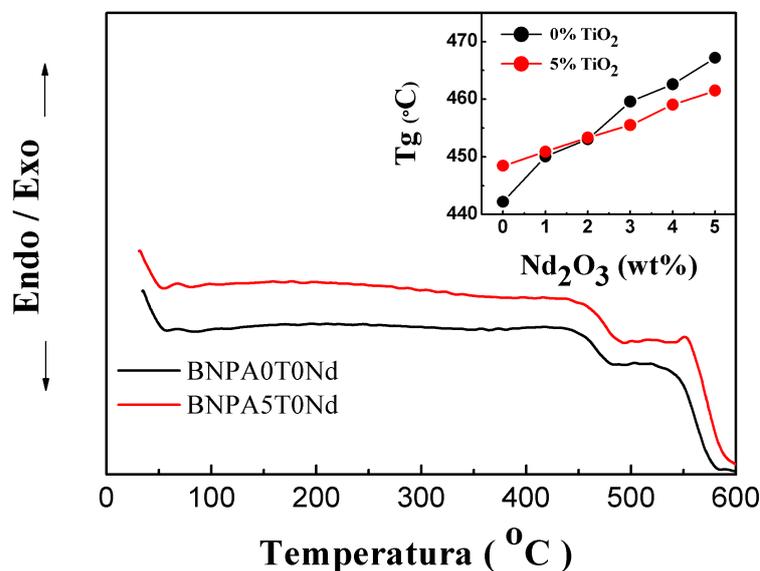
Outros resultados semelhantes aos encontrados por Martin e Angell foram discutidos por Avramov e colaboradores [109]. Eles consideraram que a temperatura de transição dos vidros silicatos diminui quase linearmente com a fração molar do modificador da rede. No entanto, para vidros boratos, a introdução de modificadores na estrutura vítrea induz mudanças de coordenação de triângulos  $BO_3$  para  $BO_4$  semelhante aos tetraedros de  $SiO_4$  em silicatos.

Kerner [73] e Tanaka [110] independentemente desenvolveram modelos que mostram uma forte correlação entre as variações de temperatura de transição em vidros binários com o número de coordenação médio de seus componentes. Eles mostraram ainda que a temperatura de transição vítrea aumenta quando modificadores da rede são adicionados aos vidros binários causando um aumento no número de coordenação médio. Segundo estudos estequiométricos, o número maior de coordenação está relacionado ao maior tamanho dos íons [111]. Outros trabalhos relacionam mudanças na temperatura de transição vítrea com a modificação na concentração de íons dopantes nas matrizes boratos [112].

Realizamos, através da análise térmica diferencial (DTA), conforme figura 5.6, medidas da temperatura de transição vítrea (Tg) nas amostras de BNPAxT e observamos que a temperatura de transição vítrea muda em função da concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), este aumento da Tg geralmente está associado a uma rede mais compacta, provavelmente por ocorrer a diminuição de oxigênios não ligados, que surgem das quebras nas ligações  $BO_3$  devido a entrada de óxido de sódio ( $Na_2O$ ), o que causa um aumento na rigidez da estrutura, esta característica é esperada porque o arranjo atômico-estrutural muda ao incluir outro tipo de átomo na sua estrutura como visto nos resultados encontrados no capítulo 4 e na seção 4.5. Assim, a variação observada na temperatura de transição vítrea (Tg) proveniente da adição de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) pode ser explicada através dos modelos mencionados, considerando o elevado número de coordenação exigido pelos íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) entre 6 e 9.

O fato do efeito ser mais pronunciado no grupo de amostras BNPA0TyNd, do que no grupo BNPA5TyNd sugere que a substituição do óxido de titânio ( $TiO_2$ ) por óxido de sódio ( $Na_2O$ ) afeta a distribuição da densidade eletrônica do íon de neodímio ( $Nd^{3+}$ ), reduzindo o seu número de coordenação. Investigações adicionais sobre esse comportamento será realizada utilizando a análise da teoria de Judd-Ofelt.

Figura 5.6 – Espectro da Análise Térmica Diferencial das amostras vítreas BN-PAxT:yNd com x=0 e 5 mol% e y=0 peso%. A figura inserida representa a variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) com o aumento dos íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) para as amostras de BNPAxT:yNd com x=0 e 5 mol% e y=0 peso%.



Fonte: Autora, 2013.

Nas próximas seções discutiremos sobre Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier e Espectroscopia Raman para explicar as alterações ocorridas no número de coordenação do boro, devido à substituição do óxido de sódio ( $Na_2O$ ) por óxido de titânio ( $TiO_2$ ). Prosseguiremos com as investigações a cerca da Absorção Óptica, Teoria de Judd-Ofelt e Efeito Nefelauxético.

## 5.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é usada para identificar os picos de absorção observados nas vibrações dos átomos em um agrupamento geométrico. Geralmente o método comparativo entre as ocorrências repetidas das bandas de absorção é seguido da análise do espectro no infravermelho de sólidos, esse método é uma ferramenta importante para a compreensão da estrutura e dinâmica de materiais amorfos.

Inicialmente, Krogh-Moe e colaboradores utilizando a espectroscopia no infravermelho, identificaram grupos específicos em vidros boratos, como por exemplo, diborato, triborato, pentaborato e tetraborato, essa identificação ocorreu através de um sistemático estudo de comparações dos espectros no infravermelho das estruturas cristalinas e o correspondente vidro borato, demonstrando que existe uma semelhança notável entre as duas séries de espectros [113, 114].

Kristiansen e Krogh-Moe utilizaram a espectroscopia no infravermelho e observaram

que os vidros puros formados por óxidos de boro possuem picos em 656, 1276 e 1492  $cm^{-1}$  apresentando assim, uma forte banda em torno de 1276  $cm^{-1}$  e uma outra em torno de 1492  $cm^{-1}$ . Essas bandas são atribuídas às vibrações de estiramento B-O, a banda fraca em 656  $cm^{-1}$  é atribuída às vibrações de dobragem de B-O-B de ligação da rede do vidro [114].

Kamitos e colaboradores identificaram na região entre 880-1050  $cm^{-1}$  as bandas de absorção provocadas por estiramentos vibracionais da unidade  $BO_4$  [115].

Srivastava, Gautam e colaboradores estudaram vidros de chumbo titanato de estrôncio borossilicato, utilizando a espectroscopia no infravermelho no sistema  $[(PbxSr - x)TiO_2] - [2SiO_2\Delta B_2O_3] - [BaO\Delta K_2O] - [La_2O_3]$ . Eles apontaram três bandas correspondentes ao estiramento B-O da unidade trigonal  $BO_3$ , o estiramento B-O da unidade  $BO_4$  e vibrações de dobramento nas regiões 1525-1200  $cm^{-1}$ , 1525-1200  $cm^{-1}$  e 1525-1200  $cm^{-1}$  respectivamente.

Shajo e Abdul observaram que as mudanças ocorridas na rede dos vidros boratos com a adição de óxido de alcalino causa a formação de novos grupos estruturais e a mudança no número de coordenação do átomo de boro. Segundo eles a região 800-1100  $cm^{-1}$  é atribuída ao estiramento B-O das unidades  $BO_4$ , enquanto que a região em 1150-1600  $cm^{-1}$  é devido ao estiramento B-O da unidade  $BO_3$  [116].

A figura 5.7 mostra que os espectros do infravermelho das amostras vítreas de BNPA0TyNd com x=0 mol% e com y variando de y=1 a 5 peso%, e de BNPA5TyNd com x=5 mol% e com y variando de y=1 a 5 peso%, mostraram as seguintes bandas: a banda 4 localizada entre 790-1150  $cm^{-1}$  e a banda 3 localizada entre 1150-1600  $cm^{-1}$ , correspondendo ao estiramento (alongamento) B-O dos grupos  $BO_4$  e  $BO_3$ , respectivamente.

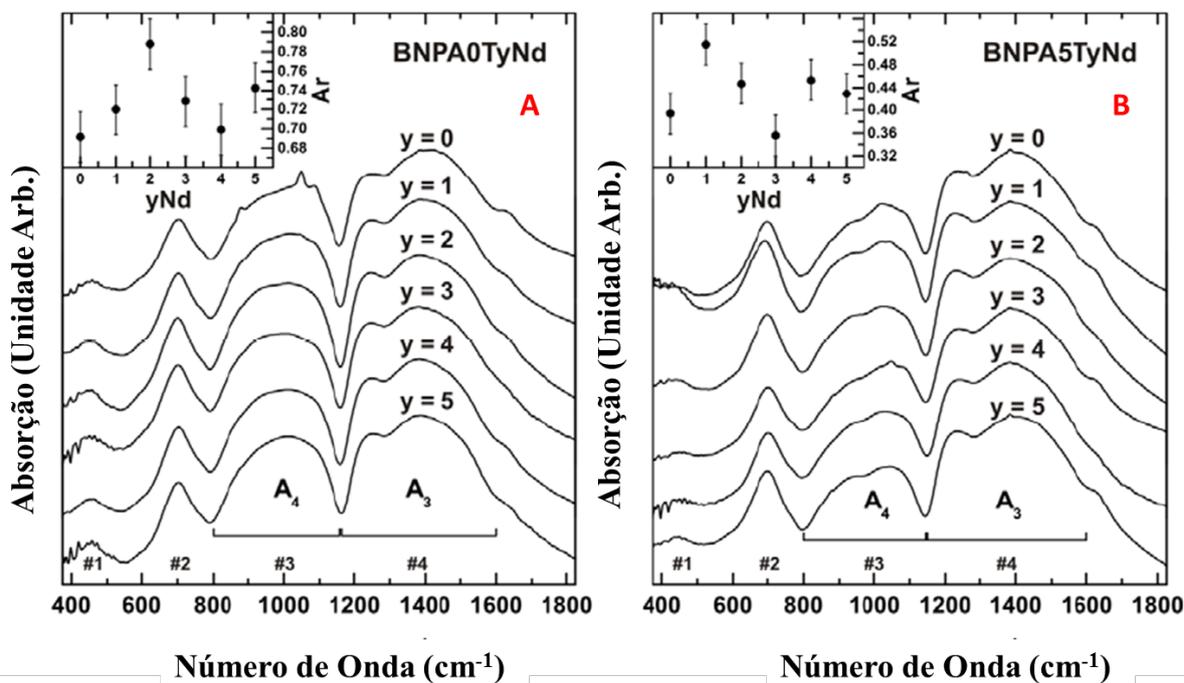
As figuras inseridas 5.7A e B mostram a relação da variação da intensidade integrada  $Ar = A_4/A_3$  em função da concentração de íons de neodímio  $Nd^{3+}$  para as amostras vítreas BNPA0TyNd e BNPA5TyNd. As regiões definidas pelas áreas  $A_3$  e  $A_4$  são as intensidades integradas das bandas correspondentes às unidades  $BO_3$  e  $BO_4$ , respectivamente.

Podemos observar o comportamento das bandas devido a adição dos íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ). Observa-se também que a adição de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) em 5 mol% altera a relação entre as bandas. Este comportamento é melhor observado pela razão  $Ar$  mostrada nas figuras inseridas dos dois espectros. Para os vidros sem óxido de titânio ( $TiO_2$ ) o máximo da relação ocorre para 2 peso% de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) e sua amplitude é aproximadamente 0,8. Quando 5 mol% do óxido de titânio ( $TiO_2$ ) é adicionado ao vidro, a razão máxima ocorre em 1 peso% de óxido neodímio e sua amplitude reduz para 0,52.

É observado que o valor  $Ar$  para BNPA0TyNd é menor do que o valor para BNPA5TyNd, isso acontece devido as mudanças estruturais causadas pela alteração de  $BO_4$  para  $BO_3$  das amostras BNPA5TyNd. Previamente foi observado para as amostras sem dopagem,  $Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 - xTiO_2$ , que incorporação de íons de titânio ( $Ti^{4+}$ ) indica uma redução de aproximadamente 40% dos grupos  $BO_4$  devido ao efeito de conversão  $BO_4 - BO_3$ .

Os resultados obtidos a partir da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier mostraram que a interação dos óxidos de titânio ( $TiO_2$ ) com os óxidos de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) sugerem uma redução dos grupos  $BO_4$ . Uma comparação também pode ser feita

Figura 5.7 – Espectro de absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das matrizes vítreas BNPAxT:yNd, com x=0 e 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%. As figuras inseridas em 5.7A e B mostram a relação da variação da intensidade integrada,  $A_r = A_4/A_3$  em função da concentração dos íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ).



Fonte: Autora, 2013.

quanto a essa interação através dos dados relativos aos cálculos da concentração de íons/ $cm^3$  dos íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) representado na figura 5.4 e incluídos na tabela 5.2. Observamos que para uma dada concentração nominal de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ), há uma redução da ordem de aproximadamente 15 a 18% devido à adição de 1 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ). No entanto, estes valores variam ligeiramente quando a quantidade de óxido de titânio aumenta de 1 a 5 mol%.

O efeito da substituição do óxido de sódio para o óxido de titânio nos vidros BNPAxTyNd também podem ser investigados analisando os parâmetros de Judd-Ofelt, permitindo assim observar as alterações no ambiente do vidro sob o ponto de vista espectroscópico das interações do íon terra rara com o meio no qual está inserido. A seguir discutiremos sobre as medidas de Espectroscopia Raman realizadas nas amostras BNPAxT:yNd, com o objetivo de identificarmos os grupos estruturais.

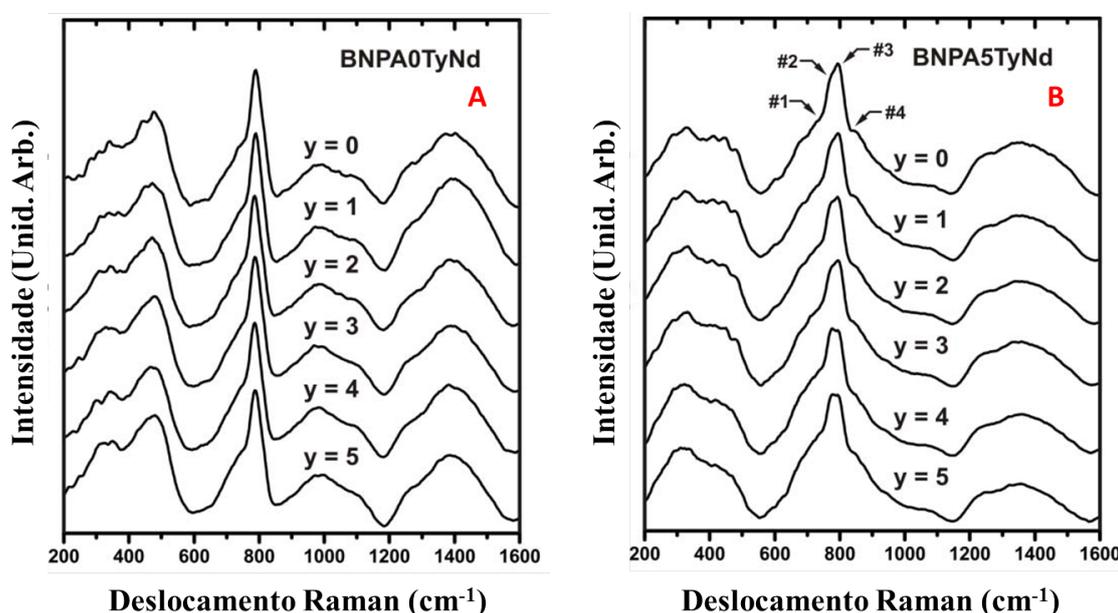
## 5.7 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman traz contribuições úteis para o estudo das vibrações moleculares. Ao compararmos o Espectro Raman com o FTIR, observamos que o Espectro Raman tem uma série de vantagens como: as bandas são, geralmente, bem definidas, os espectros são

limitados em número e frequentemente são polarizados além de terem uma forte dependência com a composição.

As figuras 5.8A e B mostram o espectro Raman do vidro BNPA0TyNd e do vidro BNPA5TyNd respectivamente, observamos nessas figuras que a banda identificada em #1 é atribuída a cadeia dos grupos metaborato aproximadamente em  $755\text{ cm}^{-1}$  e a banda #2 é atribuída à vibração simétrica dos anéis de seis membros com um tetraedro  $BO_4$  (triborato, tetraborato ou pentaborato) em aproximadamente  $772\text{ cm}^{-1}$  e a banda #3 é atribuída a vibração do anel boroxol característico da vibração do oxigênio em  $797\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 5.8 – Figura A representa o espectro Raman das matrizes vítreas BNPA0TyNd com  $x=0$  mol% e  $y$  variando de  $y=1$  a 5 peso%. Figura B representa o espectro Raman das matrizes vítreas BNPA5TyNd com  $x=5$  mol% e  $y$  variando de  $y=1$  a 5 peso%.**



Fonte: Autora, 2013.

Portanto, observamos nas duas figuras que a incorporação de íons de neodímio ( $Nd^{+3}$ ), tanto nas matrizes com  $0TiO_2$  quanto para as matrizes com  $5TiO_2$ , não produz nenhuma modificação nos espectros Raman. É importante notar que o surgimento de uma suave banda #4, em aproximadamente  $835\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações assimétricas dos tetraedros livres  $BO_4$  que no espectro Raman do vidro BNPA5TyNd é apenas devido à presença de moléculas de óxido de titânio ( $TiO_2$ ). Utilizamos a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier e a Espectroscopia Raman para identificarmos os grupos vibracionais e as possíveis mudanças ocorridas nas matrizes com a introdução de óxido de neodímio. No capítulo seguinte iremos tratar da Espectroscopia de Absorção Óptica que nos dá informações a respeito das energias relativas às bandas de transições eletrônicas dos íons terras raras, auxiliando-nos assim no estudo de materiais amorfos.

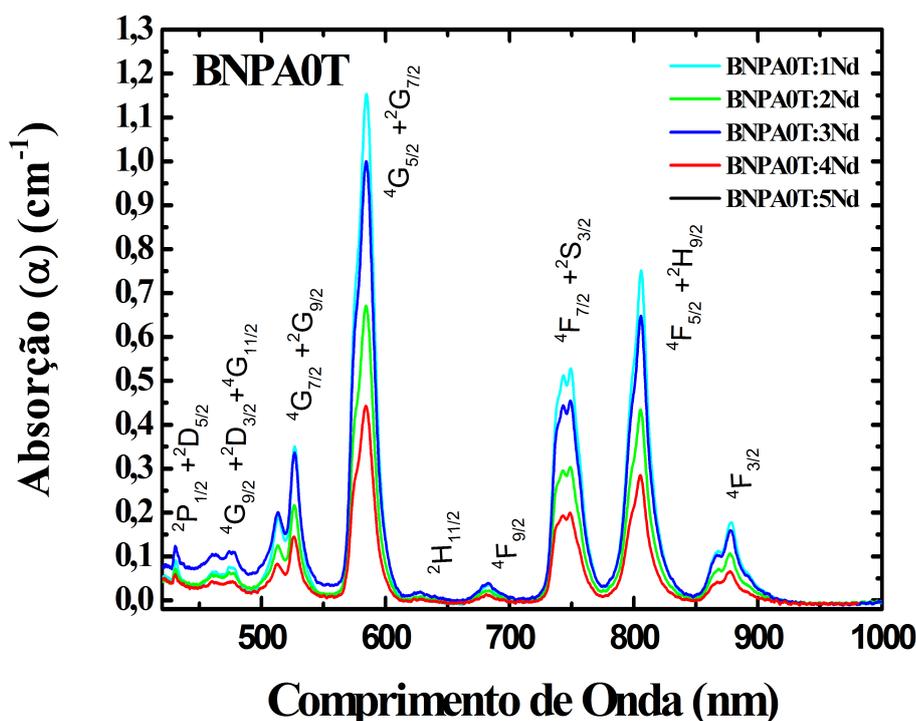
## 5.8 Espectroscopia de Absorção Óptica

A Espectroscopia de Absorção Óptica é uma técnica utilizada para o reconhecimento da estrutura eletrônica de sólidos, moléculas, íons, etc. Os espectros de absorção de um determinado material apresentam informações relevantes sobre a forma estrutural assim como informações sobre as energias relativas às bandas de transições eletrônicas.

As medidas de absorção nas amostras BNPAxTyNd na região óptica de 400-1000 nm foram realizadas utilizando um espectrofotômetro lambda 1050 UV / Vis / NIR. Para garantir a precisão necessária para os cálculos de Judd-Ofelt e do efeito nefelauxético as bandas foram medidas individualmente cobrindo suas respectivas regiões espectrais. Elas foram realizadas em temperatura ambiente na região espectral entre 400-900 nm, partindo do estado fundamental  $^4I_{9/2}$  do  $Nd^{3+}$  foram medidas as seguintes transições dos níveis  $^4F_{3/2}$ ,  $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ ,  $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^2S_{11/2}$ ,  $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ ,  $^4G_{7/2} + ^2G_{9/2}$ ,  $^4G_{9/2} + ^2D_{3/2} + ^4G_{11/2}$  e  $^2P_{1/2} + ^2D_{5/2}$ . A transição  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ ,  $^2H_{9/2}$  tem uma forte absorção dos íons de neodímio  $Nd^{3+}$  que compreende o comprimento de onda em torno 800 nm, permitindo que esta amostra possa ser bombeada por lasers de diodo.

A figura 5.9 representa espectros típicos das bandas de absorção das amostras de BNPAxT:yNd com x=0 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) e y variando de y=1 a 5 peso% de óxido de neodímio.

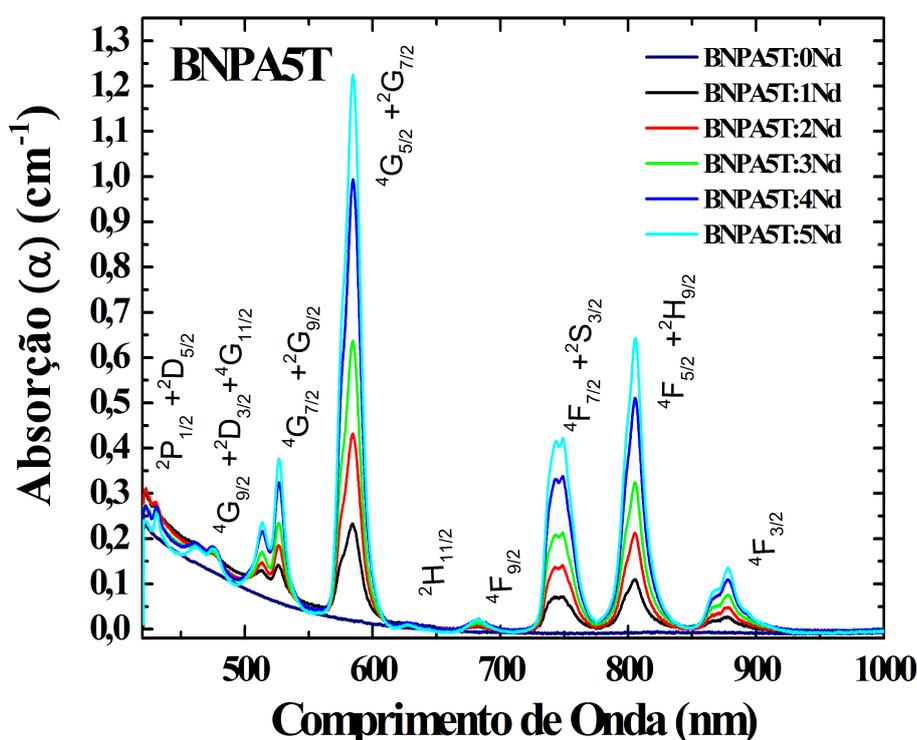
**Figura 5.9 – Representação das bandas de absorção das matrizes vítreas BNPAxT:yNd com x=0 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) e y variando de y=1 a 5 peso% de óxido de neodímio.**



Fonte: Autora, 2013.

A figura 5.10 representa resultados semelhantes para as amostras de BNPAxT:yNd com  $x=5$  mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) e  $y$  variando de  $y=1$  a 5 peso% de óxido de neodímio. Nesta figura 5.10, a presença do óxido de titânio ( $TiO_2$ ) incorporado na matriz ocasiona uma diminuição na janela óptica na região espectral referente aos menores comprimentos de onda. É conhecido na literatura que a introdução de íons da primeira série dos metais de transição em vidros pode provocar intensas absorções na região do visível ao ultravioleta [54].

**Figura 5.10 – Representação das bandas e absorção das amostras de BNPAxT:yNd com  $x=5$  mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) e  $y$  variando de  $y=1$  a 5 peso% de óxido de neodímio.**



Fonte: Autora, 2013.

Observando as figuras 5.9 e 5.10, foi possível notar que ocorreu um alargamento espectral nas bandas de absorção que são características dos íons terras raras quando incorporados em materiais vítreos. O alargamento não homogêneo, no caso de vidros hospedeiros é relacionado à existência de diferentes sítios para os íons terras raras. Estas formas de linhas são descritas como um conjunto de formas de linhas gaussianas.

Podemos observar ainda as transições características do íon de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) a partir do estado fundamental  $⁴I_{9/2}$  para os estados em que estão destacados em cada pico de absorção mostrados. Os espectros das outras amostras BNPAxT:yNd contendo concentrações de  $y=1$  a 5 peso% de óxido de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) são similares.

Esses espectros nos permite calcular ainda as forças de oscilador experimental para cada transição e assim comparamos esses resultados com as forças de oscilador teórica, ob-

tendo assim os parâmetros de intensidade  $\Omega_{(\lambda=2,4,6)}$ . Utilizamos também os resultados da absorção óptica das amostras dopadas para calcularmos os parâmetros de covalência através do estudo do efeito nefelauxético como descrito no capítulo 2.

### 5.8.1 Parâmetros Fenomenológicos de Judd-Ofelt, $\Omega_\lambda$

A teoria de Judd-Ofelt é um método muito empregado para a investigação espectroscópica dos íons terras raras em diversos meios, como em matrizes cristalinas e vítreas. Utilizando a teoria de Judd-Ofelt podemos obter três parâmetros fenomenológicos,  $\Omega_{(\lambda=2,4,6)}$ , para tanto realizamos ajustes de curva comparando os dados experimentais com o modelo teórico. Estes parâmetros  $\Omega_{(\lambda=2,4,6)}$  são utilizados para estimar informações sobre o desempenho e a eficiência do material luminescente. Eles refletem as mudanças no ambiente que contém o íon terra rara.

Para calcularmos os parâmetros fenomenológicos consideraremos as medidas experimentais dos espectros de absorção e do índice de refração do material hospedeiro e os valores teóricos dos três elementos da matriz  $U^{(2)}$ ,  $U^{(4)}$  e  $U^{(6)}$ , relativo a cada par de níveis eletrônicos da configuração  $4f^n$  medido [20]. Os parâmetros fenomenológicos são determinados por ajuste de mínimos quadrados das forças de oscilador de dipolo elétrico medidos [29, 30].

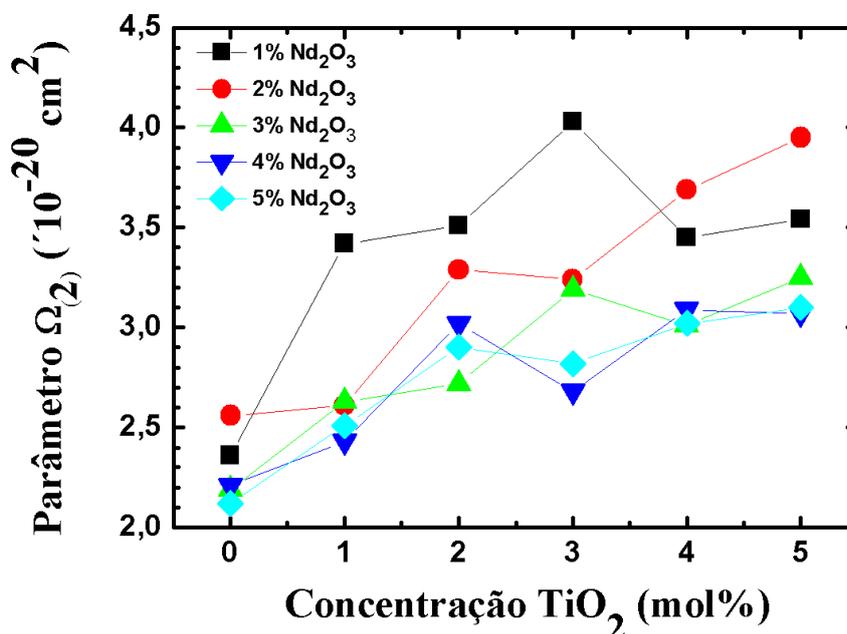
As bandas de absorção foram reproduzidas utilizando as componentes espectrais de Gauss para remover as perdas na linha de base e realizarmos os cálculos dos parâmetros fenomenológicos. Também vale mencionar que quando a sobreposição entre duas ou mais bandas de absorção for superior a 5% de suas áreas, as suas contribuições para a determinação dos parâmetros fenomenológicos da teoria Judd-Ofelt serão consideradas como uma banda de absorção única. Este procedimento foi utilizado para as bandas  ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ ,  ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ ,  ${}^4G_{7/2} + {}^2G_{9/2}$ ,  ${}^4G_{9/2} + {}^2D_{3/2}$  e  ${}^4G_{11/2} + {}^2P_{1/2} + {}^2D_{5/2}$ , conforme figuras 5.9 e 5.10.

Analizamos os parâmetros  $\Omega_{(2)}$  e  $\Omega_{(6)}$ , sob o ponto de vista das possíveis mudanças da matriz vítrea BNPAxTyNd com a substituição do óxido de sódio ( $Na_2O$ ) por óxido de titânio ( $TiO_2$ ) e consequentemente analisamos as alterações na estrutura vítrea através das características espectroscópicas das interações dos íons terras raras baseado na equação 3.36.

Segundo a figura 5.11 os valores de  $\Omega_2$  para a matriz BNPA5TyNd são menores do que aqueles para as matrizes BNPA0TyNd, observa-se assim que o parâmetro  $\Omega_2$  sofre um aumento nos seus valores com a adição de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), independentemente da concentração de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ). Observa-se também que há uma evidente tendência a saturação do parâmetro  $\Omega_2$  em função da concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ).

Esse aumento no valor de  $\Omega_2$  é uma consequência da redução média da distribuição radial  $r^{-(s+1)}$  da ligação do íon terra rara-ligante, devido à adição de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), como se pode deduzir observando a equação  $A_{s,p}$ , 3.36, de acordo à distribuição espacial implícita no parâmetro, isso ocorre devido a relação entre  $\Omega_2$  e a equação  $A_{s,p}$ , ou seja,

Figura 5.11 – Parâmetro fenomenológico  $\Omega_2$  das matrizes vítreas BNPAxT:yNd em função da concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%.



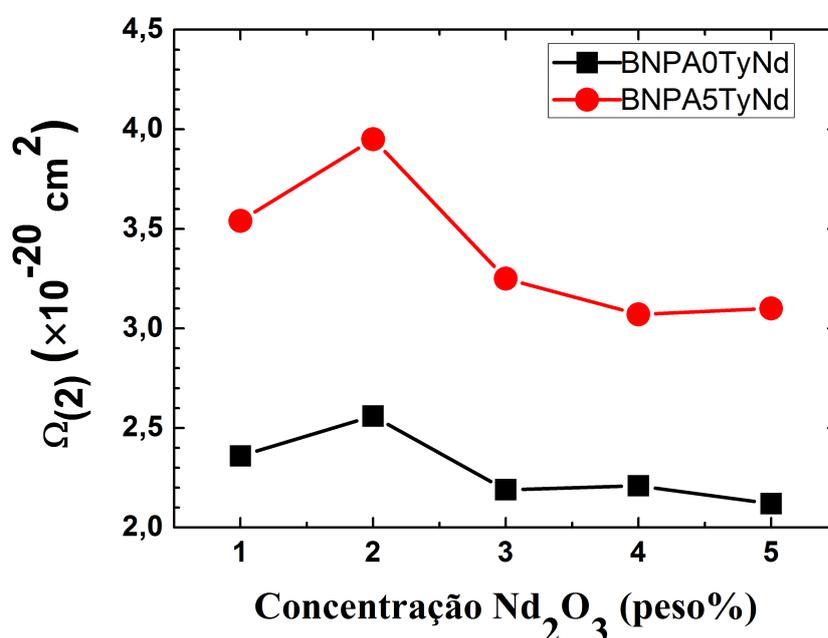
Fonte: Autora, 2013.

$\Omega_2 \propto 1/r^{s+1}$ . Assim, com o aumento de  $\Omega_2$  diminui a distância entre o íon terra rara e o campo cristalino. Esta relação é imposta pela desigualdade triangular para o acoplamento momento angular na posição  $s=1$  ou  $s=3$  para  $t = 2$ , como a maior contribuição para  $A_{s,p}$ .

As amostras dopadas com 1 peso% de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) exibem aparecimento de saturação a partir de 1 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ). No início a saturação desloca-se para as concentrações maiores de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) quando acrescentamos maiores concentrações de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ). Isto sugere que em baixa concentração de terra rara, em aproximadamente 1 peso%, ocorre apenas mudanças iniciais no ambiente, mudanças essas causadas pela presença de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) que afetam as ligações químicas nos íons terras raras e, conseqüentemente do seu número de coordenação. Esse aumento de  $\Omega_2$  apresenta também um comportamento de saturação quando o óxido de titânio ( $TiO_2$ ) é acrescentado. Para concentrações maiores de íons terras raras o início da saturação ocorre para concentrações maiores de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), isto mostra uma correspondência com a distribuição radial do campo ligante descrita na equação 3.36. O acréscimo observado em  $\Omega_2$  é consequência da redução da distância radial experimentada pelo íon terra rara com a adição de óxido de titânio ( $TiO_2$ ).

Raciocínio semelhante pode ser observado na figura 5.12 onde temos uma variação de  $\Omega_2$  para uma concentração fixa de óxido de titânio ( $TiO_2$ ). O aumento na concentração de íon terra rara reduz  $\Omega_2$ , isso implica em um aumento na distância radial. Este fato pode ser justificado pelos aglomerados de íons terras raras.

Figura 5.12 – Parâmetro fenomenológico  $\Omega_2$  das matrizes vítreas  $\text{BNPAxT:yNd}$  em função da concentração de óxido de neodímio ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), com  $x=0$  e 5 mol% e  $y$  variando de  $y=1$  a 5 peso%.



Fonte: Autora, 2013.

Uma análise qualitativa pode ser realizada com base na polaridade da ligação química dos compostos  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{TiO}_2$  e suas respectivas eletronegatividades para caracterização da natureza do seu caráter de ligação. Numa ligação química, a diferença de eletronegatividade ( $\Delta\chi$ ) entre os elementos leva a uma polarização da ligação. Em outras palavras, o átomo mais eletronegativo atrai para si o par compartilhado, adquirindo uma carga elétrica parcial negativa ( $\delta^-$ ) e o átomo menos eletronegativo adquire carga elétrica parcial positiva ( $\delta^+$ ) de mesmo valor em módulo [117].

A tabela 5.3 parte da definição da polaridade das ligações químicas considerando a diferença de eletronegatividade dos compostos, assim definidas da seguinte forma:

**Tabela 5.3 – Valor da eletronegatividade dos óxidos de:  $\text{PbO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ .**

Diferença de Eletronegatividade ( $\Delta$ )	Tipo de Ligação
$\Delta > 2$	Iônica
$0,4 < \Delta < 2$	Polar covalente ou covalente com parcial caráter iônico
$\Delta < 0,4$	Covalente

Fonte: Autora, 2013.

Realizando o cálculo para os componentes da matriz vítrea em estudo e utilizando os dados de eletronegatividade encontrados na tabela periódica para cada elemento na tabela

5.4, onde os sub-índices são as eletronegatividades de cada elemento.

**Tabela 5.4 – Valor da eletronegatividade dos óxidos de: PbO,  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Na_2O$ .**

Composto	Diferença de Eletronegatividade	Ligação
PbO	$\Delta = O_{3,44} - Pb_{2,33} = 1,11$	Polar Covalente
$B_2O_3$	$\Delta = O_{3,44} - B_{2,04} = 1,40$	Polar Covalente
$Al_2O_3$	$\Delta = O_{3,44} - Al_{1,61} = 1,83$	Polar Covalente
$TiO_2$	$\Delta = O_{3,44} - Ti_{1,54} = 1,90$	Polar Covalente
$Nd_2O_3$	$\Delta = O_{3,44} - Nd_{1,44} = 2,30$	Iônica
$NaO$	$\Delta = O_{3,44} - Na_{0,93} = 2,51$	Iônica

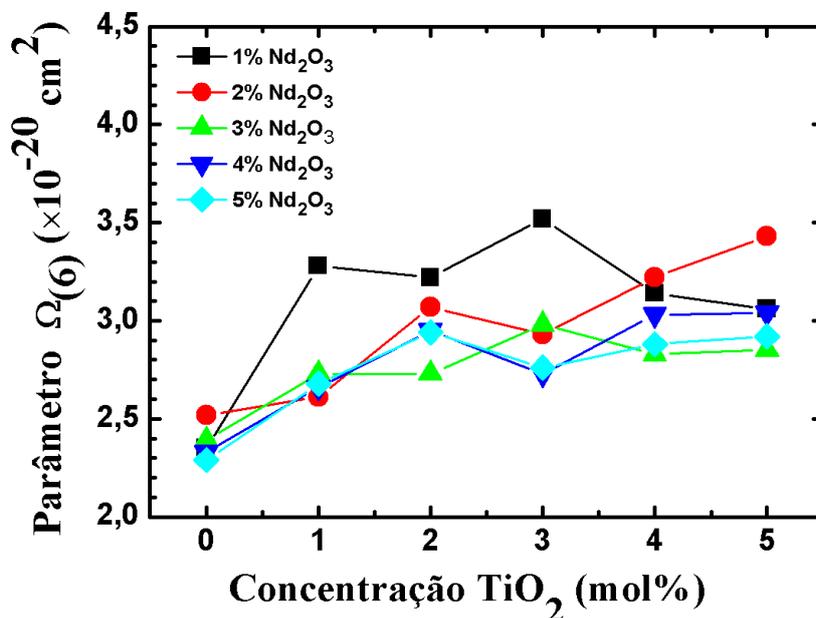
Fonte: Autora, 2013.

A partir do critério da eletronegatividade indicado na tabela 5.4 para o óxido de titânio podemos ver que prevalece a ligação covalente polar, com a diferença na eletronegatividade de  $\Delta = 1,90$ , enquanto que o óxido de neodímio  $\Delta = 2,30$  e o óxido de sódio com  $\Delta = 2,51$  são considerados de natureza iônica.

Com base nas duas tabelas anteriores, a substituição do óxido de sódio ( $Na_2O$ ) por óxido de titânio ( $TiO_2$ ) permite alterações na distribuição de densidade de carga dentro da matriz afetando os íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ).

A figura 5.13 representa a hipótese do aumento de  $\Omega_6$  relacionado as mudanças na covalência da ligação ligante- $Nd^{3+}$ . Segundo Tanabe e colaboradores [37], estudando as contribuições dos parâmetros de intensidade  $\Omega_6$  de íons de Érbio ( $Er^{3+}$ ) em vidros óxidos, concluíram que  $\Omega_6$  é fortemente afetado por mudanças na covalência devido às contribuições das integrais radiais  $\langle 4f|r^s|nl \rangle$ . Eles observaram a diminuição do parâmetro  $\Omega_6$  como resultado do aumento da densidade eletrônica 6s, atribuído às sobreposição das camadas 4f e 5d, afetado através do efeito da blindagem do orbital 6s. A figura 5.13 mostra ainda as alterações na configuração eletrônica do ambiente dos íons terras raras, devido à substituição de óxido de sódio ( $Na_2O$ ) por óxido de titânio ( $TiO_2$ ), essa alteração tende a uma estabilidade quando acrescentamos óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) na concentração, ou seja, de 1 para 5 peso%.

Figura 5.13 – Parâmetro fenomenológico  $\Omega_6$  das matrizes vítreas BNPAxT:yNd em função da concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%.



Fonte: Autora, 2013.

A figura 5.13 mostra ainda que a densidade de carga exigida pela ligação iônica  $Na^+ - O^{2-}$  é parcialmente modificada devido ao caráter covalente de  $Ti^{4+} - O^{2-}$ , além disso, o número de coordenação de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) é maior do que o óxido de sódio ( $Na_2O$ ). O caráter covalente da ligação do titânio (Ti) tende a compartilhar a densidade de carga (nuvem eletrônica) do oxigênio afetando a sua ligação de caráter iônico com o Nd, provocando uma redistribuição da densidade de carga causando um aumento geral nos valores dos parâmetros  $\Omega_6$ , como mostrado na figura 5.13.

As observações obtidas pela análise de  $\Omega_2$  corroboram com as análises realizadas para o parâmetro  $\Omega_6$ .

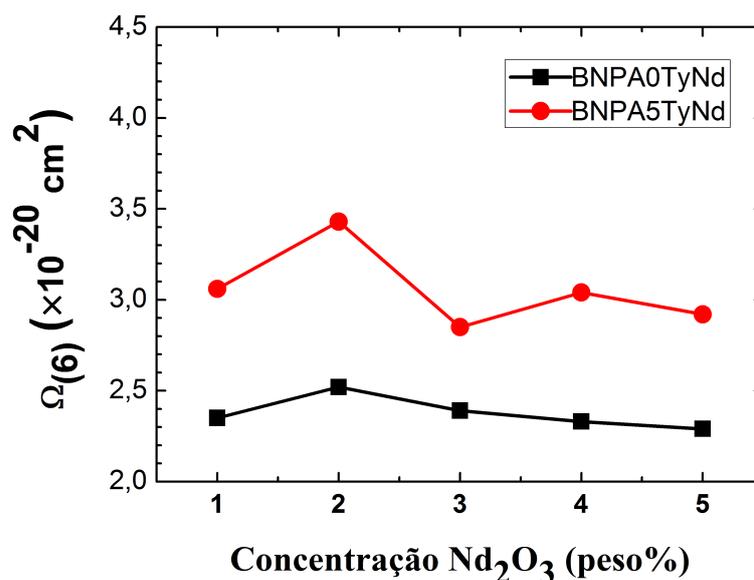
Dantas, analisando o sistema  $SiO_2 - B_2O_3 - PbO$  dopado com óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) e utilizou como ferramenta de análise os parâmetros de Judd-Ofelt para observar que com a diminuição da ionicidade a covalência tende a aumentar, o que resulta num aumento da rigidez da amostra, indicando que o tratamento térmico pode também modificar as propriedades físicas [108]. Cerqueira e colaboradores [118] estudando o sistema vítreo,  $SiO_2 - Na_2O - Al_2O_3 - B_2O_3$ , observaram que o aumento do teor de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) na matriz diminui a ionicidade do íon de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) no campo ligante gerando modificação do potencial do campo cristalino por quebra de simetria em torno dele, resultando no aumento da covalência das ligações do metal-ligante.

A modificação sugerida no número de coordenação é consistente com a tendência da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) mostrado na figura 5.6 para os dois conjuntos de amostras, BNPA0TyNd e BNPA5TyNd, que está relacionado com da formação de aglomerados.

A amostra BNPA5TyNd, exige um número de coordenação menor devido à redução na distribuição de densidade de carga na camada 6s do íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ). Este efeito provoca a redução da inclinação da reta para a amostra BNPA5TyNd.

A figura 5.14 mostra uma pequena variação na intensidade de  $\Omega_6$  com a adição de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) acima da concentração de 4 mol%. Além disso, também é observado que o valor de  $\Omega_6$  é reduzido para maiores quantidade de íons terras raras.

**Figura 5.14 – Parâmetro fenomenológico  $\Omega_{(6)}$  das matrizes vítreas BNPAxT:yNd em função da concentração de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ), com x=0 e 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%.**



Fonte: Autora, 2013.

Esse resultado é devido ao fato de que a alta concentração de íons terras raras permite a formação de aglomerados e devido às características da ligação iônica desse óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ), há um aumento na densidade eletrônica de  $Nd^{3+}$  em 6s reduzindo o valor de  $\Omega_6$ . Por outro lado, as formações de agrupamentos de terras raras tendem a aumentar o seu número de coordenação.

A relação entre o  $Ar$  mostrado na figura inserida nas medidas de infravermelho 5.7 e o valor do parâmetro de  $\Omega_2$  mostrado nas figuras 5.14 e 5.12, mostra uma semelhança em seus comportamentos.

A análise realizada em relação ao parâmetro fenomenológico  $\Omega_6$  corrobora como o comportamento observado de  $\Omega_2$ . A formação de aglomerados de neodímio tende a aumentar a distância radial média entre os íons terras raras e as cargas do ligante. Este fato reflete na redução dos valores de parâmetros  $\Omega_2$  para altas concentrações de neodímio. Além disso, os vidros tornam-se mais compactos, devido à conversão de  $BO_4$  para  $BO_3$  causada pela substituição de óxido de sódio ( $Na_2O$ ) por óxido de titânio ( $TiO_2$ ). Este fato tende a reduzir a distância radial média indicado pelo aumento de  $\Omega_{(2)}$ .

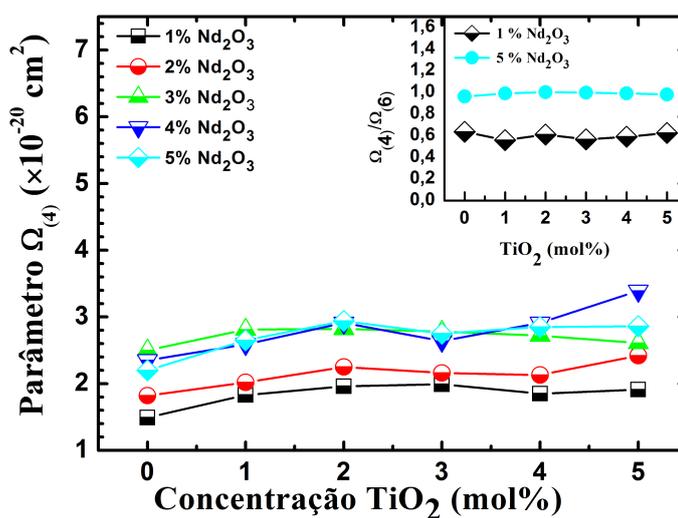
Além disso, apesar da diferença de medição para cada método, é evidente as seme-

lanças entre o comportamento de  $\Omega_2$  e a relação ( $Ar$ ) das bandas integradas nas medidas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) nas figuras 5.7A e B, referentes a  $BO_4$  e  $BO_3$ . Isto sugere que a mudança sofrida no ambiente (matriz hospedeira) devido ao efeito de conversão  $BO_4 - BO_3$ , influencia as características espectroscópicas dos íons  $Nd^{3+}$  que estão inseridos na matriz vítrea. Medidas indiretas das influências sofridas por íons terras raras podem ser realizadas a partir dos deslocamentos de bandas de absorção. O deslocamento do espectro de absorção do neodímio para a região do vermelho em certos compostos pode está relacionado fenômeno chamado de “efeito nefelauxetico” que está diretamente ligado a covalência do íon terra rara com o campo ligante. Isto evidencia modificações sofridas na rede, refletidas nas características espectroscópicas dos íons terras raras.

Como discutido, a mudança no ambiente em que os íons terras raras se incorporam afetam suas características espectroscópicas. Uma forma de avaliar essas influências pode ser dada através da teoria de Judd-Ofelt.

Observamos na figura 5.15 que não há uma variação acentuada no parâmetro fenomenológico de Judd-Ofelt  $\Omega_4$  quando acrescentamos óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) na matriz vítrea BNPAxT:yNd, esse parâmetro é utilizado para obtermos o fator de qualidade espectroscópico Qf o qual é definido como a razão dos parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt  $\Omega_4/\Omega_6$  visto na figura inserida em 5.15 [20].

**Figura 5.15 – Representação do parâmetro  $\Omega_4$  das matrizes vítreas BNPAxT:yNd em função da concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%. A figura inserida representa a relação entre os parâmetros  $\Omega_4/\Omega_6$ .**



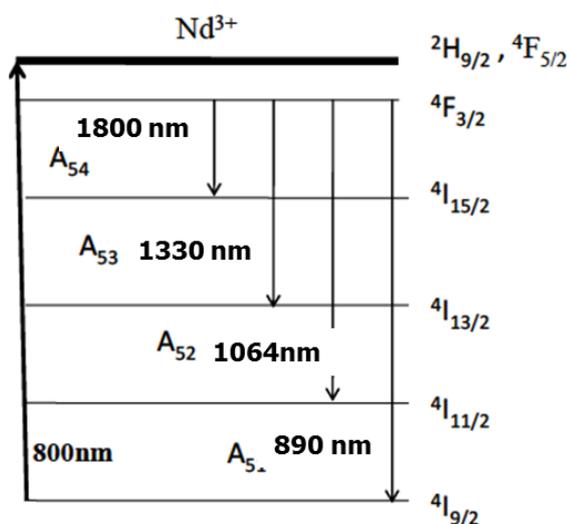
Fonte: Autora, 2013.

Através do fator de qualidade pode-se estimar no caso dos íons de neodímio, que transições podem ser beneficiadas. Nos íons neodímio  $Nd^{3+}$ , por exemplo, os canais de relaxação do estado metaestável  $^4F_{3/2}$  para estados menos energéticos, incluindo o estado fundamental, é subdividido em 4 contribuições distintas.

A figura 5.16 esquematiza as rotas de relaxação para os estados  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  (1064 nm) e  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  (890 nm) que são os que apresentam a maior relevância prática,. Através dos valores obtidos para Qf pode-se prever qual das relaxações será beneficiada em determinada matriz.

Segundo Powell, para baixos valores de Qf, a transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  a razão de ramificação maior, enquanto para altos valores de Qf,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  a razão de ramificação é maior [20].

**Figura 5.16 – Diagrama simplificado de níveis de energia dos íons de  $Nd^{3+}$ .**



Fonte: Autora, 2013.

Através dos parâmetros de Judd-Ofelt  $\Omega_{(\lambda=4,6)}$ , determinamos o fator de qualidade Qf para as amostras BNPAxT:yNd. Assim, na amostra BNPAxT:5Nd com x variando de x=0 a x=5 mol% obtemos o valor de Qf aproximadamente 1. Porém, este valor é reduzido quando retiramos óxido de neodímio, ou seja, Qf é aproximadamente 0,6. Os resultados obtidos mostram que com a adição de titânio não há mudança consideráveis no fator de qualidade Qf.

Uma particularidade dos valores dos elementos de matriz reduzida do nível  ${}^4F_{3/2}$  dos íons de neodímio faz do fator de qualidade um excelente parâmetro para avaliação da eficiência desse nível. Conforme mostrado na referência [34] os valores do tensor  $\|U^{(2)}\|$  são nulos para esse nível, logo,  $\Omega_2$  não influencia na caracterização da propriedade de fluorescência do nível  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$  ( $J = 15/2, 13/2, 11/2$  e  $9/2$  respectivamente). Assim a equação da razão de ramificação dependerá explicitamente dos valores de  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$ .

As Tabelas 5.5 e 5.6, mostram os resultados obtidos pela teoria de Judd-Ofelt para a probabilidade de transição radiativa (A), a probabilidade transição radiativa total ( $A_T$ ), o tempo de vida radiativo ( $\tau_R$ ) e a razão de ramificação ( $\beta_R$ ), ou seja, a relação de intensidades das transições eletrônicas que ocorrem a partir do mesmo nível emissor dos vidros boratos estudados.

Em geral a adição de metais de transição na composição da matriz aumenta o índice de refração e conseqüentemente aumenta a probabilidade de transição radiativa e reduzindo o tempo de vida radiativo [112, 119].

**Tabela 5.5 – Probabilidade de transição radiativa (A), Probabilidade de transição radiativa total ( $A_T$ ), Tempo de vida radiativo ( $\tau_R$ ) e a razão de ramificação ( $\beta_R$ ) do estado excitado  ${}^4F_{3/2}$  do íon de  $Nd^{3+}$  nas matrizes BNPAxt:1Nd.**

Transição de	BNPA0T		BNPA1T		BNPA5T	
	$A(s^{-1})$	$\beta(\%)$	$A(s^{-1})$	$\beta(\%)$	$A(s^{-1})$	$\beta(\%)$
${}^4I_{15/2}$	6.1485	.5	8.5855	.6	7.8321	.5
${}^4I_{13/2}$	155.7964	13.4	217.5141	14.0	199.8462	13.4
${}^4I_{11/2}$	567.6051	48.7	775.2095	49.8	727.8298	48.8
${}^4I_{9/2}$	434.9975	37.4	554.5440	35.6	555.4319	37.3
$A_T(s^{-1})$	1164,547		1555,8531		1490,94	
$\tau(\mu s)$	858.70		642.73		670.72	

Fonte: Autora, 2013.

**Tabela 5.6 – Probabilidade de transição radiativa (A), Probabilidade de transição radiativa total ( $A_T$ ), Tempo de vida radiativo ( $\tau_R$ ) e a razão de ramificação ( $\beta_R$ ) do estado excitado  ${}^4F_{3/2}$  do íon de  $Nd^{3+}$  nas matrizes BNPAxt:5Nd.**

Transição de	BNPA0T		BNPA1T		BNPA5T	
	$A(s^{-1})$	$\beta(\%)$	$A(s^{-1})$	$\beta(\%)$	$A(s^{-1})$	$\beta(\%)$
${}^4I_{15/2}$	6.0004	.4	7.0037	.4	7.6328	.4
${}^4I_{13/2}$	152.0948	11.3	177.5210	11.1	193.4123	11.2
${}^4I_{11/2}$	605.4963	45.0	712.3633	44.7	774.0083	44.8
${}^4I_{9/2}$	581.9374	43.2	696.5126	43.7	752.4069	43.6
$A_T(s^{-1})$	1345,5289		1593,4006		1727,4603	
$\tau(\mu s)$	743.20		627.59		578.88	

Fonte: Autora, 2013.

Os valores de  $\beta_R$  mostraram que a adição de titânio em 1%, nas amostras BNPAxt:1Nd e BNPAxt:5Nd, beneficiou a transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  correspondendo ao comprimento de onda de 1064 nm, em detrimento da transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ . Isto torna a transição laser mais eficiente neste tipo de matriz. Devido as mudanças estruturais ocorridas nas matrizes em 5% de  $TiO_2$ , a razão de ramificação para a transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  foi menos beneficiada em comparação a 0% de  $TiO_2$ .

Na próxima seção abordaremos os conceitos ligados ao Efeito Nefelauxético o qual nos dará ideia da influência do campo cristalino sobre os níveis energéticos.

## 5.8.2 Efeito Nefelauxético

*Jørgensen* introduziu o conceito do efeito nefelauxético ao relacionar deslocamentos de bandas de absorção de metais de transição e íons terras raras quando eles estão em diferentes ambientes, comparados com estes íons inseridos em solução aquosa. Essas mudanças são interpretadas em termos de ligações químicas do ligante, elas fornecem uma evidência indireta, mas convincente, da sobreposição dos orbitais do metal-ligante. Devido a este efeito, o orbital molecular torna-se maior, levando à deslocalização da nuvem de elétrons sobre uma área maior. Como consequência, a repulsão intermolecular no hospedeiro é mais fraca do que a do íon livre correspondente, o que sugere uma maior separação entre orbital e elétrons. Em outras palavras, a redução da carga positiva do metal, que é transferido para o íon terra rara, provoca um aumento na covalência da ligação metal-ligante e a expansão da camada 4f, aumentando o efeito da repulsão eletrostática.

A sobreposição dos orbitais do ligante-íon terra rara reduz o valor dos parâmetros do íon livre, provocando uma contração do nível de energia do íon terra rara inserido no vidro. Logo, esta contração dos níveis de energia faz com que o comprimento de onda de absorção e de emissão das bandas mudem em direção a valores mais altos (no sentido da região de comprimento de onda do vermelho) [43].

Esta mudança afeta as propriedades espectroscópicas dos elementos terras raras, tais como: a covalência, a polarizabilidade, efeito spin-órbita, o número de coordenação da matriz hospedeira, estados de valência dos íons, anisotropia da ligação. Essas mudanças ocorrem devido a sobreposição das funções de onda  $\Psi_{MO} = a\Psi_{nd} + b\Psi_{ligante}$ , como uma combinação linear do orbital atômico [120], neste caso, a relação  $a^2 + b^2 \neq 1$ .

Ao tratarmos sobre os íons lantanídeos o parâmetro nefelauxético ( $\beta$ ) para cada banda é calculado experimentalmente pela expressão,  $\beta = \nu_c/\nu_a$ , determinada pela relação das energias correspondentes das respectivas transições nos ambientes complexos e aquoso. O parâmetro nefelauxético médio ( $\bar{\beta}$ ), determinado sobre as transições  $m$  é dado por,

$$\bar{\beta} = \frac{1}{m} \sum \beta \quad (5.4)$$

Considerando que os orbitais da camada 4f do íon terra rara estão envolvidos na formação de uma ligação covalente com o ligante, a sobreposição da função de onda dos íons terras raras com a função de onda do metal,  $\langle \Phi | = (1 - b)^{1/2} \langle 4f | - b^{1/2} \langle \Phi |$ , onde  $b^{1/2}$  é chamado fator de covalência, que representa a quantidade da mistura dos orbitais 4f-ligante existente, evidenciando uma contribuição covalente,

$$b^{1/2} = \left( \frac{1 - \bar{\beta}}{2} \right)^{1/2} \quad (5.5)$$

Outra medida do caráter covalente pode ser obtida através do parâmetro de covalência  $\delta$ .

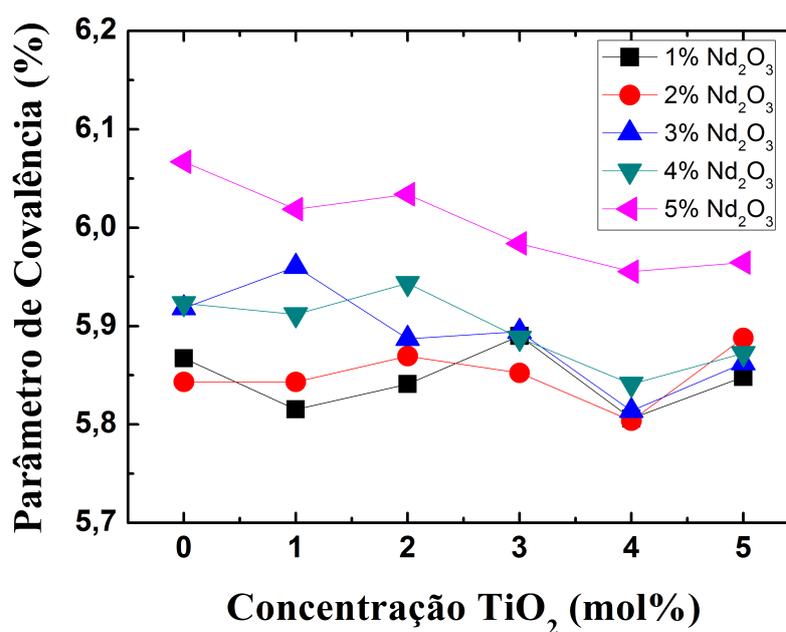
Em porcentagem escrevemos este parâmetro da seguinte maneira,

$$\delta\% = \left(\frac{1 - \bar{\beta}}{\beta}\right) \times 100 \quad (5.6)$$

Assim, para  $\beta < 1$  e para valores positivo de  $\delta\%$  e  $b^{1/2}$  a ligação na estrutura é de natureza mais covalente do que em solução aquosa. As bandas de absorção das soluções aquosas para íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) utilizados neste cálculo foram determinados por Carnall, conforme referência [34].

A figura 5.17, mostra evidente aumento do valor de  $(b^{1/2})$ , devido ao aumento da concentração de íons terras raras. Podemos observar também, que para uma concentração específica de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ), a adição de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) reflete em reduções no valor do parâmetro de ligação. De acordo com a equação 5.5, um aumento em  $(b^{1/2})$  reflete em reduções no efeito nefelauxético médio. Esta redução é consequência da contração do nível de energia da estrutura em vidro devido à repulsão eletrostática causada por um excesso de carga na camada 4f. Isto está de acordo com a hipótese do aumento da densidade eletrônica de carga 6s do neodímio, que resultou na diminuição de  $\Omega_6$ . Consequentemente, uma redução do parâmetro  $(b^{1/2})$  representando um aumento da densidade de carga 6s.

**Figura 5.17 – Variação do parâmetro de covalência ( $\delta\%$ ) das matrizes vítreas BN-PAxT:yNd em função da concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) para diferentes concentrações de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ), com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%.**



Fonte: Autora, 2013.

As hipóteses de mudança na covalência proposta para explicar a tendência de  $\Omega_6$

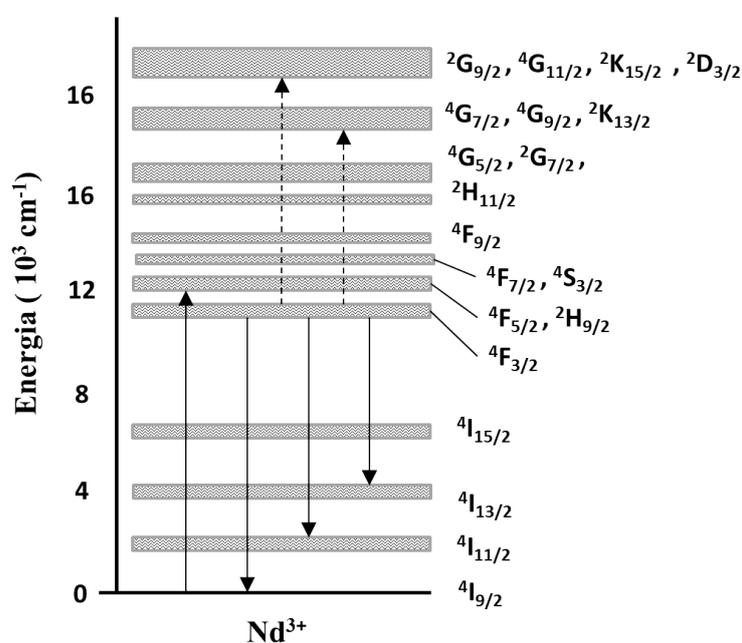
é corroborada após a determinação da variação do parâmetro de ligação  $\delta\%$ , determinado através da razão nefelauxética, como mostrado na figura 5.17.

### 5.9 Medidas de Luminescência

O processo de luminescência está relacionado com transições eletrônicas em um sistema seguido de emissão de um fóton. A transição eletrônica pode ocorrer entre um nível eletrônico excitado e qualquer outro nível permitido de menor energia. A fotoluminescência é um processo que permite a análise da eficiência de emissão de um íon quando esse é excitado por uma fonte externa de radiação. Essas características permite determinar experimentalmente quais comprimentos de onda emitirão radiativamente de forma eficiente. A fonte usada na excitação possui energia maior que a luz emitida pelo sistema.

A figura 5.18 apresenta o diagrama parcial de níveis de energia do íon  $Nd^{3+}$  indicando as transições correspondentes ao bombeio em  $0,8 \mu m$  e as emissões e absorções a partir do nível metaestável  ${}^4F_{3/2}$ . As emissões de maior interesse tecnológico do  $Nd^{3+}$  são aquelas em torno de  $1,06$  ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ) e  $1,34 \mu m$  ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ).

**Figura 5.18 – Diagrama parcial de níveis de energia do íon  $Nd^{3+}$ , indicando as transições correspondentes a excitação em  $0,8 \mu m$ , as emissões a partir do  ${}^4F_{3/2}$  (setas contínuas), e as absorções de estado excitado a partir deste nível (setas tracejadas).**



Fonte: Autora, 2013.

A emissão em  $1,06 \mu m$  encontra várias aplicações médicas e odontológicas (lasers de baixa potência), em espectroscopia óptica e processamento de materiais (lasers de média e alta potência), e a emissão em  $1,34 \mu m$  foi originalmente estudada com o intuito de se

expandir a janela de amplificação óptica de telecomunicações, em associação com amplificadores de érbio. No entanto, estas emissões podem ser comprometidas por absorções de estado excitado (AEE), que constituem canais de perda para o nível metaestável  $^4F_{3/2}$ . Uma vez que os níveis finais se encontram muito próximos em energia uns dos outros, os íons podem retornar ao nível metaestável  $^4F_{3/2}$  através de decaimento multifônon, em matrizes com alta energia de fônons. No entanto, esse retorno é acompanhado pela geração de calor no material, o que também é uma característica desfavorável para a ação laser. Em matrizes com baixa energia de fônons, observa-se também emissão radiativa na região do verde e do amarelo, através do processo de Upconversion.

Com relação as suas propriedades ópticas, os vidros fosfatos têm alta transparência na região do ultravioleta, mas apresenta alta energia de fônons, o que favorece processos não-radiativos. Os vidros silicatos são bastante utilizados na fabricação comercial de fibras e amplificadores ópticos para as comunicações ópticas, devido às suas excelentes propriedades e facilidades de fabricação, grande estabilidade química e alta transparência óptica. Por sua vez, os vidros silicatos também apresentam alta energia de fônon provocando um aumento na taxa de decaimento não radiativo e uma diminuição na eficiência quântica [28], além de possuir baixa solubilidade para íons terras raras. A Tabela 5.7 mostra a energia de fônons de algumas matrizes.

**Tabela 5.7 – Energia de Fônons de algumas matrizes.**

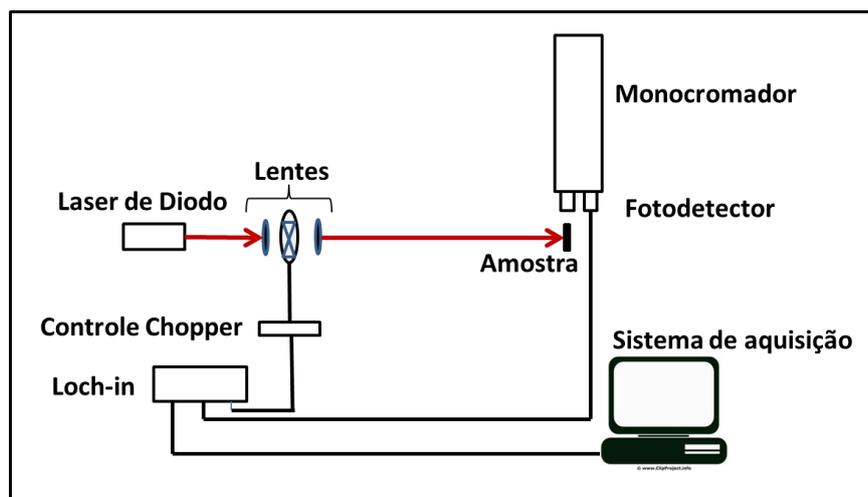
Família de Vidros	Energia de Fônons
Borato	1400
Fosfato	1100-1200
Silicato	1100
Germanato	900
Telurito	700
Fluorozinconato	500
Sulfeto	400

Fonte: Autora, 2013.

Os espectros de luminescência foram obtidos através do aparato experimental mostrado na figura 5.19. Um Laser de Diodo operando em 808nm ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2}, ^4F_{5/2}$ ) foi utilizado como fonte de excitação. Utilizamos para minimizar a alta divergência do feixe uma lente objetiva de 10X. Este feixe foi modulado por um chopper mecânico - modelo SR540 - com frequência de 145Hz e utilizado como sinal de referência no amplificador lock-in.

A fluorescência a ser detectada foi coletada na fenda de entrada do monocromador 9057 Sciencetech com resolução espectral menor que 0,1 nm, com resposta espectral na região de 400 a 1500 nm (ultravioleta a infravermelho próximo). Na conversão do sinal luminoso em elétrico, na saída do monocromador, foi utilizado um fotodetector de germânio refrigerado, InGaAs (Electrooptics systems), para a medida no infravermelho na região de

Figura 5.19 – Aparato experimental utilizado para as medidas de luminescência.



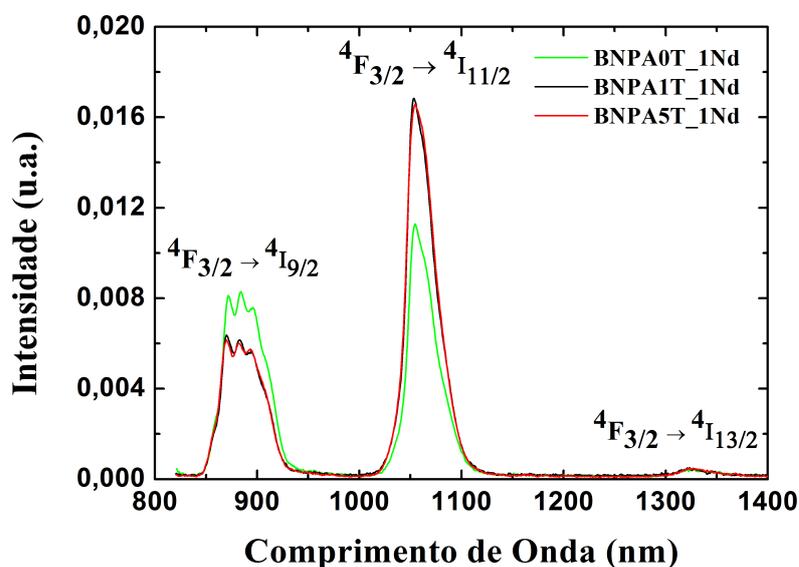
Fonte: Autora, 2013.

800-1800 nm. O sinal do fotodetector amplificado pelo lock-in da Stanford Research (mod. SR530) é adquirido por um computador.

Foram detectadas três bandas de luminescência correspondentes aos espectros característicos de íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) em vidro nas regiões entre 880 nm, 1054 nm e 1330 nm.

A figura 5.20 referente as mostras BNPAxT1Nd com  $x=0,1,5$  mol%, foram normalizados pela área total do espectro. Essa normalização possibilitou a observação das modificações espectroscópicas devido à introdução de óxido de titânio ( $TiO_2$ ).

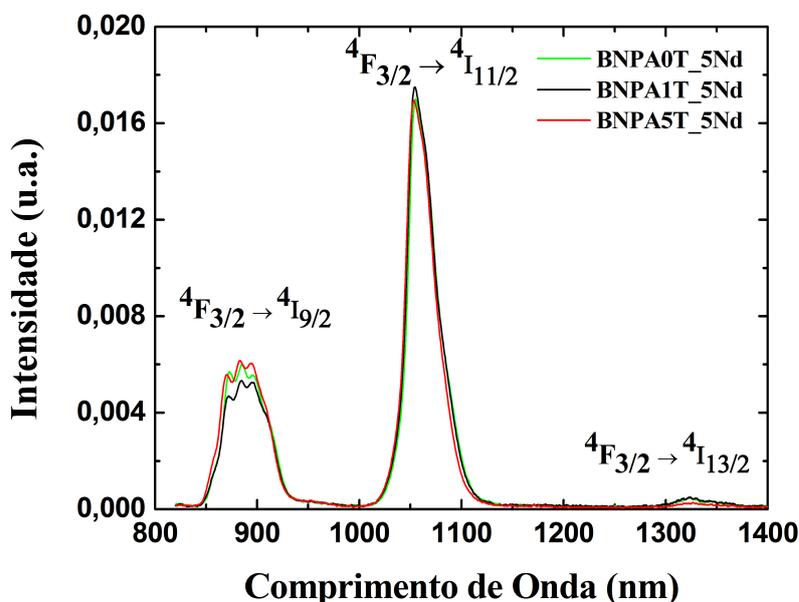
Figura 5.20 – Espectro de luminescência das matrizes vítreas BNPAxT:yNd em função do comprimento de onda, com  $x=0, 1$  e  $5$  mol% e  $y=1$  e  $5$  peso%.



Fonte: Autora, 2013.

A figura 5.21 referente as mostras BNPAxT5Nd com  $x=0,1,5$  mol%, foram normalizados pela área total do espectro. Essa normalização possibilitou a observação das modificações espectroscópicas devido à introdução de óxido de titânio ( $TiO_2$ ).

**Figura 5.21 – Espectro de luminescência das matrizes vítreas BNPAxT:yNd em função do comprimento de onda, com  $x=0, 1$  e 5 mol% e  $y=1$  e 5 peso%.**



Fonte: Autora, 2013.

As medidas dos espectros de luminescência para as amostras de BNPAxT:yNd dopadas com 1 peso% e 5 peso% de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) foram normalizados pela área total do espectro. Estas normalizações permitiu observar um sensível deslocamento da banda para maiores comprimentos de onda. Na região de 890 nm houve evidências de reabsorção de energia devido a alta concentração de íons terras raras, corroborando com os resultados encontrados a respeito da saturação no parâmetro fenomenológico de  $\Omega_2$  devido a tendência a aglomeração desse íons

Em seguida descreveremos os métodos utilizados para o cálculo de tempo de vida das matrizes vítreas BNPAxT:yNd, considerando para tanto, o estado excitado dos íons, além de fazer uma relação direta entre os resultados encontrados das medidas experimentais realizadas pela teoria de Judd-Ofelt.

### 5.10 Medidas de Tempo de Vida Teórico e Experimental

O tempo de vida de luminescência ( $\tau$ ) é definido como o tempo médio no qual o sistema permanece no estado excitado, depois de interrompida a fonte de excitação. Para tanto realizamos medida do tempo de vida nas matrizes vítreas BNPAxT:yNd, assim uti-

lizamos um laser Ti: Safira CW com feixe modulado em aproximadamente 600 Hz usando um chopper localizado no foco de uma lente telescópio de 10 cm de distância focal, possibilitando uma cintura de feixe em aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ , garantindo um corte na excitação em aproximadamente 50  $\mu\text{s}$ . A frequência foi escolhida para fornecer o decaimento total dos íons de neodímio de ( $Nd^{3+}$ ) do estado excitado  ${}^4F_{3/2}$ . Os sinais de fluorescência foram coletados perpendicularmente à posição de bombeio de excitação. Utilizamos um filtro de passa banda de largura de banda de 10 nm centrada em 1064 nm. O sinal foi adquirido por um detector InGaAs-PDA10CF-CE de ganho fixo com sensibilidade na faixa de 700-1800 nm e largura de banda de 150 MHz. Os dados do sinal do tempo de vida foram gravados e armazenados em um osciloscópio, antes de serem transferidos para análise. Os erros relativos nestas medições são estimados em  $\pm 10\%$ .

Nesta seção descreveremos um dos métodos de medição do tempo de vida usando excitação modulada. Assim, considerando a população do estado  $N_j(t)$  de um nível j de um átomo isolado ou molécula que é submetido a alguma excitação dependente do tempo  $E(t)$ , onde  $\tau_j$  é o tempo de vida do nível. Não considerando outras fontes de população, tal como dos estados excitados superiores, podemos escrever que,

$$\frac{dN_j}{dt} = -\frac{N_j}{\tau_j} + E \quad (5.7)$$

Geralmente dois tipos de modulação são usadas para medir o tempo de vida, a excitação modulada pulsada e a excitação modulada senoidal. Discutiremos o método de excitação modulada pulsada, pois foi o utilizado neste trabalho.

Se a excitação  $E(t)$  é subitamente interrompida num tempo  $t=0$ , então a equação 5.8 terá uma solução dada por [121],

$$N_j(t) = N_j(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_j}\right) \quad (5.8)$$

A figura 5.22 representa a redução em torno de 30% do tempo de vida do estado  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ , devido ao efeito de supressão da luminescência causado pelo aumento da concentração de íons terras raras, por consequência da interação entre Nd-Nd.

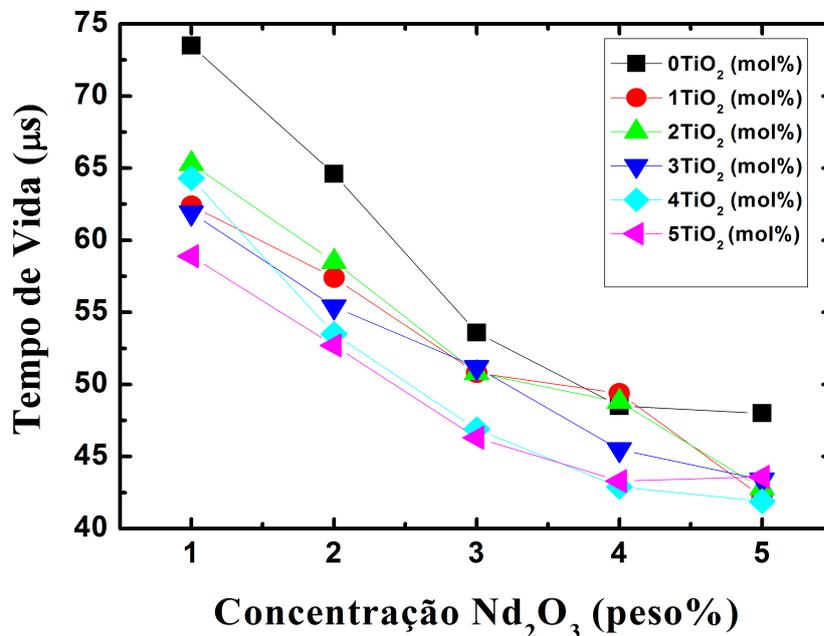
Esses resultados concordam com os encontrados nas medidas referentes ao raio iônico entre Nd-Nd na seção 5.4, pois sugere uma menor aproximação do íons terras raras, ocorrendo uma probabilidade de transferência de energia entre ambos.

A figura 5.23 representa o tempo de vida experimental em função da concentração de óxido de titânio ( $TiO_2$ ).

O tempo de vida do estado excitado está relacionado com a probabilidade de transição radiativa, que é dado pelo somatório de todas as transições radiativas a partir do nível J para os demais, abaixo deste, sendo então:

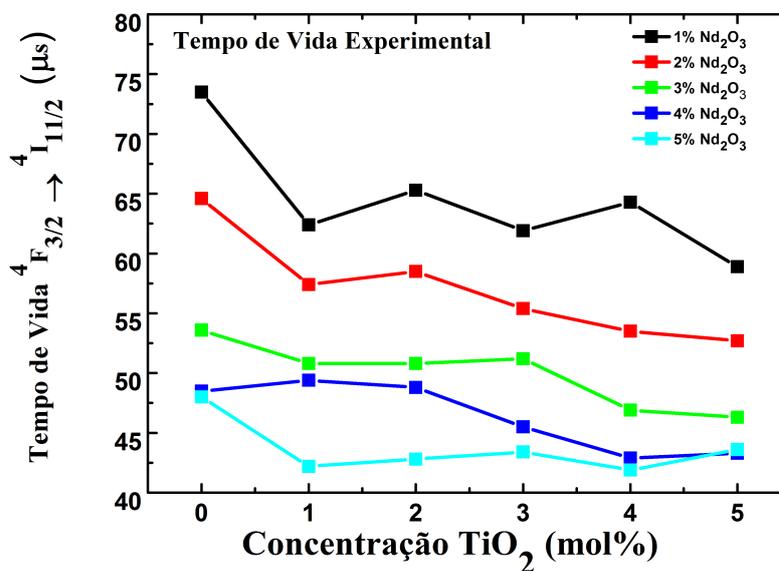
$$\tau_j = \frac{1}{\sum_J A_r(JJ')} \quad (5.9)$$

Figura 5.22 – Dependência do tempo de vida da transição  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  dos íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) das matrizes vítreas BNPAxT:yNd em função do comprimento de onda, com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%.



Fonte: Autora, 2013.

Figura 5.23 – Dependência do tempo de vida experimental  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  dos íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) das matrizes vítreas BNPAxT:yNd em função da concentração de  $TiO_2$ , com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%.



Fonte: Autora, 2013.

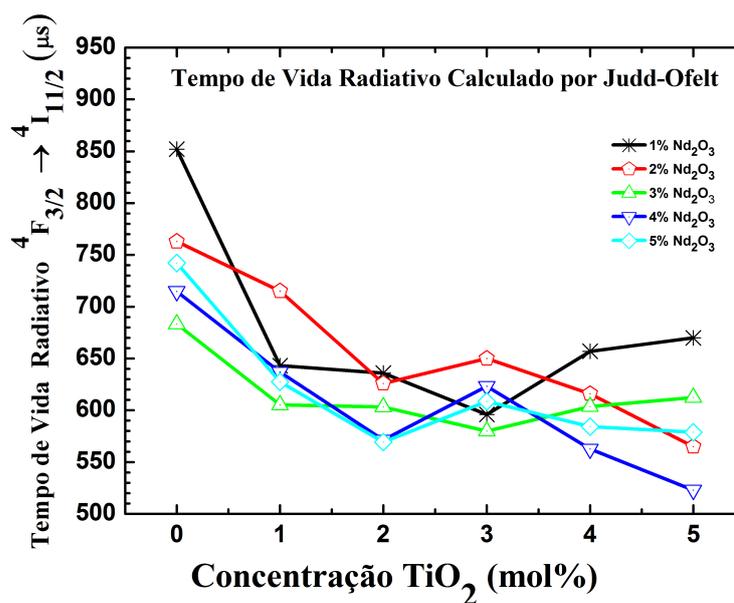
As contribuições radiativas ( $A_{rad}$ ) e não-radiativas ( $A_{nrad}$ ), estão relacionadas com a seguinte expressão:

$$A_{total} = \frac{1}{\tau} = \sum_{^4F_{3/2}} \left( A_{rad}^{3/2,J} + A_{nrad}^{3/2,J} \right) \quad (5.10)$$

onde ( $\tau$ ) é o tempo de vida determinado experimentalmente através da exponencial da curva de decaimento da luminescência do nível emissor  $^4F_{3/2}$ . Admite-se a ocorrência de uma transição eletrônica espontânea a partir de um nível emissor  $^4F_{3/2}$ , no caso do íon de neodímio ( $Nd^{3+}$ ), para um nível fundamental  $^4I_{9/2}$ .

A figura 5.24 representa o tempo de vida ( $\tau$ ) do estado emissor  $^4F_{3/2}$  do íon de neodímio  $Nd^{3+}$  e as contribuições radiativas ( $A_{rad}$ ) e não-radiativas ( $A_{nrad}$ ), as quais concordam com a expressão 5.10.

**Figura 5.24 – Dependência do tempo de vida da transição radiativa  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  dos íons de neodímio ( $Nd^{3+}$ ) das matrizes vítreas BNPAxT:yNd em função do comprimento de onda, com x variando de x=0 a 5 mol% e y variando de y=1 a 5 peso%.**



Fonte: Autora, 2013.

Comparamos o tempo de vida radiativo calculado pela teoria de Judd-Ofelt, equação 3.39 e o tempo de vida experimental, conforme as figuras 5.23 e 5.24 e observamos uma diminuição nos tempos de vida para altas concentrações que pode ser atribuído a processos de interações íon-íon. Ainda segundo os resultados encontrados, foi possível observar que os tempos de vida experimentais são menores que os tempos de vida teóricos. Isto se dá por que o decaimento total envolve a soma de todas as possíveis contribuições radiativas ( $A_{rad}$ ) e não radiativas ( $A_{nrad}$ ) que contribuem para o processo de população eletrônica do estado emissor.

Neste capítulo, investigamos as propriedades ópticas e estruturais das matrizes BN-

PAXT:yNd dopadas com óxido de neodímio. Utilizamos as características espectroscópicas desses íons terras raras para observar modificações em sua estrutura. Para tanto utilizamos a teoria de Judd-Ofelt e o efeito nefelauxético. A análise qualitativa da ligação química, devido à substituição de  $Na_2O$  por  $TiO_2$ , bem como o raciocínio estequiométrico, sugeriu modificações na estrutura do ponto de vista dos íons formadores de rede, os quais causaram reduções no número de coordenação do boro e levaram à conversão de  $BO_4$  para  $BO_3$ .

Do ponto de vista do íon dopante, a partir da teoria Judd-Ofelt e do efeito nefelauxético, foi possível analisar as mudanças na densidade de carga eletrônica dos íons de  $Nd^{3+}$  e correlacionar com as mudanças estruturais ocorridas na matriz vítrea.

A redistribuição densidade de carga causada pela substituição de  $Na_2O$  por  $TiO_2$  com ligação de carácter covalente polar, levaram a um aumento na covalência Nd-O, reduzindo o seu número de coordenação. Por outro lado, observamos através de  $\Omega_2$  mostram que altas concentrações de terras raras favoreceu a formação de aglomeração de terras raras. Através do parâmetro  $\Omega_6$  e do parâmetro de covalência  $\delta\%$ , observamos que com a introdução de neodímio na matriz, devido seu ao carácter iónico, ocorreu uma redução na ligação covalente entre Nd-O, ao contrário do efeito da substituição de  $Na_2O-TiO_2$  que aumentar o seu número de coordenação. O aumento do número de coordenação conduziu a alterações nas características estruturais do vidro, que conduziu ao aumentou a temperatura de transição vítrea da matriz. A variação da temperatura de transição vítrea foi menos pronunciada nos vidros que contêm concentrações maior concentração titânio. Este resultado mostrou consistência com a redução da densidade de carga do neodímio causada pela substituição de  $Na_2O$  por  $TiO_2$ .

## 6 CONCLUSÕES

Investigamos as matrizes vítreas boratos, inicialmente composta de BNPAxT, com x variando de x= 0 a 5 mol% de óxido de titânio. Em seguida, incluímos o óxido de sódio o qual foi substituído gradualmente por óxido de titânio. Assim, estudamos as amostras BNPAxT em seu estado de pureza, ou seja, as matrizes sem dopagem. Nesse estágio realizamos medidas de difração de Raio-X que nos permitiu comprovar a característica amorfa dessas estruturas, assim como, medidas de densidade, as quais mostraram uma dependência do arranjo estrutural com a concentração de íons. No que diz respeito as medidas de índice de refração, observamos que ocorreram variações em seus valores, indicando possíveis mudanças estruturais causadas pela introdução de elementos modificadores na matriz vítrea, e com as medidas de temperatura de transição vítrea, observamos que ocorreu um aumento em seus valores e consequentemente aumento na rigidez dessas matrizes tornando-as estruturas mais compactas. É importante pontuarmos que tanto as medidas de densidade, índice de refração e também de temperatura de transição apresentaram um considerável desvio da linearidade quando correlacionadas com a concentração do óxido de titânio na composição especificamente de x=3 mol%, o que caracteriza o efeito dos alcalinos na estrutura vítrea e as mudanças no número de coordenação do átomo de boro de  $BO_4$  para  $BO_3$ .

O estudo do comportamento térmico permitiu correlacionar a temperatura de transição vítrea e as mudanças no número de coordenação, ou seja, o aumento linear dos valores da temperatura de transição vítrea para os vidros BNPAxT revelaram que a adição de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) em substituição ao óxido de sódio ( $Na_2O$ ) promoveu um aumento na conectividade da rede vítrea, devido ao surgimento de ligações de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) com os oxigênios não ligados. Observamos também, que com a introdução de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) e a diminuição de oxigênios não ligados provocou um desvio da linearidade na temperatura de transição vítrea que pode está relacionada com as mudanças de coordenação  $BO_3 - BO_4$ .

Ao realizarmos medidas de absorção óptica do ultravioleta ao visível determinamos os valores do band gap e energia de Urbach, os quais apresentaram indicações de mudanças estruturais devido ao alargamento da cauda na região de fortes absorções. As larguras das caudas do estado localizado dentro da banda óptica obtidas em termos da energia de Urbach para o presente sistema vítreo (BNPAxT) indicaram que a energia de Urbach foi reduzida em aproximadamente 40% ao substituirmos o óxido de sódio ( $Na_2O$ ) por óxido de titânio ( $TiO_2$ ) com a variação de x=0, 1, 2, 3, 4 e 5 mol%, evidenciando uma possível alteração da estrutura vítrea, ou seja, efeito de conversão de  $BO_4$  para  $BO_3$ . A menor energia de Urbach foi observada em 5 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), sugerindo assim que os defeitos neste vidro são minimizados, indicando uma ordem ao longo alcance e resultando numa rede mais compacta.

Com a intenção de darmos mais confiabilidade aos resultados, realizamos medidas utilizando a Espectroscopia Vibracional, Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier assim como Espectroscopia Raman e desta forma observamos as configurações dos

grupos estruturais dessas matrizes. Com o auxílio das técnicas de Absorção no Infravermelho e Espectroscopia Raman constatamos que a introdução de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) nas matrizes vítreas BNPAxT alterou consideravelmente a estrutura vítrea. Esse estudo permitiu observar a relação entre os picos  $808\text{ cm}^{-1}$  e  $793\text{ cm}^{-1}$ , os quais são indicativos da ocorrência de  $BO_3 - BO_4$  respectivamente, detectamos assim, que há uma forte indicação de que o número de coordenação do átomo de boro está mudando de  $BO_4$  para  $BO_3$ , com a progressiva substituição de óxido de sódio ( $Na_2O$ ) por óxido de titânio ( $TiO_2$ ). Observamos que o efeito do óxido de titânio ( $TiO_2$ ) na estrutura local desses vidros afeta a taxa do caráter iônico/covalente da rede vítrea, produzindo assim uma rede mais rígida, mais densa e diminuindo a desordem vítrea.

Ao utilizarmos a Espectroscopia de Absorção no Infravermelho identificamos duas bandas entre  $808\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ , em aproximadamente  $1000\text{ cm}^{-1}$  (#3) e também em aproximadamente  $1350\text{ cm}^{-1}$  (#4). A banda (#3) foi causada pelo estiramentos B-O do grupo tetraédrico  $BO_4$  e a banda (#4) surgiu devido as vibrações de alongamento assimétrico B-O do grupo trigonal  $BO_3$ . Através da integração relativa  $Ar = A_4/A_3$  das intensidades (#3) e (#4), quantificamos o efeito da incorporação de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) na estrutura vítrea, onde observamos a diminuição de  $Ar$  em aproximadamente 45% com o aumento da concentração do óxido de titânio ( $TiO_2$ ), indicando que o número de grupos  $BO_4$  diminuiu devido a conversão de  $BO_4$  para  $BO_3$ , foi possível constatar também uma ligação desses resultados com a redução em aproximadamente 40% da energia de Urbach, onde é definido que a variação nessa energia indica modificações na estrutura vítrea e que a diminuição dos defeitos nos estados localizados pode está relacionado à tendência para uma rede mais estruturada.

Os resultados mostraram que as mudanças estruturais ocorridas com a substituição do óxido de titânio pelo óxido de sódio causaram aumento no índice de refração linear. Um comportamento semelhante foi observado nas medidas de densidade. A quebra do comportamento linear relativo as duas medidas foi observada em 3 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ). Essas alterações nos levou a concluir que este comportamento pode está relacionado as mudanças estruturais das matrizes vítreas. No que se refere ao crescimento do índice de refração observamos que a sua variação em torno de 0 mol% a 5 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) é muito significativa. Essa variação possui um importante potencial no puxamento de fibras óptica, onde podemos fazer o núcleo da fibra com 0 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) e a casca com 5 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ). Com essa configuração tem o objetivo de ocorrer reflexão interna total e por sua vez aumentar o rendimento, diminuindo assim, as perdas para o meio ambiente. Em considerações gerais os resultados obtidos para a matriz vítrea  $60B_2O_3 - (20 - x)Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 : xTiO_2$  indicaram que o óxido de titânio ( $TiO_2$ ) em até 5 mol% atua como um modificador da rede vítrea.

Em seguida, estudamos os vidros óxidos boratos dopados com íons terras raras de neodímio BNPAxT:yNd com a seguinte variação  $x=0$  a 5 mol% de óxido de titânio e  $y=1$  a 5 peso% de óxido de neodímio. Essas matrizes foram produzidas pela técnica de fusão e

moldagem em atmosfera aberta. As amostras foram estudadas através de suas características estruturais e espectroscópicas e o que observamos é que elas não apresentaram fases cristalinas. Utilizando a técnica de difração de Raio-X, foi possível observar que o óxido de boro atua como formador da rede vítrea. Constatamos também que a substituição do óxido de titânio pelo óxido de sódio não apresentou alteração na sua estrutura amorfa, quando incorporamos à matriz os íons dopantes.

Através de uma análise qualitativa da polaridade da ligação química, devido à substituição do óxido de sódio ( $Na_2O$ ) pelo óxido de titânio ( $TiO_2$ ), bem como da sua análise estequiométrica, foi possível observar que os resultados sugeriram a ocorrência de modificações na matriz, analisadas através dos íons formadores da rede, que causaram reduções no número de coordenação do boro com a conversão de  $BO_4$  para  $BO_3$ . Essas mudanças também foram observadas ao utilizarmos a espectroscopia vibracional no Infravermelho por transformada de Fourier e a espectroscopia Ramam confirmam que do ponto de vista da substituição de  $Na_2O$  por  $TiO_2$  na matriz vítrea BNPAxTyNd resultou em uma progressiva modificação no número de coordenação das unidades estruturais  $BO_4 - BO_3$ . Através do estudo da eletronegatividade dos elementos químicos foi observado que o óxido de titânio ( $TiO_2$ ) é mais favorável a ligação com os oxigênios não ligados da rede, devido a este ter uma eletronegatividade menor que a do óxido de neodímio  $Nd_2O_3$ .

Foi observado que o valor da integração relativa ( $Ar$ ) para a amostra BNPA0TyNd é menor do que para o valor da amostra vítrea  $BNPA5TyNd$ , devido à redução da área integrada  $A_4$  das amostras BNPA5TyNd, como foi observado para as amostras sem dopagem, onde a incorporação de  $Ti^{4+}$  conduziu a uma redução de aproximadamente 40% dos grupos  $BO_4$  devido ao efeito de conversão  $BO_4$  para  $BO_3$ . A teoria de Judd-Ofelt e o efeito nefelauxético nos permitiu analisar os possíveis efeitos causados pelos modificadores de rede, através das mudanças que ocorreram na densidade eletrônica de cargas dos íons de neodímio  $Nd^{3+}$ . Observamos que a redistribuição da densidade de carga causada pela ligação de caráter covalente polar do óxido de titânio ( $TiO_2$ ), levou a um aumento na covalência da ligação entre o neodímio e o oxigênio, reduzindo assim o seu número de coordenação. Por outro lado, observamos que as altas concentrações de íons terras raras favoreceu a formação de aglomerados. Este efeito reduziu a covalência da ligação entre o neodímio e o oxigênio, devido ao caráter iônico do neodímio, o que contrasta com o efeito da substituição do óxido de sódio ( $Na_2O$ ) por óxido de titânio ( $TiO_2$ ) que aumentou o seu número de coordenação, visto no comportamento do parâmetro  $\Omega_6$  que indicou um aumento do caráter covalente entre o íon terra rara e a matriz.

Observamos que o aumento do número de coordenação do boro alterou as características da estrutura vítrea como, por exemplo, o aumento da temperatura de transição vítrea. O efeito da variação da temperatura de transição vítrea ficou menos pronunciado nas matrizes que continham concentrações mais elevadas do óxido de titânio. Essa característica mostra a consistência com a redução da densidade eletrônica do neodímio causada pela substituição do óxido de sódio pelo óxido de titânio. Outras modificações observadas com a substituição

do modificador ocorreram nas medidas de índice de refração linear, o qual aumentou em consequência do meio tornar-se mais denso. Essas alterações causaram mudanças na taxa de transição radiativa. As análises relativas ao parâmetro de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$  mostraram que esse parâmetro aumentou devido a aproximação do campo cristalino com o íon central, mostrando assim que a estrutura vítrea tornou-se mais compacta. Os resultados encontrados referentes ao parâmetro de Judd-Ofelt  $\Omega_2$  corroboram com os resultados de temperatura de transição vítrea e também com os resultados referentes a espectroscopia vibracional FTIR, os quais, demonstraram a conversão de  $BO_4$  para  $BO_3$ .

No que se refere as amostras BNPA0TyNd e BNPA5TyNd, foi observado que a inclusão de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) não alterou de forma significativa os valores relativos a integração relativa ( $Ar$ ), esse valor atingiu um máximo de aproximadamente 0,79 para BNPA0T2Nd que foi deslocado para uma concentração mais baixa do óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) em BNPA5T1Nd. Isto sugere que existe interação entre o óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ) e o óxido de titânio ( $TiO_2$ ) na redução do grupo  $BO_4$ . Para uma dada concentração nominal de óxido de neodímio ( $Nd_2O_3$ ), há uma redução da ordem de aproximadamente 15% a 18% devido à adição de 1 mol% de óxido de titânio ( $TiO_2$ ). No entanto, estes valores variam ligeiramente quando a quantidade de óxido de titânio ( $TiO_2$ ) aumenta de 1 a 5 mol%.

Assim, para as amostras vítreas BNPA0TyNd e BNPA5TyNd, as modificações sugeridas no número de coordenação é consistente com a tendência da temperatura de transição vítrea para os dois conjuntos de amostras, estando relacionada com a formação de aglomerados. No entanto, a amostra BNPA5TyNd exige um número de coordenação menor devido à redução na distribuição de densidade de carga na camada 6s dos íons de neodímio. Este efeito provoca a redução da inclinação da reta para a amostra BNPA5TyNd.

As matriz vítrea BNPAxT foram estudadas a partir de conceitos relacionados a óptica linear, para tanto, foi possível observar que essas matrizes possuem um considerável potencial no que diz respeito a sua aplicações para a fabricação de lasers, microships, aplicações em telecomunicações entre outras, baseando nas aplicabilidades as quais essas matrizes podem ser utilizadas é que devemos a partir dos resultados aqui discutidos investigarmos essas matrizes por meio da óptica não linear, a qual trata da não linearidade do meio em função da intensidade do campo aplicado. Uma técnica vastamente utilizada para as investigações relativas às propriedades ópticas não lineares é a técnica de varredura-Z, essa técnica foi proposta por Sheik Bahae no final da década de 80 mais precisamente, em 1989 ela é amplamente utilizada devido à simples montagem experimental e também pela fácil análise do índice de refração e do coeficiente de absorção não lineares. É conhecido na literatura que óxido de titânio ( $TiO_2$ ) induz alta não linearidade. Sabendo dessa característica, propomos que se utilize a matriz em estudo para investigações futuras, do ponto de vista das características da ópticas não lineares. Para isso, propomos que se utilize um laser pulsado com baixa taxa de repetição e alta velocidade de aquisição dos fotodetectores, para que assim, possamos aferir o índice de refração não linear de origem eletrônica. Propomos também a utilização da técnica de lente térmica para verificarmos as contribuições térmicas do índice de

refração não linear. A utilização do laser (CW) não é aconselhada para aferir dados relativos às medidas de Z-scan, pois em medidas já realizadas nas amostras em estudo, mostraram que a utilização desse laser acarretou em contribuições térmicas e eletrônicas e que devido as limitações técnicas ficamos impossibilitados de identificar cada contribuição separadamente.

## REFERÊNCIAS

- [1] Akerman, M. Natureza, estrutura e propriedades do vidro. *in CETEV Centro Técnico de Elaboração do Vidro.*, 2000. 18, 25
- [2] Weber, M. J. Science and technology of laser glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 123:208–222, 1990. 18
- [3] Vermelho, M. V. D. A study on the feasibility of a silica-on-silicon blue upconversion laser fabricated by flame hydrolysis deposition. *University of Glasgow*, 1999. 18, 47
- [4] Gupta, P. K. Glasses and amorphous solids. *Non-Crystalline Solids*, 195:158–164, 1996. 18, 20
- [5] Mackenzie, J. D.; Secrist, D. R. *Deposition of SiO<sub>2</sub> film by the glow-discharge technique*, volume 45. Glass Ind., University of California, Berkeley, 1965. 18
- [6] Alves, O. L.; Gimenez, I. F.; Mazali, I. O. Vidros. *Cadernos Temáticos - Química Nova Na Escola*, Fevereiro 2001. 18, 19
- [7] Shelby, J. E. Introduction to glass technology. *The Royal Society of Chemistry*, page 244, 1997. 20, 21
- [8] Turnbull, D. *Solid State Physics*, volume 3. Academic Press, New York, second edition, 1956. 21, 22, 23
- [9] Turnbull, D.; Cohen, M. H. *Crystallization Kinetics and Glass Formation. In: Modern Aspects of the vitreous State*, volume I. Butterworths, London, second edition, 1960. 22, 23
- [10] Rawson, H. *Inorganic Glass-Forming Systems*. Acad. Press. 22, 23
- [11] Fanderlik, I. *Optical Properties of Glass. Glass Science and Technology*, volume 5. Amsterdam, second edition, 1983. 24, 95
- [12] Zachariasen, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54:3841–3851, 1932. 24, 27, 29
- [13] Krogh-Moe. J. structural interpretation of melting point depression in the sodium borate system. *Phys.Chem. Glasses*, 3:101–110, 1962. 27, 28, 30
- [14] Tarasov, V. V. Problems in the physics of glass. *Russian*, 1979. 29
- [15] Warren, B. E.; Krutter, H.; Morningstar, O. Fourier analysis of x-ray patterns of vitreous sio<sub>2</sub> and b<sub>2</sub>o<sub>3</sub>. *J. Am, Ceram. soc.*, 21:287–293, 1938.

- [16] Bobkova, N. M. Thermal expansion and structure of binary borate glasses. *Fiz. Khim Stekla*, 29:695–703, 2003. 29
- [17] Minakova, N. A.; Zaichuk, A. V.; Belyi Ya. I. The structure of borate glass. *Glass and Ceramics*, 65:7–9, 2008. 30, 31
- [18] Bray, P. J.; O'keefe, J. G. Nmr investigations of the structure of alkali lead borate glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 4:37–46, 1963. 32
- [19] Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*. Wiley, University of California, Berkeley, third edition edition, 1998. 34
- [20] Richard, C. P. *Physics of Solid-State Laser Materials*. Springer, Berlin, first edition, 1998. 35, 50, 51, 52, 103, 109, 110
- [21] Mott, N. F. Adv. in phys. *Solid State Commun*, 16:49–144, 1867. 36, 39, 73, 74, 79
- [22] Saito, K. e Ikushima, A. J. Absorption edge in silica glass. *Physical Review B*, 62(13):8584–8587, 2000. 37
- [23] Urbach, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. 39
- [24] Tauc, J. Amorphous and liquid semiconductors. *Plenum Pres*, New York U. K. 1974. 39, 74
- [25] Tanaka, K.; Shimakawa, K. . *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials*, publisher = Springer, address = New York Dordrecht Heidelberg London, edition = , year = 2011 pages = 242. 40
- [26] Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K.; Rana, R. S. *Chem. Phys.*, 90:3443, 1989. 40
- [27] Sakurai, J. J. *Modern Quantum Mechanics*, publisher = Addison-Wesley Publishing Company, address = California, edition = 2ed, year = 1994 pages = 120. 45
- [28] Miniscalco, W. J. *Optical and Eletronic Properties of Rare Earth Ions in Glass*. Waltham, Massachusetts, gte laboratories incorporated edition, 1998. 47, 54, 115
- [29] Judd, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. physical review. *Chem. Phys.*, 127:750, 1962. 48, 49, 103
- [30] Ofelt, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. journal of chemical physics. *Chem. Phys.*, 37:511, 1962. 48, 49, 103
- [31] Gasiorowicz, S. *Fisíca Quântica*. Rio de Janeiro, edt. guanabara dois edition, 1979. 48

- [32] Walsh, B. M. Judd-ofelt, principles and practices. *Nasa Langley Research Center*. 48, 51
- [33] Vermelho, M. V. D. A study on the feasibility of a silica-on-silicon blue upconversion laser fabricated by flame hydrolysis deposition. *University of Glasgow*, 1999. 49
- [34] Carnall, W. T.; Fields, P. R.; Rajnak, K. Spectral Intensities of Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution  $Pm^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  and  $Ho^{3+}$ . *Journal of Chemical Physics*, 49:4412, 4424, 4443, 4447, and 4460, 1968. 50, 110, 113
- [35] Weber, M. J. *Phys. Rev.*, pages 157,262, 1967. 51
- [36] Reisfeld, R.; Eckestein, Y. Intensities of electronics transitions and Quantum efficiencies of green luminescence of  $Er^{3+}$  in Tellurite glasses. *Solid State Commun*, 13:741, 1873. 51, 58, 69
- [37] Tanabe, S. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 259, 1999. 52, 106
- [38] Jørgensen, C. K.; Judd, B. R. *Mol. Phys.*, 8, 1964. 52
- [39] Malta, O. L.; Carlos, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Quimica Nova*, 26:889–895, 2003. 52
- [40] Nie, Q. H. et al. Investigation of concentration quenching and 1.3  $\mu$ m emission in  $Nd^{3+}$ -doped bismuth glasses. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70:537–541, 2008. 54
- [41] Forster, T. *Naturfurshung*, 12, 1950. 55
- [42] Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.*, 9, 1960. 55
- [43] Jørgensen, C. K. Modern aspects of ligand field theory. *North-Holland Pub. Co.-Amsterdam*, 1971. 55, 57, 112
- [44] Jorgensen, C. H.; Klixbull, R. *Progress in Inorganic Chemistry - The Nephelauxetic Series*. Cyanamid European Research Institute, Cologny, Geneva, Switzerland, f. albert cotton edition, 1962. 57
- [45] Caro, P.; Derouet, J. La configuration  $4f^3$  dy niodyme en phase solide: influence de la structure. *Bull.Soc.Chim,Fr.*, 1:46–54, 1972. 57
- [46] Sinha, S. P. Spectroscopic investigation of some neodymium complexes. *Spectrochim. Acta.*, 22, 1966. 57
- [47] Carnall, W. T.; Fields, P. R.; Wybourne, B. G. Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I.  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ , and  $Yb^{3+}$ . *J. Chem. Phys.*, 42:3797, 1965. 57

- [48] Nachimuthu, P. M.; Vithal, R. J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 2000. 58
- [49] Dominiak-Dzik, G. W.; Ryba-Romanowski, J.; Pisarska, W. A. *J. Lumin.*, 122-123, 2007. 58
- [50] Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Unesp. 58, 59
- [51] Raman, C. V. *Indian J. Phys.*, 2(387), 1928. 59
- [52] Raman, C. V.; Krishnan, K. S. *Nature*, 121(501), 1928. 59
- [53] Balda, R. et al. Spectroscopy and concentration quenching of the infrared emissions in  $Tm^{3+}$ -doped  $TeO_2 - TiO_2 - Nb_2O_5$  glass. *Optics Express*, 15:6750–6761, 2007. 62, 63, 91
- [54] Novatski, A. Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com  $TiO_2$ . *Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul: Maringá*, 2006. 62, 87, 102
- [55] Yousef, E.; Mostafa, E.; El-Adawy, A. Optical and Electrical properties of Borate Glasses in the System:  $B_2O_3/Na_2O/TiO_2$ . *J. of Applied Sciences*, 6, 2006. 63, 69, 91
- [56] Mostafa, E. The uncertainties of the calculated optical basicity from the optical band gap and the refractive index for oxide glass systems. *J. of Applied Sciences*, 5, 2005. 63, 77, 91
- [57] Sebastian, S.; Khadar, M. A. Optical properties of  $60B_2O_3 - (40 - x)PbO - xMCl_2$  and  $50B_2O_3 - (50 - x)PbO - xMCl_2 (M = Pb, Cd)$  glasses. *Bull. Mater. Sci.*, 27:207–212, 2004. 63, 74, 75
- [58] Griscom, D. L. *Borate glasses-Structure, Properties, Application*, volume 5. Pye, V. D. Frechette and N. J. Kreidl, Plenum Press, New York, 1.11 edition. 63
- [59] K.L. Mozzi and B. E. Warren. Structure of vitreous boron oxide. *J. Appl. Chem.*, 3:251, 1970. 63
- [60] Konijnendijk, W. L.; Stevels, J. M. *J. Non-Cryst. Solids*, 18:307, 1975. 63
- [61] Mohan, S. Effect of  $nd^{3+}$  concentration on the physical and absorption properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 37:1306–1313, 2007. 63
- [62] Mohan, S. et al. Optical properties of alkali and alkaline-earth lead borate glasses doped with  $Nd^{3+}$  ions. *Glass Physics and Chemistry*, 34:265–273, 2008. 63
- [63] Abdel Baki, M.; Ei Diasty, F. Optical properties of oxide glasses containing transition metals: Case of titanium- and chromium-containing glasses. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 10:217–229, 2006. 63
- [64] Ciceo-Lucacel, R.; Ardelean, I. *J. Non-Cryst. Solids*, 353:2020, 2007. 63, 86

- [65] Mauro, J. *Glass Properties And Their Relationships To Network Forming And Modifying Agents*. Glass Laboratory, New York State College Of Ceramics - New York, 2000. 67, 68
- [66] Vogel, W. Chemistry of glass. *The American Ceramic Society*, 1985. 67
- [67] Mazali, I.O. Determinação da desidade de sólidos pelo método de arquimedes. 67
- [68] Veeranna, G. V. C; Anavekar, R. V. Elastic properties and spectroscopic studies of lithium lead borate glasses. *Ionics*, 10:103–108, 2004. 68
- [69] Silim, H. A. Composition effects on some physical properties and ftir spectra of alumino-borate glasses containing lithium, sodium. *Egypt. J. Solids*, 29:293–301, 2006. 68
- [70] Komatsu, T. Dimitrov, V. Chemistry of glass. *An interpretation of optical properties of oxides and oxide glasses in terms of the electronic ion polarizability and average single bond strength*, 45:219–250, 2010. 69, 79, 91, 95
- [71] Hager, I. Z.; El-Mallawany, R.; Bulou, A. Luminescence spectra and optical properties of  $TeO_2 - WO_3 - Li_2O$  glasses doped with Nd, Sm and Er rare earth ions. *Physica B-Condensed Matter*, 406(9):1844, APR 15 2011. 69, 94
- [72] Tanaka, K. Glass transition of covalent glasses. *Solid State Commun*, 54:867–869, 1985. 72
- [73] Kerner, R.; Micoulaut, M. A model of glass transition in binary and ternary glasses. *Journal of Molecular Liquids*, 71:175–186, 1997. 72, 96
- [74] Yiannopoulos, Y. D.; Chryssikos, G. D.; Kamitsos, E. I. Structure and properties of alkaline earth borate glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 43:164–172, 2001. 72
- [75] Varsamis, C. P.; Kamitsos, E. I.; Machinda, N.; Minami, T. Coordination States of Molybdenum and the Nature of Copper Ion Sites in the Superionic Glasses  $xCuI(1-x)Cu_2MoO_4$  ( $x = 0.4, 0.5$ ) Studied by Infrared Reflectance Spectroscopy. *J. Phy. Chem B*, 101:3734–3741, 1997. 72
- [76] Bajaj, A. et al. Structural investigation of bismuth borate glasses and crystalline phases. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Edição inglesa(355):45–53, 2009. 74
- [77] Cuevas, R. et al. Preparation and characterization of tellurium oxide based glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 191:107–114, New York 1995. 75
- [78] Stevels, J. M. 76
- [79] Sudarsan, V.; Kulshreshtha, S. K. *J. Non-Cryst. Solids*, 286:99, 2001. 78

- [80] Davis, E. A.; Mott, N.F. 78
- [81] Anderson, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. *Phys.Rev*, 109:1492,1958, 1858. 78
- [82] Zarzycki, J. Glasses and the vitreous state. *Cambridge University Press*, Edição inglesa, Cambridge 1991. 80
- [83] Chyssikos, G. D. Kamitsos, E. I.; Karakassides, M. A. *Phys. Chem. Glasses*, 30:229, 1989. 80
- [84] Konijnendijk, W. L. *Philips Res. Rep. Suppl*, 1:224, 1975. 80
- [85] Bril, T. W. Raman-spectroscopy of crystalline and vitreous borates. *Philips Research Report*, 1976. 80, 81
- [86] Ganguli, M.; Rao, K. J. *J. Solid State Chem.*, 145:65, 1999. 81
- [87] Brow, R. K.; Tallant, D. R.; Turner, G. L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80:1239, 1997. 81
- [88] Kamitsos, E. I.; Karakassides, M. A. *Phys. Chem. Glasses*, 30:19, 1989. 81
- [89] Galeener, F. L. *Solid State Commun.*, 44:1037, 1982. 81
- [90] Meera, B. N.; Sood, A. K.; Chandrabhas, N.; Ramakrishna, J. *J. Non-Cryst. Solids*, 126:224, 1990. 81
- [91] Maniu, D.; Iliescu, T.; Ardelean, I.; Cinta-Pinzaru, S.; Tarcea, N.; Kiefer, W. *J. Mol. Struct.*, 651:485, 2003. 81, 83
- [92] Maniu, D.; Ardelean, I.; Iliescu, T.; Cinta, S.; Nagel, V.; Kiefer, W. *J. Mol. Struct.*, 481:657, 1999. 81, 83
- [93] Maniu, D.; Ardelean, I.; Iliescu, T.; Cinta, S.; Cozar, O. Raman spectroscopic investigations of the oxide glass system  $(1 - x)(3B_2O_3 - K_2O)xMO$  ( $MO = V_2O_5$  or  $CuO$ ). *J. Mol. Struct.*, 410:291–294, 1997. 82
- [94] Akagi, R.; Ohtori, N.; Umesaki, N. . *J. Non-Cryst. Solids*, 293:471, 2001. 83
- [95] Yano, T.; Kunimine, N.; Shibata, S.; Yamane, M. *J. Non-Cryst.*, 321:137, 2003. 83
- [96] Burns, A. E.; Winslow, D. W.; Clarida, W. J.; Affatigato, M.; Feller, S. A.; Brow, R. K. *J. Non-Cryst. Solids*, 352:2364, 2006. 84
- [97] Pisarski, W. A.; Dominiak-Dzik, G.; Ryba-Romanowski, W.; Pisarska, J.; Alloys, J. *Compd*, 451:220, 2008. 84
- [98] Pisarski, W. A.; Goryuka, T. B.; Wodecka-Dus, B.; Pisarska, P. J. *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol*, 122:94, 2005. 86, 87

- [99] Saddeek, Y. B. . *J. Alloys Compd*, 467:14, 2009. 86
- [100] El-Fayoumi, M. A. K.; Farouk, M. *J. Alloys Compd*, 482:356, 2009. 86, 89
- [101] Rao, R. B.; Rao, D. K.; Veeraiyah, N. *Mater. Chem. Phys.*, 87:357, 2004. 86, 92
- [102] Bengisu, M.; Brow, R. K.; Yimaz, E.; Mogus-Milankovic, A.; Reis, S. T. *J. Non-Cryst.*, 352:3668, 2006. 86
- [103] Martins, T. S.; Isolani, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. *Quim. Nova*, 28, 2005. 89
- [104] Shreekrishna, K. et al. *Study Of Physicrl Properties Of Certain Borate Glasses*. Mahatma Gandhi University, School Of Pure And Applied Physics - Mahatma Gandhi University - Kottayam, 1993. 89
- [105] Ganguli, M.; Rao, K. J. Structural Role of PbO in  $Li_2O - PbO - B_2O_3$  Glasses. *Journal of Solid State Chemistry*, 145:65–76, 1999. 89
- [106] Rahaman, M. N. et al. Bioactive glass in tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 7, 2011. 89
- [107] Baccaro, S. et al. Radiation damage of alkali borate glasses for application in safe nuclear waste disposal. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269, 2011. 89
- [108] Dantas, N. O.; Serqueira, E. O.; Bell, M. J. V.; Anjos, V.; Carvalho, E. A.; Lourenço, S. A.; Silva, M. A. P. Influence of crystal field potential on the spectroscopic parameters of  $SiO_2 - B_2O_3 - PbO$  glass doped with  $Nd_2O_3$ . *Journal of Luminescence*, 131, 2011. 89, 107
- [109] Vassilev, Ts.; Penkov, I. Avramov, I. The glass transition temperature of silicate and borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 2005. 96
- [110] Tanaka, K. *J. Appl. Phys*, 37:17–47, 1998. 96
- [111] Pátek, K.; Edwards, J. G. *Glass lasers*. Addison-Wesley Publishing Company, Iliffe, 1970. 96
- [112] Karthikeyan, B. Spectroscopic and glass transition studies on  $Nd^{3+}$ -doped sodium zincborate glasses. 96, 111
- [113] Krogh-Moe, J. *Phy. Chem. Glasses*, 3, 1962. 97
- [114] kristiansen, I. A.; Krogh-Moe, J. *J. Phys. Chem. Glasses*, 9, 1968. 97, 98
- [115] Kamitsos, E. I.; Karakassides, M. A.; Chryssikos G. D. *Phys. Chem. Glasses*, 28, 1987. 98

- [116] Sebastian, S.; Khadar, M. A. FTIR Spectroscopic study of  $60B_2O_3-(40-x)PbO-xMCl_2$  and  $50B_2O_3-(50-x)PbO-xMCl_2$  ( $M = Pb, Cd$ ) glasses. *Tese Doutorado*, Chapter 2. 98
- [117] bach, H.; Lüth, H. *Solid-State Physics, An Introduction to Theory and Experiment*. Springer verlag edition, 1991. 105
- [118] Serqueira, E. O.; Dantas, N. O.; Bell, M. J. V. Control of spectroscopic fluorescence parameters of  $Nd^{3+}$  ions as a function of concentration in a  $SiO_2 - Na_2O - Al_2O_3 - B_2O_3$  glass system. *Chemical Physics Letters*, 508, 2011. 107
- [119] Abdel-Baki, M.; Ei-Diasty, F. Optical properties of oxide glasses containing transition metals: Case of titanium- and chromium-containing glasses. 111
- [120] Jørgensen, C. H.; Klixbull, R. *The Nephelauxetic Series*. Cyanamid European Research Institute, Cologne. 112
- [121] Imhof, R. E.; Read, F. H. Measurement of lifetimes in atoms, molecules and ions. *Reports on Progress in Physics*, 40(1):1-104, 1977. 118

## A ARTIGO PUBLICADO PARA A TESE DE DOUTORADO

Segui os artigos publicado em periódicos especializado, com o conteúdo relativo a presente Tese para a obtenção do título de Doutor em Física.

Lista dos artigos publicados:

1. N.C.A. de Sousa, M.T. de Araujo, C. Jacinto, M.V.D. Vermelho, N.O. Dantas, C.C. Santos, I. Guedes; *The role of  $TiO_2$  in the  $B_2O_3 - Na_2O - PbO - Al_2O_3$  glass system*, Journal of Solid State Chemistry, **184**,(2011).
2. N.C.A. de Sousa, C.C. Santos, I. Guedes, N.O. Dantas, M.V.D. Vermelho; *Structural and optical properties of  $60B_2O_3 - (20 - x)Na_2O - 10PbO - 10Al_2O_3 : xTiO_2 : yNd_2O_3$  glasses*, Optical Materials , (2013).



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Solid State Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jssc](http://www.elsevier.com/locate/jssc)

## The role of TiO<sub>2</sub> in the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O–PbO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass system

N.C.A. de Sousa<sup>a</sup>, M.T. de Araujo<sup>a</sup>, C. Jacinto<sup>a</sup>, M.V.D. Vermelho<sup>a</sup>, N.O. Dantas<sup>b</sup>,  
C.C. Santos<sup>c</sup>, I. Guedes<sup>d,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970 Maceió, AL, Brazil

<sup>b</sup> Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNISM), Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902 Uberlândia, MG, Brazil

<sup>c</sup> Departamento de Física, CCET, Universidade Federal do Maranhão, 65085-580 São Luís, MA, Brazil

<sup>d</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do PICI, Caixa Postal 6030, 60455-760 Fortaleza, CE, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 26 March 2011

Received in revised form

22 August 2011

Accepted 14 September 2011

Available online 21 September 2011

#### Keywords:

Raman spectra

Infrared spectra

Glass

### ABSTRACT

Optical and vibrational studies have been carried out on 60B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(20–*x*)Na<sub>2</sub>O·10PbO·10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:*x*TiO<sub>2</sub> (*x*=0, 1, 2, 3, 4, and 5 mol%) glasses, in order to understand the role of TiO<sub>2</sub> in the 60B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·20Na<sub>2</sub>O·10PbO·10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass matrix. The X-ray patterns reveal homogeneous glasses over the entire compositional range. The absorption spectra show that the energy of the optical band gap ( $\Delta E_{\text{opt}}$ ) and Urbach's energy ( $E_U$ ) decreases as TiO<sub>2</sub> content increases. The changes observed in the Raman and IR spectra are related to the BO<sub>4</sub>→BO<sub>3</sub> back conversion effect and the appearance of "loose" BO<sub>4</sub><sup>−</sup> groups. The data indicate that titanium ions act as a network modifier.

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

Borate-based (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based) glasses have been investigated over the last years due to their variety of engineering applications. Usually B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based glasses are highly transparent in both visible and near-infrared regions and can be produced over a large compositional range [1].

Borate glasses containing alkali or alkali earth oxides exhibit high mechanical strength and are relatively moisture-resistant when compared with the pure borate glasses. Some of their applications include phosphors, solar energy converters and optical devices [2]. The addition of either lead oxide (PbO) or aluminum oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) to B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based glasses improves their chemical durability. Incorporation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based glasses reduces the glass transition temperature ( $T_g$ ), increases the thermal expansion coefficient, and reduces the molar volume [3]. While the PbO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses are very promising candidates to be used in optics and optoelectronics [4], the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based glasses find industrial applications as sealing glasses, separators in batteries and dental cement components [5,6].

It is well known that the addition of transition-metal oxides to B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based glasses changes their chemical and physical properties. For instance, incorporation of titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) to a glass matrix not only improves its chemical durability but also increases its nonlinear refractive index, once the empty or unfilled *d*-shell of Ti ions contribute more strongly to the nonlinear polarizability. Therefore, TiO<sub>2</sub>:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based glasses can be very promising candidates

to be used as nonlinear optical devices [7,8]. Depending upon its concentration, the transition-metal oxide may act either as a network modifier or as a network former.

The role of titanium ions on the physical properties of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based glasses have been investigated by Maniu et al. [9] and Balaji Rao et al. [10] in the systems 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·K<sub>2</sub>O and Li<sub>2</sub>O·MgO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively. The 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·K<sub>2</sub>O glass contains mainly pentaborate groups and boroxol rings. From Raman measurements, Maniu et al. [9] observed no changes for low TiO<sub>2</sub> content ( $x \leq 0.1$ ). Further addition of TiO<sub>2</sub> led to the appearance of ring type metaborate groups and "loose" BO<sub>4</sub><sup>−</sup> tetrahedra, which increases the number of non-bridging oxygens. They concluded that the titanium ions act as network modifier. Using several techniques Rao et al. [10] showed that when the concentration of TiO<sub>2</sub> in the glass network Li<sub>2</sub>O·MgO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is  $\leq 0.4$  mol%, titanium ions exist in Ti<sup>4+</sup> state and act as network formers.

The present investigation is intended to provide a comprehensive understanding of the role of TiO<sub>2</sub> on the optical and vibrational properties of the quaternary 60B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·20Na<sub>2</sub>O·10PbO·10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass system, where TiO<sub>2</sub> replaces for Na<sub>2</sub>O. We will show that the TiO<sub>2</sub> plays the role as glass-modifier and influences on the BO<sub>4</sub>→BO<sub>3</sub> back conversion effect.

### 2. Experimental

The glasses were prepared by the conventional melt quenching method. The starting materials purchased from Aldrich Chemical Co., B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9%), Na<sub>2</sub>O (99.5%), PbO (99.9%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.5%), and TiO<sub>2</sub> (99.5%) were taken in appropriate proportions and ground

\* Corresponding author. Fax: +55 85 3366 9450.  
E-mail address: [guedes@fisica.ufc.br](mailto:guedes@fisica.ufc.br) (I. Guedes).

**Table 1**

The nominal composition of the glass system  $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (20-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{PbO} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{TiO}_2$ , along with their codes,  $\rho$ ,  $\Delta E_{\text{opt}}$ , and  $E_U$ .

Code	Composition (mol%)					Density ( $\rho$ ) (g/cm <sup>3</sup> )	$\Delta E_{\text{opt}}$ Allowed (eV)	$E_U$ (eV)
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>			
BNPA0T	60	20	10	10	0	2.80	3.28	0.613
BNPA1T	60	19	10	10	1	2.83	3.41	0.544
BNPA2T	60	18	10	10	2	2.76	3.37	0.406
BNPA3T	60	17	10	10	3	2.78	3.38	0.353
BNPA4T	60	16	10	10	4	2.77	3.24	0.377
BNPA5T	60	15	10	10	5	2.78	3.12	0.405

together to constitute a 10 g batch. The ground mixtures were heated in crucibles at 1300 °C for 1 h in a muffle furnace. The batches were then melted at 1300 °C for 1 h, stirred to ensure homogeneity, and quenched between stainless steel plates kept at 350 °C for 24 h. Table 1 shows the nominal composition of the glasses along with their codes, density ( $\rho$ ), energy of the optical band gap ( $\Delta E_{\text{opt}}$ ), and Urbach's energy ( $E_U$ ).

The X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded using a XRD-6000 Shimadzu diffractometer with Cu-K $\alpha$ 1 radiation ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ). The density of glass system was measured by the conventional Archimedes' method using distilled water as immersion liquid ( $\rho=0.9971$  at 25 °C).

The optical absorption spectra were measured using a white light (LS-1 tungsten halogen lamp—Ocean Optics, Inc.) radiation source and a 0.67 m McPherson scanning spectrograph (resolution of 0.1 nm). The Raman spectra were recorded with a Jobin-Yvon T64000 triple-grating spectrometer using the 514.5 nm excitation line from an Ar<sup>+</sup> laser (Coherent Inc., Innova 70). The spectra were collected in back-scattering geometry with a resolution of 2 cm<sup>-1</sup>. Detection of the Raman signal was carried out with a N<sub>2</sub>-cooled CCD. The Fourier Transform infrared (FT-IR) absorption spectra were recorded on a Bruker VERTEX 70 FT-IR spectrometer (resolution of 4 cm<sup>-1</sup>), in the mid-region (400–4000 cm<sup>-1</sup>), using the KBr pallet technique, and the signal was acquired using a DigiTect DLATGS detector with an integrated preamplifier. The X-ray, optical absorption, Raman and IR measurements were recorded at room temperature.

### 3. Results and discussion

The XRD patterns of the glass samples are shown in Fig. 1. The two broad diffraction lines reveal the amorphous nature of all prepared samples. Information on the incorporation of TiO<sub>2</sub> into the glass structure can be obtained from the optical spectrum, which provides a very useful tool for the investigation of optically induced transition and an insight into the energy gap and band structure of solid state materials.

Mott and Davis [11] related the absorption coefficient to the electronic energy band gap through the following relation:

$$\alpha(\omega) = (B(h\omega - \Delta E_{\text{opt}})^n) / h\omega \quad (1)$$

where  $B$  is a constant,  $\Delta E_{\text{opt}}$  is the optical band gap energy and  $n$  may have the following values 2, 3, 1/2 and 1/3 depending on the interband electronic transition. These values of  $n$  can be understood in the framework of the ligand field theory. The indirect and direct forbidden transitions ( $n=3$  and  $1/3$ , respectively) are attributed to weak absorption bands within the d-levels of the transition elements. Despite the fact that these transitions are forbidden by Laporte's rule, the electric dipole transition coupled with molecular vibrations relax this rule, allowing the electronic transitions to occur. The strong absorption bands ( $n=2$  and  $1/2$ )

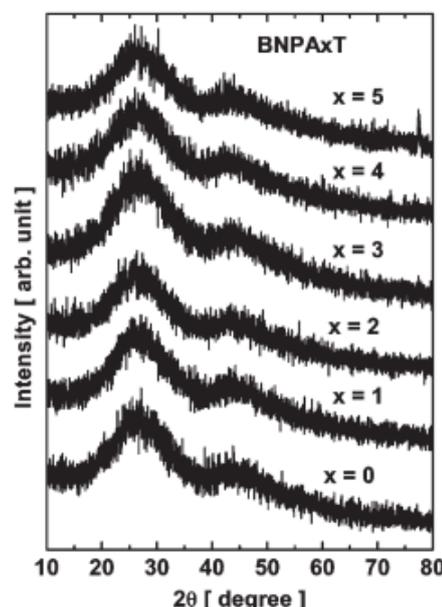


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the  $60\text{B}_2\text{O}_3(20-x) \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{PbO} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{TiO}_2$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ , and 5 mol%) glasses.

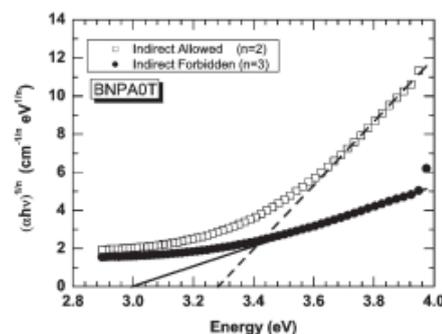


Fig. 2. Typical plot of the  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  versus  $h\nu$  along with the  $\Delta E_{\text{opt}}$  values for BNPA0T glasses were obtained.

can be roughly viewed as a transfer of the charge from the ligands to the central ion consisting of transition metal. These transitions are allowed by Laporte's rule, and their intensity is stronger than those of the forbidden transitions. The experimental data were linearized according to the four possible transition mechanisms described above and the straight lines were fitted minimizing the errors ( $R^2$ ). The typical result is depicted in Fig. 2.

Two indirect transitions were observed: an indirect allowed (assisted by phonons) transition,  $n=2$ , and an indirect forbidden transition,  $n=3$ . From the plot of  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  versus  $h\nu$ , we obtain a straight line in the neighborhood of optical absorption edge. The extrapolation of the line to the energy axis with  $\alpha=0$ , yields the value of  $\Delta E_{\text{opt}}$ , which for BNPAxT ( $x=0, \dots, 5$ ) glasses are listed in Table 1. We observe that  $\Delta E_{\text{opt}}$  decreases (7.2%) with increasing the TiO<sub>2</sub> concentration.

In Ref. [12], it was observed that partial replacement of either PbO or P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the  $(\text{PbO})_{0.4}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.6}$  base glass reduces  $\Delta E_{\text{opt}}$ . This is likely to be related to the increase in the number of non-bridging oxygen atoms owing to the increase in Q<sup>2</sup> structural units of phosphorus ionically bonded to Pb<sup>2+</sup>. The negative

charge of non-bridging oxygen atoms reduces the energy required for the excitation of electron reducing  $\Delta E_{opt}$ .

According to Ref. [11], the width of the tail of the absorption spectra can also be used to analyze possible changes in the glass structure. Following the Urbach's rule [13], the optical absorption coefficient  $\alpha(\omega)$  exhibits an exponential increase and is given by

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \exp(h\omega/\Delta E) \quad (2)$$

where  $\alpha_0$  is a constant,  $h\omega$  is the photon energy, and  $\Delta E$  is the Urbach's energy ( $E_U$ ) accounting for the width of the tail of localized states.

The values of  $E_U$  obtained from Fig. 2 are listed in Table 1 and plotted in Fig. 3. We observe that  $E_U$  reduces by 40% when  $\text{TiO}_2$  content goes from 0 to 5 mol%, indicating that the BNPA structure changes with increasing  $\text{TiO}_2$  content. The changes can be probed by Raman and IR spectroscopy.

The Raman spectra of the BNPAxT glasses are shown in Fig. 4. Besides  $\text{BO}_3$  and  $\text{BO}_4$  groups, complex borate glasses consist of relatively large structural units, such as boroxol, pentaborate, triborate, diborate and metaborate groups with bridging and non-bridging oxygen ions. Consider the spectrum for  $x=0$

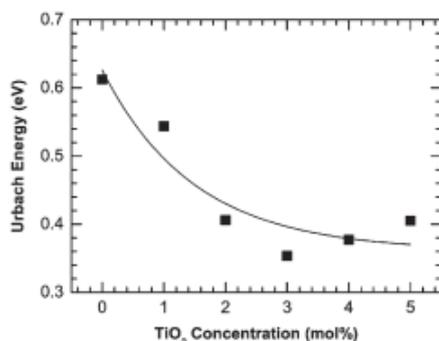


Fig. 3. Dependence of the Urbach's Energy ( $E_U$ ) with the  $\text{TiO}_2$  concentration. The solid line is just to guide the eyes.

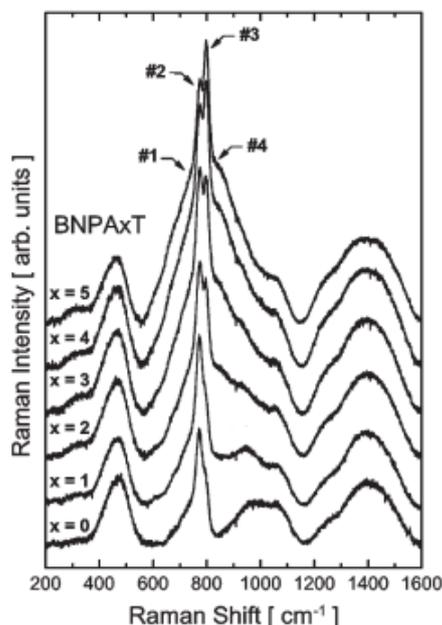


Fig. 4. Raman spectra of BNPA: $x\text{TiO}_2$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4,$  and  $5$ ) glasses.

(BNPA0T). It consists of 5 relatively broad bands. The low intensity band centered at  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$  is likely to be assigned as vibrations of  $\text{PbO}$  units [14]. The band spanning the  $400\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$  region should contain the B–O–B stretching vibrations of the  $\text{BO}_4$  units [15]. The band appearing in the  $630\text{--}830 \text{ cm}^{-1}$  region contains the vibration assigned to chain-type metaborate groups at  $\sim 755 \text{ cm}^{-1}$  (#1) [16,17], the symmetric breathing vibration of six-membered rings with one  $\text{BO}_4$  tetrahedron (triborate, tetraborate or pentaborate) at  $\sim 772 \text{ cm}^{-1}$  (#2) [16], and the characteristic boroxol ring oxygen breathing vibration at  $\sim 797 \text{ cm}^{-1}$  (#3) [18,19]. The band appearing in the  $850\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$  range results from the B–O–B stretching vibration ( $830\text{--}850 \text{ cm}^{-1}$ ) of pyroborate groups, the B–O vibration ( $890\text{--}940 \text{ cm}^{-1}$ ) of orthoborate groups, and the B–O or B–O–B stretching vibration ( $1075\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$ ) of diborate groups [15]. The last band centered at about  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  is due to the B–O stretching ( $1200\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ ) of pyroborate groups and the B–O vibrations ( $1300\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ ) of both chain and ring metaborate groups [15].

As the  $\text{TiO}_2$  content increases two main features are observed: (i) the intensity of the band #3 becomes higher than that of the band #2 and (ii) the appearance of a shoulder at  $\sim 835 \text{ cm}^{-1}$  (#4) that becomes very intense for  $x=5 \text{ mol\%}$  (BNPA5T).

The ratio between the intensity of the bands #2 and #3 ( $I_{\#2}/I_{\#3}$ ) has been reported to change depending on the alkali oxide content. The introduction of an alkali oxide into  $\text{B}_2\text{O}_3$  glass leads to the conversion of  $sp^2$  planar  $\text{BO}_3$  units into more stable  $sp^3$  tetrahedral  $\text{BO}_4$  units, along with the creation of non-bridging oxygens. Akagi et al. [20] investigated the structures of  $x\text{K}_2\text{O}\text{--}(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glasses and melts by Raman spectroscopy. They observed that  $I_{\#2} < I_{\#3}$  for  $x=10 \text{ mol\%}$ , while  $I_{\#2} > I_{\#3}$ , for  $x=20$  and  $30 \text{ mol\%}$  at  $300 \text{ K}$ . Similar results were reported by Yano et al. [21] for  $x\text{Na}_2\text{O}\text{--}(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  glasses.

The effect of alkali earth oxides on the structure of  $\text{B}_2\text{O}_3$  glass was investigated by Maniu et al. [22]. They observed that the structure of the  $(1-x)\text{CaO}\text{--}x\text{B}_2\text{O}_3$  glasses changes with increasing the  $\text{CaO}$  content. For  $x=0.8$  the main structural unit is the boroxol ring ( $I_{\#3} > I_{\#2}$ ) and ring-based units. For  $x < 0.7$  they observed that  $I_{\#3} < I_{\#2}$ ; the structure being composed mainly of pentaborate and orthoborate groups. It means that as the  $\text{CaO}$  content increases, the boroxol ring and pentaborate units are gradually open to form chain-type metaborate groups and orthoborate groups.

Maniu et al. [9] have also investigated the influence of  $\text{TiO}_2$  on the structure of  $\text{K}_2\text{O}\text{--}3\text{B}_2\text{O}_3$  glass. They recorded the Raman spectra of the  $(1-x)\text{K}_2\text{O}\text{--}3\text{B}_2\text{O}_3\text{--}x\text{TiO}_2$  glasses with  $0 \leq x \leq 0.5$ . For  $x=0$ , they observed bands at  $\sim 420, \sim 475, \sim 670, \sim 770, \sim 800, \sim 930, \sim 1230,$  and  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ . The bands at  $\sim 420, \sim 475, \sim 670, \sim 930,$  and  $1450 \text{ cm}^{-1}$  were assigned to the asymmetric vibration of "loose"  $\text{BO}_4^-$  tetrahedra, the ring angle bending (B–O–B) of borate units, vibrations of metaborate units, vibrations of pentaborate units, and vibrations of the chain-type metaborate groups, respectively. For  $0 < x \leq 0.1$ , they observed no significant change either in the frequency or intensity of the bands, which indicates that low concentration of titanium does not modify the glass structure. For  $x > 0.2$ , they observed an increase in the intensity of the bands at  $\sim 420, \sim 475$  and  $\sim 670 \text{ cm}^{-1}$ . For  $x=0.5$ , they noted the appearance of two shoulders at  $\sim 600$  and  $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ . The band at  $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$  was assigned to the asymmetric vibration of "loose"  $\text{BO}_4^-$  tetrahedron. The addition of titanium ions determines the appearance of "loose"  $\text{BO}_4^-$  tetrahedra, that increases the number of non-bridging oxygens. They concluded that the titanium ions act as network modifiers for  $x \geq 0.2$ .

Based on the above results, the band at  $\sim 835 \text{ cm}^{-1}$  is likely to be due to the presence of "loose"  $\text{BO}_4^-$  groups. The change in the ratio ( $I_{\#2}/I_{\#3}$ ) is likely to be related to the so-called  $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$  back conversion [23–25], since the addition of  $\text{TiO}_2$  decreases the alkali ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) content. In the  $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$  back conversion, the

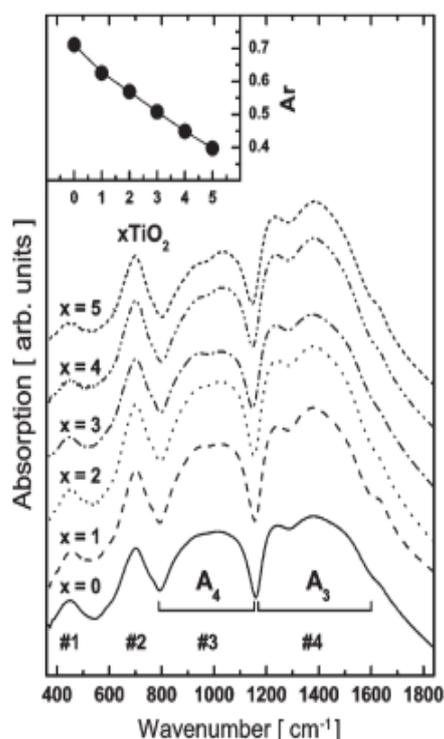


Fig. 5. FT-IR spectra of BNPA: $x\text{TiO}_2$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4,$  and  $5$ ) glasses. The inset shows the  $A_r (=A_4/A_3)$  ratio.

number of non-bridging oxygen ions increases, which agrees with the trend presented by  $\Delta E_{\text{opt}}$ .

The  $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$  back conversion can be better observed from the IR spectra, shown in Fig. 5. For  $x=0$ , we observe four absorption bands at around  $\sim 480$  (#1),  $\sim 700$  (#2),  $\sim 1000$  (#3), and  $\sim 1350$  (#4)  $\text{cm}^{-1}$ . Similar spectra were observed by Pisarski et al. [26] for the system  $(73.5-x)\text{PbO}-18.5\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{WO}_3-x\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Er}$ ), Ciceo-Lucacel and Ardelean [1] for the system  $x\text{MnO} \cdot (100-x)[3\text{B}_2\text{O}_3-0.9\text{PbO}-0.1\text{Ag}_2\text{O}]$ , Saddeek for the system  $\text{Na}_{2-2x}\text{B}_{4-4x}\text{Pb}_x\text{O}_{7-6x}$  [27], El-Fayoumi and Farouk for the system  $x\text{Sm}_2\text{O}_3+(100-x)[0.84\text{B}_2\text{O}_3+0.15\text{Li}_2\text{O}+0.01\text{Eu}_2\text{O}_3]$  [28], Balaji Rao et al. for the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$  [10], and Bengisu et al. [29] for the systems  $\text{SrO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$  and  $\text{SrO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$ . Following the assignment given in Ref. [26] we identify the band #1 as the B–O–B and Pb–O–B bending vibrations as well as borate ring deformations, the band #2 as the bending vibrations of the  $\text{BO}_3$  group, the band #3 as the B–O stretching vibrations of the tetrahedral  $\text{BO}_4$  group, and the band #4 as the asymmetric B–O stretching vibrations of the trigonal  $\text{BO}_3$  group.

Let  $A_3$  and  $A_4$  be the integrated intensity of the  $\text{BO}_3$  ( $1150-1600 \text{ cm}^{-1}$ ) and  $\text{BO}_4$  ( $790-1150 \text{ cm}^{-1}$ ) vibrations, respectively. The integrated intensity is calculated as the integral of the absorption signal using the software OPUS 6.5 available in the VERTEX 70 FT-IR spectrometer. The relative integrated intensity  $A_r = A_4/A_3$  can be used to quantify the effect of the incorporation of the  $\text{TiO}_2$  into the structure of the glasses, as shown in the inset of Fig. 5. We observe that  $A_r$  decreases by 45% with increasing  $\text{TiO}_2$  content, indicating that the number of  $\text{BO}_4$  groups is decreasing due to the  $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$  back conversion. It should be noted the correspondence between the reduction of the  $\text{BO}_4$  groups (45%) with the reduction of  $E_U$  (40%).

#### 4. Conclusion

A quaternary  $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{PbO} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$  glass system containing  $\text{TiO}_2$  have been studied by XRD, optical absorption, Raman and IR techniques. The XRD data show the amorphous character of all  $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (20-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{PbO} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{TiO}_2$  ( $x=0, 1, 2, 3, 4,$  and  $5$  mol%) glasses. The optical absorption measurements indicate that the Urbach's energy reduces by 40% when  $\text{TiO}_2$  content goes from 0 to 5 mol%, evidencing a possible change of the glass structure. The Raman data show the following modifications: the appearance of a band ( $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ ) related to the asymmetric vibration of "loose"  $\text{BO}_4^-$  tetrahedron, and the change in the ratio  $I_{W2}/I_{W3}$  which is related to the so-called  $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$  back conversion, as verified from IR data. The  $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$  back conversion and the increase in the number of non-bridging oxygen ions accounts for the trend observed for  $E_U$  and  $\Delta E_{\text{opt}}$ . The overall results indicate that titanium (at least, up to 5 mol%) acts as a network modifier in the  $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{PbO} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$  glasses.

#### Acknowledgments

The financial support for this research by FINEP, CNPq, CAPES, Brazilian Agencies, are gratefully acknowledged. One of the authors N.C.A.S. is supported by graduate studentship from CNPq. C.C. Santos acknowledges the financial support from FAPEMA-MA-Brazil.

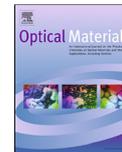
#### References

- [1] R. Ciceo-Lucacel, I. Ardelean, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 2020.
- [2] D.L. Griscom, Borate Glass: Structure, Properties and Applications, Plenum, New York, 1978.
- [3] I.N. Chakraborty, D.E. Day, J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) 641.
- [4] D.W. Hall, M.A. Newhouse, N.F. Borrelli, W.H. Dumbaugh, D.L. Weidman, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1293.
- [5] R.K. Brow, D.R. Tallant, J. Non-Cryst. Solids 222 (1997) 396.
- [6] A.D. Neve, V. Piddock, E.C. Combe, Clin. Mater. 12 (1993) 113.
- [7] M. Sheikbahae, D.C. Hutchings, D.J. Hagan, E.W. Vanstryland, IEEE J. Quantum Electron. 27 (1991) 1296.
- [8] Y. Watanabe, M. Ohnishi, T. Tsuchiya, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3431.
- [9] D. Maniu, I. Ardelean, T. Iliescu, S. Cinta, V. Nagel, W. Kiefer, J. Mol. Struct. 481 (1999) 657.
- [10] R.B. Rao, D.K. Rao, N. Veeraiiah, Mater. Chem. Phys. 87 (2004) 357.
- [11] N.F. Mott, E.A. Davis, Philos. Mag. 17 (1968) 1269.
- [12] V. Sudarsan, S.K. Kulshreshtha, J. Non-Cryst. Solids 286 (2001) 99.
- [13] F. Urbach, Phys. Rev. 92 (1953) 1324.
- [14] M. Ganguli, K.J. Rao, J. Solid State Chem. 145 (1999) 65.
- [15] R.K. Brow, D.R. Tallant, G.L. Turner, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 1239.
- [16] T.W. Bril, Raman-Spectroscopy of Crystalline and Vitreous Borates, Philips Research Report, 1976.
- [17] E.J. Kamitsos, M.A. Karakassides, Phys. Chem. Glasses 30 (1989) 19.
- [18] F.L. Galeener, Solid State Commun. 44 (1982) 1037.
- [19] B.N. Meera, A.K. Sood, N. Chandrabhas, J. Ramakrishna, J. Non-Cryst. Solids 126 (1990) 224.
- [20] R. Akagi, N. Ohtori, N. Umetsuki, J. Non-Cryst. Solids 293 (2001) 471.
- [21] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane, J. Non-Cryst. Solids 321 (2003) 137.
- [22] D. Maniu, T. Iliescu, I. Ardelean, S. Cinta-Pinzaru, N. Tarcea, W. Kiefer, J. Mol. Struct. 651 (2003) 485.
- [23] A.E. Burns, D.W. Winslow, W.J. Clarida, M. Affatigato, S.A. Feller, R.K. Brow, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 2364.
- [24] S. Sindhu, S. Sanghi, A. Agarwal, V.P. Sonam, Seth, N. Kishore, Physica B 365 (2005) 65.
- [25] W.A. Pisarski, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, J. Pisarska, J. Alloys Compd. 451 (2008) 220.
- [26] W.A. Pisarski, T. Goryuka, B. Wodecka-Dus, B. Plonska, J. Pisarska, Mater. Sci. Eng. B—Solid State Mater. Adv. Technol. 122 (2005) 94.
- [27] Y.B. Saddeek, J. Alloys Compd. 467 (2009) 14.
- [28] M.A.K. El-Fayoumi, M. Farouk, J. Alloys Compd. 482 (2009) 356.
- [29] M. Bengisu, R.K. Brow, E. Yimaz, A. Mogus-Milankovic, S.T. Reis, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 3668.



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/optmat](http://www.elsevier.com/locate/optmat)

## Structural and optical properties of $60\text{B}_2\text{O}_3-(20-x)\text{Na}_2\text{O}-10\text{PbO}-10\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{TiO}_2:y\text{Nd}_2\text{O}_3$ glasses

N.C.A. de Souza<sup>a</sup>, C.C. Santos<sup>b</sup>, I. Guedes<sup>c</sup>, N.O. Dantas<sup>d</sup>, M.V.D. Vermelho<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970 Maceió, AL, Brazil<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, 65085-580 São Luís, MA, Brazil<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do PICI, Caixa Postal 6030, 60455-760 Fortaleza, CE, Brazil<sup>d</sup> Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMS), Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902 Uberlândia, MG, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 1 April 2013

Received in revised form 27 June 2013

Accepted 25 July 2013

Available online xxx

## Keywords:

Borate glasses

Rare earth spectroscopy

## ABSTRACT

In this work we investigate the effect of replacing  $\text{Na}_2\text{O}$  by  $\text{TiO}_2$  on the structural and spectroscopic characteristics of the  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -doped  $60\text{B}_2\text{O}_3-(20-x)\text{Na}_2\text{O}-10\text{PbO}-10\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{TiO}_2:y\text{Nd}_2\text{O}_3$  borate glass matrix. Measurements of X-ray patterns, glass temperatures ( $T_g$ ), vibrational (Raman and infrared (IR)) and optical (absorption and emission) spectra were carried out. The trend of  $T_g$ , the Judd–Ofelt parameters and Nephelauxetic ratio as the  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  concentration increases was interpreted quantitatively and qualitatively in terms of the network bonds and coordination numbers. Measurements of  $T_g$  across the Nd-doped glass series for different levels of Ti suggests changes in the rigidity of the matrix due to change of coordination of boron oxide resulting from the  $\text{BO}_4-\text{BO}_3$  back conversion effect. The changes observed in the Raman and IR spectra are related to the  $\text{BO}_3 \rightarrow \text{BO}_4$  conversion effect. The variation of the Judd–Ofelt parameters  $\Omega_2$  and  $\Omega_6$  indicates that the average rare earth–ligand radius decreases establishing an electronic density distribution when  $\text{Nd}^{3+}$  concentration increases. This effect is interpreted in terms of Judd–Ofelt parameters and by the bonding parameter  $b^{1/2}$  due to Nephelauxetic effect.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Borate glass systems have been shown promising properties to several technological applications, such as: thin amorphous films for battery application [1], bioactive glasses for tissue engineering [2] and nuclear waste disposals [2]. Concerning to photonics applications, borate glass properties are compatible to optical fiber development due to their low melting temperature and high rare earth loading capacity. The broadband luminescent emissions observed in rare earth doped glass matrices makes them excellent candidates to the development of tuneable or short pulse lasers [3], optical fiber amplifiers [4,5], and fiber lasers [6].

An increase on the luminescence bandwidth is essential to produce shorter laser pulses. However, this increase reduces the stimulated emission cross section which determines the laser gain and the rate of energy extraction [7]. The inhomogeneous broadening reflecting changes in the local rare earth environment increases the linewidth of the atomic transitions [8]. These changes in the multi component glass structures are essential to satisfy the requisites imposed on the possible glass applications. One example is the high rare earth doped glass pursued for compact lasers application [9–11].

Borate glasses have been extensively investigated as  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  host for lasers applications [7,12–18]. In particular, the use of transition metals oxides as network modifier is a constant in order to increase rare earth radiative parameters [12,19]. Recently, we investigated the structural changes in the  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  borate glasses when  $\text{TiO}_2$  replaces for  $\text{Na}_2\text{O}$ . The optical absorption measurements indicated that the Urbach's energy reduced by 40% when  $\text{TiO}_2$  content goes from 0 to 5 mol%, evidencing a possible change of the glass structure. The Raman data showed the following modifications: the appearance of a band ( $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ ) related to the asymmetric vibration of "loose"  $\text{BO}_4^-$  tetrahedron, and the change in the intensity ratio of the bands at  $\sim 772\text{ cm}^{-1}$  (assigned to the symmetric breathing vibration of six-membered rings with one  $\text{BO}_4$  tetrahedron (triborate, tetraborate or pentaborate)) and at  $\sim 797\text{ cm}^{-1}$  (assigned to the characteristic boroxol ring oxygen breathing vibration). This intensity change is related to the so-called  $\text{BO}_4-\text{BO}_3$  back conversion, as verified from IR data. The  $\text{BO}_4-\text{BO}_3$  back conversion effect accounts for the trend observed for Urbach's energy ( $E_U$ ) and optical band gap ( $\Delta E_{\text{opt}}$ ). The overall results indicate that titanium (at least, up to 5 mol%) acts as a network modifier in the  $60\text{B}_2\text{O}_3-(20-x)\text{Na}_2\text{O}-10\text{PbO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{TiO}_2$  glasses.

This paper investigates the effects on such a structural variation due to the presence of rare earth ions. Structural and spectroscopic changes are analyzed by means of spectroscopic properties of rare

\* Corresponding author. Tel.: +55 8232141439.

E-mail address: [vermelho@fis.ufal.br](mailto:vermelho@fis.ufal.br) (M.V.D. Vermelho).

earth ions as well as for structural characteristics of the glassy matrix. Initially the changes in glass transition temperature,  $T_g$ , due to the increase in the  $\text{Nd}^{3+}$  concentration is analyzed in the light of the coordination number of these ions. Infrared spectroscopy, Raman and FT-IR, is also carried out to determine changes incurred in the matrix due to replacement of  $\text{Na}_2\text{O}$  by  $\text{TiO}_2$ . The investigation is concluded using optical spectroscopy, based on the Judd–Ofelt theory and Nephelauxetic effect, to infer the effects of the changes undergone in the glass from the point of spectroscopic characteristics of the rare earth ions.

## 2. Material and methods

The nominal composition of the glass system  $60\text{B}_2\text{O}_3-(20-x)\text{Na}_2\text{O}-10\text{PbO}-10\text{Al}_2\text{O}_3:x\text{TiO}_2:y\text{Nd}_2\text{O}_3$  is shown in the Table 1. Six batches containing different  $\text{TiO}_2$  (0–5 mol%) and  $\text{Na}_2\text{O}$  (20–15 mol%) concentrations were doped with  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  in the range of 0–5.0 wt%. The 36 samples were prepared by the conventional melting–quenching method and the fabrication procedure is reported elsewhere [20].

The X-ray diffraction patterns were recorded using a XRD-6000 Shimadzu diffractometer with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). Differential Thermal Analysis (DTA) was performed by using a DTA-50 Shimadzu Differential Thermal Analyzer with the programmed heating rate at  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

The absorption measurements in the optical region 350–1000 nm were carried out using a LAMBDA 1050 UV/Vis/NIR spectrophotometer. Individual bands were measured in order to ensure the appropriated data accuracy to be used in the Judd–Ofelt and Nephelauxetic ratio calculations. The typical room-temperature ground-state  $\text{Nd}^{3+}$  absorption in the wavelength range from 400–900 nm are ascribed to  $^4\text{I}_{9/2}$  ground state to the  $^4\text{F}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{5/2}$  +  $^4\text{H}_{9/2}$ ,  $^4\text{F}_{7/2}$  +  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{G}_{5/2}$  +  $^4\text{G}_{7/2}$ ,  $^4\text{G}_{7/2}$  +  $^4\text{G}_{9/2}$ ,  $^4\text{G}_{9/2}$  +  $^4\text{D}_{3/2}$  +  $^4\text{G}_{11/2}$ , and  $^4\text{P}_{1/2}$  +  $^4\text{D}_{5/2}$  levels.

The luminescence measurements were carried out by means of a continuous wave (CW) Ti:Sapphire laser operating at 800 nm was focused down onto the sample by  $\times 10$  objective lens. The infrared fluorescence signals were collected perpendicularly to the laser beam by a lens telescope and dispersed by 9057 Scientech scanning spectrograph with spectral resolution  $<0.1 \text{ nm}$ . The signals were detected by a Hamamatsu R406 photomultiplier tube for the visible–NIR portion of the spectra (400–1100 nm). A SR-530 Stanford Research lock-in amplifier coupled to a microcomputer was used for data acquisition and storage. The typical luminescent spectra have shown three bands at 890 nm, 1054 nm and 1330 nm characteristic of Neodymium ions in glass. There was no evidence of frequency upconversion effect.

For lifetime measurements we modulated the CW Ti:Sapphire laser beam at  $\sim 600 \text{ Hz}$  by using a mechanical chopper located at the focus of a pair of 10 cm focal lens telescope. This frequency was chosen to provide the complete depopulation of the investigated rare-earth  $^4\text{F}_{3/2}$  upper levels. The telescope provides a beam waist  $\sim 20 \text{ }\mu\text{m}$ , ensuring the excitation cut-off time  $\sim 50 \text{ ns}$ . The acquisition system time response consisting of photodetector and

mechanical chopper was shorter than  $1.0 \mu\text{s}$ . The fluorescence signals were collected perpendicularly to the pump, filtered using a 10 nm bandwidth bandpass filter centered at 1064 nm, and acquired by a PDA10CF-EC – InGaAs Fixed Gain Detector (700–1800 nm, 150 MHz bandwidth). The lifetime signal data were recorded and stored in an oscilloscope before being downloaded to analysis. The relative errors in these measurements are estimated to be  $\pm 10\%$ .

The density of the glasses was measured by the Archimedes method using distilled water as the buoyancy liquid ( $\rho_w = 0.9971$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) and a single pan balance, with an error of  $\pm 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$ . The concentration of  $\text{Nd}^{3+}$  ions ( $n$ ) was found from the expression

$$n = 2\rho \frac{x}{100} \left( \frac{N_A}{P_M} \right)$$

where  $x$  is the rare earth doping level in wt%,  $\rho$  is the measured density,  $N_A$  is the Avogadro's Number, and  $P_M$  is the molecular weight.

The Raman spectra were recorded with a Jobin–Yvon T64000 triple-grating spectrometer using the 514.5 nm excitation line from an  $\text{Ar}^+$  laser (Coherent Inc., Innova70). The spectra were collected in back-scattering geometry with a resolution of  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Detection of the Raman signal was carried out with a  $\text{N}_2$ -cooled CCD. The Fourier Transform Infrared (FT-IR) absorption spectra were recorded on a Bruker VERTEX70FT-IR spectrometer (resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$ ), in the mid-region ( $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ ), using the KBr pallet technique, and the signal was acquired using a DigiTect DLATGS detector with an integrated preamplifier. The X-ray, optical absorption, Raman and IR measurements were recorded at room temperature.

## 3. Theory/calculation

The concept of “nephelauxetic effect” introduced by Jorgensen [21] is related to the shift of the absorption bands of transition metals and rare earth ions when they are in different environments as compared when they are in aqueous solutions. These shifts are interpreted in terms of ligand chemical bonds and provide an indirect but convincing evidence of metal–ligand orbital overlap. Owing to this effect, the molecular orbital becomes larger leading to the delocalization of the electron cloud over a larger area. As a consequence, the intermolecular repulsion in the host is weaker than that in the corresponding free ion suggesting a wider separation between the same orbital-electrons.

In other words, the reduction of the positive charge of the metal, which is transferred to the rare earth ( $\text{RE}^{3+}$ ) ion, causes an increase in the covalence of the metal–ligand bond and the expansion of the  $f$ -shell increasing the effect of electrostatic repulsion. This overlap with the ligands reduces the value of the free-ion parameters and causes a contraction of the energy level structure of the ion in the glass. This contraction of the energy levels makes the wavelength of the absorption/emission bands shifts towards higher values. This change affects the spectroscopic properties of the rare earth elements, such as: covalence, polarizability, spin–orbit effect, coordination number for host, valence states of ions, bond anisotropy, as well as the overlap of wave functions.

The average nephelauxetic ratio ( $\bar{\beta}$ ) is determined over the  $m$  transitions by

$$\bar{\beta} = \frac{1}{m} \sum \beta \quad (3.1)$$

where the individual nephelauxetic ratio,  $\beta = \nu_c/\nu_a$ , is determined by the ratio of the corresponding energies of respective transitions in the complex and aquo-ion environments. The overlap of the wavefunction relating a bonding parameter to the average nephelauxetic effect is obtained by considering that the  $f$  orbitals are

Table 1

Nominal composition of the glass system  $60\text{B}_2\text{O}_3-(20-x)\text{Na}_2\text{O}-10\text{PbO}-10\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{TiO}_2:y\text{Nd}_2\text{O}_3$  (BNPAXyNd).

Code	Composition (mol%)					$y \text{ Nd}_2\text{O}_3$ (wt%)
	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{PbO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	
BNPA0TyNd	60	20	10	10	0	$y:0-5$
BNPA1TyNd	60	19	10	10	1	$y:0-5$
BNPA2TyNd	60	18	10	10	2	$y:0-5$
BNPA3TyNd	60	17	10	10	3	$y:0-5$
BNPA4TyNd	60	16	10	10	4	$y:0-5$
BNPA5TyNd	60	15	10	10	5	$y:0-5$

involved in the covalent bond formation with the ligand by the following metal wavefunction

$$\langle \Phi_{4f} | = (1 - b)^{1/2} \langle 4f | - b^{1/2} \langle \Phi_{4fg} | \quad (3.2)$$

where  $b^{1/2}$  measures the amount of 4f-ligand mixing. Thus, the average nephelauxetic ratio is related to the covalency factor by the relation

$$b^{1/2} = \left( \frac{1 - \beta}{2} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

A covalence parameter is defined by

$$\delta\% = \left( \frac{1 - \beta}{\beta} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

Thus, for  $\beta < 1$  and positive values of  $\delta\%$  and  $b^{1/2}$  the bonding in complex is more covalent in nature than that in the aqueous solution. The aqueous solution absorption bands for  $\text{Nd}^{3+}$  used in this calculation were determined by Carnall [22], where only absorption band maxima above 0.2 were considered.

The phenomenological parameters determined through the Judd–Ofelt theory also reflect changes in the environment containing the rare earth ion. They are determined by least square fitting of the measured electric-dipole oscillator strengths [23,24] to the relation:

$$f_{theo}(J'') = \frac{8\pi^2 m c v}{3h(2J+1)e^2} \chi S_{ed}(J'') \quad (3.5)$$

where  $\chi = (n^2 + 2)^2 / 9n$  is the local field correction at the well-localized center in a medium of isotropic refractive index  $n$  and  $S_{ed}$  is the electric dipole line strengths given by:

$$S_{ed}(J'') = e^2 \sum_{\lambda} \Omega_{(\lambda)} | \langle (SL)J || U^{(\lambda)} || (SL')J' \rangle |^2 \quad (3.6)$$

The parameters calculations are performed minimizing the rms deviation of the measured and calculated oscillator strength  $\delta_{rms} = \left( \sum_{i=1}^p (f_{meas}^{(i)} - f_{theo}^{(i)})^2 / (p - 3) \right)^{1/2}$  where  $p$  is the number of absorption bands used and 3 reflects the number of fitted parameters. These parameters are related to ligand field parameters through the relation [25]

$$\Omega_{(\lambda)} = (2t + 1) \sum_{p>0} |A_{s,p}|^2 \Xi^2(s, t) (2s + 1)^{-1} \quad (3.7)$$

The two main contributions to the  $\Omega_{(\lambda)}$  parameters arise from the  $A_{s,p}$  and  $\Xi$  terms. The  $A_{s,p}$  term is associated to the crystal field parameters of rank  $s$  and the  $p$ th component, being related to the structural changes in the vicinity of the rare earth ions. It is expressed by the following relation

$$A_{s,p} = (-1)^p \{ (s-p)! / (s+p)! \}^{1/2} \sum_n g_n \frac{e^2}{r_n^{2s+1}} P_s^p(\cos \phi_n) \times \exp(-ip\theta_n) \quad (3.8)$$

where  $g_n$  are ligand charges located at the position  $(r_n, \phi_n, \theta_n)$  in spherical coordinates with respect to the rare earth position. The rank  $s$  is determined by the triangular inequality for the angular momentum coupling,  $|1-t| \leq s \leq |1+t|$  ( $s=1$  or 3 for  $t=2$ ,  $s=3$  or 5 for  $t=4$ , and  $s=5$  or 7 for  $t=6$ ) [26].

The term  $\Xi$  is mainly affected by the covalence of the bonding between the rare earth and the surrounding atoms. Including the information related to the 3- $j$  angular momentum symbols into  $a(s, t)$  and  $b(s, t)$  variables, it can be expressed by

$$\Xi(s, t) = \sum_n \left( a(s, t) \frac{\langle 4f | r | nd \rangle \langle nd | r^s | 4f \rangle}{\Delta E(nd)} + b(s, t) \frac{\langle 4f | r | ng \rangle \langle ng | r^s | 4f \rangle}{\Delta E(ng)} \right) \quad (3.9)$$

where  $E()$  is the energy difference between the mixed  $4f^N$  and  $4f^{N-1}n^1$  configurations, and the remaining terms account for the integrals of the one-electron wavefunctions.

The experimental procedure to determine the phenomenological parameters is described elsewhere [27,28]. The absorption bands were fitted using Gaussian spectral components to remove the linear background losses. It is also worth mentioning that whenever the overlap between two or more absorption bands exceeded 5% of their areas, their contributions to the determination of the phenomenological parameters of the Judd–Ofelt theory were considered as a single absorption band. This procedure was used for the  ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ ,  ${}^4F_{7/2} + {}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ ,  ${}^4G_{7/2} + {}^2G_{9/2}$ ,  ${}^4G_{9/2} + {}^2D_{3/2} + {}^4G_{11/2}$ , and  ${}^2P_{1/2} + {}^2D_{5/2}$  bands.

#### 4. Results and discussions

Fig. 1 depicts the typical X-ray Diffraction (XRD) pattern of the BNPA0T0Nd and BNPA5T0Nd glasses. The two broad peaks at  $2\theta = 27^\circ$  and  $\sim 45^\circ$ , as well as, the lack of crystalline structure evidence the random network picture of the glasses. No substantial changes are observed due to the incorporation of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  into the glass matrices.

Fig. 2 displays the DTA spectrum for the BNPA0T0Nd and BNPA5T0Nd glasses. The glass transition temperature,  $T_g$ , as a function of  $\text{Nd}^{3+}$  content was investigated for two concentrations of  $\text{TiO}_2$  (0 and 5.0 mol%) and the results are shown in the inset of

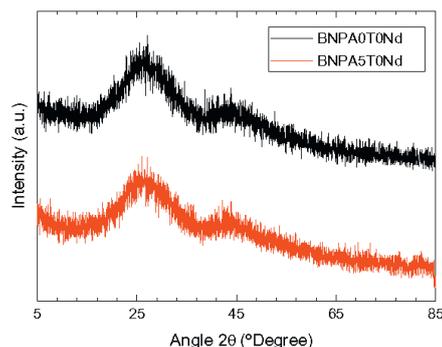


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the BNPA5T0Nd and BNPA5T0Nd glasses.

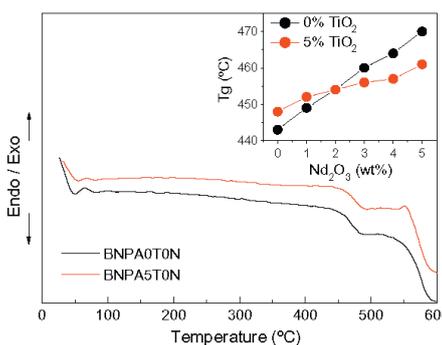


Fig. 2. DTA spectra of BNPA0T0Nd and BNPA5T0Nd glasses. The inset shows the variation of  $T_g$  as  $\text{Nd}^{3+}$  content increases for BNPA0T0Nd and BNPA5T0Nd.

the Fig. 2. We observe that  $T_g$  increases linearly with increasing the  $\text{Nd}^{3+}$  content for both BNPA0TyNd and BNPA5TyNd glasses. However the slope  $T_g/\text{Nd}^{3+}$  for the BNPA0TyNd (27/5) is steeper than that of BNPA5TyNd (13/5).

The observed increase in  $T_g$  is likely to be related to the formation of  $\text{BO}_4$  and  $\text{BO}_3$  groups. However, the high complexity to explain the nature of the transition temperature in glasses does not allow obtain conclusions about these results. Nevertheless, Kerner [29] and Tanaka [30] independently have developed models showing a strong correlation between variations in binary glasses transition temperature and the average coordination number of their components. They showed that the transition temperature increases as network modifier is added into binary glasses causing an increase in average coordination number. Stereometrical reasoning suggests a larger coordination number for larger ions [31]. Thus, the observed variation in  $T_g$  due to addition of Nd could be supported the mentioned models by considering the high coordination number required by the Nd ions (6–9). The fact that the more pronounced effect for the group of samples BNPA0TyNd than for samples BNPA5TyNd suggests that substitution of  $\text{Na}_2\text{O}$  by  $\text{TiO}_2$  affects the Nd electronic density distribution reducing their coordination number. Further investigation is carried out using Judd–Ofelt analysis.

The typical room-temperature ground-state absorption spectra of Nd-free and Nd-doped glasses in the wavelength range from 300–1000 nm is shown in the Fig. 3. There is no visual evidence of change observed in the pure glass matrices owing to the substitution of  $\text{Na}_2\text{O}$  by  $\text{TiO}_2$  is the reduction of the optical windows towards the infrared regions of the spectrum. The Nd-doped samples have shown the typical absorption bands assigned as the  $^4\text{I}_{9/2}$  ground state to the  $^4\text{F}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ ,  $^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$ ,  $^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{G}_{9/2}$ ,  $^4\text{G}_{9/2} + ^2\text{D}_{3/2} + ^4\text{G}_{11/2}$ , and  $^2\text{P}_{1/2} + ^2\text{D}_{5/2}$  levels and only subtle changes in the peaks position are observed.

The room-temperature luminescence spectra depicted in Fig. 4 show the typical emission bands at 890 nm, 1054 nm, and 1330 nm, ascribed to the  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ,  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ,  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  transitions, respectively. These luminescence spectra were normalized to the total area. The experimental apparatus' sensitivity does not allow the observation of substantial changes in their spectroscopic characteristics owing to the glass matrix changes, however, a small displacement is observed for highly  $\text{TiO}_2$ -doped samples.

The  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  lifetime reduced  $\sim 30\%$  owing to concentration quenching effect, as depicted in the Fig. 5. Whilst the  $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{TiO}_2$  substitution, across a series of constant rare earth content, reduced the lifetime  $\sim 5\%$ , evidencing glass matrices changes.

The change in the boron coordination can be probed by Raman and IR techniques. Fig. 6 displays the Raman spectra of BNPA0TyNd

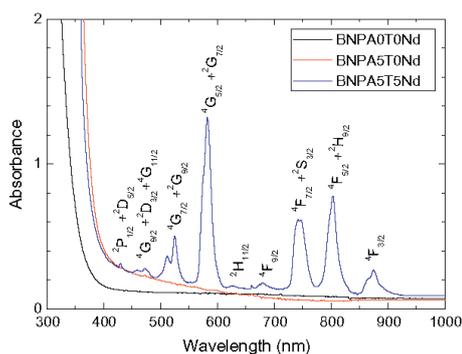


Fig. 3. Typical BNPAxTyNd absorption spectra for two different glass composition.

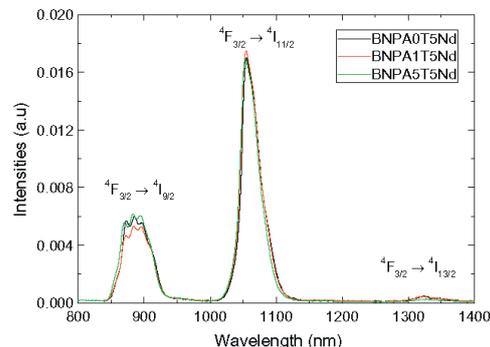


Fig. 4. Typical luminescence spectra for three different glass composition doped with 5 wt% of  $\text{Nd}^{3+}$ . All luminescent spectra are normalized  $\int I(\lambda) d\lambda = 1$ .

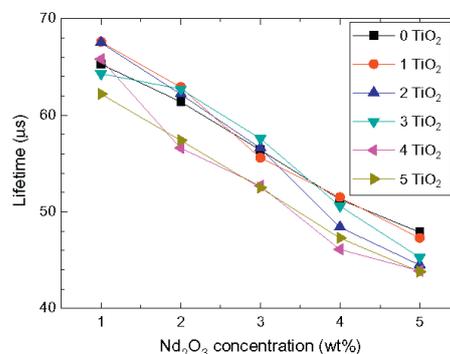


Fig. 5. Luminescence decay as a function of the rare earth concentration for different glass composition.

and BNPA5TyNd glasses. The assignment of the bands for BNPA0T0Nd was presented in Ref. [20]. Band #1 was assigned to chain-type metaborate groups ( $\sim 755 \text{ cm}^{-1}$ ), band #2 was assigned to the symmetric breathing vibration of six-membered rings with one  $\text{BO}_4$  tetrahedron (triborate, tetraborate or pentaborate) at  $\sim 772 \text{ cm}^{-1}$ , and band #3 was assigned to the characteristic boroxol ring oxygen breathing vibration at  $797 \text{ cm}^{-1}$ . Incorporation of  $\text{Nd}^{3+}$  ions produces no modification in the Raman spectra. The appearance of the band #4 ( $\sim 835 \text{ cm}^{-1}$ ) assigned to the asymmetric vibration of “loose”  $\text{BO}_4$ –tetrahedron in the Raman spectrum of BNPA5TyNd glass is only due to the presence of  $\text{TiO}_2$  molecules.

The variation of the intensity ratio ( $I_{\#2}/I_{\#3}$ ) observed in Ref. [20,21] when  $\text{TiO}_2$  concentration increases (see BNPA0T0Nd and BNPA5T0Nd) was attributed the  $\text{BO}_4$ – $\text{BO}_3$  back conversion effect, since the addition of  $\text{TiO}_2$  decreases the alkali ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) content. The decrease of the number of  $\text{BO}_4$  groups with increasing  $\text{TiO}_2$  content was verified from IR measurements.

Fig. 7 shows the IR spectra of BNPA0TyNd and BNPA5TyNd glasses. Bands #3 ( $790$ – $1150 \text{ cm}^{-1}$ ) and #4 ( $1150$ – $1600 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond to the B–O stretching of the  $\text{BO}_4$  and  $\text{BO}_3$  groups, respectively.

The insets show the variation of the relative integrated intensity  $A_r = A_4/A_3$  as a function of the  $\text{Nd}^{3+}$  content for BNPA0TyNd and BNPA5TyNd glasses.  $A_3$  and  $A_4$  are the integrated intensity of the  $\text{BO}_3$  and  $\text{BO}_4$  bands, respectively. The integrated intensity is

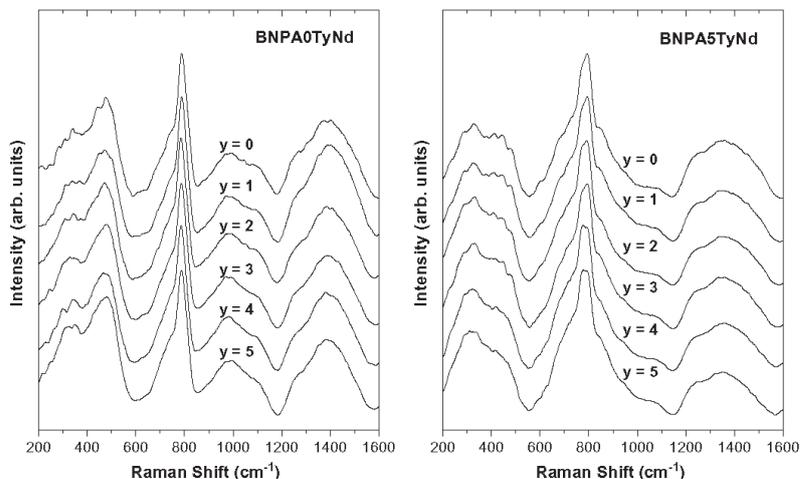


Fig. 6. The Raman spectrum of BNPA0TyNd and BNPA5TyNd glasses.

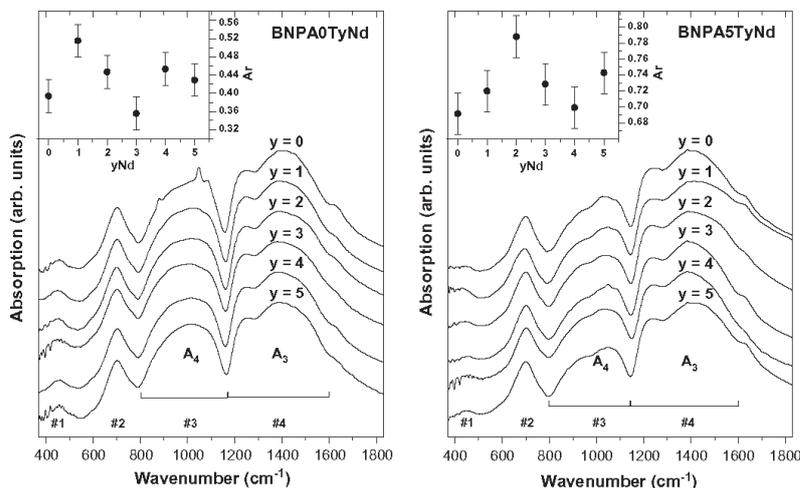


Fig. 7. The IR spectrum of BNPA0TyNd and BNPA5TyNd glasses.

calculated as the integral of the absorption signal using the software OPUS 6.5 available in the VERTEX 70FT-IR spectrometer. We observed that  $A_r$  for BNPA0TyNd is smaller than that for BNPA5TyNd, owing to the overall reduction of the BNPA5TyNd integrated area  $A_4$ . As previously observed for  $Nd^{3+}$ -free  $60B_2O_3-(20-x)Na_2O-10PbO-10Al_2O_3:xTiO_2$  glasses, incorporation of  $Ti^{4+}$  led to a  $\sim 40\%$  smooth reduction of the  $BO_4$  groups due to the  $BO_4-BO_3$  back conversion effect.

Although the inclusion of  $Nd_2O_3$  into the glasses did not change considerably the values of  $A_r$ , it seems that  $A_r$  reaches a maximum ( $\sim 0.79$ ) for BNPA0T2Nd, which is shifted towards lower  $Nd_2O_3$  concentration for BNPA5T1Nd. This suggests that there is interplay between  $Nd_2O_3$  and  $TiO_2$  oxides in the reduction of the  $BO_4$  group. This interplay can also be observed in the data displayed in Table 2.

Table 2

Nominal  $Nd_2O_3$  concentration in wt% and the respective amount of rare earth in ions/ $cm^3$ .

Nominal Nd concentration (wt%)	Nd concentration ( $\times 10^{20}$ # $cm^{-3}$ )	
	0 mol% $TiO_2$	1–5 mol% $TiO_2$
1	0.7468	$0.627 \pm 0.007$
2	1.5172	$1.27 \pm 0.03$
3	2.2756	$1.89 \pm 0.03$
4	3.0644	$2.55 \pm 0.05$
5	3.8912	$3.21 \pm 0.05$

For a given nominal concentration of  $Nd_2O_3$ , there is a reduction of the order of  $\sim 15$ – $18\%$  due to the addition of 1 mol% of  $TiO_2$ .

However, these values slightly vary when the amount of  $\text{TiO}_2$  increases from 1 to 5 mol%.

The effect of replacing  $\text{Na}_2\text{O}$  for  $\text{TiO}_2$  into the BNPAxTyNd glasses can also be probed by analysing the Judd–Ofelt parameters, which allows one to analyze the changes in the glass environment under the spectroscopic point of view of the rare earth interactions according Eq. (3.8). We observe that the values of  $\Omega_{(2)}$  for BNPA5TyNd are greater than those for BNPA0TyNd as depicted in the Fig. 8(a). The increasing in the  $\Omega_{(2)}$  value is a consequence of the reduction of the average rare earth–ligands radial distribution  $r^{-(s+1)}$  due to the addition of  $\text{TiO}_2$ , as can be inferred from Eq. (3.8), due to the spatial distribution implicit in the parameter  $A_{s,p}$ . It is imposed by the triangular inequality for the angular momentum coupling defining the rank  $s$  ( $=1$  or  $3$ ) for  $t = 2$  as the major contribution to  $A_{s,p}$ . Additionally, despite the measurement accuracy difference for each method, it is evident the similarities between the behavior of  $\Omega_{(2)}$  and the ratio between the spectra of  $\text{BO}_4$  and  $\text{BO}_3$  (Ar). This suggests that the change undergone in the environment due to  $\text{BO}_4$ – $\text{BO}_3$  back conversion effect likewise affects the Nd ions ligands environment. As a result, the substitution of  $\text{Na}_2\text{O}$  by  $\text{TiO}_2$  brings about a more compact glass structure. Fig. 8(b) shows that  $\Omega_{(6)}$  parameters have also shown variation with similar trend due to the  $\text{BO}_4$ – $\text{BO}_3$  back conversion effect. However, their analysis, and the  $\Omega_{(2)}$  parameter, will be carried out considering the simultaneous substitution of  $\text{Na}_2\text{O}$  by  $\text{TiO}_2$ , as well as the addition of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Fig. 9(a) depicts the overall changes undergone in the  $\Omega_{(2)}$  parameter. The results show reduction on the  $\Omega_{(2)}$  value due to the augment of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  content. However, it is also noticed that across the different Nd content series, the  $\text{Na}_2\text{O}$  by  $\text{TiO}_2$  substitution increases the  $\Omega_{(2)}$  parameter values. It becomes evident the saturation like trend on the  $\Omega_{(2)}$  dependence on  $\text{TiO}_2$  concentration. The 1.0 wt% Nd-doped samples exhibit saturation onset at  $\text{TiO}_2$  around 1.0 mol%. The saturation onsets shift towards the higher  $\text{TiO}_2$  concentration for higher the  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  concentrations. This suggests that, at lower rare earth concentration ( $\sim 1.0$  wt%), only the initial environmental change caused by presence of  $\text{TiO}_2$  affected the rare earth ions chemical bonds and consequently their coordination number.

A qualitatively analyzed can be addressed based on the chemical bond polarity of the  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{TiO}_2$  compounds, and their respective electronegativity to characterize their bond nature character. The  $\text{TiO}_2$  is considered a covalent polar, or a covalent with partial ionic character, (with the difference in the electronegativity  $\Delta = 1.90$ ), while  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ( $\Delta = 2.30$ ) and  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\Delta = 2.51$ ) are ionic bond character in nature. Thus, the substitution of  $\text{Na}_2\text{O}$  by

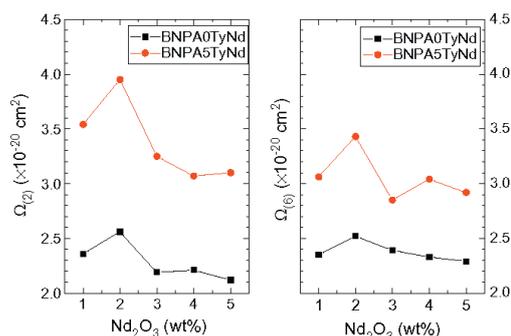


Fig. 8.  $\Omega_{(2)}$  and  $\Omega_{(6)}$  Judd–Ofelt phenomenological parameters variation determined as function of the Nd content.

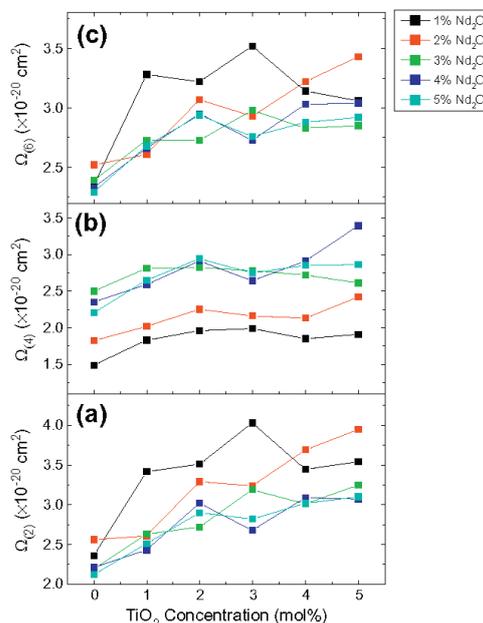


Fig. 9. (a)  $\Omega_{(2)}$ , (b)  $\Omega_{(4)}$ , and (c)  $\Omega_{(6)}$  Judd–Ofelt phenomenological parameters.

$\text{TiO}_2$  allows changes in the charge density distribution inside the matrix affecting the Nd ions. The restriction of the localized density of charge required by the  $\text{Na}^+$ – $\text{O}^{2-}$  ionic bonding is partially released due to the covalent character of  $\text{Ti}^{4+}$ – $\text{O}^{2-}$ , moreover the coordination number of  $\text{TiO}_2$  is higher than the  $\text{Na}_2\text{O}$ . The Ti covalent character bonds tend to share the oxygen charge density affecting their ionic character bond with neighbor Nd, provoking a density of charge redistribution causing an overall increasing on the  $\Omega_{(6)}$  parameter values. This assumption is corroborated by Tanabe et al. [32] studying the contributions of the  $\Omega_{(6)}$  intensity parameters of  $\text{Er}^{3+}$  ions in oxide glasses on  $^{151}\text{Eu}$  Mössbauer spectra. They inferred that  $\Omega_{(6)}$  is strongly affected by changes in the covalence owing to the radial integrals  $\langle 4f|r^2|n\rangle$  contribution. They observed decrease of the  $\Omega_{(6)}$  parameter as a result of increasing of the  $4f$  and  $5d$  affected via the shield effect of the  $6s$  orbital. Fig. 9(c) shows that the changes on the rare earth electronic configuration environment due to the substitution of  $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{TiO}_2$  reach stability according to the  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  content. Further addition of titanium oxide does not affect the  $\Omega_{(6)}$  intensity. Furthermore, it is also noticeable that the value of  $\Omega_{(6)}$  reduces for larger amount of rare earth. The high rare earth contents enables the clustering formation, and, owing to the  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ionic bond characteristics increases the  $\text{Nd}^{3+}$   $6s$  electron density reducing the  $\Omega_{(6)}$  value. On the other hand, rare earth clustering formations tend to increase their coordination number.

As the clustering formation is unlike to occur at low rare earth concentration, the saturation like effect suggests that a density of charge equilibrium was achieved. Thus, the saturation onset shifting towards the higher  $\text{TiO}_2$  concentration for highly Nd-doped samples may be attributed to the clustering formation and an increase in their coordination number. The suggested change in the coordination number is consistent with the trend of the  $T_g$  shown in the Fig. 2. The two sets of samples BNPA0TyNd and BNPA5TyNd

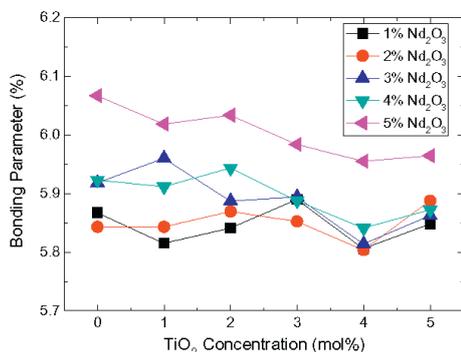


Fig. 10. Bonding parameters ( $b^{1/2}$ ) variation across the series of different  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  concentration as a function of  $\text{TiO}_2$  contents.

are under the effect of formation of agglomerates. However, BNPA5TyNd require lower coordination number due to the reduction in distribution of charge density on layer 6s of Nd ions. This effect causes the slope reduction.

The analysis applied for  $\Omega_{(6)}$  corroborates the behavior for the observed  $\Omega_{(2)}$ . The Nd clustering formation tends to increase the average rare earth-ligands radial distance. This reflects in reduction of the values of  $\Omega_{(2)}$  parameters for high Nd concentrations. Moreover, the glasses become more compact due to the  $\text{BO}_4$  to  $\text{BO}_3$  back conversion caused by the sodium–titanium substitution. This fact tends to reduce the average radial distance enhancing the  $\Omega_{(2)}$  value. The relation between the Ar and  $\Omega_{(2)}$  similarity are depicted in the Figs. 7 and 9, respectively.

The assumptions of change in covalency proposed to explain the  $\Omega_{(6)}$  trends is corroborated following the bonding parameter variation,  $b^{1/2}$ , determined through the Nephelauxetic ratio. As depicted in the Fig. 10, it is evident the enhancement in the  $b^{1/2}$  value due to the increasing in the rare earth concentration. It is also noticeable that for one specific  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  concentration the addition of  $\text{TiO}_2$  reflects in reductions in the parameter value. According to Eq. (3.4), an increasing in  $b^{1/2}$  reflects reductions on the average Nephelauxetic. This reduction is a consequence of the contraction of the energy level structure in the glass due to electrostatic repulsion caused by an excess of charge in the 4f-shell. This is in agreement with the assumption of the increase in the Nd 6s electronic density of charge which resulted in decrease of  $\Omega_{(6)}$ . Consequently, a reduction in the  $b^{1/2}$  parameter represent an increase in the 6s charge density.

## 5. Conclusions

In this work the effect of  $\text{TiO}_2$  replacing  $\text{Na}_2\text{O}$  on lead borate glasses was investigated. Qualitative chemical bond polarity analysis due to the replacement of  $\text{Na}_2\text{O}$  by  $\text{TiO}_2$ , as well as stoichiometric reasoning, suggested glass modifications that, from the viewpoint of the network former ions, caused reductions on the Boron coordination number which led to the  $\text{BO}_4$  to  $\text{BO}_3$  back conversion effect. From the point of view network modifiers, the Judd Ofelt theory and Nephelauxetic effect allowed analysis which shown changes on the electronic density of charge of the Nd ions. The charge density redistribution caused by the polar covalent

character bond of the  $\text{TiO}_2$  when replacing the  $\text{Na}_2\text{O}$  bonds led to an increasing on the Nd–O covalency, reducing their coordination number. On the other hand, high rare earth concentrations favored rare earth clustering formation. This effect reduces the Nd–O covalency, due to the ionic character of Nd, in contrast with the effect of the  $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{TiO}_2$  substitution increasing their coordination numbers. The increased coordination number has led to changes in the glass characteristics which increased the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the matrix. The effect  $T_g$  variation was less pronounced in glasses containing higher titanium concentrations. This showed consistency with the reduction on the Nd electron density caused by the replacement of  $\text{Na}_2\text{O}$  by  $\text{TiO}_2$ .

## Acknowledgments

The financial support for this research by FINEP, CNPq, CAPES, Brazilian Agencies, are gratefully acknowledged. One of the authors N.C.A.S. is supported by graduate studentship from CNPq.

## References

- [1] K. Cho, J. Oh, T. Lee, D. Shin, *Journal of Power Sources* 183 (2008) 431–435.
- [2] S. Baccaro, N. Catalo, A. Cemmi, G. Sharma, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 269 (2011) 167–173.
- [3] Y.J. Chen, X.H. Gong, Y.F. Lin, Z.D. Luo, Y.D. Huang, *Optical Materials* 33 (2010) 71–74.
- [4] K. Kuroda, K. Sasahira, Y. Yoshikuni, *Optical Fiber Technology* 18 (2012) 44–46.
- [5] G. Sobon, P. Kaczmarek, K.M. Abramski, *Optics Communications* 285 (2012) 1929–1933.
- [6] H. Djellout, R. Mokdad, M. Benarab, F.A. Ouamer, M. Tamine, O. Lamrous, P. Meyrueis, *Optical Engineering* 51 (2012).
- [7] K.S.R. Koteswara Rao, M.B. Saisudha, H.L. Bhat, J. Ramakrishna, *Journal of Applied Physics* 9 (1996) 4845–4853.
- [8] J.R. Bonar, M.V.D. Vermelho, P.V.S. Marques, A.J. McLaughlin, J.S. Aitchison, *Optics Communications* 149 (1998) 27–32.
- [9] R. Mary, S.J. Beecher, G. Brown, R.R. Thomson, D. Jaque, S. Ohara, A.K. Kar, *Optics Letters* 37 (2012) 1691–1693.
- [10] C. Horvath, A. Braun, H. Liu, T. Juhasz, G. Mourou, *Optics Letters* 22 (1997) 1790–1792.
- [11] M.V.D. Vermelho, U. Peschel, J.S. Aitchison, *Journal of Lightwave Technology* 18 (2000) 401–408.
- [12] M.B.S.A.J. Ramakrishna, *Physical Review B* 53 (1995) 6186–6196.
- [13] A.V.P.O.B. Petrova, V.E. Shukshin, K. Voron'ko, *J. Opt. Technol* 78 (2011) 659–663.
- [14] J. Pisarska et al., *Journal of Alloys and Compounds* 451 (2007) 223–225.
- [15] L.C. Courrol et al., *Journal Luminescence* 102–103 (2003) 101–105.
- [16] B. Karthikeyan, S. Mohan, *Physica B* 334 (2003) 298–302.
- [17] K.S.T. Shaweta Mohan, Gopi Sharma, Leif Gerward, *Spectrochimica Acta Part A* 70 (2007) 1173–1179.
- [18] Lilia C. Courrol, Luciana Reyes P. Kassab, Vanessa D. Del Cacho, Sônia H. Tatum, Laécio Gomes, Niklaus U. Wetter, *Journal of Non-Crystalline Solids* 384 (2004) 98–102.
- [19] J. Pisarska et al., *Journal of Molecular Structure* (2006) 201–206.
- [20] N.C.A. de Souza, M.T. de Araujo, C. Jacinto, M.V.D. Vermelho, N.O. Dantas, C.C. Santos, I. Guedes, *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 3062–3065.
- [21] C.K. Jørgensen, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1971.
- [22] P.R.F.W.T. Carnall, K. Rajnak, *Journal of Chemical Physics* 49 (1968) 4424.
- [23] B.R. Judd, *Physical Review* 127 (1962) 750.
- [24] G.S. Ofelt, *Journal of Chemical Physics* 37 (1962) 511.
- [25] W.F. Krupke, *Physical Review* 145 (1966) 325.
- [26] R.C. Powell, *Physics of Solid-State Laser Materials*, AIP Press/Springer, New York, 1998.
- [27] C.C. Santos, I. Guedes, C.K. Loong, L.A. Boatner, A.L. Moura, M.T. de Araujo, C. Jacinto, M.V.D. Vermelho, *Journal of Physics D-Applied Physics* 43 (2010).
- [28] T.B. Brito, M.V.D. Vermelho, E.A. Gouveia, M.T. de Araujo, I. Guedes, C.K. Loong, L.A. Boatner, *Journal of Applied Physics* 102 (2007).
- [29] R. Kerner, M. Micoulaut, *Journal of Molecular Liquids* 71 (1997) 175–186.
- [30] J.G.E.K. Patek, London, 1970.
- [31] K. Tanaka, *Solid State Commun* 54 (1985) 867–869.
- [32] S. Tanabe, T. Ohyagi, S. Todoroki, T. Hanada, N. Soga, *Journal of Applied Physics* 73 (1993) 8451–8454.